

Análisis de antocianinas en el maíz morado (*Zea mays* L.) del Perú y sus propiedades antioxidantes

Analysis of anthocyanins in the purple corn (*Zea mays* L.) from Peru and its antioxidant properties

Melissa Rabanal-Atalaya^{1,2}  y Alicia Medina-Hoyos³ 

¹ Estación Experimental Agraria Vista Florida, Desarrollo Tecnológico Agrario, Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA). Carretera Chiclayo-Ferreñafe km 8. 14300 Chiclayo, Lambayeque, Perú.

² Facultad de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM). Cd. Universitaria Pabellón B, Av. Venezuela s/n. 15081 Lima, Perú.

[‡] Autora para correspondencia (ct_vistaflorida@inia.gob.pe)

³ Estación Experimental Agraria Baños del Inca, Desarrollo Tecnológico Agrario, Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA). Jr. Wiracocha s/n, Baños del Inca. 06004 Cajamarca, Cajamarca, Perú.

RESUMEN

El maíz morado (*Zea mays* L.), es un importante cereal del Perú, el cual contiene polifenoles, entre los que se encuentran los flavonoides, siendo los más importantes, las antocianinas. La mazorca (olote y grano) está constituida en un 85% por grano y un 15% de olote. Su alto contenido en antocianina, principalmente como cianidina-3-glucosido (C3G), hace que actúe como un poderoso antioxidante natural, anticancerígeno, y antiinflamatorio, además, ayuda a disminuir la presión sanguínea y el colesterol alto, mejora la circulación sanguínea y promueve la regeneración del tejido y es por estos importantes beneficios, que surge la necesidad de comprender el mecanismo de acción de las antocianinas en la salud humana. Por ello, el objetivo del presente trabajo de revisión es describir la estructura química de las antocianinas, tipos y factores que afectan no solo el color sino también su estabilidad. En la segunda parte, se detallaron las diferentes razas y variedades mejoradas del maíz morado con que cuenta el Perú, y la cantidad de antocianinas encontradas con las diferentes técnicas químicas utilizadas. Por último, se describieron las diferentes actividades biológicas de las antocianinas poniendo énfasis en la más importante como un poderoso antioxidante. Encontrando que las condiciones de extracción óptima de las antocianinas son con 1 g de muestra con 15 mL de agua con agitación constante durante 15 min a 90 °C, resaltando el poder antioxidante alto tanto en sistemas *in-vitro* como *ex-vivo*.

Palabras clave: antioxidante, estabilidad, flavonoides, razas del maíz morado, variedades mejoradas.

SUMMARY

The purple corn (*Zea mays* L.), is an important cereal in Peru, which contains polyphenols, among which include flavonoids, being anthocyanins the most important one. The ear (cob and grain) is made up of 85% grain and 15% cob. Its high content of anthocyanin, mainly as cyanidine-3-glucoside (C3G), makes it act as a powerful natural antioxidant, anti-carcinogenic, and anti-inflammatory, it also helps lower blood pressure and high cholesterol, improves blood circulation and promotes tissue regeneration. Because of these important benefits, it arises the need to understand the mechanism of action of anthocyanins in human health. Therefore, the objective of the present review paper is to describe the chemical structure of anthocyanins, what types and factors affect not only its color but also its stability. In the second part, it was detailed the different races and varieties improved of purple corn in Peru, and the amount of anthocyanins found with the different chemical techniques used. Finally, the different biological activities of anthocyanins are described with emphasis in the most important one as a powerful antioxidant. Finding that the optimal extraction conditions of anthocyanins are with 1 g of sample and 15 mL of water with in agitation constant for 15 min at 90 °C, highlighting the high antioxidant power in both systems *in-vitro* and *ex-vivo*.

Cita recomendada:

Rabanal-Atalaya, M. y Medina-Hoyos, A. (2021). Análisis de antocianinas en el maíz morado (*Zea mays* L.) del Perú y sus propiedades antioxidantes. *Terra Latinoamericana* 39: 1-12. e808. <https://doi.org/10.28940/terra.v39i0.808>

Recibido: 11 de junio de 2020. Aceptado: 20 de septiembre de 2020.

Revisión. Volumen 39, enero 2021.

Index words: *antioxidant, stability, Flavonoids, purple corn breeds, varieties improved.*

INTRODUCCIÓN

El Perú tiene una gran diversidad de productos agrícolas, con base en una amplia gama de climas y de diferentes características geográficas a lo largo del país, lo cual lleva a obtener productos consumidos no solo a nivel nacional e internacional, uno de éstos es el autóctono maíz morado (*Zea mays* L.), producto que se consume desde tiempos preincaicos, cuya raza primitiva se denomina “Kculli”, en Cajamarca, Ayacucho, Ancash, Lima y Arequipa, siendo su adaptación en la costa y en valles interandinos de la sierra hasta 3200 m de altitud (Ccaccya *et al.*, 2019).

Dentro del maíz morado también se encuentran los polifenoles, entre estos los flavonoides, los más importantes son las antocianinas, glúcidos de las antocianidinas. La mazorca (olote y grano) está constituida en un 85% por grano y un 15% de olote. Este pigmento denominado antocianinas se encuentra en mayor cantidad en el olote que en el grano (Guillén-Sánchez *et al.*, 2014).

El Perú dispone de seis razas principales del maíz morado (Cuzco, Canteño, Caraz, Arequipeño, Negro de Junín, Huancavelicano), además, cuenta con cinco variedades mejoradas (INIA-615 Negro Canaán, INIA-601, PM-581, PM-582 y UNC-46), del Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA), de la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM) y de la Universidad Nacional de Cajamarca (UNC).

La antocianina es un pigmento natural muy utilizado en la industria textil, médica y farmacéutica (Somavat *et al.*, 2016), cosmética y en la industria de los alimentos, principalmente en la preparación del postre típico la mazamorra morada y en la bebida típica nacional conocida como “chicha morada” (Pedraza *et al.*, 2017; Somavat *et al.*, 2016). Respecto a esta última industria, se destaca su uso no solo por sus características funcionales sino también por el color que otorga a los alimentos reemplazando a los colorantes sintéticos, cuyas cantidades y tipo de antocianina dependen de la técnica que se utilicen en su extracción.

