

ISSN impreso: 1810-634X
ISSN on line: 2309-8740

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

Volumen 88 N° 3
JULIO - SETIEMBRE 2022



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Rev Soc Quím Perú)
ISSN impreso: 1810-634X
ISSN on line: 2309-8740

Revista Trimestral

Comité Editor

Editor en Jefe : Ana Cecilia Valderrama Negrón
Miembros : Julio Santiago Contreras
Lisveth Flores Del Pino
Julio Reynaldo Ruiz Quiroz

COMITÉ CONSULTIVO

Castro Mandujano, Olivio Nino
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
- UNMSM

Santiago Contreras, Julio
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
- UNMSM

Rosales Huamaní, Jimmy Aurelio
Universidad Nacional de Ingeniería -
UNI

Valderrama Negrón, Ana Cecilia
Universidad Nacional de Ingeniería -
UNI

Ruiz Quiroz, Julio
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
UNMSM

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

Sede: Av. Nicolás de Aranibar 696 Santa Beatriz – Lima 01

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 960 189 928

e-mail: sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.org.pe

Ley 26905 – Hecho el depósito legal a la Biblioteca Nacional del Perú

Certificado N° 95-1567

Vol 88

JULIO - SETIEMBRE 2022

N° 3

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(marzo 2022 – marzo 2024)

Presidente	:	Mg. Nora Gabriela Herrera Hernández
Vice-Presidente	:	Dra. Santos Haydeé Chávez Orellana
Tesorera	:	Dra. Ana Lucy Siccha Macassi
Secretario	:	Mg. Mario Antonio Bolarte Arteaga
Director Administrativo	:	Mg. Helmer Helí Lezama Vigo
Vocales	:	Q.F. Gabriela Soriano Chávez
		Mg. Norma Amparo Cuizano Vargas
		Mg. Fernando Carlos Carrasco Solís
		Dra. Magali Camila Vivas Cuéllar
		Dra. Mercedes Puca Pacheco
		MSc. Christian Ronald Jacinto Hernández

Comisión de Economía y Finanzas
Presidenta: Dra. Ana María Osorio Anaya

Comisión de Publicaciones
Presidenta: Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón

Comisión de Actuaciones Científicas
Presidenta: Mg. Fernando Carrasco Solís

INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

CONTENIDO
(Vol. 88 – N° 3 – 2022)

Trabajos Originales

- Aislamiento y elucidación estructural de un alcaloide de la resina de *Maquira coriácea* (Karsten) Cc. Berg por Luis Monsalve Ocmima, O. Nino Castro Mandujano. 221

- Caracterización fisicoquímica de cuatro variedades de papas nativas (*Solanum tuberosum*) con aptitud para fritura, cultivadas en dos zonas en Huánuco por Ángel David Natividad Bardales, Sergio Grimaldo Muñoz Garaya, Juan Edson Villanueva Tiburcioa, Rubén Max Rojas Portal, Ruth Esther Chamorro Gómez, Cesar Robert Cueto Rosales, Joana Milagros Bravo Romaina, Janet Rocío Beraun Bedoya, Alejandro Mendoza Aguilar. 237

- Desarrollo y caracterización de biopelículas a partir de mezclas de almidón de maíz-papa, sorbitol y aceite esencial de orégano (*Origanum vulgare*) por Alexandra León Moncada, Noemi Bravo Aranibar, Silvia Pandia Estrada, Miguel Aleman Poloc, Renzo Romero Santivañez 251

- Pronóstico de las concentraciones de Material Particulado en el aire (PM10) utilizando Redes Neuronales Artificiales: Caso estudio en el distrito de Ate, Lima por Jhojan Pool Rojas Quincho, Elvis Anthony Medina Dionicio. 265

- Propiedades fisicoquímicas, composición química y actividad antioxidante del aceite esencial de *Citrus jambhiri* (Limón rugoso) por Mario Urrunaga-Ormachea, Carla del Carpio-Jiménez, R. Giancarlo Gutierrez-Chavez, Ciro Tomaylla-Cruz 277

Informaciones

Revista Arbitrada

Derechos reservados: Prohibido el uso total o parcial del material de esta revista sin indicar la fuente de origen.
Nota: Las referencias comerciales que aparecen en los trabajos no constituyen una recomendación de la Sociedad Química del Perú.

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

La Revista de la Sociedad Química del Perú publica trabajos originales e inéditos de carácter científico, tecnológico y técnico en el campo de las ciencias químicas. La Revista acepta preferentemente los trabajos que expresen resultados valiosos, producto de las investigaciones científicas básicas o aplicadas, así como, los de divulgación que, por su importancia y la claridad de su exposición, constituyan un material valioso para la comunidad científica y tecnológica.

La Revista, en formato impreso o electrónico, está dividida en las siguientes secciones: artículos de investigación, comunicaciones cortas, cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y divulgación.

Los trabajos son recibidos por el Comité Editorial, quien revisará cumplan con las "Instrucciones para los autores", la ortografía y redacción (incluida la puntuación). A continuación pasa a la Comisión de Publicaciones y Árbitros para que se pronuncien sobre el contenido científico. Si existen observaciones se comunicará al autor corresponsal para que se proceda a levantar dichas observaciones.

Los artículos de investigación son el resultado de un trabajo experimental o teórico, producto de una investigación científica o tecnológica, que aporta un nuevo conocimiento. Se recomienda una extensión entre 10 a 15 páginas a espacio y medio.

Las comunicaciones cortas son trabajos cuya extensión no debe ser mayor a 4 páginas a espacio simple, escritas bajo las mismas características que un artículo de investigación. Están referidos a trabajos cortos concluidos, pero en los que hay urgencia en su publicación.

Las cartas al editor son comunicaciones que brindan la oportunidad para discutir, criticar o ampliar algunos puntos sobre los trabajos publicados en la Revista. Su extensión no debe exceder una hoja a espacio simple.

Los trabajos de revisión se basan en recopilaciones bibliográficas de temas en los que el autor tiene amplia experiencia. La Comisión de Publicaciones encomendará estos trabajos a especialistas en la materia.

Los artículos de enseñanza de la química son aquellos que proporcionan, en especial a los profesores y alumnos, una nueva visión, interpretación o aclaran los conceptos, teorías o experimentos químicos. Los requisitos que deben tener son: originalidad, importancia pedagógica, relevancia y claridad.

Las notas informativas corresponden a temas que no están relacionados a una investigación, pero son artículos que merecen ser divulgados, por ser de gran interés para la comunidad química.

Los autores de los trabajos publicados son los únicos responsables de la autenticidad y opiniones expresadas en los mismos. Todos los autores de un artículo deberán firmar una carta de presentación del trabajo como garantía de haber participado activamente en la investigación y redacción del artículo. Todas las comunicaciones entre la Comisión de Publicaciones y el autor corresponsal se realizarán vía correo electrónico. El autor corresponsal deberá responder los correos electrónicos en el plazo que se señale.

Los autores enviarán sus artículos impresos y en formato electrónico (disco compacto o al correo electrónico sqperu@gmail.com) a la Comisión de Publicaciones, junto con una carta dirigida al editor y abonarán 30 soles por concepto de gastos administrativos, como adelanto del pago de la publicación, no reembolsables.

La publicación de cada trabajo está sujeta al pago de las siguientes sumas:

Cuando todos los autores son socios: S/. 120,00

Cuando todos los autores no son socios: S/. 200,00

Si entre los autores hay socios y no socios: S/. 150,00

Si los autores residen en el extranjero US \$ 110,00

Cuando el número de autores es superior a 3 se añadirá, además, S/. 30,00 por cada autor en exceso.

Si el trabajo es enviado del extranjero, será US \$ 15,00 más por cada autor en exceso.

Por exceso de correcciones de estilo se cobrará después de la segunda, un mínimo de S/. 30,00.

Si alguna parte del trabajo, y a pedido de los autores, necesitara ser impreso a color, asumirán el 100 % del exceso del costo señalado por la imprenta.

The publication of each work is subject to payment of the following ones:

When all the authors are partners of the Peruvian Chemical Society: S/. 120,00

When all the authors are not partners: S/. 200,00

If among the authors there are partners and non partners: S/. 150,00

If the authors reside abroad US \$ 110,00

When the number of authors is superior at 3 it will be paid, also, US \$ 15,00 for each author in excess.

Formato para los artículos

Baje la plantilla de artículo. Los autores pueden solicitar la plantilla de artículo al correo electrónico sqperu@gmail.com

1. El texto completo, debe ser escrito en formato Microsoft Word, tamaño de página A4. Márgenes; izquierdo 3 cm, derecho 3 cm, superior 3 cm, inferior 3cm. Espacio 1½, fuente Times New Roman, estilo de fuente regular (salvo indicación contraria), color de fuente negro (texto y gráficos) y tamaño de fuente 12. Se imprimirá de manera vertical. Todo el texto, excepto el título, debe estar alineado a la derecha y a la izquierda (usar la opción “justificar”). Los decimales deben llevar coma.
2. Los idiomas de publicación son español e inglés.
3. El título del trabajo, que debe ser **breve y claro**, en español y en inglés (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negritas. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12, el autor corresponsal se identificará con un asterisco. Las instituciones de la cual proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor corresponsal colocará su correo electrónico después de la dirección postal completa de su institución.
4. Se presentarán dos resúmenes, uno en español y otro en inglés (Abstract), con una extensión aproximada entre 50 y 200 palabras. Las palabras Resumen y Abstract se escriben con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Además, después del Resumen se deberá incluir entre 3 y 6 palabras clave, en español. Tanto Palabras clave como Key words se escriben a la izquierda del texto, con tamaño de fuente 12 y en negrita.).
5. Deberá respetarse las normas internacionales referentes a la nomenclatura, símbolos y sistemas de medida. Los nombres científicos de género y especie van en cursiva (itálica).
6. El caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos, Referencias. Éstas se escriben con tamaño de fuente 14, en negritas y centradas. Las cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y notas informativas, tendrán las secciones que el autor crea más conveniente.
7. Las tablas, figuras y esquemas, que no deben ser mayores que una página A4, tienen numeración arábica seguido de punto. A continuación se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda en una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior a diferencia de las figuras y los esquemas que se ubican en la parte inferior. Las figuras deben ser originales y de alta resolución.
8. Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.
9. Las referencias, se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo. Deberían fluctuar entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y en **negrita**. Las abreviaturas de la revistas se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (<http://www.cas.org/sent.html>) y *List of Journals Indexed in Index Medicus*, (<http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsiou.html>) Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver.

AISLAMIENTO Y ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL DE UN ALCALOIDE DE LA RESINA DE *Maquira coriacea* (Karsten) Cc.Berg

Luis Monsalve Ocmin^{a*}, O. Nino Castro Mandujano^a

RESUMEN

La resina de la *Maquira coriacea* posee una popularidad en la medicina tradicional en las comunidades del Perú, actualmente carece de estudios fitoquímicos; por ello, el objetivo de la investigación es aislar y elucidar a los alcaloides presentes. La resina se sometió a extracción hidroalcohólica por maceración, y se extrajeron 2 alcaloides, se aisló e identificó uno con factor de retención (Rf_2) 0,97. Las longitudes de onda (λ) reportadas en espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS) fueron $\lambda=226$ nm máxima y $\lambda=260$ nm mínima; los desplazamientos químicos (δ) de resonancia magnética nuclear (RMN) de 1H , ^{13}C y bidimensionales reportan desplazamientos característicos para alcaloides tipos bis-bencilisoquinoleinas, y para Hybrid Quadrupole Time High Resolution Mass Spectrometry (HRMS-Q) dio una masa de $m/s=758,31$, permitiendo identificar un alcaloide bis-bencilisoquinoleinas de base tipo taligrisina (M. Coriacina). Finalmente se reporta el contenido de alcaloides totales de 175 mg de Atropina (AT)/100g de resina de *Maquira coriacea*.

Palabras claves: Resina; *Maquira coriacea*; alcaloides; bis-bencilisoquinoleinas.

ISOLATION AND STRUCTURAL ELUCIDATION OF AN ALKALOID FROM THE RESIN OF *Maquira coriacea* (Karsten) Cc.Berg

ABSTRACT

The resin of the *Maquira coriacea* is popular in traditional medicine in the communities of Peru, currently lacking phytochemical studies; therefore, the objective of the investigation is to isolate and elucidate the alkaloids present. The resin was subjected to hydroalcoholic extraction by maceration, and 2 alkaloids were extracted, one was isolated and identified with a retention factor (Rf_2) 0.97. The wavelengths (λ) reported in ultraviolet visible spectroscopy (UV-VIS) were $\lambda=226$ nm maximum and $\lambda=260$ nm minimum; 1H , ^{13}C and two-dimensional nuclear magnetic resonance (NMR) chemical shifts (δ) report characteristic shifts for bis-benzylisoquinoline alkaloids, and Hybrid Quadrupole Time High Resolution Mass Spectrometry (HRMS-Q) gave a mass of $m/s =758.31$, allowing the identification of a taligrisin-type base bis-benzylisoquinoline alkaloid (M. Coriacina). Finally, the total alkaloid content of 175 mg of Atropine (AT)/100g of *Maquira coriacea* resin is reported.

Keywords: Resin; *Maquira Coriacea*; alkaloids; bis-benzylisoquinoline.

^a Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de san Marcos, Calle Amezaga 375, Cercado de Lima, Lima, Perú, *monsalve.luisom@gmail.com

INTRODUCCIÓN

El Perú es uno de los países que posee el 10% del total de la flora registrada a nivel mundial, es rico en recursos naturales, por ello que debe ser de gran interés llevar a cabo estudios sobre nuestra biodiversidad y de esta manera aprovechar los recursos e incentivar los estudios fitoquímicos de los productos naturales¹. En el género *Maquira* hay 9 especies (*M. calophylla*, *M. coriacea*, *M. costaricana*, *M. granatensis*, *M. grandifolia*, *M. quianensis*, *M. laurifolia* Y *M. sclerophylla*), que pertenecen a la familia *Moraceae*. En este sentido, la especie arbórea *Maquira coriacea* (Karsten) C.C. Berg, es también conocida en Perú como capinuri, en Brasil le llaman capinuri o moritanga¹; los usos tradicionales en la comunidades sobre esta resina es para el tratamiento de heridas internas, la impotencia sexual y la frigidez; el látex es cáustico y tóxico en altas dosis, así mismo es usado como antiinflamatorio en luxaciones,² hemorroides, por sus propiedades benéficas el látex es usado por los moradores de la quebrada de Maquilla, de los centros poblados de Juancito y La Pedrera en el departamento de Loreto.

En la corteza de la especie *Maquira coriacea* se han encontrado 14 triterpenoides y espectros de una cardenólida, k-strofantina- β (1)³, otras investigaciones reportan en la familia *Moraceae* del género *Ficus* la presencia del α y β amyryna, triterpenoides derivados del escualeno presentes en el látex⁴.

En cuanto a las investigaciones en alcaloides identificados en extractos de hojas son: la laudanosina (tipo benciltetrahydroisoquinolínico), N-Metilcoridaldina, salsolina (tipo isoquinolina), reticulina (tipo bencilisoquinoleinas), calicantidina (derivados de triptófano tipo calicantina), akuammidina (tipo corinanteina), anabasina (tipo piridina), así como también alcaloides piridínicos encontrados en la familia *Moraceae*⁵. Es por ello, el gran interés de encontrar nuevos metabolitos secundarios como los alcaloides a partir de la resina.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestra y Recolección: El material de investigación es una resina vegetal de color crema, se recolectó 1,2 L en frascos ámbar de los centros poblados de “Juancito” y “La Pedrera” en el departamento de Loreto-Perú y el método utilizado en la recolección fue la pica de corteza.

Reactivos y equipos: Los reactivos utilizados son de uso común del laboratorio de investigación de productos naturales todos son de grado analítico y de la marca Merck, como atropina pura, ácido cítrico, fosfato de sodio, silica gel y metanol deuterado. Se utilizó el equipo de espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (marca: Thermo, modelo: Spectronic Genesys® II ATR, software: OMNIC), espectroscopía ultravioleta-visible (marca: Thermo, modelo: Hehios V, Software: visión pro y también la marca: Shimadzu, modelo: UV-1700, software: UV-Probe), balanza analítica Sartorius Quintix 124-1, lámpara UV (marca: UVP, UVGL-15/254/365 nm), rotavapor (marca: Buchi, modelo:

R-100), espectrómetros de resonancia magnética nuclear (Marca: Bruker®, Modelo: Avnt 400), espectrómetro de masas de alta resolución híbrido con analizadores cuadrupolo-tiempo (Marca: Applied biosystems).

Solubilidad, extracto y marcha fitoquímica: Se realizaron las pruebas de solubilidad con solventes de distintas polaridades como hexano, diclorometano, etanol y mezcla hidroalcohólica con la finalidad de obtener el solvente más apropiado para la identificación de los metabolitos secundarios y la extracción de los alcaloides presentes en la resina de la *Maquira Coriacea*. Se empleó la metodología de Lock para la marcha fitoquímica.⁸⁻¹⁰

Aislamiento de alcaloides: La muestra de resina (100 g), se sometió a una extracción con una mezcla hidroalcohólica por maceración en un recipiente ámbar durante cinco días, se realizaron agitaciones manuales de cinco minutos cada día; el extracto se filtró y se concentró en un rotavapor hasta casi sequedad; se obtuvo una pasta marrón y se disolvió en HCl al 2%, obteniéndose un extracto ácido, al cual, se le realizó una extracción con diclorometano para aquellos posibles alcaloides que se encuentren como base libre. La separación de fases se realizó en una pera de decantación obteniéndose una fase acuosa ácida de nombre “L”. A la fase “L” se realizó una cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria sílica gel y de fase móvil sistemas de hexano-diclorometano; hexano-acetato de etilo; acetato de etilo-metanol. Se obtuvieron 18 fracciones de 20 mL, a los cuales se realizó cromatografía de capa delgada (se usó cromatofolios de sílica gel con sistemas de 1:1, 1:2 y 3:5 de Hexano-diclorometano y hexano-acetato de etilo), y se determinó los factores de retención (Rf). Las fracciones del 7, 9 y 10 fueron reunidas en una, ya que contenían compuestos de interés, a los alcaloides (dieron positivo a la prueba de Dragendorff, dando una coloración naranja-rojiza). Se continuaron con las purificaciones por cromatografía preparativa para finalmente recrystallizar los alcaloides identificados en la cromatografía de cada delgada.¹¹⁻¹⁴

Cuantificación de los alcaloides totales: Se realizó la metodología de Shamsa con algunas modificaciones. Se pesó 1 mg de atropina pura en un matraz volumétrico de 10 mL y se enrasó con agua destilada (concentración de 100 ppm, solución estándar), se midieron con precisión alícuotas de 0,2 mL; 0,3 mL; 0,4 mL; 0,5 mL y 0,6 mL de solución estándar de atropina para transferirlas a diferentes embudos de separación. Luego, se agregaron 5 mL de tampón a base de fosfato de sodio, con un pH=4,7. Se añadieron 5 mL de solución de verde de bromocresol, se agitó y se extrajo con 1; 2; 3 y 3,5 mL de cloroformo. Los extractos se recogieron en un matraz aforado de 10 mL y luego se ajustó el volumen con cloroformo. El blanco se preparó siguiendo el mismo procedimiento, pero sin atropina. La absorbancia del complejo formado se leyó a 470 nm en el espectrofotómetro UV-VIS.¹⁵

Análisis por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis): Los espectros UV-Visible se realizaron entre 190 a 600 nm y la muestra de alcaloide se disolvió con metanol de grado analítico de la marca Merck (1 mg/mL).

Análisis por espectroscopía infrarroja (IR): Los espectros obtenidos de IR fueron registrados en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} . Se preparó una pastilla de los sólidos aislados con bromuro de potasio (KBr) con una concentración del 2%.

Análisis por resonancia magnética nuclear (RMN ^1H y ^{13}C): Los espectros fueron obtenidos utilizando metanol deuterado operando con una frecuencia de 400 MHz para ^1H y 100 MHz para ^{13}C ; del mismo modo para los experimentos 2D de RMN como HSQC y HMBC.

Análisis por espectrometría de Masas de Alta Resolución híbrido cuadrupolo-tiempo (HRMS-Q): Se analizó la muestra mediante ionización por electrospray en modo positivo, realizándose la inyección por disolución en metanol. Los espectros de HRMS-Q se registraron en un espectrómetro con plataforma VG (FISONS) utilizando la técnica de ionización química (amoníaco como gas) o de bombardeo de átomo rápido (FAB).¹⁶

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de las pruebas de solubilidad de la resina mostraron que la solubilidad fue aumentando de acuerdo con la polaridad del solvente; en hexano fue insoluble, diclorometano y etanol se observó una solubilidad media y en una mezcla hidroalcohólica se observó solubilidad de la resina.

En los ensayos de coloración y precipitación en diferentes extractos (hexano, diclorometano (DCM), etanol (EtOH), mezcla hidroalcohólica (HA) y agua) podemos observar en la Tabla 1, del cual se deduce que el mejor solvente para la maceración de la resina para la extracción de alcaloides es la mezcla hidroalcohólica.

Tabla 1. Identificación y obtención de extractos para la marcha fitoquímica.

Metabolito	Solventes utilizados para las extracciones				
	Hexano	DCM	EtOH	Mezcla HA	Acuoso
Taninos	-	-	+	++	+++
Flavonoides	-	-	+++	++	++
Alcaloides	-	-	+	+++	-

Solubilidad muy evidente (+++), solubilidad medianamente evidente (++) , solubilidad poco evidente (+) y no hubo evidencia (-).



Figura 1. Mezcla HA con los reactivos de identificación de alcaloides Reactivo; 1. Mayer, 2. Wagner, 3. Dragendorf.

La marcha fitoquímica con las reacciones de identificación para metabolitos secundarios nos indicó resultados positivos para taninos, flavonoides y alcaloides, todos los detalles están en la Tabla 2.

Tabla 2. Reacciones de identificación de metabolitos secundarios

Metabolitos	Ensayo	Método	Notación de resultados	Color
Taninos	Reactivo de Gelatina	Cualitativo	+++	pp. Blanco
	Reactivo de FeCl_3	Cualitativo	+++	pp. Marrón-Negro
	Reactivo de $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}_2$	Cualitativo	+++	Formación de precipitado
	Reactivo Formaldehido	Cualitativo	+++	pp. Blanco-Total
	Reactivo Acetato de plomo	Cualitativo	+++	pp. Amarillo
Flavonoides	Reactivo de Shinoda	Cualitativo	+++	pp. Naranja-Rojizo
	Reactivo de FeCl_3	Cualitativo	+++	pp. Verdoso oscuro
	Reactivo de NaOH al 20%	Cualitativo	+++	pp. Naranja
Alcaloides	Reactivo de Dragendorf	Cualitativo	+++	pp. Naranja
	Reactivo de Wagner	Cualitativo	+++	pp. Marrón tenue
	Reactivo de Mayer	Cualitativo	+++	pp. Blanco

pp: precipitado, muy evidente (+++), medianamente evidente (++) , poco evidente (+) y no hubo evidencias de la presencia del metabolito (-).

Aislamiento de alcaloides

Se obtuvo 2 compuestos de alcaloide de los cuales solo se analizará el de fluorescencia azul como se observa en las fracciones 7, 9 y 10 en la onda larga de la lampara UV de la figura 2, se siguieron las separaciones con las cromatografías de capa delgada para establecer el sistema de purificación figura 3, y finalmente se realizó la cromatografía preparativa para su purificación obteniéndose unos $Rf_1=0.86$ y $Rf_2=0.97$ figura 4.

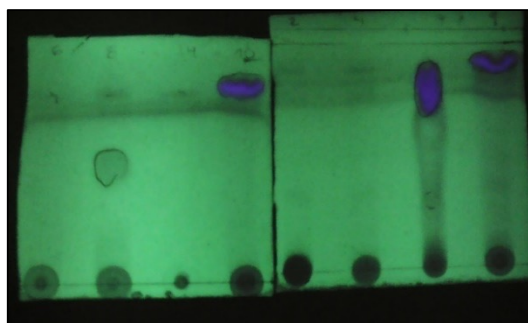


Figura 2. Cromatografía de capa delgada a las fracciones del 2, 4, 7, 6, 8, 9, 10 y 14 del extracto "L".

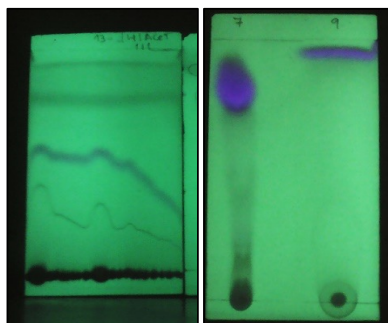


Figura 3. Cromatografía de capa delgada a las fracciones 7 y 9 en búsqueda de un nuevo sistema de separación.

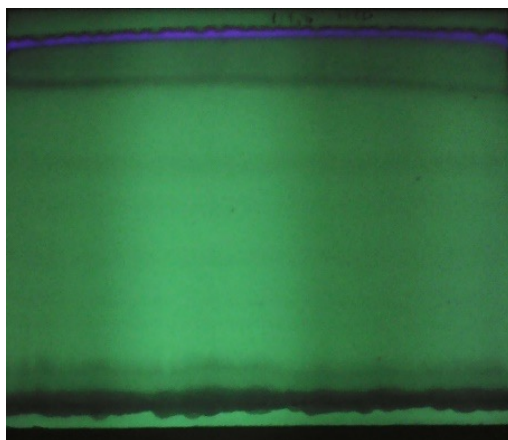


Figura 4. Cromatografía de capa preparativa con los 2 compuestos de alcaloides en un sistema hexano-diclorometano (1:3)

Espectroscopía UV-VIS

En la figura 5, se muestra el espectro UV-visible del $Rf_2=0.97$ (fluorescencia azul) con longitudes de ondas máximo de 226 nm y mínimo 260 nm. Se realizó la comparación con el espectro UV-visible teórico de una bencilisoquinoleinas y bis-bencilisoquinoleinas (Figura 6), los cuales reportan máximos de absorción hacia 225 y 280 nm y mínimo entre 250 y 260 nm longitudes muy parecidas a las reportadas en el experimental, esto nos podría indicar la posible estructura del compuesto Rf_2 .

