

ARTÍCULO ORIGINAL

## Optimización del proceso de maduración controlada de ajo negro (*Allium sativum*) variedad Napuri, Barranquino y Chino

## Optimization of the maturation process controlled of black garlic (*Allium sativum*) variety Napuri, Barranquino and Chino

Bran Figueroa-Inga<sup>1a\*</sup>, Juan Meneses-Peralta<sup>2b</sup>, Cynthia Sánchez-Huapaya<sup>3c</sup>

<sup>1</sup> ARTPACK PERÚ S.A.C, Lima, Perú

<sup>2</sup> Centro de Innovación Productiva y Transferencia Tecnológica Agroindustrial Ica (CITEagroindustrial Ica), Instituto Tecnológico de la Producción, Ica, Perú

<sup>3</sup> CSTRATEGIC E.I.R.L, Lima, Perú

<sup>a</sup> b.figueroa@artpackperu.com / bran.figueroa@gmail.com, <sup>b</sup> jmeneses@itp.gob.pe, <sup>c</sup> sicrea@sicrea.pe

\* Autor de correspondencia

| Recibido: 02/10/22 |

| Arbitrado por pares |

| Aceptado: 28/12/22 |

### Resumen

El objetivo del presente trabajo fue el optimizar el Proceso de Maduración Controlada del ajo negro de las variedades Napuri, Barranquino y Chino, aplicando el método de Superficie de Respuesta, con diseño compuesto central rotatable y función de deseabilidad (FD). Se realizaron 10 tratamientos (4 factoriales; 4 axiales y 2 centrales), en 5 Cámaras Prototipo Múltiples de Maduración Controlada (CPMMC), en donde las variables respuesta fueron concentración de selenio, aminoácidos y capacidad antioxidante en función de la temperatura del medio y tiempo de exposición en el CPMMC, con humedad relativa a 75% constante e influjo de luz ultravioleta. Los modelos obtenidos fueron

validados mediante análisis de varianza y diagramas de Pareto, con los que se determinó que, la temperatura del medio y el tiempo de exposición sí influyen significativamente ( $p < 0.05$ ) en el contenido de selenio, aminoácidos y capacidad antioxidante. Mediante FD, se estimó los parámetros óptimos de maduración controlada para ajo Napuri, Barranquino y Chino, en valores de 85.2; 76.3 y 76.3°C; y 74.2; 88.3 y 88.3 días, con los cuales se podrían obtener 10.8; 10.4 y 8.25 µg/100 g. de concentración de Selenio, 321.0; 296.0 y 283.9 mg/100g de aminoácidos (cistina + cisteína) y 7914.9; 7885.1 y 8323.7 µmol Trolox/100 g BS de Capacidad antioxidante, respectivamente por cada variedad.

**Palabras claves:** Ajo negro, selenio, aminoácido, capacidad antioxidante, optimización

## Abstract

The objective of this work was to optimize the Controlled Maturation Process of black garlic of the Napuri, Barranquino and Chino varieties, applying the Response Surface method, with rotatable central composite design and desirability function (FD). 10 treatments were carried out (4 factorial; 4 axial and 2 central), in 5 Controlled Maturation Multiple Prototype Chambers (CPMMC), where the response variables were Selenium Concentration, Amino Acids and Antioxidant Capacity as a function of medium temperature and time. of exposure in the CPMMC, with constant Relative Humidity at 75% and influence of Ultraviolet light. The models obtained were validated through analysis of variance and Pareto diagrams, with which it was determined that the temperature of the medium and the exposure time do have a significant influence ( $p < 0.05$ ) on the content of selenium, amino acids and antioxidant capacity. Through FD, the optimal controlled maturation parameters for Napuri, Barranquino and Chino garlic were estimated at values of 85.2; 76.3 and 76.3°C; and 74.2; 88.3 and 88.3 days, with which 10.8 could be obtained; 10.4 and 8.25 µg/100 g. Selenium concentration, 321.0; 296.0 and 283.9 mg/100g of amino acids (cystine + cysteine) and 7914.9; 7885.1 and 8323.7 µmol Trolox/100 g BS of antioxidant capacity, respectively for each variety.

**Keywords:** Black garlic, selenium, amino acid, antioxidant capacity, optimization

## Introducción

El ajo (*Allium sativum* L.) es un condimento pungente ampliamente utilizado en cocina, y reconocido por su efecto biológico antioxidante y antibacterial. Sin embargo, su consumo está restringido debido a su característico flavor, existen algunos procesamiento tecnológicos capaces de reducir dicho flavor, uno de ellos es el de obtención del Ajo negro. (Yuan et al., 2017; Liu et al., 2022)

El ajo negro, es un producto elaborado tradicionalmente en los países asiáticos y que en los últimos años se ha introducido en países de occidente, como España, Alemania, Italia, EEUU, Canada, Argentina, entre otros. El ajo negro es un producto clave por dos motivos fundamentales: tiene mejor aroma y sabor que el ajo fresco y además tiene mayor capacidad antioxidante (Toledano, 2017), asimismo es el resultante del procesamiento del ajo fresco bajo condiciones controladas de temperatura y humedad por tiempo prolongado, sin incorporación de aditivos adicionales. De acuerdo a (Ríos-Ríos et al., 2019) la maduración controlada se da a temperaturas de aproximadamente 60 a 90 ° C, mientras que (Yuan et al., 2017) menciona tiempos de proceso de aproximadamente de 60 a 90 días para reducir el picor característico de los ajos, por otro lado (Toledano, 2017), señala temperaturas de proceso entre 40 y 90° C y tiempos de 10 a 40 días. Durante este procesamiento térmico, el ajo experimenta cambios químicos y fisicoquímicos en diferente intensidad, siendo principalmente los compuestos volátiles sulfurados, los aminoácidos libres, los polifenoles y los carbohidratos los de mayor variación (Ríos-Ríos et al., 2019).

Gracias a sus atributos nutraceuticos y culinarios, la producción del ajo negro se está extendiendo a nivel internacional. No obstante, debido al prolongando tiempo al que se somete el ajo bajo condiciones de temperatura y humedad constante, el uso de una cámara con un sistema convencional de calentamiento por resistencias eléctricas, lo convierte en un problema de índole económico por el elevado consumo energético. En el presente trabajo se empleó un sistema alternativo para el calentamiento de la cámara, basado en inducción electromagnética.

Con la finalidad de investigar a escala laboratorio el efecto de esta innovación, se planteó el estudio de optimización por el método de Superficie de Respuesta, para los parámetros (tiempo y temperatura) del proceso de maduración controlada y las variables de respuesta a optimizar serán Selenio, Aminoácidos y Capacidad antioxidante de tres variedades de ajo: Napuri, Barranquino y Chino.

## Material y métodos

### *Materia prima*

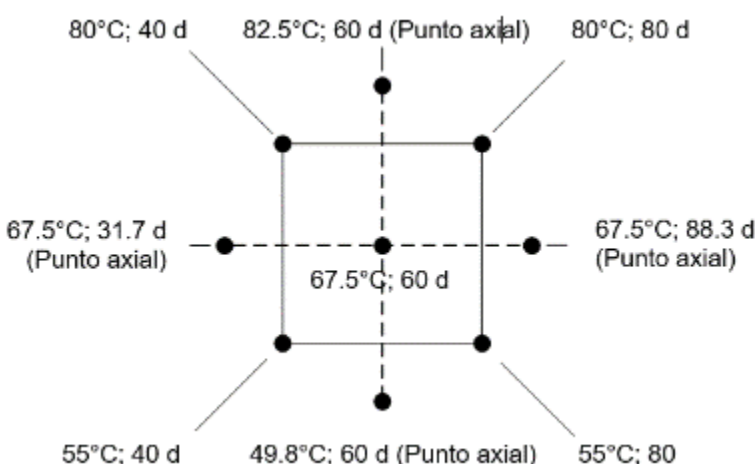
Ajo fresco (*Allium sativum*) de variedades Napuri, Barranquino y Chino, provenientes del departamento de Arequipa, Perú, con estadio de madurez fisiológica alcanzada, bulbos limpios y enteros, sin extraños olores, asimismo, con ausencia de enfermedades y plagas como nemátodos y podredumbre rosada, sin perforaciones o golpes. El procesamiento se desarrolló en las instalaciones de la empresa Artpack Perú S.A.C.