Es importante señalar, que la antocianina es ampliamente utilizada en las diferentes industrias por su alto poder antioxidante en la salud humana, es decir, pueden inhibir a los radicales libres que dañan a las biomoléculas importantes como lípidos o

proteínas oxidadas (Castañeda-Sánchez y Guerrero-Beltrán, 2015). Además, presentan propiedades como anticancerígeno, antitumorales y antiinflamatorio, mejora la circulación sanguínea y promueve la regeneración del tejido conectivo, colágeno, entre otros, siendo estos beneficios atribuidos a la capacidad antioxidante sobre todo a las antocianinas del maíz morado (Guillén-Sánchez *et al.*, 2014; Lao *et al.*, 2017; Lee *et al.*, 2017; Yousuf *et al.*, 2016). El objetivo de la presente revisión fue comprender el mecanismo de acción de las antocianinas en la salud humana, realizándose de la siguiente manera: primero se recopiló información con base principalmente en artículos científicos de los últimos siete años, en las bases de datos más importantes que existen en el mundo como Scopus, Web of Science, Biblioteca Virtual del Concejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC), PubMed y Google Scholar. Posteriormente, se analizaron y se describieron los resultados con base en dos partes fundamentales, en la primera parte se describen los diferentes métodos utilizados para la extracción y la cuantificación de las antocianinas encontradas en las diferentes razas y variedades mejoradas del maíz morado del Perú, y en la segunda parte, se detallaron los valores obtenidos de su actividad biológica más importante, la antioxidante, y finalmente otras actividades biológicas que presentan y sus análisis en diferentes sistemas biológicos.

ESTRUCTURA DE LA ANTOCIANINA

La antocianina es un pigmento hidrosoluble que se encuentra en las vacuolas de las células vegetales y es la que provoca el color rojo, púrpura a las hojas, flores y frutos (Khoo *et al.*, 2017). Desde el punto de vista químico, la antocianina es una molécula polihidroxilada glicosilada o polimetoxi derivada de 2-fenilbenzopirilio, la cual usualmente contiene un peso molecular entre 400 a 1200 KDa (Bueno *et al.*, 2012).

La antocianina pertenece al grupo de los flavonoides y son glucósidos de las antocianidinas, es decir, están constituidas por una molécula de antocianidina, que es la aglicona, a la que está unida un azúcar a través de un enlace β -glucosídico. La estructura básica contiene un núcleo de flavona que consta de dos anillos aromáticos: un benzopirilio (A) y un grupo fenólico (B), ambos unidos por una unidad de tres carbonos, tal como se muestra en la Figura 1.

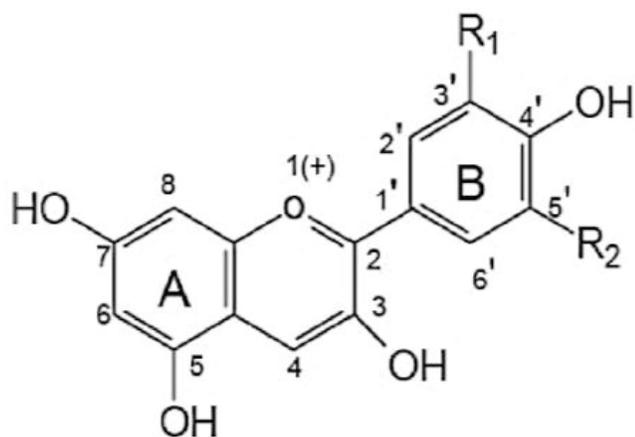


Figura 1. Estructura química general de las antocianinas.
Fuente: Chatham *et al.*, 2019.

Figure 1. Chemical structure general of anthocyanins. Source: Chatham *et al.*, 2019.

Las diferencias entre las antocianinas varían en el número y posición de los grupos hidroxilos, metoxilo, naturaleza y número de azúcares unidos a la molécula (Aguilera *et al.*, 2011; Castañeda-Sánchez y Guerrero-Beltrán, 2015; Chatham *et al.*, 2019), cuyas principales diferencias ocurren en la posición 3' y 5' del anillo B producen 6 antocianidinas descritos por Chen *et al.* (2016) en el Cuadro 1, tras su análisis usando cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (HPLC-DAD-ESI-MS/MS), encontró como fragmento principal a la cianidina-3-glucósido con un 45.8%, seguido de la cianidina-3-O-(6-malonilglucósido) con un 40.1% de abundancia relativa.

FACTORES QUE DETERMINAN EL COLOR Y LA ESTABILIDAD DE LAS ANTOCIANINAS

La estabilidad de la antocianina depende del tipo de pigmento antociánicos, además de otros factores como: pH, luz, temperatura, enzimas, y otras moléculas como el oxígeno y el ácido ascórbico, los cuales tienen gran impacto en la estabilidad de las antocianinas (Turturica *et al.*, 2015). Además, la estabilidad es afectada por el proceso tecnológico, extractivo y almacenamiento del maíz morado, los cuales disminuyen la estabilidad de la antocianina en una solución produciendo modificaciones indeseables en la estructura y color (Khoo *et al.*, 2017).

El pH de la solución afecta el color de la antocianina, esto se debe a que la antocianina posee una naturaleza iónica (Turturica *et al.*, 2015). En soluciones acuosas a valores menores de pH 2, el pigmento se encuentra en su forma más estable o de ion oxonio o catión flavilio (AH^+) de color rojo intenso, es por eso que su extracción se hace en medio ácido. Conforme incrementa su pH da lugar a un equilibrio entre la pseudobase carbinol o hemiacetal (B) de color incoloro y la forma chalcona (C) de color amarillo. A un pH mayor a 7, se presenta en forma de quinoidales (A, A^{-1}) de color azul a púrpura que se degradan rápidamente por la oxidación con el aire, tal como se muestra en la Figura 2 (Castañeda-Sánchez y Guerrero-Beltrán, 2015).

La temperatura es un factor que afecta la estabilidad de las antocianinas, y son menos estables con el incremento de la temperatura (Khoo *et al.*, 2017).

Cuadro 1. Composición química de extracto de olote de maíz morado del Perú. Fuente: Chen *et al.*, 2016.

Table 1. Chemical composition of purple corn cob extract from Peru. Source: Chen *et al.*, 2016.

Compuesto	Fragmento			
	Rf	[M] ⁺	(m/z)	AR
				%
Cianidina-3-O-glucósido	17.79	449	287	45.8
Pelarginidina-3-O-glucósido	19.84	433	271	3.3
Peonidina-3-O-glucósido	21.41	463	301	4.1
Cianidina-3-O-(6-malonilglucósido)	22.61	535	287	40.1
Pelargonidina-3-O-(6-malonilglucósido)	24.46	519	271	1.5
Cianidina-3-O-(3,6-dimalonilglucósido)	25.83	621	287	1.2

Rf = factor de retención; AR (%) = abundancia relativa en %; [M]⁺ = concentración del ion molecular; m/z = relación masa/carga.
Rf = retention factor; AR (%) = % relative abundance; [M]⁺ = concentration of the molecular ion; m/z = relationship mass/load.

