

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**



**“CAPACIDAD ANTIOXIDANTE, COMPUESTOS FENÓLICOS,
CAROTENOIDES Y ANTOCIANINAS DE 84 CULTIVARES DE
MASHUA (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavón)”**

Presentada por:

CARMEN VIOLETA HUACCHO HUAMÁN

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE
MAGISTER SCIENTIAE EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

Lima - Perú

2016

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

**“CAPACIDAD ANTIOXIDANTE, COMPUESTOS FENÓLICOS,
CAROTENOIDES Y ANTOCIANINAS DE 84 CULTIVARES DE
MASHUA (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavón)”**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE
MAGISTER SCIENTIAE**

Presentada por:

CARMEN VIOLETA, HUACCHO HUAMÁN

Sustentada y aprobada ante el siguiente jurado:

Dr. Luis Fernando Vargas Delgado
PRESIDENTE

Dr. David Campos Gutiérrez
PATROCINADOR

Dra. Rosana Chirinos Gallardo
CO-PATROCINADORA

Mg.Sc. Luis Briceño Berrú
MIEMBRO

Mg.Sc. Gladys Tarazona Reyes
MIEMBRO

DEDICATORIA

La presente la dedico con todo el amor y cariño del mundo a Samuel, Camila y Gonzalo mi bella familia, quienes me inspiraron para la conclusión de esta tesis y a ti Señor que día a día me llenas de inmensas alegrías y hoy hiciste realidad este sueño.

AGRADECIMIENTO

A la CUD (Commision universitaire pour le Développement) de Bélgica, quien a través del proyecto PIC (Projet interuniversitaire ciblé 2009-2014) titulado: "Études approfondies sur la valorisation des composés bioactifs de plates andines et amazoniennes pour un développement regional durable", me brindó el apoyo financiero para la ejecución de la presente tesis.

Al Dr. David Campos G. por patrocinar la presente tesis y por darme la oportunidad de realizar la investigación en las instalaciones del IBT:

A la Dr. Rosana Chirinos Gallardo, una bella persona sin duda, por guiarme en el desarrollo de la investigación y por compartir conmigo sus valiosos conocimientos.

A los miembros de comité consejero por brindarme su apoyo en la revisión de la tesis.

A la Srta. Adelaida Pardo, Técnica del IBT, por compartir abiertamente sus conocimientos y su amistad.

A mi familia que estuvo apoyándome en todo momento en la realización y culminación de la tesis.

A todas las personas que desinteresadamente contribuyeron en la ejecución y culminación del presente trabajo.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN

I.	INTRODUCCIÓN.....	1
II.	REVISIÓN DE LITERATURA.....	3
	2.1. ANTIOXIDANTES	3
	2.2. CAPACIDAD ANTIOXIDANTE.....	5
	2.2.1 Método ABTS (2,2-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate)	6
	2.2.2 Método FRAP (Ferric Reducing Ability of Plasma).....	7
	2.2.3 Método ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity)	8
	2.3. COMPUESTOS FENÓLICOS	11
	2.4. ANTOCIANINAS	15
	2.5. CAROTENOIDES.....	19
	2.6. MASHUA (<i>Tropaeolum tuberosum</i> Ruiz y Pavón).	21
	2.6.1 Generalidades.....	21
	2.6.2 Morfología de la planta	22
	2.6.3 Clasificación taxonómica.....	23
	2.6.4 Origen y descripción botánica.....	24
	2.6.5 Características agronómicas.....	24
	2.6.6 Producción y rendimiento	25
	2.6.7 Composición química y valor nutricional	25
	2.6.8 Usos y propiedades medicinales	27
III.	MATERIALES Y METODOS	28
	3.1 LUGAR DE EJECUCIÓN.....	28
	3.2 MATERIALES Y EQUIPOS	28
	3.3 EQUIPOS, REACTIVOS Y MATERIALES	28
	3.3.1 Equipos de laboratorio	28
	3.3.2 Reactivos	29
	3.3.3 Materiales de vidrio y otros.....	29
	3.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	30
	3.4.1 Humedad	30
	3.4.2 Capacidad antioxidante	30

a. Método ABTS (2,2 azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate).....	30
b. Método FRAP (Ferric Reducing Ability of Plasma).....	31
c. Método ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity)	31
3.4.3 Compuestos fenólicos	32
3.4.4 Antocianinas monoméricas	32
3.4.5 Carotenoides totales	34
3.5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
3.5.1 Recepción de la materia prima	34
3.5.2 Cortado y licuado	35
3.5.3 Envasado	35
3.6 Análisis estadístico	36
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1 DETERMINACIÓN DE HUMEDAD	37
4.2 CONTENIDO DE CAPACIDAD ANTIOXIDANTE	39
4.2.1 Capacidad antioxidante ABTS	39
4.2.2 Capacidad antioxidante FRAP	41
4.2.3 Capacidad antioxidante ORAC	44
4.2.4 Comparación y correlaciones entre los métodos de capacidad antioxidante ORAC, ABTS y FRAP	48
4.3 CONTENIDO DE COMPUESTOS FENÓLICOS TOTALES	53
4.4 CONTENIDO DE ANTOCIANINAS TOTALES	58
4.5 CONTENIDO DE COMPUESTOS CAROTENOIDES.....	61
4.6 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	64
V. CONCLUSIONES	67
VI. RECOMENDACIONES	69
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
ANEXOS	80
ANEXO I	81
ANEXOS II	85
ANEXO III	88

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1:	Ventajas y desventajas de los métodos para medir CAOX (ORAC, FRAP y ABTS).....	10
Tabla 2:	Composición química y nutricional de la mashua (en 100g de porción comestible fresca).....	26
Tabla 3:	Resultados promedio del análisis de humedad y materia seca de los 84 cultivares de mashua evaluados.....	38
Tabla 4:	Resultados promedio del análisis de la capacidad antioxidante hidrofílica ABTS de los 84 cultivares de mashua evaluados.....	40
Tabla 5:	Resultados promedio del análisis de la capacidad antioxidante hidrofílica FRAP de los 84 cultivares de mashua evaluados.....	43
Tabla 6:	Resultados promedio del análisis de la capacidad antioxidante hidrofílica ORAC de los 84 cultivares de mashua.....	45
Tabla 7:	Capacidad antioxidante ORAC de diferentes productos alimenticios.....	47
Tabla 8:	Resultados promedio del análisis de compuestos fenólicos totales de los 84 cultivares de mashua evaluados.....	55
Tabla 9:	Resultados promedio del análisis de antocianinas totales de 17 cultivares de mashua.....	59
Tabla 10:	Resultados promedio del análisis de carotenoides totales de los 84 cultivares de mashua evaluados.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Mecanismo de reacción para el ensayo ABTS.....	6
Figura 2.	Mecanismo de reacción para el ensayo FRAP.....	7
Figura 3.	Estructuras de los flavonoides. Estructuras generales de flavonas, isoflavonas, flavanonas y flavanos.....	12
Figura 4.	Estructura de los compuestos fenólicos. (A) Los ácidos fenólicos: (i) derivados de <i>o</i> - y <i>p</i> -hidroxibenzoico, (ii) los derivados del ácido cinámico; (B) los flavonoides; (C) antocianinas y (D) taninos.....	13
Figura 5.	Antocianidinas con mayor frecuencia en la naturaleza.....	16
Figura 6.	Mecanismo sugerido de formación para el complejo de antocianina-metal-ácido ascórbico.....	19
Figura 7.	Estructura de algunos carotenoides importantes.....	20
Figura 8.	Fases fenológicas de la mashua.....	22
Figura 9.	Tubérculo de mashua: (A) Formas y generales, (B) partes estructurales.	23
Figura 10.	Flujo de operaciones para la evaluación de los 84 cultivares de mashua procedentes del Cusco.....	35
Figura 11.	Capacidad Antioxidante de 84 cultivares de mashua evaluados por la metodología ABTS, FRAP y ORAC.....	49
Figura 12.	Correlaciones entre los métodos de capacidad antioxidante ABTS, FRAP y ORAC frente al contenido de compuestos fenólicos totales.....	57
Figura 13.	Correlaciones entre los métodos de capacidad antioxidante ABTS, FRAP y ORAC frente al contenido de antocianinas totales.....	60
Figura 14.	Graficas del análisis de los componentes principales. (a) Gráfica del peso de las variables en F1 y F2, (b) Diagrama del ACP de la determinación del porcentaje de materia seca, CAOx (ABTS, FRAP y ORAC) y fenólicos totales de 84 cultivares de mashua.....	66

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO I	81
ANEXOS II	85
ANEXO III	89

“Capacidad antioxidante, compuestos fenólicos, carotenoides y antocianinas de 84 cultivares de mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavón)”

RESUMEN

Se evaluó la capacidad antioxidante hidrofílica, el contenido de compuestos fenólicos, de antocianinas y de los carotenoides de 84 cultivares de mashua procedentes de Cusco. Los resultados indican que los cultivares de mashua presentan una amplia y considerable capacidad antioxidante hidrofílica medida por tres métodos de ensayo diferentes: ABTS, FRAP y ORAC (20.6 - 128.2; 22.7 - 173.2 y 35.1 - 158.8 $\mu\text{mol TE/g}$ (b.s) respectivamente). En algunos cultivares estos valores fueron superiores a los reportados en frutas y vegetales reconocidos con alta capacidad antioxidante. Se encontró una buena correlación entre la capacidad antioxidante medida por los métodos ABTS y FRAP ($r^2 = 0.834$) siendo moderada entre los métodos ABTS y ORAC, FRAP y ORAC ($r^2 = 0.605$ y 0.500 , respectivamente).

El contenido de compuestos fenólicos varió entre 5.5 y 16.7 mg Ac. Galico Eq./g (b.s.), el de antocianinas entre 0.09 y 2.68 mg cianidina-3-glucósido equivalente (CGE)/g (b.s). (sólo se detectó en 17 cultivares) y el de carotenoides entre 0.48 y 15.09 mg β -caroteno/100g (b.s). Los cultivares con coloración morada destacaron en compuestos fenólicos y antocianinas y los de coloración amarilla en contenido de carotenoides. Los compuestos fenólicos mostraron entre una moderada y buena correlación con las diferentes capacidades antioxidantes ($r^2 = 0.44 - 0.75$) siendo entre moderada y baja la correlación entre la capacidad antioxidante y las antocianinas ($r^2 = 0.42 - 0.67$). Esto indicaría que los compuestos fenólicos contribuyen a la capacidad antioxidante del tubérculo de manera considerable.

Los resultados del presente estudio indican que en la región de Cusco, se encuentran cultivares de mashua con características importantes en contenido de compuestos fenólicos, antocianinas, carotenoides y propiedades antioxidantes. Estos cultivares representan una fuente natural de fitoquímicos antioxidantes.

"Antioxidant capacity, phenolic compounds, carotenoids and anthocyanins of 84 cultivars mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz and Pavón)".

ABSTRACT

The ability hydrophilic antioxidant, the phenolic content of anthocyanin and carotenoid mashua of 84 cultivars from Cusco. The results indicate that mashua cultivars have a wide and considerably hydrophilic antioxidant capacity as measured by three different test methods: ABTS, FRAP and ORAC (20.6 - 128.2; 22.7 - 173.2 and 35.1 - 158.8 $\mu\text{mol TE / g (bs)}$ respectively) . In some cultivars these values were higher than those reported in fruits and vegetables with high antioxidant capacity recognized. We found a good correlation between the antioxidant capacity measured by ABTS and FRAP methods ($r^2 = 0.834$) between the methods being moderate ABTS and ORAC, FRAP and ORAC ($r^2 = 0.605$ and 0.500 , respectively).

The phenolic content ranged between 5.5 and 16.7 mg AGE / g (bs), anthocyanins from 0.09 to 2.68 mg CGE / g bs (only detected in 17 cultivars) and carotenoids between 0.48 and 15.09 mg β -caroteno/100g (bs). Cultivars with highlighted in purple coloration anthocyanins and phenolic compounds and the yellow coloration in carotenoid content. Among the phenolic compounds showed moderate and good correlation with the different capacities antioxidants ($r^2 = 0.44 - 0.75$) being low to moderate correlation between antioxidant capacity and anthocyanins ($r^2 = 0.42 - 0.67$). This would indicate that the phenolic antioxidant capacity contribute to significantly tuber.

The results of this study indicate that the region of Cusco, Its mashua cultivars are important features in content of phenolic compounds, anthocyanins, carotenoids and antioxidant properties. These cultivars represent a natural source of antioxidant phytochemicals.

Keywords: Antioxidant capacity, ORAC, FRAP, ABTS, phenolic compounds, anthocyanins, carotenoids, Mashua.

INTRODUCCION

Mientras la industria alimentaria moderna genera cada vez más productos artificiales, cientos de productos naturales que crecen en los Andes y Selva peruanos, con excelentes propiedades benéficas para la salud del hombre, son desconocidos fuera de los estrechos límites de sus valles y ríos.

En el Perú existen productos naturales que, en la mayoría de los casos, son consumidos solo a nivel local, entre ellos podemos encontrar: frutos, raíces, tubérculos, entre otros, con nombres tan llamativos como lo son sus propiedades nutricionales, terapéuticas y/o funcionales.

Dentro de estos productos andinos se encuentra la mashua, la cual es considerada uno de los tubérculos más importantes después de la papa, olluco y oca. El valor nutritivo de la mashua reside en su contenido de carbohidratos y su valor funcional en su contenido de compuestos fitoquímicos tales como: los compuestos fenólicos, glucosinolatos y vitamina C; además este tubérculo es tradicionalmente empleado por la medicina folklórica contra problemas renales (Grau *et al.*, 2003).

Estudios recientes indican que la mashua es fuente importante de compuestos fenólicos antioxidantes que ofrecen al producto una elevada capacidad antioxidante, en especial los de coloración morada, la cual es comparada con la que presenta el arándano (*Vaccinium myrtillus*) que es considerada una de las frutas con mayor capacidad antioxidante (Sun *et al.*, 2002). Adicionalmente, la mashua de coloración naranja y amarilla destaca en contenidos de carotenoides, los cuales superan al presentado en la papa y la papaya (Temoche, 2003; Ríos, 2004; Campos *et al.*, 2006; Chirinos *et al.*, 2007).

De otro lado, se sabe que tanto por causas ambientales (como la radiación), así como por la ingesta de compuestos oxidantes o incluso como consecuencia de nuestro propio metabolismo, surgen moléculas que nos pueden provocar daño oxidativo (Prieto-Simon *et al.*, 2008). A éstas se les conoce como especies reactivas al oxígeno (ERO), a las que se les asocia con enfermedades o con el natural envejecimiento humano. Dentro de este contexto,

los antioxidantes han captado mucha la atención de los científicos y público en general ya que inhiben los efectos nefastos que pueden causar las ERO (Niki, 2010). En estos últimos años se ha investigado el papel que juegan los antioxidantes en patologías cardiovasculares, en numerosos tipos de cáncer, el sida e incluso en otras dolencias directamente asociadas con el proceso de envejecimiento, como las cataratas o las alteraciones del sistema nervioso (Leifert y Abeywardena, 2008; Fu *et al.*, 2011). Estas investigaciones se centran principalmente en el papel beneficioso que desempeñan antioxidantes como la vitamina C, vitamina E, beta-carotenos, antocianinas, flavonoides (grupo perteneciente a la familia de los compuestos fenólicos), selenio y zinc, entre otros.

En la literatura se encuentra que se han hecho evaluaciones del potencial antioxidante de diversos genotipos, clones y/o cultivares de mashua que proceden de la Región Andina de Huancayo (Temoche, 2003; Ríos, 2004; Campos *et al.*, 2006; Chirinos, *et al.*, 2007); pero no hay información sobre la evaluación de este potencial en la mashua a nivel de otras regiones alto andinas, es así que la presente investigación tiene por objetivo evaluar la capacidad antioxidante (haciendo uso de tres métodos distintos), compuestos fenólicos, antocianinas y carotenoides de 84 cultivares de mashua cultivados en el Departamento del Cusco.

REVISIÓN DE LITERATURA

ANTIOXIDANTES

Palabras tales como "antioxidante" y "estrés oxidativo" son ampliamente utilizadas, pero sorprendentemente difícil de definir con precisión. Halliwell *et al.* (1989) introdujeron la siguiente definición: *un antioxidante es cualquier sustancia que, cuando están presentes en bajas concentraciones en comparación con las del sustrato oxidable, retrasa de forma considerable o inhibe la oxidación de ese sustrato* (Halliwell, 1997). Además, se indica que no todos los compuestos reductores que participan en una reacción química son antioxidantes, sólo los compuestos que son capaces de proteger al componente biológico satisfacen este criterio. Los antioxidantes pueden ejercer diferentes mecanismos de acción, así se tiene: (i) inhibir la generación de radicales libres y tener capacidad de recuperación frente a las ERO y a las especies reactivas al nitrógeno (ERN), (ii) poseer capacidad reductora, (iii) poseer capacidad de quelar metales, (iv) actividad como enzima antioxidante, (v) inhibir enzimas oxidativas (Magalhaes *et al.*, 2008).

Nuestro cuerpo cuenta con una batería de antioxidantes endógenos (defensas antioxidantes y medios de protección), debido a que en el organismo la producción de los radicales libres se da de forma constante (Castañeda *et al.*, 2008). Los antioxidantes celulares pueden ser de naturaleza enzimática (catalasa, glutatión peroxidasa, la superóxido dismutasa) o no enzimática (glutatión, tioles, algunas vitaminas y los metales, o fitoquímicos como las isoflavonas, los polifenoles y flavonoides) (Seifried *et al.*, 2007).

Los antioxidantes pueden actuar suprimiendo la formación de ERO y ERN (por ejemplo en la reducción de peróxido de hidrógeno y los hidroperóxidos de lípidos a hidróxidos de agua y lípidos, respectivamente) o secuestrando iones metálicos, tales como hierro y cobre. Además, existen pruebas que demuestran que algunos antioxidantes actúan como un mensajero celular de señalización para regular el nivel de compuestos antioxidantes y enzimas en el cuerpo (Niki, 2010).

Los radicales libres (RL) así como las ERO, son moléculas altamente inestables con electrones disponibles, generados *in vivo* durante los procesos metabólicos del organismo.

Estas moléculas son neutralizadas por los antioxidantes, que son producidos naturalmente por el cuerpo (primera línea de defensa/antioxidantes endógenos) o por las sustancias antioxidantes que son consumidas como parte de nuestra dieta (segunda línea de defensa/antioxidantes exógenos). Factores estresantes ya sean ambientales, el estilo de vida (contaminación, la exposición al sol, el tabaquismo, el consumo excesivo de alcohol, etc.) o simplemente un mal funcionamiento de la producción de antioxidantes en el cuerpo; puede conducir a un exceso en la producción de RL, dando lugar al estrés oxidativo. El estrés oxidativo produce daño en los lípidos, las proteínas o el ADN, lo que impide el normal funcionamiento de las células ((Prieto-Simon *et al.*, 2008; Magalhaes *et al.*, 2008). Estas alteraciones bioquímicas están implicadas en una lista creciente de enfermedades humanas, como el cáncer y el alzheimer, así como en el proceso de envejecimiento. Dado a que los antioxidantes están presentes de forma natural en las frutas y verduras, una dieta equilibrada ayuda al cuerpo a prevenir estas enfermedades (Prieto-Simon *et al.*, 2008).

Los bajos niveles de uno o más de los antioxidantes esenciales en el organismo han demostrado estar asociados con el desarrollo de varias dolencias, tal como ya se ha indicado, por lo tanto, en tales casos, la administración de antioxidantes exógenos es una práctica saludable. Hoy en día, una gran cantidad de esfuerzos se gastan en encontrar antioxidantes eficaces para el tratamiento o la prevención de la formación de RL. Diversos productos vegetales del consumo cotidiano en la dieta del hombre así como plantas medicinales, tienen un gran potencial antioxidante, el mismo que se debería a su alto contenido de compuestos fitoquímicos. Los resultados de investigaciones recientes han demostrado que los compuestos fenólicos, los tocoferoles, carotenoides, ácido ascórbico, entre otros presentes en diversas frutas y hortalizas son responsables de la capacidad de antioxidante mostrada por estos productos (Proteggente *et al.*, 2002; Hurtado-Fernández *et al.*, 2010).

Finalmente, las plantas han sido la base de la medicina tradicional en todo el mundo durante miles de años y continúan proporcionando nuevos recursos para la humanidad y muchos esfuerzos se han desarrollado y continúan realizándose en el uso de técnicas disponibles experimentales para identificar a los antioxidantes naturales provenientes de las plantas.

CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

La capacidad de inhibición de los RL por parte del antioxidante bajo condiciones *in vitro* ha sido evaluada por diferentes métodos en diferentes condiciones y se ha expresado bajo los términos de: capacidad, actividad, eficacia, parámetros, potencial, poder y reactividad.

La capacidad antioxidante (CAOX) de los alimentos depende de muchos factores, incluyendo las propiedades de los sustratos, las condiciones y etapas de la oxidación y, la localización de los antioxidantes en diferentes fases: hidrofílica o lipofílica (Frankel y Meyer, 2000). De otro lado la CAOX medida en una muestra también depende de la tecnología empleada, del generador de los radicales libres u agente oxidante que se utiliza en la medición y, de las condiciones de ensayo (Magalhaes *et al.*, 2008).

Se ha evaluado la capacidad de diferentes antioxidantes en numerosos estudios por diferentes métodos y en diferentes condiciones, pero muy a menudo hay una falta de correlación entre los resultados encontrados para las CAOX determinadas en el mismo material por diferentes ensayos y entre las capacidades determinadas por el mismo ensayo en laboratorios diferentes. Esto es comprensible, dada la presencia de varias especies activas, las características de la reacción y los mecanismos que están implicados en el proceso oxidativo, haciendo que no exista un método simple universal por el cual se puede evaluar con precisión la CAOX y cuantificarla (Magalhaes *et al.*, 2008).

Según Huang *et al.* (2005), los métodos para medir la CAOX se clasifican básicamente en dos grupos dependiendo del mecanismo de reacción así se tiene a los métodos basados en la transferencia de un átomo de hidrógeno (TAH) y métodos basados en la transferencia de electrones (TE). La mayoría de los ensayos basados en TAH aplica un esquema competitivo en el cual el antioxidante y el sustrato compiten por estabilizar a los radicales generados (ejemplo: radical peroxilo) a través de la donación de un átomo de hidrógeno. Los ensayos basados en la TE miden la capacidad de un antioxidante en la reducción de un oxidante, que cambia de color cuando se reduce (Huang *et al.*, 2005); así, el grado de cambio de color se correlaciona con las concentraciones de antioxidantes de la muestra (Zuloeta *et al.*, 2009).

A continuación se describe los métodos generalmente más utilizados para medir la CAOX *in vitro*.

2.2.1 Método ABTS (2,2-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate)

El método de inhibición de radicales ABTS fue desarrollado por Rice-Evans y Miller en 1994 y fue luego modificado por Re *et al.*, en el año 1999. El método para la detección de la CAOX se informa como un ensayo de decoloración. El radical mono catión preformado el 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico) (ABTS^{•+}) se genera por la oxidación de ABTS con persulfato de potasio y se reduce en presencia de donantes de hidrógenos antioxidantes (Re *et al.*, 1999). Es uno de los ensayos de antioxidantes más utilizados en muestras vegetales (Krishnaiah *et al.*, 2011).

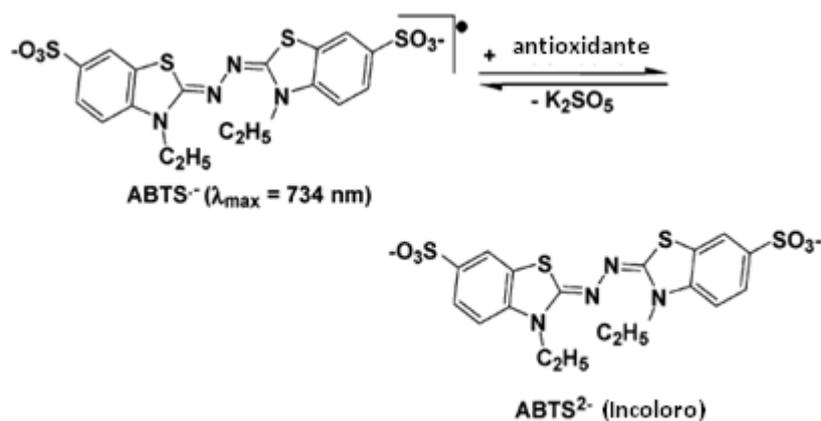


Figura 1. Mecanismo de reacción para el ensayo ABTS

FUENTE: Huang *et al.* (2005).

El catión ABTS^{•+}, que es intensamente coloreado, disminuye de color al reaccionar directamente con el antioxidante (Figura 1). La CAOX se mide como la capacidad de los compuestos de ensayo para disminuir el color al reaccionar directamente con los radicales ABTS^{•+} (Prior *et al.*, 2005) y se mide espectrofotométricamente a 734 nm (Krishnaiah *et al.*, 2011).

Re *et al.* (1999) indican que este ensayo de decoloración es fácilmente adaptable para medir la CAOX total, es decir hacer las medidas en sustancias que presenten compuestos antioxidantes lipofílicos e hidrofílicos (ejemplo: compuestos fenólicos, carotenoides, antioxidantes del plasma, etc). El efecto de la concentración de antioxidantes y la duración

de la inhibición de la absorción del radical catión se tienen en cuenta a la hora de determinar la CAOX (Re *et al.*, 1999), la cual debe de calcularse independientemente para cada muestra a evaluar. El trolox, un análogo hidrosoluble de la vitamina E, se utiliza como control positivo. La actividad se expresa en términos de la capacidad antioxidante equivalente trolox del producto (TEAC/g o L) (Krishnaiah *et al.*, 2011).

Este ensayo espectrofotométrico es técnicamente sencillo, lo que explica su aplicación para la detección y determinación de análisis de rutina. La inhibición del radical $ABTS^{+\bullet}$ puede ser evaluada en un amplio rango de pH, lo cual es útil para estudiar el efecto del pH en los mecanismos antioxidantes. Además, el radical $ABTS^{+\bullet}$ es soluble en agua y disolventes orgánicos (Magalhaes *et al.*, 2008).

2.2.2 Método FRAP (Ferric Reducing Ability of Plasma)

Benzie y Strain (1996) indican que un potente antioxidante de radicales libres a menudo actúa como un potente agente reductor tal es el caso del principio del método FRAP. El ensayo FRAP, se presenta como un método que evalúa la reducción del ión férrico a ferroso, a pH bajo, provocando la formación de un complejo coloreado ferroso-tripirydyltriazine (FeII-TPTZ) a partir del complejo férrico-tripirydyltriazine (FeIII-TPTZ), formando un color azul intenso con un máximo de absorción a 593 nm (Figura 2). Las condiciones del ensayo favorecen la reducción del complejo y, por lo tanto, el desarrollo de color, siempre que un agente reductor (antioxidante) esté presente.

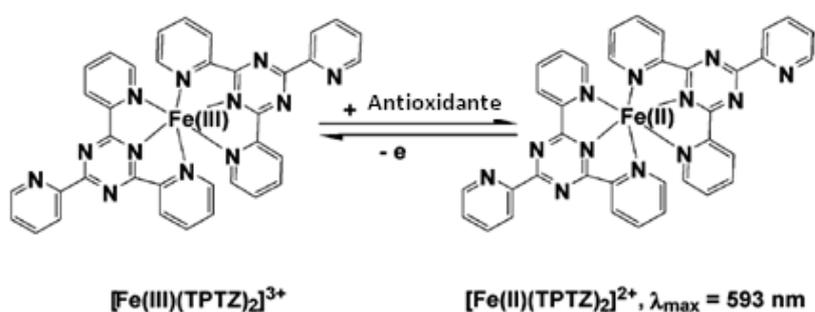


Figura 2: Mecanismo de reacción para el ensayo FRAP

FUENTE: Huang *et al.* (2005).

El cambio de absorbancia es lineal en un amplio rango de concentraciones con soluciones que contengan una mezcla de antioxidantes, incluyendo el plasma, y con soluciones que contienen un antioxidante en forma purificada. El ensayo FRAP es económico, los

reactivos son fáciles de preparar, los resultados son altamente reproducibles y el procedimiento es sencillo y rápido (Benzie y Strain, 1996).

La CAOX por el FRAP no siempre se correlaciona bien con la de los radicales libres medidos por el método de la competencia, como el ORAC (Oxygen radical absorbance capacity). Los antioxidantes que reducen los iones metálicos pueden ejercer efecto pro-oxidante bajo ciertas condiciones. El ejemplo típico es la combinación de ácido ascórbico y el hierro, que incluso son utilizados para inducir la oxidación mediada por radicales libres *in vitro*. Sin embargo, en condiciones *in vivo* el hierro y el cobre son secuestrados por las proteínas y no se reducen fácilmente por el ascorbato, y de hecho se ha informado que el ácido ascórbico no actúa como un pro-oxidante *in vivo* (Suh *et al.*, 2003). Los polifenoles pueden unirse a iones metálicos y formar complejos, que puede ser otro de los mecanismos de acción de los compuestos fenólicos como antioxidantes (Niki, 2010).

2.2.3 Método ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity)

La actividad antioxidante se cuantifica de acuerdo a la metodología descrita por Cao *et al.* (1993), la que posteriormente fue modificada por Ou *et al.* (2001). El método se basa en la medición de la fluorescencia de una molécula a la que se le somete a la acción de un generador de radicales libres (como el AAPH (2,2'-azobis(2-amidino-propane) dihydrochloride)). A medida que la molécula fluorescente es atacada y dañada por los radicales peroxil va perdiendo su fluorescencia. La labor de los antioxidantes es la de proteger la molécula y cuanto más CAOX tiene un compuesto o alimento más se preserva la capacidad de emitir luz fluorescente de la molécula en cuestión. El grado de protección se mide con un medidor de fluorescencia (Ou *et al.*, 2001).

El ensayo ORAC fue originalmente propuesto por Cao *et al.* (1993) con la β -ficoeritrina como molécula de prueba generadora de fluorescencia, pero en la actualidad, la fluoresceína es la molécula de prueba más empleada (Ou *et al.*, 2001). El ORAC-fluoresceína es un método conveniente y ampliamente utilizado para la estimación de la CAOX de compuestos puros o mezclas complejas, tales como infusiones de hierbas y té. El mecanismo de reacción determinado en este ensayo es la clásica transferencia de hidrógenos (TAH) (Ou *et al.*, 2001).