### *Configuración de la matriz experimental*

Se elaboró la matriz experimental, basándonos en los rangos de temperatura y tiempos sugeridos por (Toledano, 2017); (Yuan et al., 2017); (Ríos-Ríos et al., 2019) con los cuales se plantearon las corridas en las Cámaras Prototipo Múltiples de Maduración Controlada (CPMMC) (Diseñadas a medida para el estudio, Fabricación Perú). Con la finalidad de encontrar los parámetros óptimos del proceso (Temperatura y tiempo) y de los fitoquímicos en estudio (Selenio, aminoácidos y antioxidantes). Para ello, se utilizó el el Método de Superficie de Respuesta (MSR), empleando el Diseño Compuesto Central Rotacional (DCCR) dado que acuerdo a Gutiérrez y de la Vara (2008), citado por (Acosta et al., 2021), como no sé conoce la ubicación del óptimo entonces tiene sentido emplear diseños que proporcionen estimaciones precisas en todas las direcciones, tal como se muestra en la Figura 1.

**Figura 1**

*DCCR para el proceso de maduración controlada de ajo negro*



Se obtuvo 10 tratamientos experimentales a diferentes temperaturas y tiempos, siendo 4 puntos factoriales, 4 puntos axiales y 2 puntos centrales en el plano del diseño experimental (DCCR).

La Figura 1 representa una serie de combinaciones aleatorias de temperatura y tiempo experimentales, siendo el orden de corridas, tal como sigue a continuación para fines del proyecto:

**Tabla 1**

*Matriz codificada y decodificada de los factores del proceso de maduración*

StandardRun	FACTORES			
	Temperatura (°C)		Tiempo(Días)	
	Codificada	Decodificada	Codificada	Decodificada
<b>1</b>	-1.00	55.0	-1.00	40.0
<b>2</b>	-1.00	55.0	1.00	80.0
<b>3</b>	1.00	80.0	-1.00	40.0
<b>4</b>	1.00	80.0	1.00	80.0
<b>5</b>	-1.41	49.8	0.00	60.0
<b>6</b>	1.41	85.2	0.00	60.0
<b>7</b>	0.00	67.5	-1.41	31.7
<b>8</b>	0.00	67.5	1.41	88.3
<b>9 (C)</b>	0.00	67.5	0.00	60.0
<b>10 (C)</b>	0.00	67.5	0.00	60.0

*Nota:* Software Statistica 7

En la Tabla Estos 10 tratamientos, fueron ejecutados y distribuidos en 5 CPMMC, algunos en paralelo aprovechando determinadas temperaturas específicas.

#### *Configuración de las CPMMC*

Se configuró tal como sigue a continuación:

**Tabla 2***Configuración de parámetros por CPMMC*

CONFIGURACIÓN	CÁMARA PROTOTIPO MÚLTIPLE DE MADURACIÓN CONTROLADA				
	1	2	3	4	5
<b>Temperatura</b>	55 C°	67.5 C°	49.8 C°	85 C°	80 C°
<b>Humedad</b>	75% HR	75% HR	75% HR	75% HR	75% HR
<b>Fecha de ingreso</b>	25-May	25-May	25-May	25-May	25-May
<b>Hora</b>	2:30 p.m.	2:30 p.m.	2:30 p.m.	7:00 p.m.	3:00 p.m.

*Nota:* Por Artpack Perú S.A.C.*Preparación y procesamiento de las muestras*

Los ajos de las tres variedades fueron recepcionadas en excelente estado fisiológico y sanitario, los cuales se acondicionaron con el fin de realizar una caracterización proximal, selenio, aminoácidos y capacidad antioxidante. Se clasificó según su variedad. Una vez clasificadas por variedades, se cortó 2 cm. el tallo con un cuchillo de acero inoxidable, luego se acondicionó los bulbos de ajos en bandejas de acero inoxidable y se ingresaron a las CPMMC, en donde inicialmente fueron desinfectados con Hipoclorito de Sodio (NaClO) en spray a una dosis de 17 mL/Kg. y posterior influjo de luz Ultravioleta Tipo C (UVC). Una vez desinfectadas, se inició con el proceso de maduración controlada evaluando temperaturas y tiempos de exposición en un rango de 49.8 a 85.2°C y 31.7 a 88.3 días respectivamente, con Humedad Relativa a 75% constante e influjo de UVC temporizado una vez por día. Transcurrido el tiempo de maduración controlada evaluada, se extrajeron las muestras de la CPMMC y se dejaron en un cámara de reposo a 17°C por 5 días. Posterior a ello, se acondicionaron las muestras de ajos de las tres variedades para el respectivo control de calidad y análisis de selenio, aminoácidos y capacidad antioxidante. Los análisis se realizaron en los laboratorios de Certificaciones Alimentarias, Hidrobiológicas y Medioambientales S.A.C. - CAHM S.A.C.

*Determinación de composición proximal*

El análisis de proteínas se realizó empleando el método descrito en AOAC 984.13.2019, contenido de Grasas mediante el método AOAC 945.38.2016, el contenido de Carbohidratos se realizó por diferencia según las recomendaciones de la FAO y la OMS (1982), a partir de los resultados obtenidos en las determinaciones de grasa (G), cenizas (C), proteína (P), humedad (H) y fibra dietética (FD) de forma que: Hidratos de carbono (%) =  $100 - (G + C + PB + H + FD)$ ; Humedad, método Karl Fischer; - Energía total, por cálculo.

*Determinación de concentración de selenio, aminoácido y capacidad antioxidante*

La concentración de Selenio (ug/g) se determinó por el método espectrofotométrico, la concentración de Aminoácidos (mg/100g), método de cuantificación por cromatografía líquida (HPLC) y la determinación de capacidad antioxidante ( $\mu\text{mol Trolox}/100\text{g}$ ), por el método ABTS, para determinación de capacidad antioxidante de fracciones hidrofílicas y lipofílicas.

*Análisis estadístico*

Se utilizó el Software Statistica 7 y se aplicó el Método de Superficie de Respuesta (MSR), con un Diseño Compuesto Central Rotacional (DCCR) y Función de Deseabilidad (FD) para la optimización.

**Resultados***Caracterización de la materia prima*

La Tabla 3, muestra la composición proximal y de fitoquímicos de las variedades de ajo fresco trabajadas en el presente estudio.

**Tabla 3***Composición proximal de ajos frescos según variedad*

Parámetros	Unidades	Napuri	Variedad Barranquino	Chino
Humedad	%	63.61	63.45	61.10
Carbohidratos	%	28.54	28.45	30.39
Fibra	%	0.90	1.05	1.20
Azúcares totales	%	1.12	1.12	1.18
Proteínas	%	5.25	5.30	5.38
Grasa	%	0.4	0.42	0.43
Selenio	ug/g	4.43	4.28	3.57
Aminoácido**	mg/100g	43.26	43.06	43.98
Capacidad antioxidante	$\mu\text{mol Trolox}/100\text{g}$ (b.s.)	3546 $\pm$ 166	3572 $\pm$ 163	3694 $\pm$ 177

*Nota:* En Informe de ensayo N° IE 210614.06, IE 210614.05, IE 210614.04 CAHM S.A.C

\*\*Valores reportados a partir del contenido de Cistina + Cisteína

### Evaluación experimental de selenio, aminoácido y capacidad antioxidante

Los resultados de la evaluación experimental por tratamiento en las tres variedades de ajo fueron:

**Tabla 4**

*Evaluación experimental de selenio, aminoácidos y capacidad antioxidante en ajo negro Napuri, Barranquino y Chino*

Standard Run	Parámetros del proceso			Variables respuestas								
	T (°C)	t (Días)	H.R. (%)	Selenio (ug/100g)			Aminoácidos** (mg/100g)			Capacidad antioxidante (μmol Trolox/100g (b.s.))		
				Napuri	Barranq	Chino	Napuri	Barranq	Chino	Napuri	Barranq	Chino
1	55.0	40.0	75	8.06	7.57	6.25	141.46	137.79	138.54	3893	3898	4035
2	55.0	80.0	75	10.26	9.98	7.79	190.56	185.18	185.8	5454	5542	6744
3	80.0	40.0	75	10.77	10.17	8.01	196.83	192.48	185.16	6050	6026	6260
4	80.0	80.0	75	11.03	10.51	8.31	307.69	300.24	286.64	7605	7643	8036
5	49.8	60.0	75	9.19	8.73	7.05	167.42	164.07	181.44	4361	4406	4534
6	85.2	60.0	75	11.02	10.47	8.29	284.25	279.64	268.42	7581	7666	8043
7	67.5	31.7	75	10.06	9.73	7.63	141.46	165.78	165.36	5307	5001	5307
8	67.5	88.3	75	11	10.46	8.28	257.96	253.52	252.01	7371	7500	7831
9 (C)	67.5	60.0	75	10.64	10.23	8.03	225.78	222.82	221.61	5960	6487	6630
10 (C)	67.5	60.0	75	10.66	10.25	8.05	225.33	222.84	221.59	5945	6488	6632

*Nota:* En Informe de Ensayo N° IE210614.04; N° IE210614.05; N° IE210614.06 CAHM S.A.C.

