

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

"ANALISIS CUANTITATIVO DE CUMARINA EN CANELA
EN POLVO REGISTRADA Y COMERCIALIZADA



Informe Final de Tesis
Presentado por
Rocio Sylvia Arceaga Consuegra
Para optar al Título de
Química Farmacéutica

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

Guatemala, Febrero de 1,996.

2023

**JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA**

DECANO: Lic. Jorge Rodolfo Pérez Folgar

SECRETARIA: Licda. Eleonora Gaitán Izaguirre

VOCAL I: Lic. Miguel Angel Herrera Gálvez

VOCAL II: Lic. Gerardo Leonel Arrollo Catalan

VOCAL III: Lic. Miguel Orlando Garza Sagastume

VOCAL IV: Br. Ana María Rodas Cardona

VOCAL V: Br. Hayro Oswaldo García García

DEDICO ESTA TESIS

A la Universidad de San Carlos de Guatemala

Al Laboratorio Unificado de Control de Alimentos y Medicamentos -LUCAM-

AGRADECIMIENTOS

Al personal de la Sección de Análisis Físico-químico de Alimentos del LUCAM, en especial a la Licenciada Azucena Lizama de Zúñiga.

Al Dr. Jorge Zúñiga por la ayuda prestada en la elaboración de esta tesis.

Al Lic. Jorge Matute por su asesoría en el análisis estadístico.

A la Gerencia de los Laboratorios LAMFER, por su comprensión y colaboración.

INDICE.

	Página No.
1. Resumen	1
2. Introducción	2
3. Antecedentes	4
4. Justificaciones	20
5. Objetivos	21
6. Hipótesis	22
7. Materiales y Métodos	23
8. Resultados	27
9. Discusión	30
10. Conclusiones	34
11. Recomendaciones	35
12. Referencias	36
13. Anexos	39

1. RESUMEN.

Las 4 especies vegetales que se denominan comunmente "canelas": **C. zeylanicum** (canela de Ceilán), **C. cassia** (canela de China), **C. burmanni** (canela de Batavia), y **C. loureii** (canela de Saigón), pertenecen al género **Cinnamomum**, de la familia **Lauraceae**.

La canela incluye en su composición química algunos compuestos entre los cuales se encuentra la cumarina en un contenido aproximado de 0.014% (6). La cumarina es un compuesto aromatizante cuyo uso está prohibido como aditivo alimentario. El presente trabajo servirá para establecer métodos analíticos y parámetros que permitan detectar adulteraciones de la canela en polvo con aromatizantes que contengan cumarina sintética, o con materias inertes.

El primer paso fué estimar los límites naturales por medio del análisis cuantitativo de cumarina en muestras de canela en raja, registradas y comercializadas en el país. Los resultados muestran que la canela en raja (en su totalidad es canela de Ceilán), contiene entre 0.0036 a 0.0118% de cumarina (esto es, menor que la referencia de la literatura). Esta concentración no resulta ser tóxica cuando la canela se utiliza en forma moderada como agente aromatizante y saborizante en los alimentos. El análisis de muestras de canela en polvo registradas en el país evidenció que dos de ellas exceden el límite superior estimado para la canela en raja. Las posibles razones del alto contenido de cumarina son:

- una más baja calidad de la canela molida, y
- un producto comercial impuro, alterado con materias inertes y esencias artificiales que contienen cumarina.

2. INTRODUCCION.

Las canelas pertenecen a la familia **Lauraceae**, y al género **Cinnamomum**, que cuenta por lo menos con 250 especies, de las cuales solo 4 son de interés para su uso como especias: **C. zeylanicum** (canela de Ceilán), **C. cassia** (canela de China), **C. Burmanni** (canela de Batavia), y **C. loureii** (canela de Saigón). (1,2,3,4)

En el mercado la canela se expende en dos formas: en raja, que es la corteza desecada y privada del súber externo y parénquima subyacente, y canela en polvo, que es la misma corteza descrita, molida finamente.