En el típico ensayo ORAC, la pérdida de fluorescencia experimentada con la ficoeritrina o con la fluoresceína es seguida en el tiempo en ausencia y presencia de antioxidantes (Ou *et al.*, 2001). Los valores de ORAC se expresan generalmente como equivalente Trolox. El ORAC ha sido adaptado para medir los antioxidantes lipofílicos, así como hidrofílicos y en la actualidad el ensayo ORAC se ha automatizado (Niki, 2010). En este ensayo los radicales peroxilo reaccionan con un agente fluorescente para formar un producto no fluorescente, el cual es cuantificado fácilmente por la fluorescencia. La CAOX se determina por una disminución de la frecuencia y la cantidad de producto formado en el tiempo (Prior *et al.*, 2005).

Hasta la fecha, es el único método que evalúa la reacción de los radicales libres hasta el final y utiliza el área bajo la curva para la cuantificación de metabolitos, combinando de esta forma tanto el porcentaje de inhibición y la duración del tiempo de inhibición de la acción de los radicales libres, en una sola cantidad. El ensayo ha sido ampliamente utilizado en muchos estudios en diferentes partes de plantas y de sus productos derivados (Krishnaiah *et al.*, 2011).

Tabla 1: Ventajas y desventajas de los métodos para medir CAOX (ORAC, FRAP y ABTS)

	VENTAJAS	DESVENTAJAS
ORAC	<ul style="list-style-type: none"> - Utiliza los radicales libres biológicamente relevantes(a). - Estándar, ya que permite la comparación de datos entre laboratorios(a). - Se integra tanto el grado y tiempo de reacción(a). - Proporciona mejores y mayores resultados(c). 	<ul style="list-style-type: none"> - Normalmente requiere el uso de equipos costosos(a). - Variabilidad de los datos pueden ser grandes a través de equipos(a). - Estable al pH y sensible a la temperatura (c).
ABTS	<ul style="list-style-type: none"> - Barato y fácil de usar. - Estable al pH, por lo tanto puede ser utilizado para estudiar el efecto del pH sobre la actividad antioxidante(c). - Rápida reacción(a). - Longitud de onda a la que se determina 734nm, ya que se reduce la interferencia (d). - Soluble en disolventes acuosos y orgánicos(c). 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensible al pH(a). - Requiere largos tiempos de cuantificar los resultados(a). - Un paso más para generar radicales libres a partir de sal ABTS necesario(a). - Genera radicales libres no estables por largos períodos de tiempo(a). - No estandarizados, por lo tanto, difícil de comparar los valores a través de los laboratorios(a). - El radical ABTS no se encuentra en la biología de los mamíferos y por lo tanto representa una fuente de radicales. "no fisiológico"(c).
FRAP	<ul style="list-style-type: none"> - Es simple, rápido, barato y robusto y no requiere equipo especializado(c). - Resultados altamente reproducibles (b). - Se puede realizar utilizando métodos automatizados, semiautomáticas, o manual(c). 	<ul style="list-style-type: none"> - Los iones metálicos pueden ejercer efecto pro-oxidante (b). - Longitud de onda de 593nm mayor interferencia y sobreestimación del valor FRAP (e). - No mide antioxidantes tiol tales como glutatión. - Mide sólo la capacidad reductora basada en el ion férrico, que no es pertinente a la actividad antioxidante de manera mecánica y fisiológicamente(c).

FUENTE: (a) Zuloeta, 2009; (b) Benzie y Strain, 1996; (c) Prior *et al.*, 2005; (d) Arnao, *et al.*, 2001; (e) Magalhaes *et al.*, 2008.

COMPUESTOS FENÓLICOS

Los compuestos fenólicos son metabolitos secundarios de las plantas y son cruciales para muchos de los aspectos importantes de la vida funcional de la planta, contribuyen al sabor, color, astringencia y amargor de frutas y verduras. Estos incluyen funciones estructurales en los diferentes tejidos de soporte o de protección, la participación en las estrategias de defensa, y las propiedades de señalización especial existente en las interacciones entre las plantas y su medio ambiente (Boudet, 2007).

En la mayoría de vegetales naturales los compuestos fenólicos son derivados del ácido trans-cinámico, formado por desaminación de la L-fenilalanina mediante el amoníaco y la L-fenilalanina-liasa (PAL; CE 4.3.1.5). Esta enzima, descrita por primera vez por Koukol y Conn en 1961, ha sido objeto de una amplia gama de investigaciones y durante mucho tiempo ha representado una de las enzimas de las plantas más estudiadas (Boudet, 2007).

Los miles de compuestos fenólicos conocidos presentan una alta diversidad molecular y se pueden clasificar en función del número de átomos de carbono y la estructura, pero también en función de su origen, síntesis química y de las vías de biosíntesis natural (Harborne (1989) citado por Soto *et al.*, 2011). Los compuestos fenólicos comprenden a los flavonoides, ácidos fenólicos y taninos, entre otros.

Los flavonoides constituyen el mayor grupo dentro de los compuestos fenólicos y representan más de la mitad de los más de ocho mil compuestos fenólicos identificados; estos compuestos poseen un anillo aromático que llevan uno o más grupos hidroxilo y sus estructuras pueden ir desde una molécula fenólica simple a un polímero complejo de alto peso molecular (Balasundram *et al.*, 2006). Químicamente, los flavonoides son compuestos de bajo peso molecular, que constan de quince átomos de carbono dispuestos en una configuración de C₆-C₃-C₆. Esencialmente, la estructura se compone de dos anillos aromáticos A y B, unidos por un puente de tres carbonos, por lo general en forma de un anillo heterocíclico, C (Figura 3). Las sustituciones de los anillos A y B dan lugar a los diferentes compuestos dentro de cada clase de flavonoides, estas sustituciones pueden incluir la oxigenación, alquilación, glicosilación, acilación, y sulfatación (Hollman y Katan, 1999).

Las variaciones en los patrones de sustitución del anillo C en la estructura de estos compuestos es el resultado de las principales clases de flavonoides, es decir, los flavonoles, flavonas, flavanonas, flavonoides, isoflavonas, y antocianidinas (Figura 4) (Hollman y Katan, 1999).

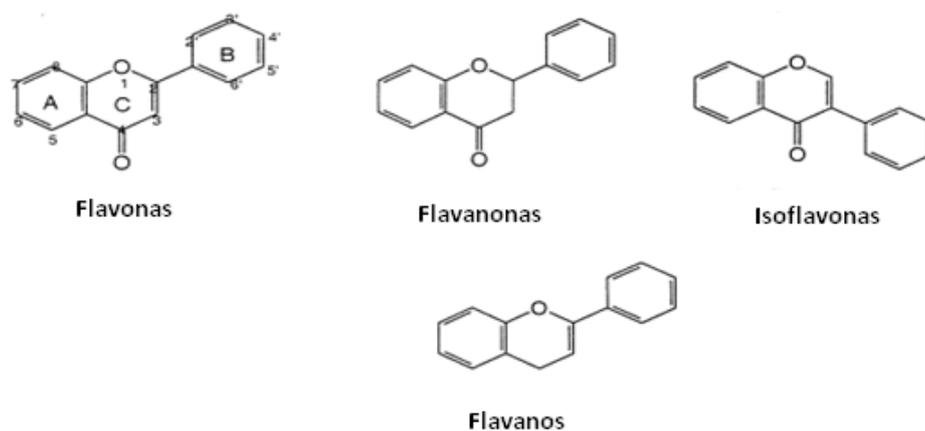


Figura 3. Estructuras de los flavonoides. Estructuras generales de flavonas, isoflavonas, flavanonas y flavanos.

FUENTE: Rosenberg *et al.* (2002).

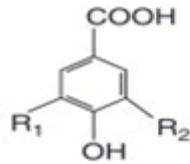
Al igual que los flavonoides, los ácidos fenólicos constituyen también una importante clase de compuestos fenólicos con funciones bioactivas; por lo general, se encuentran en los productos vegetales y alimentos (Martins *et al.*, 2011). Los ácidos fenólicos se pueden dividir en dos grupos según su estructura; así, se tiene a los ácidos hidroxibenzoicos y los ácidos hidroxicinámicos. Los ácidos hidroxibenzoicos más comunes incluyen gálico, p-hydroxybenzoico, protocatéquico, vanílico y sirínico; mientras que entre los ácidos hidroxicinámicos pueden señalarse al cafeico, ácido ferúlico, p-cumárico y sinápico (Rice-Evans *et al.*, 1996).

Los compuestos fenólicos se encuentran ampliamente distribuidos en frutas y verduras, los estudios epidemiológicos han indicado que el consumo regular de alimentos ricos en compuestos fenólicos (frutas, verduras, cereales integrales, vino tinto, té, etc) se asocia con un menor riesgo de enfermedades cardiovasculares, enfermedades neuro-degenerativas y ciertos tipos de cáncer (Hung *et al.*, 2004), así como también muestran una marcada acción antiinflamatoria en el proceso crónico como la artritis (Rotelli *et al.*, 2003), a la vez varios

trabajos han demostrado que la reducción del riesgo de enfermedades crónicas se correlaciona con una dieta rica en frutas y verduras (Kris-Etherton *et al.*, 2002).

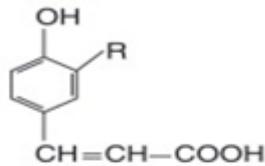
(A) Ácidos Fenólicos

(i) Derivados de *o*- y *p*-ácidos hidroxibenzoico



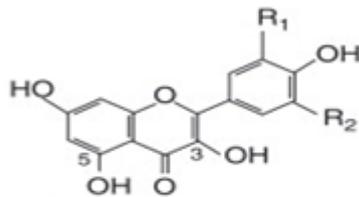
R = H	R' = OH	Ácido catéquico
R = OH	R' = OH	Ácido gálico
R = OCH ₃	R' = OH	Ácido vanílico

(ii) Derivados del ácido Cinámico



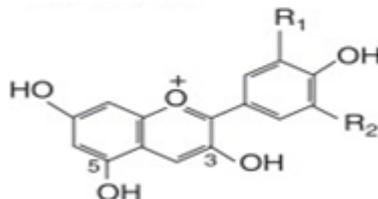
R = H	Ácido cumárico
R = OH	Ácido cafeico
R = OCH ₃	Ácido ferúlico

(B) Flavonoides



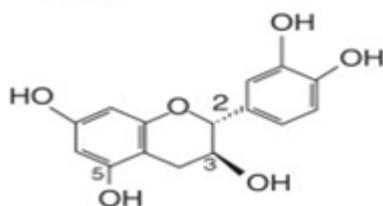
R ₁	R ₂	Áglicona
H	H	Kaempferol
OH	H	Quercitina
OH	OH	Miricetina

(C) Antocianinas

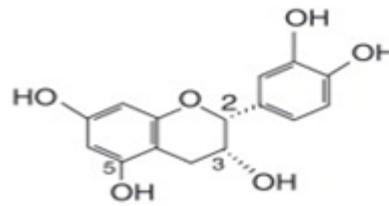


R ₁	R ₂	Áglicona
OH	H	Cianidina
OCH ₃	H	Peonidina
OH	OH	Delfinidina
OH	OCH ₃	Petunidina
OCH ₃	OCH ₃	Malvidina

(D) Taninos



(+) Catequina 2*R*, 3*S*
 (-) Catequin 2*S*, 3*R*



(+) Epicatequin 2*S*, 3*S*
 (-) Epicatequin 2*R*, 3*R*

Figura 4: Estructura de los compuestos fenólicos. (A) Los ácidos fenólicos: (i) derivados de *o*- y *p*-hidroxibenzoico, (ii) los derivados del ácido cinámico; (B) los flavonoides; (C) antocianinas y (D) taninos.

FUENTE: Kelly y Blaise, (2005).

La mayoría de los compuestos fenólicos se caracterizan por ser hidrosolubles y estables al calor, siendo susceptibles a los cambios químicos (maduración de las frutas), físicos en el procesado de los alimentos: picado y trituración (estos forman parte de la organización tisular y de estructuras, que al romperse se lixivian y se destruyen parcialmente en contacto con el aire); y tratamientos térmicos, ya que el calor excesivo altera los pigmentos de los alimentos (Agostini *et al.*, 2004).

El pardeamiento de frutas y vegetales esta también relacionada con el contenido de compuestos fenólicos. Así la formación de pigmentos amarillos y marrones durante la manipulación y procesado de alimentos está controlada por niveles de polifenoles, presencia de oxígeno y la actividad de la polifenoloxidasas. Esta enzima contiene cobre y cataliza la reacción entre un grupo fenol y el oxígeno para dar agua y quinonas compuestos responsables de estos pigmentos (Martínez-Valverde *et al.*, 2000).

Se sabe que los compuestos fenólicos ofrecen beneficios a la salud, esto debido a sus propiedades antioxidantes la cual involucra diferentes mecanismos de acción incluyendo: (1) captación de radicales libres; (2) protección y regeneración de otros antioxidantes en la dieta (como la vitamina E); (3) quelantes de iones metálicos pro-oxidantes; y (4) actuar como donador de átomos de hidrógeno o electrones. Las especies y los niveles de compuestos fenólicos varían grandemente entre los vegetales. Los compuestos fenólicos con diferentes estructuras o niveles pueden tener diferentes propiedades funcionales (Hung *et al.*, 2004; Amarowicz *et al.*, 2004).

La CAOX de los compuestos fenólicos depende de la estructura, en particular del número y posiciones de los grupos hidroxilo y la naturaleza de las sustituciones en los anillos aromáticos (Balasundram *et al.*, 2006). Al respecto Rice-Evans *et al.* (1996) indican que la estructura de los compuestos fenólicos es una clave determinante para la eliminación de radicales y la actividad quelante de metales, y esto se conoce como relaciones estructura-actividad.

En el caso de los ácidos fenólicos, por ejemplo, la CAOX depende del número y las posiciones de los grupos hidroxilo en relación con el grupo carboxilo funcional (Rice-Evans *et al.*, 1996; Robards *et al.*, 1999). Los ácidos mono-hidroxibenzoico con -OH en la posición *orto* y -COOH en la posición *para* no muestran actividad antioxidante, aunque lo

mismo no ocurre con el ácido *m*-hidroxibenzoico. La actividad antioxidante de los ácidos fenólicos aumenta con el mayor grado de hidroxilación, como es el caso del ácido gálico trihidroxilado, que muestra una alta CAOX. Sin embargo, la sustitución de los grupos hidroxilo en la posición 3 y 5 de los grupos metoxilo como en el ácido siríngico reduce la capacidad (Rice-Evans *et al.*, 1996). Los ácidos hidroxicinámicos presentan mayor CAOX en comparación con los correspondientes ácidos hidroxibenzoicos (Andreasen *et al.*, 2001). La mayor CAOX de los ácidos hidroxicinámicos podría deberse al grupo CH=CH-COOH, lo que garantiza una mayor capacidad de donar -H (Rice-Evans *et al.*, 1996).

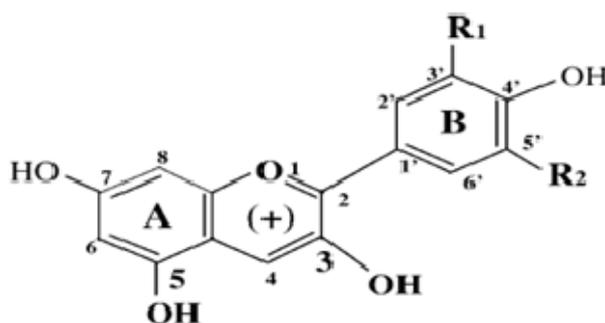
Balasundram *et al.*, (2006) menciona que la relación estructura actividad de los flavonoides en general es más complicada que la de los ácidos fenólicos, debido a la relativa complejidad de las moléculas de flavonoides. Van-Acker *et al.* (1996), mencionan que el grado de hidroxilación y las posiciones de los grupos -OH en el anillo B, en particular una estructura *orto*-dihidroxil del anillo B (grupo catecol) se traduce en una mayor actividad, ya que confiere mayor estabilidad al radical aroxil por la deslocalización de electrones. Asimismo, se ha indicado que la presencia de grupos hidroxilo en las posiciones 3', 4' y -5' del anillo B (un grupo pirogalol) aumenta la CAOX de los flavonoides en comparación con aquellos que tienen un solo grupo hidroxilo. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, estos compuestos pueden actuar como pro-oxidantes, contrarrestando así el efecto antioxidante (Van-Acker *et al.*, 1996).

Un doble enlace entre C-2 y C-3, conjugado con el grupo 4-oxo en el anillo C aumenta la capacidad de captación de radicales libres de los flavonoides (Pietta, 2000) y un doble enlace entre C-2 y C-3, combinado con un 3-OH, en el anillo C, también mejora la capacidad de captación de radicales libres activos de los flavonoides, como se ve en el caso de kaempferol (Van-Acker *et al.*, 1996). La sustitución de grupos hidroxilo en el anillo B por grupos metoxilo altera el potencial redox, lo que afecta a la capacidad de captación de radicales libres de flavonoides (Pietta, 2000).

ANTOCIANINAS

Las antocianinas (del griego anthos = flor y kianos = azul) son los pigmentos más importantes de las plantas vasculares, que son inocuos y de fácil incorporación en medios acuosos, lo que los hace interesantes para su uso como colorantes naturales solubles en agua (Pazmiño-Durán *et al.*, 2001). Estos pigmentos son los responsables de las

coloraciones: naranja brillante, violeta, rosa, rojo, y azul en las flores y los frutos de algunas plantas (Giusti y Wrolstad, 2003).



Aglicona	R1	R2	λ_{\max} (nm) visible / color
Pelargonidina	H	H	494 nm / Anaranjado
Cianidina	OH	H	506 nm / Rojo-naranja
Peonidina	OMe	H	506 nm / Rojo-naranja
Delfinidina	OH	OH	508 nm / Rojo
Petunidina	OMe	OH	508 nm / Rojo
Malvidina	OMe	OMe	510 nm / Rojo-azulado

Figura 5: Antocianidinas con mayor frecuencia en la naturaleza.

FUENTE: Giusti y Wrolstad (2003).

Las antocianidinas son las estructuras básicas de las antocianinas. Las antocianidinas (o agliconas) consisten en un anillo aromático (A), unido a un anillo heterocíclico (C) que contiene oxígeno, que también está unido por un enlace carbono-carbono a un tercer anillo aromático (B) tal como se muestra en la Figura 5 (Konczak y Zhang, 2004). Cuando las antocianidinas se encuentran en su forma de glucósidos (unida a una molécula de azúcar) son conocidos como antocianinas (Castañeda-Ovando *et al.*, 2009).

Hay una gran variedad de antocianinas en la naturaleza. Las diferencias entre las antocianinas individuales se relacionan con el número de grupos hidroxilo, la naturaleza y el número de azúcares unidos a la molécula, la posición de estas uniones, y la naturaleza y cantidad de los ácidos alifáticos o aromáticos unidos a los azúcares de la molécula. Hasta la fecha, hay 17 antocianidinas naturales conocidas, ellas también reciben el nombre de agliconas. Sólo seis antocianidinas son comunes en las plantas superiores (Figura 6)

estas son, pelargonidina (Pg), peonidina (Pn), cianidina (Cy), malvidina (Mv), petunidina (Pt) y delphinidina (Dp). Los glucósidos de las tres antocianidinas no metiladas (Cy, Dp y Pg) son los más extendidos en la naturaleza, estando presente en el 80 por ciento de las hojas pigmentadas, el 69 por ciento de las frutas y el 50 por ciento de las flores. La distribución de las seis antocianidinas más comunes en las partes comestibles de las plantas es cianidina (50 por ciento), pelargonidina (12 por ciento), peonidina (12 por ciento), delphinidina (12 por ciento), petunidina (siete por ciento), y malvidina (siete por ciento). Por lo tanto, la antocianina más extendida es la cianidina 3-glucósido (Kong *et al.*, 2003).

Las antocianinas se pueden encontrar en diferentes formas químicas dependiendo del pH de la solución. A un pH de uno, el catión flavilium (color rojo) es la especie predominante y contribuye a los colores púrpura y rojo. A valores de pH entre 2 y 4, las especies azul quinoidal son predominantes. A valores de pH entre 5 y 6, sólo dos especies incoloras se puede observar, que son una pseudobase carbinol y una chalcona, respectivamente. A valores de pH superior a siete, las antocianinas son degradadas en función de sus grupos sustituyentes (Cooper-Driver, 2001). A valores de pH entre 4 y 6, cuatro formas estructurales de las antocianinas coexisten: catión flavilium, base quinoidal anhidro, base carbinol incoloro y la chalcona color amarillo pálido. El equilibrio entre las bases quinoidal y carbinol se produce a través del catión flavilium. Cuando el pH es mayor también aumenta la cantidad de base anhidra y en condiciones más ácidas, la especie predominante es el ión rojo flavilium (Cooper-Driver, 2001).

La estabilidad de las antocianinas y la variación de color con el pH de estos compuestos son más importantes a pH ácidos mientras que en la región alcalina son inestables (Cabrita *et al.*, 2000). La estabilidad de antocianidinas se ve influenciada por los sustituyentes del anillo B y la presencia de los grupos hidroxilo o metoxilo que disminuyen la estabilidad de la aglicona en medio neutro, por lo tanto, la Pg es la antocianidina más estable. En contraste con las agliconas, los monoglicósidos, y sobre todo, los derivados de diglicósidos son más estables en condiciones de pH neutro, este comportamiento se explica porque las moléculas de azúcar evitan la degradación de las mismas (Fleschhut *et al.*, 2006). La glicosilación de las antocianinas en la posición 3 disminuye su CAO (Rice-Evans *et al.*, 1996).

Algunas investigaciones sugieren que la co-pigmentación de las antocianinas con otros compuestos (co-pigmentos) es el principal mecanismo de estabilización del color en las plantas, los co-pigmentos son generalmente incoloros, pero cuando se mezcla con una solución antociánica, la interacción se lleva a cabo produciendo un efecto hipercrómico y un cambio batocrómico en los espectros de absorción (en la región UV-Vis). El co-pigmento puede ser un: flavonoide, alcaloide, aminoácido, ácido orgánico, nucleótido, polisacárido, metal u otras antocianinas (Castañeda-Ovando *et al.*, 2009).

Las antocianinas son muy inestables durante el procesamiento y almacenamiento, ya que son sensibles a factores como temperatura, luz, pH, oxígeno y otros. La degradación de las antocianinas por lo general sigue una cinética de primer orden, es decir, el contenido de antocianinas disminuye exponencialmente con el tiempo (Tonon *et al.*, 2010).

De otro lado, las antocianidinas y antocianinas han demostrado una mayor CAOX que las vitaminas C y E (Bagchi *et al.*, 1998). Estos compuestos fenólicos son capaces de capturar los radicales libres por donación de átomos de hidrógeno (Rice-Evans *et al.*, 1996). También se ha reportado una correlación lineal entre los valores de la CAOX y el contenido de antocianinas (Ozgen *et al.*, 2009; Pantelidis *et al.*, 2007). Se ha indicado que, la CAOX de las antocianinas desempeñan un papel vital en la prevención de las enfermedades neuronales y cardiovasculares, cáncer y diabetes, entre otros (Konczak y Zhang, 2004).

Las antocianinas también pueden prevenir la oxidación del ácido ascórbico causada por los iones metálicos a través de quelación de los iones, y la formación de un complejo (Figura 6) antocianina-metal-ácido ascórbico (Sarma *et al.*, 1997).

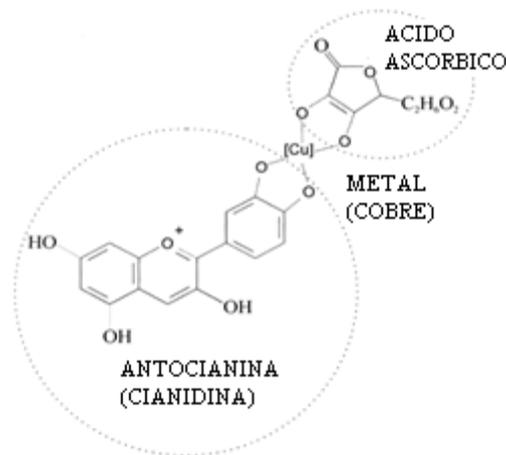


Figura 6: Mecanismo sugerido de formación para el complejo de antocianina-metal-ácido ascórbico.

FUENTE: Sarma *et al.* (1997)

CAROTENOIDES

Los carotenoides están ampliamente distribuidos entre las plantas, ciertas bacterias y animales (Van-Breemen *et al.*, 2011), ellos son pigmentos naturales sintetizados por las plantas y microorganismos fotosintéticos, algunos de los cuales, al igual que el caroteno, son precursores de la vitamina A (Liu *et al.*, 2000). Están presentes en forma de microcomponentes en frutas y verduras y son responsables de los colores amarillo, naranja y rojo. Al igual que en caso de los compuestos fenólicos, hay investigaciones que avalan que los carotenoides son responsables de las propiedades beneficiosas que presentan las frutas y verduras en la prevención de enfermedades humanas, incluyendo las enfermedades cardiovasculares, cáncer y otras enfermedades crónicas, además de ser importantes en la dieta como fuentes de vitamina A (Paiva y Russell, 1999).

Los carotenoides son compuestos liposolubles que se asocian con las fracciones lipídicas. Desde el punto de vista químico, los carotenoides son compuestos del tipo poliisoprenoides y se puede dividir en dos grupos principales: (a) carotenos o carotenoides hidrocarburos, ellos sólo se componen de átomos de carbono e hidrógeno y (b) xantófilas, que son derivados oxigenados de hidrocarburos que contienen al menos un oxígeno, tales como la hidroxilo, ceto, grupos de ácido epoxi, metoxi o carboxílicos. Su característica estructural es un sistema de dobles enlaces conjugados, lo que influye en sus propiedades químicas, bioquímicas y físicas (Rodríguez-Bernaldo y Costa, 2006).

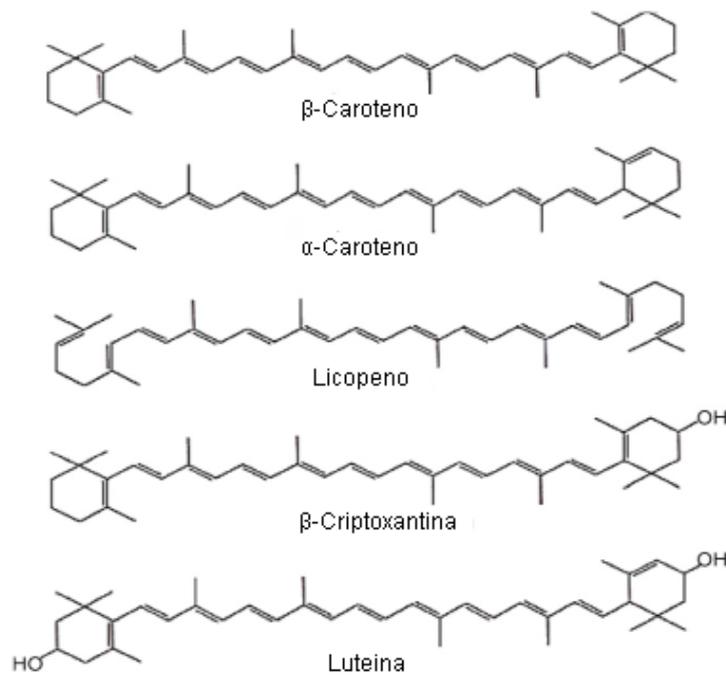


Figura 7: Estructura de algunos carotenoides importantes

FUENTE: Rao y Rao (2007).

Las estructuras de algunos carotenoides comunes se muestran en la Figura 7; actualmente hay más de 800 carotenoides naturales conocidos, cada uno de los cuales pueden formar varios isómeros *cis-trans* y pueden ser objeto de nuevas modificaciones. Químicamente, la mayoría de los carotenoides son tetraterpenos $C_{40}(H)$, constituidos por unidades múltiples de isopreno con un anillo de ciclohexano sustituido e insaturado en cada uno de los extremos. A menudo, este esqueleto básico carbono C_{40} está bien conservado, o se encuentra ligeramente modificado, por ejemplo, por ciclación en uno o ambos extremos. Sin embargo, las modificaciones son mucho más amplias, incluyendo isomerización, reordenación de los dobles enlaces, la introducción de oxígeno conteniendo grupos funcionales y su glicosilación o acilación (Scheer, 2004).

Las acciones antioxidantes de los carotenoides se basan en sus propiedades de extinción del oxígeno singulete y su capacidad para atrapar los radicales piróxilos (Paiva y Russell, 1999). La mejor acción antioxidante documentada de los carotenoides es su capacidad de extinguir al oxígeno singulete. Esto resulta en un carotenoide excitado, que tiene la capacidad para disipar energía recientemente adquirida a través de una serie de interacciones de rotación y de vibración, por lo tanto se produce la regeneración de los carotenoides a su forma original y así puede ser reutilizado para nuevos ciclos de extinción

del oxígeno singulete. La actividad extintora de un carotenoide depende en gran medida del número de dobles enlaces conjugados de la molécula y se ve influenciada, en menor medida, por los grupos finales de carotenoides (cíclico o acíclico) o la naturaleza de los sustituyentes en los carotenoides que contienen grupos cíclicos finales. El licopeno (once conjugados y dos dobles enlaces no conjugados) es uno de los extintores de oxígeno singulete más eficiente dentro del grupo de los carotenoides naturales (Krinsky, 1998).

La composición de carotenoides en las plantas puede verse afectada por muchos factores, es decir, cultivar, origen geográfico, el grado de madurez y las condiciones del proceso (Mercadante y Rodríguez-Amaya, 1998). De otro lado, la estabilidad de los carotenoides se ve afectada por diferentes tratamientos de secado (Chen *et al.*, 2007). Tai y Chen (2000) encontraron que sólo el 10 por ciento de pérdida de carotenoides se produjo cuando se sumergen en una solución de sulfito de sodio antes del secado con aire caliente. Sin embargo, una pérdida del 50 por ciento de los carotenoides se muestra para el tratamiento sin remojo. La estabilidad de carotenoides varía también con el procesamiento, el cocinado y esterilizado, y el tiempo de almacenamiento (Provesi *et al.*, 2011). Existen evidencias de que la homogenización y el tratamiento térmico tienen efectos positivos en la bioaccesibilidad de estos compuestos, mientras que la presencia de fibra en la dieta tiene un efecto negativo (Fernández-García *et al.*, 2012).