\*\*Valores reportados a partir del contenido de Cistina + Cisteína

### Análisis de selenio

A partir de los datos obtenidos mostrados en la Tabla 4, se probaron secuencialmente cuatro (04) diferentes modelos matemáticos de optimización para el planeamiento del compuesto central, con el que se obtuvieron los valores del Coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>), los cuales, permitieron elegir el modelo adecuado para predecir o modelar la concentración Selenio de cada variedad.

Se conoció (Tabla 5) que el modelo que mejor correlaciona los datos

experimentales y predice la concentración Selenio ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) en las tres variedades, es el modelo de “Términos lineales y cuadráticos de los efectos principales y las interacciones de segundo orden”, dado que fue el modelo cuyos Coeficientes de determinación ( $R^2$ ) fueron los más elevados y también se aproxima más a la unidad, enunciadas mediante ecuaciones matemáticas (Ec. 1; 2 y 3), las que permitieron modelar e interpretar los resultados mediante gráficos de superficies de respuesta y contorno (Figura 02).

**Tabla 5**

*Análisis de coeficientes de determinación de modelos matemáticos para la concentración de selenio*

Coeficientes de determinación	Modelo matemático			
	Términos lineales de los efectos principales	Términos lineales y cuadráticos de los efectos principales	Términos lineales de los efectos principales y las interacciones de segundo orden	Términos lineales y cuadráticos de los efectos principales y las interacciones de segundo orden
<b>Napuri</b>				
<b><math>R^2</math></b>	0.76999	0.83532	0.88326	<b>0.94859</b>
<b><math>R^2</math> ajustado</b>	0.70427	0.70358	0.82489	<b>0.88433</b>
<b>Barranquino</b>				
<b><math>R^2</math></b>	0.70857	0.79338	0.83867	<b>0.92</b>
<b><math>R^2</math> ajustado</b>	0.62184	0.62809	0.758	<b>0.83389</b>
<b>Chino</b>				
<b><math>R^2</math></b>	0.77041	0.83859	0.86962	<b>0.93781</b>
<b><math>R^2</math> ajustado</b>	0.70481	0.70947	0.80443	<b>0.86006</b>

*Nota:* Software Statistica 7

Asimismo, las ecuaciones del modelo seleccionado por variedad fueron:

$$y_{Ajo\ Napuri} = -13.9193 + 0.4737 * T - 0.0022 * T^2 - 0.1941 * t - 0.0003 * t^2 - 0.0019 * T * t$$

$$y_{Ajo\ Barranquino} = -16.0502 + 0.5183 * T - 0.0025 * T^2 + 0.2068 * t - 0.0004 * t^2 - 0.0021 * T * t$$

$$y_{Ajo\ Chino} = -8.61493 + 0.32198 * T - 0.00154 * T^2 + 0.13033 * t - 0.00024 * t^2 - 0.00124 * T * t$$

Donde:

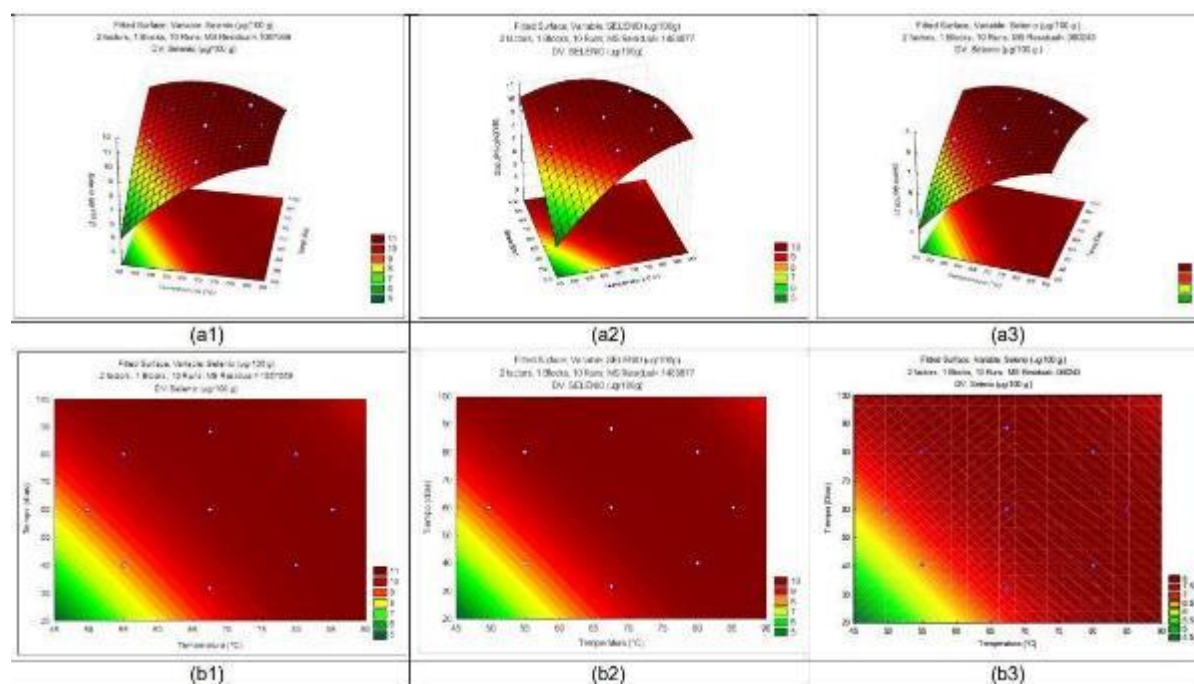
$y$  = Concentración de Selenio ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )

$T$  = Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

$t$  = Tiempo (Días)

**Figura 2**

*Gráficos de Superficie de respuesta (a1,a2,a3) y Curvas de contornos (b1,b2,b3); Contenido de Selenio vs Temperatura y Tiempo: (a1b1) Ajo negro variedad Napuri; (a2b2) Ajo negro variedad Barranquino y (a3b3) Ajo negro variedad Chino*



En la Figura 2, se observó que las temperaturas y tiempos empleadas incrementan significativamente la concentración de Selenio de 8.06 a 11.03, de 7.57 a 10.51 y de 6.25a 8.31  $\mu\text{g}/100\text{g}$  en ajos negros de variedades Napuri, Barranquino y Chino, respectivamente, siendo los tratamientos 4 y 6 (Tabla 4), los que presentaron las más altas concentraciones de Selenio en las tres variedades, los cuales se obtuvieron a condiciones de temperatura de 80 y  $85.2^{\circ}\text{C}$  y tiempos de 80 y 60 días respectivamente, concordando así con la gráfica de superficie de respuesta y contornos, en donde la región roja representa diversas combinaciones de temperaturas y tiempos para una máxima concentración de selenio.

### *Análisis de Aminoácidos*

A partir de los datos obtenidos mostrados en la Tabla 4, se probaron secuencialmente cuatro (04) diferentes modelos matemáticos de optimización para el planeamiento del compuesto central, con el que se obtuvieron los valores del Coeficiente de determinación ( $R^2$ ), los cuales, permitieron elegir el modelo adecuado para predecir o modelar el contenido de aminoácido de cada variedad.

De la Tabla 6 se conoció que el modelo que mejor correlaciona los datos experimentales y predice la concentración de aminoácidos (mg/100g) en las tres variedades, es el modelo de “Términos lineales y cuadráticos de los efectos principales y las interacciones de segundo orden”, dado que fue el modelo cuyos Coeficientes de determinación ( $R^2$ ) fueron los más elevados y también se aproxima más a la unidad, enunciadas mediante ecuaciones matemáticas (Ec. 4; 5 y 6), las que permitieron modelar e interpretar los resultados mediante gráficos de superficies de respuesta y contorno (Figura 3).