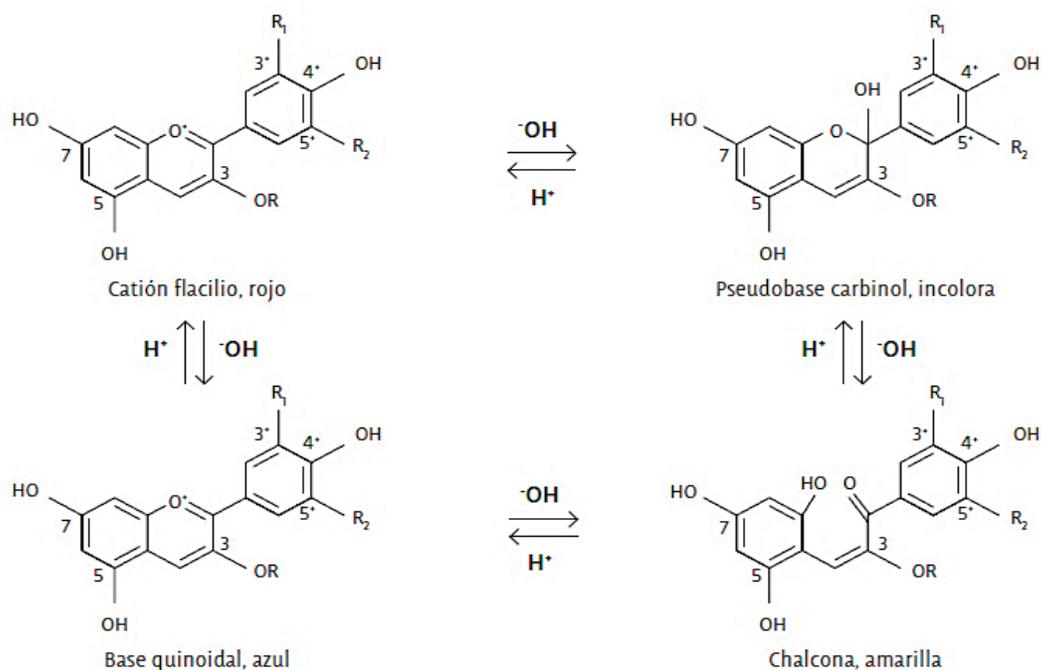


Figura 2. Estructura de las antocianinas a diferentes valores de pH. Fuente: Castañeda-Sánchez y Guerrero-Beltrán, 2015.

Figure 2. Structure of anthocyanins at different pH values. Source: Castañeda-Sánchez and Guerrero-Beltrán, 2015.

En el pH de 2 a 4, la degradación térmica de las antocianinas produce la hidrólisis de la molécula del azúcar y por ende la transformación de la antocianina resultante a una chalcona o α -dicetona. Cabe señalar, que la degradación térmica de las antocianinas ocurre a través de la ruptura del enlace glucosídico, dando como resultado la formación de la aglicona o chalconas y estructuras hidroxiladas de menor estabilidad que las metiladas, glicosiladas o acetiladas (Castañeda-Sánchez y Guerrero-Beltrán, 2015).

La luz es otro factor que afecta la estabilidad de las antocianinas, la cual es necesaria para su asimilación, por otro lado, tiene la desventaja de acelerar su degradación. Las antocianinas mantienen por más tiempo su color en la oscuridad. Las sustituciones que tenga la molécula influyen en su fotodegradación, siendo susceptibles, aquellas que en el C-5 sean sustituidas por un grupo hidroxilo, isoflavonas y auronas sulfonadas; sin embargo, la presencia de copigmentos y tecnologías de encapsulación disminuyen la fotodegradación (Castañeda-Sánchez y Guerrero-Beltrán, 2015).

DESCRIPCIÓN DE LAS RAZAS Y VARIETADES DEL MAÍZ MORADO EN EL PERÚ

Existen diferentes razas del maíz morado en el Perú, las cuales derivan de la raza ancestral denominada “Kculli”, que aún se cultiva en el Perú. Esta línea es muy antigua aproximadamente de hace 4000 años atrás y sus restos arqueológicos con mazorcas típicas se han encontrado en Ica, Paracas, Nazca y otros lugares de la costa central (Quispe y Chura, 2018). En el Perú existen muchas razas y variedades mejoradas del maíz morado, las principales se describen a continuación.

Cuzco

Relacionado a la raza Cuzco gigante, esta tiene la característica de ser tardía, de granos grandes dispuestos en mazorcas con hileras bien definidas. Se cultiva en lugares diferentes de altitud intermedia en los departamentos de Cuzco y Apurímac (Quevedo, 2013).

Canteño

Raza con características similares a la raza Cuzco, aunque con menor tamaño, es más precoz y su cultivo se da en la Sierra del Perú, especialmente en las partes altas del valle del Chillón del Departamento de Lima entre 1800 a 2500 m de altitud (Manrique, 1997).

Caraz

Es una raza derivada de las razas Ancashino y Alazán. Tiene la característica de ser de precocidad intermedia, grano más chico que la raza Cusqueño y puede adaptarse también en la costa. Es una raza que presenta un rendimiento alto y cuyo olote es el más pigmentado (Manrique, 1997).

Arequipeño

Raza cultivada principalmente en el Departamento de Arequipa, cuya forma de mazorcas es similar a la raza Cuzco, pero más chica. El color del olote es menos intenso comparado con las demás razas (Manrique, 1997).

Negro de Junín

Es una raza precoz, cuyos granos son grandes, negros y dispuestos irregularmente en una mazorca corta y redonda. Se encuentra en la sierra del centro y sur en Ayacucho, Apurímac y Arequipa. Sus características morfológicas son parecidas a las de la raza Huancavelicano (Manrique, 1997).

Huancavelicano

Su cultivo de esta raza se da en la parte Sierra, Centro y Sur hasta Arequipa, desarrollándose en niveles altitudinales mucho mayores que las otras razas (Manrique, 1997).

UNC-47

Es una variedad mejorada denominada “Grone”, obtenida por UNC en Cajamarca. Es una variedad que produce después de 190 días de la siembra de color morado intenso, sus mejores épocas de siembra son en los meses de octubre y noviembre (Pedraza *et al.*, 2017).