MASHUA (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavón).

2.6.1 Generalidades

La mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavón) es uno de los tubérculos más importantes en la región andina después de la papa, el olluco y la oca; se cultiva en los valles húmedos de la zona andina de Perú, Colombia, Argentina, Ecuador y Bolivia (National Research Council, 1989).

El crecimiento agresivo de la mashua lo convierte en una alternativa muy buena, adecuada para la protección del suelo en las laderas escarpadas de los Andes. Los bajos requerimientos para la siembra, la tolerancia a plagas y enfermedades, la alta productividad y usos múltiples, son características que hacen de la mashua sea una planta muy atractiva para la agricultura orgánica (Grau *et al.*, 2003).

2.6.2 Morfología de la planta

La mashua es un escalador corpulento, los tallos derivados de los brotes de los tubérculos son erectos. Los tallos y peciolo son volubles y capaces de subirse a cualquier apoyo disponible, alcanzando los dos metros de altura a más. Los tubérculos son por lo general de 5-15 cm de largo y 6.3 cm de ancho en la parte distal. La mayor parte del crecimiento de este tubérculo se debe a la proliferación de la medula. El tubérculo es cubierto por una epidermis con gruesas paredes exteriores, lo que da un aspecto de cera a la superficie (Grau *et al.*, 2003).

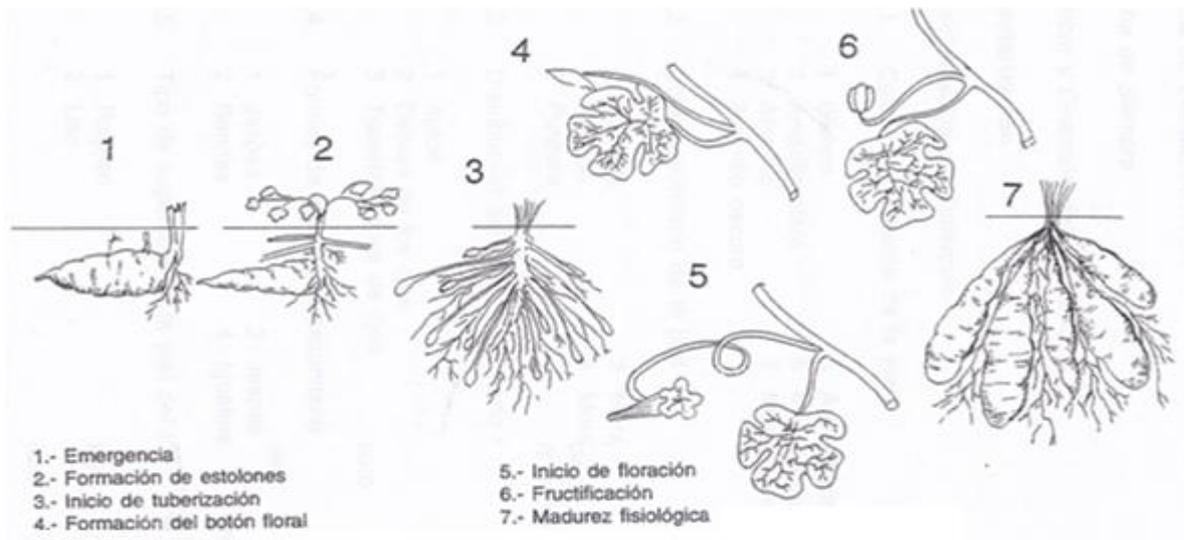


Figura 8: Fases fenológicas de la mashua

FUENTE: Villagomez y Rodríguez (2006).

El tubérculo de mashua es morfológicamente una especie madre que tiene “ojos” de la que se producen tallos aéreos y raíces adventicias, que son delgadas y filiformes. Las raíces laterales son menos desarrolladas que las principales (Chacón, 1960 citado por Grau *et al.*, 2003). Los tubérculos de la mashua son parecidos a la oca pero se les diferencia porque tienen forma cónica (Figura 9) de yemas profundas y son de color variado: gris, blanco, amarillo, rojizo, morado y negro, generalmente con jaspes oscuros, rayas o pintas cortas, moradas o púrpuras y mayor concentración de yemas en la parte distal (Chirinos *et al.*, 2006).

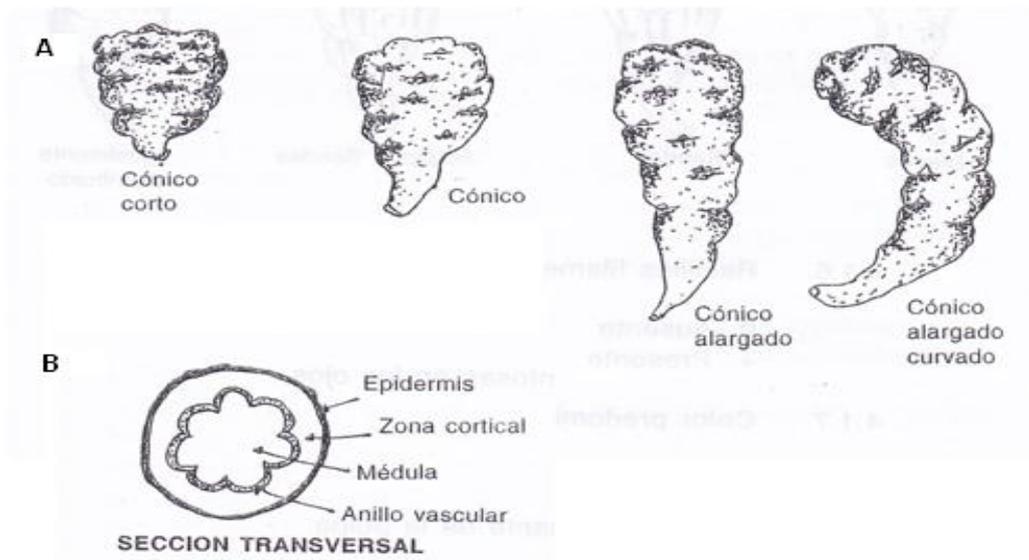


Figura 9: Tubérculo de mashua: (A) Formas y generales, (B) partes estructurales.

FUENTE: Villagomez y Rodríguez, 2006.

2.6.3 Clasificación taxonómica

Villagomez y Rodríguez (2000) describen la ubicación taxonómica de la mashua de la siguiente forma:

División	: Angiospermas
Clase	: Dicotyledoneas
Sub-clase	: Archiclamideas
Orden	: Geraniales
Familia	: Tropaeolacea
Género	: Tropaeolum
Especie	: <i>Tropaeolum tuberosum</i>

Según National Research Council (1989), a la mashua se le conoce con diferentes nombres comunes tales como:

Quechua	: Mashua, añu, apiñu, apiña-mama
Aymara	: Isau, issanu, kkayacha
Español	: Mashua (mafua, mauja, amxua)
Perú	: Mashuar, añu, anyu

Colombia	: Cubios, navios, navo
Bolivia	: Isaño, isañu, apilla
Inglés	: Mashua, anu

2.6.4 Origen y descripción botánica

La mashua ha sido cultivada desde tiempos ancestrales, tal como lo demuestran los tubérculos encontrados en numerosos lugares arqueológicos. Se considera originaria de los Andes Centrales (10°-20° latitud sur) habiéndose extendido su cultivo hasta Colombia (8° L.N.) y el norte de Argentina y Chile (25° L.S.) (Arbizu y Tapia 1992, citados por Gómez, 1998).

La mashua es una planta herbácea perenne tendida o trepadora, que ocasionalmente alcanza los dos metros de altura. Las hojas son delgadas, lisas, pecioladas por el centro y lobuladas, de 3 a 5 cm de longitud, de color verde oscuro brillante, algo más claras en el envés. Los tallos son cilíndricos, largos y axiales y sus flores bisexuales pueden ser de color naranja o rojiza, más pequeñas que la del berro (National Research Council, 1989).

2.6.5 Características agronómicas

El cultivo tiene una mayor adaptación entre 3500 y 3800 msnm, es una planta herbácea, de tallos cilíndricos y hábitos rastreros como el mastuerzo, tiene crecimiento erecto cuando es tierna y de tallos postrados con follaje compacto cuando madura. Esto le permite competir ventajosamente con las malas hierbas (National Research Council, 1989).

El cultivo de mashua es tolerante a heladas y no se ve afectado por temperaturas por debajo de cuatro grados centígrados; debido a que se considera una planta C-3 se adapta mejor a lugares que presenten mayor humedad y menor temperatura (Cruz y Valladolid; citados por Gómez, 1998).

En cuanto a las características de suelo, la mashua puede crecer en suelos con un rango de pH entre 5.3 a 7.5, aunque también tolera condiciones alcalinas (National Research Council, 1989). Se le considera una planta rústica por ello puede cultivarse en suelos pobres, sin uso de fertilizantes y pesticidas, ya que repele a los insectos (Gómez, 1998), y aun en estas condiciones, su rendimiento puede duplicar al de la papa (Tapia, 1998).

Se considera que la mashua es muy resistente al ataque de insectos y hongos en comparación con la oca y el olluco, los tubérculos oscuros o ingenta son más amargos pero a su vez son los que muestran mayor resistencia al ataque de plagas y enfermedades (Echegaray, 1998).

2.6.6 Producción y rendimiento

Se siembra en lotes pequeños generalmente en las laderas de los cerros junto con las papas; sin embargo, debido a que presenta un sabor menos apetecible al de otros tubérculos poco se ha hecho para incrementar su cultivo tanto en la región andina, como en las otras latitudes, e incluso se observa una cierta tendencia a desaparecer (National Research Council, 1989).

Los departamentos donde se cultiva en el Perú son: Cajamarca, Cerro de Pasco, Ancash, Lima, Junín, Huancavelica, Ayacucho, Apurímac, Cusco, Arequipa, Puno y Tacna; encontrándose con mayor frecuencia en el centro y el sur del Perú. La siembra de este cultivo se realiza entre los meses de Agosto y Noviembre, es decir al inicio de las lluvias (National Research Council, 1989).

En cuanto a su rendimiento, este cultivo presenta una alta productividad, se estima un rendimiento promedio de 4 a 12 Ton/Ha, mientras que en cultivo puro sin manejo se obtiene de 20 a 30 Ton/Ha y bajo condiciones experimentales se ha logrado hasta 70 Ton/Ha (Arbizu y Tapia, 1994; citado por (Krauss y Soberanis, 2001), el doble de la producción de papa, en sistemas similares.

2.6.7 Composición química y valor nutricional

Grau *et al.* (2003) mencionan que el contenido de agua en los tubérculos de mashua es relativamente alto, entre 79-94 por ciento de la materia comestible tal como se observa en la Tabla 2. La principal contribución nutricional de la mashua es su alto contenido de carbohidratos, particularmente de almidón y también de azúcar. Además tiene un alto contenido de ácido ascórbico o vitamina C (77.5 mg por 100 g de base húmeda, Collazos *et al.*, 1996).

Tabla 2: Composición química y nutricional de la mashua (en 100g de porción comestible fresca).

Componente	Unid.	Rango	Prom.	Fuente
Humedad	g	79,2	n.d.	Barrionuevo (1975), Brito y Espin (1999).
Proteína cruda	g	9.38	1,5	Barrionuevo (1975).
Grasa	g	1,1-2,7	0,7	Collazos <i>et al.</i> (1996).
Fibra	g	n.d.	0,9	Barrionuevo (1975).
Minerales Cenizas	g	0,5-1,5	0,8	Barrionuevo (1975).
Azúcares totales	g	0,6-1,1	3,5	Brito y Espin (1999).
Azúcares reductores	g	n.d.	2,9	Brito y Espin (1999).
Almidón	g	n.d.	8,9	Barrionuevo (1975).
Energía	Kcal	7,0-10,5	n.d.	Collazos <i>et al.</i> (1996).
Calcio	mg	35-50	12	Collazos <i>et al.</i> (1996).
Potasio	mg	n.d.	1,5	Barrionuevo (1975).
Fierro	mg	1,3-1,8	1	Collazos <i>et al.</i> (1996).
Fósforo	mg	n.d.	0,7	Barrionuevo (1975).
Vitamina A (eq. β -caroteno)	ug	0,6-0,8	10	Collazos <i>et al.</i> (1996).
Tiamina	mg	n.d.	0,1	Collazos <i>et al.</i> (1996).
Riboflavina	mg	n.d.	0,12	Collazos <i>et al.</i> (1996).
Niacina	mg	n.d.	0,67	Collazos <i>et al.</i> (1996).
Acido ascórbico	mg	n.d.	77,5	Collazos <i>et al.</i> (1996).
Lisina	mg/g proteína	35-69	n.d.	Shah <i>et al.</i> (1993), King y Gershoff (1987).
Treonina	mg/g proteína	22-46	n.d.	King y Gershoff (1987), Shah <i>et al.</i> (1993).
Valina	mg/g proteína	25-88	n.d.	King y Gershoff (1987), Shah <i>et al.</i> (1993).
Isoleucina	mg/g proteína	25-44	n.d.	King y Gershoff (1987), Shah <i>et al.</i> (1993).
Leucina	mg/g proteína	35-56	n.d.	King y Gershoff (1987), Shah <i>et al.</i> (1993).
Tirosina	mg/g proteína	13-62	n.d.	King y Gershoff (1987), Shah <i>et al.</i> (1993).
Triptófano	mg/g proteína	5-12	n.d.	King y Gershoff (1987), Shah <i>et al.</i> (1993).
Cisteína	mg/g proteína	1,4-29	n.d.	Gross <i>et al.</i> (1989).

FUENTE: Grau *et al.* (2003).

n.d. = no disponible

Por otro lado, se menciona que el contenido de proteínas del tubérculo se acerca a los valores de la papa, aunque en materia seca es mayor. Al igual que otros Tropaeolaceae, la mashua contiene isotiocianatos presentes como glucosinolatos, compuestos similares a los encontrados en las crucíferas. Los isotiocianatos son bien conocidos por sus características antibióticas, propiedades insecticidas, nematocidas y un diurético, lo que justifica el uso extensivo de mashua en la medicina tradicional andina (Johns *et al.*, 1982 citado por Grau *et al.*, 2003).

2.6.8 Usos y propiedades medicinales

La utilización de los tubérculos de mashua no ha sido tan trascendental como la de otros tubérculos andinos como la papa o la oca. Dado que es un producto suave al no tener mucha fécula se utiliza en la elaboración de sopas y mermeladas (Tapia, 1998). Por otro lado, la mashua podría tener potencial como recurso picante en los platos crudos, por su contenido de glucosinolatos, en encurtidos fermentados o especialidades culinarias; por ejemplo, la mashua en rodajas finas añade un agradable sabor picante a las ensaladas, tal como las especies de las Brassica, las mismas que también contienen glucosinolatos (Grau *et al.*, 2003).

Según Villagomez y Rodríguez (2006), mencionan que últimamente se está trabajando bastante con clones pigmentados o altas concentraciones de pigmentos antociánicos (Yana cully izaño), los que tienen altas concentraciones de estos compuestos y muy estables. Si a esto se le suma su alta productividad, tolerancia a las heladas, bajísimo costo de producción, su explotación sería una alta rentabilidad.

Tradicionalmente la mashua es usada por la medicina folklórica para tratar a personas con problemas renales y hepáticos, también se emplea bajo aplicación tópica en casos de eczemas y manchas; de otro lado, a la mashua se le atribuye características antifrodisiacas. Según Campos *et al.* (2006), las propiedades relacionadas con salud en los tubérculos de mashua podrían estar relacionadas con el contenido en glucosinolatos.

MATERIALES Y METODOS

1.1 LUGAR DE EJECUCIÓN

La investigación se desarrolló en el área de Biotecnología Industrial del Instituto de Biotecnología (IBT) de la Universidad Nacional Agraria La Molina-UNALM.

1.2 MATERIALES Y EQUIPOS

Se utilizaron 84 cultivares de mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavón) provenientes del Cusco los que fueron proporcionados por el Centro Internacional de la Papa (CIP). Los códigos de los cultivares de mashua evaluados fueron los siguientes:

s01	s23	s72	s153	T14785	203111	203123
s02	s24	s73	CH1001	203100	203112	203124
S03	s29	s77	CH1003	203101	203113	203125
S04	s31	s80	CH1018	203102	203114	203126
s06	s37	s82	CH1026	203103	203115	203127
s07	S45	s86	CH1054	203104	203116	203128
s09	S53	s94	CH1055	203105	203117	203129
s10	s54	s136	pq501	203106	203118	203130
S11	s61	s144	pq531	203107	203119	203131
s13	s64	s148	pq577	203108	203120	203132
s14	s66	s150	Pq588	203109	203121	203133
s16	s68	s152	Q2501	203110	203122	203134

Las fotografías de cada uno de los cultivares se muestran en el Anexo I.

1.3 EQUIPOS, REACTIVOS Y MATERIALES

1.3.1 Equipos de laboratorio

Agitador magnético Velp Scientifica Modelo F202A0175. Agitador orbital Heidolph Polymax Modelo 2040. Balanza analítica (precisión 0,0001 g) Dhaus Adventurer Modelo AR2140. Balanza electrónica (0.1 g) Sartorius. Bomba de vacío ABM vacuubrand Modelo ME2C. Centrífuga Heltich Zentrifugen Modelo Mikro 220R. Cocina eléctrica Practika. Congeladora horizontal Electrolux. Campana Extractora Eléctrica. Centrivap Concentrator Labconco. Destilador de agua GPL. Equipo para la purificación de agua MilliQ Millipore

Simplicity UV. Espectrofotómetros Génesis 20 y Génesis 10 UV Thermo. Estufa a vacío VWR. Estufas electrónicas. Lector Multy-Modal de microplacas Modelo Synergy 2 Biotek. Licuadora Oster. Potenciómetro Aplus Termoorion Modelo 410. Refrigeradoras LG. Selladora KF-300-H Manchitek. Vortex Mixer Wizard y Classic Velp.

1.3.2 Reactivos

AAPH-Peroxyl radical (2,2'-azobis-(2-amidino-propane)-dihydrochloride) (Sigma Aldrich). ABTS (2,2'-azinobis-3-ethyl benzotiazoline-6-sulphonic acid) (Sigma Aldrich). Acetato de sodio trihidratado (Himedia). Acetona (J.T. Baker). Acido acético glacial (Fermont). Acido clorhídrico 37.5 por ciento (Merck). Ácido gálico (Sigma Aldrich). Agua destilada. Alcohol etílico absoluto 96 por ciento (Etanol) (J.T. Baker). Alcohol etílico absoluto desnatured 40B (J.T. Baker). BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol, minimum 99 por ciento) (Sigma Aldrich). Buffer pH uno (Fisher Scientific). Buffer pH cuatro (Fisher Scientific). Buffer pH siete (Fisher Scientific). Carbonato de sodio anhidro (Mallinckrodt). Cloruro férrico hexahidratado (Merck). Cloruro de potasio (Merck). Fluoresceína sodium salt (Sigma Aldrich). Folin ciocalteau 2N (Merck). Fosfato monobásico de potasio (Merck). Hexano (Fisher Scientific). Hidrógenofosfato dipotasio (Merck). Metanol 99,8 por ciento (Sigma Aldrich). Nitrógeno gaseoso (Aga). Nitrógeno líquido (UNALM). Persulfato de potasio (Sigma Aldrich). TPTZ (2,4,6-tris 2-pyridyl-s-triazine) (Sigma Aldrich). Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethyl chroman-2-carboxylic acid) (Sigma Aldrich).

1.3.3 Materiales de vidrio y otros

Baguetas. Bureta 50 ml. Fiolas de 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 ml. Frascos ámbar de 40, 100 y 500 ml. Matraces de 250, 500 y 1000 ml. Matraz kitasato. Pipetas de 1, 2, 10 ml. Placas petri. Probetas de 25, 50, 100, 500 y 1000 ml. Termómetro de 10 a 150 °C (Boeco Germany). Tubos de ensayo de 5 y 15 ml. Vasos de precipitado de 10, 50, 100, 250 y 500 ml. Cuchillos. Cronómetro. Espátulas. Ependorf de 1.5 ml. Gradillas. Jeringas de 1 ml. Magnetos. Micropipetas de 5-50, 20-200, 100-1000 µL. Microplacas de 96 pocillos de polipropileno y poliestireno. Papeles filtro.

1.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS

Se realizaron diferentes análisis para evaluar el efecto de los diferentes tratamientos sobre el contenido de humedad, capacidad antioxidante, compuestos fenólicos, antocianinas monoméricas y carotenoides totales de la mashua.

1.4.1 Humedad

Se evaluó la humedad por medio de un secado al vacío a una presión de vacío 30 mmHg y a una temperatura de 70 °C, hasta obtener peso constante, según lo recomendado por la AOAC (1995). Los resultados se expresaron en porcentaje y por diferencia se calculó la materia seca.

1.4.2 Capacidad antioxidante

Previo a la determinación de las diferentes capacidades antioxidantes se procedió a obtener los extractos de los diferentes cultivares evaluados de la mashua. La extracción se realizó de la siguiente forma:

Se pesó dos gramos de muestra (ver Figura 10) en un tubo de centrifuga protegida de la luz y se adicionó 25 ml de metanol al 80 por ciento, se agitó por cinco minutos y se dejó reposar a cuatro grados centígrados por 24 horas, pasado este tiempo se centrifugó a 4000 rpm durante 15 minutos y luego se trasvasó cuidadosamente el sobrenadante a un frasco ámbar al que se le pasó nitrógeno y posteriormente se almacenó bajo congelación (-20 °C). Los extractos fueron almacenados por un tiempo no mayor a dos meses previo a la realización de los análisis.

Método ABTS (2,2 azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate)

Se utilizó el método recomendado por Arnao *et al.* (2001). Para este método se elaboró primero la solución de ABTS, la cual estuvo conformada por dos soluciones, solución A (78.4 mg ABTS en 10 ml de agua destilada) y solución B (13.2 mg de persulfato de potasio en 10 ml de agua destilada). Se mezcló en partes iguales la solución A y B y se dejó reposar por 12 horas a cuatro grados centígrados. A partir de esta solución inicial se tomó un ml y se le adicionó 60 ml de metanol y se midió su absorbancia a 734 nm, lo cual dio una lectura de 1.1 ± 0.2 en el espectrofotómetro a 734 nm.

Para realizar la cuantificación de la CAOX, se colocó 150 μL de la muestra analizar pura o diluida en tubos protegidos de la luz, después se le agregó 2,850 μL de la solución de ABTS, se tapó los tubos herméticamente y se homogenizó la mezcla en el vórtex vigorosamente por 3 segundos. Luego de transcurrido el tiempo de reacción de las muestras (2.5 horas), se calibró el espectrofotómetro con metanol a 734 nm y se procedió a leer la absorbancia de cada tubo. Las absorbancias fueron reemplazadas en una curva estándar de Trolox (Anexo II). Los resultados fueron expresados como μmol Trolox equivalente (TE)/g base seca (b.s).

Método FRAP (Ferric Reducing Ability of Plasma)

Se utilizó la metodología recomendada por Benzie y Strain (1996). Previo a la determinación de la CAOX FRAP, se preparó el reactivo FRAP, el cual estuvo formado por una mezcla de 25 ml de buffer acetato (300 mmol/L, pH 3.6), 2.5 ml de la solución TPTZ (10 mmol TPZT/L con 40 mmol/L de HCl) y 2.5 ml de la solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 mmol/L). La solución fue calentada a 37 °C previo a su uso. Para la cuantificación de la CAOX se colocó 150 μL del extracto puro o diluido en tubos protegidos de la luz y se le adicionó 2,850 μL del reactivo FRAP, se cerraron los tubos herméticamente y la mezcla se homogenizó vigorosamente; luego se dejó reposar hasta cuando se estabilice la reacción (2.5 horas). Transcurrido el tiempo se calibró el espectrofotómetro con metanol a 593 nm y se procedió a leer la absorbancia de cada tubo. Las absorbancias fueron reemplazadas en una curva estándar de Trolox (Anexo II). Los resultados fueron expresados como μmol TE/g (b.s).

Método ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity)

La CAOX ORAC fue cuantificada de acuerdo a la metodología descrita por Cao *et al.* (1993) y modificada por Ou *et al.* (2001). El procedimiento ORAC, usa un lector de fluorescencia automático para leer placas de 96 pocillos. Los análisis se llevaron al pH de 7.4 y a la temperatura de 37 °C. Para la reacción el radical peroxilo fue generado utilizando el AAPH y para leer la reacción se empleó la fluoresceína como emisor de fluorescencia.

Para la realización de este ensayo se elaboró previamente una solución de fluoresceína 48 nM y una solución de AAPH 153 nM todos diluidos en una solución buffer PBS (a pH 7.4). El procedimiento operacional fue el siguiente, en la microplaca de 96

pocillos se colocó en una primera fila la solución de trolox a las diferentes concentraciones (8-40 μM) para la construcción de la curva estándar y en las subsiguientes filas se procedió a colocar las muestras (diluidas en el buffer PBS, pH 7.4). Posteriormente la placa se colocó en el fluorímetro, y los inyectores automáticos colocaron a cada uno de los pocillos la solución de fluoresceína y la solución del AAPH y el conjunto se llevó a la temperatura de 37 °C. El tiempo de reacción total tuvo una duración de 55 min y se midió la fluorescencia de todas las muestras cada minuto. Al término de las lecturas el equipo fue programado para hallar el área bajo la curva y posteriormente estos resultados se llevaron a μmol de TE/L utilizando un programa en Excel y a partir de ahí se hicieron los cálculos para expresar los resultados en μmol de TE/g (b.s).

1.4.3 Compuestos fenólicos

Se empleó la metodología recomendada por Singleton y Rossi (1965), la cual se basa en un mecanismo redox (óxido-reducción), por lo que puede considerarse como otro método de medida de CAOX. Los extractos empleados para determinar los compuestos fenólicos totales fueron los mismos que se emplearon en la medida de la CAOX.

El procedimiento para la cuantificación de los compuestos fenólicos totales fue el siguiente: en tubos protegidos de la luz se colocó 500 μL de la solución estándar o de las muestras, luego se agregó 250 μL del reactivo de Folin Ciocalteau 1 N y 1,250 μL solución de carbonato de sodio 1 N. Posteriormente, se procedió a homogenizar la mezcla vigorosamente y se dejó reposar por 30 minutos. Finalizado el tiempo se calibró el espectrofotómetro con agua destilada a 755 nm y se procedió a leer las absorbancias de cada tubo. Las absorbancias fueron reemplazadas en una curva estándar de ácido gálico (Anexo II). Los resultados fueron expresados como ácido gálico equivalente (AGE)/g (b.s).

1.4.4 Antocianinas monoméricas

Se empleó el método del pH diferencial recomendado por Giusti y Wrolstad (2001). En este método la antocianina experimenta una transformación reversible en función al pH manifestándose por un cambio en la absorbancia. La forma oxonium predomina a pH uno y la hemiacetal a pH 4.5. Las absorbancias son medidas a 520 y 700 nm. Las soluciones buffer empleadas para el ajuste del pH fueron:

- Buffer a pH 1.0: Se pesó 1.86 gramos de KCl, se disolvió en 980 ml de agua destilada y se ajustó el pH a 1.0 con HCl concentrado y luego se enrasó a un litro con agua destilada.
- Buffer a pH 4.5: Se pesó 54.4 gramos de CH₃CO₂Na.3H₂O, se disolvió en 960 ml de agua destilada y se ajustó el pH a 4.5 con HCl concentrado y luego se enrasó a un litro con agua destilada.

La extracción de las antocianinas se realizó de la siguiente forma: bajo condiciones de oscuridad, se mezcló un gramo de muestra (ver Figura 10) con 10 ml de una solución alcohólica-ácida, la cual estuvo compuesta por HCl 1.5 N y etanol al 95 por ciento en una relación 15:85 (v/v), respectivamente. Luego, el conjunto se homogenizó utilizando vórtex y la mezcla se dejó reposar por 24 horas a cuatro grados centígrados.

Transcurrido ese tiempo se centrifugó el extracto a 4 000 rpm durante 10 minutos y luego se trasvasó cuidadosamente el sobrenadante. En las muestras que todavía presentaron coloración se realizó una segunda extracción del pellet con cinco ml de la solución alcohólica-ácida. Los extractos obtenidos fueron diluidos independientemente en los buffers a pH 1.0 (1.86 gramos de KCl, se disolvió en 980 ml de agua destilada y se ajustó el pH a 1.0 con HCl concentrado y se enrasó a un litro) y pH 4.5 (54.4 gramos de CH₃CO₂Na.3H₂O se disolvió en 960 ml de agua destilada y se ajustó el pH a 4.5 con HCl concentrado y luego se enrasó a un litro) y se los dejó reposar por 15 min bajo oscuridad a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo se calibró el espectrofotómetro con el buffer de pH uno y se leyó todos los tubos que contenían este buffer a 520 y 700 nm; luego se procedió a calibrar el equipo con el buffer pH 4.5 y se leyó todos los tubos que contenían este buffer a 520 y 700nm.

La cuantificación de las antocianinas monoméricas se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{mg de cianidina 3 glúcosido/l} = \frac{A * PM * Fd}{\epsilon * l}$$

Donde:

A: (A_{520nm}-A_{700nm}) pH 1.0 - (A_{520nm}-A_{700nm}) pH 4,5.

PM: Peso molecular de la cianidina-3-glucósido en medio acuoso ácido (49,2 g/mol).

Fd: Factor de dilución .

ϵ : Absortividad molar de cianidina-3-glucósido en medio acuoso ácido, ($26900\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

l: ancho de la celda (un cm).

Los resultados fueron expresados como mg cianidina-3-glucósido equivalente (CGE)/g (b.s).