**Tabla 6**

*Análisis de coeficientes de determinación de modelos matemáticos para el contenido de aminoácidos de ajo negro variedades Napurí, Barranquino y Chino*

Coeficientes de determinación	Modelo matemático			
	Términos lineales de los efectos principales	Términos lineales y cuadráticos de los efectos principales	Términos lineales de los efectos principales y las interacciones de segundo orden	Términos lineales y cuadráticos de los efectos principales y las interacciones de segundo orden
<b>Napurí</b>				
$R^2$	0.93181	0.96638	0.96419	<b>0.99876</b>
$R^2$ ajustado	0.91233	0.93948	0.94629	<b>0.9972</b>
<b>Barranquino</b>				
$R^2$	0.93152	0.94801	0.96745	<b>0.98394</b>
$R^2$ ajustado	0.91195	0.90641	0.95117	<b>0.96386</b>
<b>Chino</b>				
$R^2$	0.89762	0.92512	0.93359	<b>0.96109</b>
$R^2$ ajustado	0.86837	0.86521	0.90038	<b>0.91244</b>

Las ecuaciones del modelo matemático seleccionado por variedad fueron:

$$y_{Ajo\ Napuri} = -20.5950 + 0.3321 * T - 0.0049 * T^2 + 2.0053 * t - 0.0345 * t^2 - 0.0618 * T * t$$

$$y_{Ajo\ Barranquino} = -47.7956 + 2.6673 * T - 0.0219 * T^2 + 0.5288 * t - 0.0238 * t^2 - 0.0604 * T * t$$

$$y_{Ajo\ Chino} = -21.1323 + 1.8278 * T - 0.0176 * T^2 + 1.2980 * t - 0.0272 * t^2 + 0.0542 * T * t$$

Donde:

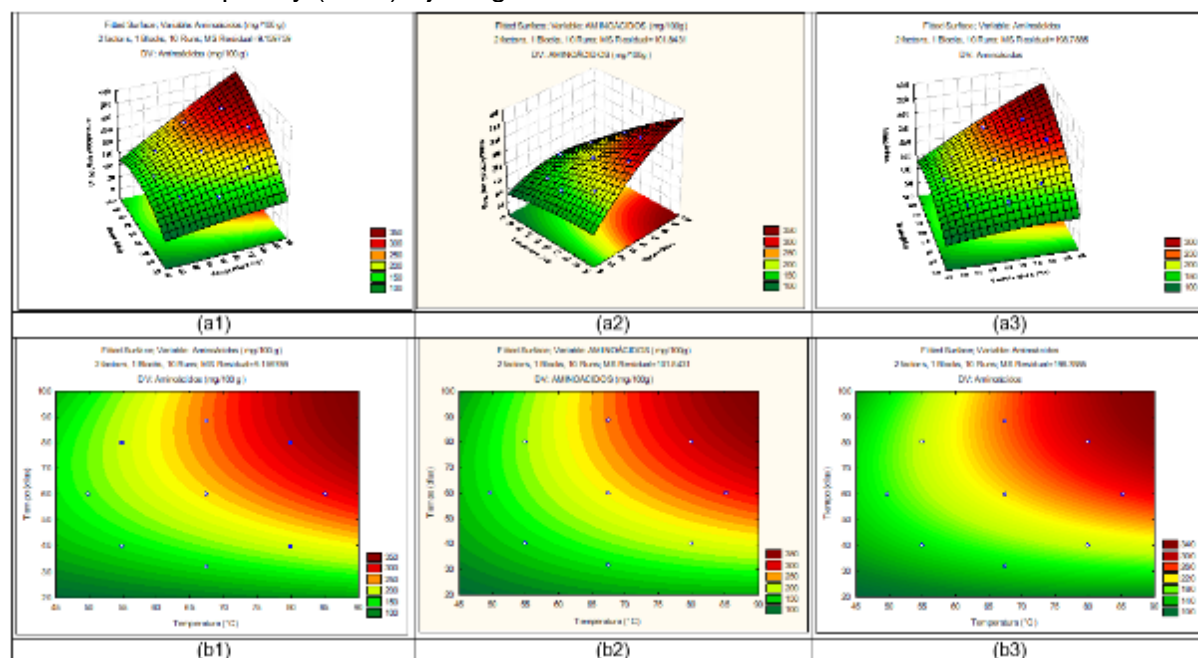
$y$  = Concentración de Aminoácidos (mg/100g)

$T$  = Temperatura (°C)

$t$  = Tiempo (Días)

**Figura 3**

Gráficos de Superficie de respuesta (a1, a2, a3) y Curvas de contornos (b1,b2,b3); Contenido de Aminoácidos vs Temperatura y Tiempo: (a1b1) Ajo negro variedad Napuri; (a2b2) Ajo negro variedad Barranquino y (a3b3) Ajo negro variedad Chino



En la Figura 3, se observa que las temperaturas y tiempos empleadas incrementan significativamente la concentración de Aminoácidos de 141.46 a 307.69, de 137.79 a 300.24 y de 138.54 a 286.64 mg/100g en ajos negros de variedades Napuri, Barranquinoy Chino, respectivamente, siendo los tratamientos 4 y 6 (Tabla 4), los que <https://doi.org/10.54353/ritp.v3i2.e005>

presentaron las más altas concentraciones de Aminoácidos en las tres variedades, los cuales se obtuvieron a condiciones de temperatura de 80 y 85.2°C y tiempos de 80 y 60 días respectivamente, concordando así con la gráfica de superficie de respuesta y contornos, en donde la región roja representa diversas combinaciones de temperaturas y tiempos para una máxima concentración de Aminoácidos.

### *Análisis de Capacidad Antioxidante*

A partir de los datos obtenidos mostrados en la Tabla 4, se probaron secuencialmente cuatro (04) diferentes modelos matemáticos de optimización para el planeamiento del compuesto central, con el que se obtuvieron los valores del Coeficiente de determinación ( $R^2$ ), los cuales, permitieron elegir el modelo adecuado para predecir o modelar la Capacidad Antioxidante de cada variedad.

De la Tabla 7 se conoció que el modelo que mejor correlaciona los datos experimentales y predice la Capacidad Antioxidante (mg/100g) en las tres variedades, es el modelo de “Términos lineales y cuadráticos de los efectos principales y las interacciones de segundo orden”, dado que fue el modelo cuyos Coeficientes de determinación ( $R^2$ ) fueron los más elevados y enunciadas mediante ecuaciones matemáticas (Ec. 7; 8 y 9), las que permitieron modelar e interpretar los resultados mediante gráficos de superficies de respuesta y contorno (Figura 4).

**Tabla 7**

*Análisis de coeficientes de determinación de modelos matemáticos para la capacidad antioxidante de ajo negro variedades Napurí, Barranquino y Chino*

Coeficientes de determinación	Modelo matemático			
	Términos lineales de los efectos principales	Términos lineales y cuadráticos de los efectos principales	Términos lineales de los efectos principales y las interacciones de segundo orden	Términos lineales y cuadráticos de los efectos principales y las interacciones de segundo orden
<b>Napurí</b>				
$R^2$	0.96783	0.977	0.96783	<b>0.977</b>
$R^2$ ajustado	0.95863	0.9586	0.95174	<b>0.94825</b>
<b>Barranquino</b>				
$R^2$	0.95187	0.98184	0.95188	<b>0.98185</b>
$R^2$ ajustado	0.93812	0.96731	0.92782	<b>0.95917</b>
<b>Chino</b>				
$R^2$	0.9532	0.96467	0.96533	<b>0.9768</b>
$R^2$ ajustado	0.93983	0.93641	0.948	<b>0.9478</b>

*Nota:* Software Statistica 7

Las ecuaciones del modelo matemático seleccionado por variedad fueron:

$$y_{Ajo\ Napuri} = -4139.40 + 167.67 * T - 0.58 * T^2 + 10.40 * t + 0.23 * t^2 - 0.01 * T * t$$

$$y_{Ajo\ Barranquino} = -13241.2 + 2363.2 * T - 2.0 * T^2 + 107.2 * t - 0.5 * t^2 - 0.00 * T * t$$

$$y_{Ajo\ Chino} = -12669.2 + 322.7 * T - 1.3 * T^2 + 134.6 * t - 0.2 * t^2 - 0.9 * T * t$$

Donde:

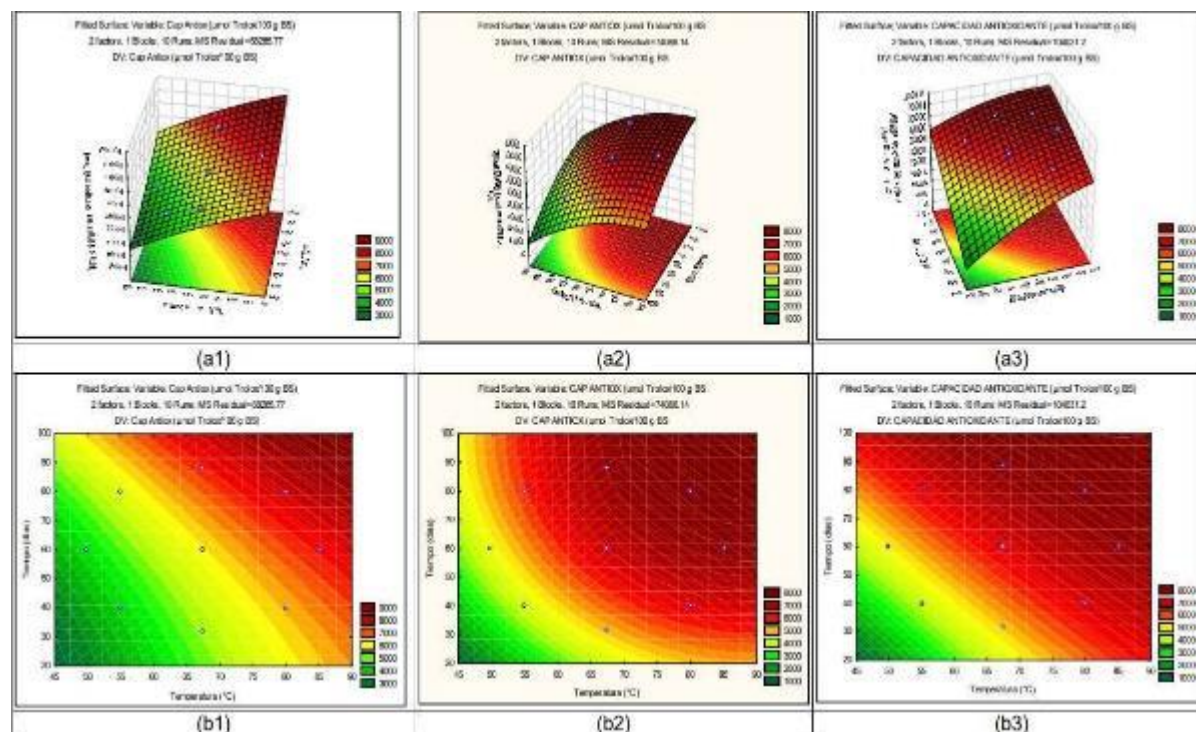
$y$  = Capacidad antioxidante ( $\mu\text{mol Trolox}/100\text{ g BS}$ )

$T$  = Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

$t$  = Tiempo (Días)

#### Figura 4

Gráficos de Superficie de respuesta (a1,a2,a3) y Curvas de contornos (b1,b2,b3); Contenido de Capacidad antioxidante vs Temperatura y Tiempo: (a1b1) Ajo negro variedad Napuri; (a2b2) Ajo negro variedad Barranquino y (a3b3) Ajo negro variedad Chino



En la Figura 4 se observa que las temperaturas y tiempos empleadas incrementan significativamente la capacidad antioxidante de 3893 a 7605, de 3898 a 7666 y de 4035 a 8043  $\mu\text{mol Trolox}/100\text{ g BS}$  en ajos negros de variedades Napuri, Barranquino y Chino,

respectivamente, siendo los tratamientos 4 y 6 (Tabla 4) los que presentaron los más altos valores de Capacidad Antioxidante en las tres variedades, los cuales se obtuvieron a condiciones de temperatura de 80 y 85.2°C y tiempos de 80 y 60 días respectivamente.

### Optimización

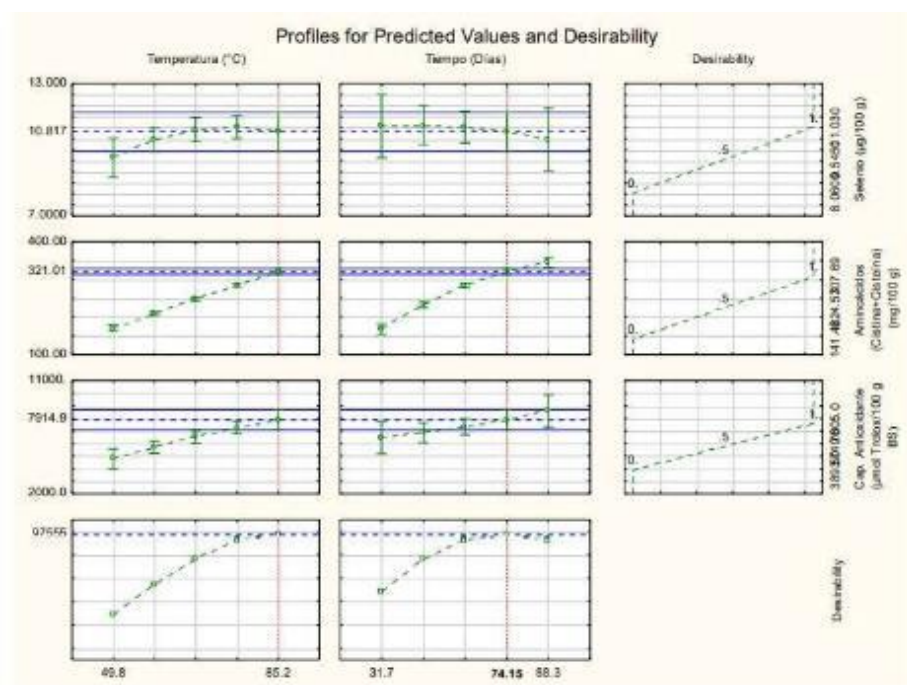
Dado que ya se cuenta útiles aproximaciones de la superficie de respuesta mostrados en las gráficas anteriores, se procedió a determinar las condiciones óptimas de operación (Temperatura y Tiempo) del proceso, que permitieron obtener valores óptimos de Selenio, Aminoácidos y Capacidad Antioxidante para cada una de las variedades de ajos analizados, mediante una optimización univariada de las múltiples respuestas utilizando la técnica de función de deseabilidad (Desirability), a fin de maximizar la “deseabilidad global” para lograr un punto óptimo de intersección.

### Ajo Negro de variedad Napurí

En la siguiente figura, se visualiza la intersección de los parámetros de proceso optimizados con la máxima concentración posible (deseable) de Selenio, Aminoácidos y Capacidad antioxidante para la variedad Napurí.

**Figura 5**

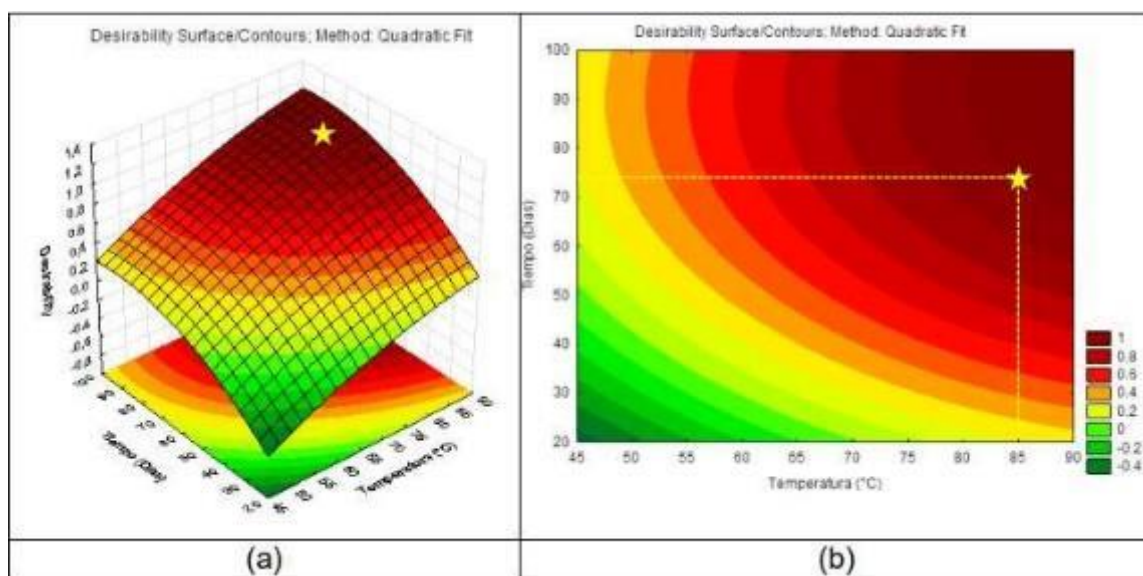
*Perfil de Selenio, Aminoácidos y Capacidad antioxidante deseable del ajo negro de Variedad Napurí*