PM-581

Es una variedad mejorada por UNALM, la cual proviene del maíz Caraz. Se siembra en la costa central y en la sierra media, con una altitud de 1200 a 1400 m, además el tamaño de mazorcas es de 15 a 20 cm (Pinedo *et al.*, 2017).

PM-582

Es otra variedad mejorada por la UNALM, adaptada a la sierra alta. Las plantas son de tamaño intermedio, mazorcas medianas y cuyo contenido de antocianinas y rendimiento son altos (Manrique, 1997).

INIA-615 Negro Canaán

Esta variedad mejorada desarrollada por el INIA en la Estación Experimental Agraria (EEA) de Canaán en Ayacucho. Está variedad presenta como progenitores femeninos a las razas locales Negro Kculli y Morado y cuyos progenitores masculinos son una mezcla de las tres razas Negro, Kculli y Morado (Pinedo *et al.*, 2017).

INIA-601

Esta variedad mejorada también fue desarrollada por el INIA en la EEA de Cajabamba en Cajamarca, se formó con 256 progenies, de las cuales 108 corresponden a la raza Caraz y 148 a la raza Negro de Parubamba, cuyo ámbito se da en la sierra norte (Pedraza *et al.*, 2017).

METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN DE ANTOCIANINAS EN MAÍZ MORADO DEL PERÚ

Las antocianinas son ampliamente extraídas con técnicas convencionales o clásicas como las extracciones sólido-líquido y maceración. Cabe señalar que nuestro enfoque es la extracción de las antocianinas del maíz morado provenientes de los diferentes cultivares nativos del Perú.

La extracción más empleada en el Perú es la de sólido-líquido, la cual usa solventes como el etanol, agua o mezclas de ellos y a veces acidulado en diferentes concentraciones, proporciones, temperaturas y tiempos de agitación constante. Las extracciones de las antocianinas son llevadas a cabo con solventes como

etanol, metanol, agua, pudiendo ser acidulada con ácido cítrico al 1% o HCl 0.1 M. Se suele elegir al etanol por su toxicidad baja y por el uso en ensayos alimenticios o clínicos. Si la concentración del ácido es elevada puede causar la hidrólisis de los grupos acilo, especialmente en presencia de ácidos dicarboxílicos como en el ácido malónico, por lo que se sugiere utilizar ácidos débiles a bajas concentraciones.

El proceso de maceración consiste en la inmersión del material en un solvente, dentro de un recipiente durante 4 a 15 días, a temperatura ambiente dependiendo de la metodología usada (Azmir *et al.*, 2013; Cristianini y Guillén, 2020). El material debe ser molido hasta llegar a partículas de tamaño pequeño, usualmente en el orden de los μm , con la finalidad de romper la pared celular del material y por ende sea fácil la liberación del compuesto bioactivo, obteniendo una mayor área de superficie de contacto, disminuyendo el tiempo de análisis, así como las probabilidades de oxidación del compuesto bioactivo (Cristianini y Guillén, 2020).

Cabe señalar, que través de los años se siguen utilizando estas técnicas, ya que tienen la ventaja del bajo costo en los materiales y reactivos, lo cual lo hace accesible a la gran cantidad de laboratorios de análisis

químico, además los métodos no son tan complejos. Esta sección, es importante ya que se da a conocer los diferentes métodos para su obtención y cuantificación de las antocianinas en el olote del maíz morado del Perú (Cuadros 2 y 3).

Por otro lado, las tecnologías emergentes o las tecnologías no convencionales, han tenido un apogeo en el siglo XX, debido a que tiene como características preservar mejor el material sin dañar el aporte nutricional ni tampoco sus características organolépticas (Barba *et al.*, 2015), además es automatizado; sin embargo, la desventaja principal de la tecnología es su elevado costo de producción y mantenimiento, lo cual hace en muchos casos que sea difícil su acceso (Cristianini y Guillén, 2020; Cuesta-Parra y Correa, 2018).

En el Cuadro 4 se muestran las investigaciones realizadas sobre las tecnologías emergentes más utilizadas como el ultrasonido, microondas, alta presión isostática y fluidos supercríticos, usándose a una escala piloto sobre el maíz morado a nivel mundial. Es preciso destacar, que hay muy pocos artículos que reportan el uso de estas tecnologías en Perú.

Cuadro 2. Métodos de extracción, cuantificación de la antocianina y actividad antioxidante.
Table 2. Methods of extraction, quantification of anthocyanin and antioxidant activity.

Distrito	Departamento	Razas de maíz	Método de extracción	Fenoles	Antocianina en el olote	Cianidina-3-glucósido	DPPH	Literatura citada
				- - - - -	mg g ⁻¹	- - - - -	%	
Cañete	Lima			94.1	42.6	18.5		
San Marcos	Cajamarca	ni	1:100 (g ml ⁻¹ de etanol al 20%), pH 2, 30 min a 70 °C	75.4	34.1	10.3	-	Ccaccya <i>et al.</i> (2019)
Abancay	Apurímac			67.9	24.4	9.5		
Lima	Lima	Muestra comercial	Macerar con 7 L de etanol al 60% kg ⁻¹ de muestra, 48 h	-	-	15.4	-	Pedreschi y Cisneros-Zevallos (2006)
Lima	Lima	ni	Macerar con 7:3 (etanol:agua), 4 días	33.2	-	-	28.9	Doroteo <i>et al.</i> (2013)
Joya	Arequipa	TC		33.4	13.4	-	93.8	
		PM-581	1:200 (g ml ⁻¹ de etanol a pH 2), 60 min a 90 °C	40.6	20.6		93.7	Quispe <i>et al.</i> (2011)
		TJ		36.2	14.8		92.9	

ni = no identificado. Fuente: Elaborada por el autor.
ni = not identified. Source: Prepared by the author.

Cuadro 3. Métodos de extracción y cuantificación de la antocianina en el olote.
Table 3. Methods of extraction and quantification of anthocyanin on the cob.