1.4.5 Carotenoides totales

Se siguió la metodología descrita por Talcott y Howard (1999), que emplea como medio de extracción el hexano y utiliza el BHT como agente antioxidante. El cual se basa en la extracción en medio apolar y con un antioxidante (BHT), de tal forma que la concentración puede ser determinada por medición espectrofotométrica. El procedimiento seguido fue el siguiente: en condiciones de oscuridad, se pesó dos gramos de muestra (ver Figura 10) y se diluyó en 20 ml de una solución de acetona: etanol (1:1, v/v) (a un litro de esta solución acetona: etanol se le añadieron 200 mg de BHT). La mezcla se procedió a homogenizar vigorosamente por un lapso de cinco minutos y luego se procedió a filtrar la mezcla usando papel Whatman número cuatro y la torta se lavó con el solvente hasta su total decoloración. El filtrado se enrasó hasta un volumen conocido con el solvente de extracción, luego se transfirió la solución a matraces y se le adicionó 15 ml de hexano se agitó vigorosamente y se dejó reposar la solución por 30 minutos. Transcurrido ese tiempo se añadió 7.5 ml de agua destilada, se volvió a agitar y se dejó en reposo hasta que se produzca la separación de fases. Una vez ocurrida la separación de fases se procedió tomar la parte superior y se leyó la absorbancia a 470 nm. Las absorbancias fueron reemplazadas en una curva estándar de β -caroteno (Anexo II). Los resultados fueron expresados como mg β -Caroteno equivalente (CE)/g (b.s).

1.5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se siguió el siguiente flujo de operaciones para la obtención de las muestras a analizar (Figura 10).

1.5.1 Recepción de la materia prima

La materia prima entera luego de ser recepcionada del CIP, inmediatamente fueron colocadas en bolsas de polietileno y fueron almacenadas en congelación.

1.5.2 Cortado y licuado

Las muestras congeladas enteras (sin quitarle la piel o epidermis) se cortaron en pequeños trozos y fueron congeladas rápidamente con nitrógeno líquido por 30 segundos aproximadamente, luego la muestra se licuó con la finalidad de reducir el tamaño de la materia prima y facilitar la toma de muestra para realizar los diferentes análisis. Cabe mencionar que el tubérculo de mashua no fue necesario retirarle la piel (cáscara) ya que este tubérculo es consumido generalmente con toda la piel.

1.5.3 Envasado

Las muestras se envasaron en bolsas de polietileno y nuevamente fueron almacenadas en congelación (-20 °C). Todos los procedimientos se llevaron a cabo con la mayor rapidez posible para evitar la pérdida de los compuestos bioactivos bajo estudio. Posteriormente, en todas las muestras se procedió a realizar las determinaciones de las capacidades antioxidantes, compuestos fenólicos totales, antocianinas monoméricas y carotenoides según se detalla en el punto 3.4.

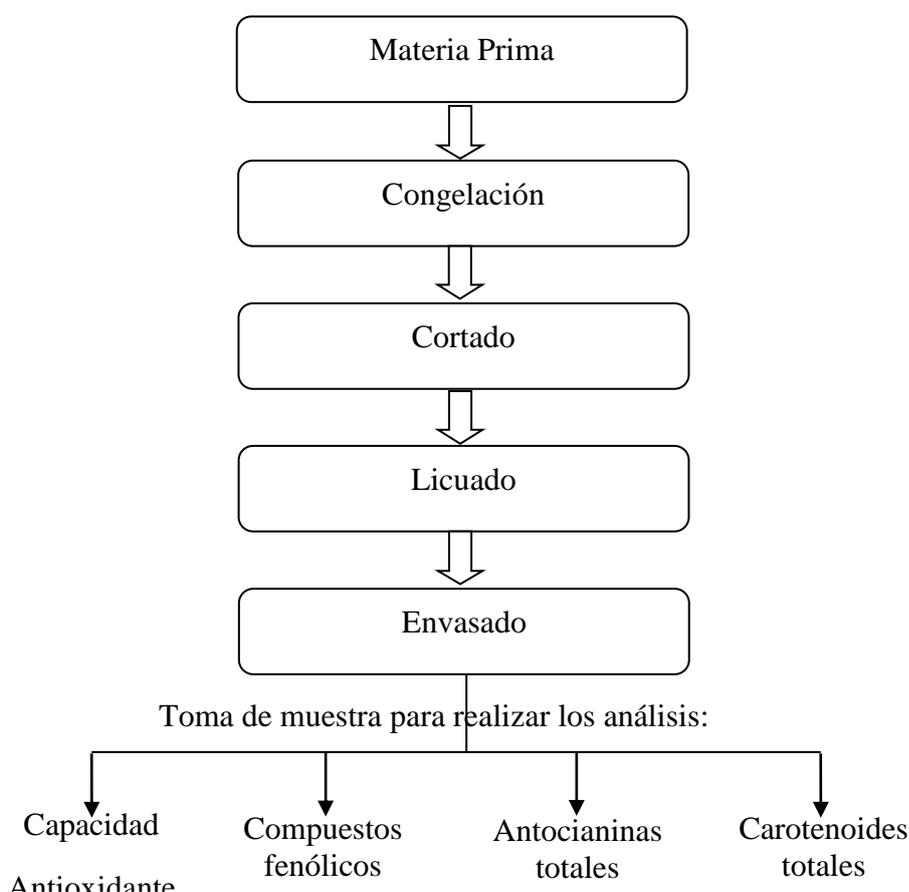


Figura 10. Flujo de operaciones para la evaluación de los 84 cultivares de mashua procedentes del Cusco.

1.6 Análisis estadístico

Todos los ensayos fueron realizados por triplicado, se calculó el promedio y la desviación estándar. Los resultados finales promedios se evaluaron mediante un análisis de varianza (ANOVA) y un análisis de correlación entre los resultados finales, para un nivel de significancia del 95 por ciento ($p < 0,05$), para ello se utilizó el paquete estadístico Statgraphics X.V. Para el análisis del APC se utilizó el programa estadístico XLSTAT 2008.7.03.

RESULTADOS Y DISCUSION

1.7 DETERMINACIÓN DE HUMEDAD

Se determinó la humedad de los 84 cultivares de mashua, los resultados se muestran en el Tabla 3. El porcentaje más alto de humedad fue de 90 por ciento y el más bajo de 75 por ciento los cuales correspondieron a los cultivares 203125 de color blanco con líneas moradas y ojos negros y s152 de color morado con pocas manchas amarillas y ojos negros, respectivamente. El rango de valores de humedad encontrados coinciden con los reportados por Temoche (2003) 79.49 a 90.04 por ciento y Ríos (2004) 84.6 a 92.0 por ciento para diferentes clones y genotipos de mashua de diferentes colores.

Por otro lado, el porcentaje de materia seca se encuentra entre 10-25 por ciento para los mismos cultivares. Desde un punto de vista tecnológico es importante resaltar esta característica ya que en la elaboración de harinas un alto porcentaje de materia seca genera un mayor rendimiento del producto final, menor tiempo de secado y por ende menor deterioro de las características sensoriales y funcionales (Colina, 2010). Por lo general, con la deshidratación se consigue una reducción de la quinta parte en peso cuando se trata de raíces y tubérculos.

Tabla 3: Resultados promedio del análisis de humedad y materia seca de los 84 cultivares de mashua evaluados

Cultivar	Humedad (%)	Materia seca (%)	Cultivar	Humedad (%)	Materia seca (%)
s09	86 ± 0.1	14±0.1	CH1054	83.5±0.9	16.5±0.9
s66	83.4±0.2	16.6±0.2	s14	85.1±0.6	14.9±0.6
s02	86±0.2	14±0.2	s16	84.2±0.2	15.8±0.2
CH1026	80.8±0.3	19.2±0.3	s73	83.8±0.3	16.2±0.3
s23	83±0.2	17±0.2	203123	89.1±0.1	10.9±0.1
s94	81.3±0.4	18.7±0.4	203113	85.8±0.2	14.2±0.2
s82	85.4±0.3	14.6±0.3	203112	89.1±0.2	10.9±0.2
s06	79.8±0.1	20.2±0.1	203125	90±0.1	10±0.1
s136	80.9±0.4	19.1±0.4	203117	89.9±0.2	11.1±0.2
s13	84.2±0.5	15.8±0.5	203130	87.1±0.3	12.9±0.3
pq577	87.1±0.3	12.9±0.3	203116	87.8±0.1	12.2±0.1
s54	82.3±0.3	17.7±0.4	203124	86.5±0.3	13.5±0.3
CH1055	83.2±0.3	16.8±0.3	203118	85.1±0.4	15±0.4
s68	80.7±0.1	19.3±0.1	203104	85.2±0.2	14.8±0.2
s37	85.6±0.1	14.4±0.1	s150	86±0.3	14±0.3
Pq588	84.7±0.2	15.3±0.2	pq501	83.4±0.4	16.6±0.4
203122	87.8±0.3	12.2±0.3	s64	84.5±0.4	15.5±0.4
s144	84.5±0.1	15.5±0.1	s01	81±0.2	19±0.2
s72	85.6±0.3	14.4±0.3	S45	83.2±0.4	16.8±0.4
s31	83.5±0.2	16.5±0.2	203132	89.5±0.3	10.5±0.3
203100	86.8±0.2	13.2±0.2	S03	77.2±0.6	22.8±0.6
203134	86.2±0.1	13.8±0.1	S80	87±0.2	13±0.2
203103	86.7±0.1	13.3±0.1	203129	88.3±0.3	11.7±0.3
203108	87.4±0.3	12.6±0.3	203107	87.5±0.2	12.5±0.2
203110	89.6±0.3	10.4±0.3	S11	75.4±0.3	24.6±0.3
203114	86.4±0.3	13.6±0.3	pq531	81.6±0.5	18.4±0.5
203131	88.1±0.4	11.9±0.4	CH1003	89±0.3	11±0.3
203105	87.2±0.4	12.8±0.4	203119	84.3±0.4	15.7±0.4
203115	88.4±0.1	11.6±0.1	203133	87.3±0.3	12.7±0.3
Q2501	81.8±0.1	18.2±0.1	T14785	86.3±0.2	13.7±0.2
CH1018	85±0.3	15±0.3	203121	89.3±0.2	10.7±0.2
s29	87.7±0.2	12.3±0.2	S53	83±0.1	17±0.1
CH1001	82.2±0.1	17.8±0.1	S04	82.9±0.3	17.1±0.3
203111	86.2±0.2	13.8±0.2	203120	87.8±0.1	12.2±0.1
s148	82.2±0.2	17.8±0.2	s24	79.8±0.4	20.2±0.4
s77	80.5±0.3	19.5±0.3	203106	87.7±0.4	12.3±0.4
s86	86.8±0.1	13.2±0.1	203128	86.6±0.3	13.4±0.3
s07	87.1±0.1	12.9±0.1	s61	86.5±0.4	13.5±0.4
203109	88.4±0.2	11.6±0.2	203127	86.3±0.2	13.7±0.2
203126	87.9±0.2	12.1±0.2	203101	87.6±0.3	12.4±0.3
s10	87.4±0.2	12.6±0.2	s152	74.9±0.8	25.1±0.8
203102	83.3±0.3	16.7±0.3	S153	81.5±0.1	18.5±0.1

1.8 CONTENIDO DE CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

1.8.1 Capacidad antioxidante ABTS

Se evaluó la CAOX hidrofílica ABTS para los 84 cultivares de mashua, los resultados totales se muestran en el Tabla 4. Los valores de CAOX fluctuaron entre 20.7 y 128.2 $\mu\text{mol TE/g}$ (b.s); los que correspondieron a los cultivares s136 de color amarillo intenso con yemas negras y s153 de color morado a nivel de la cáscara con yemas negras, respectivamente. Al respecto, Temoche (2003) determinó la CAOX hidrofílica de 35 diferentes clones de mashua por el método de ABTS, encontrando valores que fluctuaron entre 8.2 y 110.0 $\mu\text{mol TE/g}$ (b.s) (ó 2,056 a 27,546 $\mu\text{g TE/g}$ b.s). Comparado estos valores con los resultados obtenidos se puede apreciar que existe mucha similitud entre ambos rangos citados. Del mismo modo Ríos (2004), quien trabajó con 10 genotipos de mashua, encontró que la mayor CAOX hidrofílica ABTS fue de 277.1 $\mu\text{mol TE/g}$ (b.s) (o 69,378 $\mu\text{g TE/g}$ b.s) para el genotipo ARB 5241 de coloración morada (la coloración se presentó a nivel de la cáscara y pulpa) y 29.1 $\mu\text{mol TE/g}$ (b.s) (7,298 $\mu\text{g TE/g}$ b.s) para un genotipo de coloración amarilla. De acuerdo a la referencia citada el mínimo valor reportado es cercano al encontrado en este estudio, mientras que el máximo valor fue muy superior (en casi el doble); esta diferencia tan grande podría deberse a que en los cultivares de mashua evaluados en este trabajo no se encontró ninguno que presentaba una coloración morada intensa tanto a nivel de la cáscara y pulpa.

Rautenbach y Venter (2010), mencionan que los distintos factores de producción y procesamiento pueden influir en el contenido de los antioxidantes presentes en los alimentos; también indican que aparte de los factores estacionales, se ha observado que los efectos geográficos tienen también una marcada influencia. Los mismos autores agregan que diferentes cultivares para el mismo producto alimenticio también muestran una variación en los niveles de los antioxidantes no nutrientes. Esto podría ser la causa de la variación encontrada a nivel de los resultados reportados de esta característica, ya que Temoche (2003) y Ríos (2004), trabajaron con clones y genotipos de mashua provenientes de Huancayo y este trabajo se realizó con cultivares de mashua provenientes del Cusco.

Tabla 4: Resultados promedio del análisis de la capacidad antioxidante hidrofílica ABTS de los 84 cultivares de mashua evaluados

Cultivar	CAOX ABTS ($\mu\text{mol TE/g b.s}$)	CAOX ABTS ($\mu\text{mol TE/g b.h}$)	Cultivar	CAOX ABTS ($\mu\text{mol TE/g b.s}$)	CAOX ABTS ($\mu\text{mol TE/g b.h}$)
s09	40.1 \pm 0.1	6.5 \pm 0	203118	29.8 \pm 0.3	5.2 \pm 0.1
s66	24.3 \pm 0.1	4.8 \pm 0	203104	31.5 \pm 2.1	5.5 \pm 0.4
s02	32.1 \pm 1	5.2 \pm 0.2	s150	46.3 \pm 1.9	7.5 \pm 0.3
CH1026	29.1 \pm 0.3	6.9 \pm 0.1	pq501	26.9 \pm 1.3	5.4 \pm 0.3
s23	33.1 \pm 0.5	6.8 \pm 0.1	203122	66.3 \pm 4.2	9.2 \pm 0.6
s94	38.0 \pm 0.4	8.8 \pm 0.1	s144	29.5 \pm 1.1	5.4 \pm 0.2
s82	32.2 \pm 1.5	5.5 \pm 0.3	s72	92.1 \pm 4.6	15.5 \pm 0.8
s06	20.9 \pm 1.5	5.3 \pm 0.4	s31	37.7 \pm 0.1	7.5 \pm 0
s136	20.7 \pm 1.1	4.9 \pm 0.3	203100	67.6 \pm 1	10.3 \pm 0.1
s13	35.8 \pm 0.8	6.7 \pm 0.2	203134	43.7 \pm 4.2	7.0 \pm 0.7
Pq577	33.7 \pm 0.8	5.0 \pm 0.1	203103	31.3 \pm 0.6	4.8 \pm 0.1
s54	25.6 \pm 0.3	5.5 \pm 0.1	203108	72.1 \pm 4.7	10.4 \pm 0.7
CH1055	28.6 \pm 1.6	5.8 \pm 0.3	203110	36.1 \pm 0.1	4.2 \pm 0
s68	26.0 \pm 0.6	6.2 \pm 0.1	203114	39.5 \pm 4.4	6.2 \pm 0.7
s37	38.4 \pm 2.4	6.5 \pm 0.4	203131	57.5 \pm 2	7.8 \pm 0.3
Pq588	39.7 \pm 1.1	7.2 \pm 0.2	203105	47.2 \pm 1.6	6.9 \pm 0.2
CH1054	27.5 \pm 0.3	5.4 \pm 0.1	203115	121.2 \pm 0.3	15.9 \pm 0
s14	26.2 \pm 2.2	4.6 \pm 0.4	Q2501	24.4 \pm 0.9	5.4 \pm 0.2
s16	30.2 \pm 1.2	5.7 \pm 0.2	CH1018	49.2 \pm 2.4	8.7 \pm 0.4
s73	36.6 \pm 0.6	7.1 \pm 0.1	s29	33.5 \pm 0.3	4.7 \pm 0
203123	48.9 \pm 0.2	6.0 \pm 0	CH1001	44.6 \pm 3.9	9.7 \pm 0.8
203113	28.3 \pm 2.6	4.7 \pm 0.4	203111	30.9 \pm 1.7	5.0 \pm 0.3
203112	45.2 \pm 0.6	5.5 \pm 0.1	s148	77.0 \pm 2.4	16.6 \pm 0.5
203125	55.8 \pm 6.3	6.2 \pm 0.7	s77	36.4 \pm 1.1	8.8 \pm 0.3
203117	40.2 \pm 0.7	5.0 \pm 0.1	s86	37.1 \pm 0.6	5.6 \pm 0.1
203130	34.8 \pm 0.3	5.2 \pm 0.1	s07	30.7 \pm 0.3	4.5 \pm 0
203116	83.7 \pm 1.3	11.6 \pm 0.2	203109	39.1 \pm 0.3	5.2 \pm 0
203124	83.2 \pm 4.4	13.0 \pm 0.7	203126	40.5 \pm 0.8	5.6 \pm 0.1
s10	57.4 \pm 1.6	8.3 \pm 0.2	203133	31.5 \pm 0.1	4.6 \pm 0
203102	37.7 \pm 0.6	7.6 \pm 0.1	T14785	39.9 \pm 1.1	6.3 \pm 0.2
s64	37.6 \pm 0.3	6.9 \pm 0.1	203121	87.7 \pm 1.7	10.5 \pm 0.2
s01	32.2 \pm 3.3	7.5 \pm 0.8	S53	52.2 \pm 4.6	10.7 \pm 0.9
s45	65.0 \pm 0.9	13.2 \pm 0.2	S04	33.9 \pm 0	7.0 \pm 0
203132	47.5 \pm 1.8	5.6 \pm 0.2	203120	99.9 \pm 3.3	13.8 \pm 0.5
s03	29.0 \pm 1.1	8.6 \pm 0.3	s24	39.8 \pm 0.2	10.0 \pm 0.1
s80	34.6 \pm 3.5	5.2 \pm 0.5	203106	27.9 \pm 1.8	3.9 \pm 0.3
203129	53.8 \pm 0	7.1 \pm 0	203128	38.9 \pm 2.9	6.0 \pm 0.5
203107	38.6 \pm 1.2	5.5 \pm 0.2	s61	45.8 \pm 2.9	7.1 \pm 0.4
s11	32.0 \pm 1.7	10.5 \pm 0.6	203127	34.7 \pm 0.4	5.5 \pm 0.1
pq531	26.6 \pm 2.5	6.0 \pm 0.6	203101	49.3 \pm 3.1	7.0 \pm 0.4
CH1003	26.1 \pm 1.2	3.2 \pm 0.1	s152	90.4 \pm 1.2	30.3 \pm 0.4
203119	22.0 \pm 0.2	4.1 \pm 0	s153	128.2 \pm 3.2	29.2 \pm 0.7

Teniendo en cuenta que la guayaba es una de las pocas frutas que tienen una CAOX excepcionalmente alta, Thaipong *et al.* (2006) evaluaron la CAOX de cuatro genotipos de guayaba encontrando valores en el rango entre 22.3 y 37.9 $\mu\text{mol TE/g}$ (b.h) comparando estos valores con los resultados de este trabajo en base húmeda (3.2 a 30.3 $\mu\text{mol TE/g}$ b.h), se puede apreciar que el máximo valor encontrado en los cultivares de mashua se encuentra dentro del rango de valores presentados para la guayaba.

De otro lado, los resultados de CAOX ABTS, de los cultivares de la mashua en base húmeda (4.2-30.3 $\mu\text{mol TE/g}$, b.h) son muy superiores y/o comparables a los reportados para diferentes especies de moras (de 5.1 a 14.4 $\mu\text{mol TE/g}$, b.h; Ozgen *et al.*, 2009); también se encuentra el trabajo realizado por Serpen *et al.* (2008), quienes evaluaron la CAOX de diferentes cereales, siendo los valores de CAOX ordenadas de mayor a menor correspondiente a: alforfón (trigo sarraceno), cebada, germen de trigo, centeno, trigo, avena, arroz, mijo y maíz (55.7, 31.2, 24.0, 23.2, 18.1, 18.1, 17.8, 8.9 y 8.9 mmol TE/Kg, respectivamente), comparando dichos resultados con los hallados en el presente estudio, previa una transformación de unidades, donde se tuvo un rango entre 21 y 128 mmol TE/kg; se puede apreciar que el máximo valor encontrado en la mashua tiene más del doble de la CAOX del alforfón y el mínimo valor comparable con el de la cebada, germen de trigo, centeno y mayor al del trigo, avena, arroz, mijo y maíz.

1.8.2 Capacidad antioxidante FRAP

Los resultados de las medidas de la CAOX hidrofílica por el método de FRAP de los 84 cultivares de mashua, se presenta en el Tabla 5. La CAOX FRAP se encontró entre 22.8 y 173.5 $\mu\text{mol TE/g}$ (b.s), los mismos que correspondieron a los cultivares s06 de color amarillo limón y s153 de color morado con yemas negras, respectivamente.

Celik *et al.* (2008) determinaron la CAOX del arándano en diferentes estados de madurez por la metodología FRAP, encontrando en promedio 17 $\mu\text{mol TE/g}$ (b.h), comparado este resultado con los encontrados en los 84 cultivares de mashua (4.9 y 39.5 $\mu\text{mol TE/g}$ b.h), se puede apreciar que algunos cultivares de mashua, en especial los que tienen algún tipo de pigmentación morada, tienen un poco más del doble de CAOX que la del fruto en mención. Teniendo en cuenta que, las propiedades antioxidantes de los arándanos están bien documentadas en la literatura y que son catalogados entre los frutos que poseen CAOX altas entre muchas otras frutas (Sun *et al.*, 2002), podemos indicar que la mashua se

presenta como una muy buena fuente de antioxidantes, lo que fue corroborado en la medida de la CAOX ABTS.

Por otro lado, Tsantili *et al.* (2011) evaluaron la CAOX FRAP de 8 cultivares de pistacho (*Pistachia vera* L.) encontrando valores que fluctuaron entre 50.8 a 132.5 $\mu\text{mol TE/g}$ (b.s); el máximo valor FRAP determinado en la mashua (173.4 $\mu\text{mol TE/g}$ b.s) superando al del pistacho. Finalmente, la CAOX FRAP de diversos alimentos fue evaluada por Halvorsen *et al.* (2006), entre ellos se encontraron frutos, granos, verduras entre otros; el mayor valor determinado en los cultivares de mashua fue de 4.26 mmol/100g (b.h) (s152) tiene valores comparables a los valores FRAP de las moras, cereal integral y arándanos agrios (3.9, 3.4 y 3.2 mmol/100g (b.h), respectivamente) y es superior al del chocolate, frambuesas, fresas, arándanos, vino rojo, pimiento rojo, mostaza, café, espinaca, linaza, cereales de arroz y maíz y jugo de uva (2.7, 2.3, 2.1, 2.1, 2.1, 1.6, 1.5, 1.2, 1.2, 1.1, 1.1, 1.0 mmol/100g, respectivamente).

Tabla 5: Resultados promedio del análisis de la capacidad antioxidante hidrofílica FRAP de los 84 cultivares de mashua evaluados

Cultivar	CAOX FRAP ($\mu\text{mol TE/g}$ b.s)	CAOX FRAP ($\mu\text{mol TE/g}$ b.h)	Cultivar	CAOX FRAP ($\mu\text{mol TE/g}$ b.s)	CAOX FRAP ($\mu\text{mol TE/g}$ b.h)
s09	55.2±2.7	9.0±0.4	s16	38.1±0.7	7.2±0.1
s66	37.2±0.9	7.4±0.2	s73	54.1±2.5	10.5±0.5
s02	43.1±3.1	7.0±0.5	203123	74.8±0.4	9.1±0
CH1026	36.6±1.6	8.7±0.4	203113	36.4±1	6.0±0.2
s23	42.5±1.6	8.7±0.3	203112	66.2±0.9	8.1±0.1
s94	53.4±2.7	12.3±0.6	203125	80.7±2.3	8.9±0.2
s82	60.5±1.3	10.4±0.2	203117	55.9±1	7.0±0.1
s06	22.8±1.8	5.8±0.5	203130	56.6±2.8	8.4±0.4
s136	33.7±0.3	7.9±0.1	203116	111.6±0.9	15.5±0.1
s13	60.7±3.8	11.4±0.7	203124	62.9±2.2	9.8±0.3
Pq577	59.3±2.8	8.8±0.4	203118	64.2±2.2	11.3±0.4
s54	37.2±1.1	8.0±0.2	203104	36.0±1.6	6.3±0.3
CH1055	42.8±1.1	8.6±0.2	s150	59.5±0.6	9.7±0.1
s68	44.1±3.9	10.5±0.9	pq501	38.0±0.4	7.6±0.1
s37	54.1±2.3	9.1±0.4	203122	80.3±3	11.1±0.4
Pq588	64.1±1.8	11.6±0.3	s144	49.3±4	9.1±0.7
CH1054	50.7±3.2	10.0±0.6	s72	105.2±2.8	17.7±0.5
s14	41.0±0.7	7.2±0.1	s31	42.4±3.6	8.4±0.7
203100	99.4±2.9	15.1±0.4	s45	71.7±3.5	14.5±0.7
203134	51.6±1.8	8.3±0.3	203132	48.8±1.3	5.7±0.2
203103	31.9±1.5	4.9±0.2	s03	33.9±1.6	10.0±0.5
203108	73.9±0.4	10.7±0.1	s80	46.3±1.8	6.9±0.3
203110	43.9±1.4	5.1±0.2	203129	73.8±0.4	9.8±0
203114	41.0±3.7	6.4±0.6	203107	41.6±0.9	6.0±0.1
203131	77.9±0.3	10.6±0	s11	40.2±2.4	13.1±0.8
203105	61.0±5.3	8.9±0.8	pq531	36.2±2.6	8.2±0.6
203115	160.2±7.3	21.1±1	CH1003	52.1±2.4	6.4±0.3
Q2501	31.9±3.2	7.1±0.7	203119	27.3±1.1	5.1±0.2
CH1018	46.3±3.3	8.2±0.6	203133	55.0±0.7	8.0±0.1
s29	44.4±2.4	6.2±0.3	T14785	47.4±0.5	7.5±0.1
CH1001	54.3±1	11.8±0.2	203121	74.0±6	8.9±0.7
203111	54.5±0.6	8.8±0.1	S53	46.7±4.3	9.6±0.9
s148	103.6±2.4	22.4±0.5	S04	37.0±1	7.6±0.2
s77	31.7±0.4	7.7±0.1	203120	141.9±0.4	19.6±0
s86	41.4±0.2	6.3±0	s24	52.8±0.8	13.3±0.2
s07	46.4±4.4	6.9±0.7	203106	38.0±1.8	5.3±0.3
203109	69.6±2.4	9.2±0.3	203128	52.0±0.4	8.1±0.1
203126	45.7±1.9	6.3±0.3	s61	50.6±4.6	7.9±0.7
s10	68.4±0.3	9.9±0	203127	45.4±3.8	7.2±0.6
203102	41.4±0	8.3±0	203101	69.05.4	9.8±0.8
s64	43.5±2	7.9±0.4	s152	127.1±5.5	42.6±1.8
s01	37.5±0.6	8.8±0.1	s153	173.5±4	39.5±0.9

1.8.3 Capacidad antioxidante ORAC

Los resultados de la CAOX hidrofílica por el método de ORAC para todos los cultivares de mashua en estudio se presentan en el Tabla 6, así los valores de CAOX ORAC se encontraron entre 36.8 y 158.8 $\mu\text{mol TE/g}$ (b.s). Estos valores correspondieron a los cultivares s86 y s153 respectivamente; siendo estos cultivares los que ocuparon las mismas posiciones en la medición FRAP expresados también en base seca.

Isabelle *et al.*, (2010), evaluaron la CAOX ORAC de 66 tipos de vegetales de consumo habitual en Singapur encontrando que el cilantro y las algas marinas secas tenían la más alta CAOX ORAC (60.45 y 61.07 $\mu\text{mol TE/g}$ b.h, respectivamente) seguidas de col china, espinaca, jengibre, brotes de soya, berros, chile rojo, repollo rojo, ajo, caupi, etc; con valores que van de 40.03, 35.53, 31.62, 31.26, 28.72, 27.75, 23.06, 22.36, 20.10 $\mu\text{mol TE/g}$ b.h, respectivamente. Comparando estos valores con los resultados de este estudio se puede apreciar que el máximo valor (34.9 $\mu\text{mol TE/g}$ b.h) encontrado en la mashua, es superado solo por el cilantro, las algas marinas y la col china, siendo muy comprable y superior a los demás vegetales evaluados. Wang *et al.* (1996) cuantificaron la CAOX ORAC sobre la base del peso seco de 12 frutas, encontrando que la fresa fue la que presentó el mayor valor ORAC seguido de la ciruela, naranja, pomelo rosa, tomate, kiwi, uva roja, uva blanca, manzana, melón, pera y plátano con los siguientes resultados: 153.6, 79.1, 51.7, 48.3, 37.8, 36.5, 36.0, 26.2, 13.2, 12.9, 9.6, 9.0 $\mu\text{mol TE/g}$, respectivamente. Comparando estos resultados con los obtenidos en este trabajo, se puede afirmar que el cultivar de mashua s153 tuvo una CAOX mayor (158.8 $\mu\text{mol TE/g}$ b.s) al de la fresa, ciruela, naranja, pomelo rosa, tomate, kiwi y el cultivar de mashua s86 (de menor CAOX; 36.8 $\mu\text{mol TE/g}$, b.s) tuvo un mayor valor de CAOX ORAC que la uva roja, uva blanca, manzana, melón, pera y plátano.