La corteza de la canela posee una compleja composición química que incluye aldehídos (principalmente cinamaldehído, que constituye un 60-75% del aceite esencial de la corteza), alcoholes (principalmente eugenol), monoterpenos, diterpenos, sesquiterpenos, taninos, azúcares, resina, goma, mucílago, cumarinas y materia colorante. (2,4,5)

El uso de la canela como especia no tiene restricciones oficiales. Desde el punto de vista del control sanitario de los alimentos, la cumarina reviste particular interés puesto que es un compuesto aromatizante cuyo uso está prohibido como aditivo alimentario debido a su toxicidad. A pesar de ello, la industria alimenticia la utiliza en algunas ocasiones para mejorar el aroma o enmascarar sabores en los productos terminados. Por ello es necesario determinar el contenido de cumarina en la canela. (23)

Una estimación de los límites naturales de cumarina en la canela en raja, además, puede constituir un parámetro para evaluar la calidad de la canela en polvo, en la que podrían encontrarse dos tipos de adulteración: cumarina fuera del límite superior (esto indicaría posible adulteración con cumarina), y cumarina fuera del límite inferior (posible adulteración con materias inertes).

La cumarina puede ser identificada por ensayos de Cromatografía en Capa Fina (CCF) debido a que posee la propiedad de fluorescer bajo la luz ultravioleta (UV) de onda corta (275 nm), cuando se ha expuesto a la aspersion de una solución alcalina. Así también

..puede cuantificarse cuando se haya en bajas proporciones (como en la corteza de la canela, alrededor de 0.014%), por medio de ensayos de Cromatografía Líquida de Alta Presión (CLAP) con detector de absorción UV, o mejor aún con detector de fluorescencia, que aumenta significativamente la sensibilidad del ensayo. (6)

3. ANTECEDENTES.

3.1. LA CANELA.

3.1.1. HISTORIA.

El dato más antiguo del uso de especias se remonta a la época entre 2,600 a 2,100 a.C.

Las canelas son las cortezas de diversos vegetales del género **Cinnamomum** y las más antiguas de las especias.

La canela fue llevada de Indonesia a Madagascar en canoas primitivas atravesando la llamada "ruta de la canela", a 2,000 años a.C. (10)

La canela fue cultivada en la India a partir del primer milenio a.C. En Grecia, Hipócrates la utilizaba como planta medicinal, y Teofrastus (Padre de la Botánica) la menciona en: "Sobre los Olores" y "Una Investigación sobre las Plantas", libros que sumados contienen todo lo conocido en ese tiempo acerca de las hierbas y especias. (10)

En la Biblia, la canela es mencionada frecuentemente, sobretodo en el Antiguo Testamento, por ejemplo en el Libro de Exodo 30:23-25, en donde se le menciona como ingrediente del aceite de la unción, y en Ezequiel 27:19. (10)

La canela fue importada de China y Ceilán a Egipto, en donde, entre otras especias, se usó para embalsamar. En otro tiempo, llegaba a Europa traída desde la India por los árabes y los fenicios, quienes mantuvieron un estricto monopolio, al hacer creer que eran importadores de la canela desde Africa, cuando en realidad procedía de China, India y Asia Suroriental.

Los árabes, especialmente después del período de las primeras cruzadas, los especieros europeos y apotecarios de la Edad Media prepararon sus bebidas aromáticas y otras preparaciones semi-farmacéuticas mezclando jarabes dulces de rosas y violetas con especias como gengibre, pimienta, nuez moscada, canela, azafrán, cardamomo y algunas hierbas.

Las especias jugaron un rol importante en la prosperidad comercial en todo el viejo continente desde la Edad Media hasta el Renacimiento.

El uso de las especias se extendió a muchas bebidas y comidas populares, pero decreció con el descubrimiento de la cocoa, café, azúcar, te, y tabaco, en los subsiguientes siglos.