Distrito Joya del Departamento de Arequipa			
Raza de maíz	Método de extracción	Antocianina en el olote mg g ⁻¹	Literatura citada
TJ (Testigo Joya)	2.5:200 (g mL ⁻¹ de agua a pH 2), 4 h a 60 °C	30	Gorriti <i>et al.</i> (2009)
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de etanol 20% a pH 2), 4 h a 60 °C	34.7	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de etanol 60% a pH 2), 4 h a 60 °C	29.5	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de agua a pH 2), 4 h a 75 °C	33	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de etanol 20% a pH 2), 4 h a 75 °C	37.1	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de etanol 60% a pH 2), 4 h a 75 °C	32.2	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de agua a pH 2), 4 h a 90 °C	33.5	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de etanol 20% a pH 2), 4 h a 90 °C	34	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de etanol 60% a pH 2), 4 h a 90 °C	35.2	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de agua a pH 4), 4 h a 60 °C	28.3	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de etanol 20% a pH 4), 4 h a 60 °C	31.6	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de etanol 60% a pH 4), 4 h a 60 °C	28.3	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de agua a pH 4), 4 h a 75 °C	31.8	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de etanol 20% a pH 4), 4 h a 75 °C	31	
	2.5: 200 (g mL ⁻¹ de etanol 60% a pH 4), 4 h a 75 °C	30.9	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de agua a pH 4), 4 h a 90 °C	23.4	
	2.5:200 (g mL ⁻¹ de etanol 20% a pH 4), 4 h a 90 °C	48	
2.5:200 (g mL ⁻¹ de etanol 60% a pH 4), 4 h a 90 °C	46.5		

Fuente: Elaborada por el autor.

Source: Prepared by the author.

ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DE LA ANTOCIANINA EN EL MAÍZ MORADO

La capacidad antioxidante se refiere a la habilidad que tiene la molécula de captar el electrón desapareado del orbital externo de los radicales libres, disminuyendo el estrés oxidativo, es decir, disminuyendo la cantidad de especies oxidantes como las especies reactivas de oxígeno (EROs) y las especies reactivas del nitrógeno (RNS). Las EROs son típicamente producidas en el citosol, mitocondrias, peroxisomas, retículo endoplasmático, membrana plasmática y lisosomas; mientras que el RNS es producido en el metabolismo de los aminoácidos (Meo *et al.*, 2016). La producción

de EROs y otros radicales libres es un proceso normal del metabolismo celular; sin embargo, la exposición a contaminantes ambientales, humo del tabaco y rayos X pueden generar un exceso de estos (Sánchez-Valle y Méndez-Sánchez, 2013).

Cabe señalar, que el incremento de las sustancias reactivas permite la oxidación de biomoléculas importantes en el organismo como las proteínas, lípidos, carbohidratos y ácido desoxirribonucleico (ADN), generando la oxidación degenerativa de un tejido vivo y da lugar a diferentes patologías como las enfermedades cardiovasculares, neurodegenerativas, mal del Parkinson, cáncer, tumores, entre otros (Sánchez-Valle y Méndez-Sánchez, 2013).

Cuadro 4. Comparación de la cantidad de cianidina-3-glucosido (C3G) en las diferentes técnicas no convencionales usadas en el proceso extractivo.

Table 4. Comparison of the amount of cyanidine-3-glucoside (C3G) in the different no-conventional techniques used in the extraction process.

Técnica	Razas de maíz	Parámetros	C3G	Literatura citada
			$\mu\text{g g}^{-1}$	
Ultrasonido	Ceratina	1:20 (g mL ⁻¹ de etanol al 50%), 20 KHz, 30 min a 60 °C	219.3	Muangrat <i>et al.</i> (2017)
Calentamiento óhmico	LPSC901	1:20 (g mL ⁻¹ de agua), 5 min a 25 °C, 50 Hz, 100 V, 4 cm	3.1	Piyapanrungrueang <i>et al.</i> (2016)
Microondas	ni	1:20 (g/1.5 M HCl 95% y etanol 15:85 v/v), 10 min a 25 °C, 400 W	1.4	Yang y Zhai (2010)
Fluido supercrítico	ni	Proporción sólido: líquido no especificado. Fluido supercrítico de CO ₂ (1.7 g min ⁻¹ , 90-100 min, 400 bars), después etanol (0.4 g min ⁻¹ , 150-200 min) y agua (0.5 g min ⁻¹ , 390-480 min)	54.6	Monroy <i>et al.</i> (2016)
Alta presión isostática	ni	1:7,5 (g mL ⁻¹ de buffer fosfato a pH 3), 15 min a 25 °C, 200 Mpa	1.4	Itthisoponkul <i>et al.</i> (2018)

ni = no identificado. Fuente: Elaborada por el autor.

ni = not identified. Source: Prepared by the author.

Actividad Antioxidante *in-vitro*

Los extractos del maíz morado muestran resultados positivos tras ser evaluados mediante los diferentes ensayos químicos *in-vitro*, tales como DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo), ABTS (Ácido 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico), APPH (2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano), dihidrocloruro), ORAC (Oxigen radical absorbance capacity), FRAP (Ferric ion reducing antioxidant power), TEAC (Trolox equivalent antioxidant capacity), entre otros (Duangkhamchan y Siriamornpun, 2015; Ramos-Escudero *et al.*, 2012b; Vayupharp y Laksanalamai, 2015).

El método más utilizado a través de los años es el DPPH, y su actividad de las antocianinas del maíz morado está directamente relacionada con la cantidad de compuestos bioactivos, es decir polifenoles, flavonoides, antocianinas, los cuales tienen un efecto en la metodología de extracción, raza o variedad mejorada y lugar de siembra de la parte agronómica (Khampas *et al.*, 2015; Lao *et al.*, 2017). Se ha encontrado que la actividad antioxidante de los extractos del maíz morado es superior a otras plantas como lo menciona Doroteo *et al.* (2013) quienes muestran que la actividad antioxidante de las antocianinas del maíz morado fue

de 28.9 $\mu\text{g mL}^{-1}$ expresado como una concentración media efectiva (EC₅₀); mientras que para los extractos de las plantas ratania y uña de gato fue de 10.5 y 12.1 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente.

Existen varios reportes sobre la actividad antioxidante de maíz morado usado en los diferentes cultivos del Perú por la técnica DPPH, mostrados en el Cuadro 2. Por otro lado, se han realizado análisis con otras técnicas como TEAC, radical superóxido e hidroxilo de un extracto del maíz morado con la técnica de maceración usando una mezcla de etanol y agua en una relación 7:3 durante 4 días a temperatura ambiente, encontrando que la concentración efectiva media (EC₅₀) de la actividad antioxidante fue de 0.18, >200 y 35 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente (Doroteo *et al.*, 2013).