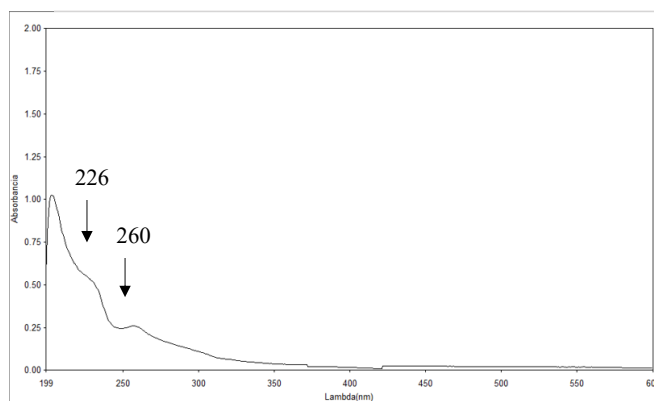


Figura 5. Espectro UV-Vis experimental de la muestra Rf_2 .

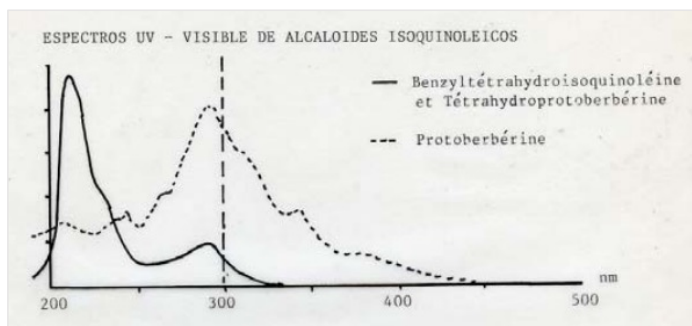


Figura 6. Espectro UV-Vis teórico de la bencilisoquinoleinas y bis-bencilisoquinoleinas.¹⁷

Espectroscopia infrarroja

Al analizar el espectro IR (Figura 7), se observa la presencia de bandas características como presencia del grupo OH a 3331 cm^{-1} , presencia del enlace C-O a una banda de 1068 cm^{-1} , los demás detalles están en la Tabla 3.

Tabla 3. Bandas del espectro IR de la muestra.

Bandas cm^{-1}	Grupo funcional	Observaciones
3331.27	O-H	Una banda de vibración de tensión O-H
2925-2850	C-H	Los C-H del metileno ($\text{R}=\text{CH}_2$)
1460 -1380	C-H	Son característicos del estiramiento y la torsión de enlaces del tipo C—H de radicales metilos ($-\text{CH}_3$)
1068.61	C-O	Esta banda del estiramiento C-O

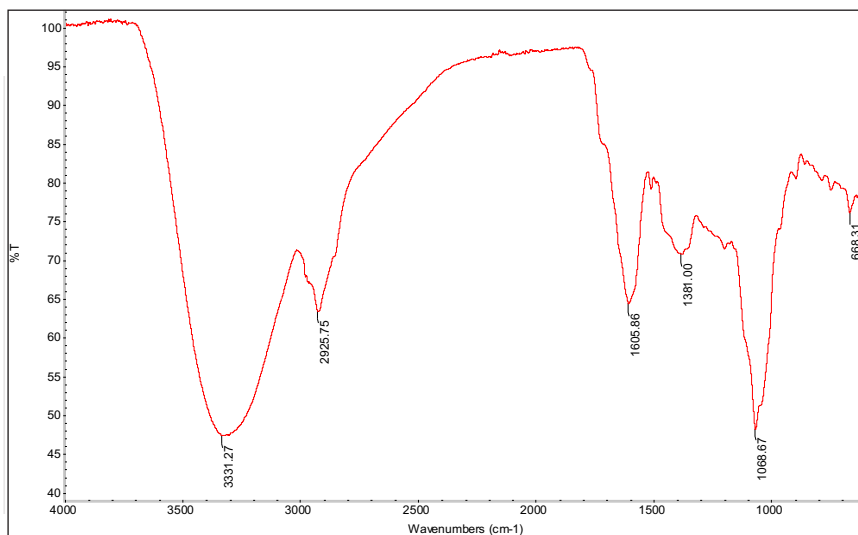


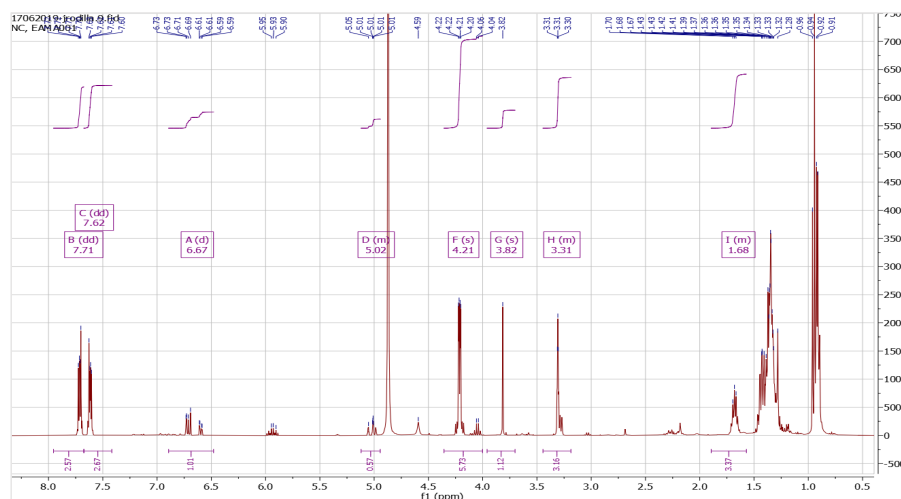
Figura 7. Espectro IR del compuesto con R

Resonancia magnética nuclear RMN ^1H

En el estudio estructural de nuestro compuesto se observó 11 señales de protones (Figura 8) que absorben en campos bajos como $\delta=7.71$ ppm (dd, $J=5.7, 3.3$ Hz, 3H) y $\delta=7.62$ ppm (dd, $J=5.7, 3.3$ Hz, 3H) se destaca por los dobles dobletes correspondiente a un grupo aromático y los $\delta=3.82$ ppm (s, 1H), $\delta=3.31$ ppm (m, 3H), estos resultados se compararon con valores teóricos (Figura 9-A, B y C)¹⁸ y simulados en MestReNova de alcaloides la taligrisina (Figura 9-D), los cuales se representan en la Tabla 4.

Tabla 4. Cuadro comparativo de datos experimentales, teóricos, y simulados en MestReNova, para 1H-RMN (400 MHz, metanol-d⁴).

Datos de desplazamiento $\delta^1\text{H}$ (ppm)		
Experimentales del Rf_2	Valores Teóricos de Antioquina ¹ Puertogaline B ² Guatteboline ³	Mestre Nova Taligrisina
$\delta^1\text{H}$ (ppm) y Multiplicidad, J (Hz)		
7.71(dd)	7.27 (dd) ¹ / 6.86 (dd) ² / 6.64 (d) ³	7.17 (dd)
7.62 (dd)	6.86 (d) ¹ / 6.96 (dd) ² / 6.78 (dd) ³	7.09 (dd)
4.21 (OMe-) (s)	3.90 (OMe-) (s) ¹ / 3.92 (s) ² / 3.90 (s) ³	3.79(OMe-) (s)
3.82 (OMe-) (s)	3.82 (OMe-) (s) ¹ / 3.92 (s) ² / 3.90 (s) ³	3.90 (OMe-) (s)
3.31 (m)	3.05 (m) ¹ /3.48 (m) ² /2.76(m) ³	3.11(m)

**Figura 8.** Espectro ¹H-RMN. (400 MHz, metanol-d⁴) del compuesto Rf_2 .

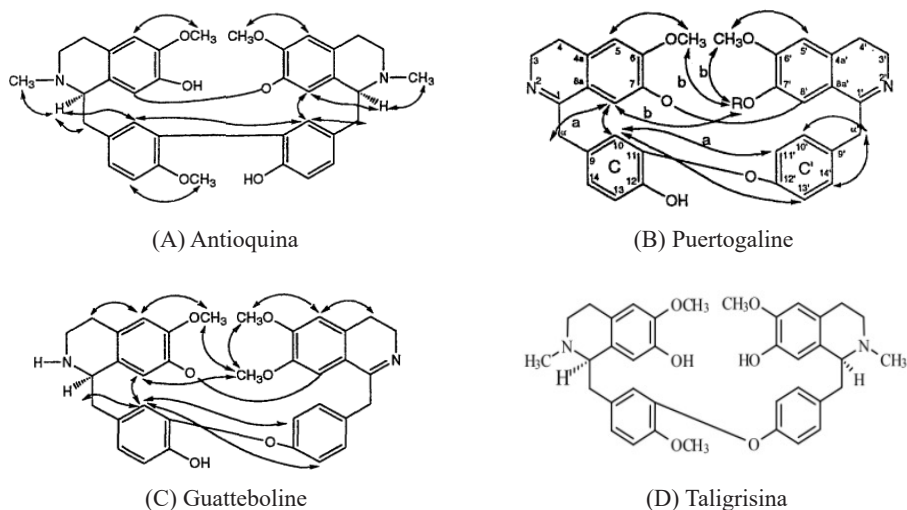


Figura 9. Alcaloides tipo Bis-bencilisoquinoleinas.¹⁸

Resonancia magnética nuclear RMN ¹³C

En la figura 10, se observaron 23 señales que corresponde a carbonilos, grupo metoxi, señales de carbonos cuaternarios, metinos, carbono secundario de la unión de los grupos aromáticos; por otro lado, se analizaron los espectros DEPT de 135° (Figura 11) y 90° (Figura 12), las cuales nos ayudaron a determinar los tipos de carbonos (CH₃, CH₂, CH, C) para finalmente realizar una comparación de valores experimentales, teóricos¹⁷ y simulados en MestReNova como se muestra en la Tabla 6.

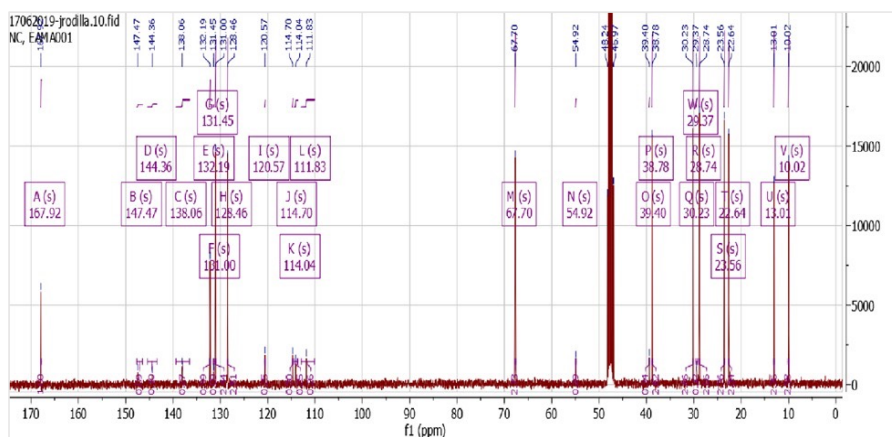


Figura 10. ¹³C RMN (100 MHz, Metanol-d₄): Se observa todas las señales de la fase positiva y negativa del compuesto correspondientes a los C, CH, CH₂ y CH₃.

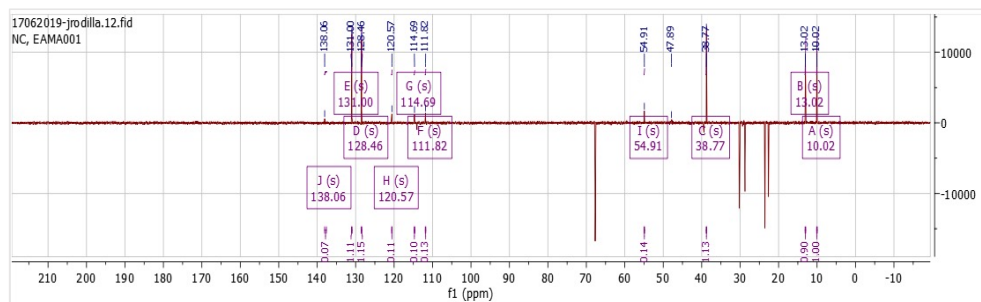


Figura 11. DEPT-135: Se observa señales en fase positiva CH, CH₃ y señales en fase negativa correspondiente a los CH₂

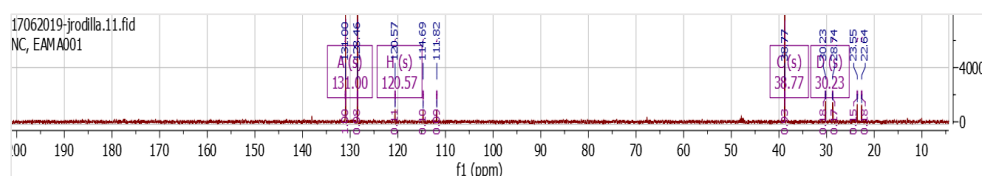


Figura 12. Espectro ¹³C, DEPT-90 señales CH.

Tabla 5. Comparación entre los resultados experimentales, datos teóricos de Bis-bencilisoquinoleinas y datos simulados.

Datos de desplazamiento $\delta^{13}\text{C}$ (ppm)				
Datos experimentales del Rf ₂	Datos teóricos			Datos simulados Taligrisina
	Antioquina	Puertogaline B	Guatteboline	
147.47	148.2	157.3	155.6	146.60
	145.7	153.5	147.9	146.52
144.36	142.6	137.5	138.3	144.12
	134.4	143.8	144.4	144.04
132.19	130.3	135.7	135.8	133.88
131.45	137.8	128.3	122.8	132.48
131	131.2	127.7	128.4	131.13
128.46	128.0	121.9	121.7	128.77
111.82	110.7	115.8	114.7	112.47
120.57	116.8	121.9	122.2	121.49
54.92	56.3	56.1	55.7	56.09
67.56	55.8	56.1	56.0	56.06
38.77	43.6	-	-	42.45
38.77	42.3	-	-	42.43
39.40	39.8	44.5	38.5	39.79
39.40	38.0	50.5	44.8	39.44
23.56	27.4	27.8	27.3	25.87
22.64	22.4	26.1	29.7	25.79

Espectro bidimensional Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HSQC) y Heteronuclear Single Quantum Correlation Spectroscopy (HMBC)

Analizando el espectro de HSQC (Figura 13), se observaron los protones que se encuentran unidos directamente al núcleo de carbono, como el H de $\delta=7,71$ ppm está unido al de 131 ppm; asimismo, el H de $\delta=3,82$ ppm con el carbono a $\delta=54$ ppm. Por otro lado, en el espectro HMBC (Figura 14), donde se obtuvieron señales que nos representan δ de H (ppm) que está a 2 o 3 enlaces del carbono el cual nos va confirmando los carbonos e hidrógenos asignados previamente, todos estos detalles se muestran en la Tabla 7.

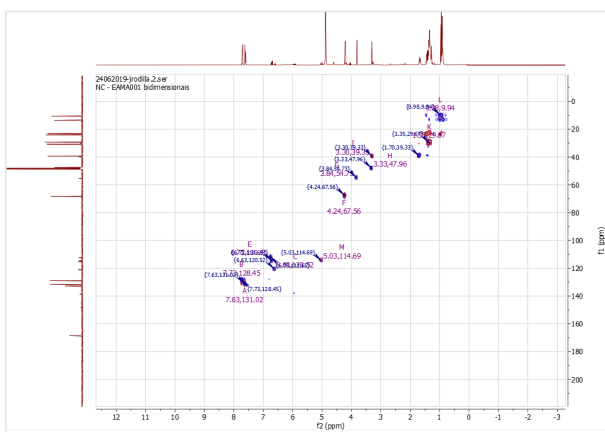


Figura 13. Espectro HSQC muestra los protones que se encuentran unidos directamente al núcleo de carbono.

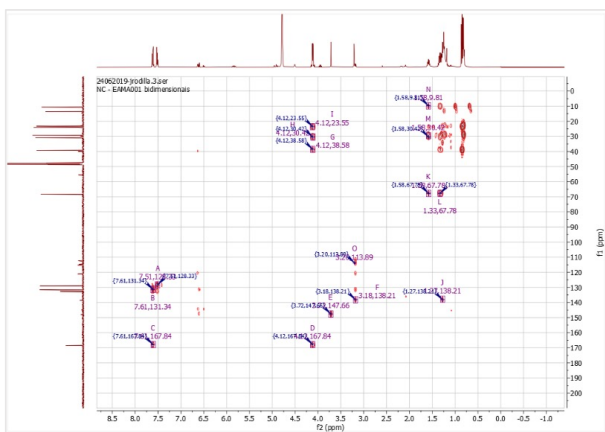


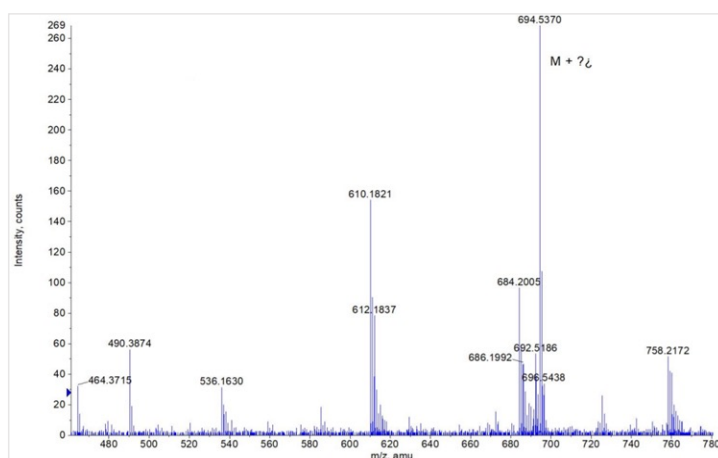
Figura 14. Espectro HMBC muestra los protones que se encuentran a 2 o 3 enlaces del carbón.

Tabla 6. Datos de RMN bidimensional HSQC y HMQC.

Datos experimentales de los análisis bidimensionales				
HSQC		HMBC		
Asignación del carbón directamente conectado al protón $\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	Protón directamente conectado al carbón $\delta^1\text{H}$ (ppm)	Asignación del carbón. a 2 o 3 enlaces $\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm) Protón está a 2 o 3 enlaces del carbono	Distancia de los protones a
131	7.71	167.92	7.71	3 enlaces
128.46	7.62	132.19	7.71	2 enlaces
54.92	3.82	167.92	3.82	3 enlaces
39.40	3.31	128.46	6.67	2 enlaces
67.56	4.21	132.19	3.18	2 enlaces
111.82	6.75	-	-	-

Análisis instrumental espectrometría de masas de alta resolución (HRMS-Q)¹⁸

El espectro de masa (Figura 15) es de un alcaloide, cuyo pico molecular base es de $m/s=758.21$ de baja intensidad y picos importantes de fragmentación de $m/s=694.53$ y $m/s=610.18$; después de analizar y comparar con la bibliografía, la estructura propuesta para el alcaloide de Rf2 ($m/s=758.21$) es la coriacina, cuya estructura tipo bis-bencilisoquinoleinas según la figura 16.

**Figura 15.** Espectro de masas

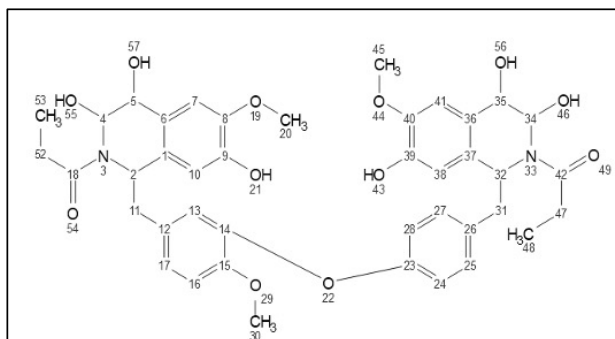


Figura 16. Coriacina, estructura propuesta para el alcaloide aislado de la Maquira coriacea.

Cuantificación de alcaloides totales

De acuerdo con el análisis espectrofotométrico con verde de bromocresol (Figura 17), se observan los valores de concentración y absorbancia del extracto hidroalcohólico. Se realizaron los cálculos correspondientes de acuerdo con la Eq. (1), obteniendo 175 mg Atropina (AT)/100 g de resina de Maquira coriacea a una absorbancia de 0,174 nm y una concentración de 0,409 (mg/L). Para los cálculos se aplica la ecuación:

$$[\]_{\text{metabolito}} = \frac{[\]_{\text{lectura}} \times v_t \times f_d}{w} \quad (1)$$

- [] metabolito: Concentración del metabolito (polifenoles, taninos, alcaloides, carbohidratos; expresado en mg/100g de estándar o g/100g de estándar)
- [] lectura: Concentración de lectura en el equipo (mg/mL)
- Vt: Volumen total (mL)
- fd: Factor dilución
- W: Peso inicial de muestra (g)

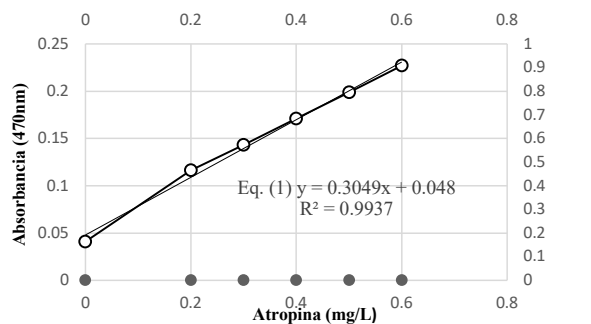


Figura 17. Curva patrón de la atropina a 470 nm.

CONCLUSIONES

Se aisló a partir de la resina de *Maquira coriacea* un alcaloide aislado y elucidado su estructura química a base de espectroscopia UV, IR, RMN-1H, RMN-13C, HSQC, HMBC y HRMS-Q, como un compuesto del tipo Bis-bencilisoquinoleinas de deonimiado coriacina; además, se cuantificó, por primera vez a los alcaloides totales de la especie estudiada, dando como resultado 175 mg de Atropina (AT)/100 g de resina.

AGRADECIMIENTO

Un agradecimiento al Dr. Jesús Rodilla del Departamento de Química de la Universidad da Beira Interior, Covilhã-Portugal y al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Salamanca por la realización de los espectros de RMN. Agradecemos a la responsable del Laboratorio de Productos Naturales de la FQIQ-UNMSM, la Prof. Mg. Gloria Tomas Chota, por permitirnos trabajar.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nebel N. Árbol de la llanura aluvial amazónica *Maquira coriacea* (karsten) C.C. Berg: aspectos de ecología y manejo, *Folia Amazónica*. 2000; 11: 1-25.
2. Kember M, Rengifo E. Plantas Medicinales de Uso Popular en la Amazonía Peruana. Segunda edición. Lima, Perú: editorial AECI & IIAP; 2000.
3. Mitaine-Offer AC, Sauvain M, Petermann C, Zèches-Hanrot M. Constituents of the trunk bark of *Maquira coriacea*. *Fitoterapia*. 2001;72 (7):841-3.
4. Ringuet J. Productos naturales vegetales. Primera edición. La Plata, Argentina: UNLP; 2013. p. 18.
5. Novelli S, Canutí L, Canini A. Identification of Alkaloid's Profile in *Ficus benjamina* L. *Am J Plant Sci*. 2014; 5: 4029-4039. doi: 10.4236/ajps.2014.526421.
6. Quiroz J, Magaña M. Resinas naturales de especies vegetales mexicanas: usos actuales y potenciales. *Madera y Bosque*. 2015; 21: 171-183.
7. Blanco S. La resinación por el método de pica de corteza ascendente. Estudio de tiempos, rendimientos y costes en distintos montes de la provincia de Segovia. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid; 2011.
8. Lock De Ugaz O. Métodos en el estudio de los productos naturales de Investigación fitoquímica. Segunda edición. Lima, Perú: fondo editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú; 1994. p. 167-195.
9. Vargas J. Aislamiento e identificación de metabolitos secundarios presentes en hojas de *Wigandia urens* (hydrophyllaceae). *Scientia et Technica*. 2012; 17: 197-202.
10. Sanchez S, Soto M, García M, Cometa C. Identificación de alcaloides en las inflorescencias de *Erythrina americana* Miller. *Rev Chapingo Ser Hortic*. 2001; 7: 37-42.

11. Rasgado-Bonilla FA, Soto-Hernández RM, Conde-Martínez V, Vibrans H, Cibrián-Tovar D. Variación Estacional en la Composición Química de Resinas y Aceites Esenciales de *Liquidambar styraciflua* de Hidalgo, México. Bot Sci. 2016; 94, 331-344. doi: 10.17129/botsoci.286
12. Rasgado-Bonilla FA. Caracterización fitoquímica de la resina de *Liquidámbar styraciflua* L. [tesis para optar el grado de maestría]. Montecillo, Texcoco, Edo. de México: Colegio de Posgraduados; 2014.
13. Insuasty B, Argoti J, Altarejos J, Cuenca G, Chamorro E. Caracterización fisicoquímica preliminar de la resina del mopa-mopa (*Elaeagia pastoensis* Mora), barniz de pasto. Scientia et Technica. 2007; 33: 365-368.
14. Rojas L, Jaramillo C, Lemus M. Métodos analíticos para la determinación de metabolitos secundarios. Machala, Ecuador: Universidad Técnica de Machala; 2015.
15. Shamsa F, Ghamooshi R. Spectrophotometric determination of total alkaloids in some Iranian medicinal plants. Thai J Pharm Sci. 2008; 32: 17-20.
16. Universidad de Salamanca, Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Salamanca. [Internet]. [citado 12 ene 2022]. Disponible en: <https://nucleus.usal.es/>.
17. Arango G. Alcaloides y compuestos nitrogenados. Medellín-Colombia: Universidad de Antioquia, Facultad de química farmacéutica; 2008.
18. Mahiou V, Roblot F, Fournet A, Hocquemiller R. Bisbenzylisoquinoline alkaloids from *Guatteria boliviana* (Annonaceae). Phytochemistry. 2000; 54(7):709-16.

