



## Formación de almidón retrogradado relacionado a niveles de amilosa en el almidón de papa (*Solanum tuberosum*) y chuño

Retrograded starch formation dependent on amylose level of potatoe starch (*Solanum tuberosum*) and chuño.

VALDIVIESO MOLINA, FABIOLA<sup>1</sup>\*

MOLLINEDO, PATRICIA<sup>1</sup>

FECHA DE RECEPCIÓN: 24 AGOSTO 2021

FECHA DE ACEPTACIÓN: 25 OCTUBRE 2021

### Resumen

**Introducción:** La papa es el tubérculo más importante producido a nivel mundial como producto alimenticio. Una de las formas ancestrales de conservación de la papa en los países andinos es la obtención de un producto llamado chuño, obtenido a partir de las denominadas “papas amargas”. Existen pocos datos respecto a la composición química y nutricional del chuño y sobre los cambios producidos en el almidón durante su elaboración en el proceso de “congelado-secado” en condiciones específicas de temperatura y exposición a rayos ultravioleta.

**Objetivo:** El objetivo del trabajo fue realizar una revisión bibliográfica respecto a cambios producidos en la relación de amilosa y amilopectina, la composición de almidón aislado de papa

### Abstract

**Introduction:** The potato is the most important tuber produced worldwide as a food product. One of the ancestral ways of preserving potatoes in the Andean countries is a product called chuño (traditional Andean freeze and sun-dried potato), obtained from the so-called “bitter potatoes”. There are few data regarding the chemical and nutritional composition of chuño and the changes produced in the starch during its preparation in the “freeze-drying” process under specific conditions of temperature and exposure to ultraviolet rays.

**Objective:** The objective of this article was to do a bibliographic review regarding changes produced in the amylose and amylopectin ratio, the composition of isolated potato starch and the modification of the characteristics of this starch in

<sup>1</sup> CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS, FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES, UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS, CAM PUS DE COTA COTA. LA PAZ, BOLIVIA.

\* AUTOR PARA CORRESPONDENCIA: FAAVALDIVIESO@GMAIL.COM

 [HTTPS://ORCID.ORG/0000-0002-2350-5250](https://orcid.org/0000-0002-2350-5250)

 [HTTPS://ORCID.ORG/0000-0002-3808-2043](https://orcid.org/0000-0002-3808-2043)

y la modificación de las características de este almidón en el proceso de elaboración de chuño.

**Metodología:** La revisión bibliográfica se ha realizado con la recopilación de tres fuentes referenciales de estudios realizados sobre el chuño y su proceso de elaboración, artículos sobre la estructura del almidón de papa y otros tubérculos del mismo género, artículos de otros productos alimenticios del Altiplano boliviano y peruano, y finalmente la influencia de los cambios de la estructura del almidón en el incremento de la formación de almidón retrogradado.

**Resultados:** La revisión bibliográfica realizada, señala que el proceso de elaboración de chuño eleva el porcentaje de amilosa en el contenido total de almidón, lo cual está relacionado a procesos de exposición a radiación UV y a cambios de temperaturas muy drásticos, que van entre  $-13,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este proceso llevaría a la activación de enzimas, como amilasas, para la catálisis de reacciones de ruptura de enlaces como principal ruta del proceso; sin embargo, se podrían evaluar otras causas.

**Conclusiones:** El mayor porcentaje de amilosa permitiría la obtención de altos porcentajes de almidón retrogradado.

#### **PALABRAS CLAVE**

Almidón De Chuño, Almidón De Papa, Enzimas, Radiación UV, Retrogradación.

the process of making chuño.

**Methodology:** The literature review methodology has the compilation of three reference sources of studies carried out on chuño and its production process, articles about the structure of potato starch and other tubers, research on other food products from the Bolivian and Peruvian of Altiplano and finally the influence of the changes in starch structure in relation to the increasing of retrograde starch formation.

**Results:** The results show that the process of making chuño increases the percentage of amylose in the total starch content, which is related to the processes of exposure to UV radiation and very drastic temperature changes, ranging between  $-13,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ . This process would lead to the activation of enzymes, such as amylases, for the catalysis of bond breaking reactions as the main route of the process; however, other causes could be evaluated.

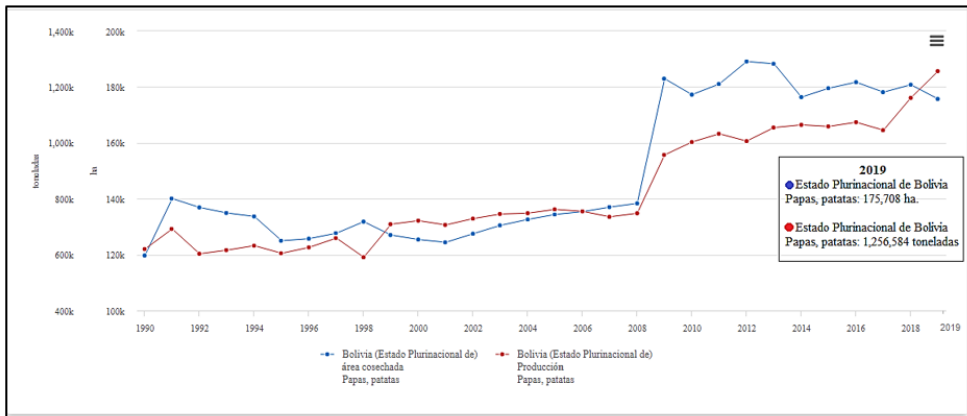
**Conclusions:** The higher percentage of amylose would allow the obtaining of high percentages of retrograded starch.