Actividad Antioxidante en un Sistema *ex-vivo* e *in-vivo*

El efecto de los extractos del maíz morado se ha estudiado en un sistema celular como antioxidante en órganos de ratones con un tratamiento de H₂O₂ a un riñón, hígado o cerebro (Lao *et al.*, 2017; Ramos-Escudero *et al.*, 2012b). La presencia del compuesto

malondialdehído (MDA) sirve como un indicador de una lesión oxidativa celular de la membrana celular después de aplicar el H_2O_2 . Cuando los órganos mostraron niveles bajos de MDA y fueron tratados con extractos del maíz morado, los niveles de las enzimas antioxidantes superóxido dismutasa (SOD), catalasa y el peróxido total en el organismo incrementaron (Lao *et al.*, 2017; Ramos-Escudero *et al.*, 2012b). Estas enzimas tienen la capacidad de inhibir a las especies reactivas y prevenir el daño en la oxidación en las células. También en el estudio de Ramos-Escudero *et al.* (2012a) mencionan que hay compuestos funcionales del maíz morado que estimulan la secreción de enzimas antioxidantes que reducen el daño oxidativo causado por los radicales libres.

Zhang *et al.* (2014), mostraron que extractos del maíz morado tienen un efecto en el daño oxidativo en el hígado y riñón de ratas. En este trabajo, primero se les indujo un stress oxidativo con fluoruro, produciendo células inflamadas, MDA altos en el suero y tejidos hepáticos. Los niveles de las enzimas antioxidantes SOD y glutatión peroxidasa, usando los extractos del maíz morado, fueron significativamente más altas que del grupo en donde solo se utilizó fluoruro. Este resultado sugiere que los extractos del maíz morado dados en la dieta de las ratas pueden disminuir los daños oxidativos inducidos por el fluoruro, incrementando la capacidad antioxidante en el hígado y riñón de las ratas.

ACTIVIDADES BIOLÓGICAS DE LAS ANTOCIANINAS DEL MAÍZ MORADO

En la sección anterior, se ha descrito a las antocianinas provenientes del maíz morado como un poderoso antioxidante, pero también tiene una amplia actividad biológica como por ejemplo, tienen un efecto benéfico en la obesidad, reconociendo a los receptores que provocan la sobre nutrición, pudiendo activar los factores de transcripción como NF- κ B, IRF-3 y AP-1 para la translocación en el núcleo y enlazarse a la región a promover los genes target (Lee *et al.*, 2017), tal como se muestra en la Figura 3.

Las antocianinas han sido muy estudiadas por sus propiedades anticancerígenas, así como por sus propiedades angiogénesis. La angiogénesis es un proceso importante para el desarrollo del cáncer, ya que se puede dar la transición de un tumor de un estado benigno a uno maligno. Para prevenir el cáncer, la angiogénesis es un proceso que impide la formación de nuevos vasos sanguíneos que inhiben la presencia del oxígeno en las células tumorales (Khoo *et al.*, 2017). Kang *et al.* (2013), han encontrado que extractos ricos en antocianinas del maíz morado tienen un efecto angiogénesis disminuyendo la expresión del tejido endotelial de un factor de crecimiento vascular endotelial (VEGF) en un sistema *ex-vivo*, el cual es uno de los más potentes agentes activantes.

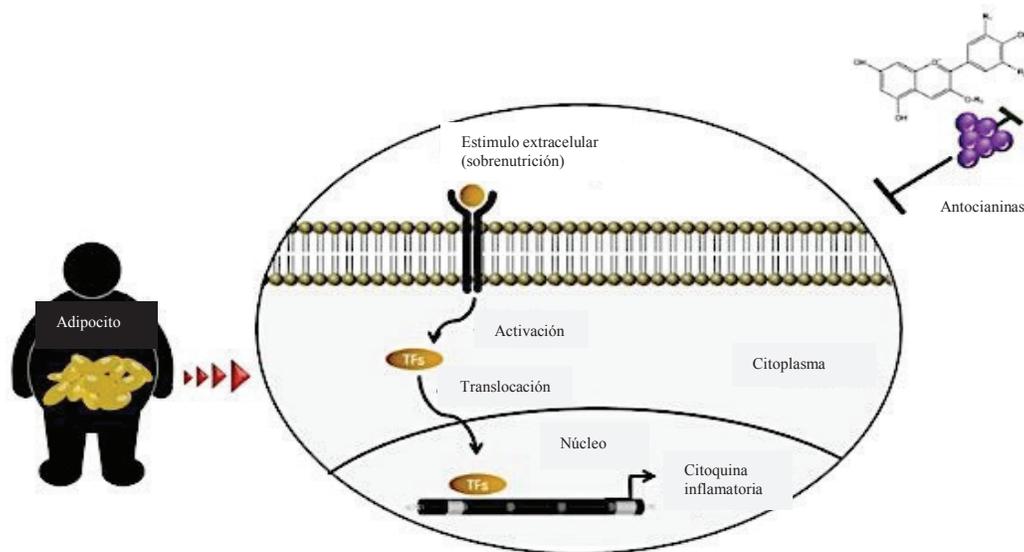


Figura 3. Efecto benéfico de las antocianinas en la obesidad. Fuente: Adaptado de Lee *et al.*, 2017.

Figure 3. Beneficial effect of anthocyanins on obesity. Source: Adapted of Lee *et al.*, 2017.

Se ha encontrado que los extractos de las antocianinas también tienen propiedades anticancerígenas contra el esófago, colón, pulmón, próstata, piel (Khoo *et al.*, 2017; Lao *et al.*, 2017) y antimutágeno (Lao *et al.*, 2017). Por ejemplo, en un extracto de las antocianinas del maíz morado como antimutágeno obtuvo un IC_{50} de 95.2 μg de ácido clorogénico plato^{-1} y que su efecto principal fue en el mecanismo de bloqueo S-9 (Pedreschi y Cisneros-Zevallos, 2006).

Los autores Long *et al.* (2013) han evaluado las propiedades anticancerígenas del cáncer de mama y próstata en un nivel *in-vitro* e *in-vivo*. Las ratas para el adenocarcinoma de la glándula prostática, tras consumir los extractos antociánicos, presentaron niveles bajos del adenocarcinoma y porcentajes altos de neoplasia intraepitelial en grado bajo

Se ha mostrado que las antocianinas también tienen otras características benéficas para la salud, por ejemplo, ayudan en la visión disminuyendo la opacidad del lente junto con niveles más bajos de malonaldehído y en el sistema cardiovascular se realizaron análisis con pollos que consumieron el maíz morado, los cuales mostraron significativamente menores pesos del corazón y grasas abdominales comparados con los pollos que comieron maíz amarillo (Amnueysit *et al.*, 2010).