Durante mucho tiempo, hubo bastante confusión acerca de la identidad de las especias que los franceses llamaban en general canela y que los ingleses nombraban con dos palabras distintas: **cinnamomum** y **cassia**. (4)

Estos productos, como ya se mencionó, están formados por las cortezas de ciertos vegetales del género **Cinnamomum**, de los cuales, solo uno, el **Cinnamomum zeylanicum** Nees, produce la verdadera canela o canela de Ceilán; las otras canelas son de segundo orden, y son llamadas **cassia** por los ingleses. (4)

Hasta 1656, cuando los holandeses conquistaron Ceilán se encontraba el árbol de la canela en estado salvaje. Fue en 1770 cuando un colono, De Koke, hizo las primeras plantaciones, que tuvieron éxito y dieron origen a los "Jardines de la canela" (*Cinnamomum gardens*), que contribuyeron a la fortuna de la isla. Los holandeses hicieron de este cultivo un riguroso monopolio, que protegieron y desarrollaron con celoso cuidado hasta que en 1796, los ingleses conquistaron Ceilán y continuaron con el cultivo en la canela; el mercado de la canela pasó entonces de Amsterdam a Londres y hasta 1833 retuvieron el monopolio de la explotación. (4)

Los holandeses emprendieron el cultivo de la canela en Java en el año 1825. (4)

3.1.2. BOTANICA DE LA CANELA.

La clasificación botánica del género **Cinnamomum** es la siguiente:

División:	Angiospermas
Clase:	Dicotiledóneas
Sub-clase:	Archichlamydae
Orden:	Magnoliales
Sub-orden:	Lauraceae

Familia: **Lauraceae**
 Género: **Cinnamomum** (aproximadamente 250 especies) (8)

Las especies más conocidas del género **Cinnamomum** que se conocen comúnmente como canelas son: **C. Burmanni** Blume (canela de Batavia), **C. cassia** Blume (canela de China), **C. zeylanicum** Nees in Wall [sinón. **Laurus cinnamomum** L.] (canela de Ceilán), y **C. loureii** Nees (canela de Saigón).

Otras especies importantes del género **Cinnamomum** son: **C. Camphora** Nees y Eberm, **C. camphoratum** (alcanfor), **C. Culilawan**, **C. ganduliferum**, **C. iners**, **C. javanicum**, **C. Oliveri**, **C. Parthenoxylon**, **C. pedunculatum**, **C. sintok**, **C. Tamala**, **C. xanthoneurum**.(1,2,3,4,9)

La Farmacopea Británica establece que "la canela es la corteza desecada de las ramas jóvenes de árboles bajos de **Cinnamomum zeylanicum** Blume, privadas del súber externo y parénquima subyacente". Por otro lado, Kostermans (1,964) indica que es más correcta la denominación de la planta como **C. verum** Presl., de la que hay dos variedades, mejor llamadas sub-especies, una (var. **subcordata** Nees) con hojas aovadas y subcordadas y otra (var. **vulgare** Nees, denominada ahora más propiamente var. **verum**) con hojas oblongas o elípticas, puntiagudas en ambos extremos; las dos producen esencias de buena calidad.

La corteza de la canela de Ceilán y sus aceites son generalmente considerados con mejores características de sabor que los provenientes de la canela de China.

Galeno, uno de los más conocidos autores de la medicina griega del segundo siglo d.C., escribió que "la canela de China difiere por su baja calidad de la canela (de Ceilán), y que de sustituir la primera a la segunda, debe proveerse el doble de peso". Tal opinión es aceptada en Europa y México, pero no en los Estados Unidos, en donde se utiliza con mayor frecuencia la canela de China. Gran cantidad de la canela de Ceilán importada a los Estados Unidos es reexportada a México, a pesar de que desde 1938 oficialmente se permite el término canela para ambas especies de **Cinnamomum** en los Estados Unidos.

En la Gran Bretaña se usa el término **Cinnamomum** exclusivamente para la canela

de Ceilán o canela verdadera, y **cassia** para las canelas de segundo orden (canela de China, canela de Saigón, y canela de Batavia), entre las que **Cinnamomum cassia** corresponde a la canela de China. (4,10)

3.1.3. ECOLOGIA, CULTIVO Y TECNOLOGIA.

La canela contiene esencias en todos los órganos, pero más en los planos (hojas y corteza).

Las cortezas comerciales provienen de plantas cultivadas sometidas a un tratamiento especial. No las dejan convertirse en árboles: se las recorta severamente para que formen malezas de ramas delgadas, cuya altura no sobrepasa los 2.5 m.