#### **KEYWORDS**

“Chuño” Starch (Traditional Andean Freeze And Sun-Dried Potato Starch), Potato Starch, Enzymes, UV Radiation, Retrogradation.

## **INTRODUCCIÓN**

La papa es el tubérculo más importante producido a nivel mundial como producto alimenticio, siendo así que la producción alcanzó alrededor de 370 millones de toneladas el año 2019. En Bolivia la producción de papa supero 1,2 millones de toneladas el año 2019, que corresponde a un área cosechada de aproximadamente 176 mil hectáreas (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2020). En la figura 1 se muestra la evolución histórica de la producción de papa en Bolivia -línea roja- y la relación con el área cosechada -línea celeste-, entre los años 1990 al 2019.



Fuente: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2020

Una de las formas ancestrales de los países Andinos, como Bolivia y Perú, de conservación de la papa es la obtención de un producto llamado chuño (Peñarrieta et al., 2011). La producción de chuño por parte de habitantes de Los Andes se practica hace siglos como forma de conservación de la papa y logra la elaboración de un producto que dura por lo menos 20 años. (BBC, 2017)

### Procesos de conservación (obtención de chuño)

Existen pocos datos respecto a la composición química y nutricional de alimentos sometidos a procesos de conservación de “congelado-secado”, como el proceso de obtención de chuño. Inclusive este proceso no está plenamente descrito en la investigación científica. (Peñarrieta et al., 2011)

Generalmente se obtiene el chuño de las denominadas “papas amargas”, que no son consumidas directamente como papa común. El proceso de congelación, deshidratación, secado y lavado al que son sometidas las papas amargas, permite remover los glicoalcaloides, perdiendo así el amargor y logrando un alimento apto para el consumo. (Cardenas Herrera, 2018)

Haan et al. (2010), reporta que el contenido de zinc, potasio, fósforo y magnesio disminuye al realizar el proceso de conservación y obtención de chuño. Sin embargo, esta disminución es generalmente menor en el caso

del chuño que de la tunta (o chuño blanco), que tiene otras etapas de procesamiento.

Una investigación sobre la capacidad antioxidante total, compuestos fenólicos y flavonoides, determinó que el proceso de elaboración de chuño tiende a reducir la cantidad de antioxidantes; sin embargo, antioxidantes presentes en la papa, como el ácido clorogénico y el ácido protocatecuico permanecen inalterados. El estudio relacionado a cambios en moléculas antioxidantes fenólicas durante la producción de chuño, llega a la conclusión de que la capacidad antioxidante y el contenido de fenoles individuales disminuyen en el proceso de obtención de chuño, pero no son eliminados, por lo que sigue siendo un producto importante como alimento funcional. (Peñarrieta et al., 2011)

El proceso de elaboración del chuño descrito tradicionalmente es el siguiente: las papas son extendidas en suelo plano cubierto por paja y se las congela con la helada durante tres noches aproximadamente. Son expuestas al sol por varios días y se procede al pisado con el objetivo de eliminar lo que queda de agua y procurar la remoción de la cáscara. El secado al sol se realiza durante 45 días. (Huanca López, 2017)

En el proceso de elaboración de chuño, un alto porcentaje de humedad es eliminado del tejido de la papa gracias a las temperaturas fluctuantes durante la temporada del invierno andino. (Peñarrieta et al., 2011). La temperatura del invierno andino llega a tener una variabilidad de 0 a -13,5 °C durante la noche y de 16 °C a 4 °C durante el día. (Lavado-Casimiro & Brönnimann, 2017). La pérdida de humedad se debe a la lisis celular en la estructura del tubérculo durante los ciclos de congelación y descongelación, lo que permite la eliminación del agua por prensado mecánico. Además, es posible que haya vaporización a baja temperatura, ya que la humedad relativa ambiente es baja, entre 30 a 40%. (Peñarrieta et al., 2011).

## Estructura del almidón

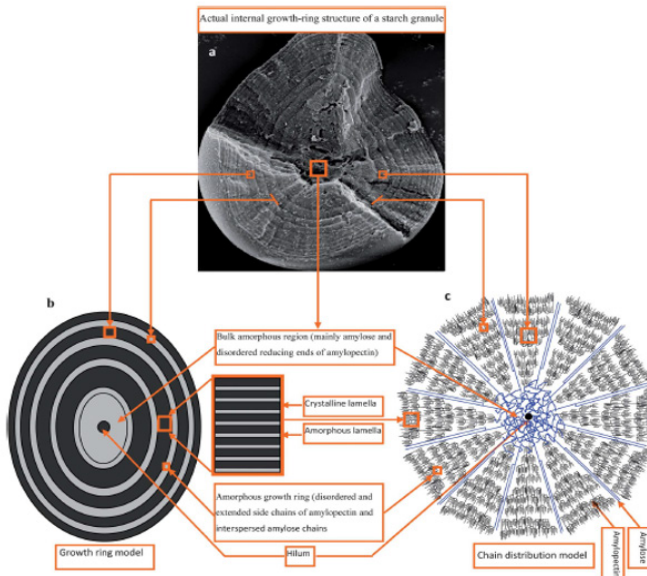
Químicamente, el almidón está compuesto por dos polímeros de glucosa, amilosa y amilopectina (Cornejo Ramírez et al., 2018). La amilosa es

una molécula básicamente lineal que consta principalmente de uniones alfa (1-4) con algunas ramificaciones alfa (1-6). En la papa representa un 20-30% del almidón. La amilopectina es típicamente el componente principal y se trata de una estructura ampliamente ramificada con enlaces alfa (1-6) (Ai & Jane, 2016).