Tabla 6: Resultados promedio del análisis de la capacidad antioxidante hidrofílica ORAC de los 84 cultivares de mashua

Cultivar	CAOX ORAC ($\mu\text{mol TE/g}$ b.s)	CAOX ORAC ($\mu\text{mol TE/g}$ b.h)	Cultivar	CAOX ORAC ($\mu\text{mol TE/g}$ b.s)	CAOX ORAC ($\mu\text{mol TE/g}$ b.h)
s09	109.5 \pm 10.6	15.3 \pm 1.5	203134	75.7 \pm 7.2	10.4 \pm 1
s66	86.0 \pm 1	14.3 \pm 0.2	203103	49.0 \pm 2.9	6.5 \pm 0.4
s02	115.5 \pm 4	16.2 \pm 0.6	203108	77.9 \pm 3.8	9.8 \pm 0.5
CH1026	84.2 \pm 8.3	16.2 \pm 1.6	203110	68.3 \pm 12.2	7.1 \pm 1.3
s23	88.2 \pm 7	15.0 \pm 1.2	203114	55.8 \pm 0.2	7.6 \pm 0
s94	78.3 \pm 1.6	14.6 \pm 0.3	203131	59.7 \pm 0.9	7.1 \pm 0.1
s82	90.9 \pm 8.8	13.3 \pm 1.3	203105	83.9 \pm 3.7	10.7 \pm 0.5
s06	76.4 \pm 4.8	14.6 \pm 1.0	203115	127.6 \pm 5.1	18.0 \pm 0.7
s136	78.7 \pm 8.5	15.0 \pm 1.6	Q2501	56.0 \pm 2.9	10.2 \pm 0.5
s13	38.1 \pm 2.9	7.3 \pm 0.5	s29	77.8 \pm 6.1	9.6 \pm 0.7
Pq577	58.4 \pm 0.8	9.2 \pm 0.1	CH1018	83.1 \pm 0.6	12.5 \pm 0.1
s54	82.2 \pm 1.1	10.6 \pm 0.1	CH1001	61.1 \pm 0.7	10.9 \pm 0.1
CH1055	65.7 \pm 3.6	11.6 \pm 0.6	203111	52.9 \pm 8.8	7.3 \pm 1.2
s68	62.4 \pm 2.7	12.0 \pm 0.5	s148	105.1 \pm 5.3	18.7 \pm 0.9
s37	62.4 \pm 2.7	12.0 \pm 0.5	s77	69.3 \pm 1.2	13.5 \pm 0.2
Pq588	88.6 \pm 4.5	13.5 \pm 0.7	s86	36.8 \pm 3.5	4.9 \pm 0.5
CH1054	76.4 \pm 0.7	12.6 \pm 0.1	s07	60.7 \pm 1.8	7.8 \pm 0.2
s14	63.2 \pm 1.1	9.4 \pm 0.2	203109	82.6 \pm 5.9	9.6 \pm 0.7
s16	84.0 \pm 1.5	13.3 \pm 0.2	203126	73.6 \pm 2.5	8.9 \pm 0.3
s73	89.5 \pm 6.4	14.5 \pm 1.0	s10	96.9 \pm 1.2	12.2 \pm 0.1
203123	94.7 \pm 3.5	10.3 \pm 0.4	203102	61.2 \pm 2.2	10.2 \pm 0.4
203113	74.5 \pm 0.2	10.6 \pm 0	s64	62.2 \pm 0.5	9.6 \pm 0.1
203112	64.8 \pm 2.9	7.1 \pm 0.3	s01	50.7 \pm 0.4	9.6 \pm 0.1
203125	72.6 \pm 7.6	7.3 \pm 0.8	s45	63.5 \pm 3.5	10.7 \pm 0.6
203117	53.1 \pm 1.6	5.9 \pm 0.2	203132	84.3 \pm 0.5	8.8 \pm 0
203130	109.9 \pm 6.4	14.2 \pm 0.8	s03	46.9 \pm 0.4	10.7 \pm 0.1
203116	125.1 \pm 8.2	15.3 \pm 1	s80	65.2 \pm 3.3	8.5 \pm 0.4
203124	133.2 \pm 2.4	18.0 \pm 0.3	203129	82.1 \pm 3.3	9.6 \pm 0.4
203118	66.8 \pm 4.6	10.0 \pm 0.7	203107	67.8 \pm 5.5	8.5 \pm 0.7
203104	41.8 \pm 5.4	6.2 \pm 0.8	s11	52.0 \pm 4.3	12.8 \pm 1.1
s150	66.1 \pm 0.8	9.3 \pm 0.1	pq531	52.0 \pm 4.3	12.8 \pm 1.1
pq501	58.4 \pm 1.2	9.7 \pm 0.2	CH1003	61.9 \pm 5.2	6.8 \pm 0.6
203122	93.0 \pm 0.5	11.3 \pm 0.1	203119	59.8 \pm 2.1	9.4 \pm 0.3
s144	55.9 \pm 1.7	8.7 \pm 0.3	203133	68.7 \pm 6.6	8.7 \pm 0.8
s72	148.9 \pm 6.7	21.4 \pm 1	T14785	69.3 \pm 1.3	9.5 \pm 0.2
s31	79.5 \pm 6.1	13.1 \pm 1	203121	102.9 \pm 2.0	11.0 \pm 0.2
203100	112.2 \pm 4.0	14.8 \pm 0.5	S53	66.4 \pm 8.4	16.3 \pm 2.1
S04	74.6 \pm 5.1	12.8 \pm 0.9	s61	84.5 \pm 0.5	11.4 \pm 0.1
203120	150.3 \pm 1.9	18.3 \pm 0.2	203127	65.8 \pm 5.3	9.0 \pm 0.7
s24	87.0 \pm 3.9	17.6 \pm 0.8	203101	86.9 \pm 4.8	10.8 \pm 0.6
203106	58.0 \pm 5.2	7.1 \pm 0.6	s152	138.9 \pm 4.1	34.9 \pm 1.0
203128	75.4 \pm 2.1	10.1 \pm 0.3	s153	158.8 \pm 15.5	29.4 \pm 2.9

Teow *et al.* (2007) midieron la CAOX ORAC de 19 genotipos de camote con diversos colores de pulpa (blanco, crema, amarillo, naranja y púrpura), encontrando que los colores blancos y amarillos presentaron los más bajos valores (2.72 a 3.33 $\mu\text{mol TE/g b.h}$), los genotipos de pulpa anaranjada se encontraron en un rango medio (5.89 a 10.3 $\mu\text{mol TE/g b.h}$) y los genotipos de color púrpura oscura en la pulpa fueron los que presentaron la más alta CAOX (14.7 a 29.2 $\mu\text{mol TE/g b.h}$). Los resultados de este estudio guardan relación con los encontrados para los cultivares de mashua observándose que la CAOX más baja, expresada en base húmeda, la presentaron los cultivares blancos y amarillos claros, mientras que los cultivares de color naranja claro y oscuro se encontraron en un rango intermedio y los cultivares con alguna pigmentación morada, ya sea en la cáscara o pulpa, presentaron los más altos valores. En cuanto al máximo valor ORAC obtenido en los camotes del estudio indicado arriba, se puede constatar que la mashua con el máximo valor ORAC (34.9 $\mu\text{mol TE/g b.h}$) superó a este tubérculo y el mínimo valor determinado en la mashua (4.6 $\mu\text{mol TE/g b.h}$) fue también superior al de los genotipos de camote de color blanco. La estrecha relación encontrada entre la intensidad del color y la CAOX en los diferentes cultivares de mashua ha sido reportada en diferentes productos alimenticios tales como el sorgo donde se observó que los clones pardos y negro tenían los niveles más altos de CAOX que los clones de color blanco (Awika *et al.*, 2003); también Bao *et al.* (2005) han encontrado una tendencia similar en peras chinas en las que los cultivares negros tenían valores ORAC mucho mayores que los cultivares de color rosa y amarillo.

Wu *et al.* (2004), evaluó la capacidad antioxidante ORAC hidrofílica de más 100 de alimentos incluyendo frutas, vegetales, especies, cereales y otros productos alimenticios, tanto en estado fresco como sujetos a diferentes tipos de procesamiento. Tomando en consideración estos resultados se elaboró un ranking de los valores ORAC de 43 diferentes productos alimenticios dispuestos en orden decreciente el cual se presenta en el Tabla 7. Del cuadro se observa que el mayor valor ORAC es alcanzado por la alcachofa y el menor valor por la sandía; los cultivares de mashua morada ARB 5241 y de mashua amarilla ARB 5576 evaluados por Chirinos *et al.* (2007) ocupan el puesto tres y veinte, respectivamente; mientras que los valores de CAOX ORAC encontrados en el presente estudio (35.1 y 158.8 $\mu\text{mol TE/g b.s}$) se distribuyen entre las posiciones 20 y 40 del citado cuadro.

Tabla 7: Capacidad antioxidante ORAC de diferentes productos alimenticios^a

Nº	Producto	CAOX ORAC ($\mu\text{mol TE/g b.s}$)
1	Alcachofa	615.4
2	Ciruela negra	530.4
3	Mashua morada^b	445.6
4	Fresa	401.8
5	Esparrago	370.2
6	Lechuga de Hoja roja	358.5
7	Arándano	350.4
8	Mora	347.9
9	Frambuesa	287.9
10	Berenjena	280.9
11	Lechuga de hoja verde	267.7
12	Manzana delicia	255.8
13	Remolacha	204.7
14	Rábanos	201.6
15	Espinaca	199.8
16	Col	140.5
17	Brócoli	140.0
18	Duraznos	136.8
19	Cerezas	135.4
20	Mashua amarilla^b	127.0
21	Pomelo rojo	120.0
22	Naranja	117.4
23	Apio	108.1
24	Pimiento rojo	103.7
25	Cebolla	102.8
26	Pimiento verde	97.2
27	Pera	91.3
28	Zanahoria	90.7
29	Albaricoque	83.9
30	Coliflor	75.2
31	Tomate	58.2
32	Uva roja	51.7
33	Piña	50.2
34	Kiwi	46.8
35	Papa	44.9
36	Mango	44.1
37	Pepino	38.9
38	Calabaza	36.9
40	Aguacate (Hass)	35.5
41	Camote	29.6
42	Frijoles	27.5
43	Plátano	22.5
44	Maíz	21.1
45	Sandía	14.3

FUENTE: ^aWu *et al.* (2004), ^bChirinos *et al.* (2007).

1.8.4 Comparación y correlaciones entre los métodos de capacidad antioxidante ORAC, ABTS y FRAP

Si bien es cierto que existen diferentes métodos para evaluar la CAOX, ya sea *in vitro* o *in vivo*, los métodos *in vitro* nos permiten tener una idea aproximada de lo que ocurre en situaciones complejas *in vivo* (Castañeda *et al.*, 2008). En la Figura 11 se muestra gráficamente las diferencias obtenidas para las CAOX de los diferentes cultivares de mashua medidas por los tres diferentes métodos de ensayo utilizados, donde se nota claramente que para casi todos los casos los valores ORAC fueron mayores numéricamente seguidos de los valores FRAP y ABTS, respectivamente.

Haciendo un cálculo general promedio de los resultados de CAOX para los cultivares de mashua evaluados por los tres diferentes métodos, se encontró que la CAOX ORAC fue mayor en un 72.6 por ciento y 41.9 por ciento que la encontrada en los métodos ABTS y FRAP, respectivamente; y la CAOX FRAP fue mayor en un 30.7 por ciento que la CAOX ABTS, este último valor guarda relación con lo mencionado con Celik *et al.* (2008), quienes en un estudio realizados en arándanos de diferentes estados de madurez, evidenciaron que el valor FRAP fue 38 por ciento más alto que el valor ABTS.

Las diferencias encontradas entre los tres métodos tienen su origen en las siguientes teorías: Frankel y Meyer (2000) mencionan que la CAOX de los alimentos depende de muchos factores, incluyendo las propiedades coloidales de los sustratos, las condiciones y etapas de la oxidación, y del tipo de antioxidante, a ello se debe adicionar que la CAOX medida en una muestra depende de la tecnología empleada y del generador de radicales libres u oxidantes que se utiliza en la medición. Huang *et al.* (2005) también indican que los valores numéricos de CAOX están sujetos al mecanismo de reacciones químicas involucrado en el ensayo: los métodos basados en la transferencia de un átomo de hidrógeno (TAH) y métodos basados en la transferencia de electrones (TE). Por lo tanto las diferencias numéricas encontradas entre los diferentes métodos de ensayo de CAOX pudieron verse afectados por cualquiera de los factores mencionados arriba.

Por otro lado, dentro de los métodos que utilizan los mecanismos de reacción TAH se encuentra el método ORAC y dentro de los métodos de que utilizan mecanismos de reacción TE se encuentran el método FRAP y DPPH entre otros y, dentro de los métodos que utilizan ambos mecanismos tanto TAH como TE se encuentran el método del ABTS,

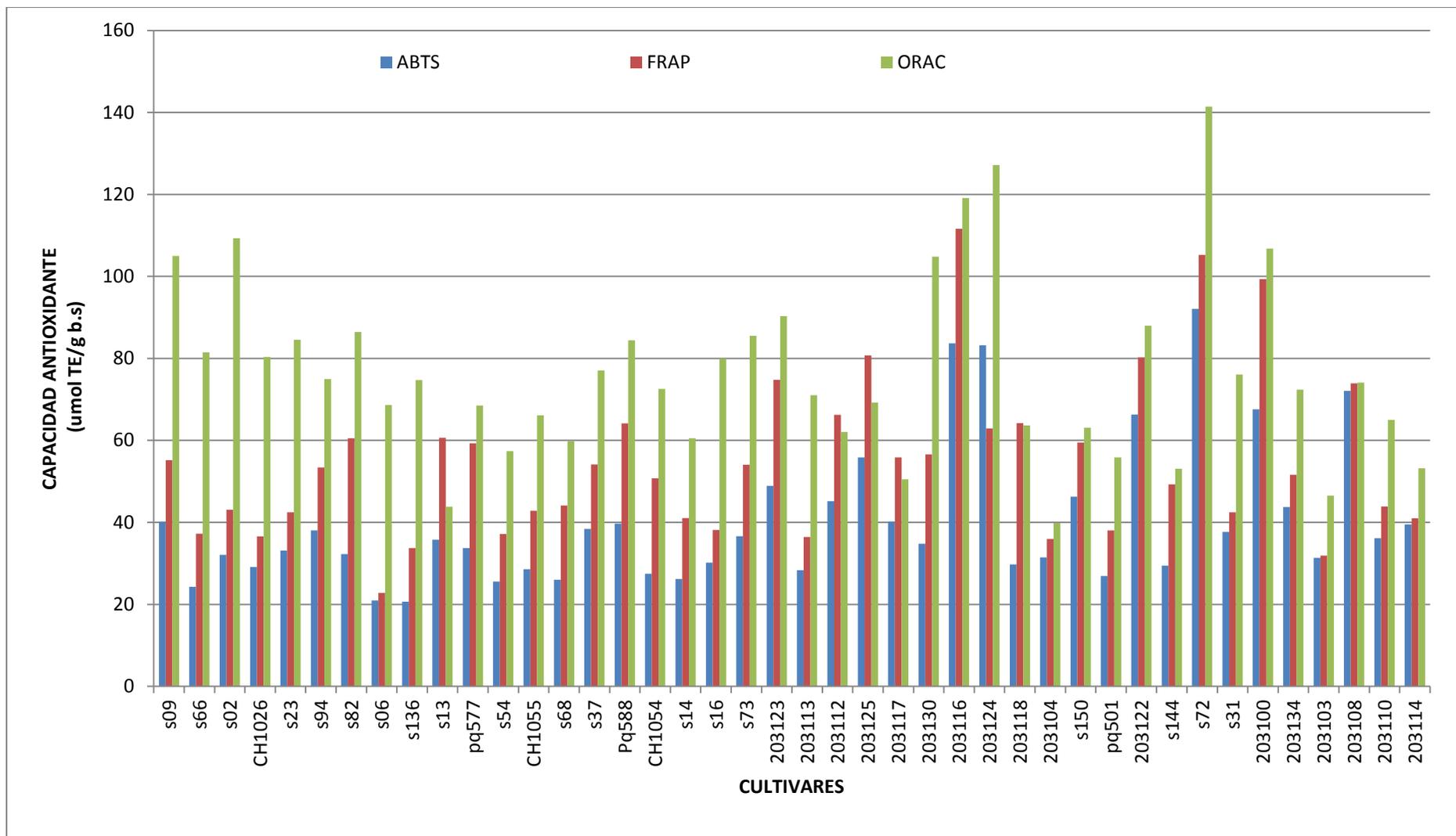
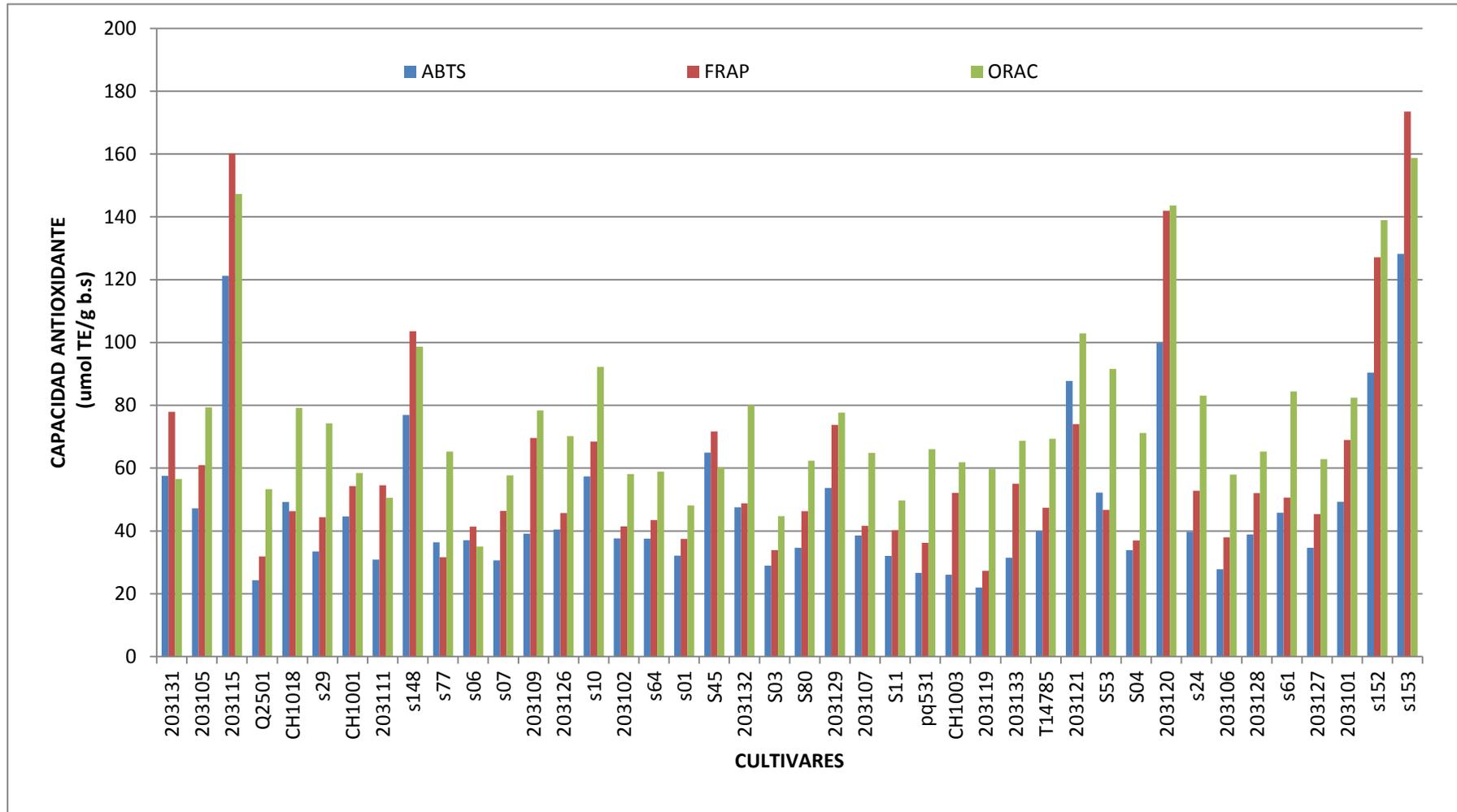


Figura 11. Capacidad Antioxidante de 84 cultivares de mashua evaluados por la metodología ABTS, FRAP y ORAC

<< Continuación >>



ello porque los radicales involucrados en este último ensayo se pueden neutralizar, sea por reducción directa a través de TE o de extinción de radical a través de TAH; sin embargo se ha visto que la mayor parte de las reacciones antioxidantes del método ABTS es vía TE (Prior *et al.*, 2005; Müller *et al.*, 2011).

Huang *et al.*, (2005), mencionan que la mayoría de los ensayos basados en TAH aplica un esquema competitivo en el cual, el antioxidante y el sustrato compiten por los radicales peroxilo generados térmicamente a través de la descomposición de compuestos azo, es decir, se controla la cinética de reacción competitiva y la cuantificación se deriva de las curvas cinéticas. En cambio los ensayos basados en la TE implican una reacción redox con el oxidante como un indicador del punto final de la reacción, es decir, mide la capacidad de un antioxidante en la reducción de un oxidante, que cambia de color cuando se reduce. El grado de cambio de color se correlaciona con las concentraciones de antioxidantes de la muestra (Zuloeta *et al.*, 2009). Aunque en algunos casos, estos dos mecanismos no se pueden distinguir con límites bien definidos, ambos mecanismos se ven afectados por la estructura y las propiedades antioxidantes, la solubilidad, el coeficiente de reparto y el grado de solvatación, la energía de disociación de enlace y el potencial de ionización siendo en conjunto los factores que determinan el mecanismo y la eficacia de los antioxidantes (Celik *et al.*, 2010).

Así mismo Huang *et al.* (2005) indica que el pH es otra variable que puede tener influencia en la capacidad antioxidante, los ensayos se llevan a cabo en condiciones ácido pH 3.6 (FRAP), neutro 7.4 (ORAC), o básico (ensayo de compuestos fenólicos totales). Los valores de pH tienen un efecto importante en la reducción de la capacidad de los antioxidantes. En condiciones ácidas, la capacidad de reducción puede ser suprimida debido a la protonación de los compuestos antioxidantes, mientras que en condiciones básicas, el protón de disociación de los compuestos fenólicos aumentaría la capacidad de reducir una muestra (Huang *et al.*, 2005).

Otra causa por la cual se encuentran diferencias entre los métodos de CAOX podría ser el tiempo que demora la reacción. Según Prior *et al.* (2005), en los métodos que utilizan un tiempo fijo o grado de inhibición como punto final (ABTS y FRAP), el tiempo o la selección del grado de inhibición es crítico para el ensayo, ya que estos ensayos que se basan en la hipótesis de que las reacciones redox suceden tan rápidamente que todas se

completan dentro de los primeros 4 a 6 minutos, pero en realidad esto no siempre es cierto.

Resultados del FRAP puede variar enormemente dependiendo de la escala de tiempo de análisis (Pulido *et al.*, 2000), al igual que el método ABTS. Sin embargo, para los métodos que utilizan las curvas de cinética de reacción (área bajo la curva) como el método ORAC, que tiene un claro punto de partida y de término, el cálculo del área bajo la curva utiliza tanto el tiempo de inhibición como el grado de inhibición, lo que refleja la cinética de reacción diferente. Desde este punto de vista, muchos investigadores creen que los ensayos con las áreas bajo la curva proporcionan mejores y mayores resultados que los métodos que utilizan un punto de tiempo fijo o grado de inhibición (Prior *et al.*, 2005). De igual forma, Prior y Cao (1999) indican que el uso de los radicales peroxilo o hidroxilo como pro-oxidantes en la metodología ORAC lo hace diferente y único de los demás ensayos que involucran a agentes oxidantes que no son necesariamente pro-oxidantes.

En cuanto a la longitud de onda a la cual se miden las capacidades antioxidantes ABTS y FRAP, Arnao (2001) menciona que la determinación a 734nm (ABTS) es conveniente porque la interferencia debida a otros componentes de absorción y a la turbidez de la muestra se reduce al mínimo; lo contrario sucede cuando las medidas se hacen a 593 nm (FRAP) ya que pueden existir compuestos que absorban a esa longitud de onda y pueden interferir en la determinación provocando una sobreestimación del valor FRAP (Magalhaes *et al.*, 2008).

Finalmente, Roginsky y Lissi (2005) indican que, en general, los métodos indirectos (ABTS y DPPH) se utilizan con más frecuencia que los métodos directos (ORAC). Los métodos directos son más adecuados, en principio, sobre todo los basados en el modelo de la reacción en cadena controlada. Además, son comúnmente más sensibles. La desventaja de estos métodos es el tiempo que consumen y su aplicación requiere una gran experiencia en la industria química cinética. Como consecuencia, los métodos directos no suelen estar tan adecuados para los productos de las pruebas de rutina natural. Los métodos indirectos, tales como el DPPH y ABTS, resultan ser más productivos y más fáciles de manejar. Así que, para tomar decisiones más precisas y fiables, los datos obtenidos con métodos indirectos deben ser objeto de correlación con los datos obtenidos por un método directo.

Los resultados obtenidos del análisis de correlación entre el método ABTS y FRAP presentaron un r^2 de 0.834 ($p < 0.05$), lo que indica una relación relativamente fuerte entre

las variables. Por el contrario, se encontró una relación moderada entre los métodos de ensayo ABTS y ORAC y, FRAP y ORAC con valores de r^2 igual a 0.61 y 0.50 ($p < 0.05$), respectivamente. Estos resultados son similares a lo indicado por Celik *et al.* (2008) quienes encontraron que los métodos de determinación FRAP y ABTS dieron una correlación significativa ($r^2=0.98$; $p < 0.001$) para frutos de arándano en diferentes estados de madurez. Mientras que, Rautenbach y Venter (2010) al realizar una comparación de las CAOX ORAC y FRAP para diversos productos alimenticios encontraron una correlación moderada y positiva para el grupo de las frutas pera, plátano y cuatro variedades de manzana ($r^2=0.64$; $p=0.17$), así como también para el grupo de las verduras ($r^2=0.59$; $p=0.22$) estando consideradas dentro de este grupo a la lechuga, tomate, papas crudas y cocidas y camote crudo y cocido; también Silva *et al.* (2007) encontraron una correlación moderada entre las CAOX medidas por el método del ABTS y ORAC ($r^2=0.55$; $p < 0.001$).

En el presente estudio, la alta correlación encontrada entre los métodos de capacidad antioxidante FRAP y ABTS pudo deberse a que, como se indicó previamente, ambos mecanismos de reacción basan sus mecanismos en reacciones redox (óxido reducción) en donde la estabilidad de los radicales libres formados durante la reacción se produce vía una TE; mientras que las moderadas correlaciones halladas entre los métodos de ABTS y ORAC y, FRAP y ORAC pudieron ser producto de los diferentes mecanismos de reacción antioxidante presentados en estos ensayos, dado que el método ORAC sigue un mecanismo exclusivo de TAH. Al respecto Magalhaes *et al.* (2008), mencionan que muy a menudo hay una falta de correlación entre las actividades determinadas en el mismo material por diferentes ensayos y entre las actividades determinadas por el mismo ensayo en diferentes laboratorios. Los mismos investigadores mencionan que esto es comprensible ya que varias especies activas, características de la reacción y mecanismos, están implicadas en el estrés oxidativo.

1.9 CONTENIDO DE COMPUESTOS FENÓLICOS TOTALES

Se determinó el contenido de compuestos fenólicos totales de los 84 cultivares de mashua estando los valores comprendidos entre 5.54 y 16.75 mg AGE/g (b.s), estos valores correspondieron a los cultivares s03 de color blanco con ojos café claro y 203115 de color amarillos claro con líneas y manchas moradas, respectivamente, los resultados totales se presentan en el Tabla 8. Al respecto, Chirinos *et al.* (2008) encontraron un contenido de compuestos fenólicos totales para 10 genotipos de mashua (proveniente de Huancayo), en

el rango comprendido entre 8.1 y 25.4 mg AGE/g (b.s) destacando en especial los genotipos de color morado (presentaron valores de compuestos fenólicos entre 5 y 7 veces más alto que sus pares amarillos) el rango de valores encontrados en el presente estudio está dentro de lo encontrado por la autora. Asimismo, Chirinos *et al.* (2007) indican que la cinética de la acumulación o desaparición de los compuestos bioactivos durante la maduración depende tanto de la variedad y el compuesto considerado. También, se sabe que la genética, la temporada de cosecha y las condiciones geográficas y ambientales pueden influir significativamente en el contenido de metabolitos secundarios de las plantas (Wu *et al.*, 2004). Estas podrían ser algunas causas que podrían haber influido en el contenido de compuestos fenólicos de los cultivares de mashua provenientes del Cusco.