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE CUATRO VARIEDADES DE PAPAS NATIVAS (*Solanum tuberosum*) CON APTITUD PARA FRITURA, CULTIVADAS EN DOS ZONAS EN HUÁNUCO

Ángel David Natividad Bardales^a, Sergio Grimaldo Muñoz Garay^a, Juan Edson Villanueva Tiburcio^a, Rubén Max Rojas Portal^a, Ruth Esther Chamorro Gómez^a, Cesar Robert Cueto Rosales^a, Joana Milagros Bravo Romaina^a, Janet Rocío Beraun Bedoya^a,
Alejandro Mendoza Aguilar^b

RESUMEN

El propósito del presente estudio fue determinar los efectos de las zonas de cultivos en las cuatro variedades de papas nativas sometidas al proceso de fritura. La metodología consistió en determinar las características fisicoquímicas, contenidos de antocianinas y capacidad antioxidante de las papas cosechadas en la zona de Cahuac y Huallmish, antes y después del proceso de fritura. Los resultados más resaltantes encontrados según la zona de cultivo, se encontraron diferencias estadísticas con $p \leq 0,05$ en cenizas y azúcares reductores. Las papas luego de la fritura tuvieron diferencias estadísticas con $p \leq 0,05$ en el contenido de materia seca, ceniza, proteínas, fenólicos totales, capacidad antioxidante con DPPH y ABTS. Los contenidos de fenólicos totales se encontraron entre $43,23 \pm 8,61$ a $632,60 \pm 12,82$ en crudo y de $79,63 \pm 9,13$ a $1131,16 \pm 13,16$ mg de AGE/100g base seca (bs) en frito, siendo estadísticamente mayores después del proceso de fritura. La capacidad antioxidante mediante DPPH se encontró entre $7,54 \pm 1,55$ a $150,15 \pm 17,31$ (crudo) y entre $64,55 \pm 9,19$ a $576,97 \pm 30,97$ $\mu\text{mol TE}/100$ g bs (frito). La capacidad antioxidante mediante ABTS se halló entre $77,23 \pm 2,96$ a $245,04 \pm 6,30$ (crudo) y entre $164,45 \pm 11,13$ a $1137,27 \pm 4,82$ $\mu\text{mol TE}/100$ g bs (frito). Las antocianinas en crudo fluctuaron de 0 a $321,46 \pm 4,94$ y en frito de $0,23$ a $313,63 \pm 0,60$ mg de cianidina 3 glucósido/ 100 g bs. Los fenólicos totales y capacidad antioxidante por DPPH y ABTS, se vieron incrementados luego de la fritura.

Palabras clave: ABTS, ácido gálico, cianidina-3-glucósido, fenólicos totales, DPPH.

^a Escuela Profesional de Ingeniería Agroindustrial, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional Hermilio Valdizán, Av. Universitaria 850, Píllco Marca 10003, Huánuco, Perú.
davidnatividad@unheval.edu.pe

^b Gobierno Regional de Agricultura-Huánuco.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF FOUR VARIETIES OF NATIVE POTATOES (*Solanum tuberosum*) SUITABLE FOR FRYING CULTIVATED IN TWO ZONES IN HUÁNUCO

ABSTRACT

The purpose of the present study was to determine the effects of the cultivation zones in the four varieties of native potatoes subjected to the frying process. The methodology consisted of determining the physicochemical characteristics, anthocyanin content and antioxidant capacity of the potatoes harvested in the Cahuac and Huallmish area, before and after the frying process. The most outstanding results found according to the growing area, statistical differences were found with $p \leq 0,05$ in ash and reducing sugars. Potatoes after frying had statistical differences with $p \leq 0,05$ in the content of dry matter, ash, protein, total phenolics, antioxidant capacity with DPPH and ABTS. The total phenolic contents were found between $43,23 \pm 8,61$ to $632,60 \pm 12,82$ in fresh and between $79,63 \pm 9,13$ to $1131,16 \pm 13,16$ mg of GAE / 100 g db in fried, being statistically higher after the frying process. The antioxidant capacity with DPPH was found between $7,54 \pm 1,55$ to $150,15 \pm 17,31$ (raw) and between $64,55 \pm 9,19$ to $576,97 \pm 30,97$ $\mu\text{mol TE} / 100$ g db (fried). The antioxidant capacity by ABTS was found between $77,23 \pm 2,96$ to $245,04 \pm 6,30$ (fresh) and between $164,45 \pm 11,13$ to $1137,27 \pm 4,82$ $\mu\text{mol TE} / 100$ g bs (fried). The anthocyanins in fresh fluctuated 0 to $321,46 \pm 4,94$ and in fried from $0,23$ to $313,63 \pm 0,60$ mg of cyanidin 3 glucoside / 100 g db. The total phenolics and antioxidant capacity by DPPH and ABTS were increased after frying.

Key words: ABTS, gallic acid, Cyanidin-3-glucoside, total phenolics, DPPH.

INTRODUCCIÓN

La papa o patata (*Solanum tuberosum*), es una planta herbácea perteneciente a la familia Solanaceae¹. Es uno de los alimentos más consumidos a nivel mundial con una producción de 380 millones de toneladas. Contiene carbohidratos y es una fuente nutricional de proteínas, vitaminas C, B₃ y B₆, minerales como potasio, fósforo y magnesio y compuestos con características antioxidantes de naturaleza fenólica que contribuyen a su calidad funcional². La ingesta de antioxidantes ayudan en la prevención del daño tisular oxidativo, vinculado con el desarrollo de padecimientos como cáncer, diabetes, enfermedades cardiovasculares y enfermedades neurodegenerativas³. El Perú es una fuente muy rica de papas nativas, este tubérculo forma parte de la dieta como fuente de carbohidratos y es muy versátil para la preparación de diferentes comidas. Además aporta proteínas, vitaminas y componentes con propiedades funcionales que previenen las enfermedades degenerativas por tener capacidad antioxidante². Huánuco es un gran productor de papas, en el 2019 se logró producir 400,81 mil toneladas de papa⁴.

La producción y consumo de papas nativas en los países en vías de desarrollo le convierten en un producto valioso en la lucha contra el hambre y la pobreza, y pone en evidencia la importancia de este cultivo en la seguridad alimentaria y en el desarrollo rural ⁵. La composición de los alimentos, en particular, la estructura de la superficie, la humedad, el contenido de lípidos, la forma del producto, la relación superficie/peso y la porosidad, son características del alimento que afectan a los procesos de pérdida de agua y absorción de aceite durante el proceso de fritura ⁶.

Se han evaluado las características sensoriales de papas fritas en forma de bastón, encontraron que la humedad y dureza no fue afectado por el tipo y concentración de especias vegetales (fueron ajo, cebollín, cilantro y ají picante, todas obtenidas en el comercio local en forma deshidratada) ¹. Se caracterizaron 24 papas promisorias para fritura y encontraron que las que tenían menor de 20 % de materia seca fueron aptas para el proceso de fritura ³. Sin embargo, se desconoce el efecto de la fritura en las características fisicoquímicas de las papas nativas cultivadas en la región Huánuco, esto toma importancia debido a que las papas nativas en los últimos años están siendo revaloradas para su consumo. El objetivo de la investigación fue evaluar las características fisicoquímicas y propiedades antioxidantes de cuatro variedades de papas nativas cultivados en dos zonas en la región Huánuco.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de materia prima. Las muestras de papas nativa estudiadas: Huevo de Indio, Kitipsho, Azúcar Cantina y Tinkuy, se obtuvieron de las zonas de cultivo Cahuac a 3780,8 m.s.n.m. (latitud -9,86474351, longitud -76,6412969) y Huallmish a 3700 m.s.n.m. (latitud -9,68559 y longitud -76,26654), luego se rotularon y se trasladaron en recipientes cerrados hasta los laboratorios para ser lavadas y secadas. Se tomaron muestras representativas de las papas frescas y fritas, estas se colocaron en bolsas de papel de aluminio herméticamente cerradas y se almacenaron para su posterior análisis.

La investigación se realizó en los laboratorios de Análisis por Instrumentación, Físico químico y Procesos Alimentarios de la Carrera Profesional de Ingeniería Agroindustrial, Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional Hermilio Valdizán.

Materia seca, ceniza, proteína, gravedad específica y color. Se analizó la materia seca, ceniza y proteínas ⁷. La gravedad específica ⁸. Se midieron los valores: L*, a*, b*, c* y h* del sistema CIELab ⁹, se utilizó el colorímetro digital Modelo CR400, marca Konica Minolta, serie B8209050.

Azúcares reductores. Las papas previamente peladas, se licuaron (Licuadora Oster), luego de la pulpa licuada, se tomó se tomó 1 g y en un matraz se aforó a 100 mL con agua destilada, se homogenizo y centrifugó (Boeco modelo C-28A) a 2500 rpm por 10 min. Se hizo reaccionar 1 mL de sobrenadante con 2 mL de ácido dinitrosalicílico (se preparó el reactivo en hidróxido de sodio a 1,5 % (p/v) mezclando ácido 3,5-dinitrosalicílico 1 % (p/v), tartrato

de sodio y potasio 40 % (p/v), solución de fenol 0,2 % (p/v) y disulfito de potasio 0,5 % (p/v) en una proporción 1:1:1:1 (v/v/v/v)), en baño maría (Memmert, modelo WB14) durante 5 min. Se enfrió en baño de hielo y se tomaron lecturas en el espectrofotómetro (Genesys 105) a 540 nm. Se realizó una curva patrón usando glucosa (Spectrum) a concentraciones de 200 hasta 1000 mg/L².

Almidón. Para la extracción del almidón las papas previamente lavadas se pelaron y cortaron en cubos de 3 x 3 cm y se sumergieron por 30 minutos en una solución de 3500 mg/L de Na₂S₂O₅, metabisulfito de sodio (J.T. Baker) a una proporción de 1:3. Luego se licuó (licuadora Oster), y se tamizó por una malla N° 200. Se dejó sedimentar por 30 minutos con Na₂S₂O₅ (1:1). A continuación, se retiró el sobrenadante y se centrifugó con 0,01 N de HCL (J.T. Baker); 0,01 NaOH (J.T. Baker) y etanol a 70 ° (J.T. Baker). Finalmente se dejó secar en una estufa (marca MM, serie D172649) a 50 °C/48 h⁹.

Antocianinas. Se determinó mediante el método de pH diferencial¹⁰, se tomó 5 g de muestra molida y realizó la extracción con 100 mL de alcohol por 15 minutos y agitación constante. Se tomó 400 µl del extracto de la muestra y se hizo reaccionar con 4600 µl de buffer a pH 1 (125 mL de 0,2 M KCl (J.T. Baker) y 375 mL de 0,2 M HCl (J.T. Baker) y buffer a pH 2 (400 mL de 1 M CH₃COONa (J.T. Baker) 240 mL de 1 M HCl y 360 mL H₂O). Luego de la reacción se procedió a leer las absorbancias a 510 nm en un espectrofotómetro UV-vis (marca Genesys 105). Los contenidos de antocianinas fueron expresados como mg de cianidina-3-glucósido/100g)

Preparación de la muestra para análisis de fenólicos totales, capacidad antioxidante.

De las diferentes variedades de papas se pesó 1 g de muestra y se adicionó en tubos fálcon, posterior se aforó hasta 10 mL con metanol (Merck) grado analítico (1:10) y se maceró a (4 °C) por 16 horas. Luego se centrifugó (Boeco modelo C-28A) a 10,000 rpm por 5 minutos y se almacenó (Fritecsa, modelo AG275) a -20 °C¹¹.

Fenólicos totales. De muestra previamente filtrada, se tomó 1 mL y se adicionó 3 ml de agua destilada. Seguido, se hizo reaccionar con 1 mL de reactivo fenol según Folin-Ciocalteu (Merck), preparada en relación 1:4 con agua destilada. Se neutralizó la reacción con 1 mL de carbonato de sodio (Merck) al 10 %. Se incubó por 1 hora a temperatura ambiente en oscuridad, la absorbancia (espectrofotómetro Genesys105) se registró a 760 nm. Los resultados se expresaron como mg equivalentes de ácido gálico (AGE)/100 g de peso muestra¹¹.

Capacidad antioxidante por radical libre DPPH. Consistió en hacer reaccionar 900 µL de DPPH (Himedia) a 100 µM, con 100 µL de extracto acuoso de la muestra (harinas de papas nativas frescas y fritas). La mezcla se dejó reaccionar en oscuridad por 30 minutos, luego se registró la absorbancia (Genesys 105) a 517 nm. Como antioxidante estándar se utilizó trolox (Hóa Chat Thi Nghiem), la actividad antioxidante se expresó como equivalentes trolox (µmol) /100 g de muestra¹¹.

Capacidad antioxidante por ABTS. Se mezcló 5 mL de solución de ABTS 7 Mm en agua con 88 μ L de persulfato potasio a 140 mM en agua; se dejó en oscuridad a temperatura ambiente durante 16 horas antes de la reacción con la muestra. La solución de trabajo de ABTS se diluyó en etanol 95 ° a $0,9 \pm 1,2$ a 734 nm. Se tomó 900 μ L ABTS y 100 μ L de la muestra, la mezcla agitada se dejó reaccionar 10 minutos en la oscuridad, y a 734 nm en el espectrofotómetro UV-Vis, se midió la absorbancia. La actividad antioxidante de las muestras fueron determinadas como equivalentes trolox (μ mol)/100 g¹².

Fritado de la papa. Previo al proceso de fritura se realizó el trozado de las papas tipo bastón de pollería, para lo cual se usó un cortador de tiras manual N° 7. Se usó aceite de soya comercial, la relación de papa- aceite fue 1:3, se calentó el aceite de 7 a 10 min y se incorporó las papas. La fritura se realizó a 180 °C durante 3 min empleando una Freidora de Aire (marca, Oster), el exceso de aceite se retiró con papel secante¹³.

Procesamiento de datos. Los resultados serán expresados mediante tablas como media y desviación estándar, los cuales se evaluaron estadísticamente mediante un análisis de varianza (ANOVA), con tres repeticiones. Además, se mostrarán las diferencias estadísticas mediante la prueba Tukey, $p < 0,05$. El procesamiento de datos fue utilizando SPSS un programa estadístico, Statistical Package for the Social Sciences 11,5¹⁴.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Materia prima. Se estudiaron cuatro variedades de papas nativas: Huevo de Indio, Kitipsho, Azúcar Cantina y Tinkuy, procedentes de Cahuac provincia de Yarowilca y del centro poblado de Huallmish, distrito de Churubamba, provincia y región Huánuco, Figura 1.



Figura 1. Variedades de papas nativas empleadas en la investigación

Las papas evaluadas tuvieron los siguientes tamaños: procedentes de Cahuac, Huevo de Indio longitud $88,38 \pm 11,72$ mm; diámetro $47,24 \pm 3,37$ mm. Kitipsho longitud $73,33 \pm 7,01$ mm; diámetro $65,70 \pm 7,28$ mm. Azúcar Cantina longitud $67,40 \pm 7,07$ mm; diámetro $57,44 \pm 6,22$ mm. Tinkuy longitud $70,00 \pm 7,60$ mm; diámetro $55,68 \pm 4,40$ mm. En la zona de Huallmish, Huevo de Indio longitud $75,79 \pm 9,34$ mm; diámetro $46,81 \pm 9,43$ mm. Kitipsho longitud $69,19 \pm 16,21$ mm; diámetro $53,36 \pm 8,03$ mm. Azúcar Cantina longitud $54,34 \pm 13,08$ mm; diámetro $53,08 \pm 8,04$ mm. Tinkuy longitud $62,10 \pm 16,79$ mm; diámetro $51,42 \pm 6,86$ mm. Las papas de Cahuac, pesaban $109,93 \pm 32,47$ g (Huevo de Indio); $164,27 \pm 48,63$ g (Kitipsho); $116,26 \pm 28,47$ (Azúcar Cantina); $117,02 \pm 27,83$ (Tinkuy); traídas de Huallmish, Huevo de Indio $81,37 \pm 13,70$ g; Kitipsho $149,66 \pm 73,33$ g; Azúcar Cantina $85,28 \pm 34,38$ g y Tinkuy $82,91 \pm 34,06$ g (los valores son promedios de 25 repeticiones, resultados no mostrados). Las papas nativas tienen diferentes tamaños, son redondas y ovaladas, tienen ojos superficiales por lo que no se retiró la cascara para la fritura y de alguna manera evitar perder sus bondades en antioxidantes (15).

Materia seca, ceniza, proteína, gravedad específica y color. Se encontraron diferencias significativas en $p \leq 0,05$ en materia seca, gravedad específica, proteína y color (L^* , a^* , b^* , C^* y h^*) en las cuatro variedades cultivadas en las dos zonas en papas crudas y fritas. No se evidenciaron diferencias estadísticas entre variedades en los contenidos de cenizas en papas fritas en la zona de Cahuac y proteínas en papas crudas en ambas zonas (Cahuac y Huallmish). Los contenidos de materia seca, cenizas, proteínas, azúcares reductores, almidones y valores de gravedad específica, L^* , a^* , b^* , C^* y h^* no se vieron afectados por la zona de cultivo.

La fritura es un proceso fisicoquímico complejo, en el cual el producto a freír se somete a una temperatura alta con el propósito de modificar la superficie del mismo, impermeabilizándolo de alguna manera y evitando la pérdida de agua de su interior (16). El contenido de materia seca, ceniza y proteína, tuvieron diferencias estadísticas en $p \leq 0,05$ al ser sometidas a fritura, siendo mayor en frito, sin considerar las cenizas. Se observó un descenso en el porcentaje total de humedad en todas las variedades y como consecuencia de ello un incremento de la materia seca y nutrientes en general, con respecto a los datos obtenidos en las muestras crudas, nótese que el agua perdida fue sustituida por aceite (17).

La materia seca en papas frescas se encontraba entre $29,45 \pm 0,93$ a $43,62 \pm 0,99$ g/100 g y luego de la fritura entre $51,39 \pm 1,44$ a $74,80 \pm 1,06$ g/100 g, siendo la variedad Tinkuy con valores más bajos en crudo y frito en ambas zonas. Es deseable un superior contenido de materia seca para la elaboración de productos derivados como papas fritas con excelente aptitud, obviando las características sensoriales desagradables y ahorrando aceite en el proceso de fritura (18). Los valores de gravedad específica estuvieron entre $0,75 \pm 0,02$ a $1,27 \pm 0,01$, esta característica influye en la aptitud de la fritura de la papa al igual que la materia seca. Para que la absorción del aceite se más baja, los valores deberían estar entre 1,09 a 1,11; lo que indica que las variedades Huevo de Indio (en Cahuac y Huallmish), Azúcar Cantina y Tinkuy (en Huallmish) serían aptas para preparar frituras (3). Debido a que la poca absorción de aceite en parte ayudaría a prolongar la vida útil de las papas fritas, reduciendo la peroxidación lipídica (19) y/o enranciamiento con el tiempo en contacto con el aire, típico de un sabor desagradable de las grasas (16). Además, no todas las variedades de papas nativas, tienen igual calidad de fritura (20).

Los valores de L^* en papas crudas se encontraron de $34,0 \pm 6,12$ a $80,02 \pm 2,10$ y fritas de $24,19 \pm 2,15$ a $77,31 \pm 6,04$. De acuerdo con investigaciones previas se considera aceptable con valores de $L^* \leq 55$ para papas fritas, sin embargo esto han investigado en papas amarillas, mas no en papas de color, por lo tanto las variedades Kitipsho y Tinkuy son no convencionales para su uso en pollerías (3). Se han estudiado que las papas de color rojo y púrpura son una buena fuente de antioxidantes (21). Los valores de C^* en papas crudas fue $10,75 \pm 1,15$ a $26,22 \pm 1,88$ y en fritas de $15,16 \pm 1,77$ a $25,99 \pm 2,86$ y h^* en fresco de $12,78 \pm 4,22$ a $98,12 \pm 0,57$ y frito $10,49 \pm 4,20$ a $101,95 \pm 0,61$; los valores de L^* , C^* y h^* se encuentran dentro de lo reportado, quienes estudiaron 25 materiales genéticos de Uruguay (3). Solo en cenizas y azúcares reductores se evidenciaron diferencias estadísticas en $p \leq 0,05$ respecto a las zonas de cultivo Cahuac y Huallmish. Las proteínas ($1,95 \pm 0,05$ a $2,61 \pm 0,01$ g/100 g bs) y los valores de ceniza ($1,65 \pm 0,27$ a $4,47 \pm 0,24$ g/100 g bs) están dentro de lo reportado (2,22).

Asimismo, los contenidos de azúcares reductores ($0,15 \pm 0,02$ a $1,93 \pm 0,06$ g de glucosa/100 g bs). El contenido de azúcares reductores (glucosa y fructosa) están altamente relacionados con el color de las papas fritas, debido a que con las altas temperaturas utilizadas en el freído ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$), estos se unen a aminoácidos formando compuestos marrón-oscuro por la reacción de Maillard. La industria requiere cultivares con contenidos menores al 0,1 % del peso fresco y valores mayores a 0,33 % son inaceptables o niveles de azúcares reductores bajos (≤ 250 mg*100 g-1 de peso fresco), ya que da como resultado frituras con menor contenido de aceite, más crocantes y sin coloración oscura (3). En este caso las cuatro variedades cultivadas en ambas zonas cumplen con la condición, por lo tanto son aptos para su industrialización como papas fritas (13).

Los contenidos de almidón superan al 20 %, (ver tabla 1), al tener valores interesantes, las variedades en estudio son potenciales fuentes de almidones nativos a emplearse en las industrias alimentarias (2). Además, en los campos de cultivos no se usaron fertilizantes como nitrógeno, potasio y cloruro de potasio debido a que afectan de forma negativa en el contenido de almidón (18).

El rendimiento de las papas fritas se calculó con la fórmula: rendimiento (%) = (peso de la fritura/peso inicial del tubérculo) * 100 (13). Los rendimientos de las papas fritas procedentes de Cahuac fueron $70,50 \pm 1,12$ %; $66,50 \pm 2,12$ %; $63,50 \pm 4,95$ %; $68,50 \pm 0,71$ % y Hualmish fue $52,76 \pm 1,34$ %; $70,21 \pm 0,37$ %; $63,26 \pm 0,40$ %; $68,95 \pm 1,62$ %; para Huevo de Indio, Kitipsho, Azúcar Cantina y Tinkuy, respectivamente. El rendimiento podría verse influenciado por la absorción de aceite bajo diferentes parámetros como temperatura, tiempo y características del alimento a freír (6).

Se encontraron diferencias significativas en $p \leq 0,05$ en contenidos de antocianinas, fenólicos totales y capacidad antioxidante con DPPH y ABTS. Los contenidos de antocianinas, fenólicos totales, y capacidad antioxidante por DPPH y ABTS no se vieron afectados por la zona de cultivo, tabla 2.

Tabla 1. Resultados de materia seca, ceniza, gravedad específica, color, proteínas, azúcares reductores y almidón.