CONCLUSIONES

- La cantidad y tipo de antocianinas que provienen de los diversos cultivares de maíz morado en el Perú dependen del método de extracción que involucran factores como el solvente, la temperatura, el pH, el tiempo de agitación, la concentración del solvente y la relación masa-solvente usadas tanto en tecnologías clásicas como en emergentes. Se prefiere la tecnología clásica por el bajo costo de producción y mantenimiento, siendo las condiciones óptimas para el proceso de extracción de 1 g de muestra con 15 mL de agua en agitación constante durante 15 min a 90 °C. Cabe señalar, que se podrían utilizar técnicas emergentes, conservando su aporte nutricional y sus características organolépticas, como ultrasonido, microondas, alta presión isostática y fluidos supercríticos.
- También se han descrito numerosos estudios de las antocianinas en un sistema *in-vitro* y en cultivos celulares en diferentes actividades biológicas, pudiendo prevenir diversas enfermedades incluyendo el cáncer

al esófago, colón, pulmón, próstata, piel, tumor, diabetes, obesidad e inflamaciones. Estos compuestos mejoran la visión, el sistema cardiovascular, así como también tienen propiedades angiogénesis, entre otras, atribuidas a su alto poder antioxidante de las antocianinas del maíz morado.

DECLARACIÓN DE ÉTICA

No aplicable.

CONSENTIMIENTO PARA PUBLICACIÓN

No aplicable.

DISPONIBILIDAD DE DATOS

Todos los datos analizados durante este estudio se incluyen en este artículo de revisión.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no tienen intereses de competencia.

FONDOS

Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA).

CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES

Metodología, el análisis de la investigación, escritura de la preparación del borrador original: M.R.A. Revisión del trabajo experimental, apoyo del material bibliográfico y revisión de la publicación: A.M.H.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA) y a la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

LITERATURA CITADA

- Aguilera, M., M. Reza, R. Chew y J. Meza. 2011. Propiedades funcionales de las antocianinas. *BIOTecnía* 8: 16-22.
- Amnueysit, P., T. Tatakul, N. Chalermnan, and K. Amnueysit. 2010. Effects of purple field corn anthocyanins on broiler heart weight. *As. J. Food Agro-Ind.* 3: 319-327.

- Azmir, J., I. S. M. Zaidul, M. M. Rahman, K. M. Sharif, A. Mohamed, F. Sahena, M. H. A. Jahurul, K. Ghafoor, N. A. N. Norulaini, and A. K. M. Omar. 2013. A review: Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials. *J. Food Eng.* 117: 426-436. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.014>.
- Barba, F. J., N. S. Terefe, R. Buckow, D. Knorr, and V. Orlien. 2015. New opportunities and perspectives of high-pressure treatment improve health and safety attributes of foods. *Food Res. Int.* 77: 725-742. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.05.015>.
- Bueno, J. M., P. Sáez-Plaza, F. Ramos-Escudero, A. M. Jiménez, R. Fett, and A. G. Asuero. 2012. Analysis and antioxidant capacity of anthocyanin pigments. Part II: Chemical structure, color, and intake of anthocyanins. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 42: 126-151. <https://doi.org/10.1080/10408347.2011.632314>.
- Castañeda-Sánchez, A. y J. A. Guerrero-Beltrán. 2015. Pigmentos en frutas y hortalizas rojas: antocianinas. *Tsia* 9: 25-33.
- Ccaccya, A. M., M. Soberón e I. Arnao. 2019. Estudio comparativo del contenido de compuestos bioactivos y cianidina-3-glucósido del maíz morado (*Zea mays* L.) de tres regiones del Perú. *Rev. Soc. Quím. Perú* 85: 206-215. doi: <https://doi.org/10.37761/rsqp.v85i2.78>.
- Chatham, L. A., M. Paulsmeyer, and J. A. Juvic. 2019. Prospects for economical natural colorants: Insights from maize. *Theor. Appl. Genet.* 132: 2927-2946. doi: <https://doi.org/10.1007/s00122-019-03414-0>.
- Chen, L., M. Yang, H. Mou, and Q. Kong. 2016. Ultrasound-assisted extraction and characterization of anthocyanins from purple corn bran. *J. Food Process. Preserv.* 42 (e13377): 1-7. doi: <https://doi.org/10.1111/jfpp.13377>.
- Cristianini, M. and J. S. Guillén. 2020. Extraction of bioactive compounds from purple corn using emerging technologies: A review. *J. Food Sci.* 85: 862-869. doi: <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15074>.
- Cuesta-Parra, D. M. y F. Correa-Mahecha. 2018. Obtención de fenoles a partir de granos verdes de café. *Rev. Ion* 31: 31-35. doi: <http://dx.doi.org/10.18273/revion.v31n1-2018005>.
- Doroteo, V. H., C. Díaz, C. Terry y R. Rojas. 2013. Compuestos fenólicos y actividades antioxidantes in vitro de 6 plantas peruanas. *Rev. Soc. Quím. Perú* 79: 13-20.
- Duangkhamchan, W. and S. Siriamornpun. 2015. Quality attributes and anthocyanin content of rice coated by purple-corn cob extract as affected by coating conditions. *Food Bioprod. Process.* 96: 171-179. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.07.012>.
- Gorriti, A., F. Quispe, J. Arroyo, A. Córdova, B. Jurado, I. Santiago y E. Taype. 2009. Extracción de antocianinas de las corontas de *Zea mays* L. "Maíz Morado". *Cienc. Invest.* 12: 64-74.
- Guillén-Sánchez, J., S. Mori-Arismendi y L. M. Paucar-Menacho. 2014. Características y propiedades funcionales del maíz morado (*Zea mays* L.) var. Subnigroviolaceo. *Sci. Agropec.* 5: 211-217.
- Itthisoponkul, T., P. Naknan, S. Prompun, and K. Kasemwong. 2018. Evaluation of high-pressure treatment for improvement of physicochemical and functional qualities in purple corn cobs. *Int. Food Res. J.* 25: 246-253.
- Kang, M. K., S. S. Lim, J. Y. Lee, K. M. Yeo, and Y. H. Kang. 2013. Anthocyanin-rich purple corn extracts inhibits diabetes-associated glomerular angiogenesis. *PLoS One* 8: 1-10. doi: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0079823>.
- Khampas, S., K. Lertrat, K. Lomthaisong, S. Simla, and B. Suriharn. 2015. Effect of location, genotype and their interactions for anthocyanins and antioxidant activities of purple waxy corn cob. *Turkish J. Field Crops* 20: 15-23.
- Khoo, H. E., A. Azlan, S. T. Tang, and S. M. Lim. 2017. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and potential health benefits. *Review. Food Nutr. Res.* 61 (1361779): 1-21. doi: [10.1080/16546628.2017.1361779](https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779).
- Lao, F., T. Sigurdson, and M. Giusti. 2017. Health benefits of purple corn (*Zea mays* L.) phenolic compounds. *Compr. Rev. Food. Sci. Food Saf.* 16: 234-246. doi: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12249>.
- Lee, Y. M., Y. Yoon, H. Yoon, H. M. Park., S. Song, and K. J. Yeurn. 2017. Dietary anthocyanins against obesity and inflammation. *Nutrients* 9 (1089): 1-14. doi: <https://doi.org/10.3390/nu9101089>.
- Long, N., S. Suzuki, S. Sato, A. Naiki-Ito, K. Sakatani, T. Shirai, and S. Takahashi. 2013. Purple corn color inhibition of prostate carcinogenesis by targeting cell growth pathways. *Cancer Sci.* 104: 298-303. doi: <https://doi.org/10.1111/cas.12078>.
- Manrique Chávez, A. 1997. El maíz en el Perú. CONCYTEC. Lima, Perú.
- Meo, S. di, T. T. Reed, P. Venditti, and V. M. Manuel. 2016. Role of ROS and RNS sources in physiological and pathological conditions. *Oxid. Med. Cell. Longev.* 2016: 1-44. doi: <https://doi.org/10.1155/2016/1245049>.
- Monroy, Y., R. Rodrigues, A. Sartoratto, and F. Cabral. 2016. Optimization of the extraction of phenolic compounds from purple corn cob (*Zea Mays* L.) by sequential extraction using supercritical carbon dioxide, ethanol and water as solvents. *J. Supercrit. Fluids* 116: 10-19. doi: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.04.011>.
- Muangrat, R., I. Pongsirikul, and P. Blanco. 2017. Ultrasound assisted extraction of anthocyanins and total phenolic compounds from dried cob of purple waxy corn using response surface methodology. *J. Food Process. Preserv.* 42 (e13447): 1-11. doi: <https://doi.org/10.1111/jfpp.13447>.
- Pedraza, M., G. Idrogo y S. Pedraza. 2017. Densidad de siembra y comportamiento agronómico de tres razas de maíz morado (*Zea mays* L.). *Rev. ECIPerú* 14: 20-40. doi: <https://doi.org/10.33017/RevECIPerú2017.0003/>.
- Pedreschi, R. y L. Cisneros-Zevallos. 2006. Antimutagenic and antioxidant properties of phenolic fractions from Andean purple corn (*Zea mays* L.). *J. Agric. Food Chem.* 54: 4557-4567. doi: <https://doi.org/10.1021/jf0531050>.
- Pinedo T., R., G. Rodríguez y N. Valverde. 2017. Niveles de fertilización en dos razas de maíz morado (*Zea mays* L.) en la localidad de Canaán-Ayacucho. *Aporte Santiaguino* 10: 39-50. doi: <https://doi.org/10.32911/as.2017.v10.n1.181>.
- Piyapanrungrueang, W., W. Chantrapornchai, V. Haruthaithanasan, U. Sukatta, and C. Aekatanawan. 2016. Comparison of anthocyanin extraction methods from high anthocyanin purple corn cob Hybrid: KPSC 901, and quality of the extract powder. *J. Food Process. Preserv.* 40: 1125-1133. doi: <https://doi.org/10.1111/jfpp.12693>.
- Quevedo W., S. 2013. Maíz blanco urubamba (Blanco gigante Cusco). Manual técnico no. 13: Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA). Cusco, Perú.