Tabla 8: Resultados promedio del análisis de compuestos fenólicos totales de los 84 cultivares de mashua evaluados

Cultivar	Compuestos fenólicos (mg AGE/g b.s)	Compuestos fenólicos (mg AGE/g b.h)	Cultivar	Compuestos fenólicos (mg AGE/g b.s)	Compuestos fenólicos (mg AGE/g b.h)
s09	10.1±0.2	1.6±0	pq501	7.5±0.2	1.5±0
s66	7.4±0.1	1.5±0	203122	11.4±0.1	1.6±0
s02	8.8±0.1	1.4±0	s144	7.9±0.1	1.5±0
CH1026	7.4±0.5	1.8±0.1	s72	12.5±0.1	2.1±0
s23	7.7±0	1.6±0	s31	7.8±0	1.5±0
s94	7.8±0	1.8±0	203100	12.5±0.8	1.9±0.1
s82	9.5±0.1	1.6±0	203134	9.0±0.1	1.4±0
s06	6.0±0.3	1.5±0.1	203103	8.1±0.2	1.2±0
s136	6.4±0	1.5±0	203108	10.3±0.5	1.5±0.1
s13	8.9±0.1	1.7±0	203110	10.5±0	1.2±0
Pq577	10.0±0.1	1.5±0	203114	8.6±0.8	1.4±0.1
s54	6.9±0.2	1.5±0	203131	13.0±1.1	1.8±0.1
CH1055	8.0±0	1.6±0	203105	10.2±0.2	1.5±0
s68	7.1±0.2	1.7±0	203115	16.8±0.4	2.2±0.1
s37	9.4±0.1	1.6±0	Q2501	6.3±0.1	1.4±0
Pq588	9.5±0.2	1.7±0	CH1018	9.4±0.1	1.7±0
CH1054	7.9±0	1.6±0	s29	9.3±0	1.3±0
s14	8.0±0.1	1.4±0	CH1001	8.3±0.1	1.8±0
s16	7.7±0.1	1.5±0	203111	7.8±0.1	1.3±0
s73	8.4±0.2	1.6±0	s148	10.9±0.4	2.3±0.1
203123	11.8±0.3	1.4±0	s77	6.9±0.1	1.7±0
203113	7.7±0.6	1.3±0.1	s86	9.2±0.1	1.4±0
203112	11.4±0.4	1.4±0	s07	8.6±0.1	1.3±0
203125	12.7±0.6	1.4±0.1	203109	10.0±0.4	1.3±0
203117	10.5±0.1	1.3±0	203126	9.7±0.2	1.3±0
203130	9.2±0.1	1.4±0	s10	11.1±0.1	1.6±0
203116	14.0±0.5	1.9±0.1	203102	7.8±0.2	1.6±0
203124	10.1±0.1	1.6±0	s64	8.2±0.2	1.5±0
203118	9.8±0	1.7±0	s01	6.7±0.4	1.6±0.1
203104	7.6±0.2	1.3±0	s45	9.5±0.4	1.9±0.1
s150	9.5±0.1	1.6±0	203132	11.1±0.1	1.3±
s03	5.5±0.1	1.6±0	S53	8.5±0.1	1.7±0
s80	9.0±0.1	1.3±0	S04	7.2±0.2	1.5±0
203129	11.3±0.2	1.5±0	203120	15.2±0.2	2.1±0
203107	9.1±0.1	1.3±0	s24	7.8±0	2.0±0
s11	5.9±0.0	1.9±0	203106	8.7±0.3	1.2±0
pq531	6.4±0.2	1.5±0	203128	9.4±0.3	1.5±0.1
CH1003	10.2±0.3	1.3±0	s61	9.4±0.3	1.5±0.1
203119	6.8±0	1.3±0	203127	9.0±0.4	1.4±0.1
203133	9.4±0.3	1.4±0	203101	10.2±0.4	1.5±0
T14785	8.7±0.1	1.4±0	s152	11.3±0.3	3.8±0.1
203121	13.9±0.1	1.7±0	s153	15.5±0.1	3.5±0

El contenido de compuestos fenólicos totales reportado en base húmeda (b.h), se encontró entre los valores de 1.22 y 3.78 mg AGE/g. El máximo valor determinado es comparable con los reportados por Wu *et al.* (2004) para las manzanas, naranja, ciruelas, fresas, brócoli y coles (entre 2.03 y 3.68 mg AGE/g b.h) y el valor mínimo encontrado fue superior al encontrado para el durazno, sandía, frijoles, cebollas, papas y tomates (entre 0.47 y 1.63 mg AGE/g, b.h). Es importante resaltar que en un estudio donde se identificó a los compuestos fenólicos de la mashua destacaron: el ácido gálico, galocatequina, epigalocatequina, procianidina B2, derivados de las familias de compuestos fenólicos flavanoles, ácidos hidroxicinámicos e hidroxibenzoicos y flavonoles (Chirinos *et al.*, 2008).

El análisis de correlación se utilizó para explorar las relaciones entre las variables, capacidad antioxidante medidas por los métodos ABTS, FRAP y ORAC y, el contenido de compuestos fenólicos totales de los 84 cultivares de mashua; en la Figura 12 se presentan las relaciones indicadas. Las correlaciones (r^2) establecidas entre las CAOX ABTS, FRAP y ORAC y los compuestos fenólicos fueron las siguientes 0.714; 0.758 y 0.441 ($p < 0.05$), respectivamente. De los resultados se puede deducir que los compuestos fenólicos presentes en los 84 cultivares de mashua presentaron entre buenas y moderadas correlaciones con los diferentes métodos de medida de CAOX empleados. Estos resultados guardan relación con los encontrados en otros trabajos de investigación similares; así Silva *et al.* (2007) establecieron una correlación alta y positiva entre los compuestos fenólicos frente a la CAOX ABTS y ORAC ($r^2=0.880$ y $r^2=0.70$) en diferentes productos de la Amazonía brasileña; del mismo modo, Li *et al.* (2008) observaron una buena correlación ($r^2=0.850$) entre los compuestos fenólicos y CAOX ABTS al estudiar 45 plantas medicinales chinas.

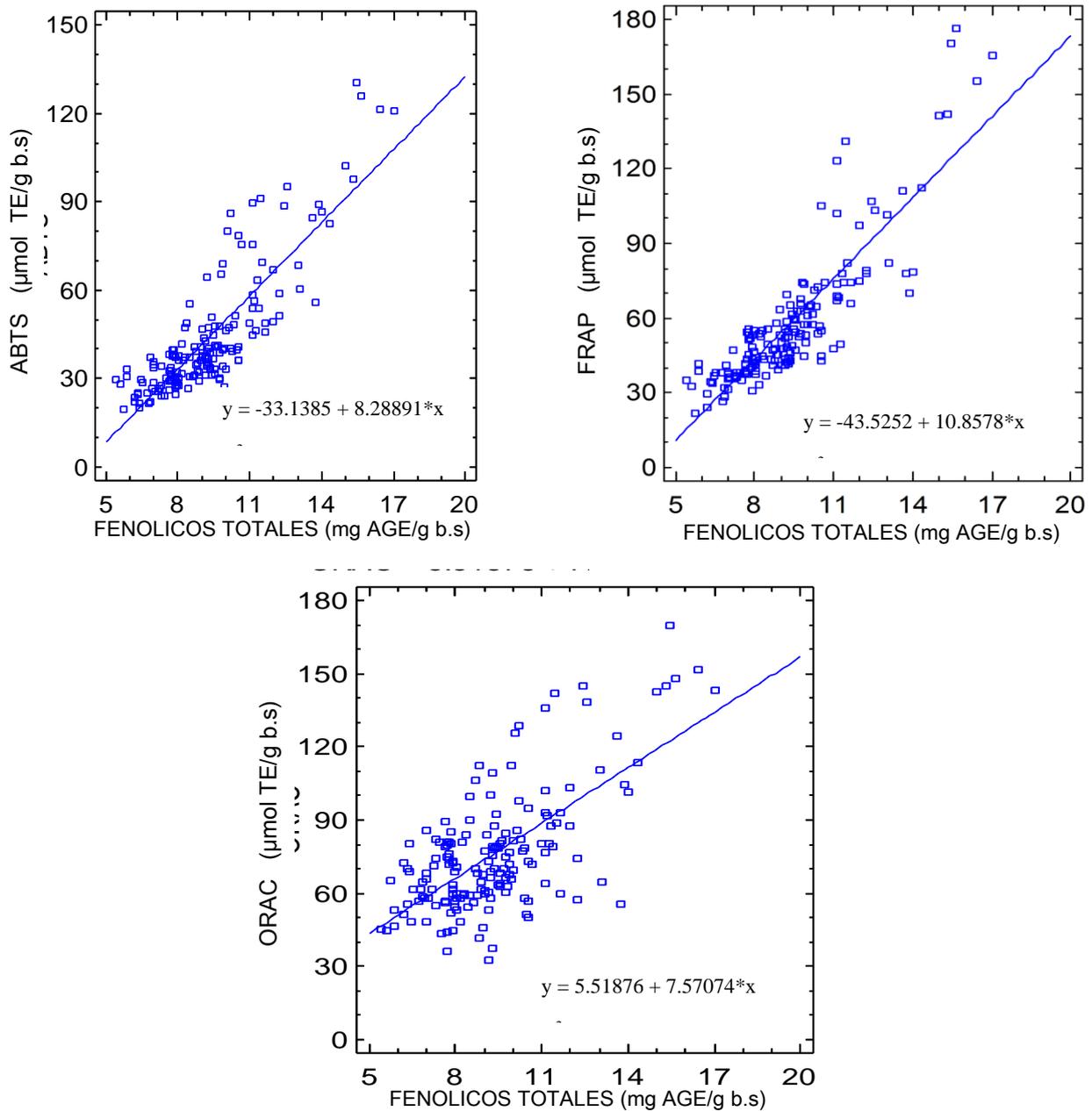


Figura 12. Correlaciones entre los métodos de capacidad antioxidante ABTS, FRAP y ORAC frente al contenido de compuestos fenólicos totales.

Según los resultados encontrados se observa que las correlaciones entre las CAOX ABTS y FRAP versus los compuestos fenólicos totales fueron las más altas, en comparación a la establecida entre la CAOX ORAC y los compuestos fenólicos, ello se debería en gran medida a que los métodos ABTS, FRAP y el método de Folin Ciocalteu (mediante el cual se determina los compuestos fenólicos) se basan en reacciones redox similares, a diferencia del método ORAC (Huang *et al.*, 2005). De otro lado, Teow *et al.* (2007) encontraron que el contenido de compuestos fenólicos en genotipos de camote estaba más altamente

correlacionada con la CAOX ORAC ($r^2=0.937$) que con la CAOX DPPH ($r^2=0.82$), afirmando que los datos de ORAC tiene un significado diferente, reflejando algo más que radicales libres. De igual manera, Awika *et al.* (2003) encontraron una buena correlación entre la CAOX ORAC y el contenido fenólico ($r^2=0.96$) de cereales de sorgo, confirmando ello que los compuestos fenólicos son en gran parte responsables de la CAOX; Zheng *et al.* (2007) también encontraron un similar coeficiente de correlación entre los compuestos fenólicos totales y los valores ORAC ($r^2=0.964$) en frutos de fresas, demostrado ello que los compuestos fenólicos son poderosos antioxidantes.

Tsantili *et al.*, (2011) relacionaron el contenido total de compuestos fenólicos con el FRAP ($r^2=0.95$), en cultivares de pistacho, confirmando la gran contribución de los compuestos fenólicos a la CAOX FRAP, destacando también que la contribución de cada compuesto fenólico a la CAOX total es diferente. Una buena correlación entre fenoles y la CAOX FRAP también ha sido reportada en orujos de uva obtenidos por diversos métodos de vinificación (Gómez-Plaza *et al.*, 2006), en el estudio se indica que esta buena correlación se debería a efectos sinérgicos entre los diferentes compuestos fenólicos presentes en los extractos (ejemplo: catequina-malvidina).

1.10 CONTENIDO DE ANTOCIANINAS TOTALES

Se realizó la determinación del contenido de antocianinas totales tan sólo para 17 cultivares de mashua, dada la marcada presencia de coloración roja a nivel de su piel y/o pulpa; es necesario mencionar que en los cultivares evaluados no se tuvo a productos de coloración completamente morada (piel y pulpa). Las antocianinas estuvieron presentes en cantidades que fluctuaron entre 0.09 y 2.68 mg CGE/g (b.s) (Tabla 9), el mínimo y máximo valor fueron alcanzados por los cultivares 203101 y s153, respectivamente. El rango de valores de antocianinas encontrados estuvo dentro del rango de antocianinas reportado por Temoche (2003) quien evaluó a diversos clones de mashua coloreadas obteniendo valores entre 0.052 y 10.860 mg CGE/g (b.s); también Chirinos *et al.* (2008) encontraron valores de antocianinas en genotipos de mashua morada entre 3.65 y 8.69 mg CGE/g (b.s), siendo estos últimos valores muy superiores a los encontrados en la presente investigación, lo que pudo deberse a que los 17 cultivares de mashua estudiados presentaron una baja distribución de color a nivel de la cáscara (puntos o manchas) mientras que en la investigación citada se evaluaron a genotipos de mashua de coloración negra o morada a nivel de cáscara y/o pulpa.

Tabla 9: Resultados promedio del análisis de antocianinas totales de 17 cultivares de mashua

Cultivares	Antocianinas totales (mg CGE/g b.s)	Antocianinas totales (mg CGE/g b.h)
s13	0.09±0	0.02±0
Pq588	0.39±0	0.07±0
203123	0.12±0	0.01±0
203112	0.09±0	0.01±0
203125	0.09±0	0.01±0
203116	0.13±0	0.02±0
203122	0.21±0	0.03±0
s72	0.25±0	0.04±0
203100	0.13±0	0.02±0
203131	0.81±0	0.11±0
203115	1.55±0.1	0.2±0
s148	0.21±0	0.04±0
s10	0.33±0	0.05±0
203120	0.86±0	0.12±0
203101	0.09±0	0.01±0
s152	1.4±0	0.47±0
s153	2.68±0.1	0.61±0

Al expresar los valores de antocianinas en base húmeda se encontró que estos compuestos estuvieron presentes en un rango entre 9.0 y 267.7 mg CGE/100 g (b.h); siendo el máximo valor determinado comparable con el que ha sido reportado en cerezas rojas (223.0 mg CGE/100g b.h.) pero muy superior al encontrado en moras y diversos cultivares de frambuesas y grosellas rojas (103.5-197.8 y 35.0-49.0 mg CGE/100g b.h, respectivamente); mientras que el valor mínimo determinado fue superior al presentado en las frambuesas amarillas y grosellas amarillas (1.3-7.8 mg CGE/100g, b.h; Pantelidis *et al.*, 2007).

Los resultados obtenidos del análisis de correlación entre las capacidades antioxidantes ABTS, FRAP, ORAC y antocianinas totales indican una relación moderada entre las variables evaluadas, siendo estos resultados los siguientes 0.60, 0.67 y 0.42 ($p < 0.05$),

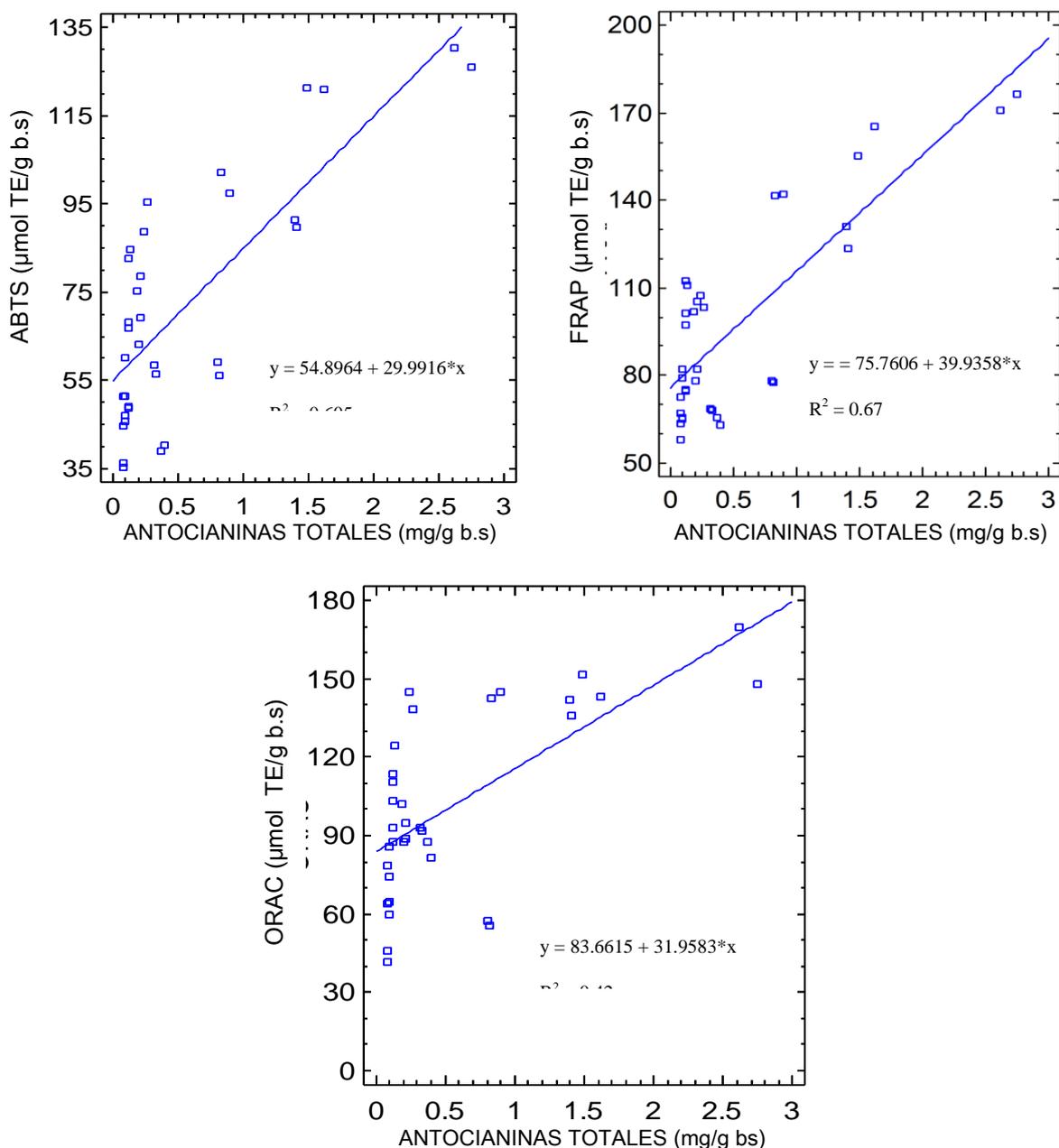


Figura 13. Correlaciones entre los métodos de capacidad antioxidante ABTS, FRAP y ORAC frente al contenido de antocianinas totales.

respectivamente (Figura 13). Como se ha visto con las correlaciones establecidas entre las diferentes capacidades antioxidantes y los compuestos fenólicos totales, las relaciones fueron algo mayores entre los valores ABTS y FRAP con las antocianinas en comparación al encontrado entre la medida ORAC y las antocianinas. Al respecto, Duan *et al.* (2007) indican que uno de los mecanismos antioxidantes de acción más importante de las antocianinas es TE, esto es apoyado por Rivero-Perez *et al.* (2010), quienes encontraron que las fracciones de antocianinas tenían valores elevados de la capacidad antioxidante en

vinos evaluados por los métodos de transferencia de electrones: ABTS, DPPH y FRAP, mientras que los valores empleando el método de TAH (ORAC), fueron notablemente menores. Esto se debería a que la estructura química de las antocianinas promueven las reacciones que implican la TE, dada la capacidad de su anillo aromático para soportar un electrón desapareado (Rice-Evans *et al.*, 1996).

También se evaluó la correlación entre el contenido de compuestos fenólicos y antocianinas totales para los 17 cultivares de mashua siendo este valor de $r^2=0.385$ ($p < 0.05$). Las bajas relaciones encontradas indicarían que las antocianinas contribuirían en menor medida al contenido de compuestos fenólicos, siendo otros compuestos de naturaleza fenólica los responsables de esta medida.

De otro lado, haciendo una comparación entre las correlaciones establecidas entre los compuestos fenólicos y el contenido de antocianinas con las diferentes capacidades antioxidantes, se deduce que la CAOX (medida por los tres diferentes métodos ensayados) en la mashua estaría más influenciada por el contenido de compuestos fenólicos que respecto al contenido de antocianinas, al presentar en el primer caso mayores coeficientes de correlación y mejor linealidad. Estos resultados coinciden con lo indicado por Deighton *et al.* (2000) quienes al realizar un estudio en una especie de zarzamora (*Rubus caucasicus*) reportaron que el contenido de antocianinas tuvo una influencia menor en la CAOX ABTS y FRAP que respecto al encontrado entre las mismas capacidades antioxidantes y el contenido de compuestos fenólicos.

1.11 CONTENIDO DE COMPUESTOS CAROTENOIDES

Se determinó el contenido de carotenoides de los 84 cultivares de mashua, los resultados se muestran en el Tabla 10. Los resultados indican que los carotenoides en la mashua se encuentran en un rango entre 0.48 a 15.09 mg β -caroteno/100g (b.s), los cuales corresponden a cultivares s03 y s06, respectivamente. Resultados similares fueron encontrados por Temoche (2003) en clones de mashua donde se evidenció un rango de carotenoides entre 0.39 y 15.71 mg β -caroteno/100g (b.s), los que correspondieron a clones de color blanco y color naranja respectivamente. De otro lado, el contenido de carotenoides expresados en base húmeda estuvieron en el rango entre 1 a 27 μ g β -caroteno/g (b.h); siendo estos resultados muy similares al reportado por Campos *et al.* (2006) para diferentes genotipos de mashua (entre 1 y 25 μ g β -caroteno/g b.h.).

Kim *et al.* (2007) evaluaron el contenido de carotenoides de algunas frutas y vegetales mayormente consumidas en Korea, entre ellas citan a frutas como la manzana, uva, melón oriental, melocotón, ciruela, mandarina y sandía con valores de carotenoides de 19.4, 24.5, 7.0, 1.3, 43.2, 38.5 y 50.4 μg β -caroteno/100g b.h, respectivamente y a verduras como la lechuga, pimienta verde, hojas de sésamo y camote con valores de 1,002.2; 224.2; 2,580.9 y 33 μg β -caroteno/100g (b.h), respectivamente. Comparando estos valores con los resultados de la presente investigación (100 a 2,700 μg β -caroteno/100g b.h) podríamos decir que el mínimo valor encontrado en la mashua es muy superior a casi todas las frutas (con excepción de la sandia) y el camote. Por otro lado el máximo valor encontrado es muy similar al reportado para el brócoli (2,522 μg β -caroteno/100g b.h) y pimienta roja (2,170 μg β -caroteno/100g b.h), superior al del apio (1,390 μg β -caroteno/100g b.h), plátano musa (644 μg β -caroteno/100g b.h); pero mucho menor que el de la zanahoria (7,100 μg β -caroteno/100g b.h) (Monge-Rojas y Campos, 2011). Cabe destacar que la composición de los carotenoides así como de los tocoferoles se ve influenciada por factores como la temperatura de exposición a nivel de la superficie del cultivo, radiación solar interceptada a las plantas, el estado de maduración y la variedad genotípica (Rodríguez-Amaya *et al.*, 2008).

Es importante indicar que la molécula de carotenoide altamente insaturado es susceptible a isomerizaciones y oxidaciones, lo que puede ocurrir fácilmente durante el análisis y/o durante el almacenamiento de las muestras antes del análisis. Las medidas para prevenir estas reacciones son: (1) completar el análisis en el menor tiempo posible, (2) la exclusión de oxígeno, (3) la protección de la luz, (4) evitar las altas temperaturas, (5) evitar el contacto con el ácido, (6) usar disolventes de alta pureza, libres de impurezas nocivas (por ejemplo, peróxidos) (Rodríguez-Amaya *et al.*, 2008), los cuales fueron considerados en las mediciones realizadas.

Finalmente cabe destacar que a nivel mundial, la deficiencia de vitamina A es la forma más común de desnutrición después de la deficiencia de proteínas. En algunas partes de Asia, África y América Latina, deficiencia de vitamina A se produce en millones de niños (Organización Mundial de la Salud, 2009), por lo que la mashua podría contribuir como fuente importante de provitamina A en los habitantes de las zonas andinas y público en general.

Tabla 10: Resultados promedio del análisis de carotenoides totales de los 84 cultivares de mashua evaluados

Cultivar	Carotenoides (µg β-caroteno/100g b.s)	Carotenoides (µg β-caroteno/100g b.h)	Cultivar	Carotenoides (µg β-caroteno/100g b.s)	Carotenoides (µg β-caroteno/100g b.h)
s09	8.0±0.3	1.3±0	203113	3.0±0.1	0.5±0
s66	7.5±0.2	1.5±0	203112	9.0±0	1.1±0
s02	2.7±0.1	0.4±0	203125	1.0±0.1	0.1±0
CH1026	3.9±0.0	0.9±0	203117	5.6±0.1	0.7±0
s23	6.6±0.5	1.4±0.1	203130	1.7±0.1	0.3±0
s94	8.6±0.2	2.0±0.1	203116	3.6±0.1	0.5±0
s82	4.7±0.4	0.8±0.1	203124	3.6±0.3	0.6±0
s06	5.1±0.1	1.3±0	203118	9.1±0.1	1.6±0
s136	8.6±0.6	2.0±0.1	203104	5.5±0.1	1.0±0
s13	1.0±0.1	0.2±0	s150	9.2±0.5	1.5±0.1
Pq577	3.7±0.3	0.6±0	pq501	4.1±0.2	0.8±0.1
s54	12.5±0.2	2.7±0	203122	1.1±0.1	0.2±0
CH1055	3.1±0.1	0.6±0	s144	12.2±0.6	2.3±0.1
s68	0.9±0	0.2±0	s72	1.1±0.1	0.2±0
s37	12.5±0	2.1±0	s31	12.0±0.5	2.4±0.1
Pq588	1.1±0.1	0.2±0	203100	2.1±0	0.3±0
CH1054	2.3±0.1	0.4±0	203134	6.0±0.4	1.0±0.1
s14	4.6±0.1	0.8±0	203103	3.8±0	0.6±0
s16	4.5±0	0.9±0	203108	10.8±1	1.6±0.1
s73	5.8±0.1	1.1±0	203110	2.1±0.1	0.2±0
203123	2.7±0.2	0.3±0	203114	2.8±0.2	0.4±0
203131	2.1±0.1	0.3±0	s80	0.8±0	0.1±0
203105	4.3±0.1	0.6±0	203129	10.8±1.1	1.4±0.1
203115	3.0±0	0.4±0	203107	4.4±0.2	0.6±0
Q2501	2.4±0.2	0.5±0	s11	1.6±0	0.5±0
CH1018	8.5±0	1.5±0	pq531	2.7±0.2	0.6±0
s29	8.0±0.4	1.1±0.1	CH1003	5.7±0.2	0.7±0
CH1001	6.1±0.5	1.3±0.1	203119	3.8±0	0.7±0
203111	3.4±0	0.5±0	203133	1.7±0.1	0.2±0
s148	9.2±0.7	2.0±0.1	T14785	4.2±0.4	0.7±0.1
s77	9.5±0.1	2.3±0	203121	7.3±0.3	0.9±0
s86	15.1±1.1	2.3±0.2	S53	10.9±0.7	2.2±0.1
s07	1.5±0	0.2±0	S04	1.5±0	0.3±0
203109	13.2±0.7	1.7±0.1	203120	3.2±0.2	0.5±0
203126	8.9±0.2	1.2±0	s24	3.7±0.1	0.9±0
s10	1.5±0.1	0.2±0	203106	3.3±0.1	0.5±0
203102	9.2±0	1.9±0	203128	11.0±1.1	1.7±0.2
s64	5.0±0.2	0.9±0	s61	9.9±0	1.6±0
s01	2.3±0.1	0.5±0	203127	2.7±0	0.4±0
s45	12.1±0.6	2.5±0.1	203101	0.8±0	0.1±0
203132	8.2±0	1.0±0	s152	0.6±0	0.2±0
s03	0.5±0.1	0.1±0	s153	4.6±0.1	1.0±0

1.12 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

El análisis de componentes principales (ACP) se aplicó para observar cualquiera de los posibles grupos dentro de los cultivares de mashua analizadas en función del porcentaje de materia seca, CAOX (ABTS, FRAP y ORAC), fenólicos totales. El ACP es una herramienta matemática que lleva a cabo una reducción de la dimensionalidad de los datos y permite la visualización de la estructura subyacente en los datos experimentales y las relaciones entre los datos y muestras (Patras *et al.*, 2011). El ACP transforma las variables originales medidas en nuevas variables no correlacionadas llamadas componentes principales (Berrueta *et al.*, 2007). El primer componente principal cubre la mayor cantidad de variación en los datos como sea posible, el segundo componente principal es ortogonal a la primera y cubre la mayor cantidad de variación restante como sea posible, y así sucesivamente (Patras *et al.*, 2011).

Esta ordenación realizada sintetiza el 92.40 por ciento de la varianza total de los dos primeros ejes factoriales. El componente principal 1 (F1) explicó el 70.73 por ciento de la variación total en el conjunto de datos, mientras que el componente principal 2 (F2) explicó el 21.67 por ciento. La Figura 14 a y b, muestra F1 vs. F2, del mismo que se pueden hacer muchas observaciones.

En la Figura 14a, se puede apreciar que el porcentaje de materia seca tiene una alta correlación ($r=0.926$) con el F2, por lo tanto se encuentra ubicada en el diagrama (Figura 14b), en la mitad izquierda positiva (altos porcentajes en m.s) y negativa (bajos porcentajes en m.s). Del mismo modo de acuerdo a la Figura 14a, la CAOX (ABTS, FRAP y ORAC) y el contenido de compuestos fenólicos tienen correlaciones altas positivas ($r=0.947$, $r=0.950$, $r=0.845$ y $r=0.948$ respectivamente) con F1 y se encuentra ubicada en el diagrama (Figura 14b) en la mitad derecha positiva (altos valores) y negativa (bajos valores).

Además del diagrama se puede apreciar que el cultivar s152 tiene el porcentaje de materia seca más alto (25 por ciento) que lo ubica en la mitad derecha superior ello debido que posee una CAOX y contenido fenólico moderadamente alto, seguido de los cultivares s11, s03, s24, s06, s77, s68, CH1026, s136 (24.6 por ciento, 22.8 por ciento, 20.2 por ciento, 20.2 por ciento, 19.5 por ciento, 19.3 por ciento, 19.2 por ciento, 19.1 por ciento, respectivamente) todos ellos ubicados en la mitad izquierda superior ya que poseen baja CAOX y bajo contenido fenólico. Resaltando también que el cultivar s153 tiene un

porcentaje de materia seca de 18.5 por ciento y posee los valores más altos de CAOx y contenido fenólico teniendo una ubicación en el extremo de la mitad derecha superior.

También se puede apreciar que el porcentaje más bajo de materia seca lo poseen los cultivares 203125, 203110, 203132, 203121, 203112 (10.0 por ciento, 10.4 por ciento, 10.5 por ciento, 10.7 por ciento, 10.9 por ciento, respectivamente) tales cultivares se ubican en el diagrama en la mitad derecha inferior, tal ubicación se debe a que estos cultivares poseen CAOx y contenido fenólico moderadamente bajo a excepción del cultivar 203110 que tiene CAOx y contenido fenólico moderadamente alto.

Sin embargo es necesario mencionar que los cultivares que se encuentran en el extremo de de la mitad derecha (203115, 203120, s72, 203116, etc.) son cultivares con alta capacidad antioxidante y alto contenido fenólico; pero que poseen un porcentaje de materia seca intermedio.

Es importante tener en cuenta el porcentaje de materia seca y su relación con su CAOx si se desea darle valor agregado con características funcionales a este tipo de producto.