El almidón se presenta en forma de gránulos (Bhat & Karim, 2009), lo cuales son naturalmente insolubles en agua y tienen estructura semicristalina. Las diferencias entre gránulos se basan en la composición porcentual de amilosa y amilopectina, la forma, el tamaño y la organización cristalina, lo cual da lugar a considerable variabilidad, entre y dentro de las especies, en relación a propiedades, características fisicoquímicas y funcionales (Wang & Copeland, 2013; Bhat & Karim, 2009).

En la figura 2, se muestra una imagen de la conformación de un gránulo de almidón.

**Figura 2. Esquema de la estructura de los gránulos de almidón**



Fuente: (Wang & Copeland, 2013)

Describiendo una estructura general de los gránulos de almidón, las regiones amorfas se pueden diferenciar en tres zonas: un núcleo amorfo en el centro del gránulo, anillos de crecimiento amorfos en zonas más periféricas, y laminillas amorfas dentro de los anillos de crecimiento semicristalinos. (Wang & Copeland, 2013)

Se considera que los gránulos de almidón tienen un núcleo amorfo de principalmente amilosa (en almidones no cerosos) y amilopectina desordenada. El núcleo está rodeado por un patrón concéntrico de alternancia entre anillos semicristalinos y amorfos (Wang & Copeland, 2013). Por lo tanto, en los gránulos de almidón se pueden examinar diferentes niveles de estructura que van en escala de nanómetros a micrómetros. La escala más grande es el gránulo intacto, que varía en tamaño de 1 a 100  $\mu\text{m}$ . A un nivel por debajo de esta escala macroestructural están los anillos de crecimiento semicristalinos y amorfos (Wang et al., 2015). Los anillos de crecimiento semicristalinos están formados por "blocklets", que consisten en amilopectina y amilosa dispuestas en laminillas cristalinas y amorfas con un período de repetición de 9-11 nm, lo cual no parece variar con la fuente botánica del almidón. Se considera que el tamaño y la organización de los "blocklets" tienen un papel importante en la resistencia del almidón a la gelatinización y retrogradación. (Wang & Copeland, 2013)

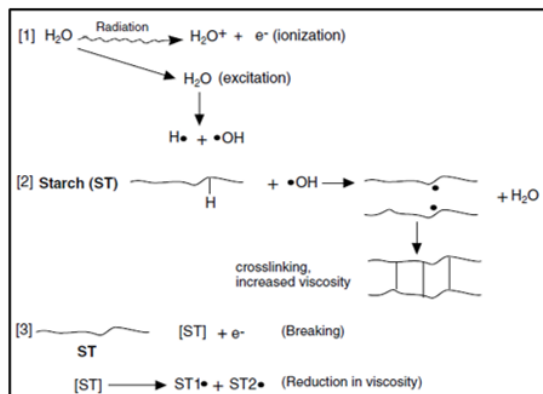
## Tratamiento de almidón con rayos ultravioleta

De acuerdo a la bibliografía existente, el proceso de elaboración de chuño relatado en la parte de "procesos de conservación" consta de etapas donde el tubérculo es sometido a luz ultravioleta durante largos periodos. Considerando que la papa tiene 20 % de materia seca, de la cual 65 a 80 % es almidón (Manthey, 2016; Ekin, 2011) el tratamiento con radiación UV influye directamente en la composición y características estructurales del almidón de papa.

La luz ultravioleta también es conocida por provocar la fotodegradación del almidón (Merlin & Fouassier, 1981). Las principales reacciones fotoquímicas implicadas en el almidón son: la escisión de la cadena o ruptura de alguna de las uniones entre monómeros; la deshidroxilación que consiste en

la eliminación de un grupo hidroxilo de la estructura; la deshidrogenación que es la pérdida de átomos de hidrógeno y, la apertura del anillo de glucósidos que se refiere a la ruptura de enlaces C-C de la estructura de glucosa (Bajera et al., 2013). Esto resulta en el acortamiento de la cadena de amilosa y la desramificación de las cadenas de amilopectina debido a la formación de radicales libres (Merlin & Fouassier, 1981). Los radicales libres pueden reaccionar con un monómero para formar un co-polímero injertado en el radical libre inicial del co-polímero de almidón (Bhat & Karim, 2009). Los radicales libres también pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico dando peróxido radicales (POO •) u obtener átomos de hidrógeno de las unidades vecinas. Los radicales peróxidos y alquilo participan en procesos secundarios que resultan en la formación de una mezcla compleja de fotoproductos. Sin embargo, el contenido de almidón de estos fotoproductos suele ser muy bajo y difícil de detectar. La etapa de terminación de la fotodegradación es el resultado de la recombinación o desproporción de radicales libres. (Bajera et al., 2013). En la figura 3, se muestra un esquema donde se explica el proceso descrito.

Figura 3. Efecto de la radiación en el almidón, posible degradación



Fuente: (Bhat & Karim, 2009)

La despolimerización oxidativa puede dar como resultado dextrinas, mono y oligosacáridos, o agua y dióxido de carbono. Esto depende de la longitud de onda, la intensidad y la fuente botánica del almidón (Bhat & Karim, 2009).