- Quispe, C. y J. Chura. 2018. Línea de base de la diversidad genética del maíz peruano con fines de bioseguridad. Manual. Ministerio del ambiente. Lima, Perú. ISBN: 978-612-4174-31-5.
- Quispe J., F., K. Arroyo y A. Gorriti. 2011. Características morfológicas y químicas de 3 cultivares de maíz morado (*Zea mays* L.) en Arequipa-Perú. *Rev. Soc. Quím. Perú* 77: 205-217.
- Ramos-Escudero, F., M. L. González-Miret, and A. García-Asuero. 2012a. Effect of various extractions systems on the antioxidant activity kinetic and color of extracts from purple corn. *Vitae* 19: 41-48.
- Ramos-Escudero, F., A. M. Muñoz, C. Alvarado-Ortiz, A. Alvarado, and J. A. Yáñez. 2012b. Purple corn (*Zea mays* L.) phenolic compounds profile and its assessment as an agent against oxidative stress in isolated mouse organs. *J. Med. Food* 15: 206-215. doi: <https://doi.org/10.1089/jmf.2010.0342>.
- Sánchez-Valle, V. y N. Méndez-Sánchez. 2013. Estrés oxidativo, antioxidantes y enfermedad. *Rev. Invest. Biomédica* 20: 161-168.
- Somavat, P., Q. Li, E. González de Mejía, W. Liu, and V. Singh. 2016. Coproduct yield comparisons of purple, blue and yellow dent corn for various milling processes. *Ind. Crops Prod.* 87: 266-272. doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.062>.
- Turturica, M., A. M. Oancea, G. Rapeanu, and G. Bahring. 2015. Anthocyanins: Naturally occurring fruit pigments with functional properties. *Annals of the University Dunarea de Jos of Galati. Fascicle VI: Food Technol.* 39: 9-24.
- Vayupharp, B. and V. Laksanalamai. 2015. Antioxidant properties and color stability of anthocyanin purified extracts from thai waxy purple corn cob. *J. Food Nutr. Sci.* 3: 629-636. doi: <https://doi.org/10.12691/jfnr-3-10-2>.
- Yang, Z. and W. Zhai. 2010. Optimization of microwave-assisted extraction of anthocyanins from purple corn (*Zea mays* L.) cob and identification with HPLC-MS. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 11: 470-476. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2010.03.003>.
- Yousuf, B., K. Gul, A. A. Wani, and P. Singh. 2016. Health benefits of Anthocyanins and their encapsulation for potential use in food systems: A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 56: 2223-2230. doi: <https://doi.org/10.1080/10408398.2013.805316>.
- Zhang, Z., B. Zhou, H. Wang, F. Wang, Y. Song, S. Liu, and S. Xi. 2014. Maize purple plant pigment protects against fluoride-induced oxidative damage of liver and kidney in rats. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 11: 1020-1033. doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph110101020>.