CONCLUSIONES

- La capacidad antioxidante hidrofílica encontrada en los 84 cultivares de mashua procedentes de Cusco mostró un gran rango de variabilidad medida por los tres métodos de ensayos evaluados. Así, los valores ABTS, FRAP y ORAC se encontraron en rangos de 20.6 a 128.2; 22.7 a 173.2 y de 35.1 a 158.8 $\mu\text{mol TE/g}$ (b.s), respectivamente. Destacando en estos valores los cultivares que presentaron coloración morada.
- La relación establecida entre las tres medidas de capacidad antioxidante indicaron que existió una buena correlación entre las capacidades antioxidante ABTS vs FRAP ($r^2=0.834$), mientras que entre las capacidades antioxidantes ORAC vs ABTS y ORAC vs FRAP fueron moderado ($r^2=0.605$ y $r^2=0.500$, respectivamente), se explicaría por los similares mecanismos de reacción antioxidante de los métodos ABTS y FRAP.
- Los compuestos fenólicos mostraron también una gran variabilidad a lo largo de los 84 cultivares de mashua, estando el rango entre 5.54 y 16.75 mg AGE/g (b.s). Una buena correlación fue establecida entre los compuestos fenólicos y las capacidades antioxidantes ABTS y FRAP ($r^2=0.71$ y $r^2=0.75$, respectivamente), pero fue baja con el método ORAC ($r^2=0.44$). Estos resultados indicarían que los compuestos fenólicos de los cultivares de mashua evaluados siguen en mayor medida los mecanismo de reacción antioxidante presentados por los métodos ABTS y FRAP.
- Las antocianinas sólo fueron detectadas en 17 cultivares de mashua con un rango que fluctuó entre 0.09 y 2.68 mg CGE/g (b.s). Las correlaciones establecidas entre las antocianinas y las diferentes capacidades antioxidantes fueron de moderadas a bajas (r^2 de 0.42 a 0.67) y la correlación encontrada entre antocianinas y compuestos fenólicos fue baja ($r^2=0.805$), este último resultado indica que las antocianinas contribuyen poco en cantidad al total de compuestos fenólicos.
- Los carotenoides se encontraron en un amplio rango entre 0.48 y 15.09 $\mu\text{g } \beta\text{-caroteno/100 g}$ (b.s), destacando en esta característica los cultivares de color amarillo.

- Los diferentes cultivares de mashua evaluados presentarían excelentes propiedades antioxidantes y en muchos de los casos tales propiedades son superiores a la reportada por fuentes importantes de esta característica.

RECOMENDACIONES

- Realizar ensayos in vivo a través de experiencias con células o en animales de laboratorio para poder evidenciar el efecto del poder antioxidante de los compuestos fenólicos de la mashua.
- Evaluar la capacidad antioxidante y el contenido de compuestos fenólicos de este tubérculo bajo diferentes condiciones de procesamiento y determinar si estas propiedades son grandemente dependientes de estas condiciones. Realizar ensayos in vivo para poder tener la certeza de la capacidad antioxidante de estos compuestos ya que reacciones químicas in vitro no tienen ninguna similitud con los sistemas biológicos in vivo.
- Evaluar la capacidad antioxidante de este tubérculo con tratamiento de cocción ya que la mashua en las zonas alto andinas se consume cocida.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agostini, L.; Morón, M.; Ramón, A. y Ayala, A. 2004. Determinación de la capacidad antioxidante de flavonoides en frutas y verduras frescas y tratadas térmicamente. Archivos Latinoamericanos de Nutrición, 54(1), 0004-0622.
2. Amarowicz, R.; Pegg, R.; Rahimi-Moghaddam, P.; Barl, B. & Weil, J. 2004. Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. Food Chemistry, 84, 551-562.
3. Andreasen, M.; Landbo, A.; Christensen, L.; Hansen, A. & Meyer, A. 2001. Antioxidant effects of phenolic rye (*Secale cereale* L.) extracts, monomeric hydroxycinnamates, and ferúlico acid dehydrodimers on human low-density lipoproteins. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49, 4090-4096.
4. AOAC (Association of Official Analytical Chemists). 1995. Official Methods of Analysis, 16th edition. Washington DC.
5. Arnao, M.; Cano, A. y Acosta, M. 2001. The hydrophilic and lipophilic contribution to total antioxidant activity. Food Chem., 73, 239-244.
6. Awika, J.; Rooney, L.; Wu, X.; Prior, R.; Cisneros-Zevallos, L. 2003. Screening methods to measure antioxidant activity of sorghum (*Sorghum bicolor*) and sorghum products. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 6657-6662.
7. Bagchi, D.; Garg, A.; Krohn, R.; Bagchi, M.; Bagchi, B.; Balmoori, J. 1998. Protective effects of grape seed proanthocyanidins and selected antioxidants against TPA-induced hepatic and brain lipid peroxidation and DNA fragmentation, and peritoneal macrophage activation in mice. General Pharmacology, 30(5), 771-776.
8. Balasundram, N.; Sundram, K.; Samman, S. 2006. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. Food Chemistry, 99, 191-203.
9. Bao, J.; Cai, Y.; Sun, M.; Wang, G. and Corke, H. 2005. Anthocyanins, flavonols, and free radical scavenging activity of Chinese bayberry (*Myrica rubra*) extracts and their color properties and stability. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 2327-2332.
10. Benzie, I. y Strain, J. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. Anal. Biochem., 239, 70-76.

11. Berrueta, L.; Alonso-Salces, R.; Héberger, K. 2007. Supervised pattern recognition in food analysis. *Journal of Chromatography*, 1158, 196-214.
12. Boudet, AM. 2007. Evolution and current status of research in phenolic compounds. Review. *Phytochemistry*, 68(22-24), 2722-2735.
13. Cabrita, L.; Fossen, T. & Andersen, O. 2000. Colour and stability of the six common anthocyanidin 3-glucosides in aqueous solutions. *Food Chemistry*, 68(1), 101-107.
14. Campos, D; Noratto, G; Chirinos, R; Arbizu, C; Roca, W; Cisneros-Zevallos, L. 2006. Antioxidant capacity and secondary metabolites in four species of andean tuber crops: Native potato (*Solanum* sp.), mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz and Pavón), oca (*Oxalis tuberosa* Molina) and ullucu (*Ullucus tuberosum*), *Journal of the Science of Food and Agricultural*, 86, 1481-1488.
15. Castañeda, C.; Ramos, LL.; Ibáñez V. 2008. Evaluación de la capacidad antioxidante de siete plantas medicinales peruanas. *Revista Horizonte Medico*, 8(1), 56-72.
16. Castañeda-Ovando, A; Pacheco-Hernández, L; Páez-Hernández, E; Rodríguez, J; Galán-Vidal, C. 2009. Chemical studies of anthocyanins: A Review. *Food Chemistry*, 113(4), 859-871.
17. Celik, H.; Ozgen, M.; Serce, S.; Kaya, C. 2008. Phytochemical accumulation and antioxidant capacity at four maturity stages of cranberry fruit. *Scientia Horticulturae*, 117, 345-348.
18. Celik, S.; Ozyurek, M.; Guclu, K.; Apak, R. 2010. Solvent effects on the antioxidant capacity of lipophilic and hydrophilic antioxidants measured by CUPRAC, ABTS/persulphate and FRAP methods. *Talanta*, 81, 1300-1309.
19. Chen, J.; Tai, C.; Chen, B. 2007. Effects of different drying treatments on the stability of carotenoids in Taiwanese mango (*Mangifera indica* L.). *Food Chemistry*, 100, 1005-1010.
20. Chirinos, R; Campos, D; Arbizu, C; Rees, J-F; Rogez, H; Larondelle, Y. 2007. Effect of genotype, maturity stage and post-harvest storage on phenolic compounds, carotenoid content and antioxidant capacity, of andean mashua tubers (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavon). *Journal of the Science of Food and Agricultural*, 87, 437-446.
21. Chirinos, R; Campos, D; Betalleluz, I; Giusti, MM; Schwartz, SJ; Quingguo T. 2006. High-performance liquid chromatography with photodiode array detection (HPLC-DAD)/HPLC–Mass Spectrometry (MS) profiling of anthocyanins from andean mashua tubers (*Tropaeolum tuberosum* Ruíz and Pavón) and their contribution to the

- overall antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7089-7097.
22. Chirinos, R.; Campos, D.; Costa, N.; Arbizu, C.; Pedreschi, R. & Larondelle, Y. 2008. Phenolic profiles of Andean mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz and Pavon) tubers: Identification and evaluation of their antioxidant capacity contribution. *Food Chemistry*, 106, 1285-1298.
 23. Colina. 2010. *Deshidratación de alimentos*. Ed. Trillas, S.A. Primera edición. México.
 24. Collazos, C.; Alvistur, E.; Vásquez, J.; Quiroz, A.; Herrera, N.; Robles N. 1996. *Tablas peruanas de composición de alimentos*, 7th edición. Ministerio de Salud, Instituto Nacional de Salud, Lima, Perú.
 25. Cooper-Driver, G. 2001. Contributions of Jeffrey Harborne and co-workers to the study of anthocyanins. *Phytochemistry*, 56, 229-236.
 26. Deighton, N.; Brennan, R.; Finn, Ch. and Davies, H. 2000. Antioxidant properties of domesticated and wild *Rubus* species. *J Sci Food Agric.*, 80, 1307-1313.
 27. Duan, X.; Jiang, Y.; Su, X.; Zhang, Z. Shi, J. 2007. Antioxidant properties of anthocyanins extracted from litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit pericarp tissues in relation to their role in the pericarp browning. *Food Chemistry*, 101, 1365-1371.
 28. Echegaray, J. 1998. Diferencia patogenética, morfológica y bioquímica entre aislamientos de *Rhizopus* sp. obtenidos de tubérculos andinos. UNALM. Lima-Perú.
 29. Fernández-García, E.; Carvajal-Lérida, I.; Jarén-Galán, M.; Garrido-Fernández, J.; Pérez-Gálvez, A.; Hornero-Méndez, D. 2012. Carotenoids bioavailability from foods: From plant pigments to efficient biological activities. *Food Research International*, 46, 438-450.
 30. Fleschhut, J.; Kratzer, F.; Rechkemmer, G. Kulling, S. 2006. Stability and biotransformation of various dietary anthocyanins in vitro. *European Journal of Nutrition*, 45(1), 7-18.
 31. Fu, L.; Xu, B.; Xu, X.; Gan, R.; Zhang, Y.; Xia, E.; Li, H. 2011. Antioxidant capacities and total phenolic contents of 62 fruits. *Food Chemistry* 129 345–350.
 32. Frankel, E. y Meyer, A. 2000. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal Science Food Agriculture*, 80, 1925-1941.

33. Giusti, M. y Wrolstad, R. 2001. Anthocyanins. Characterization and measurement with UV-visible spectroscopy. In R. E. Wrolstad (Ed.), Current protocols in food analytical chemistry (Pages F1.2.1–F1.2.13). New York: John Wiley & Sons.
34. Giusti, M. y Wrolstad, R. 2003. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical Engineering Journal*, 14, 217-225.
35. Gómez, P. 1998. efectos de la nutrición mineral sobre el crecimiento y rendimiento de la mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavón). Tesis para optar el título de ingeniero agrónomo. UNALM. Lima. Perú.
36. Gómez-Plaza, E.; Miñano, A.; López-Roca J.M. 2006. Comparison of chromatic properties, stability and antioxidant capacity of anthocyanin-based aqueous extracts from grape pomace obtained from different vinification methods. *Food Chemistry*, 97, 87-94.
37. Grau, A; Ortega, DR; Nieto, CC; Hermann, M. 2003. Mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavón). International Plant Genetic Resources Institute (IPGRI). Roma Italia.
38. Halvorsen, B.; Carlsen, M.; Phillips, K.; Bohn, S.; Holte, K.; Jacobs Jr, D. and Blomhoff, R. 2006. Content of redox-active compounds (i.e, antioxidants) in foods consumed in the United States. *Am J Clin Nutr.*, 84, 95-135.
39. Halliwell, 1997. Antioxidants: The Basics-What They Are and How to Evaluate Them. *Advonces in Pharmacology*, 38, 3-20.
40. Hollman, P. y Katan, M. 1999. Dietary flavonoids: intake, health effects and bioavailability. *Food and Chemical Toxicology*, 37, 937-942.
41. Huang, D; Ou, B. & Prior, R. 2005. The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1841-1856.
42. Hung, HC; Joshipura, KJ; Jiang, R; Hu, FB; Hunter, D; Smith-Warner, SA. 2004. Fruit and vegetable intake and risk of major chronic disease. *Journal of National Cancer Institute*, 96(21), 1577-1584.
43. Hurtado-Fernández, E.; Gomez-Romero, M.; Carrasco-Pancorbo, A.; Fernandez-Gutierrez, A. 2010. Application and potential of capillary electroseparation methods to determine antioxidant phenolic compounds from plant food material. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 53, 1130-1160.
44. Isabelle, M.; Lan-Lee, B.; Thiam-Lim, M.; Koh, W-P.; Huang, D.; Nam-Ong, Ch. 2010. Antioxidant activity and profiles of common vegetables in Singapore. *Food Chemistry*, 120, 993-1003.

45. Kelly, M. y Blaise, A. 2005. Wine. *Food and Nutritional Analysis*, 292-302.
46. Kim, Y-N.; Giraud, D.; Driskell, J. 2007. Tocopherol and carotenoid contents of selected Korean fruits and vegetables. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 458-465.
47. Konczak, I. Zhang, W. 2004. Anthocyanins-more than nature's colours. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 5, 239-240.
48. Kong, J.; Chia, L.; Goh, N.; Chia T.; and Brouillard, R. 2003 Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry*, 64 (5), 923-933.
49. Krauss y Soberanis, 2001. Control de pudriciones de poscosecha de extracto de mashua (*Tropeaelum tuberosum*), informes de investigación. Universidad Nacional Agraria de la Selva. www.informesdeinvestigación-RMIP57htm.
50. Krinsky, N. 1998 .Overview of lycopene, carotenoids, and disease prevention. *Proc Soc Exp Biol Med*, 218, 95-97.
51. Kris-Etherton, P.; Hecker,K.; Bonanome,A.; Coval,S.; Binkoski, A.; Hilpert,A.; Griel A. and Etherton, T. 2002. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. *Am. J. Med.*, 113, 71-88.
52. Krishnaiah, D.; Sarbatly, R.; Nithyanandam, R. 2011. A review. of the antioxidant potential of medicinal plant species. *Food and Bioproducts Processing*, 89, 217-233.
53. Leifert, W. y Abeywardena, M. 2008. Cardioprotective actions of grape polyphenols. *Nutrition Research*, 28(11), 729-737.
54. Li, H-B.; Wong, Ch-Ch.; Cheng, K-W.; Chen, F. 2008. Antioxidant properties in vitro and total phenolic contents in methanol extracts from medicinal plants. *LWT - Food Science and Technology*, 41, 385-390.
55. Liu, D.; Gao, Y.; Kispert, L. 2000. Electrochemical properties of natural carotenoides. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 488, 140-150.
56. Magalhaes, L; Segundo, M; Reis, S; Lima, J. 2008. Methodological aspects about in vitro evaluation of antioxidant properties. *Anal. Chim. Acta*, 613, 1-19.
57. Martins, S.; Mussatto, S.; Martínez-Avila, G.; Montañez-Saenz, J.; Aguilar, C.; Teixeira, J. 2011. Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. A review. *Biotechnology Advances*, 29, 365-373.
58. Martinez-Valverde, I., Perriago, M. y Rios, G. 2000. Significado nutricional de los compuestos fenolicos la dieta. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 50(1), 5-18.

59. Mercadante, A.; Rodriguez-Amaya, D. 1998. Effects of ripening, cultivar differences and processing on the carotenoid composition of mango. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 128-130.
60. Monge-Rojas, R. y Campos H. 2011. Tocopherol and carotenoid content of foods commonly consumed in Costa Rica. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 202-216.
61. Müller, L; Fröhlich, K; Böhm, V. 2011. Comparative antioxidant activities of carotenoids measured by ferric reducing antioxidant power (FRAP), ABTS bleaching assay (α TEAC), DPPH assay and peroxy radical scavenging assay. *Food Chemistry*, In Press, Corrected Proof.
62. National Research Council. 1989. *Lost Crops of the Incas. Little known plants of the andes with promise for worldwide cultivation*. National Academy Press. Washington D.C. U.S.A.
63. Niki, E. 2010. Assessment of antioxidant capacity in vitro and in vivo. Review. *Free Radical Biology and Medicine*, 49(4), 503-515.
64. Organización Mundial de la Salud. 2009. *La prevalencia global de la deficiencia de vitamina A en la población en situación de riesgo 1995-2005*. En: Base de datos mundial sobre la deficiencia de vitamina A, OMS, Ginebra.
65. Ou, B.; Hampsch-Woodill, M.; & Prior, R. 2001. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(10), 4619-4626.
66. Ozgen, M.; Sedat Serce, S.; Kaya C. 2009. Phytochemical and antioxidant properties of anthocyanin-rich *Morus nigra* and *Morus rubra* fruits. *Scientia Horticulturae*, 119, 275-279.
67. Paiva, S. y Russell, R. 1999. Beta carotene and other carotenoids as antioxidants. *J Am Coll, Nutr.*, 18, 426-433.
68. Pantelidis, G.; Vasilakakis, M.; Manganaris, G.; Diamantidis, Gr. 2007. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. *Food Chemistry*, 102, 777-783.
69. Patras, A.; Brunton, N.; Downey, G.; Rawson, A.; Warriner K.; Gernigon G. 2011. Application of principal component and hierarchical cluster analysis to classify fruits and vegetables commonly consumed in Ireland based on in vitro antioxidant activity. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 250-256.

70. Pazmiño-Durán, A.; Giusti, M.; Wrolstad, R. and Glória, B. 2001. Anthocyanins from *oxalis triangularis* as potential food colorants. *Food Chemistry*, 75(2), 211-216.
71. Pietta, P. 2000. Flavonoids as antioxidants. *Journal of Natural Products*, 63, 1035-1042.
72. Prieto-Simon, B.; Cortina, M.; Campas, M.; Calas-Blanchard, C. 2008. Electrochemical biosensors as a tool for antioxidant capacity assessment. Review. *Sensors and Actuators B*, 129, 459-466.
73. Prior, R.; Cao, G. 1999. In vivo total antioxidant capacity: comparison of different analytical methods. *Free Radical Biology & Medicine*, 27, 1173-1181.
74. Prior, R.; Wu, X.; Schaich, K. 2005. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 4290-4302.
75. Proteggente, AR.; Pannala, A.; Paganga, G.; Van-Buren, L.; Wagner, E.; Wiseman, S. 2002. The antioxidant activity of regularly consumed fruit and vegetables reflects their phenolic and vitamin C composition. *Free Radical Research*, 36, 217-233.
76. Provesi, J.; Odebrecht-Dias, C.; Amante, E. 2011. Changes in carotenoids during processing and storage of pumpkin puree. *Food Chemistry*, 128, 195-202.
77. Pulido, R.; Bravo, L.; Saura-Calixto, F. 2000. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 3396-3402.
78. Rao, AV. y Rao, LG. 2007. Carotenoids and human health. *Review Pharmacological Research*, 55(3), 207-216.
79. Rautenbach, F. y Venter, I. 2010. Hydrophilic and lipophilic antioxidant capacity of commonly consumed South African fruits, vegetables, grains, legumes, fats/oils and beverages. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 753-761.
80. Re, R.; Pelligrini, N.; Proteggente, A.; Pannala, A.; Yang, M. and Rice-Evans, C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biol Med*, 26, 1231-1237.
81. Rice-Evans, C.; Miller, N.; Paganga, G. 1996. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology & Medicine*, 20, 933-956.
82. Rios, C. 2004. Contribución al estudio de algunos compuestos bioactivos y de la capacidad antioxidante presente en diez genotipos de mashua (*Tropaeolum*

tuberosum Ruiz & Pavón) y a la evaluación de su estabilidad. Tesis. UNALM. Lima-Perú.

83. Rivero-Perez, M.; Muniz, P.; González-Sanjosé, M. 2010. Contribution of anthocyanin fraction to the antioxidant properties of wine. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 2815-2822.
84. Robards, K.; Prenzler, P.; Tucker, G.; Swatsitang, P. & Glover, W. 1999. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry*, 66, 401-436.
85. Rodriguez-Amaya, D.; Kimura, M.; Godoy, H.; Amaya-Farfan, J. 2008. Updated Brazilian database on food carotenoids: factors affecting carotenoid composition. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21, 445-463.
86. Rodríguez-Bernaldo, A. y Costa, HS. 2006. Analysis of carotenoids in vegetable and plasma samples: A Review. *Journal of Food Composition and Analysis*, 97-111.
87. Roginsky, V. y Lissi, E. 2005. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food, *Food Chem.*, 92, 235-254.
88. Rosenberg, R.; Jenkinsa, D.; Diamandis, E. 2002. Flavonoids and steroid hormone-dependent cancers. *Journal of Chromatography B*, 777, 219-232.
89. Rotelli, A.; Guardia, T.; Juárez, A.; De la Rocha N. and Pelzer, L. 2003. Comparative study of flavonoids in experimental models of inflammation. *Pharmacol. Res.*, 48, 601-606.
90. Sarma, A.; Sreelakshmi, Y. and Sharma, R. 1997. Antioxidant ability of anthocyanins against ascorbic acid oxidation. *Phytochemistry*, 45, 671-674.
91. Seifried, H.; Anderson, D.; Fisher, E.; Milner, J. 2007. A review of the interaction among dietary antioxidants and reactive oxygen species. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 18, 567-579.
92. Serpen, A.; Gokmen, V.; Pellegrini, N.; Fogliano, V. 2008. Direct measurement of the total antioxidant capacity of cereal products. *Journal of Cereal Science*, 48, 816-820.
93. Scheer 2004. Chlophylls and Carotenoids. *Encyclopedia of Biological Chemistry*, Volume 1, Elsevier Inc. All Rights Reserved.
94. Silva, E.; Souza, J.; Rogez, H.; Rees, J.; Larondelle, Y. 2007. Antioxidant activities and polyphenolic contents of fifteen selected plant species from the Amazonian region. *Food Chemistry*, 101, 1012-1018.

95. Singleton, V. y Rossi, J. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic–phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144-158.
96. Soto, M.; Moure, A.; Dominguez, H.; Parajo, J. 2011. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review *Journal of Food Engineering*, 105, 1-27.
97. Suh, J.; Zhu, Z.; Frei, B. 2003. Ascorbate does not act as a pro-oxidant towards lipids and proteins in human plasma exposed to redox-active transition metal ions and hydrogen peroxide. *Free Radic. Biol. Med.*, 34, 1306-1314.
98. Sun, J.; Chu, Y.; Wu, X.; Liu, R. 2002. Antioxidant and antiproliferative activities of common fruits. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, 7449-7454.
99. Tai, C. Chen, B. 2000, Analysis and stability of carotenoids in the flowers of Daylily as affected by various treatments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 5962-5968.
100. Talcott, S. y Howard, R. 1999. Phenolic autooxidation is responsible for color degradation in processed carrot puree. *J Agric Food Chem.*, 47, 2109-2115.
101. Tapia, M. 1998. La mashua. Centro virtual de información sobre recursos hídricos del altiplano.
102. Temoche, C. 2003. Evaluación de algunas características funcionales de 30 clones de mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavón). [Evaluation of some functional characteristics of 30 clones of mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavon). Tesis. UNALM. Lima-Perú.
103. Teow, Ch.; Truonga, V-D.; Mc-Feeters, R.; Thompson, R.; Pecota, K.; Yencho G. 2007. Antioxidant activities, phenolic and b-carotene contents of sweet potato genotypes with varying flesh colours. *Food Chemistry*, 103, 829-838.
104. Thaipong, K.; Boonprakob, U.; Crosby, K.; Cisneros-Zevallos, L.; Byrne, D.H. 2006. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 669-675.
105. Tonon, R; Brabet, C; Hubinger, M. 2010. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. *Food Research International*, 43(3), 907-914.
106. Tsantili, E.; Konstantinidis, K.; Christopoulos, M.V.; Roussos, P.A. 2011. Total phenolics and flavonoids and total antioxidant capacity in pistachio (*Pistachia vera*

- L.) nuts in relation to cultivars and storage conditions *Scientia Horticulturae*, 129, 694-701.
107. Van-Acker, S.; Van-Den-Berg, D.; Tromp, M.; Griffioen, D.; Van-Bennekom, W.; Van-Der-Vijgh, W. 1996. Structural aspects of antioxidant activity of flavonoids. *Free Radical Biology & Medicine*, 20, 331-342.
 108. Van-Breemen, R.; Dong, L. and Pajkovic, N. 2011. Atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry of carotenoides. *International Journal of Mass Spectrometry*, 312, 163-172.
 109. Villagomez, V. y Rodríguez, G. 2000. *Kawa Llacta Micuy. Oca, Añu, Olluco, Llakuma*. Facultad de Agronomía. UNALM. Lima. Perú.
 110. Villagomez, V. y Rodríguez, G. 2006. *Manejo agronómico de la papa Imaynatan Apanchik Patata Tarpusca y de sus parientes menores Uchuy Aylluntawan: oca, mashua, olluco*. Facultad de Agronomia. UNALM. Lima. Perú.
 111. Wang, H.; Cao, G.; Prior, R. 1996. Total antioxidant capacity of fruits. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 701-705.
 112. Wu, X.; Beecher, G.; Holden, J.; Haytowitz, D.; Gebhardt, S.; Prior, R. 2004. Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 4026-4037.
 113. Zheng, Y.; Wang, S.; Wang, C.; Zheng, W. 2007. Changes in strawberry phenolics, anthocyanins, and antioxidant capacity in response to high oxygen treatments. *LWT - Food Science and Technology*, 40, 49-57.
 114. Zulueta, A.; Esteve, M.; Frígola, A. 2009. ORAC and TEAC assays comparison to measure the antioxidant capacity of food products. *Food Chemistry*, 114, 310-316.

ANEXOS

ANEXO I: Descripción y fotografía de los 84 cultivares de mashua evaluadas

			
T14785	203100	203101	203102
			
203103	203104	203105	203106
			
203107	203108	203109	203110
			
203111	203112	203113	203114
			
203115	203116	203117	203118

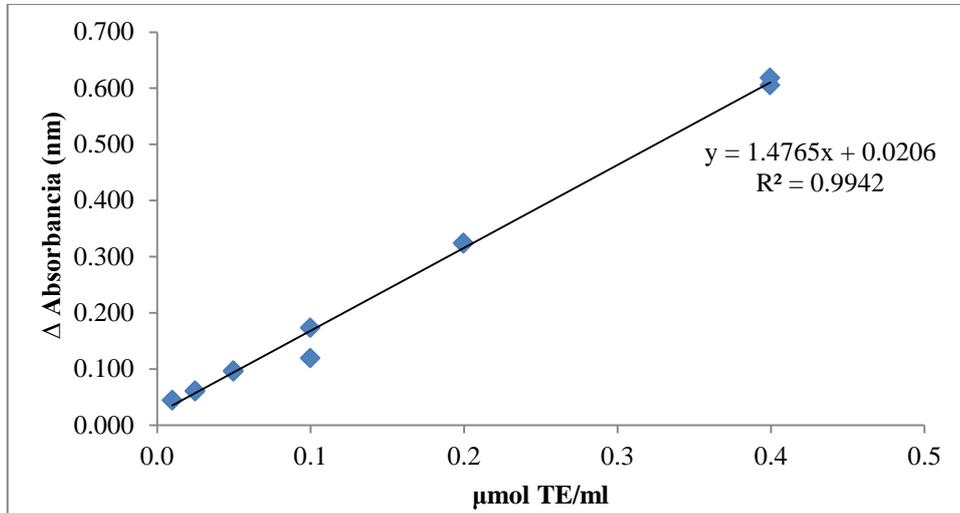
			
203119	203120	203121	203122
			
203123	203124	203125	203126
			
203127	203128	203129	203130
			
203131	203132	203133	203134
			
s01	s02	s03	s04
			
s06	s07	s09	s10

			
s11	s13	s14	s16
			
s23	s24	s29	s31
			
s37	s45	s53	s54
			
s61	s64	s66	s68
			
s72	s73	s77	s80
			
s82	s86	s94	s136

			
s144	s148	s150	s152
			
s153	Ch1001	Ch1002	Ch1018
			
Ch1026	Ch1054	Ch1055	Pq501
			
Pq531	Pq577	Pq588	Q2501

ANEXOS II: Curvas estándares

Curva estándar ABTS



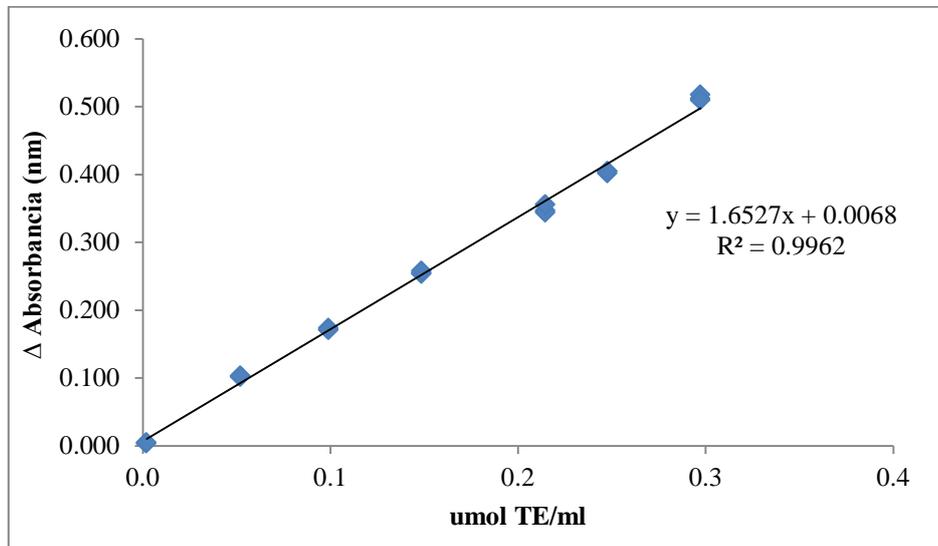
Ecuación: $1.4765x + 0.0206$

Y: Diferencia de absorbancia

X: μmol de TE/ml

Rango de lectura: no se acepta lecturas menores a 0.200, ni lecturas mayores al blanco.