El reporte de Bajera et al., sobre el estudio de estructuras y propiedades de diferentes tipos de almidón expuestos a radiación UV, encontró que el sometimiento de almidones a esta radiación provoca principalmente cambios físicos como son la pérdida de agua, la transformación conformacional y la formación de estructuras menos ordenadas que los polisacáridos innatos. Análisis con FTIR (Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier) y SEC (Cromatografía por exclusión de tamaño) indican que se produce ruptura de los enlaces glucósidos de los almidones estudiados (maíz ceroso, trigo y papa), y análisis mediante espectroscopia VIS demuestran una fotoestabilidad ligeramente menor de la amilosa en comparación con la amilopectina. Adicionalmente, se encontró que el almidón de papa difiere significativamente de las otras muestras: contiene la mayor cantidad de agua y el menor grado de cristalinidad, es menos fotoestable y es más susceptible a la amorfización durante la exposición a los rayos UV que otras muestras. También se encontró que en el almidón de papa domina la agregación (o recombinación macroradical), al contrario que en los otros tres almidones, donde la escisión de la cadena principal es más eficaz. (Bajera et al., 2013)

El estudio de Mengel et al. en granos de trigo mostró que la reducción de la intensidad de la luz durante el período de formación del grano redujo el crecimiento del mismo y la producción de almidón fue aproximadamente 20% menor. Por lo tanto, evaluó la probabilidad de que esto se deba a afectación en la actividad de ciertas enzimas. Los resultados del estudio mostraron que la fosforilasa no se vio afectada significativamente por la disminución de la intensidad de luz. Sin embargo, la actividad del almidón sintasa I bajó durante la última etapa del desarrollo del grano. El estudio concluye que la producción disminuida de almidón en condiciones de poca luz no puede ser explicada únicamente por la afectación a la actividad de almidón sintasa I y probablemente exista una relación con otros factores aún desconocidos. (Mengel & Judel, 1981)

En el caso de la papa, la biosíntesis de almidón implica una serie de enzimas, incluidas las almidón sintasas -SS; EC 2.4.1.21-, enzimas ramificadoras del almidón -SBE; EC 2.4.1.18-, enzimas desramificantes del almidón -DBE; EC 3.2.1.68- y enzimas desproporcionantes -DPE; EC 2.4.1.25- (Nazarian-Firouzabadi & Visser, 2017). Se podría evaluar el efecto de la radiación UV en



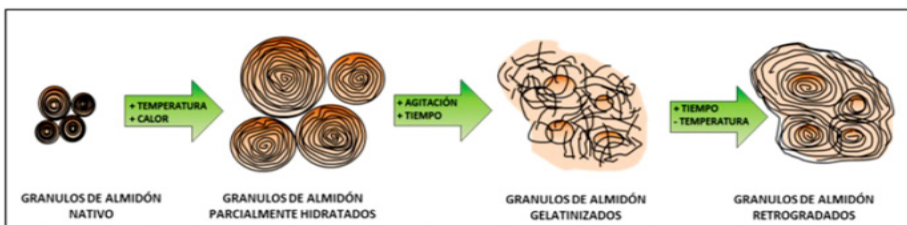
la actividad de estas enzimas, no solo en el proceso de formación del tubérculo, sino también en el proceso de elaboración del chuño.

### Propiedades Reológicas

Durante el calentamiento en presencia de agua, los gránulos de almidón se hinchan y las moléculas de amilosa son lixiviados como polímeros enrollados que al enfriarse se asocian como hélices dobles y forman redes hexagonales (Asare et al., 2011; Wang & Copeland, 2013). En presencia de calor el almidón gelatinizado forma una pasta que contiene moléculas de almidón dispersos entre gránulos hinchados y fragmentos de gránulos producto de la ruptura de enlaces. Al enfriar el almidón gelatinizado sufre retrogradación o recristalización, proceso en el que las moléculas se vuelven a asociar en estructuras parcialmente ordenadas que difieren de los de los gránulos nativos. (Wang & Copeland, 2013)

La retrogradación es un proceso continuo, que inicialmente implica la recristalización rápida de moléculas de amilosa seguida de una recristalización lenta de moléculas de amilopectina. La retrogradación de amilosa determina la dureza inicial de un gel de almidón, la posibilidad de adherencia y la digestibilidad de los alimentos procesados. (Wang et al., 2015). En la figura 4 se ilustra el proceso:

**Figura 4. Esquema del proceso de gelatinización y retrogradación de los gránulos de almidón**



Fuente: Villarroel et al., 2018

El grado y procesos de gelatinización y retrogradación están relacionados con la organización cristalina dentro de los gránulos (Cornejo – Ramírez et al., 2018). También influyen otros factores como temperatura, velocidad y duración del calentamiento, magnitud de fuerzas de cizallamiento y tiempo

de enfriamiento. Adicionalmente, las interacciones entre el almidón y otros componentes de los alimentos pueden afectar ambos procesos. (Wang & Copeland, 2013)

El estudio de Lin Ek et al. reporta que se evaluaron propiedades de almidón de papa con diferencias en relación al índice glucémico. Concluye que la formación de una estructura retrogradada más fuerte, entre otras características como resistencia a ciertos tratamientos hidrotérmicos y resistencia al corte, podría estar asociada con la estructura de amilosa y amilopectina y la forma en que estas moléculas se organizan en los gránulos. A la vez, esto puede proporcionar información sobre por qué el almidón en las papas con menor índice glucémico tiene mayor resistencia a la hidrólisis enzimática y provoca menor respuesta de glucosa en sangre. (Lin Ek et al., 2014)

El documento de Castañeda Arias sobre características fisicoquímicas del almidón de tres variedades de pan, sarnita (PSAM), marraqueta (PMAM) y molde (PMOM)), utilizando Asymmetrical Flow Field Fractionation -AF4- mostró que a mayor contenido de amilosa se tiene mayor grado de retrogradación. Además, bajos contenidos de amilosa dan picos altos de viscosidad máxima y a mayor masa molar se obtiene el pico más alto de viscosidad máxima. En el estudio con AF4 se encontró una segunda población en PMAM, que se atribuyó a la formación de agregados relacionada con la presencia de almidones resistentes. (Castañeda Arias, 2017)