Para su adecuado crecimiento y óptima producción necesita una lluvia abundante, comprendida entre los 2 y 4 m por año. Exige también una temperatura media elevada (alrededor de los 30°C), sol directo y situación ecuatorial. El suelo debe estar constituido de arenas finas, con cuarzo, sobre un rico subsuelo y a altitud no mayor de 500 m sobre el nivel del mar. El árbol de la canela puede multiplicarse en almácigas, por acodos, y por trozos de troncos viejos. (4,10)

Maistre J. describe el procedimiento artesanal para obtener la corteza comercial de la canela, que es el siguiente: Los tallos recién cortados se descabezan con un cuchillo (para despojarlos de su extremidad herbácea y reducir su longitud a 1-1.5 m). Los junquillos se deshojan y se descortezan con herramientas de curvaturas especiales haciéndoles incisiones circulares a la altura de entrenudos para luego juntarlos de dos en dos y se separan de la madera con la punta del cuchillo, ayudándose de un trozo de madera dura si la separación es dificultosa. Las tiras de las cortezas se dejan entre esteras de fibras de coco durante una noche para que una ligera fermentación facilite el trabajo de levantar la epidermis suberosa y la pulpa hipodérmica. Una vez terminado el raspado de la corteza se corta en tiras para darles una dimensión uniforme de unos 30 cm, luego se secan 2-3 días al sol, tiempo en el que se oscurece el color, tomando un tono amarillo leonado; los bordes longitudinales se curvan y la tira inicial adquiere el aspecto de un tubo cilíndrico. Luego se seleccionan por calidades, se arreglan en

..canutos y se secan por otras 24 horas.

La selección por calidad, cuyos parámetros son el grosor de la corteza, su aspecto y su aroma, da como resultado canelas finas, medias, corrientes y los desperdicios. (4)

3.1.4. ESPECIES COMERCIALES DE LA CANELA.

La canela comercial está formada por la parte interna de la corteza, zona en la que se encuentran las células que contienen los aceites esenciales que dan su perfume a la especia; la parte externa tiene, por el contrario, un sabor ácido cuya presencia rebaja el sabor delicado de la corteza interna. (4)

El producto final de la canela de Ceilán consiste en canutos o tubos de 1 cm de diámetro aproximadamente y de 30 a 40 ó hasta 60 y 100 cm, compuestos por 8 ó 10 tubos superpuestos cuyo espesor varía entre 0.25 y 0.50 mm. Son cortezas lisas, ligeras, frágiles con pequeñas astillas en el corte, color leonado pálido uniforme con manchas redondas más claras, y cara interna marrón rojiza. Ambas caras están surcadas por líneas blancas, sinuosas, longitudinales más o menos visibles. El olor es agradable, fresco y suave; el sabor al principio azucarado, es luego cálido y aromático. (4)

Las especies comerciales de canela, en orden descendiente de calidad son las siguientes:

- Canutos: Finos (grados 0000, 000, 00, y 0), y tipo Hamburg (grados 1, 2, 3, y 4),
- canutillos: son canutos rotos,
- plumillas: están formadas por la corteza interna de las ramitas o de los brotes .. torcidos que no pueden suministrar canutos rectilíneos de la longitud deseada, y entre las cuales se puede encontrar una cierta proporción de virutas,
- virutas: se reúnen bajo este nombre los brotes podados antes de descortezarlos, las virutas de la corteza externa o interna que no pudieron separarse, y también algunos trozos de corteza entera.

La mayor parte en el mercado corresponde a los canutos de tipo Hamburg (de los números 1-4). Los canutillos y las plumillas se emplean para la preparación del polvo y para la destilación de la esencia. La esencia obtenida de las virutas tiene un peso

..específico inferior y también un contenido en aldehído más bajo que la procedente de la parte interna de la corteza. (4,8)

En el mercado pueden encontrarse falsificaciones, en las que se sustituyen los canutos de una calidad por otra, pero se detectan por caracteres macroscópicos, o microscópicos si es preciso. De los polvos es difícil detectar las falsificaciones microscópicamente, y entonces se recurre al análisis químico. Un procedimiento químico para diferenciar la canela de Ceilán de la de China se basa en la determinación de la proporción de mucílago y cenizas de mucílago). (4)

3.1.5. COMPOSICION QUIMICA.

La composición química de la canela varía según el origen y la calidad.