Curva estándar FRAP



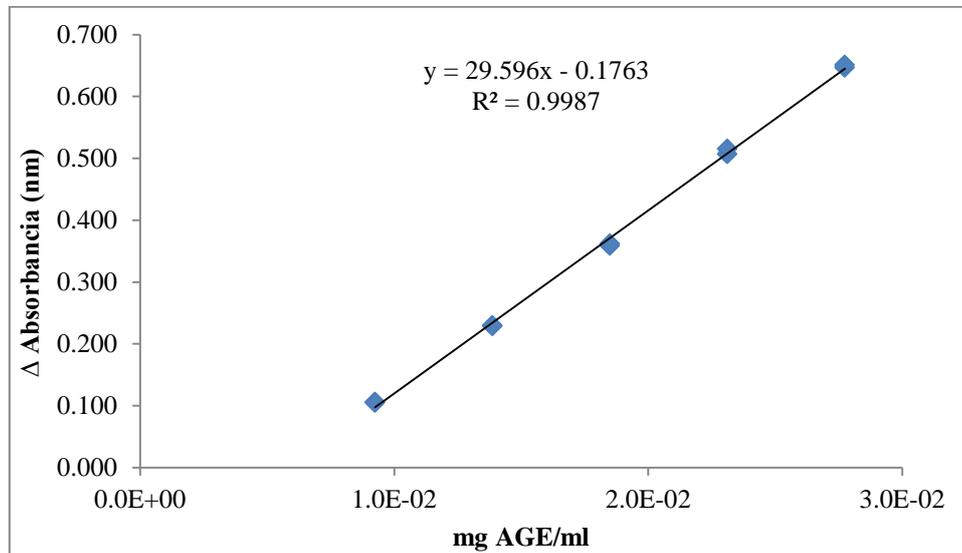
Ecuacion: $1.652x + 0.006$

Y: Diferencia de absorbancia

X: μmol de TE/ml

Rango de lectura: 0.100-0.500

Curva estándar compuestos fenólicos totales



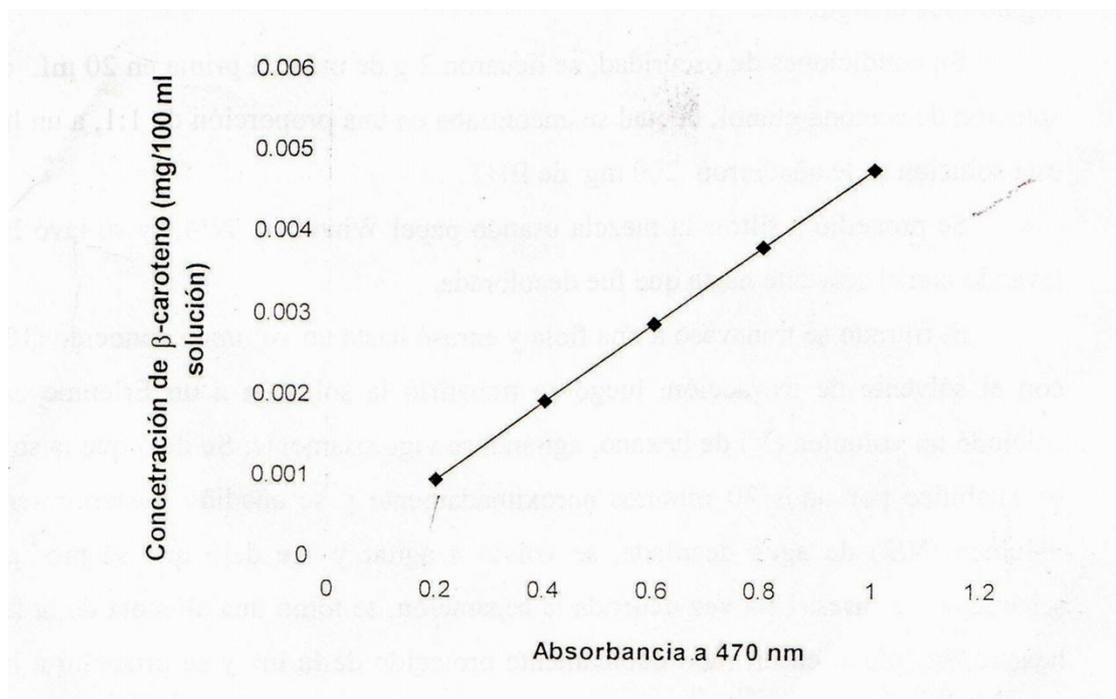
Ecuacion: $Y = 29.596x - 0.1763$

Y: Diferencia de absorbancia.

X: mg de AGE/ml

Rango de lectura: 0.100-0.700

Curva estándar carotenoides totales



10mg β -caroteno/100(1ml DCM + 99ml Hex)

Coefficiente de extinción = 2083.3 (100ml/g cm)

Ecuación:

$$Y = 0.0048X$$

$$R^2 = 0.9974$$

Donde:

Y= mM Trolox equivalente/L.

X= Absorbancia muestra (470nm).

**ANEXO III: ANALISIS DE VARIANZA, REGRESIÓN Y CORRELACION
USANDO EL PROGRAMA ESTADÍSTICO STATGRAPHICS Centurión XV.I**

One-Way ANOVA - Humedad por cultivares

Dependent variable: Humedad (%)

Factor: cultivares

Number of observations: 252

Number of levels: 83

Tabla 9: ANOVA table for humedad by cultivares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	2405.19	82	29.3316	55.85	0.0000
Within groups	88.7626	169	0.525222		
Total (Corr.)	2493.95	251			

Puesto que el P-valor de la prueba F es inferior a 0.05, hay una diferencia estadísticamente significativa entre la media de humedad de un nivel de cultivares a otro, en un nivel de confianza del 95.0 por ciento.

One-Way ANOVA - ABTS por cultivares

Dependent variable: ABTS (TE/g b.s)

Factor: Cultivares

Number of observations: 168

Number of levels: 84

Tabla 10: ANOVA table for ABTS by cultivares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	77756.5	83	936.825	215.15	0.0000
Within groups	365.767	84	4.35437		
Total (Corr.)	78122.2	167			

Puesto que el P-valor de la prueba F es inferior a 0.05, hay una diferencia estadísticamente significativa entre la media de ABTS, es decir, de un nivel de cultivares a otro, en el nivel de confianza del 95.0 por ciento.

One-Way ANOVA - FRAP por cultivares

Dependent variable: FRAP (TE/g b.s)

Factor: Cultivares

Number of observations: 168

Number of levels: 84

Tabla 11: ANOVA table for FRAP by cultivares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	125560.	83	1512.78	224.48	0.0000
Within groups	566.068	84	6.73891		
Total (Corr.)	126127.	167			

Puesto que el P-valor de la prueba F es inferior a 0.05, hay una diferencia estadísticamente significativa entre el FRAP, es decir de un nivel de cultivares a otro, en el nivel de confianza del 95.0 por ciento.

One-Way ANOVA - ORAC by cultivares

Dependent variable: ORAC (TE/g ms)

Factor: Cultivares

Number of observations: 168

Number of levels: 84

Tabla 12: ANOVA Table for ORAC by Cultivares

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	103396.	83	1245.73	52.81	0.0000
Within groups	1981.31	84	23.587		
Total (Corr.)	105377.	167			

Puesto que el P-valor de la prueba F es inferior a 0.05, hay una diferencia estadísticamente significativa entre la media de ORAC de un nivel de cultivares a otro, en un nivel de confianza del 95.0 por ciento.

Tabla 13: Capacidad Antioxidante ABTS vs. FRAP

Dependent variable: ABTS ($\mu\text{mol TE/g b.s}$)

Independent variable: FRAP ($\mu\text{mol TE/g b.s}$)

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	2.64961	1.58443	1.67228	0.0964
Slope	0.71892	0.0248549	28.9246	0.0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	65188.0	1	65188.0	836.63	0.0000
Residual	12934.2	166	77.917		
Total (Corr.)	78122.2	167			

Correlation Coefficient = 0.913475

R-squared = 83.4436 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 83.3439 percent

Standard Error of Est. = 8.82706

Mean absolute error = 6.15019

Durbin-Watson statistic = 0.961887 (P=0.0000)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.518584

La ecuación del modelo ajustado para describir la relación entre el ABTS y FRAP es:

$$\text{ABTS} = 2.64961 + 0.71892 \cdot \text{FRAP}$$

Puesto que el P-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.05, hay una relación estadísticamente significativa entre el ABTS y FRAP en un nivel de confianza del 95.0 por ciento.

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo equipado como explica 83.4436 por ciento de la variabilidad en el ABTS. El coeficiente de correlación es igual a 0.9134, lo que indica una relación relativamente fuerte entre las variables.

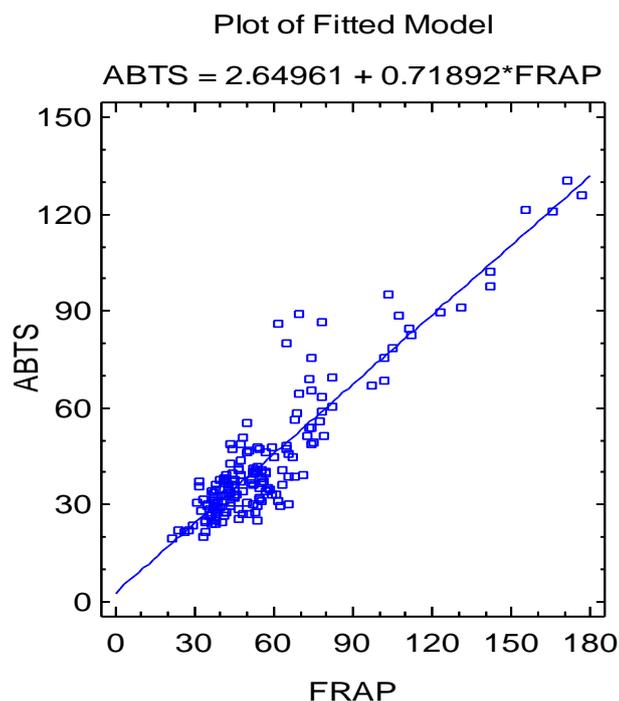


Tabla 14: Capacidad Antioxidante ABTS vs. ORAC

Dependent variable: ABTS ($\mu\text{mol TE/g b.s.}$).

Independent variable: ORAC ($\mu\text{mol TE/g b.s.}$).

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T-Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	-7.08284	3.33927	-2.12107	0.0354
Slope	0.672523	0.04173	16.116	0.0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	47660.7	1	47660.7	259.73	0.0000
Residual	30461.6	166	183.503		
Total (Corr.)	78122.2	167			

Correlation Coefficient = 0.781075

R-squared = 61.0078 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 60.7729 percent

Standard Error of Est. = 13.5463

Mean absolute error = 10.3613

Durbin-Watson statistic = 0.771221 (P=0.0000)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.582749

La ecuación del modelo ajustado para describir la relación entre el ABTS y ORAC es:

$$\text{ABTS} = -7.08284 + 0.672523 \cdot \text{ORAC}$$

Puesto que el P-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.05, hay una relación estadísticamente significativa entre el ABTS y ORAC en un nivel de confianza del 95.0 por ciento. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo equipado como explica 61.0078 por ciento de la variabilidad en el ABTS. El coeficiente de correlación es igual a 0.7810, lo que indica una relación moderadamente fuerte entre las variables.

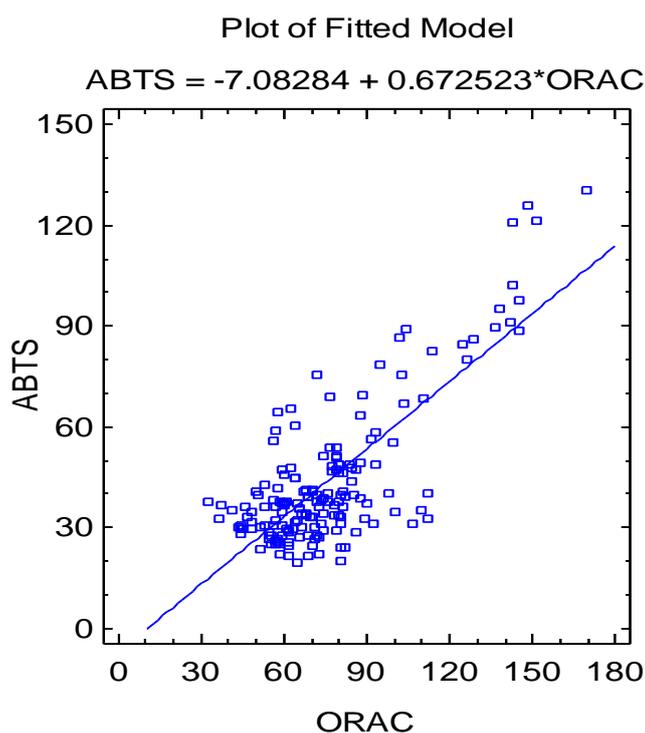


Tabla 15: Capacidad Antioxidante FRAP vs. ORAC

Dependent variable: FRAP ($\mu\text{mol TE/g b.s}$)

Independent variable: ORAC ($\mu\text{mol TE/g b.s}$)

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	-6.02876	4.37809	-1.37703	0.1704
Slope	0.836662	0.0547118	15.2922	0.0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	73764.4	1	73764.4	233.85	0.0000
Residual	52362.1	166	315.434		
Total (Corr.)	126127.	167			

Correlation Coefficient = 0.764751

R-squared = 58.4845 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 58.2344 percent

Standard Error of Est. = 17.7605

Mean absolute error = 13.5883

Durbin-Watson statistic = 0.918744 (P=0.0000)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.496386

La ecuación del modelo ajustado para describir la relación entre el FRAP y ORAC es:

$$\text{FRAP} = -6.02876 + 0.836662 \cdot \text{ORAC}$$

Puesto que el P-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.05, hay una relación estadísticamente significativa entre el FRAP y ORAC en un nivel de confianza del 95.0 por ciento. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo equipado como explica 58,4845 por ciento de la variabilidad en el FRAP. El coeficiente de correlación es igual a 0.7647, lo que indica una relación moderadamente fuerte entre las variables.

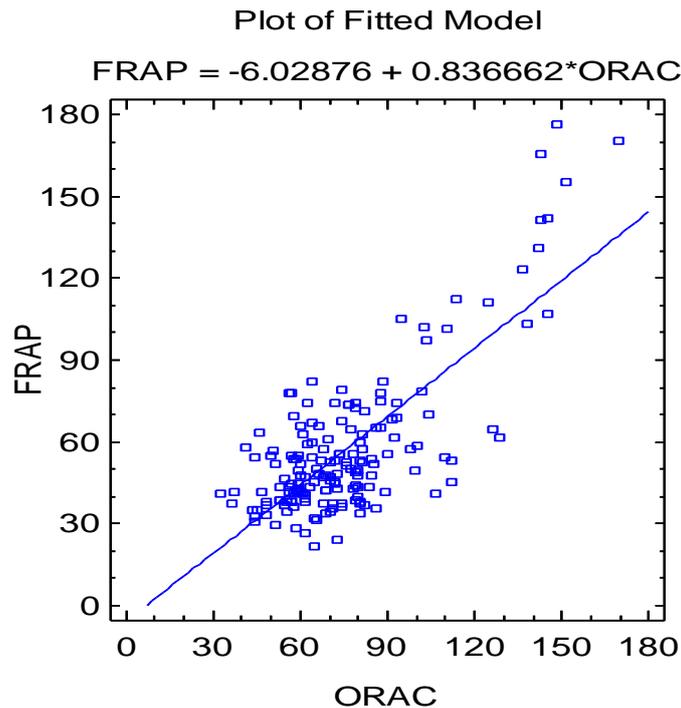


Tabla 16: Capacidad Antioxidante ABTS vs. compuestos fenólicos

Dependent variable: ABTS ($\mu\text{mol TE/g b.s}$)

Independent variable: Fenoliocs (mg AGE/g b.s)

Linear model: $Y = a + b * X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	-33.1385	3.89372	-8.51076	0.0000
Slope	8.28891	0.407045	20.3636	0.0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	55789.2	1	55789.2	414.68	0.0000
Residual	22333.0	166	134.536		
Total (Corr.)	78122.2	167			

Correlation Coefficient = 0.84506

R-squared = 71.4127 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 71.2405 percent

Standard Error of Est. = 11.599

Mean absolute error = 8.71633

Durbin-Watson statistic = 0.905421 (P=0.0000)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.52573

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{ABTS} = -33.1385 + 8.28891 * \text{Fenoliocs}$$

Dado que el P-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.05, hay una relación estadísticamente significativa entre ABTS y Fenólicos en un nivel de confianza del 95.0 por ciento. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica 71,4127 por ciento de la variabilidad en el ABTS. El coeficiente de correlación igual a 0,8451, lo que indica una relación moderadamente fuerte entre las variables.

Tabla 17: Capacidad Antioxidante FRAP vs. compuestos fenólicos

Dependent variable: FRAP ($\mu\text{mol TE/g b.s}$)

Independent variable: Fenoliocs (mg AGE/g b.s)

Linear model: $Y = a + b * X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	-43.5252	4.54277	-9.5812	0.0000
Slope	10.8578	0.474896	22.8635	0.0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	95727.5	1	95727.5	522.74	0.0000
Residual	30399.0	166	183.127		
Total (Corr.)	126127.	167			

Correlation Coefficient = 0.871195

R-squared = 75.898 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 75.7528 percent

Standard Error of Est. = 13.5324

Mean absolute error = 9.55286

Durbin-Watson statistic = 0.741942 (P=0.0000)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.5855

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{FRAP} = -43.5252 + 10.8578 * \text{Fenoliocs}$$

Dado que el P-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.05, hay una relación estadísticamente significativa entre FRAP y Fenólicos en un nivel de confianza del 95.0 por ciento. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica 75,8980 por ciento de la variabilidad en el FRAP. El coeficiente de correlación es igual a 0.8711, lo que indica una relación moderadamente fuerte entre las variables.

Tabla 18: Capacidad Antioxidante ORAC frente a compuestos fenólicos

Dependent variable: ORAC ($\mu\text{mol TE/g b.s}$)

Independent variable: FENOLICOS (mg AGE/g b.s)

Linear model: $Y = a + b * X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	5.51876	6.31996	0.873228	0.3838
Slope	7.57074	0.660681	11.459	0.0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	46540.7	1	46540.7	131.31	0.0000
Residual	58836.5	166	354.437		
Total (Corr.)	105377.	167			

Correlation Coefficient = 0.664574

R-squared = 44.1658 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 43.8295 percent

Standard Error of Est. = 18.8265

Mean absolute error = 14.3848

Durbin-Watson statistic = 0.76262 (P=0.0000)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.605498

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{ORAC} = 5.51876 + 7.57074 * \text{FENOLICOS}$$

Dado que el P-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.05, hay una relación estadísticamente significativa entre ORAC y fenólicos en un nivel de confianza del 95.0 por ciento. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica 44,1658 por ciento de la variabilidad en el ORAC. El coeficiente de correlación es igual a 0.6646, lo que indica una relación moderadamente fuerte entre las variables.

Tabla 19: Capacidad Antioxidante ABTS frente a antocianinas totales

Dependent variable: ABTS ($\mu\text{mol TE/g b.s}$)

Independent variable: ANTOCIANINAS (mg/g b.s)

Linear model: $Y = a + b * X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	54.8964	3.80165	14.4401	0.0000
Slope	29.9916	4.27581	7.01426	0.0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	14767.8	1	14767.8	49.20	0.0000
Residual	9605.13	32	300.16		
Total (Corr.)	24372.9	33			

Correlation Coefficient = 0.778402

R-squared = 60.591 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 59.3595 percent
Standard Error of Est. = 17.3251
Mean absolute error = 14.633
Durbin-Watson statistic = 0.797916 (P=0.0000)
Lag 1 residual autocorrelation = 0.568504

La ecuación del modelo ajustado es:

$$ABTS = 54.8964 + 29.9916 * \text{Antocianinas}$$

Dado que el P-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.05, hay una relación estadísticamente significativa entre ABTS y antocianinas en un nivel de confianza del 95.0 por ciento. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica 60,5910 por ciento de la variabilidad en el ABTS. El coeficiente de correlación es igual a 0.7784, lo que indica una relación moderadamente fuerte entre las variables.

Tabla 20: Capacidad Antioxidante FRAP frente a antocianinas totales

Dependent variable: FRAP (µmol TE/g b.s)
Independent variable: ANTOCIANINAS (mg/g b.s)
Linear model: $Y = a + b * X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	75.7606	4.40154	17.2123	0.0000
Slope	39.9358	4.95051	8.067	0.0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	26184.3	1	26184.3	65.08	0.0000
Residual	12875.6	32	402.362		
Total (Corr.)	39059.9	33			

Correlation Coefficient = 0.818757
 R-squared = 67.0363 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 66.0062 percent
 Standard Error of Est. = 20.059
 Mean absolute error = 16.8601
 Durbin-Watson statistic = 1.16797 (P=0.0033)
 Lag 1 residual autocorrelation = 0.395214

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{FRAP} = 75.7606 + 39.9358 \cdot \text{ANTOCIANINAS}$$

Dado que el P-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.05, hay una relación estadísticamente significativa entre el FRAP y antocianinas en un nivel de confianza del 95.0. El R-cuadrado estadístico indica que el modelo ajustado explica 67,0363 por ciento de la variabilidad en el FRAP. El coeficiente de correlación es igual a 0.8188, lo que indica una relación moderadamente fuerte entre las variables.

Tabla 21: Capacidad Antioxidante ORAC frente a antocianinas totales

Dependent variable: ORAC (µmol TE/g b.s)

Independent variable: ANTOCIANINAS (mg/g b.s)

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	83.6615	5.85248	14.2951	0.0000
Slope	31.9583	6.58242	4.85511	0.0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	16768.1	1	16768.1	23.57	0.0000
Residual	22763.4	32	711.357		
Total (Corr.)	39531.6	33			

Correlation Coefficient = 0.651284
 R-squared = 42.4171 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 40.6176 percent
 Standard Error of Est. = 26.6713
 Mean absolute error = 19.9072
 Durbin-Watson statistic = 1.07148 (P=0.0011)
 Lag 1 residual autocorrelation = 0.407862

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{ORAC} = 83.6615 + 31.9583 \cdot \text{ANTOCIANINAS}$$

Dado que el P-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.05, hay una relación estadísticamente significativa entre ORAC y antocianinas en un nivel de confianza del 95.0 por ciento. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica 42,4171 por ciento de la variabilidad en el ORAC. El coeficiente de correlación es igual a 0.6513, lo que indica una relación moderadamente fuerte entre las variables.

Tabla 22: Compuestos fenólicos frente a antocianinas totales

Dependent variable: Fenólicos (mg AGE/g b.s)

Independent variable: Antocianinas (mg/g b.s)

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	11.2385	0.369097	30.4486	0.0000
Slope	1.85925	0.415132	4.47869	0.0001

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	56.7532	1	56.7532	20.06	0.0001
Residual	90.5397	32	2.82937		
Total (Corr.)	147.293	33			

Correlation Coefficient = 0.620732
 R-squared = 38.5308 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 36.6099 percent
 Standard Error of Est. = 1.68207
 Mean absolute error = 1.34858
 Durbin-Watson statistic = 0.753385 (P=0.0000)
 Lag 1 residual autocorrelation = 0.583987

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Fenólicos} = 11.2385 + 1.85925 * \text{Antocianinas}$$

Dado que el P-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.05, hay una relación estadísticamente significativa entre Fenólicos y antocianinas en el nivel de confianza del 95.0 por ciento. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica 38,5308 por ciento de la variabilidad en Fenólicos. El coeficiente de correlación es igual a 0.6207, lo que indica una relación moderadamente fuerte entre las variables.

Tabla 23: Capacidad Antioxidante ABTS frente a carotenoides totales

Dependent variable: ABTS (µmol TE/g b.s)

Independent variable: CAROTENOIDES (mg B-caroteno/100g)

Linear model: $Y = a + b * X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	45.7112	2.93765	15.5604	0.0000
Slope	-0.314995	0.45247	-0.696167	0.4873

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	227.42	1	227.42	0.48	0.4873
Residual	77894.8	166	469.246		
Total (Corr.)	78122.2	167			

Correlation Coefficient = **-0.0539544**

R-squared = **0.291107** percent

R-squared (adjusted for d.f.) = -0.309549 percent

Standard Error of Est. = **21.6621**

Mean absolute error = **15.4713**

Durbin-Watson statistic = 0.799324 (P=**0.0000**)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.55741

La ecuación del modelo ajustado es:

$$ABTS = 45.7112 - 0.314995 * CAROTENOIDES$$

Dado que el P-valor en la tabla de ANOVA es mayor o igual a 0.05, no hay una relación estadísticamente significativa entre ABTS y carotenoides en un nivel de confianza del 95.0 por ciento. El R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica 0,2911 por ciento de la variabilidad en ABTS. El coeficiente de correlación es igual a -0.0540, lo que indica una relación relativamente débil entre las variables

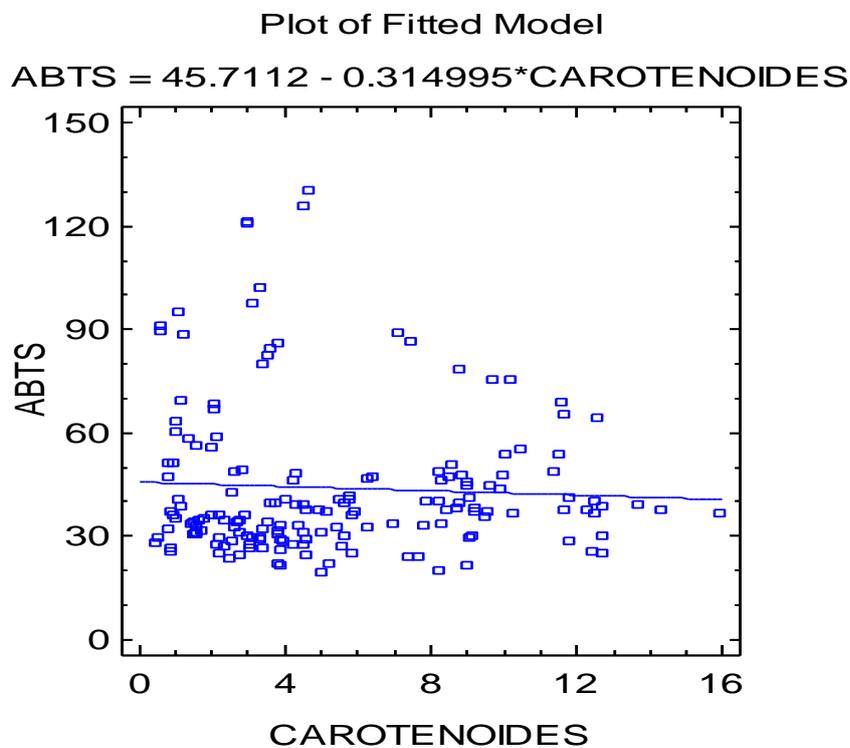


Tabla 24: Capacidad Antioxidante FRAP frente a carotenoides totales

Dependent variable: FRAP ($\mu\text{mol TE/g b.s}$)

Independent variable: Carotenoides (mg B-caroteno/100g)

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	62.4372	3.70962	16.8312	0.0000
Slope	-0.913791	0.571371	-1.59929	0.1117

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	1913.88	1	1913.88	2.56	0.1117
Residual	124213.	166	748.269		
Total (Corr.)	126127.	167			

Correlation Coefficient = -0.123184

R-squared = 1.51743 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 0.924158 percent

Standard Error of Est. = 27.3545

Mean absolute error = 18.5738

Durbin-Watson statistic = 0.854156 (P=0.0000)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.516854

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{FRAP} = 62.4372 - 0.913791 \cdot \text{Carotenoides}$$

Dado que el P-valor en la tabla de ANOVA es mayor o igual a 0.05, no hay una relación estadísticamente significativa entre el FRAP y carotenoides en un nivel de confianza del 95.0 por ciento o superior. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica 1,5174 por ciento de la variabilidad en el FRAP. El coeficiente de correlación es igual a -0,1232, indicando una relación relativamente débil entre las variables.

Plot of Fitted Model

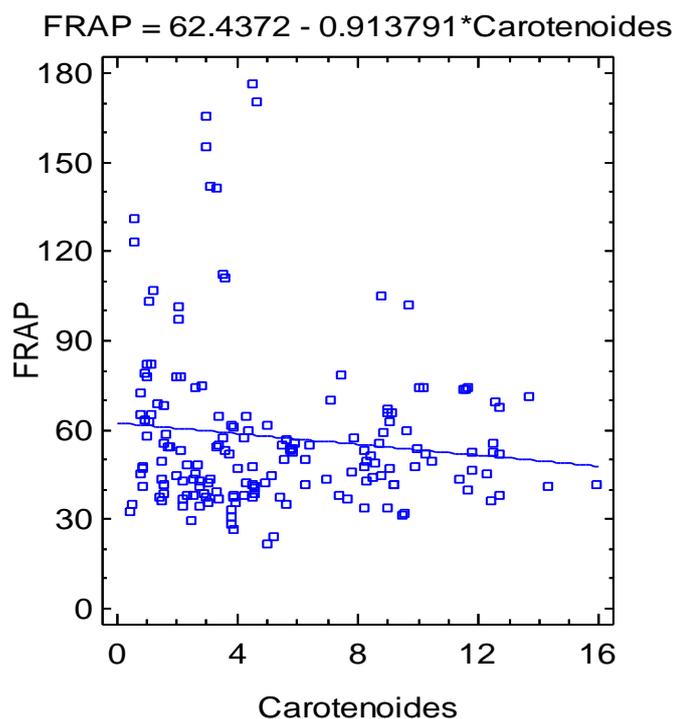


Tabla 25: Capacidad Antioxidante ORAC frente a carotenoides totales

Dependent variable: ORAC (µmol TE/g b.s)

Independent variable: Carotenoides (mg B-caroteno/100g)

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

<i>Parameter</i>	<i>Least Squares Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	81.1093	3.38261	23.9783	0.0000
Slope	-0.956795	0.521004	-1.83644	0.0681

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	2098.26	1	2098.26	3.37	0.0681
Residual	103279.	166	622.162		
Total (Corr.)	105377.	167			

Correlation Coefficient = -0.141109

R-squared = 1.99119 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 1.40077 percent

Standard Error of Est. = 24.9432

Mean absolute error = 18.5797

Durbin-Watson statistic = 0.781302 (P=0.0000)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.577605

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{ORAC} = 81.1093 - 0.956795 * \text{Carotenoides}$$

Dado que el P-valor en la tabla de ANOVA es mayor o igual a 0.05, no hay una relación estadísticamente significativa entre ORAC y carotenoides en un nivel de confianza del 95.0 por ciento o superior. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica 1,9912 por ciento de la variabilidad en el ORAC. El coeficiente de correlación es igual a -0,1411, indicando una relación relativamente débil entre las variables.