El año 2017, Huanca López señala en la tesis sobre determinación de la relación entre estructura y rendimiento de jarabe de glucosa a partir de almidón extraído de diferentes tubérculos del departamento de La Paz-Bolivia, que el almidón de chuño se encuentra entre los de mayor porcentaje de amilosa con respecto del total de las muestras (papa negra Imilla, tunta, chuño, oca, caya blanca, caya negra, papalisa, isaño, isaño negro). Además, obtuvo que entre la papa y sus deshidratados (chuño y tunta), el chuño tiene la mayor población de gránulos grandes, con un valor del 37%. Por último, comprueba que el proceso de conservación de papa (“congelado - secado”) altera la estructura del gránulo de almidón en relación a amilosa/amilopectina, forma del gránulo, distribución de tamaño y textura. (Huanca López, 2017)



## Clasificación del almidón

Los almidones pueden ser clasificados en función a propósitos nutricionales. En este sentido se tienen almidón de rápida digestión –RDS-, almidón lento en digestión –SDS- y almidón resistente –RS- (Englyst et al., 1992). RDS y SDS se definen como la cantidad de almidón digerido dentro de los primeros 20 minutos y 21 a 120 minutos después de la ingestión, respectivamente. (Frost et al., 2016)

El almidón resistente se clasifica en 5 diferentes tipos (Liu et al., 2020):

RS1: almidón inaccesible, no digerible.

RS2: gránulos de RS como el que se encuentra en la papa cruda o el maíz con alto contenido de amilosa.

RS3: almidón retrogradado.

RS4: almidón químicamente modificado.

RS5: almidón en forma de complejos con lípidos.

Generalmente RS1, RS2 y RS3 se encuentran en los alimentos, mientras que RS4 y RS5 se preparan modificando el almidón nativo mediante esterificación, reticulación o transglicosilación. RS1 está compuesto por una matriz de proteínas que obstruye su digestión y RS2 y RS3 son resistentes a las acciones de las enzimas debido a estructuras cristalinas ordenadas (Liu et al., 2020). Además, en el caso de RS2, la amilosa contribuye a un índice glucémico bajo y promueve la salud intestinal. (Asare et al., 2011)

El almidón en papas comunes consiste principalmente en almidón de rápida digestión, lo que lo hace típicamente un alimento de alto impacto glucémico. Esto se da por el aumento de niveles de glucosa provocado por una tasa alta de liberación de glucosa en el torrente sanguíneo. (Frost et al., 2016)

En la revisión de Liu, H et al. sobre los efectos beneficiosos del almidón resistente en relación a la diabetes y la obesidad a través de la regulación del microbiota del intestino, determinó que el almidón resistente puede pasar por el tracto gastrointestinal hasta llegar al intestino grueso, donde aumenta las actividades de las enzimas bacterianas. Por tanto, se podría concluir que RS puede prevenir la diabetes tipo 2 y la obesidad mediante la alteración de

la microbiota intestinal. Además, los diferentes tipos de RS tienen diferentes impactos en la composición y diversidad de los microorganismos del intestino, incluso variando entre las especies que los consuman. (Liu et al., 2020) Otros estudios muestran que almidones con elevadas concentraciones de almidón resistente y almidón lento en digestión son considerados beneficiosos para la salud ya que tardan más tiempo en descomponerse en glucosa. Como resultado se logra obtener un bajo índice glucémico, es decir, no se presentan cambios bruscos en el nivel de glucosa en la sangre. (Hoover, 2001)

Es así que existen estudios actuales con un gran enfoque a almidones resistentes, como se menciona en el artículo de Peter A. Dobranowski y Alain Stintzi. Estas investigaciones están orientadas en aprovechar o evaluar los efectos del almidón resistente en el sistema digestivo del ser humano. (Dobranowski & Stintzi, 2021)

## Almidón y digestión

La digestibilidad del almidón varía entre los diferentes alimentos y ha atraído progresivamente el interés de los investigadores debido a su papel importante en el tratamiento de ciertas enfermedades como la diabetes no insulino dependiente, cáncer de colon, obesidad, osteoporosis y enfermedades cardiovasculares. (Bhat & Karim, 2009; Asare et al., 2009)

Las variaciones en la digestibilidad del almidón se han atribuido a varios factores como su origen, propiedades fisicoquímicas, relación amilosa/amilopectina, métodos de procesamiento, contenido de almidón resistente, distribución de la cadena de amilopectina (Asare et al., 2011; Bhat & Karim, 2009)

Además, el impacto glucémico también puede verse afectado por las proteínas, microestructura de los alimentos, viscosidad, propiedades e interacción de la pared celular entre el almidón y otros componentes distintos del almidón. (Frost et al., 2016)

En relación al almidón resistente, se ha observado que este también



juega un papel útil en el cuidado de la salud preventiva (Asare et al., 2011). El almidón resistente podría tener un comportamiento similar al de la fibra dietética, la cual está entre los componentes que podrían atenuar la velocidad y el grado de digestión del almidón y la absorción de glucosa. (Dhital et al., 2014)