De acuerdo a la figura anterior, la Deseabilidad global alcanzó un valor de 0.97, lo cual de acuerdo con Ribardo y Allen (2003) en términos de calidad del producto en base a las propiedades exponenciales de la deseabilidad (Apéndice 1), se considera como un producto “Aceptable y excelente, calidad o desempeño inusual, mejor que lo disponible comercialmente”, el cual es logrado aplicando temperaturas y tiempos optimizados de maduración controlada, a valores de 85.2°C y 74.2 días, con los cuales se podrían obtener 10.8 µg/100 g. de concentración de Selenio, 321.0 mg/100g de aminoácidos (cistina+cisteína), 7914.9 µmol Trolox/100 g BS de Capacidad antioxidante, es decir, aplicando estos parámetros optimizados, se puede obtener 2.4 veces más selenio, 7.4 veces más aminoácidos (cistina + cisteína) y 2.2 veces más capacidad antioxidante respecto al ajo crudo variedad Napuri.

**Figura 6**

*Gráficas de superficie de respuesta (a) y Gráficas de contorno (b) del valor deseable de selenio, Aminoácidos y capacidad antioxidante vs Temperatura y Tiempo de maduración controlada. Los puntos marcados con estrellas representan la intersección óptima deseada*

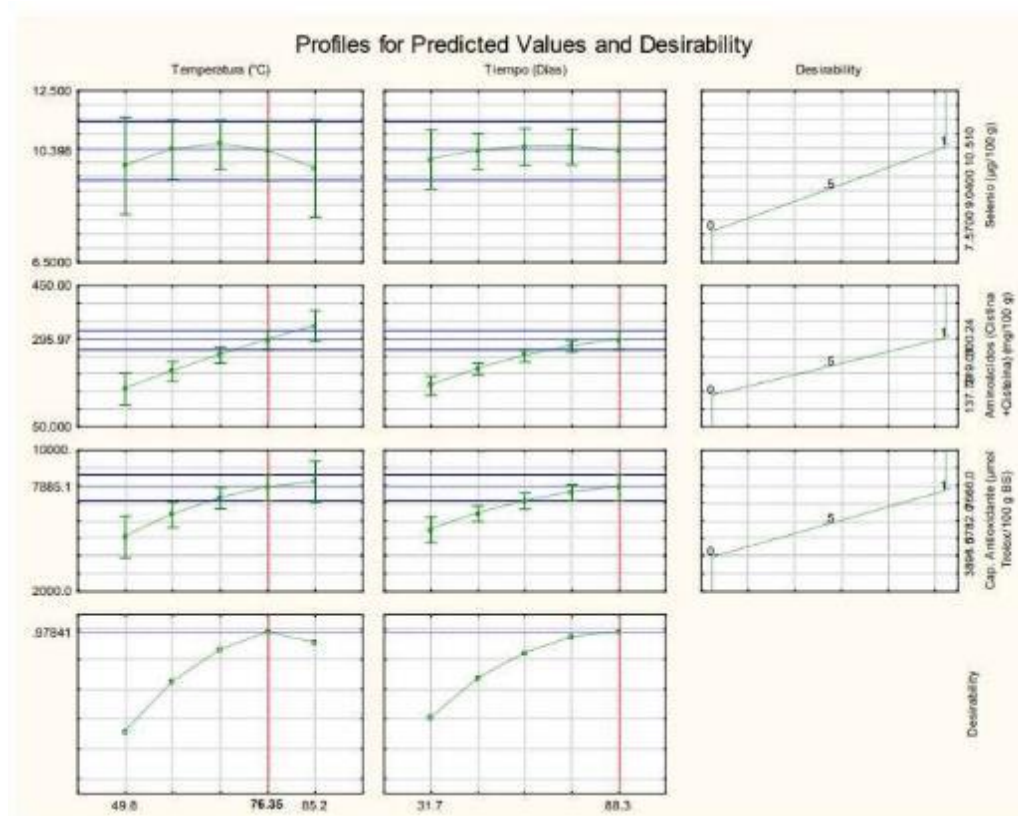


#### *Ajo Negro variedad Barranquino*

En la siguiente figura, se visualiza la intersección de los parámetros de proceso optimizados con la máxima concentración posible (deseable) de Selenio, Aminoácidos y Capacidad antioxidante para la variedad Barranquino.

**Figura 7**

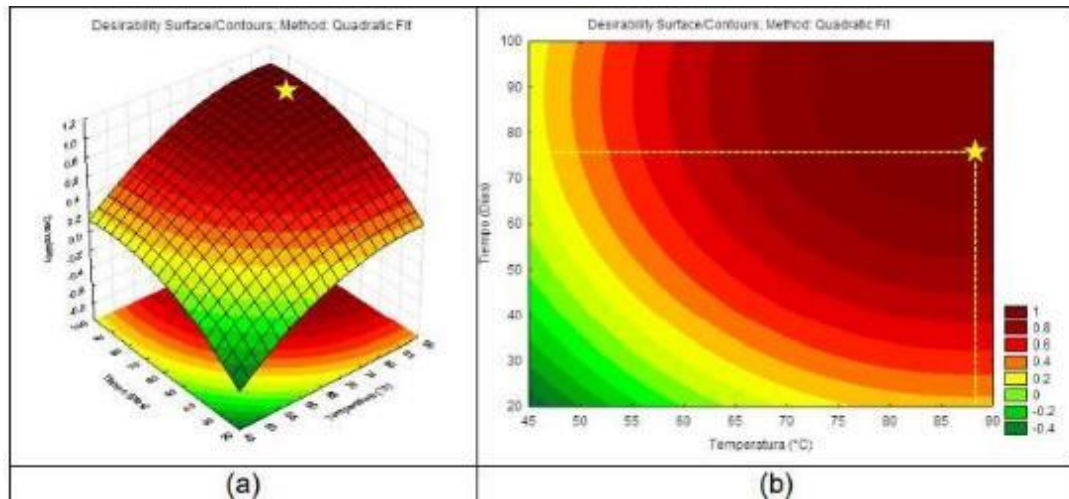
*Perfil de Selenio, Aminoácidos y Capacidad antioxidante deseable del ajo negro de Variedad Barranquino*



De acuerdo a la figura anterior, la Deseabilidad global alcanzó un valor de 0.98 lo cual de acuerdo con Ribardo y Allen (2003) en términos de calidad del producto en base a las propiedades exponenciales de la deseabilidad (Apéndice 1), se considera como un producto “Aceptable y excelente, calidad o desempeño inusual, mejor que lo disponible comercialmente”, el cual es logrado aplicando temperaturas y tiempos optimizados de maduración controlada, a valores de 76.3°C y 88.3 días, con los cuales se podrían obtener 10.4 µg/100 g. de concentración de Selenio, 296.0 mg/100g de aminoácidos (cistina+cisteína), 7885.1 µmol Trolox/100 g BS de Capacidad antioxidante, es decir, aplicando estos parámetros optimizados, se puede obtener 2.4 veces más selenio, 6.9 veces más aminoácidos (cistina + cisteína) y 2.2 veces más capacidad antioxidante respecto al ajo crudo variedad Barranquino.