La corteza de la canela contiene aproximadamente:

Agua	7.8-10.5%	
materias nitrogenadas	3.8%	
materias grasas	1.7%	
celulosa	35.0%	
cenizas totales	4.1-5.7%	
cenizas insolubles en Hcl	2.0%	
aceite volátil (c. de China)	1.0-4.5%	
(c. de Ceilán)	0.5-1.5%	(4,10,12)

El principal componente del aceite esencial es el cinamaldehído: $C_6H_5-CH=CH=CHO$ 60-75%. El cinamaldehído presente en los aceites es el de la forma *trans*. (11,13)

A continuación se expone la composición de algunas especies de *Cinnamomum* (nótese la diferencia entre las proporciones de mucílago y cenizas de mucílago, que son la base de la distinción entre la canela de Ceilán y la de China):

	<i>C.cassia</i>	<i>C.zeylanicum</i>	<i>C.Burmanni</i>	<i>C.lourei</i>	<i>C.pedantinervium</i> y <i>C. sintok</i>
Cinamaldehído	+	+	+	+	-
Eugenol	-	+	-	-	+
Diám fibras (um)	>40	>30	>30	-	>40
Oxalato cálcico	prismas diminutos	cristales aciculares	prismas pequeños	-	cristales aciculares
Mucílago	9.5-10.9	1.9-2.1			
Cenizas de mucílago	6.1-6.4	20.6-24.7			
Apariencia	presenta corcho	delgado. sin corcho.			

(3,4,12)

Estudios más específicos de la composición de la corteza de la canela revelan que contiene hidruro de cinamilo, ácido cinámico, resinas, taninos (consisten de unidades poliméricas de 5,7,3',4'-tetrahidroxiflavan-3,4-diol), mucilago, goma, azúcares, oxalato de calcio, materia colorante, y aceite esencial. El aceite esencial, además de cinamaldehído (y eugenol, en la canela de Ceilán), contiene benzaldehído, cuminaldehído, acetato de eugenol, cuminalcohol, metileugenol, linalol, safrol, benzoato de bencilo, hidrocarburos monoterpenoides (como el pineno, felandreno, cimeno), dos diterpenos insecticidas (cinzeinalina y cinzeilano), un sesquiterpeno (cariofileno), azúcares, y cumarinas. (2,3)

La corteza de la canela de China contiene además salicilaldehído, metilsalicilaldehído, y más metileugenol que en el aceite de la canela de Ceilán. (3)

El aceite de las hojas de la canela contiene alta concentración de eugenol (la de Ceilán 80-88%; la de Saigón 87-96%); así también contiene muchos de los mismos constituyentes mayoritarios en el aceite de la corteza (v.gr. cinamaldehído, cinamilaldehído, cinamilacetato, acetato de eugenol, benzaldehído, etc.) tanto como otros componentes menores que incluyen humuleno, isocariofileno, alfa-ilangeno, coniferaldehído, metilcinamato, y etilcinamato. (3)

La cumarina se ha reportado ya como componente natural de la canela de China (*C. cassia* Blume) y, en menor concentración, en la canela de Ceilán (*C. zeylanicum* Nees). (3,13)

La cumarina está presente en el aceite de las hojas de canela a niveles traza y en

..el aceite de la corteza arrastrado por vapor, cercana a 0.7% (7,000 ppm). Esto significa que si la canela contiene un 2% de aceite, entonces, en 100 gramos de canela podría encontrarse 2 gramos de aceite y en el aceite podrían encontrarse cerca de 0.014 gramos de cumarina. Si una cucharadita equivale a 4.7 gramos, entonces una cucharadita de canela podría contener alrededor de 0.000658 gramos de cumarina ó 0.658 miligramos. (6,13)

Se han realizado varios estudios sobre la composición química de varias especies de **Cinnamomum**, entre ellos el de Fang *et al*, quien encontró cumarina en los aceites esenciales de **Cinnamomum kanehira**. Se estudiaron hojas y cortezas, y se encontraron diferentes concentraciones de cumarina en plantas de proveniencia geográfica distinta y también entre las diferentes partes de la planta. (14)