En el estudio de Dhital, S et al. sobre hidrólisis enzimática de almidón en presencia de polisacáridos de fibra soluble de cereales, se comprobó que la velocidad y el grado de liberación de glucosa de almidones crudos y cocidos (usando amilasas) y la difusión de glucosa a través de una membrana semi-permeable, se reducen por la presencia de cada una de una gama de fibras solubles en el medio de digestión o difusión. (Dhital et al., 2014)

Por lo tanto, hay interés actual en utilizar al almidón resistente como importante alternativa de las terapias con carbohidratos no digeribles en general con el objetivo de impulsar la producción de buriato intestinal. Se realizan estudios asociados con el envejecimiento, la resistencia a la insulina, el síndrome metabólico, la enfermedad renal, la esquizofrenia, y podría ser especialmente relevante en enfermedades caracterizadas por una integridad epitelial desregulada y una función inmune como es la enfermedad inflamatoria intestinal. (Dobranowski & Stintzi, 2021)

### Hidrólisis del almidón por alfa y beta amilasas

Como se menciona anteriormente, el almidón puede ser hidrolizado por amilasas. Esta hidrólisis está influenciada por varias características físicas y estructurales, incluido el tamaño de los gránulos, el contenido de fósforo, complejos entre amilosa y lípido, distribución de la región cristalina en el gránulo, cristalinidad y empaquetamiento del almidón, porosidad, falta de homogeneidad estructural y grado de integridad, interacción de cadenas de amilopectina durante la hidrólisis, y la extensión de la hélice en la formación de amilosa. (Asare et al., 2011)

Las alfa amilasas catalizan la hidrólisis de enlaces alfa (1 - 4) de forma aleatoria, para producir una serie de dextrinas lineales y ramificadas. (Liakopoulou-Kyriakides & Konsoula, 2004)

Las beta amilasas catalizan la hidrólisis secuencial de unidades de maltosa del extremo no reductor de las grandes dextrinas obtenidas después de la hidrólisis con alfa amilasa (MacGregor et al., 1999). Las regiones de la amilopectina con enlaces (1 - 6) son resistentes al ataque de las amilasas, y las soluciones de almidón que han sido degradadas exhaustivamente por alfa y beta amilasa contendrán niveles significativos de dextrinas ramificadas más pequeñas conocidas como dextrinas límite. (MacGregor et al., 1999). Esto sucede en procesos industriales, ya que el sistema digestivo no tiene beta amilasas.

El artículo de Liakopoulou-Kyriakides, M et al. detalla que se utilizó amilasa termoestable de *Bacillus subtilis* para estudiar la hidrólisis de varios almidones (arroz, papa, maíz, avena y castaña) a diferentes temperaturas (38, 50, 60, 70 °C). Los resultados mostraron que el almidón de papa se hidrolizó en mayor medida que el resto los almidones. Además, el grado de degradación del sustrato se vio muy afectado por la temperatura. El aumento de la temperatura de hidrólisis resultó en la producción de mayores cantidades de azúcares reductores, lo que podría atribuirse a la mejora de la actividad de la amilasa termoestable a temperaturas más altas o a la hinchazón de las regiones amorfas de gránulos de almidón. Por otro lado, la gelatinización de la papa aumentó su susceptibilidad a la degradación enzimática en comparación con su forma nativa. (Liakopoulou-Kyriakides & Konsoula, 2004)

Adicionalmente, el estudio de Monnet, D et al., sobre la relación entre la hidrólisis con beta amilasas, describe las propiedades de retrogradación de dextrinas obtenidas y el efecto sobre las propiedades mecánicas de materiales plastificados obtenidos; concluyendo que la degradación parcial por beta-amilasa modifica las propiedades del material final. (Monnet et al., 2010)

## Potencial importancia y uso industrial

El almidón es el carbohidrato glucémico más abundante en la dieta humana, es así que la velocidad y el alcance de la digestión del almidón están recibiendo mucha atención en el contexto de la gran incidencia mundial de obesidad, y como un posible factor de riesgo de enfermedades como diabetes tipo II. (Dhital et al., 2014)



Adicionalmente, la hidrólisis del almidón a productos con bajo peso molecular, catalizado por una amilasa, es uno de los más importantes procesos enzimáticos comerciales. Los productos hidrolizados se aplican ampliamente en las industrias alimentaria, papelera y textil. (Liakopoulou-Kyriakides & Konsoula, 2004)

Por otra parte, las macromoléculas de almidón se han identificado en las últimas décadas como posibles candidatas a la sustitución de algunos polímeros sintéticos de aplicaciones comunes. Si bien aún no se ha llegado al aumento de las propiedades mecánicas del almidón para alcanzar las propiedades de los polímeros sintéticos de referencia, existe un gran potencial en esta área. (Monnet et al., 2010)

Una aplicación relevante es el uso de almidones como emulsificantes. La estabilización de interfaces con partículas -estabilización Pickering- tiene como objetivo extender la estabilidad cinética de emulsiones simples y múltiples. Es así que se investiga una variedad de partículas aptas para alimentos para su uso en la estabilización Pickering, entre los que se encuentran cristales de cera,  $\text{CaCO}_3$ , etilcelulosa, complejos de proteína-polisacárido, cristales de grasa, almidón modificado mediante esterificaciones con ácido octenil succínico anhidro (OSA), etc. De esta manera, muchos productos alimenticios e incluso cosméticos pueden o son enteramente o parcialmente estabilizados por este tipo de partículas de tamaño submicrónico. (Pawlik et al., 2016)

## CONCLUSIONES

---

El chuño se obtiene en un proceso de “congelado-secado” que se realiza hace siglos en la región andina utilizando las denominadas “papas amargas” (Peñarrieta et al., 2011; BBC, 2017; Cardenas Herrera, 2018). Es un proceso de conservación en el que se obtiene un producto con duración de por lo menos 20 años (BBC, 2017). Por lo que el estudio de este producto podría tener gran relevancia en la búsqueda de productos con gran durabilidad.