**Figura 8**

Gráficas de superficie de respuesta (a) y Gráficas de contorno (b) del valor deseable de selenio, Aminoácidos y capacidad antioxidante vs Temperatura y Tiempo de maduración controlada. Los puntos marcados con estrellas representan la intersección óptima deseada

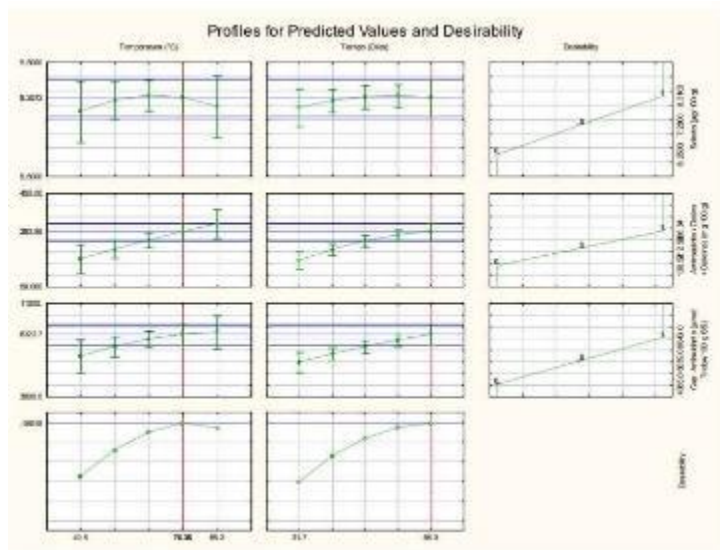


*Ajo Negro variedad Chino*

En la siguiente figura, se visualiza la intersección de los parámetros de proceso optimizados con la máxima concentración posible (deseable) de Selenio, Aminoácidos y capacidad antioxidante para la variedad Chino.

**Figura 9**

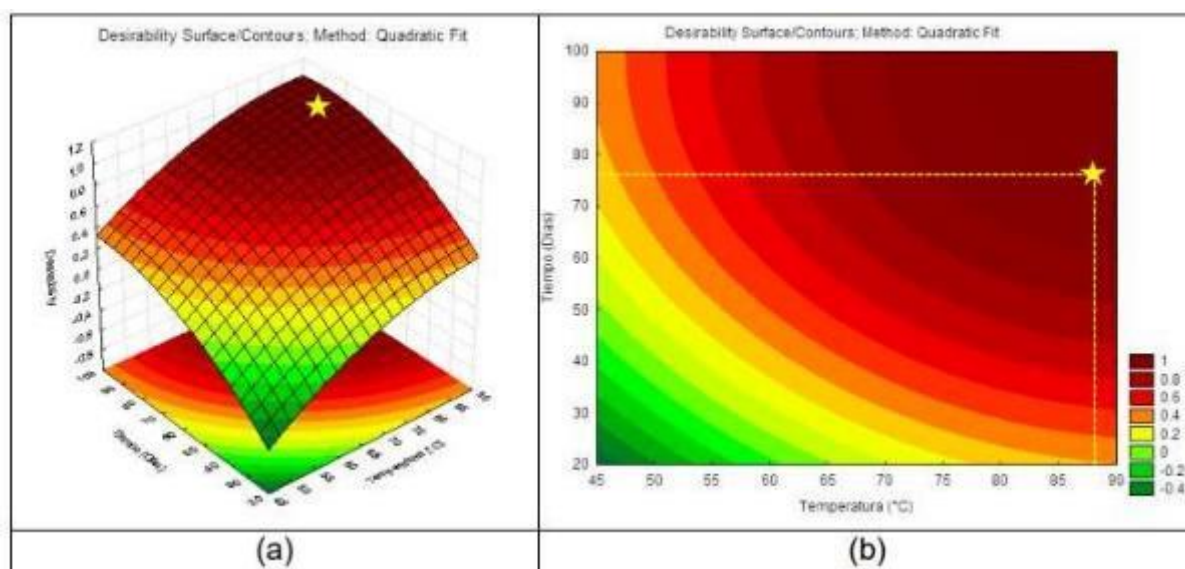
*Perfil de Selenio, Aminoácidos y Capacidad antioxidante deseable del ajo negro de variedad Chino*



De acuerdo a la figura anterior, la Deseabilidad global alcanzó un valor de 0.98, lo cual de acuerdo con Ribardo y Allen (2003) en términos de calidad del producto en base a las propiedades exponenciales de la deseabilidad (Apéndice 1), se considera como un producto “Aceptable y excelente, calidad o desempeño inusual, mejor que lo disponible comercialmente”, el cual es logrado aplicando temperaturas y tiempos optimizados de maduración controlada, a valores de 76.3°C y 88.3 días, con los cuales se podrían obtener 8.25 µg/100 g. de concentración de Selenio, 283.9 mg/100g de aminoácidos (cistina+cisteína), 8323.7 µmol Trolox/100 g BS de Capacidad antioxidante, es decir, aplicando estos parámetros optimizados, se puede obtener 2.3 veces más selenio, 6.5 veces más aminoácidos (cistina + cisteína) y 2.3 veces más capacidad antioxidante respecto al ajo crudo variedad Chino.

**Figura 10**

*Gráficas de superficie de respuesta (a) y Gráficas de contorno (b) del valor deseable de selenio, Aminoácidos y capacidad antioxidante vs Temperatura y Tiempo de maduración controlada. Los puntos marcados con estrellas representan la intersección óptima deseada*



## Discusión

Según (Ríos-Ríos et al., 2019) la composición proximal de ajos frescos es de aproximadamente 58.6% de Agua, 33% de Carbohidratos (fibra dietaria 2.1%, mono y disacáridos 1%), Proteínas 6.4% (aliinasa, entre otras, 1.2% de aminoácidos libres) y 0.5% de Lípidos. Entre tanto (Kimura et al., 2017) indica que esta es de 63% agua, 28% Carbohidratos (fructanos), 2.3% de compuestos organosulfurados, 2% de Proteínas (Aliinasa), 1.2% de Aminoácidos(arginina) y 1.5% de Fibra. La Tabla 3, muestra la composición proximal de las variedades de ajo fresco trabajadas en el presente estudio,

las que se encuentran dentro de lo citado por ambos autores.

Kim et al. (2013) argumenta que las propiedades funcionales atribuidas a los ajos dependen del contenido de compuestos bioactivos, especialmente los organosulfurados, los cuales son responsables de la pungencia, (Kimura et al., 2017) señala que uno de las ventajas del procesamiento de ajos negros es la reducción de la alicina (principal responsable de la pungencia en los ajos) que es transformada en componentes bioactivos de capacidad antioxidante tales como los flavonoides, polifenoles, entre otros productos de principalmente resultanes de la reacción de maillard que se dan durante el procesamiento. Los incrementos flavonoides y polifenoles alcanzados con losajos negros van del 4 a 5 veces respecto al contenido en fresco. Mientras que (Toledano-Medina et al., 2016) reporta incrementos de la capacidad antioxidante de 9.5 y 6.5 veces en cabezas enteras y dientes de ajo respectivamente. De acuerdo a nuestros resultados mostrados en la Tabla 4, el máximo incremento experimental fue a condiciones de 60 días, 85° C en la variedad Chino, en la que se logró 1.18 veces más o 118% más, en la variedad Barranquino de 1.15 veces más o 115% más de capacidad antioxidante y 80 días, 80° C en el Napurí donde se logró 1.14 veces más o 114 % más de capacidad antioxidante. Por otro lado, en el punto óptimo de cada una de las variedades se pueden conseguir nivel de capacidad antioxidante de 125.3, 120.7 y 132 % más para el Chino, Barranquino y Napurí respectivamente. Lo que nos esta mostrando una diferencia sustancial entre las referencias y lo obtenido, esto podría deberse a la humedad relativa, (Kimura et al., 2017) recomienda que humedades altas que sea entre 80-90%. En el presente estudio se ha trabajado con una humedad del 75%, las reacciones requieren de un medio acuoso para darse, en especial procesos dehidrólisis inherentes a las reacciones de Maillard, por lo que es posible que muchos potenciales componentes antioxidantes se hayan quedado en estadios intermedios.

Ríos-Ríos et al. (2019) menciona que el contenido de proteína en el ajo en base seca es alto entre 14 -19 %, además nos señala que los aminoácidos azufrados incrementan durante el procesamiento de ajos negros. Lo cual coincide con los resultados obtenidos experimentalmente, la proteína en los ajos frescos es aproximadamente 14-15 % en base seca. Así mismo, fueron los aminoácidos azufrados los de mayor incremento, destacándose la CISTEÍNA-CISTINA con valores de incremento en base húmeda a 80 °C y 80 días de 6.1, 6 y 5.5 para el Napurí, Barranquino y Chino respectivamente. En los puntos óptimos encontrados para cada una de las variedades de ajos Napurí (85.2° C y 74.2 días), Barranquino (76.3 °C y 88.3 días) y Chino (76.3°C y 88.3 días) se podrían obtener respectivamente 7.4, 6.9 y 6.5 veces más Cisteína-Cistina en base húmeda. No obstante, (Kimura et al., 2017) según lo citado muestra que el contenido de Cisteína en el proceso se reduce en 0.58 veces, esta referencia parece ser un dato aislado, pues de acuerdo a los mecanismos de

degradación de los compuestos organosulfurados descritos por (Ríos-Ríos et al., 2019) la alliina, principal compuesto organosulfurado de los ajos, a temperaturas superiores a 60 ° C sufre una degradación térmica a compuestos derivados de cisteína, lo que sustentaría su incremento.