3.1.6. ACTIVIDAD FARMACOLOGICA Y BIOLOGICA.

La corteza de la canela (de Ceilán y de China) tiene propiedades carminativas, astringentes y lipolíticas, así también es anestésica local, estrogénica, afrodisíaca, aperitiva, digestiva y estimulante. Los aceites esenciales tienen propiedades tanto antisépticas como carminativas. Se ha reportado que el cinamaldehído posee actividades sedativas en animales, tanto como propiedades hipotérmicas y antipiréticas. El aceite de la canela (presumiblemente de la corteza) exhibe actividades antifúngicas, antivirales, bactericidas y larvicidas. Un extracto líquido de dióxido de carbono de la corteza de la canela a una concentración de 0.1% ha demostrado suprimir completamente el crecimiento de numerosos microorganismos, incluyendo **E. coli**, **S. aureus**, y **C. albicans**. (2,3)

No se ha encontrado información en la literatura médica, sobre interferencias de la cumarina en la coagulación de la sangre. (6)

3.1.7. USOS.

3.1.7.1. **Cosméticos y Farmacéuticos.** La corteza de las canelas de Ceilán y de China y sus aceites son frecuentemente usados como carminativos o tónicos en preparaciones cosméticas y farmacéuticas, que incluyen tónicos herbales, linimentos,

..lociones, rociadores nasales, enjuagues bucales o gargarismos, y pastas de dientes, entre otros.

El aceite esencial de hojas de la canela de Ceilán se usa como componente de la fragancia de jabones, detergentes, cremas, lociones y perfumes, con un nivel máximo permitido de 0.8% en perfumes. (3)

3.1.7.2. Alimentación. La canela, sus aceites y sus extractos son extensamente usados como ingredientes del sabor en la mayoría de las categorías de los productos alimenticios, incluyendo bebidas alcohólicas (amargos, vermouths, etc.) y no alcohólicas (bebidas de cola, etc.), postres cremosos, productos horneados, gelatinas y puddings, carne y productos cárnicos, condimentos y sazónadores, sopas, y otros. Los niveles del producto crudo es cerca de 1.3 a 1.4% en productos horneados; y de los aceites es alrededor de 0.057% para el de Ceilán y 0.047% para el de China, en bebidas alcohólicas y productos horneados, respectivamente. (3)

La canela es extensamente usada como especia doméstica.

3.1.7.3. Medicina Tradicional. Las canelas, de Ceilán y de China, son utilizadas desde hace varios miles de años por las culturas occidentales y orientales en el tratamiento de diarrea crónica, reumatismo, resfríos, dolores abdominales y de pecho, problemas renales, hipertensión, desordenes femeninos (amenorrea, etc.), y cáncer, entre otros. (3)

En Guatemala se usa para "aire que da por dormir mal, por un esfuerzo máximo, por estar el cuerpo frío", manifestado por dolor, limitación del movimiento e hipoestecia, y el tratamiento dura de 2 a 3 días. (2)

3.2. LA CUMARINA.

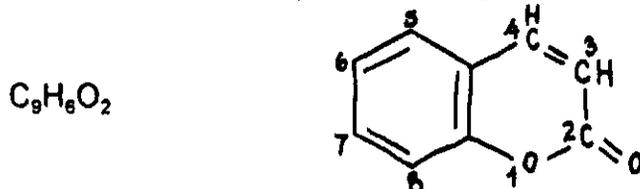
3.2.1. GENERALIDADES.

Las cumarinas son lactonas del ácido o-hidroxicinámico formadas por el cierre de la forma cis del ácido o-hidroxicinámico.

La cumarina propiamente dicha, es la 1,2-benzopirona; 5,6-benzo-2-pirona;

..anhídrido del ácido cis-o-cumárico.

Su estructura corresponde a la siguiente:



Es un sólido cristalina blanco. PM 146.5. Funde a 70 °C y ebulle a 297-299 °C (161-162 mm Hg). La cumarina se solubiliza al 8% en alcohol, al 0.3% en agua a 25°C, muy soluble en agua hirviendo, éter y cloroformo.