El proceso de tratamiento al que es sometida la papa, con una variabilidad de temperatura que va entre  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $-13,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante la noche y  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$

durante el día. (Lavado-Casimiro & Brönnimann, 2017), lleva a que se den largos periodos de exposición a radiación UV.

La luz UV podría provocar la fotodegradación de almidón resultando en el acortamiento de la cadena de amilosa y desramificación de las cadenas de amilopectina (Merlin & Fouassier, 1981; Bajera et al., 2013). Claramente este proceso dependería de las características del almidón inicial (Bhat & Karim, 2009), como se evidencia en el artículo publicado por Bajera, D et al. en el que se encontró que el sometimiento del almidón de papa a esta radiación provoca la ruptura de los enlaces glucósidos, sobre todo de la amilosa. Además, en la publicación se muestra que el almidón de papa es menos fotoestable y es más susceptible a la amorfización que otras muestras (Bajera et al., 2013).

Por lo tanto, según la revisión bibliográfica realizada, existe evidencia para señalar que es posible que las reacciones enzimáticas y rupturas de enlaces durante el proceso de elaboración de chuño podrían llevarse a cabo catalizadas por enzimas presentes en la papa; enzimas que hayan estado involucradas en el proceso de biosíntesis del almidón como las señaladas en el estudio de Nazarian-Firouzabadi y Visser. Sin embargo, aún falta investigación para relacionar la posible activación o inactivación de estas enzimas con la exposición a radiación UV (Mengel & Judel, 1981), o evaluar otros procesos o condiciones que lleven a la obtención de almidón con diferentes características, posiblemente procesos que tienen que ver con la variedad de papa utilizada.

Algunas de las diferencias entre el almidón de papa y de chuño fueron establecidas en el reporte de Huanca López, S (2017), donde se determina que el chuño tiene valores elevados de amilosa con respecto a otras muestras y que el almidón de chuño tiene diferente estructura del gránulo que el almidón de papa (Huanca López, 2017). Este mayor contenido de amilosa podría resultar en mayor grado de retrogradación (Castañeda Arias, 2017).

Por tanto, los cambios en la conformación del almidón pueden llevar a la obtención de mayor porcentaje de almidón retrogradado, ya sea en el proceso de elaboración del chuño (considerando que la papa tiene 80% de agua (Manthey, 2016; Ekin, 2011) como en el proceso de cocción que se da





para el consumo del producto.

El almidón retrogradado, al ser un tipo de almidón resistente, llega a tener efectos beneficiosos a la salud en relación a enfermedades con incidencia mundial (Englyst et al., 1992; Liu et al., 2020; Dobranowski & Stintzi, 2021). Por todo lo mencionado se establece la importancia de la evaluación del proceso de obtención de chuño, la investigación del impacto de este proceso en la modificación del almidón y la importancia del estudio de la hidrólisis del almidón de chuño. Estudios que podrían aportar a campos de importancia como las industrias alimentaria, papelera y textil con aplicaciones como biopolímeros naturales o emulsificantes.

## REFERENCIAS

- Ai, Y., & Jane, J. (2016). Starch: Structure, Property, and Determination. *Encyclopedia of Food and Health*, 165-174. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00657-7>.
- Asare, E., Jaiswal, S., Maley, J., Båga, M., Samymnaiken, R., Rosnagel, B., & Chibbar, R. (2011). Barley grain constituents, starch composition, and structure affect starch in vitro enzymatic hydrolysis. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 11; 59(9), 4743-4754. <https://doi.org/10.1021/jf200054e>.
- Bajera, D., Kaczmarek, H., & Bajerba, K. (2013). The structure and properties of different types of starch exposed to UV radiation: A comparative study. *Carbohydrate Polymers*, 98, 477- 482. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.090>
- BBC. (13 de junio de 2017). BBC News. Recuperado el 6 de Junio de 2021, de <https://www.bbc.com/mundo/noticias-40219883>
- Bhat, R., & Karim, A. (2009). Impact of Radiation Processing on Starch. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 8, 44-58. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2008.00066.x>
- Cardenas Herrera, L. (2018). Niveles de glicocaloides durante la elaboración del chuño negro a partir de la papa amarga *Solanum juzepczukii* y *Solanum curtilobum*. (U. N. Arequipa, Ed.) Arequipa, Perú. Obtenido de <http://repositorio.unsa.edu.pe/>
- Castañeda Arias, R. L. (2017). Estudio de las características fisicoquímicas del almidón en tres variedades de pan utilizando Asymmetrical Flow Field Flow Fractionation "AF4". La Paz, Bolivia: Universidad Mayor de San Andrés. Obtenido de <https://repositorio.unsa.bo/>
- Cornejo-Ramírez, Y., Martínez-Cruz, O., Del Toro-Sánchez, C., Wong-Corral, F., Borboa-Flores, J., & Cinco-Moroyoqui, F. (2018). The structural characteristics of starches and their functional properties. *CyTA. Journal of Food*, 16(1), 1003-1017. <https://doi.org/10.1080/19476337.2018.1518343>
- Dhital, S., Dolan, G., Stokesb, J., & Gidley, M. (2014). Enzymatic hydrolysis of starch in the presence of cereal soluble fibre polysaccharides. *The Royal Society of Chemistry. Food Funct.*, 5, 579-586. <https://doi.org/10.1039/c3fo6050j>
- Dobranowski, P. A., & Stintzi, A. (2021). Resistant starch, microbiome, and precision modulation. *Gut Microbes*, 13(1). <https://doi.org/10.1080/19490976.2021.1926842>
- Ekin, Z. (2011). Some analytical quality characteristics for evaluating the utilization and consumption of potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers. *African Journal of Biotechnology*, 10(32), 6001- 6010. <https://doi.org/10.5897/AJB11.042>
- Englyst, H., Kingman, S., & Cummings, J. (1992). Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *Eur J Clin Nutr*, 2, 33-50.
- Frost, J., Flanagan, B., Brummell, D., O'Donoghue, E., Mishra, S., Gidley, M., & Monroe, J. (2016). Composition and structure of tuber cell walls affect in vitro digestibility of potato (*Solanum tuberosum* L.). *The Royal Society of Chemistry. Food Funct.*, 7, 4202 - 4212. <https://doi.org/10.1039/c6fo00895j>