ZONA	Variedad	Materia seca (g/100g)	Ceniza(g/100g bs)	Gravedad específica	L*	a*	b*	C*	h*	Proteínas (g/100g bs)	Azúcares reductores (g de glucosa /100g bs) (r ² =0,9964)	Almidón (g/100g bs)
Fresco	H	34,29 ± 1,93 ^b	3,73 ± 0,33 ^b	1,12 ± 0,06 ^c	66,86 ± 4,49 ^b	5,15 ± 2,81 ^f	8,73 ± 3,08 ^b	10,75 ± 1,15 ^e	57,90 ± 21,84 ^b	1,95 ± 0,05 ^a	0,40 ± 0,00 ^b	22,154 ± 0,76 ^{bc}
	K	42,48 ± 1,67 ^a	3,15 ± 0,08 ^c	0,91 ± 0,02 ^d	39,50 ± 1,60 ^c	24,62 ± 0,82 ^d	5,68 ± 0,73 ^{bc}	25,28 ± 0,69 ^d	13,02 ± 1,93 ^c	2,06 ± 0,04 ^a	0,41 ± 0,03 ^b	23,03 ± 0,30 ^{ab}
	A	43,62 ± 0,99 ^a	3,48 ± 0,31 ^b	0,87 ± 0,01 ^b	79,67 ± 1,92 ^a	-2,79 ± 0,17 ^d	19,69 ± 2,41 ^b	19,89 ± 2,41 ^b	98,12 ± 0,57 ^a	2,04 ± 0,19 ^a	0,25 ± 0,01 ^a	25,30 ± 1,98 ^a
	T	29,45 ± 0,93 ^c	4,47 ± 0,24 ^a	0,75 ± 0,02 ^c	42,94 ± 6,83 ^c	16,75 ± 6,33 ^b	3,70 ± 3,38 ^c	17,36 ± 5,26 ^b	24,05 ± 15,63 ^c	2,14 ± 0,09 ^a	0,65 ± 0,03 ^a	20,01 ± 0,67 ^c
	H	74,80 ± 1,06 ^a	2,98 ± 0,41 ^a	—	63,69 ± 6,90 ^b	-0,08 ± 0,03 ^b	15,05 ± 1,76 ^b	15,16 ± 1,77 ^c	89,69 ± 7,68 ^b	2,03 ± 0,05 ^b	0,34 ± 0,03 ^b	—
	K	51,39 ± 1,44 ^a	3,85 ± 0,89 ^a	—	30,92 ± 0,95 ^c	17,54 ± 2,28 ^c	4,44 ± 1,19 ^c	18,10 ± 2,45 ^{bc}	14,03 ± 2,60 ^c	2,61 ± 0,01 ^a	0,43 ± 0,07 ^b	—
Frito	A	66,20 ± 1,83 ^b	2,53 ± 0,12 ^a	—	76,59 ± 5,11 ^a	-4,46 ± 0,59 ^e	22,15 ± 3,12 ^a	22,61 ± 2,99 ^c	101,64 ± 2,69 ^a	2,11 ± 0,03 ^b	0,15 ± 0,02 ^c	—
	T	52,10 ± 1,93 ^b	2,55 ± 0,32 ^a	—	34,79 ± 3,24 ^a	19,74 ± 1,60 ^b	3,61 ± 1,22 ^c	20,11 ± 1,41 ^{ab}	10,49 ± 4,20 ^b	2,15 ± 0,15 ^b	0,80 ± 0,01 ^a	—
	H	36,92 ± 1,70 ^c	2,30 ± 0,15 ^b	1,27 ± 0,01 ^a	58,12 ± 6,63 ^b	9,62 ± 2,32 ^b	4,10 ± 2,67 ^c	10,88 ± 1,07 ^c	24,4 ± 18,04 ^{bc}	1,99 ± 0,29 ^a	1,59 ± 0,04 ^a	23,03 ± 3,06 ^{ab}
Fresco	K	38,44 ± 1,14 ^a	1,68 ± 0,02 ^b	0,83 ± 0,02 ^c	35,60 ± 5,49 ^c	23,61 ± 1,86 ^c	11,28 ± 1,77 ^b	26,22 ± 1,88 ^c	25,53 ± 3,85 ^b	2,05 ± 0,01 ^a	0,72 ± 0,04 ^c	26,66 ± 0,68 ^a
	A	36,65 ± 0,71 ^a	3,42 ± 0,23 ^a	1,07 ± 0,02 ^b	80,02 ± 2,10 ^c	-3,11 ± 0,26 ^c	21,70 ± 1,97 ^a	21,92 ± 1,98 ^b	98,16 ± 0,36 ^a	1,99 ± 0,04 ^a	0,49 ± 0,00 ^a	25,40 ± 1,88 ^{ab}
	T	29,38 ± 0,96 ^b	2,25 ± 0,66 ^b	1,01 ± 0,05 ^b	34,0 ± 6,12 ^c	24,34 ± 2,16 ^c	5,48 ± 1,72 ^c	25,00 ± 2,0 ^{ab}	12,78 ± 4,22 ^b	2,14 ± 0,04 ^a	1,00 ± 0,01 ^b	21,41 ± 1,95 ^b
3700 msnm	H	52,04 ± 0,79 ^a	2,03 ± 0,33 ^{ab}	—	60,66 ± 3,72 ^b	-2,21 ± 0,88 ^c	15,14 ± 2,82 ^b	15,32 ± 2,78 ^c	98,57 ± 3,93 ^a	2,11 ± 0,04 ^{bc}	1,79 ± 0,04 ^b	—
	K	52,42 ± 0,77 ^a	1,65 ± 0,27 ^b	—	24,19 ± 2,15 ^d	14,42 ± 1,91 ^b	4,83 ± 0,69 ^c	15,22 ± 1,95 ^c	18,56 ± 2,03 ^b	2,15 ± 0,01 ^b	1,93 ± 0,06 ^a	—
	A	54,96 ± 0,64 ^a	2,64 ± 0,29 ^a	—	77,31 ± 6,04 ^a	-5,38 ± 0,58 ^d	25,43 ± 2,81 ^a	25,99 ± 2,86 ^c	101,95 ± 0,61 ^a	2,03 ± 0,01 ^c	0,77 ± 0,05 ^d	—
3700 msnm	T	43,51 ± 1,98 ^b	1,95 ± 0,08 ^b	—	35,80 ± 3,86 ^c	19,31 ± 2,15 ^c	7,45 ± 2,29 ^c	20,76 ± 2,59 ^c	20,78 ± 5,08 ^a	2,31 ± 0,00 ^a	1,08 ± 0,03 ^c	—

Los valores se dan como media ± desviación estándar (n = 3). Diferentes letras minúsculas dentro de una columna indican diferencias significativas entre las variedades de papa (p ≤ 0.05). H: Huevo de Indio, K: Kitipsho, C: Azúcar Cantina y T: Tinkuy.

Tabla 2. Contenidos de antocianinas, fenólicos totales y capacidad antioxidante.

ZONA	Fresco o frito	Variedad	Antocianinas (mg de cianidina 3 glucósido/ 100 g bs)	Fenólicos totales (mg GAE/100g bs)	Capacidad Antioxidante según DPPH (μmol TE/100 g bs)	Actividad Antioxidante según ABTS (μmol TE/100 g bs)
				$r^2=0,9988$	$r^2=0,9961$	$r^2=0,9974$
ZONA 1: Cahuac 3780,8 msnm	Fresco	H	4,88 ± 2,39 ^c	90,47 ± 11,99 ^b	46,97 ± 6,86 ^c	179,47 ± 8,31 ^b
		K	51,15 ± 5,4 ^b	104,78 ± 9,67 ^b	64,77 ± 6,29 ^b	122,16 ± 7,60 ^c
		A	0,00 ± 0,00 ^c	43,23 ± 8,61 ^c	7,54 ± 1,55 ^d	83,56 ± 8,02 ^d
		T	146,37 ± 5,95 ^a	295,18 ± 8,97 ^a	113,11 ± 3,61 ^a	245,04 ± 6,30 ^a
	Frito	H	1,32 ± 0,35 ^c	167,11 ± 14,25 ^c	258,16 ± 11,28 ^b	350,73 ± 6,88 ^c
		K	158,56 ± 6,16 ^b	388,59 ± 8,81 ^b	248,44 ± 10,37 ^b	661,58 ± 13,21 ^b
		A	0,23 ± 0,24 ^c	79,63 ± 9,13 ^d	64,55 ± 9,19 ^c	164,45 ± 11,13 ^d
		T	280,48 ± 8,359 ^a	1131,16 ± 13,66 ^a	471,82 ± 3,74 ^a	1095,55 ± 4,62 ^a
ZONA 2: Hualimish 3700 msnm	Fresco	H	17,49 ± 1,29 ^c	258,32 ± 12,75 ^c	51,96 ± 6,61 ^c	77,23 ± 2,96 ^d
		K	104,00 ± 2,76 ^b	347,97 ± 13,05 ^b	95,32 ± 6,97 ^b	107,25 ± 3,40 ^c
		A	0,00 ± 0,00 ^d	118,19 ± 0,76 ^d	21,80 ± 5,69 ^d	187,50 ± 2,41 ^a
		T	321,46 ± 4,94 ^a	632,60 ± 12,82 ^a	150,15 ± 17,31 ^a	159,58 ± 4,86 ^b
	Frito	H	18,55 ± 4,01 ^c	280,64 ± 6,38 ^c	144,66 ± 3,12 ^c	361,69 ± 5,63 ^c
		K	185,96 ± 3,95 ^b	584,33 ± 14,97 ^b	463,65 ± 14,20 ^b	1057,54 ± 10,56 ^b
		A	0,39 ± 0,45 ^d	215,03 ± 14,99 ^d	155,16 ± 1,72 ^c	347,48 ± 5,53 ^c
		T	313,63 ± 0,60 ^a	961,77 ± 14,32 ^a	576,97 ± 30,97 ^a	1137,27 ± 4,82 ^a

Los valores se dan como media ± desviación estándar (n = 3). Diferentes letras minúsculas dentro de una columna indican diferencias significativas entre las variedades de papa (p ≤ 0.05). H: Huevo de Indio, K: Kitipsho, C: Azúcar Cantina y T: Tinkuy.

Los contenidos de fenólicos totales y capacidad antioxidante por DPPH y ABTS tuvieron diferencias estadísticas en $p \leq 0,05$ al ser sometidas a fritura, observándose mejor presencia de fenólicos totales y capacidad antioxidante en papas fritas. Al someter a regresión lineal: fenólicos totales con DPPH (coeficiente de correlación 0,8541), fenólicos totales con ABTS (coeficiente de correlación 0,8191), antocianinas con DPPH (coeficiente de correlación 0,7177) y antocianinas con ABTS (coeficiente de correlación 0,6559), se encontró $r^2 = 0,8727$; $0,8447$; $0,7205$ y $0,6679$ respectivamente lo cual permite afirmar que los contenidos de fenólicos totales y antocianinas de las variedades de las papas evaluadas incrementan la capacidad de atrapar radicales libres (2).

Los contenidos de fenólicos totales se encontraron entre $43,23 \pm 8,61$ a $632,60 \pm 12,82$ en papas crudas y de $79,63 \pm 9,13$ a $1131,16 \pm 13,16$ mg de AGE/100g bs en papas fritas, los valores fueron superiores a los reportados (3,22–24). Es decir, los fenólicos presentes en las variedades evaluadas, al ser sometidas a tratamiento térmico de fritura (180 °C), no provocó ningún cambio en el contenido de ácidos fenólicos excepto por una pequeña disminución de las antocianinas (25). Además, la cantidad de fenólicos totales y su estabilidad dependen de varios factores, como los procesos agrotécnicos, las condiciones climáticas, la madurez durante la cosecha y las manipulaciones posteriores a la cosecha, así como el genotipo, las condiciones de almacenamiento después de la cosecha y los métodos de procesamiento y

cocción. La tasa de retención en las cuatro variedades fluctuó entre 1,09 a 3,83 veces, valores ligeramente superiores a los genotipos evaluados; cuyo rango estuvo entre $161,6 \pm 14,2$ a $442,7 \pm 37,5$ para muestras crudas y en muestras cocidas de $245,2 \pm 7,6$ a $524,8 \pm 8,4$ mg ácido gálico/100 g bs. La tasa de retención luego del proceso de cocción fluctuó entre 1,11 a 1,72 veces (2,24).

La capacidad antioxidante mediante DPPH se encontró entre $7,54 \pm 1,55$ a $150,15 \pm 17,31$ (fresco) y entre $64,55 \pm 9,19$ a $576,97 \pm 30,97$ $\mu\text{mol TE}/100$ g bs (frito). La capacidad antioxidante mediante ABTS se halló entre $77,23 \pm 2,96$ a $245,04 \pm 6,30$ (fresco) y entre $164,45 \pm 11,13$ a $1137,27 \pm 4,82$ $\mu\text{mol TE}/100\text{g}$ bs (frito). El proceso de fritura incrementó la capacidad antioxidante con diferencias estadísticas ($p \leq 0,05$). Se encontró estudios de la actividad antioxidante por ABTS en papas de Colombia, en muestras crudas de $4408,3 \pm 300,8$ a $12542,8 \pm 113,2$; en muestras cocidas varió entre $6643,8 \pm 246,7$ a $14492,9 \pm 378,12$ TEAC- μmol de Trolox/100g bs, la tasa de retención luego del proceso de cocción osciló entre 1,08 a 1,76 veces, observando un aumento significativo de la actividad antioxidante luego del proceso de cocción (2).

En papas cultivadas en Cahuac y Huallmish, la variedad Tinkuy fue estadísticamente superior en capacidad antioxidante mediante DPPH y ABTS en papas crudas y fritas, con excepción de las muestras frescas evaluadas con ABTS. La variedad Kitipsho estaría en segundo lugar. Lo mencionado está sujeto al color rojo que presentaron estas variedades (2). La variedad de color amarilla (Azúcar cantina) presentó mayor capacidad antioxidante en fresco mediante el ABTS (26).

La antocianinas en fresco fluctuaban de $0,00 \pm 0,00$ a $321,46 \pm 4,94$ y en frito de $0,23 \pm 0,24$ a $313,63 \pm 0,60$ mg de cianidina 3 glucósido/ 100 g bs. Los valores se encuentran dentro de los reportado 1,7 a 1440 (mg/110 g) de antocianinas (27). En 27 genotipos de papas se encontraron de 0 a 0,801 contenido de antocianinas, expresados como malvidin-3-p-coumarylglycoside (g/kg en base fresca) (28), las papas frescas fueron evaluadas después de 2 a 3 semanas de la cosecha lo que podría explicar la ausencia (23). Entre de los elementos que afectan su estabilidad se encuentra la temperatura el almacenamiento (29), pH, luz, agua, enlaces glicosídicos e interacciones en la matriz alimenticia que ocurren durante el procesamiento (27). Las antocianinas estuvieron mayormente en Tinkuy, seguido de Kitipsho, Huevo de Indio y con ausencia en Azúcar Cantina en las muestras frescas cultivadas en Cahuac y Huallmish, lo interesante se reconoció presencia de antocianinas después de la fritura en Azúcar Cantina (27), las antocianinas disminuyen después del proceso de cocción con ebullición durante 20 a 25 minutos (29). Asimismo, después de la fritura, las antocianinas totales disminuyeron de 58,1 a 33,6 mg de cianidina-3-glucósido equivalente/100 g base seca desgrasada (27).

CONCLUSIONES

Según el contenido de materia seca y gravedad específica las variedades evaluadas tienen aptitud para fritura especialmente Huevo de Indio cultivada en Cahuac y Huallmish, azúcar Cantina y Tinkuy cultivadas en el caserío de Huallmish. El contenido de antocianinas, fenólicos totales, capacidad antioxidante por el método DPPH y ABTS se vieron incrementados por el proceso de fritura, en las dos zonas cultivadas en la región Huánuco para las cuatro variedades. La zona de cultivo influyó en los contenidos de azúcares reductores y ceniza para las cuatro variedades evaluadas. La variedad Tinkuy y Kitipsho son potenciales fuentes de componentes bioactivos y capacidad antioxidante.

AGRADECIMIENTO

A la asociación de productores Los pioneros de Huallmish, integrada por 9 damas y 14 hombres, de la comunidad campesina de Huallmish, distrito de Churubambaba, Provincia y región Huánuco. Por la disposición de trabajar de la mano brindando las parcelas para los cultivos de las papas nativas. Y a los productores de Cahuac por incluirse en la investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Navas PB, Ledezma JC, Martínez S. Características sensoriales de papas tipo bastón fritas en aceites condimentados. *Saber*. 2015; 27(2):286-92.
2. Cerón-Lasso M, Alzate-Arbeláez AF, Rojano BA, Ñutze-Lopez CE. Composición Fisicoquímica y Propiedades Antioxidantes de Genotipos Nativos de Papa Criolla (*Solanum tuberosum* Grupo Phureja). *Información tecnológica*. 2018; 29(3):205-16.
3. Silveira AC, Vilaró F, Kvapil MF, Rodríguez S del C, Zaccari F. Caracterización fisicoquímica y potencial para fritura de materiales genéticos de papa (*Solanum tuberosum*). *Rev Chapingo Ser hortic*. 2020; 26(2):143-57.
4. Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego - MIDAGRI [Internet]. [citado 14 de abril de 2021]. Disponible en: <https://www.gob.pe/midagri>
5. Rosero Alpala MG, Tapie WA, Rosero Alpala DA, Rosero Alpala MG, Tapie WA, Rosero Alpala DA. Diversidad fenotípica de papas nativas en las comunidades indígenas de la etnia de los Pastos (Nariño, Colombia): Agricultura ecológica para la seguridad alimentaria y el desarrollo rural. *Rev Per Biol*. 2020; 27(4):509-16.
6. Montes ON, Millar MI, Provoste LR, Martínez MN, Fernández ZD, Morales IG, et al. Absorción de aceite en alimentos fritos. *Rev Chil Nutr*. 2016; 43(1):87-91.
7. Horwitz W, Chemists A of OA. Official methods of analysis of AOAC International. Volume I, agricultural chemicals, contaminants, drugs / edited by William Horwitz. [Internet]. Gaithersburg (Maryland) : AOAC; 2010. [citado 10 de abril de 2021]. Disponible en: <https://repositorioinstitucional.ceu.es/handle/10637/3158>

8. International Potato Center. Procedures for standard evaluation trials of advanced potato clones: an international cooperators' guide. Lima, Peru: International Potato Center; 2007.
9. Hernández-Medina M, Torruco-Uco JG, Chel-Guerrero L, Betancur-Ancona D. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. *Food Sci Technol*. 2008; 28:718-26.
10. Rapisarda P, Fanella F, Maccarone E. Reliability of analytical methods for determining anthocyanins in blood orange juices. *J Agric Food Chem*. 2000; 48(6):2249-52.
11. Hirose Y, Fujita T, Ishii T, Ueno N. Antioxidative properties and flavonoid composition of *Chenopodium quinoa* seeds cultivated in Japan. *Food Chem*. 2010; 119(4):1300-6.
12. Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med*. 1999; 26(9):1231-7.
13. Vázquez-Carrillo MG, Santiago-Ramos D, Ybarra-Moncada MC, Rubio-Covarrubias OÁ, Cadena-Hinojosa MA. Variables fisicoquímicas y calidad de fritura de clones de papa desarrollados para los Valles Altos de México. *Agrociencia*. 2013; 47(1):47-59.
14. Benza JC. 1970. Métodos estadísticos para la investigación. Lima: Editorial Jurídica; 1970.
15. Alcon Callejas D, Bonifacio Flores A, Taboada Belmonte C. Caracterización morfológica de tubérculos de la papa amarga según el diálogo de saberes. *RIIARN*. 2019; 6(2):7-20.
16. Segurondo Loza R, Cortez Quisbert V. Determinación de la rancidez en aceites usados en el proceso de frituras en establecimientos de expendio de comida rápida. *Rev Cs Farm y Bioq*. 2020; 8(2):115-28.
17. Hernández PS, Rodríguez EMR, Romero CD. Cambios en el valor nutritivo de patatas durante distintos tratamientos culinarios changes in the nutritional value of potatoes during different culinary processes cambios no valor nutritivo de patacas durante distintos tratamientos culinarios. *Cienc Tecnol Aliment*. 2004; 4(4):257-61.
18. Loyola LN, Oyarce CE, Acuña CC. Evaluación del contenido de almidón en papas (*solanum tuberosum* cv. *desirée*), producidas en forma orgánica y convencional, en la provincia de curicó, región del maule. *Idesia (Arica)*. 2010; 28(2):41-52.
19. Juárez MD, Sammán N. El deterioro de los aceites durante la fritura. *Rev Esp Nutr Comunitaria*. 2007; 13(2):82-94.
20. Hasbún J, Esquivel P, Brenes A, Alfaro I. Propiedades físico-químicas y parámetros de calidad para uso industrial de cuatro variedades de papa. *Agronomía Costarricense*. 2009; 33(1):77-89.
21. Lachman J, Hamuz K. Red and purple coloured potatoes as a significant antioxidant source in human nutrition - A review. *Plant Soil Environ*. 2005; 51(11): 477-482.
22. Benavides-Guerrero R, Revelo-Cuarán YA, Arango-Bedoya O, Osorio-Mora O. Extracción asistida con ultrasonido de compuestos fenólicos de dos variedades de papas (*Solanum phureja*) nativas andinas y evaluación de su actividad antioxidante. *Información Tecnológica*. 2020; 31(5):43-50.
23. Barragan Condori M, Aro Aro JM. Determinacion del efecto de procesos de cocción en papas nativas pigmentadas (*Solanum tuberosum* spp. *andigena*) sobre sus compuestos bioactivos. *Rev Investig Altoandin*. 2017; 19(1):47-52.

24. Burgos G Amorós W Muñoa L Sosa P Cayhualla E Sánchez C Diaz C Bonierbal M. Total phenolic, total anthocyanin and phenolic acid concentrations and antioxidant activity of purple-fleshed potatoes as affected by boiling. *J Food Compost Anal.* 2013;30(1):6-12.
25. Akyol H, Riciputi Y, Capanoglu E, Caboni MF, Verardo V. Phenolic Compounds in the Potato and Its Byproducts: An Overview. *Int J Mol Sci.* 2016; 17(6):835. doi: 10.3390/ijms17060835.
26. García-Torres SM, Chire-Fajardo GC, Repo-Carrasco R, Ureña-Peralta MO. Efecto de la fritura sobre los componentes bioactivos de la papa nativa (*Solanum tuberosum* sp.) Puka Ambrosio. *Rev Chil Nut.* 2022; 49(1):7-16.
27. Jansen G, Flamme W. Coloured potatoes (*Solanum Tuberosum* L.) – Anthocyanin Content and Tuber Quality. *Genet Resour Crop Evol.* 2006; 53(7):1321-31.
28. Rojano B, Cristina Zapata I, Cortes FB. Estabilidad de antocianinas y valores de capacidad de absorbanza de radicales oxígeno (ORAC) de extractos acuosos de corozo (*Bactris guineensis*). *Rev Cubana Plant Med.* 2012; 17(3):244-55.
29. Garzón GA. Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos: revisión. *Acta Biol Colomb.* 2008; 13 (3), 27-36.

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE BIOPELÍCULAS A PARTIR DE MEZCLAS DE ALMIDÓN DE MAÍZ - PAPA, SORBITOL Y ACEITE ESENCIAL DE ORÉGANO (*Origanum vulgare*)

Alexandra León Moncada^a, Noemi Bravo Aranibar^b, Silvia Pandia Estrada^c, Miguel Aleman Polo^c, Renzo Romero Santivañez^d

RESUMEN

En el presente trabajo se elaboraron biopelículas mediante el método de casting utilizando diseño factorial multinivel 2x2x3, siendo los factores: concentración de sorbitol (60% y 80%), temperatura de proceso (85°C y 95°C) y proporciones de almidón de papa (P) y almidón de maíz (M): 0%M:100%P, 25%M:75%P y 50%M:50%P, para la determinación de la mejor formulación en base a sus propiedades mecánicas: resistencia a la tracción (RT, N/mm²) y elongación (E, %). Los resultados se aceptaron con un nivel de 95% de confianza ($p < 0.05$) y mediante comparación de medias LSD. El tratamiento seleccionado fue obtenido empleando sorbitol al 60%, temperatura de proceso al 95°C y proporción de mezcla al 50%P:50%M, obteniéndose 6,23 N/mm² de RT y 14,67 % de elongación. Esta formulación se empleó como base polimérica para la segunda etapa, donde se adicionó 0, 1 y 2,5 % de aceite esencial de orégano (AEO) utilizando un diseño factor categórico individual, en el que se determinó la influencia del AEO sobre la actividad antimicrobiana. Se seleccionó la biopelícula con 1% de AEO, con un nivel de 95 % de confianza ($p < 0,05$), la cual mostró un valor de RT de 4,03 N/mm², 30,21 % de E y actividad antimicrobiana frente a *Staphylococcus aureus*, seguido de *Bacillus cereus*. Todos los resultados fueron evaluados mediante análisis de varianza (ANOVA) y aceptados con un nivel de 95 % de confianza ($p < 0,05$).

Palabras clave: Biopelículas, sorbitol, aceite esencial, diseño factorial.

^a Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela S/N, Lima, Perú, 12070250@unmsm.edu.pe

^b Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela S/N, Lima, Perú

^c Dirección de Investigación, Desarrollo, Innovación y Transferencia Tecnológica, Instituto Tecnológico de la Producción - ITP, Callao. Perú.

^d Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica, Lima. Perú.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF BIOFILMS FROM MIXTURES OF CORN - POTATO STARCH, SORBITOL AND OREGANO ESSENTIAL OIL (*Origanum vulgare*)

ABSTRACT

In the present work, biofilms were elaborated by means of the casting method using a 2x2x3 multilevel factorial design with a replica, being the factors: sorbitol concentration (60% and 80%), process temperature (85°C and 95°C) and proportions of potato starch (P) and corn starch (M): 0%M:100%P, 25%M:75%P and 50%M:50%P, for the determination of the best formulation based on their mechanical properties: tensile strength (RT, MPa) and elongation (E, %). The results were accepted with a 95% confidence level ($p < 0.05$) and by comparison of LSD means. The selected treatment was obtained using sorbitol at 60%, process temperature at 95°C and mixing ratio at 50%P:50%M, obtaining 6,23 N/mm² of RT and 14,67% of elongation. This formulation was used as a polymeric base for the second stage, where 0, 1 and 2,5% of oregano essential oil (AEO) was added using an individual categorical factor design, in which the influence of AEO on antimicrobial activity was determined. The biofilm with 1% AEO was selected, with a 95% confidence level ($p < 0,05$), which showed an N/mm² value of 4,03 MPa, 30,21% E, and antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus*, followed by *Bacillus cereus*. All results were evaluated by analysis of variance (ANOVA) and accepted at a 95% confidence level ($p < 0,05$).

Key words: Biofilms, sorbitol, essential oil, factorial design.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, la producción de plásticos en el 2017 alcanzó los 348 millones de toneladas, volumen superior en 3,8% respecto a lo registrado en el 2016. Conforme a los datos publicados por la Sociedad Nacional de Industrias, en un reporte sectorial del 2019, Perú ha aumentado en 4,5% la producción de plásticos, siendo únicamente superado por Colombia en un 0,3%, en base a los países que conforman la Alianza del Pacífico²⁰. En el Perú, se utiliza al año aproximadamente 30 kg de plástico por ciudadano, en promedio; siendo el volumen total anual cerca de 3 mil millones de bolsas plásticas mientras que a nivel de Lima Metropolitana y Callao se generan 886 toneladas de residuos plásticos al día, lo que representa el 46% a nivel nacional¹⁵. Debido a esta problemática, una de las herramientas es concentrar mayor inversión en innovación para la generación de productos de plásticos que sean más sostenibles, en tal sentido, se contempla como estrategia, el uso de bioplásticos como biopelículas generalmente desarrolladas con carbohidratos, proteínas, grasas y otros biopolímeros, representando una de las alternativas más prometedoras en comparación a los polímeros sintéticos como materiales de embalaje, contribuyendo así al impulso para reducir el consumo los plásticos comunes¹⁷.