Posee olor dulce, fresco, a heno recién segado, similar a las semillas de vainilla. Diluido sabe a nuez. La cumarina fue el primer perfume natural sintetizado a partir de un producto químico del alquitrán de hulla.

La cumarina se encuentra ampliamente distribuida en numerosas sustancias de fuentes naturales de sabores. La fuente principal es el haba tonca *Dipterix odorata* (Aubl) Willd, la aspérula (*Asperula odorata*), y la lavanda *Lavandula officinalis* Chaix. Se encuentra también en la zanahoria, canela, pimienta, te, tabaco, vainilla y en aceites cítricos. (3,15,16)

El uso de la cumarina como saborizante, fue prohibido en 1,954 a causa de múltiples reportes de haber causado daño hepático en ratas que consumieron 2,500 ppm en la dieta total. Previamente, la cumarina fue ampliamente usada como un ingrediente de imitación del sabor de vainilla a niveles de aproximadamente 20 ppm en los alimentos. (15)

La cumarina se usa en perfumería y es poco usada en el tabaco.

Afortunadamente, el cese del uso de la cumarina en la alimentación no fue, en este caso, sino determinado por interés en el estudio de su toxicidad y metabolismo, y la investigación continua ha revelado información de considerable interés. (15)

Una propiedad interesante de la cumarina es que inhibe la germinación de las semillas.

3.2.2. LAS CUMARINAS NATURALES.

Las cumarinas naturales pueden clasificarse como sigue:

- a) Cumarinas sustituidas con uno o más grupos hidroxilo y/o metoxilo en el anillo benzénico (vr. umbeliferona)
- b) Cumarinas sustituidas con residuos isoprenoides (vr. aurapteno, suberosina, xantiletina, samidina)
- c) Furocumarinas (vr. angelicina)
- d) 3-Fenilcumarinas (vr. paquirricina)
- e) Cumarinas 4-sustituidas:
 - 4-alquilocumarinas (vr. mameína)
 - 4-hidroxycumarinas (vr. dicumarol)
 - 4-fenilocumarinas (vr. dalbergina)
- f) 3-Fenil-4-hidroxycumarinas (vr. escandenina)
- g) 3,4-Benzocumarinas (vr. ácido elágico). (16)

Biogénicamente, las cumarinas en general derivan del ácido esquímico. (16)

El dicumarol (dicumarina) impide la coagulación de la sangre y es el causante de la enfermedad hemorrágica que padece el ganado cuando ingiere trébol dulce deteriorado. La cumadina, otro derivado de la cumarina, se usa en medicina para reducir la posibilidad de formación de coágulos de sangre, por ejemplo, después de intervenciones quirúrgicas o en el tratamiento de flebitis y trombosis coronaria.

Se venden algunos derivados de la cumarina como eficaces raticidas: por ejemplo Warfarina_R, Racumin_R, Isoval_R, y Actosin-P_R, entre otros. (17)

3.2.3. TOXICIDAD DE LA CUMARINA.

Köhler (1875-77) establece que la cumarina produce coma prolongado y muerte en animales de sangre fría y caliente. La dosis tóxica oral para perros está entre 0.5 y 1.0

..gramo. Ellinger (1,908) observó acción narcótica de la cumarina en la rana, conejo y perro. Press (1,911), Spath y Kiffer (1,936) describieron la toxicidad de la cumarina en el pescado. Chew y Elderfield (1,940), Giarmán (1,948-9) y Walton (1,950) dieron a conocer la acción cardiotóxica de las lactonas insaturadas (como la cumarina), en ranas, conejos y perros. (7)

Kritmar (1,949) mostró que la cumarina posee efectos hipnóticos y sedantes en el ratón al ser administrada oralmente, pero concluye que estas acciones no tienen acción terapéutica porque la actividad y las propiedades deseadas en medicina son todas contrarrestadas por su toxicidad.