En los puntos óptimos encontrados para cada una de las variedades de ajos Napurí (85.2° C y 74.2 días), Barranquino (76.3 °C y 88.3 días) y Chino (76.3°C y 88.3 días) se podrían obtener 2.4, 2.4, 2.3 veces más selenio respectivamente todo ello analizado en base húmeda. No obstante, en un análisis de los resultados en base seca el contenido de selenio es casi constante. Los diversos autores tales como (Ríos-Ríos et al., 2019), (Kim et al., 2013), (Kimura et al., 2017), (Toledano et al., 2016) y (Yuan et al., 2017) afirman que el proceso de conversión del ajo fresco a ajo negro se basa principalmente en una reacción de Maillard y son todos los componentes reactantes y resultantes de dicha reacción los que varían en el proceso, el selenio no es un sustrato ni catalizador conocido por ello si bien hemos logrado incrementar su contenido en base a la reducción de agua no es un indicador de proceso que se debiera tomar en consideración en el estudio de escalamiento.

## Conclusiones

Se obtuvo puntos óptimos con más de 50 a 60 µg Selenio /kg

- El **selenio** en base húmeda logró concentraciones de 110.3, 105.1 y 83.1 µg/kg de para las variedades de Napurí, Barranquino y Chino respectivamente. En todos los casos en el tratamiento de 80°C por 80 días y HR: 75%. Y en los puntos óptimos se tienen contenidos de selenio de 82.5 µg/kg en el chino (76.3°C y 88.3 días), 104 µg/kg en el Barranquino (76.3° C y 88.3 días) y 108 µg/kg en el Napurí (85.2 °C y 74.2 días).

Se obtuvo puntos óptimos con más 2.5 veces más Aminoácidos que el ajo crudo

- Los **aminoácidos (CISTEÍNA-CISTINA)** lograron incrementos en base húmeda de 6.1, 6 y 5.5 veces equivalentes para el Napurí, Barranquino y Chino, para el tratamiento de 80 °C y 80 días. Y en los puntos óptimos obtenidos el incremento fue de 6.5 veces en el chino (76.3°C y 88.3 días), 6.9 veces en el Barranquino (76.3 °C y 88.3 días) y 7.4 veces en el Napurí (85.2 °C y 74.2 días).

Se obtuvo en los puntos óptimos 2 veces más antioxidantes que el ajo crudo

- La **capacidad antioxidante expresada** en base seca en µmol trolox/100 g logró el máximo incremento experimental a condiciones de 60 días, 85° C en la variedad Chino, en la que se logró 1.18 veces más, en la variedad Barranquino de 1.15 veces más y a condiciones 80 días, 80° C en el Napurí donde se logró 1.14 veces más.

Mientras que en los puntos óptimos reportados el incremento fue de 2.3 veces en el Chino (76.3°C y 88.3 días), 2.2 en el Barranquino (76.3° C y 88.3 días) y 2.2 en el Napurí (85.2°C y 74.2 días).

### **Agradecimientos e información de financiamiento**

Esta investigación fue cofinanciada por el Programa Nacional de desarrollo tecnológico e Innovación- PROINNÓVATE (CÓDIGO DE PROYECTO: PIEC1-3-P-239-044-18/ CONTRATO:136-INNOVATEPERU-PIEC1-2019).

Se agradece a las siguientes instituciones: Artpack Perú S.A.C; Centro de Innovación Productiva y Transferencia Tecnológica Agroindustrial Ica (CITEagroindustrial Ica), Instituto Tecnológico de la Producción (ITP), Ica, Perú; Certificaciones Alimentarias, Hidrobiológicas y Medioambientales S.A.C (laboratorios CAHM), Wayka Green SAC y a Cstrategic E.I.R.L (SICREA).

### **Contribución de autoría**

Bran Figueroa Inga, concepción de la idea, planteamiento, ejecución y monitoreo del estudio, además de la revisión del artículo. Juan Meneses Peralta: Diseño del estudio de optimización, procesamiento estadístico de los datos, análisis de la data y redacción de artículo. Cynthia Sánchez Huapaya, ejecución del estudio, apoyo en procesamiento de datos, interpretación de resultados y redacción de artículo.

### **Conflictos de interés**

No existe ningún conflicto de interés también se deberá de indicar.

### **Referencias bibliográficas**

- Acosta Solares, Amanda, Pérez Navarro, Omar, Albernas Carvajal, Yaillet, & Cortés Falcón, Mariano F.. (2021). Potencialidades de la metodología de superficie respuesta en la optimización experimental en la industria química y alimentaria. *Centro Azúcar*, 48(4), 123-138. <https://bit.ly/3IYyi3u>
- Kim, J., Kang, O. y Gweon, O. (2013) Comparison of phenolic acids and flavonoids in black garlic at different thermal processing steps. *Journal of functional foods*, 5, 80-86.

- Kimura,S., Tung, Y., Pan, M., Su, N., Lai, Y. y Cheng,K. (2017) Black garlic: A critical review of its production, bioactivity, and application. *Journal of food and drug analysis*, 25, 62-70.
- Malaphong, C., Tangwanitchakul, A., Boriboon, S., and Tangtreamjitmun, N. (2022) A simple and rapid HPLC method for determination of S-allyl-L-cystein and its use in quality control of black garlic samples. *Food science and technology* ,160. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113290>
- Liu, C., Lu, L., Yang, C., Niu, C., Wang, J., Zheng, F. and Li, Q. (2022) Effects of thermal treatment on alliin and its related sulfides during black garlic processing. *Food science and technology*, 159, 113158. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113158>
- Ribardo, C. y Allen, T.(2003). An alternative desirability function for achieving 'six sigma' quality. *Quality and Reliability Engineering International*, 19, 227-240. <https://doi.org/10.1002/qre.523>
- Ríos-Ríos, K., Montilla, A. Olano, A. y Villamiel, M. (2019) Physicochemical changes and sensorial properties during black garlic elaboration: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 88, 459-467. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.04.016>
- Toledano, M. (2017). *Optimización del proceso de elaboración y caracterización fisiológica y físico-química del ajo negro*. [Tesis de Doctor, Universidad de Córdoba]. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.04.016>
- Toledano, M., Pérez-Aparicio, J., Moreno-Rojas, R. y Merinas-Amo, T. (2016). Evolution of some physicochemical and antioxidant properties of black garlic whole bulbs and peeled cloves. *Food chemistry*, 199, 135-139. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.128>
- Yuan, H., Sun, L., Chen, M. y Wang, J. (2017). An analysis of changes on intermediate products during the thermal processing of black garlic. *Food Chemistry*, 239, 56-61. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.079>

## Apéndice

### Apéndice 1

Tabla de escala de deseabilidad en base al rendimiento del proceso adoptada de Ribardo y Allen (2013)

Valores	Escala	Calidad del Producto
1.00	Excelente	Lo esencial en satisfacción o calidad. La mejora más allá de este punto no tendrían ningún valor apreciable.
0.80-1.00	Muy bueno	Aceptable y excelente, calidad o desempeño inusual, es mejor que lo disponible comercialmente.
0.63-0.80	Bueno	Aceptable y bueno, representa una mejora sobre la mejor calidad comercial.
0.37-0.63	Satisfactorio	Aceptable pero pobre. La calidad es aceptable para los límites de especificación, pero se desea que mejore.
0.20-0.37	Malo	Inaceptable. Los materiales con esta calidad conducirían a la falla del proceso.
0.00-0.20	Muy malo	Completamente inaceptable.

*Fuente:* Ribardo, C. y Allen, T.(2003). "An Alternative Desirability Function for Achieving 'Six Sigma' Quality". *Quality and Reliability Engineering International*. 19, pp 227-240.