La producción de bioplásticos inteligentes ha recibido mucha atención por parte de la comunidad científica, ya que, estos materiales informan a los consumidores sobre el estado de los alimentos perecederos, advierten sobre la presencia de contaminantes, y/o alimentos adulterados. Esta sería una forma de reducir la gran cantidad de alimentos que los consumidores descartan y que podrían alimentar a todos las personas que actualmente padecen hambre en el mundo¹¹. Dentro de las alternativas para la producción de bioplásticos, el almidón es una materia prima base para el desarrollo de productos comestibles siendo la producción de biopelículas un área bastante explorada debido a su amplia disponibilidad, bajo costo, no toxicidad, renovabilidad, biodegradabilidad y capacidad para ser procesadas por equipos actualmente disponibles en las industrias de polímeros y alimentos²⁴. Sin embargo, las biopelículas basadas en almidón poseen dos inconvenientes principales: la hidrofiliya y la fragilidad que aún deben superarse, antes de ser aplicadas ampliamente como materiales de envasado de alimentos²². Por tal motivo, se proponen alternativas para mejorar las propiedades de las películas de almidón como, por ejemplo: la modificación del almidón nativo, el uso de diferentes plastificantes, mezcla de almidón con otros polímeros naturales o sintéticos, el uso de aditivos alimentarios y la adición de nano rellenos naturales o modificados.

Tal como se menciona, la formulación de biopolímeros con almidón, plastificantes y aceites esenciales ha continuado el desarrollo de investigaciones con el fin de mejorar las propiedades de las biopelículas de almidón. Estas mezclas, según las características de sus constituyentes, pueden ofrecer cualidades mejoradas en sus propiedades de barrera como la permeabilidad al vapor de agua, propiedades mecánicas y de color¹. Sin embargo, para ser comercializados son necesarios más estudios enfocados en la producción de envases y embalajes alimentarios-biodegradables y seguros, eliminando las barreras que limitan su uso y aplicación.

La justificación del presente estudio radica en la sustitución de plásticos derivados de petróleo, una opción distinta a lo convencional que viene dada por el desarrollo de biopelículas utilizando almidón de maíz y de papa, considerados como dos de los polisacáridos más comerciales, comúnmente encontrados en diferentes fuentes vegetales y también por sus óptimas propiedades para formar biopelículas; así como el uso de sorbitol como plastificante natural que modifica las propiedades mecánicas para obtener películas con mayor flexibilidad y menos quebradizas y aceite esencial de orégano para inhibir el crecimiento bacteriano de *Staphylococcus aureus* y *Bacillus cereus*.

PARTE EXPERIMENTAL

1.1. Elaboración de las biopelículas

La elaboración de biopelículas se realizó mediante el método de casting o moldeo, se prepararon concentraciones de 4% p/p de almidón, considerando las proporciones 0M:100P, 25M:75P, 50M:50P, siendo "M" de almidón de maíz y "P" de almidón de papa, respectivamente. La mezcla de almidones se disolvió en una fracción de agua fría, y luego se trasvasó a un matraz que contenía la fracción restante de agua caliente. La solución formadora de biopelícula

(SFB) se llevó a agitación constante en el agitador magnético (C-MAG, IKA, USA), según la temperatura de proceso (85°C, 95°C) a una velocidad de 600 RPM, manteniendo constante la temperatura de gelatinización durante 1 h, posteriormente se adicionó el plastificante sorbitol al 60% y 80% del peso total del almidón (p/p de almidón) y se mantuvo bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación durante 30 min más. Luego, la SFB fue sonicada por 10 min a 40 °C. Por otro lado, se preparó una solución de gelatina comercial al 2% p/v a 40 °C. La nueva mezcla se conformó de SFB y gelatina en una proporción de 95:5. Se adicionó 0%, 1% y 2,5% de AEO y se homogenizó a 13500 RPM por 1 min y a 20500 RPM por 3 min, terminada la homogenización, la SFB se colocó nuevamente en el sonicador durante 10 minutos a 40° C para eliminar las burbujas.

1.2. Extracción del aceite esencial de orégano

Se utilizó 5 kg de hojas secas de orégano (*Origanum vulgare*), seleccionando hojas sin magulladuras, manchas oscuras, decoloradas y presencia de impurezas. La extracción del aceite se realizó con incorporación de agua en una relación agua: materia prima de 1: 6 mediante la técnica de hidrodestilación por un período de 2 horas por cada batch. El proceso de extracción se inició cuando el vapor producido por la ebullición del agua, entró en contacto con las hojas de orégano, arrastrando el aceite esencial hacia el condensador, mediante intercambio de calor, produciendo el denominado hidrolato (mezcla de vapor condensado y aceite esencial). Para la separación de aceite esencial del hidrolato, se utilizó el método de decantación. El aceite esencial orégano (*Origanum vulgare*) fue envasado en recipientes de vidrio de color ámbar y almacenado en refrigeración a 4 °C.

1.3. Metodología experimental

Se utilizó un diseño factorial multinivel 2x2x3 conformado por 2 concentraciones de sorbitol, 2 temperaturas de proceso y 3 proporciones de almidón de maíz y papa. Se consideró conveniente codificar los niveles de las proporciones de almidón de maíz y de papa con valores de 0, 25 y 50 correspondientes a las proporciones de almidón de maíz en la mezcla. La selección de los niveles en cada factor se decidió en base a la literatura científica y con experimentos preliminares. La resistencia a la tracción-RT y elongación-E fueron las variables respuesta.

El diseño factorial 2x2x3 consistió de 12 tratamientos con 1 réplica, obteniendo aleatoriamente 24 corridas experimentales como se muestra en la Tabla 1. Todos los análisis estadísticos se realizaron utilizando el programa Statgraphics 18. Se utilizó el análisis de varianza para verificar la significancia de las variables en estudio. Las variables independientes con valor de probabilidad p del estadístico F ($\text{prob} > F$) menores al nivel de significancia ($\alpha = 0,05$) fueron consideradas dentro de los efectos significativos. La diferencia mínima significativa (LSD) fue usada con el 95% del nivel de confianza.

Tabla 1. Diseño factorial multinivel 2x2x3 utilizado en la elaboración de biopelículas a base de una mezcla de almidón de maíz - papa y sorbitol

Experimento	Factores			Variables Respuesta	
	A1: Sorbitol (%)	B1: Temperatura de proceso (°C)	C1: Proporción de almidón (%)	Resistencia a la Tracción (N/mm ²)	Elongación (%)
1	60	85	50	5,32	23,91
2	80	95	0	2,24	29,17
3	60	85	0	3,99	25,84
4	60	95	0	4,83	21,05
5	60	95	50	6,23	14,67
6	60	95	25	7,03	23,03
7	80	85	25	4,51	37,14
8	80	85	0	2,05	33,74
9	60	85	25	5,84	27,30
10	80	85	50	4,70	34,68
11	80	95	50	4,62	28,62
12	80	95	25	3,84	28,75

Después de la determinación del mejor tratamiento en la etapa anterior, que consistió en que p-value es menor que 0,05 en los análisis de varianza, generando diferencias significativas entre las medias de las propiedades mecánicas de los tratamientos analizados con un nivel de confianza del 95%. En base a estos resultados y esperando obtener las condiciones adecuadas de elaboración de biopelículas, se decide seleccionar el tratamiento 5, por ser uno de los tratamientos con alta resistencia a la tracción y el mínimo valor en elongación.

Se determinó el porcentaje de AEO que presentó el mayor valor de actividad antimicrobiana, para lo cual se evaluaron 2 concentraciones de AEO (-1,0% y 2,5%), además del tratamiento control en la formulación definida.

1.4 Caracterización de las biopelículas con aceite esencial de orégano

1.4.1 Espesor

La medición del espesor se determinó con un micrómetro digital. El resultado se obtiene partir del promedio de 8 medidas realizadas a una sección de biopelícula de 2 cm de ancho x 10 cm de largo.

1.4.2 Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción se evaluó de acuerdo a la norma D882-02-ASTM del año 2002, con algunas modificaciones, utilizando el equipo analizador de textura (CT3, Brookfield, USA) a una humedad relativa constante de 50% ± 5%. Inicialmente las biopelículas fueron

cortadas en tiras de 2 cm de ancho x 10 cm de largo. Las condiciones de ensayo fueron las siguientes: Valor meta: 50 mm, carga de activación: 15 g, velocidad de prueba: 1 mm (seg) El resultado final se obtuvo a partir del promedio de 8 medidas. Los valores de pico carga obtenidos fueron remplazados en la siguiente ecuación:

$$\text{Resistencia a la tracción } \left(\frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right) = \frac{\text{Fuerza (N)}}{\text{Área (mm}^2\text{)}}$$

$$\text{Fuerza (N)} = \text{Masa} \times 9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$$

$$\text{Masa (kg)} = \text{Pico Carga} \times 10^{-3}$$

$$\text{Área (mm}^2\text{)} = \text{Espesor} \times \text{Ancho de la muestra}$$

1.4.3. Elongación

La elongación de las biopelículas se determinó mediante la norma D882-02- ASTM del año 2002 con algunas modificaciones, utilizando el equipo analizador de textura (CT3, Brookfield, USA) de acuerdo al ítem 1.4.2. El resultado se obtuvo a partir del promedio de 8 medidas. Los valores obtenidos de deformación según pico fuerza fueron remplazados en la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de Elongación (\%)} = \frac{\text{Deformación según Pico Fuerza}}{\text{Largo de la muestra}} \times 100$$

1.4.4. Actividad antimicrobiana

Se utilizó la técnica de difusión en agar²¹ con algunas modificaciones, se emplearon los cultivos bacterianos de *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, *Bacillus cereus* y *Salmonella spp.* Las bacterias se activaron en una solución salina NaCl al 0,85 %, estas se agitaron hasta disolver el inóculo. La turbidez de los tubos con las cepas bacterianas fue comparada con el patrón Mc. Farland 0,5 (mantener en refrigeración a 4 °C). Se inoculó 100 µl de cada solución bacteriana en placas Petri con agar Mueller Hilton, mediante la técnica de difusión en agar para evaluar el efecto de la actividad antimicrobiana de las biopelículas ante las cepas bacterianas. Se obtuvieron discos de 15 mm de diámetro para las biopelículas del tratamiento control y para las biopelículas con 1% y 2,5% de AEO y se ubicaron en el centro de una placa Petri. Las placas se mantuvieron en refrigeración durante 3 h permitiendo que el aceite esencial se difunda en el medio de cultivo y después se incubaron a 35°C por 24 h. Posteriormente, se evaluó la formación del halo de inhibición alrededor de la biopelícula sobre la placa Petri.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.1. Propiedades físicas

Las biopelículas obtenidas mostraron una apariencia y espesor deseables, tal como se muestra en la figura 1. Estas biopelículas resultaron ser fácilmente desprendidas de la superficie de fundición y fueron visualmente homogéneas sin separación de fases, grietas o burbujas, también se observó que la transparencia de la biopelícula disminuye a medida que se incrementó la proporción de almidón de maíz.

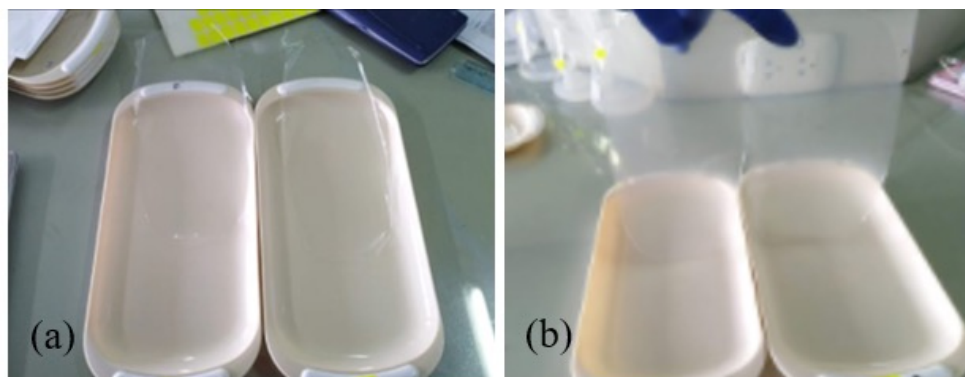


Fig. 1. Biopelículas con almidón de maíz al 25 % (a) y al 50 % (b).

Sin embargo, la superficie de las biopelículas con AEO presentaron una reducción de la homogeneidad con presencia de poros más pronunciados en la superficie (Figura 2). La hidrofobicidad del aceite y su diferencia de densidad con la solución acuosa de almidón puede afectar la estabilidad de la solución filmogénica y consecuentemente formar estructuras heterogéneas debido a la separación de fases y presencia de poros¹². Los tratamientos presentaron una diferencia significativa ($P < 0,05$). Para las biopelículas con 1% de AEO, se observó un menor espesor con promedio 0,07 mm, a comparación de las biopelículas control con un espesor de 0,11 mm. Este resultado indicó que las aglomeraciones de pequeñas partículas de aceite esencial en la película no tuvieron un efecto pronunciado sobre el espesor, algunas de las causas podrían ser la eficaz homogenización de la emulsión, la volatilización del aceite esencial durante la elaboración y secado, etc. Este resultado no se relaciona con lo reportado por otras películas con aceite esencial, donde el espesor no tuvo un efecto pronunciado al aumento²¹. De igual forma, contradice que la incorporación de aceite esencial de naranja aumentó el espesor de las películas atribuyendo este comportamiento a la red de microgotas de aceite esencial en la matriz polimérica, plegando la compacidad de la estructura de la matriz de almidón².

1.2. Propiedades mecánicas

Las medidas de RT se encontraron dentro de un rango de 2,06 MPa – 7,04 MPa, mientras que los de elongación oscilaron entre 14,67 % hasta 37,14 %. la relación de resistencia a la tracción vs. sorbitol es indirectamente proporcional en los niveles de 60% y 80%. Los resultados del presente estudio se encuentran dentro de los valores reportados por investigaciones similares, para biopelículas de almidón de camote formuladas con 2 plastificantes, glicerol y sorbitol, con un rango de respuesta de 1,76 a 9,78 MPa y 4,95 a 9,37 MPa respectivamente, observando que a medida que aumenta el plastificante, la respuesta disminuye independientemente del tipo de plastificante añadido (glicerol o sorbitol)³.

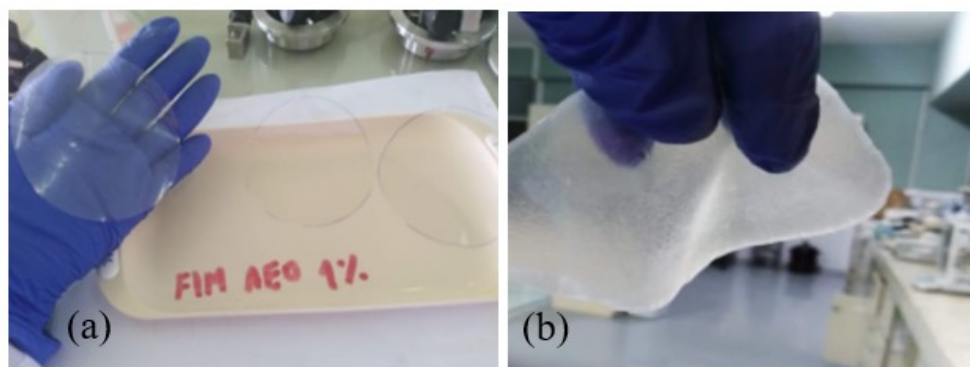


Fig. 2. Biopelículas con 1% de aceite esencial de orégano (a) y con 2,5% de AEO (b).

Para películas de almidón de maíz se muestra la misma relación¹³, este comportamiento está relacionado con las modificaciones estructurales de la red de almidón cuando se incorporan las diferentes cantidades del aditivo, ya que se mezclan e intercalan entre las cadenas del polímero, interrumpiendo los enlaces de hidrógeno y separando las cadenas poliméricas provocando así el aumento de la flexibilidad, en pocas palabras la matriz de la película se vuelve menos resistente a medida que el porcentaje del plastificante incrementa¹³. La temperatura de proceso en los niveles de 85°C y 95°C influye ligeramente sobre la resistencia a la tracción, esta dependencia se utiliza para la conversión de los gránulos de almidón en películas. Este efecto se genera por los cambios impulsados por la temperatura alterando la región cristalina²². Para las proporciones de almidón de maíz y papa se observa que la resistencia a la tracción, aumenta a medida que se incrementa la proporción de almidón de maíz, este comportamiento se asemeja a lo reportado en almidones de yuca y maíz, donde existe un efecto sinérgico por parte de las mezclas binarias⁵. Las películas de almidón de maíz obtuvieron una resistencia mínima a la tracción de 2,21 MPa mientras que las películas de almidón de papa mostraron una resistencia a la tracción más alta de 3,16 MPa⁸, lo que puede deberse a su menor contenido de amilosa (21%) que el almidón de maíz (28%), así mismo encontraron que las propiedades de tracción de las películas de almidón mixto (maíz y papa) fueron de 3,14 MPa, lo que difiere con los valores reportados en el presente estudio. Por otra parte, las películas con mayores cantidades de amilosa normalmente

poseen mejores características de formación de película que incluyen resistencia mecánica y alargamiento¹². La alta disminución de la resistencia a la tracción está asociada con la estructura química de los plastificantes¹⁸, el glicerol (92 g/mol) tiene menor masa molecular a comparación del sorbitol (180 g/mol), lo que permite inducir más fácilmente la creación de espacios intermoleculares entre cadenas de polímero disminuyendo el número de enlaces de hidrógeno unidos a las cadenas de almidón. la elongación aumenta a mayor porcentaje de plastificante y disminuye conforme incrementa la temperatura de proceso. Los resultados del presente estudio superan lo reportado en almidón de camote³ 1,84 a 9,00% en películas con sorbitol, sin embargo, de igual forma afirman que el plastificante logró el efecto de bloqueo al interferir con la interacción intermolecular aumentando el volumen libre en la matriz polimérica. Este aumento de respuesta también se debe a la mayor ocupación del espacio a través de los enlaces de hidrógeno del plastificante, lo que probablemente interrumpe la estructura del polímero y se convierte en una estructura con mayor movilidad. La resistencia a la tracción es mayor para las biopelículas con 60% de sorbitol en la matriz polimérica a una temperatura de 95°C. Por otro lado, se observa que las biopelículas elaboradas con una mezcla de 50% almidón de maíz y 50% almidón de papa, presentan mayores resistencias a la tracción, específicamente en el menor nivel de plastificante, por lo que se comprueba que las propiedades de biopelículas a menudo se relacionan con las interacciones que dependen de la concentración de los componentes²². La resistencia a la tracción para biopelículas al 1% de AEO muestra menores valores de RT, con promedio de 4,03 MPa, a comparación de las biopelículas control con un valor de 6,14 MPa, esta variación se debe a la incorporación del aceite esencial de orégano en la matriz polimérica. Así mismo, las biopelículas al 1% de AEO muestran mayores valores de E, con promedio de 30,21 %, a diferencia de las biopelículas control con un valor de 14,68 %, esta oscilación se debe a que el aceite esencial actúa como un plastificante aumentando la flexibilidad de la biopelícula. Liu et al. (2018) reportó que películas con 0% de AEO mostraron valores más altos de RT y valores más bajos de E, a comparación de muestras con 1, 3 y 5% de AEO, debido a que la presencia de gotitas de aceite en películas a base de biopolímeros conlleva a la separación de fases, este hecho es resultado de la dificultad para formar especies lipofílicas en una matriz cohesiva. Se reporta el mismo comportamiento en biopelículas control de almidón de yuca y con aceite esencial de canela²², concluyendo que la introducción de aceite esencial reduce la interacción molecular entre cadenas poliméricas dando como resultado: materiales con menor resistencia a la tracción. Las reacciones de los aceites esenciales se producen por la influencia del tipo y concentración de aceite esencial¹, por la naturaleza de la matriz del polímero, por las interrelaciones específicas entre sus compuestos, por el método de homogenización, el cual establece el área efectiva de interacción entre elementos de la matriz polímero-aceite. La alta fragilidad de la matriz se debe al enorme número de discontinuidades en una estructura heterogénea, produciéndose biopelículas con gran cantidad de fase dispersa, este comportamiento se presenta con la incorporación excesiva de aceites esenciales y algunos compuestos no poliméricos inmiscibles con la matriz. A pesar de ello, a niveles y métodos de incorporación adecuados de aceite esencial se pueden reforzar las biopelículas mediante interrelaciones específicas entre sus compuestos.

1.3. Actividad antimicrobiana

El AEO demostró un efecto inhibitorio sobre los microorganismos testeados: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Proteus vulgaris* y *Bacillus cereus*. El AEO no inhibió el crecimiento del microorganismo probado *Salmonella spp.* Las zonas inhibitorias de AEO eran más grandes en este orden *Bacillus cereus*, seguido de *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* y por último *Proteus vulgaris*, tal como se muestra en la figura 3. Se observó que las biopelículas con AEO al 1% y 2,5% de AEO inhibieron a *Staphylococcus aureus* y *Bacillus cereus*. No se observó actividad antimicrobiana de las biopelículas para las cepas bacterianas de *Escherichia coli* y *Proteus vulgaris* en las concentraciones de 1 y 2,5% de AEO. Para el caso de *Salmonella spp.* se observó un efecto inhibitorio a una concentración de 2,5 % de AEO en la biopelícula. Se evaluó la actividad antimicrobiana de las biopelículas contra cinco bacterias seleccionadas, *Escherichia coli* (gram -), *Staphylococcus aureus* (gram +), *Proteus vulgaris* (gram -), *Bacillus cereus* (gram +) y *Salmonella spp.* (gram -). La película de control (sin AEO) no mostró algún efecto antimicrobiano contra los 5 microorganismos estudiados. Las biopelículas sin AEO no mostraron actividad antibacteriana contra *E. coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Lactobacillus acidophilus* y *Listeria innocua*^{10,21}. En los resultados del presente estudio se observaron áreas de inhibición ($P < 0,05$) contra las dos cepas microbianas *Staphylococcus aureus* (gram +) y *Bacillus cereus* (gram +) en las biopelículas formuladas con 1% y 2,5% de AEO. También se observa que conforme incrementa la concentración de AEO aumenta el área de inhibición contra *Staphylococcus aureus* y *Bacillus cereus*, de 7,72 mm hasta 8,93 mm y de 5,50 mm hasta 7,09 mm respectivamente, estos valores fueron menores a los reportados en biopelículas de matriz polisacárido - proteína y AEO contra *Staphylococcus aureus*¹⁴. Las emulsiones con mayor concentración de AEO se inmovilizaron en la matriz de la biopelícula¹⁴. Por otro lado, la falta de actividad antimicrobiana contra las demás cepas bacterianas se explica mediante la volatilización del AEO durante la fabricación de biopelículas. Así mismo, las biopelículas al 2,5% se muestran visualmente incompatibles a utilizar, debido a los agujeros pronunciados, falta de homogeneidad, desagradable olor y al color oscuro observado en la superficie de la biopelícula. Las películas incorporadas con 0,8% AEO mostraron cierto efecto inhibitorio contra *S. aureus*, *L. monocytogenes* y *S. enteritidis*¹⁰, mientras que la leve inhibición se encontró para *E. coli*. La concentración mínima de AEO a la que las películas comienzan a exhibir actividad antibacteriana es con la incorporación del 1% AEO⁴, valor acorde al presente estudio. El efecto antibacteriano del AEO se ha atribuido principalmente a fracción terpenoide del orégano compuesta por carvacrol, timol y p-cimeno⁷. Se expresó que carvacrol forma canales a través de la membrana bacteriana separando las cadenas de ácidos grasos de los fosfolípidos, permitiendo que los iones abandonen el citoplasma⁶.

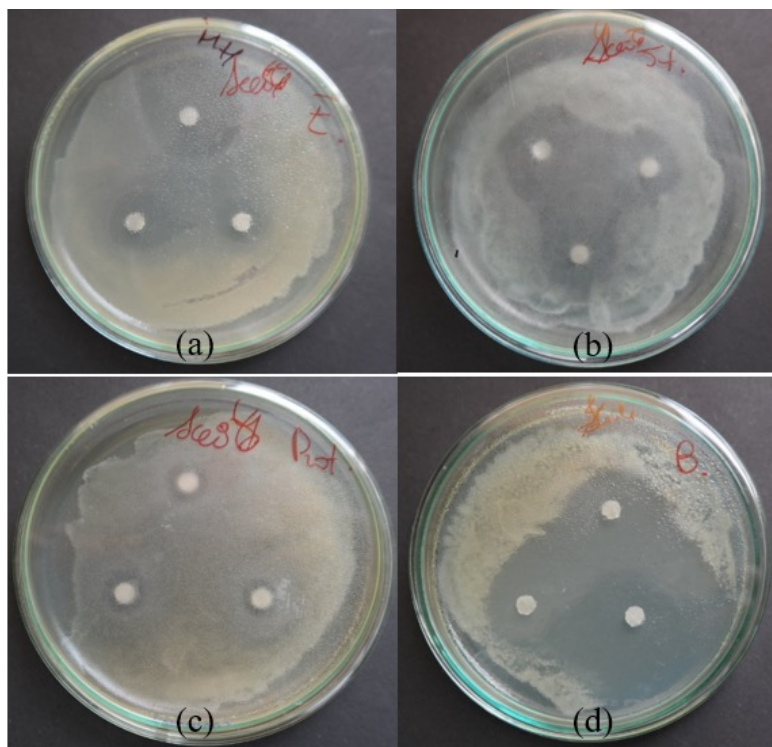


Fig. 3. Actividad antimicrobiana del AEO frente a *Escherichia coli* (a), *Staphylococcus aureus* (b), *Proteus vulgaris* (c), *Bacillus cereus* (d)

Se pudo observar que *S. aureus* fue la bacteria más sensible en películas que contienen AEO, mientras que *E. coli* fue una de las más resistente. Esta diferencia de sensibilidad entre los microorganismos está de acuerdo con los datos reportados previamente para películas con AEO⁴. Las películas que contienen aceite esencial de orégano fueron más eficaces contra *S. aureus* que otros grampositivos y bacterias gramnegativas probadas¹⁹. Las películas biodegradables producidas con AEO mostraron zonas de inhibición más grandes para cepas bacterianas gram-positivas como *S. aureus* y *L. monocytogenes* y pequeñas zonas de inhibición para bacterias gramnegativas (*S. enteritidis* y *E. coli*)⁴. Se observaron que *B. cereus* grampositivo era más altamente inhibido por el AEO en comparación con *E. coli* gram-negativo⁹. En general, los aceites esenciales son algo más eficaces contra bacterias grampositivas que gramnegativas. Este comportamiento debido a la presencia de una membrana externa ubicada alrededor de la pared celular en bacterias gramnegativas⁶, limitando la difusión de sustancias hidrófobas mediante su recubrimiento de lipopolisacáridos. La actividad antimicrobiana del AEO ante a algunos microorganismos y contra otros no, puede deberse a una pérdida parcial de compuestos volátiles durante la fabricación de películas⁴,

razón posible por la que se podría explicar este resultado. Sin embargo, para *S. aureus* y *B. cereus*, estos resultados demuestran que el AEO puede inmovilizarse en la matriz de almidón y, en consecuencia, impedir el desarrollo de microorganismos. Tal como se reportó anteriormente, la actividad antimicrobiana de la biopelícula al 1% de almidón se presenta frente a *Staphylococcus aureus* y *Bacillus cereus*, siendo más efectiva frente a *S. aureus*, tal como se muestra en la figura 4.