- Haan, S., Burgos, G., Arcos, J., Ccanto, R., Scurrah, M., Salas, E., & Bonierbale, M. (2010). Traditional Processing of Black and White Chuño in the Peruvian Andes: Regional Variants and Effect of the Mineral Content of Native Potato Cultivars. *Economic Botany*, 64. <https://doi.org/10.1007/s12231-010-9128-x>
- Hoover, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 45(3), 253-26. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00260-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00260-5)
- Huanca Lopez, S. (2017). Determinación de la relación entre estructura y rendimiento de jarabe de glucosa a partir de almidón extraído de diferentes tubérculos del departamento de La Paz. La Paz, Bolivia: Universidad Mayor de San Andrés. doi:<https://repositorio.umsa.bo/>
- Lavado-Casimiro, W., & Brönnimann, S. (2017). Clima y eventos extremos del Altiplano Central Perú Boliviano (1ra Edición ed.). (M. Andrade, Ed.) La Paz, Bolivia: Geographica Bernencia. <https://doi.org/10.4480/GB2018.N01>
- Liakopoulou-Kyriakides, M., & Konsoula, Z. (2004). Hydrolysis of starches by the action of an  $\alpha$ -amylase from *Bacillus subtilis*. *Process Biochemistry*, 39(11), 1745-1749. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.07.003>
- Lin Ek, K., Wang, S., Brand-Miller, J., & Copeland, L. (2014). Properties of starch from potatoes differing in glycemic index. *The Royal Society of Chemistry. Food Funct.*, 5, 2509-2515. <https://doi.org/10.1039/c4fo00354c>
- Liu, H., Zhang, M., Ma, Q., Tian, B., Nie, C., Chen, Z., & Li, J. (2020). Health beneficial effects of resistant starch on diabetes and obesity via regulation of gut microbiota: a review. *The Royal Society of Chemistry. Food Funct.*, 11, 5749-5767. <https://doi.org/10.1039/d0fo00855a>
- MacGregor, A., Bazin, S., Macri, L., & Babb, J. (1999). Modelling the Contribution of Alpha-Amylase, Beta-Amylase and Limit Dextrinase to Starch Degradation During Mashing. *Journal of Cereal Science*, 29(2), 161-169. <https://doi.org/10.1006/jcrs.1998.0233>
- Manthey, F. A. (2016). STARCH | Sources and Processing. *Encyclopedia of Food and Health*, 160-164. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00658-9>
- Mengel, K., & Judel, G. (1981). Effect of light intensity on the activity of starch synthesizing enzymes and starch synthesis in developing wheat grains. *Physiologia Plantarum*, 51, 13 - 18. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.1981.tb00871.x>
- Merlin, A., & Fouassier, J. (1981). Etude de radicaux libres formés par irradiation ultraviolette de l'amidon: Application aux réactions de photodégradation et de photogreffage. *Makromol Chem*, 182(386), 3053-3068. <https://doi.org/10.1002/macp.1981.021821113>
- Monnet, D., Joly, C., Dole, P., & Bliard, C. (2010). Enhanced mechanical properties of partially beta-amylase trimmed starch for material applications. *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 747-752. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.12.022>
- Nazarian-Firouzabadi, F., & Visser, R. (2017). Potato starch synthases: Functions and relationships. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 10, 7- 16. <https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2017.02.004>
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (2020). FAOSTAT. Recuperado el 17 de Junio de 2021, de <http://www.fao.org/faostat/es/#-data/QC/visualize>
- Pawlik, A., Kurukji, D., Norton, I., & Spyropoulos, F. (2016). Food-grade Pickering emulsions stabilised with solid lipid particles. *The Royal Society of Chemistry. Food Funct.*, 7, 2712-2721. <https://doi.org/10.1039/c6fo00238b>
- Peñarrieta, M., Salluca, T., Tejada, L., Alvarado, J., & Bergenstahl, B. (2011). Changes in phenolic antioxidants during chuño production (traditional Andean freeze and sun-dried potato). *Journal of Food Composition*, 24(4-5), 580-587. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.10.006>
- Villaruel, P., Gómez, C., Vera, C., & Torres, J. (2018). Almidón resistente: Características tecnológicas e interés fisiológico. *Revista chilena de nutrición*, 45(3), 271-278. <https://dx.doi.org/10.4067/s0717-75182018000400271>
- Wang, S., & Copeland, L. (2013). Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review. *The Royal Society of Chemistry. Food Funct.*, 4, 1564-1580. <https://doi.org/10.1039/c3fo60258c>
- Wang, S., Li, C., Copeland, L., N. Q., & Wang, S. (2015). Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14, 568-585. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143>