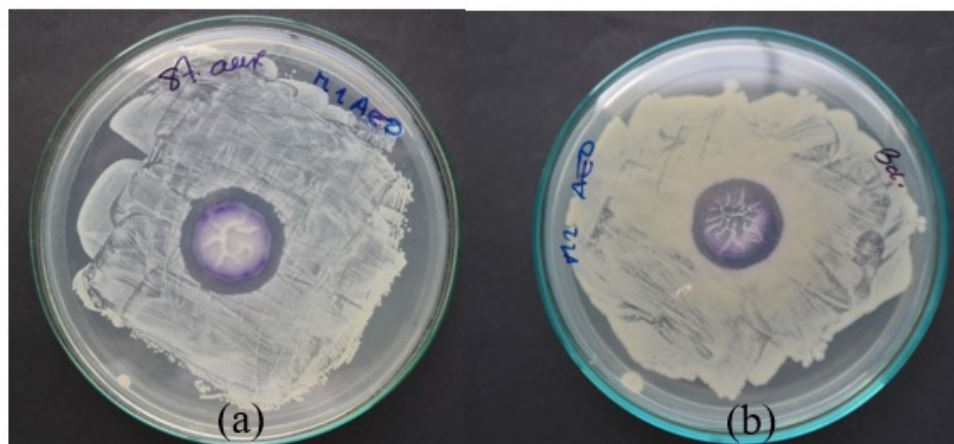


Fig. 4. Actividad antimicrobiana de la biopelícula al 1% de AEO frente a *Staphylococcus aureus* (a) y *Bacillus cereus* (b)

CONCLUSIONES

La mejor formulación de la biopelícula fue 60% de sorbitol, 95°C temperatura de proceso y 50% almidón de maíz: 50% almidón de papa, cuyo valor de resistencia a la tracción es 6,23 N/mm² y de elongación 14,67 %.

Las biopelículas al 2,5 % de aceite esencial de orégano (*Origanum vulgare*) presentaron mayor inhibición de la cepa *Staphylococcus aureus* y *Bacillus cereus* frente a las de 1% de AEO, sin embargo, la biopelícula al 1% presentó mejor apariencia física.

Las biopelículas al 1% de AEO presentaron espesor de 0,07 mm y propiedades mecánicas de 4,03 MPa en resistencia a la tracción y 30,21 % de elongación.

AGRADECIMIENTO

A la Dirección de Investigación, Desarrollo, Innovación y Transferencia Tecnológica del Instituto Tecnológico de la Producción (ITP). Así mismo, se agradece a la Blga. Roxana Cespedes y al Téc. Químico Luis Quispe del ITP.

Al Departamento de Química Orgánica de la facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. De igual forma, se agradece al Dr. Julio Cesar Santiago y a la Quím. Marlene Velásquez de la UNMSM.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Acosta Dávila S. Propiedades de films de Almidón de Yuca y Gelatina. Incorporación de aceites esenciales con efecto antifúngico [tesis doctoral]. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia; 2014.
2. do Evangelho JA, da Silva Dannenberg G, Biduski B, El Halal SLM, Kringel DH, Gularte MA, et al. Antibacterial activity, optical, mechanical, and barrier properties of corn starch films containing orange essential oil. *Carbohydr Polym.* 2019 Oct 15;222:114981. doi: 10.1016/j.carbpol.2019.114981.
3. Ballesteros-Martinez L, Pérez-Cervera C, Andrade-Pizarro R. Effect of glycerol and sorbitol concentrations on mechanical, optical, and barrier properties of sweet potato starch film. *NFS Journal.* 2020; 20: 1-9.
4. Benavides S, Villalobos Carbajal R, Reyes JE. Physical, mechanical and antibacterial properties of alginate film: effect of the crosslinking degree and oregano essential oil concentration. *J Food Eng.* 2012; 110: 232–239.
5. Caamal Herrera IO, Pereira Pacheco FE, Madera Santana TJ. Caracterización óptica y mecánica de películas comestibles a base de mezclas binarias de almidones de *Phaseolus lunatus* L, *Manihot esculenta* Crantz y *Zea mays* L. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha.* 2011; 12(1):101-109.
6. Chouhan S, Sharma K, Guleria S. Antimicrobial Activity of Some Essential Oils- Present Status and Future Perspectives. *Medicines (Basel).* 2017;4(3):58. doi: 10.3390/medicines4030058.
7. Corrales M, Fernández A, Han JH. Chapter 7 - Antimicrobial Packaging Systems. En: Han JH, editor. *Innovations in Food Packaging (Second Edition)*. San Diego: Academic Press; 2014. p. 133-70.
8. Datta D, Halder G. Effect of media on degradability, physico-mechanical and optical properties of synthesized polyolefinic and PLA film in comparison with casted potato/corn starch biofilm. *Process Saf Environ Prot.* 2019; 124: 39–62.
9. Debiagi F, Kobayashi R, Nakazato G, Panagio L y Mali S. Biodegradable active packaging based on cassava bagasse: polyvinyl alcohol and essential oils. *Ind. Crops Prod.* 2014; 52: 664–670.
10. Fakhreddin Hosseini S, Rezaei M, Zandi M y Farahmandghavi F. Bio-based composite edible films containing *Origanum Vulgare* L. essential oil. *Ind Crops Prod.* 2015; 67: 403 - 413.
11. FAO. Soluciones apropiadas para el envasado de alimentos en los países en desarrollo. Lima: FAO; 2014.
12. Guo K, Liu T, Xu A, Zhang L, Bian X, Wei C. Structural and functional properties of starches from root tubers of white, yellow, and purple sweet potatoes. *Food Hydrocoll.* 2019; 89: 829–836.
13. Isoton FS, Bernardo GL, Baldasso C, Rosa LM, Zeni M. The plasticizer effect on preparation and properties of etherified corn starch films. *Ind Crops Prod.* 2015; 76: 717 – 724.
14. Liu QR, Wang W, Qi J, Huang Q y Xiao J. Oregano essential oil loaded soybean polysaccharide films: Effect of Pickering type immobilization on physical and

- antimicrobial properties. *Food Hydrocolloids*. 2019;87:165-72.
15. Cifras del mundo y el Perú [Internet]. Menos Plástico Más Vida. [citado 23 de setiembre de 2021]. Disponible en: <https://www.minam.gob.pe/menos-plastico-mas-vida/cifras-del-mundo-y-el-peru/>
 16. Muñoz Dodero F. Consumo responsable del plástico y reducción del plástico de un solo uso. Paper presentado en: Ministerio del Ambiente; 04 Setiembre 2018; Lima, Perú.
 17. Ojogbo E, Ogunsona EO, Mekonnen TH. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Mater Today Sustain*. 2019; 7-8: 1-76.
 18. Orsuwan A, Sothornvit R. Effect of banana and plasticizer types on mechanical, water barrier, and heat sealability of plasticized banana-based films. *J Food Process Preserv*. 2018;42:e13380. doi: 10.1111/jfpp.13380.
 19. Seydim AC, Sarikus G. Antimicrobial activity of whey protein based ediblefilms incorporated with oregano: rosemary and garlic essential oils. *Food Res Int*. 2006; 39: 639–644.
 20. Sociedad Nacional de Industrias. Reporte Sectorial (N° 04 – 2019). Lima: Sociedad Nacional de Industrias; 2019.
 21. Song X, Zuo G, Chen F. Effect of essential oil and surfactant on the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films. *Int J Biol Macromol*. 2018 ;107(Pt A):1302-1309.
 22. Thakur R, Pristijono P, Scarlett CJ, Bowyer M, Singh SP, Vuong QV. Starch-based films: Major factors affecting their properties. *Int J Biol Macromol*. 2019;132:1079-1089.
 23. Wang T, Yang Z, Zhang C, Zhai X, Zhang X, Huang X, et al. Chitosan-cinnamon essential oil/sodium alginate-TiO₂ bilayer films with enhanced bioactive retention property: Application for mango preservation. *Int J Biol Macromol*. 2022; 222(Pt B): 2843 – 2854.
 24. Zou J, Li Y, Wang F, Su X, Li Q. Relationship between structure and functional properties of starch from different cassava (*Manihot esculenta* Crantz) and yam (*Dioscorea opposita* Thunb) cultivars used for food and industrial processing. *LWT*. 2023;173:114261. doi: 10.1016/j.lwt.2022.114261.

PRONÓSTICO DE LAS CONCENTRACIONES DE MATERIAL PARTICULADO EN EL AIRE (PM₁₀) UTILIZANDO REDES NEURONALES ARTIFICIALES: CASO ESTUDIO EN EL DISTRITO DE ATE, LIMA

Jhojan Pool Rojas Quincho^{a,b,*}, Elvis Anthony Medina Dionicio^b

RESUMEN

La presente investigación tuvo como objetivo evaluar el desempeño del modelo de Redes Neuronales Artificiales (RNA) para pronosticar las concentraciones de PM₁₀ en el aire, para lo cual se hizo un caso estudio para el distrito de Ate, Lima. Para ello se desarrolló distintas arquitecturas de RNA usando como datos de entrada a los registros de contaminantes del aire y variables meteorológicas obtenidas de la Estación de Monitoreo de la Calidad del Aire "ATE" y datos simulados del modelo WRF-CHEM. Las diferentes arquitecturas de RNA pasaron por un proceso de entrenamiento y verificación, y su desempeño se evaluó mediante el Error Cuadrático Medio (ECM), la precisión (BIAS) y el coeficiente de determinación (R²). Se determinó que la arquitectura que tiene un mejor desempeño tuvo 19 neuronas en la capa oculta, con valores de 0,0230 para el ECM, 0,5308 para la BIAS y 0,823 para el R², asimismo, esta puede brindar pronósticos hasta con 6 horas de antelación. Este estudio puede contribuir a la implementación de Sistemas de Alertas Tempranas (SAT) sobre posibles incrementos en el aire de las concentraciones de PM₁₀.

Palabras clave: PM₁₀, Redes Neuronales Artificiales, RNA, Lima, contaminación del aire, modelamiento de la calidad del aire.

FORECAST OF THE CONCENTRATIONS OF PARTICULATE MATTER IN THE AIR (PM₁₀) USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS: CASE STUDY IN THE DISTRICT OF ATE, LIMA.

ABSTRACT

The aim of this research was to evaluate the performance of the Artificial Neural Network (ANN) model to predict the concentrations of PM₁₀ in the air, for which a case study was made for the district of Ate, Lima. For this, different ANN architectures were developed using as input data the records of air pollutants and meteorological variables obtained from the Air Quality Monitoring Station "ATE" and simulated data from the WRF-CHEM model. The different ANN architectures went through a training and verification process, and their performance was evaluated using the Mean Square Error (MSE), precision (BIAS)

^a Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima-11, Perú, 11-0058, E-mail: jhojan_rojas@icloud.com

^b Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología del Perú. Jr. Cahuide 785, Jesús María, Lima, Perú

and determination coefficient (R^2). It was determined that the architecture that has a better performance had 19 neurons in the hidden layer, with values of 0,0230 for the ECM, 0,5308 for the BIAS and 0,823 for the R^2 , likewise, it can provide forecasts up to 6 hours in advance. This study can contribute to the implementation of Early Warning Systems (SAT) on possible increases in the air of PM_{10} concentrations.

Key words: PM_{10} , Artificial Neural Networks, ANN, Lima, air pollution, air quality modeling.

INTRODUCCIÓN

El material particulado con un diámetro menor a 10 micras (PM_{10}) es uno de los contaminantes atmosféricos ampliamente asociados a problemas de salud^{1,2}; puede estar compuesto por diferentes elementos químicos, como por ejemplo cadmio, plomo, carbono, arsénico³. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha catalogado a la contaminación del aire como un causante de cáncer en las personas⁴; asimismo, otras investigaciones han encontrado relación entre el PM_{10} y afectaciones a la salud como asma, infecciones respiratorias y enfermedades cardiovasculares⁵. En los últimos años se ha hecho más frecuente a nivel internacional el desarrollo de estudios para modelar las concentraciones de PM_{10} utilizando las bondades de las Redes Neuronales Artificiales (RNA)⁶; la cual es un modelo inspirado en el sistema nervioso biológico ya que se compone de neuronas artificiales (nodos), colocados en capas y conectados entre sí que son capaces de aprender de los patrones que se les presentan y de los errores cometidos en sus procesos de aprendizaje, identificando patrones nunca antes vistos⁷. Esta técnica ha mostrado buenos resultados para pronosticar concentraciones de material particulado; siendo los perceptrones multicapa, las arquitecturas de RNA más comúnmente aplicadas en ciencias atmosféricas debido a su capacidad para representar relaciones funcionales entre predictores y predictandos⁸. Franceschi *et al.*⁹ utilizaron las RNA para pronosticar concentraciones de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en Bogotá, Colombia obteniendo indicadores de desempeño aceptables. Este tipo de modelos han sido usados también en Chile¹⁰ e Italia¹¹.

En el Área Metropolitana de Lima-Callao (AMLC), el crecimiento demográfico, ha afectado negativamente a la calidad de aire. El AMLC ha sido considerada como una de las ciudades más contaminadas por material particulado en Latinoamérica^{12,13}. Según informes del Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología del Perú (SENAMHI)¹⁴ uno de los principales contaminantes que excede con frecuencia su respectivo Estándar de Calidad Ambiental para Aire (ECA-aire) es el PM_{10} . De acuerdo con Silva *et al.*¹², el AMLC posee una mala calidad del aire con respecto al PM_{10} , encontrándose concentraciones promedio diarias de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo las zonas norte y este las más contaminadas (concentraciones entre 90 y $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y la zona centro la menos contaminada (concentraciones entre 50 y $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$). De todas las estaciones de la Red de Monitoreo del AMLC, la que registra las mayores concentraciones de PM_{10} durante los meses de verano y otoño (período enero-mayo) es la Estación de Monitoreo de Calidad del Aire (EMCA) ATE ubicada en el distrito de Ate. Dada la versatilidad que tienen las RNA, esta investigación busca usar datos registrados de estaciones y salidas de modelos para usarlas como entrada a las RNA, debido a que estas pueden abrir una ventana

de posibilidades para la implementación de Sistemas de Alertas Tempranas sobre las posibles elevadas concentraciones de PM_{10} . Por ello, el presente estudio se enfoca en evaluar el uso de las RNA para predecir las concentraciones de PM_{10} en el distrito de Ate.

PARTE EXPERIMENTAL

Base de datos de contaminantes y variables meteorológicas

Los datos horarios de la EMCA ATE fueron proporcionados por el Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología del Perú (SENAMHI). La base de datos de contaminantes del aire y variables meteorológicas tuvieron registros de PM_{10} , material particulado con diámetro menor a 2,5 micras ($PM_{2.5}$), dióxido de nitrógeno (NO_2), temperatura del aire (T), humedad relativa (HR), velocidad del viento (VV), dirección del viento (DV) y radiación solar (RS). También fue entregado los datos provenientes de las simulaciones del modelo Weather Research and Forecasting coupled with Chemistry (WRF-CHEM), estos consistieron de datos de PM_{10_WRF} , $PM_{2.5_WRF}$, dióxido de azufre (SO_{2_WRF}), NO_{2_WRF} , monóxido de nitrógeno (NO_WRF), monóxido de carbono (CO_WRF), T_WRF , presión atmosférica en superficie ($PSFC_WRF$), componente zonal del viento a 10 metros (U_{10_WRF}) y componente meridional del viento a 10 metros (V_{10_WRF}). El periodo solicitado correspondió del 2010 al 2018 con la finalidad de analizar y entender el comportamiento de cada variable.

Ubicación de la estación de monitoreo

La EMCA ATE se encuentra situada dentro de la Plaza de Armas de “Vitarte”, perteneciente a la zonificación urbana tipo residencial, rodeada de áreas principalmente comerciales y de uso especial (educación y salud). Por su lado noroeste recorre la carretera central, vía principal de acceso al AMLC, la cual une Lima con los distintos departamentos del interior del País. La ubicación de la EMCA es mostrada en la figura 1.

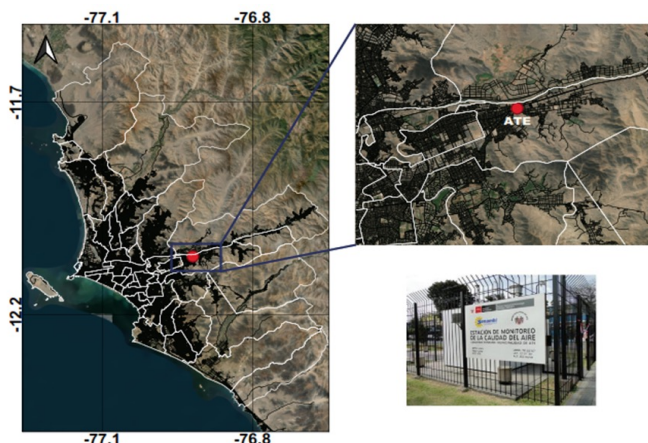


Figura 1. Mapa de ubicación de la EMCA ATE

Minería de datos

Usando la función TimeVariation del paquete Openair (software R) se determinó el patrón de comportamiento promedio horario de cada una de las variables analizadas incluida el comportamiento del PM₁₀, con el objetivo de entender su tendencia, patrón o variación durante el día, mes y año. En la figura 2 se muestra el comportamiento promedio horario del PM₁₀ durante el periodo 2010-2018.

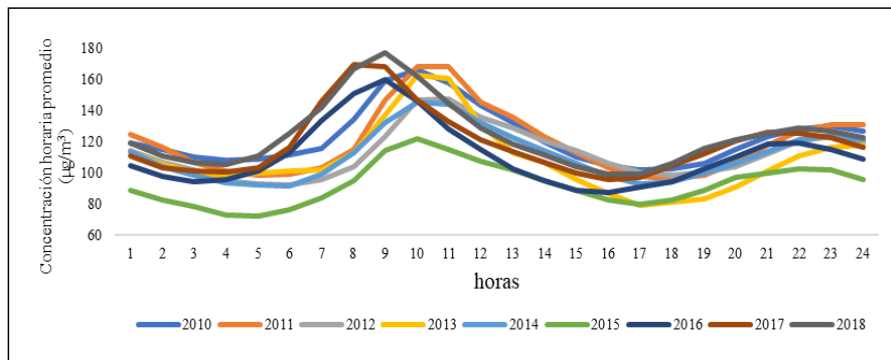


Figura 2. Variación de las concentraciones horarias promedio de PM10 en los años del 2010 al 2018

Posteriormente al análisis visual de cada variable, se procedió a buscar patrones de comportamiento que con la estadística convencional no se pueden determinar, esto con la finalidad de obtener nuevas variables para la construcción de patrón de entrada en la etapa de entrenamiento de la RNA 15,10. Las variables incluidas son las siguientes:

- Hora (HO): esta variable fue establecida a partir de las 24 horas del día (0-23).
- Día (D): Esta variable fue establecida a partir de los 7 días de la semana (1-7).
- Mes (M): Esta variable fue establecida a partir de los 12 meses del año (1-12).
- Estación (C_E): esta variable fue establecida a partir de las estaciones del año. Asignando valores numéricos de la siguiente manera, verano (1 – a partir del 21 de diciembre al 20 de marzo), otoño (2 – a partir del 21 de marzo al 21 de junio), primavera (3 – a partir del 22 de junio al 21 de setiembre) e invierno (4 – a partir del 22 de setiembre al 20 de diciembre).
- Concentración horaria (C_H): la variable fue obtenida, asignando etiquetas de nocturno (0) y diurno (1), es decir desde las 6:00 hasta las 18:00 horas (diurno) y desde las 19 hasta las 5:00 horas del día siguiente (nocturno).

Se incorporó más variables que representen la relación o asociación de los datos meteorológicos y de contaminantes del aire₁₀. Las variables obtenidas se muestran a continuación:

- Promedio de la temperatura horaria máxima del día anterior (MTND).
- Temperatura horaria máxima entre las 19:00 horas del día anterior y 18:00 horas del presente día (TMND).

- Diferencia entre la temperatura horaria máxima y mínima del día anterior (DMTN).
- Diferencia entre la temperatura horaria máxima y mínima de entre las 19:00 horas del día anterior y 18:00 horas del presente día (DMMT).
- Humedad relativa horaria promedio mínima del día anterior (MPHN).
- Humedad relativa horaria promedio mínima entre las 19:00 horas del día anterior y 18 horas del presente día (MPHPN).

Finalmente se construyó un patrón de entrada con 38 variables, el cual es mostrado en la tabla 1, junto con sus valores mínimo, promedio, máximo, conteo y su respectiva unidad.

Tabla 1. Variables que conformaron el patrón de entrada para el entrenamiento de las RNA

Parámetros Entradas	Mínimo	Media	Máximo	Recuento	Unidades
PM _{2.5}	4,08	45,33	276,8	3924	µg/m ³
Ratio PM _{2.5/10}	0,035	0,3987	0,9934	3924	-
NO ₂	0	32,65	137,46	3924	µg/m ³
T	13,3	20,38	29,1	3924	° C
HR	42	76,5	100	3924	%
VV	0,1	1,2	3,3	3924	m/s
DV	21	238,44	347	3924	°
RS	0	587,81	3419,64	3924	W/m ²
PM _{10_WRF}	4,73	48,47	201,61	3924	µg/m ³
PM _{2.5_WRF}	3,06	40,89	178,9	3924	µg/m ³
Ratio PM _{2.5/10-WRF}	0,6	0,8	0,8876	3924	-
SO _{2-WRF}	0,0008164	0,007261418	0,0310053	3924	µg/m ³
NO _{2-WRF}	0,0154325	0,208509847	0,988407	3924	µg/m ³
NO _{WRF}	0,000001	0,031500848	0,4280814	3924	µg/m ³
CO _{WRF}	0,2661	1,902243479	7,8237629	3924	µg/m ³
T _{WRF}	13,6577698	21,01975796	27,8684631	3924	° C
PSFC _{WRF}	94862,86719	95319,81709	96483,88281	3924	hPa
U _{10_WRF}	-5,771975	-0,749438696	4,7972865	3924	°
V _{10_WRF}	-1,5429325	1,967574255	7,3669128	3924	°
ws _{WRF}	0,03938043	3,097598915	8,329012752	3924	m/s
wd _{WRF}	0,289666505	180,9486104	358,9540763	3924	°
Angulo _{WRF}	-89,92420412	-18,86790338	89,98832141	3924	°
HO	0	-	23	3924	Horas.
D	1 (lunes)	-	7 (Domingo)	3924	día
M	1 (enero)	-	12 (diciembre)	3924	meses
C_E	1 (verano)	-	4 (primavera)	3924	estaciones del año
C_H	1 (día)	-	2 (noche)	3924	horarios
KM	1	1,773	2	3924	Clúster
MTND	16,5	24,2	29,1	3924	° C
TMND	16,5	24,19	29,1	3924	° C
DMTN	2,1	6,3	8,8	3924	° C
DMMT	1,5	6,26	9,7	3924	° C
MPHN	42	60,64	87	3924	%
MPHPN	42	60,66	87	3924	%
wsp	0,94	1,98	1,61	3924	m/s
wspn	0,92	1,19	1,47	3924	m/s
wdi	0,00000076	1	1,999	3924	-
Salida					
PM ₁₀	13,57	118,2446507	676,3	3924	µg/m ³

Entrenamiento y Validación de las Redes Neuronales Artificiales

Normalización de las RNA

Para la configuración de las RNA, se utilizó el Software MATLAB R2008a el cual tiene el toolbox (nntool). Previo a la configuración, la base de datos pasó por un proceso de normalización utilizando la ecuación que se indica a continuación:

$$X' = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \dots (1)$$

En donde X' es el valor de la variable normalizada, x es el valor de la variable sin normalizar, x_{min} es el valor mínimo de la variable sin normalizar y x_{max} es el valor máximo de la variable sin normalizar. Con este proceso se obtuvo valores entre 0 y 1, los cuales no estaban afectadas por unidades (adimensionales).

Arquitectura de la red neuronal artificial

No existe un criterio determinado para la selección de la arquitectura de las RNA¹⁶. En este estudio, se determinó la arquitectura óptima para el pronóstico del PM₁₀, en base a lo realizado en investigaciones relacionadas (Tabla 2).

Tabla 2. Referencias para la determinación de la arquitectura de una red neuronal artificial para pronóstico de PM₁₀

Referencia	Cantidad de Patrones de entrenamiento	# de capas	# Capas ocultas	# Capas salidas	# Neuronas en la Capa Oculta	Tipo de Funciones de Activación
(Espinosa et al., 2017) ¹⁷	8	3	1	1	30	Logsig - purelin
(Park et al., 2017) ¹⁸	3	3	1	1	-	Tangent -purelin
(Pérez y Gramsh, 2016) ¹⁹	13	3	1	1	8	-
(Feng et al., 2015) ²⁰	10	3	1	1	8	Sigmoid - purelin
(Fernando et al., 2011) ²¹	5	3	1	1	4	-
(Cortina, 2012) ¹⁵	N	3	1	1	N/2	Sigmoid - purelin

Validación del modelo de RNA

Para la validación de la red neuronal, se utilizó información de la concentración promedio horario del PM₁₀ del periodo 2017 (febrero) como variable objetivo y como variables predictoras a los datos de la estación de monitoreo de la calidad de aire ATE, los datos del modelo WRF-CHEM y los patrones encontrados después del análisis de minería de datos.

Evaluación del desempeño del modelo RNA

Para evaluar el desempeño de los modelos de RNA, se emplearon tres indicadores: el coeficiente de correlación (R²), la raíz del error cuadrático medio (ECM) y BIAS. Cuanto mayor es el R² y menor la ECM, mejor será el efecto de predicción de los modelos¹⁸. Los índices se pueden calcular mediante las siguientes ecuaciones:

$$R^2 = \frac{(\sum_{i=1}^N (y_p^i - \bar{y}_p)(y_o^i - \bar{y}_o))^2}{\sum_{i=1}^N (y_p^i - \bar{y}_p)^2 \sum_{i=1}^N (y_o^i - \bar{y}_o)^2} \dots (2)$$

$$ECM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_p^i - y_o^i)^2}{N}} \dots (3)$$

Donde y_pⁱ y y_oⁱ son los i-ésimos valores predichos y observados; y_p y y_o son el promedio del valor previsto y observado; N es el número de muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Arquitectura óptima de la red neuronal

La arquitectura optima (tabla 3), fue determinada en función de las investigaciones revisadas. Como algoritmo de aprendizaje, se adoptó el descenso de gradiente con el algoritmo de retropropagación (Backpropagation) ampliamente utilizado^{21,15}. En adición, se utilizó la función “Logsig” y “purelin” como las funciones de transferencia de la capa oculta y capa de salida respectivamente.

Tabla 3. Arquitectura óptima de la red neuronal utilizada para cada hora de antelación

Patrones de entrenamiento	# de capas	Capas ocultas	Capa de salida	Neuronas en la capa oculta	Funciones de activación	Algoritmo de entrenamiento y validación
38	3	1	1	19	Logsig - purelin	Levenberg - Marquardt

Estimación de la concentración promedio de PM_{10}

Se estimó las concentraciones de PM_{10} para cada hora de antelación (1 a 24 horas) usando la arquitectura óptima. El desempeño de cada una, se evaluó mediante los indicadores BIAS, ECM y R^2 (Tabla 4).

Tabla 4. Estimación del PM_{10} con 1 a 24 horas de antelación en la etapa de validación.

Horas de antelación	BIAS	ECM	R^2
1	0,5308	0,0230	0,823
3	0,6997	0,0265	0,78
6	1,1932	0,0345	0,812
9	1,2580	0,0355	0,660
12	1,2757	0,0357	0,637
15	1,4544	0,0381	0,687
18	1,4652	0,0383	0,641
21	2,4767	0,0498	0,663
24	2,7350	0,0523	0,502

Los modelos que obtuvieron mayor ajuste y menor error para la estimación del PM_{10} , fueron los que se elaboraron con 1, 3 y 6 horas de antelación. En la Figura 3, se observa la correlación entre las salidas del modelo neuronal con mejor desempeño para la estimación de la concentración del PM_{10} con 1 hora de antelación y los datos observados del PM_{10} , obteniendo un coeficiente de correlación (R^2) de 0,823, un ECM de 0,0230 y un sesgo (BIAS) de 0,5308. Asimismo, se aprecia las series temporales de los datos observados y modelados para el mismo periodo.

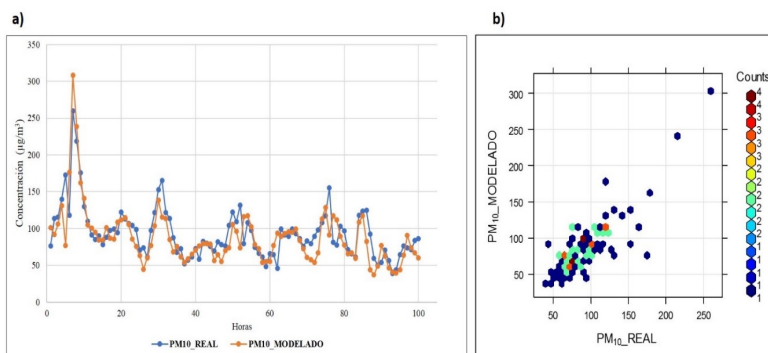


Figura 3. Estimación de las concentraciones del PM_{10} con 1 hora de antelación. a) Serie de tiempo de datos observados y modelados, b) Correlación de los datos observados y modelados

En la estimación de la concentración del PM₁₀ con 3 horas de antelación, se obtuvo un coeficiente de correlación (R²) de 0,78, un ECM de 0,0265 y un sesgo (BIAS) de 0,6997. Asimismo, en la figura 4 se aprecia las series temporales de los datos observados y modelados para el mismo periodo.

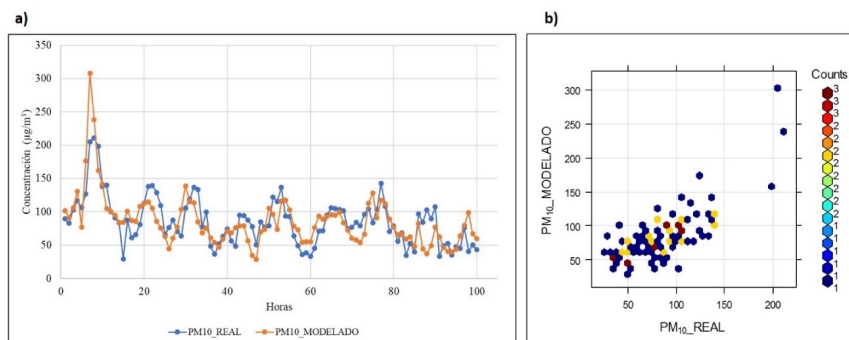


Figura 4. Estimación de las concentraciones de PM₁₀ con 3 horas de anticipación. a) Serie de tiempo de datos observados y modelados, b) Correlación de los datos observados y modelado.

Para la estimación de la concentración del PM₁₀ con 6 horas de antelación se obtuvo un coeficiente de correlación (R²) de 0,812, un ECM de 0,0345 y un sesgo (BIAS) de 1,1932. Asimismo, se aprecian las series temporales de los datos observados y modelados para el mismo periodo (Figura 5).

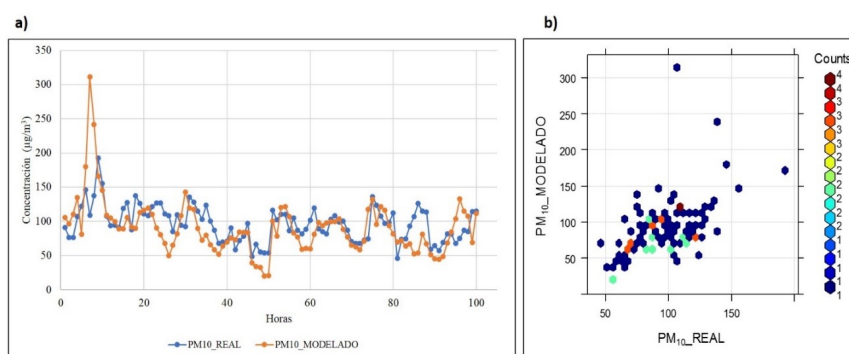


Figura 5. Estimación de las concentraciones de PM₁₀ con 6 horas de anticipación. a) Serie de tiempo de datos observados y modelados, b) Correlación de los datos observados y modelados

La precisión de una estimación con redes neuronales es muy afectada por la arquitectura, asimismo, no existe un criterio determinado para la selección de esta ¹⁶, por lo que los investigadores se basan en las experiencias para ajustarlas a sus realidades. Tal cual queda en evidencia cuando se ve que al aumentar la cantidad de horas de antelación para la estimación del PM_{10} de 3 a 6, el R^2 incrementa de 0.78 a 0.812, Por lo cual, se tuvo que experimentar y a la vez investigar más sobre estudios parecidos y con resultados aceptables para poder así elaborar la Tabla 2. Otra de las consideraciones que se tuvo en la investigación fue el de encontrar asociaciones entre las variables meteorológicas y las concentraciones de PM_{10} , obteniendo nuevas variables para el entrenamiento de la red neuronal, lo que conllevó a que la red neuronal diseñada obtenga un mejor desempeño al igual que Pérez y Reyes¹⁰.

En la etapa de validación de cada arquitectura óptima para cada hora de antelación, se encontró de que a medida que incrementaban las horas de estimación el ECM y el BIAS, incrementaban y el R^2 disminuía (lo cual quedó más claro a partir del uso de 9 horas de antelación), como se puede observar en la Tabla 4. Este comportamiento es consistente a lo descrito en varias investigaciones que tienen el fin de realizar predicciones de las concentraciones del PM_{10} ^{15,22,17,21}, pues las concentraciones del PM_{10} provienen de muchas fuentes de emisión y estas pueden sufrir cambios al pasar las horas por efecto de la meteorología¹².

Los resultados de la estimación pudieron verse afectados por la cantidad de datos disponibles para el entrenamiento de la red neuronal ^{10,23,24,15}, limitante que se encontró en el desarrollo de esta investigación. Sin embargo, las redes diseñadas son capaces de describir las tendencias de las concentraciones del PM_{10} como se puede visualizar en los resultados, de las cuales las que obtuvieron mayor ajuste y menos error, fueron las de 1, 3 y 6 horas de antelación respectivamente.

CONCLUSIONES

- La red neuronal diseñada para el pronóstico de la concentración del PM_{10} para distintas horas de antelación en el distrito de Ate, tiene la capacidad de pronosticar las concentraciones de PM_{10} con un buen desempeño (bajo error cuadrático medio y sesgo BIAS así como también un alto ajuste), hasta con 6 horas de antelación. Para una estimación de 9 a 24 horas de antelación, se encontró que las salidas no muestran un buen ajuste, sin embargo, las tendencias obtenidas son capaces de describir si las concentraciones de PM_{10} incrementarán o disminuirán.
- La arquitectura más óptima para la estimación de las concentraciones del PM_{10} en el distrito de Ate, posee: 3 capas; 38 variables de entrada (inputs); 19 neuronas en la capa oculta; una variable objetivo (target); utilizando una función de activación sigmooidal (capa oculta) y una lineal (capa de salida).

AGRADECIMIENTOS

Al SENAMHI por proporcionar los datos observados y modelados para introducirlos a las RNA. A los ingenieros Erik Gregorio Merino Navarro y David Fernando Vargas La Rosa por su apoyo en la revisión exhaustiva del presente artículo científico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Terzi E, Argyropoulos G, Bougatioti A, Mihalopoulos N, Nikolaou K, Samara C. Chemical composition and mass closure of ambient PM_{10} at urban sites. *Atmospheric Environment*. 2010; 44(18): 2231–2239.
2. Pallarés S, Gómez E, Martínez A, Jordán MM. The relationship between indoor and outdoor levels of PM_{10} and its chemical composition at schools in a coastal region in Spain. *Heliyon*. 2019; 5(8):e02270. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02270.
3. Xue H, Liu G, Zhang H, Hu R, Wang X. Similarities and differences in PM_{10} and $PM_{2.5}$ concentrations, chemical compositions and sources in Hefei City, China. *Chemosphere*. 2019; 220: 760–765.
4. Organización Mundial de la Salud (OMS). Contaminación del aire doméstico y salud [Internet]. [citado 20 de octubre del 2022]. Disponible en: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/household-air-pollution-and-health>
5. Wu X, Chen B, Wen T, Habib A, Shi G. Concentrations and chemical compositions of PM_{10} during hazy and non-hazy days in Beijing. *J Environ Sci (China)*. 2020;87:1-9.
6. Biancofiore F, Busilacchio M, Verdecchia M, Tomassetti B, Aruffo E, Bianco S et al. Recursive neural network model for analysis and forecast of PM_{10} and $PM_{2.5}$. *Atmos Pollut Res*. 2017; 8(4): 652–659.
7. Durão RM, Mendes MT, João Pereira M. Forecasting O_3 levels in industrial area surroundings up to 24 h in advance, combining classification trees and MLP models. *Atmos Pollut Res*. 2016; 7: 961–970.
8. Gardner MW, Dorling SR. Regression modelling of hourly $NO(x)$ and NO_2 concentrations in urban air in London. *Atmospheric Environment*. 1997; 31(24): 4081–4094.
9. Franceschi F, Cobo M, Figueredo M. Discovering relationships and forecasting PM_{10} and $PM_{2.5}$ concentrations in Bogotá Colombia, using Artificial Neural Networks, Principal Component Analysis, and k-means clustering. *Atmos Pollut Res*. 2018; 9(5): 912–922.
10. Perez P, Reyes J. Prediction of maximum of 24 h average of PM_{10} concentrations 30 h in advance in Santiago, Chile. *Atmos Environ*. 2002; 36(28): 4555–4561.
11. Campanile L, Cantiello P, Iacono M, Lotio R, Marulli F y Mastroianni M. Applying Machine Learning to Weather and Pollution Data Analysis for a Better Management of Local Areas: The Case of Napoli, Italy. In *Proceedings of the 6th International Conference on Internet of Things, Big Data and Security*; 22-24 April 2021. p. 354–363. doi: 10.5220/0010540003540363.

12. Silva J, Rojas J, Norabuena M, Molina C, Toro R, Leiva M. Particulate matter levels in a South American megacity the metropolitan área of Lima-Callao, Perú. *Environ Monit Assess.* 2017; 189(12): 1-18.
13. IQAir. World air quality report 2021 [Internet]. [citado 20 de octubre del 2022]. Disponible en: <https://www.iqair.com/world-most-polluted-cities/world-air-quality-report-2021-en.pdf>
14. Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología del Perú (SENAMHI). Evaluación de la Calidad del Aire en Lima Metropolitana 2015 [Internet]. Lima, Perú; 2016 [Citado 10 de enero 2022]. Disponible en: <https://www.senamhi.gob.pe/load/file/01403SENA-7.pdf>
15. Cortina M. Aplicación de técnicas de inteligencia artificial a la estimación de contaminantes atmosféricos [Tesis doctoral]. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid; 2012.
16. Perez P, Reyes J. Prediction of particulate air pollution using neural techniques. *Neural Comput Appl.* 2001; 10: 167-171.
17. Espinoza A, May O, Balan I, Reyes J, Pérez I, Bassam A. Modelado de partículas PM10 y PM2.5 mediante redes neuronales artificiales sobre clima tropical de San Francisco de Campeche, México. *Quimi Nova.* 2017; 9(40): 1025-1034.
18. Park S, Kim M, Kim M, Namgung HG, Kim KT, Cho KH, et al. Predicting PM10 concentration in Seoul metropolitan subway stations using artificial neural network (ANN). *J Hazard Mater.* 2018; 341:75-82.
19. Perez P, Gramsch E. Forecasting hourly PM2.5 in Santiago de Chile with emphasis on night episodes. *Atmos Environ.* 2016; 124(Pt A):22-27.
20. Feng X, Qi L, Zhu Y, Hou J, Jin L, Wang J. Artificial neural networks forecasting of PM2.5 pollution using air mass trajectory based geographic model and wavelet transformation. *Atmos Environ.* 2015; 107: 118-128.
21. Fernando H, Mammarella M, Grandoni G, Fedele P, Di Marco R, Dimitrova R, Hyde P. Forecasting PM10 in metropolitan areas: Efficacy of neural networks. *Environ Pollut.* 2012; 163: 62-63.
22. Díaz L, Ortega J, Fu J, Reed G, Chow J, Watson J, Moncada J. A hybrid ARIMA and artificial neural networks model to forecast particulate matter in urban áreas: The case of Temuco, Chile. *Atmos Environ.* 2008; 42: 8331-8340.
23. Infante S, Ortega J, Cedeño F. Estimación de datos faltantes en estaciones meteorológicas de Venezuela vía un modelo de redes neuronales. *Revista de Climatología.* 2008; 8: 51-70.
24. Alvarado S, Silva C, Cáceres D. Modeling critical episodes of air pollution by PM₁₀ in Santiago, Chile. Comparison of the predictive efficiency of parametric and non-parametric statistical models. *Gac Sanit.* 2010; 24 (6): 466-472.

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS, COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DEL ACEITE ESENCIAL DE *Citrus jambhiri* (Limón rugoso)

Mario Urrunaga-Ormachea^a, Carla del Carpio-Jiménez^{a,b}, R. Giancarlo Gutierrez-Chavez^a,
Ciro Tomaylla-Cruz^c

RESUMEN

Las cáscaras de los cítricos presentan una gran cantidad de aceites esenciales con muchas aplicaciones en las industrias farmacéutica, cosmética y alimentaria. En las últimas décadas en nuestro país la industria de cítricos ha alcanzado un gran despegue debido al aumento de la producción interna y el crecimiento de las exportaciones, esto sumado a que a nivel internacional han ido cambiando los hábitos alimentarios de los consumidores quienes buscan alimentos funcionales, por lo que los cítricos han ganado mucha atención. Uno de los cítricos que ha venido destacando en países como India y Nigeria es el *Citrus jambhiri*, que también se cultiva en nuestro país y presenta en sus cáscaras un aceite esencial muy interesante.

El objetivo de la presente investigación fue realizar la extracción del aceite de la cáscara de *Citrus jambhiri* usando el método de destilación por arrastre de vapor de agua y cuantificar por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas los principales componentes presentes en el aceite esencial, para luego comparar el porcentaje de rendimiento y los principales componentes presentes en las cáscaras de otras especies de cítricos. Asimismo, se estableció las principales propiedades organolépticas y fisicoquímicas del aceite, así como su actividad antioxidante.

Se estableció que el porcentaje de rendimiento del aceite de *Citrus jambhiri* fue de 0,72%, mientras que en su composición destacan los monoterpenos hidrocarbonados en un 76.5%, siendo los más abundantes el limoneno (37,7%), el β -pineno (25,1%) y el E- β -ocimeno (5,6%), los monoterpenos oxigenados constituyen un 15%, siendo los mayoritarios el citrionelal (4,9%) y el linalool (4,1%) y los sesquiterpenos hidrocarbonados como el β -cariofileno en un 2,8%. Dentro de sus propiedades fisicoquímicas se encontró una densidad (20°C) de 0,844 g/mL \pm 0,02; índice de refracción (20°C) de 1,472 \pm 0,01 y un pH de 4,7 \pm 0,01. El IC50 determinado para el aceite esencial de *Citrus jambhiri* fue de 99,8 \pm 5,6 mg/mL.

Palabras clave: *Citrus jambhiri*, CG-MS, Aceite esencial, limoneno, monoterpenos

^a Escuela Profesional de Farmacia y Bioquímica, Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Av. de la Cultura 733, Cusco 80101, Perú, mario.urrunaga@unsaac.edu.pe

^b Laboratorio de Tecnología Farmacéutica, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

^c Escuela Profesional de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES, CHEMICAL COMPOSITION AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF THE ESSENTIAL OIL OF *Citrus jambhiri* (Rough lemon) ESSENTIAL OIL

ABSTRACT

Citrus peels contain many essential oils with many applications in the pharmaceutical, cosmetic, and food industries. In recent years the citrus industry in our country has had a great boom due to the increase in domestic production and the growth trend of exports, because of the international level the eating habits of consumers have been changing and they are looking for functional foods, so citrus fruits have gained a lot of attention. One of the citrus fruits that have been attracting a lot of attention in countries such as India and Nigeria are *Citrus jambhiri*, which is also grown in our country and has a very interesting essential oil in its peels.

The aim of this research was to extract the oil from the peel of *C. jambhiri* using the steam distillation method and to quantify by gas chromatography coupled to mass spectrometry the main components present in the essential oil, and then compare the percentage yield and the main components present in the peels of other citrus species. The main organoleptic and physicochemical properties of the oil were also established.

It was possible to establish that the percentage yield of *C. jambhiri* oil was 0,72%. In the composition of the essential oil of the peels of *C. jambhiri*, monoterpene hydrocarbons stand out with 76,5%, the most abundant being limonene (37,7%), β -pinene (25,1%) and E- β -ocimene (5,6%), oxygenated monoterpenes constitute 15%, the majority being citronellal (4,9%) and linalool (4,1%) and sesquiterpene hydrocarbons (β -caryophyllene) at 2,8%. Among its physicochemical properties, a density (20°C) of 0,844 g/mL \pm 0,02, a refractive index (20°C) of 1,472 \pm 0,01 and a pH of 4,7 \pm 0,01 were found. The IC50 determined for the essential oil of *C. jambhiri* was 99,8 \pm 5,6 mg/mL.

Key words: *Citrus jambhiri*, GC-MS, Essential oil, Limonene, monoterpenes.

INTRODUCCIÓN

Los aceites esenciales son sustancias aromáticas sintetizadas y segregadas por estructuras vegetales especializadas, se localizan frecuentemente en células oleíferas, pelos glandulosos, en cavidades secretoras o en ciertas especies en el pericarpio de los frutos, como en el caso de los cítricos. Los cítricos son un género de la familia Rutaceae, son los frutales más populares por ser valiosas fuentes de nutrientes y fitoquímicos¹, existen alrededor de 40 especies diferentes de cítricos ampliamente distribuidas en las regiones tropicales, subtropicales y templadas del mundo. Se han producido muchas variedades e híbridos de cítricos como resultado de cruces naturales o artificiales. Naranjas, pomelos, mandarinas, limones y limas no sólo son populares por su valor nutricional, sino que también son los principales cultivos industrializados².

La cáscara de los cítricos representa casi la mitad del peso del fruto (40-50%), lo que genera miles de toneladas de residuos sólidos durante su procesamiento para la obtención de zumos y enlatados, y sin embargo las cáscaras son una fuente importante de componentes bioactivos como los compuestos fenólicos, aceite esencial, carotenoides y ácido ascórbico^{1,3,4}.

Las cáscaras de los cítricos son la fuente más conocida y rica de aceites esenciales (0,5-3,0 kg/tonelada de los cítricos). La producción mundial anual de aceites esenciales de cítricos es de aproximadamente 16.000 toneladas, con un precio en el mercado mundial de aproximadamente 14.000 dólares/tonelada. Los aceites esenciales de cítricos tienen una gran demanda en todo el mundo y sus perspectivas de mercado son prometedoras en el mercado internacional. Estos aceites esenciales tienen características sensoriales agradables y son una fuente de compuestos bioactivos con muchos beneficios para la salud humana⁴. Los usos más destacados de estos aceites esenciales son como inhibidores de la tos, expectorantes, potenciadores de la secreción de jugos digestivos, potenciadores y promotores de la motilidad gastrointestinal. Además, alivian el dolor y la inflamación y disuelven los cálculos biliares. Asimismo, son fragancias populares que se utilizan habitualmente como agentes edificantes y refrescantes en la preparación de perfumes, jabones de tocador, cosméticos y otros productos para el cuidado del cuerpo³. Se usan también como agentes aromatizantes en helados, bebidas y otros productos alimenticios. En la actualidad, tienen una gran demanda en el sector alimentario, farmacéutico, cosmético, perfumería y confitería debido a su fragancia, sabor y presencia de compuestos bioactivos⁵.

El limón rugoso (*C. jambhiri*) es una especie cítrica que está logrando captar la atención en países como la India donde los frutos y la cáscara están siendo procesados para obtener productos con valor agregado⁶. En 2019 debido a sus aclamados potenciales medicinales, el valor comercial de limón rugoso superó al de la naranja dulce en el suroeste de Nigeria. Estos hechos indican la prominencia gradual de *C. jambhiri*, y vislumbran el potencial para el aumento global de su producción en el futuro cercano⁷.

Algunas de las características que destacan del limón rugoso son el mayor porcentaje de ácido ascórbico que llega a ser del 51%, mientras que otros cultivares de limón sólo alcanzan un 20 a 30%. El sabor de este limón es muy refrescante y agradable, presenta una buena cantidad de compuestos polifenólicos especialmente los flavonoides que destacan como ingredientes funcionales en la prevención de enfermedades degenerativas⁸. El procesamiento de los frutos de *C. jambhiri* genera un 40% de residuos de cáscaras, que actualmente son enterradas o incineradas, contaminando el medio ambiente. Curiosamente, estas cáscaras son una rica fuente de aceite esencial⁹.

El Perú es un país cítrico, en donde por varias generaciones se han cultivado cítricos, y en los últimos años la industria de cítricos ha alcanzado un gran incremento en su producción interna debido al crecimiento de las exportaciones. En la Amazonía y en los valles costeros peruanos hay una gran producción de cítricos como la mandarina cleopatra, limón tahití, lima dulce y, limón rugoso, sin embargo, no se aprovechan como fuente de alimentos y materias primas para la industria farmacéutica y cosmética¹⁰.

Teniendo en cuenta el gran potencial de las cáscaras de los frutos de limón rugoso (*C. jambhiri*) como fuente de aceite esencial en nuestro país, consideramos que es importante conocer su composición química y establecer los potenciales usos que se le puede dar. Por lo tanto, los objetivos de este trabajo de investigación fueron identificar los principales componentes presentes en el aceite esencial extraído de la cáscara del fruto de *C. jambhiri* y destacar sus propiedades fisicoquímicas y su actividad antioxidante.

PARTE EXPERIMENTAL

Material vegetal

La especie vegetal *Citrus jambhiri* (Limón rugoso) fue recolectada en el predio Huertawayq' o del distrito de Yanatile de la provincia de Calca y del departamento de Cusco. La identificación taxonómica se realizó en el Herbario Vargas CUZ de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

Extracción del aceite esencial

La extracción del aceite esencial se realizó en un equipo de destilación por arrastre de vapor de agua. El material utilizado fueron las cáscaras frescas de *C. jambhiri*, las cuales fueron expuestas al vapor de agua para obtener un destilado que fue recogido en un embudo de decantación de vidrio, para luego obtener el aceite esencial. Posteriormente se procedió a secar el aceite usando sulfato de sodio anhidro. El aceite esencial resultante fue almacenado en frascos de color ámbar a una temperatura de 4 °C al abrigo de la luz, hasta su análisis y caracterización.

Características organolépticas y propiedades fisicoquímicas del aceite esencial

Las características organolépticas evaluadas fueron el aspecto, color, olor y sabor. Las propiedades fisicoquímicas evaluadas fueron el pH, la densidad a 20°C, el índice de refracción, según los métodos oficiales de la AOAC (2006)¹¹.

Determinación de los componentes químicos del aceite esencial

Los componentes químicos del aceite esencial de *C. jambhiri*, fueron determinados usando un cromatógrafo de gases (Agilent 7820 A) acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM), con una columna Agilent HP-5 de 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm. Las condiciones del ensayo fueron: Columna 50 °C durante el primer minuto, luego se incrementó a razón de 3 °C/min hasta 200 °C. El volumen de inyección fue de 1 µL (concentración 1% en cloroformo). El flujo de helio fue de 1 mL/min. La relación de Split fue de 50:1. La detección se realizó a 220 °C.

Espectro UV-Vis del aceite esencial

El espectro de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) del aceite se registró en un espectrofotómetro Evolution™ 201/220 UV Vis (Thermo Scientific), utilizando una

disolución en etanol de 95°, de aceite esencial al 0,25%, en un intervalo de longitud de onda comprendido entre 200 a 380 nm.

Actividad antioxidante del aceite esencial

La actividad antioxidante del aceite esencial de *C. jambhiri* se determinó según el método de Shimada, Fujikawa, Yahara y Nakamura (1992)¹². El aceite esencial (2,5 – 40 mg/mL) en metanol (4 mL) se mezcló con 1 mL de solución etanólica de DPPH (0,2 mM). La mezcla se agitó enérgicamente y se dejó reposar durante 60 minutos en la oscuridad, y a continuación se midió la absorbancia a 517 nm en un espectrofotómetro Evolution™ 201/220 UV Vis (Thermo Scientific). El ácido ascórbico se utilizó como control.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Extracción del aceite esencial

En la Tabla 1, se muestra el porcentaje de rendimiento del aceite esencial de las cáscaras de *Citrus jambhiri*.

Tabla 1. Porcentaje de rendimiento del aceite esencial de la cáscara de *Citrus jambhiri* en comparación con los aceites esenciales de las cáscaras de otros cítricos

Cáscaras de cítricos	Rendimiento (g de aceite/g de muestra)	Referencia
<i>Citrus jambhiri</i>	0,72%*	--
<i>Citrus grandis</i>	1,06%	Hosni et al. (2010) ¹³
<i>Citrus sinensis</i> var. Meski	2,31%	Hosni et al. (2010) ¹³
<i>Citrus lumia</i> Risso	1,75%	Smeriglio et al. (2018) ⁵
<i>Citrus aurantium</i> Linn.	1,29%	Jing et al. (2015) ¹⁴
<i>Citrus paradisi</i>	0,79%	Okunowo et al. (2013) ¹⁵
<i>Citrus limon</i> (L.) Burm.	0,21%	Ferhat et al. (2016) ¹⁶

*Porcentaje obtenido en el presente trabajo de investigación

Las cáscaras de los cítricos están compuestas por una capa blanca interior llamada albedo y una colorida piel exterior llamada flavedo. Los aceites esenciales se encuentran principalmente en el flavedo y están ausentes o presentes en cantidades mínimas en el albedo¹⁷.

En las cáscaras de pomelo (*C. grandis*) el contenido de aceite esencial tiene un promedio de 1,06 %¹³, mientras que en *Citrus lumia* Risso fue de 1,75 %⁵, y en el caso de *Citrus limon* (L.) Burn se obtuvo un rendimiento de 0,21 %¹⁶. El porcentaje de rendimiento de los aceites

varía entre las diferentes especies de cítricos, como se aprecia en la Tabla 1 y se ha reportado un rango de 0,5 – 5,0% (p/v)¹⁸.

Las cáscaras de los cítricos son fuentes ricas de aceites esenciales (0,5 a 3,0 kg/tonelada de fruta). Los cítricos de cáscara gruesa, como la naranja agria (*Citrus aurantium*), el pomelo (*Citrus paradisi*) y la bergamota (*Citrus bergamia*) contienen un alto contenido de aceites esenciales en comparación con las especies de cítricos de cáscara fina¹¹. En caso de *C. jambhiri*, el rendimiento de aceite de la cáscara del fruto reportado por Ogunjinmi *et al.*, (2019)¹⁹ fue de 1,40% (p/v), y en el estudio realizado por Jing *et al.*, (2015)¹⁴, se obtuvo un rango entre 0,85% - 1,46%. En nuestro trabajo se obtuvo un porcentaje de 0,72%, porcentaje inferior a los reportados en estudios previos y que puede deberse a la procedencia geográfica del fruto.

Características organolépticas y propiedades fisicoquímicas

En la Tabla 2, se muestran los resultados de la determinación de las características organolépticas y de las propiedades fisicoquímicas del aceite esencial de *C. jambhiri*, todos los resultados se encuentran dentro de los límites establecidos en investigaciones previas.



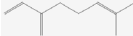


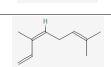
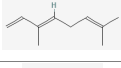

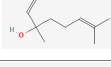
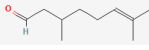

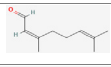
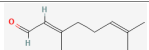
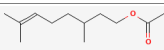


Tabla 2. Características organolépticas y propiedades fisicoquímicas del aceite esencial de la cáscara de *C. jambhiri*

Características organolépticas	Resultados
Color	Ligeramente amarillento
Olor	Cítrico, fresco, intenso
Sabor	No picante
Aspecto	Líquido fluido
Propiedades fisicoquímicas	
pH	4,7 ± 0,01
Densidad (20°C)	0,844 g/mL ± 0,02
Índice de refracción (20°C)	1,472 ± 0,01

Composición química del aceite esencial

En la Tabla 3, se muestran los principales componentes presentes en el aceite esencial extraído de las cáscaras de *C. jambhiri*, destacando el limoneno con 37,7% como el principal componente, seguido del β-pineno con 25,1%, E-β-ocimeno con 5,6%, citronelal con 4,9% y linalool con 4,1%.

Tabla 3. Composición química del aceite esencial de las cáscaras de *C. jambhiri*

Pico	IR Calc	Componente	Estructura Química	Peso Molecular (g/mol)	Tipo	Porcentaje %
1	989	α -pineno		136,24	MH	1,5
2	1009	β-pineno		136,24	MH	25,1
3	1020	Mirceno		136,24	MH	3,2
4	1034	α -terpineno		136,24	MH	0,8
5	1042	Limoneno		136,24	MH	37,7
6	1051	Z- β -ocimeno		136,24	MH	1,2
7	1058	E-β-ocimeno		136,24	MH	5,6
8	1064	γ -terpineno		136,24	MH	1,4
9	1101	Linalool		154,25	MO	4,1
10	1148	Citronelal		154,25	MO	4,9
11	1166	Terpinen-4-ol		154,25	MO	1,9
12	1234	Neral		152,23	MO	1,0
13	1266	Geranial		152,23	MO	1,2
14	1356	Acetato citronelila		198,30	MO	0,7
15	1368	Eugenol		164,20	MO	1,2
16	1407	β -cariofileno		204,35	SH	2,8
Otros						5,7

MH: Monoterpenos hidrocarbonados (76,5%); MO: Monoterpenos oxigenados (15,0%); SH: Sesquiterpenos hidrocarbonados (2,8%).

En la Figura 1, se muestra el cromatograma en el que destacan los picos correspondientes a cada uno de los componentes identificados por cromatografía de gases – espectrometría de masas.

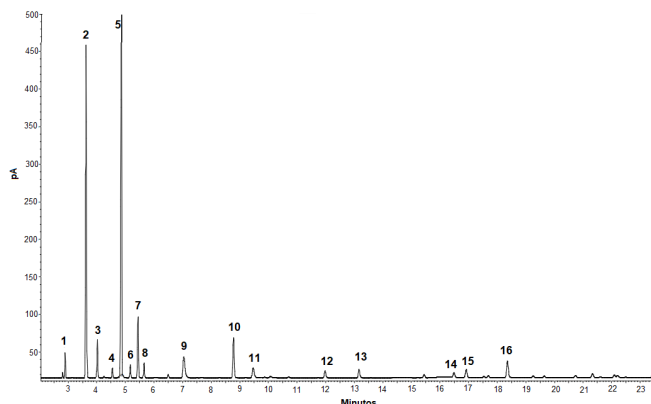


Figura 1. Cromatograma de los componentes del aceite de las cáscaras de *C. jambhiri*. (1) α -pineno; (2) β -pineno; (3) mirceneno; (4) α -terpineno; (5) limoneno; (6) Z- β -ocimeno; (7) E- β -ocimeno; (8) γ -terpineno; (9) linalool; (10) citronelal; (11) terpinen-4-ol; (12) neral; (13) geranial; (14) acetato de citronelila; (15) eugenol; (16) β -cariofileno.

Entre los principales componentes químicos en los aceites de las cáscaras de los cítricos destacan los monoterpenos hidrogenados, los monoterpenos oxigenados y los sesquiterpenos hidrocarbonados y los sesquiterpenos oxigenados²⁰. Como se muestra en la Tabla 3, en la composición del aceite esencial de las cáscaras de *C. jambhiri* destacan los monoterpenos hidrocarbonados en un 76,5%, siendo los más abundantes el limoneno (37,7%), el β -pineno (25,1%) y el E- β -ocimeno (5,6%), los monoterpenos oxigenados constituyen un 15%, siendo los mayoritarios el citronelal (4,9%) y el linalool (4,1%) y los sesquiterpenos hidrocarbonados (β -cariofileno) en un 2,8%.

En un estudio previo, Smeriglio et al. (2018)⁵ en el aceite de cáscara de *Citrus lumia* Risso hallaron que los monoterpenos hidrocarbonados se encontraban en un 58,1%, los monoterpenos oxigenados en un 26,73% y los sesquiterpenos en un 0,93%. En otro estudio realizado por Espina et al. (2011)²¹ se encontró que el aceite de las cáscaras de naranja tenía un 87,5% de monoterpenos hidrocarbonados, mientras que el porcentaje de los monoterpenos oxigenados fue de 13,6% en el aceite de cáscaras de mandarina. En tanto que, el aceite de cáscaras de limón contenía 2-3 veces mayor contenido de sesquiterpenos hidrocarbonados y sesquiterpenos oxigenados que los aceites de cáscara de naranja y mandarina²¹. Asimismo, se pudo apreciar que la composición de los aceites esenciales varía con la maduración de los cítricos, así, los monoterpenos y sesquiterpenos hidrocarbonados se encontraron en mayor cantidad en las cáscaras maduras, en tanto que los monoterpenos y sesquiterpenos oxigenados fueron más abundantes en las cáscaras inmaduras de la naranja agria del suroeste de Irán²².

En general en la Tabla 3, se puede apreciar que el contenido en monoterpenos en las cáscaras de *C. jambhiri* es de 91,5%, porcentaje muy cercano a lo reportado en otros estudios, en

los cuales se destaca que, en la composición de los aceites de los cítricos principalmente destacan los monoterpenos (90%), junto con compuestos no volátiles como pigmentos y ceras en proporciones menores (<1%).

Finalmente, podemos citar que, en otros estudios realizados previamente, los principales componentes hallados en el aceite de *C. jambhiri* fueron el limoneno (33,7%) y otros componentes incluyendo sabineno (7,8 %), γ -terpineno (7,4 %) β -ocimeno (7,3 %), linalol (5,3 %), cironellal (7,3 %) y (E)- β -ocimeno (5 %) ²³.

El limoneno (84,5 %) se identificó en la cáscara del fruto de *C. Jambhiri* como componente principal en el estudio realizado por Abdelhafeez et al. (2013) ²⁴, mientras que en el estudio de Ogunjinmi et al., (2019) ¹⁹, el limoneno (4,64 %) se observó como un componente moderado en la cáscara del fruto de *C. jambhiri* de Nigeria.

Es ampliamente aceptado que la cantidad y clase de componentes de los aceites esenciales varía en las cáscaras de especies y cultivares de cítricos dependiendo de la ubicación geográfica. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 4, el limoneno es el principal terpeno presente en las cáscaras de los cítricos.

Tabla 4. Contenido de Limoneno en el aceite esencial de diferentes cítricos

Nombre botánico	Nombre común	Limoneno (%)	Referencia
<i>Citrus jambhiri</i>	Limón rugoso	37,7 %*	--
<i>Citrus bergamia</i>	Bergamota	38,1 %	Tundis et al. (2012) ²⁵
<i>Citrus sinensis</i>	Naranja dulce	71,1 %	Guo et al. (2018) ²⁶
<i>Citrus reticulata</i>	Kumquat	54,2 %	Guo et al. (2018) ²⁶
<i>Citrus limon</i>	Limón	61,7 %	Guo et al. (2018) ²⁶
<i>Citrus lumia</i> Risso	Limón pera	48,9 %	Smeriglio et al. (2018) ⁵
<i>Citrus maxima</i>	Pomelo	46,4 %	Guo et al. (2018) ²⁶
<i>Citrus aurantium</i>	Naranja amarga	48,7 %	Ben Hsouna et al. (2019) ²⁷
<i>Citrus limetta</i>	Lima dulce	91,8 %	Maurya et al. (2018) ⁴
<i>Citrus latifolia</i>	Limón persa	53,9 %	Amorim et al. (2016) ²⁸

*Porcentaje obtenido en el presente trabajo de investigación

El limoneno es un hidrocarburo alifático incoloro identificado como el principal componente en el aceite esencial de diferentes especies de cítricos. Es un monoterpeno cíclico no oxigenado que consta de dos unidades de isopreno. Además, es conocido por su agradable fragancia cítrica y se utiliza habitualmente como agente aromatizante en alimentos comunes. El contenido de limoneno, como se muestra en la Tabla 4, varía en las cáscaras de las diferentes especies de cítricos.

Espectro UV-Vis del aceite esencial

El espectro UV de los monoterpenos y sesquiterpenos permite el reconocimiento de grupos funcionales y grupos cromóforos. En el espectro UV-Vis del aceite esencial de las cáscaras de *C. jambhiri* se aprecia un máximo de absorción a 262 nm (Figura 2), que corresponde al limoneno²⁹ que es el principal componente de este aceite.

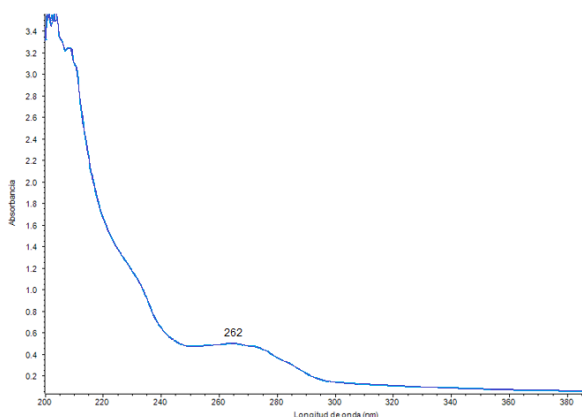


Figura 2. Espectro UV-Vis del aceite de *C. jambhiri*. Se muestra un máximo de absorbancia a 262 nm.

Actividad antioxidante del aceite esencial de *Citrus jambhiri*

La actividad antioxidante del aceite de *C. jambhiri* fue determinado usando el método de inhibición del radical DPPH, siendo la concentración de aceite esencial de *C. jambhiri* que se necesita para disminuir la concentración de DPPH en un 50% (IC₅₀) de $99,8 \pm 5,6$ mg/mL. Este valor es diferente al reportado por Hamdan et al. (2009)³⁰, quienes reportaron un IC₅₀ de $37,69 \pm 0,21$ mg/mL para el aceite esencial de *C. jambhiri* proveniente de Egipto.

CONCLUSIONES

El porcentaje de extracción del aceite de las cáscaras de *Citrus jambhiri* fue de 0,72%. El aceite esencial de las cáscaras de *C. jambhiri* cultivado en el distrito de Yanatile de la provincia de Calca y del departamento del Cusco presenta monoterpenos hidrocarbonados en un 76,5%, siendo los más abundantes el limoneno (37,7%), el β -pineno (25,1%) y el E- β -ocimeno (5,6%), en tanto que, los monoterpenos oxigenados constituyen un 15%, siendo los mayoritarios el citronelal (4,9%) y el linalool (4,1%) y dentro de los sesquiterpenos hidrocarbonados destaca el β -cariofileno en un 2,8%. Dentro de sus propiedades fisicoquímicas se encontró una densidad (20°C) de $0,844$ g/mL $\pm 0,02$; índice de refracción (20°C) de $1,472 \pm 0,01$ y un pH de $4,7 \pm 0,01$. Se determinó un IC₅₀ de $99,8 \pm 5,6$ mg/mL, lo que demuestra su potencial actividad antioxidante.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Singh B, Singh JP, Kaur A, Singh N. Phenolic composition, antioxidant potential and health benefits of citrus peel. *Food Res Int.* 2020; 132:109114. doi: 10.1016/j.foodres.2020.109114
2. Satari B, Karimi K. Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. *Resour Conserv Recycl.* 2018; 129: 153–167.
3. Bustamante J, van Stempvoort S, García-Gallarreta M, Houghton JA, Briers HK, Budarin VL, et al. Microwave-assisted hydro-distillation of essential oils from wet citrus peel waste. *J Clean Prod.* 2016; 137: 598–605.
4. Maurya AK, Mohanty S, Pal A, Chanotiya CS, Bawankule DU. The essential oil from Citrus limetta Risso peels alleviates skin inflammation: In-vitro and in-vivo study. *J Ethnopharmacol.* 2018; 212:86-94.
5. Smeriglio A, Alloisio S, Raimondo FM, Denaro M, Xiao J, Cornara L, Trombetta D. Essential oil of Citrus lumia Risso: Phytochemical profile, antioxidant properties and activity on the central nervous system. *Food Chem Toxicol.* 2018; 119:407-416.
6. Aparna K, Sowmy M, Manas RS, Premi DM, Dasgupta M, Sreedhar M. Value addition and sensory evaluation of products made from underutilized Kachai Lemon (Citrus jambhiri) Lush. Fruits. *J Pharmacog Pharm.* 2018; 7(5): 3032–3036.
7. Babarinde SA, Kemabonta KA, Olatunde OZ, Ojutiku EO, Adeniyi AK. Composition and toxicity of rough lemon (Citrus jambhiri Lush.) rind essential oil against red flour beetle. *Acta Ecologica Sinica.* 2021; 41(4): 325-331.
8. Ngaorai NG. An Economic Analysis of Fruit Based Processing Units in Manipur State. [Doctoral dissertation]. Bangalore: University of Agricultural Sciences; 2014.
9. Priyadarshi S, Kashyap P, Gadhawe RK, Jindal N. Effect of ultrasound-assisted hydrodistillation on extraction kinetics, chemical composition, and antimicrobial activity of Citrus jambhiri peel essential oil. *J Food Process Eng.* 2021; 44(12):e13904. doi: 10.1111/jfpe.13904.
10. Domínguez E, Ordoñez E. Evaluación de la actividad antioxidante, vitamina c de zumos cítricos de lima dulce (Citrus limetta), limón tahití (Citrus latifolia), limón rugoso (Citrus jambhiri Lush) y mandarina cleopatra (Citrus reshni) almacenados en refrigeración. *Investigación Amazonía.* 2013; 3(1): 30-35.
11. AOAC. Official Methods of Analysis. 18th Edition. Gaithersburg, MD.: Association of Official Analytical Chemists; 2006.
12. Shimada K, Fujikawa K, Yahara K, Nakamura T. Antioxidative properties of xanthan on the autoxidation of soybean oil in cyclodextrin emulsion. *J Agric Food Chem.* 1992; 40: 945–948.
13. Hosni K, Zahed N, Chrif R, Abid I, Medfei W, Kallel M, et al. Composition of peel essential oils from four selected Tunisian Citrus species: Evidence for the genotypic influence. *Food Chem.* 2010; 123(4): 1098–1104.
14. Jing L, Lei Z, Zhang G, Pilon AC, Huhman DV, Xie R, et al. Metabolite profiles of essential oils in citrus peels and their taxonomic implications. *Metabolomics.* 2015; 11(4): 952-963.
15. Okunowo WO, Oyedeji O, Afolabi LO, Matanmi E. Essential oil of grapefruit (Citrus paradisi) peels and its antimicrobial activities. *Am J Plant Sci.* 2013; 4(7B): 1-9. doi: 10.4236/ajps.2013.47A2001.

16. Ferhat MA, Boukhatem MN, Hazzit M, Meklati BY, Chemat F. Cold pressing, hydrodistillation and microwave dry distillation of citrus essential oil from Algeria: A comparative study. *Electronic Journal of Biology S*. 2016; S1: 30-41.
17. Ferhat MA, Meklati BY, Chemat F. Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave 'dry' distillation. *Flavour Fragr J*. 2007; 22: 494-504.
18. Palazzolo E, Laudicina VA, Germanà MA. Current and potential use of citrus essential oils. *Curr Org Chem*. 2013; 17: 3042-3049.
19. Ogunjinmi OE, Olawore NO, Maharaj VJ. Chemical Examination of Essential Oil from Stem, Roots and Fruit Peels of Nigerian Citrus jambhiri. *J Essent Oil-Bear Plants* 2019; 22(6): 1614-1621.
20. Singh B, Singh JP, Kaur A, Yadav MP. Insights into the chemical composition and bioactivities of citrus peel essential oils. *Food Res Int*. 2021; 143:110231. doi: 10.1016/j.foodres.2021.110231.
21. Espina L, Somolinos M, Lorán S, Conchello P, García D, Pagán R. Chemical composition of commercial citrus fruit essential oils and evaluation of their antimicrobial activity acting alone or in combined processes. *Food Control*. 2011; 22(6): 896-902.
22. Azhdarzadeh F, Hojjati M. Chemical composition and antimicrobial activity of leaf, ripe and unripe peel of bitter orange (*Citrus aurantium*) essential oils. *Nutr Food Sci Res*. 2016; 3(1): 43-50.
23. Haq NB, Sana S, Zafar I, Muhammad S. Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of Citrus jambhiri Lush and Citrus reticulata Blanco essential oils. *J Chem Soc Pak*. 2019; 31(5): 838-844.
24. Abdelhafeez MA, Amna M, Ayat AO, Moawia EM, Sumaya EM. Minerals content, essential oils composition and physico chemical properties of Citrus jambhiri Lush (Rough lemon) from the Sudan. *Int Lett Chem Phys Astron*. 2013; 9(1): 25-30.
25. Tundis R, Loizzo MR, Bonesi M, Menichini F, Mastellone V, Colica C, et al. Comparative study on the antioxidant capacity and cholinesterase inhibitory activity of Citrus aurantifolia Swingle, C. aurantium L., and C. bergamia Risso and Poit. peel essential oils. *J Food Sci*. 2012; 77(1):H40-6.
26. Guo JJ, Gao ZP, Xia JL, Ritenour MA, Li GY, Shan Y. Comparative analysis of chemical composition, antimicrobial and antioxidant activity of citrus essential oils from the main cultivated varieties in China. *LWT*. 2018; 97: 825-839.
27. Ben Hsouna A, Gargouri M, Dhifi W, Ben Saad R, Sayahi N, Mnif W, et al. Potential anti-inflammatory and antioxidant effects of Citrus aurantium essential oil against carbon tetrachloride-mediated hepatotoxicity: A biochemical, molecular and histopathological changes in adult rats. *Environ Toxicol*. 2019; 34(4):388-400.
28. Amorim JL, Simas DL, Pinheiro MM, Moreno DS, Alviano CS, da Silva AJ, et al. Anti-inflammatory properties and chemical characterization of the essential oils of four citrus species. *PLoS One*. 2016; 11: e0153643. doi: 10.1371/journal.pone.0153643.
29. Martínez A. Aceites esenciales. Medellín. Colombia: Universidad de Antioquia, Facultad de química farmacéutica; 2003.
30. Hamdan D, El-Readi MZ, Nibret E, Sporer F, Farrag N, El-Shazly A, et al. Chemical composition of the essential oils of two Citrus species and their biological activities. *Pharmazie*. 2010; 65(2): 141-147.

INFORMACIONES



SILAE

30

CPQ_SILAE CONGRESO

“OLGA LOCK DE UGAZ”

Lima 16 - 20 de Octubre 2023

**XXX Congreso Peruano de
Química - Congreso de la
Sociedad Ítalo - Latinoamericana
de Etnomedicina**



Lima, 16-20 de Octubre de 2023

Híbrido: Auditorio Inictel – UNI
(350 personas)

Virtual (vía ZOOM) :
SALA 1 y SALA 2 INICTEL-UNI





XXX CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

"Dra. Olga Lock Sing"

Del 16 al 20 de Octubre 2023