Hagan et al, confirmó en estudios crónicos que la cumarina en altos niveles en la dieta de ratas y perros (5,000 y 2,500 ppm en ratas y 100, 50, y 25 mg/kg en perros) causa marcado retraso en el crecimiento, atrofia testicular, y extenso daño hepático, que incluye agrandamiento, metamorfosis grasa, y proliferación del conducto biliar con fibrosis asociada. (15)

La cumarina se encuentra en el grado 4 de la clasificación internacional de toxicidad. En dosis letales posee acción narcótica de efecto rápido.

La DL_{50} oral aguda en ratas albinas macho es alrededor de 300 mg/kg en propilenglicol, y alrededor de 500 mg/kg en aceite de maíz. Hallazgos de autopsias en animales envenenados incluyen hiperemia del estómago e intestinos superiores. También se reporta disminución de la actividad de la enzima glucosa-6-fosfatasa en el hígado, lo cual indica daño de origen tóxico en el hígado de ratas (Feuer *et al*, 1,965-6). La ingestión prolongada de cumarina produce daño hepático. (7,18)

La dosis letal intraperitoneal de cumarina para el ratón es de 35 mg/kg.

La cumarina administrada a perros por intervalos de tiempo de 8 a 19 días, con una dosis oral de 100 mg/kg/día, en polvo o disuelta en una solución al 4% en propilenglicol, produce daño significativo en el hígado, que se hizo evidente por observaciones clínicas, estudios bioquímicos y patología microscópica. Signos de toxicidad sistémica consisten en vómitos, anorexia, disminución en el peso, salivación, incoordinación y estudios de depresión moderada. La función normal del hígado es dañada, según lo indica la

..elevación del índice de ictericia y prolongación del tiempo de protrombina. A pesar de esto, la actividad antiprotrombina no es una característica prominente de la toxicidad de la cumarina. (7,18)

Shilling *et al.*, demostraron que el hombre metaboliza la cumarina pronta y casi completamente a 7-hidroxycumarina, con trazas solamente de ácido o-hidroxifenilacético. En las ratas, sin embargo, se produce una variedad de metabolitos; lo que hace parecer que los animales no proveen evidencia sobre las reacciones internas de la cumarina, y por lo tanto no son modelos apropiados para el hombre.

El panorama ha sido recientemente nublado por el estudio de Bar y Griepentrog, quienes encontraron que la cumarina, a 5,000 ppm en la dieta de ratas, causa carcinoma biliar, estudio que contrasta con algunas investigaciones que han reportado el uso de la cumarina como inmunoestimulante en el tratamiento de neoplasmas malignos. Así también la cumarina ha mostrado ser estimulante macrófago y se ha usado con la cimetidina en el tratamiento de xelanoma y otros tumores. (15,19)

Una evidencia de la toxicidad de la cumarina en el hombre podría se constituida por el hecho de que el consumo de una bebida alemana llamada Maibowle (hecha con vino suave, vino espumante y agua mineral) ha ocasionado problemas de salud, lo cual se atribuye a que la bebida es aromatizada con aspérula (*Asperula odorata*), planta que contiene 1% de cumarina. (7)

3.2.4. AISLAMIENTO, CARACTERIZACION Y CUANTIFICACION DE LA CUMARINA.

Algunos compuestos aromáticos de bajo peso molecular pueden ser purificados por destilación o sublimación bajo condiciones de presión reducida. Los fenoles son usualmente no destilables, pero los éteres fenólicos o ésteres, con ligera polaridad, pueden destilarse con vapor. La cumarina, por ejemplo, es aislada por este método.

En la purificación de las cumarinas en preparaciones crudas pueden estas tratarse con álcali diluido tibio para abrir el anillo lactónico y formar un cumarinato sódico hidrosoluble. Las impurezas orgánicas neutras pueden extraerse con éter. Con la

..acidificación de la solución acuosa la cumarina retorna a la forma original con otros compuestos ácidos, y pueden extraerse con éter. Las impurezas ácidas pueden removerse del éter por agitación con solución de bicarbonato de sodio.

La cromatografía sobre alúmina usando solventes como etilacetato o mezcla de etilacetato-metanol han servido para lignanos y cumarinas. (20)

El método analítico usado para la detección de cumarina en alimentos se encuentra en las secciones 19.016-19.024 del Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists -AOAC-, 13. Ed.(1,980). (21)

Todos los fenoles simples absorben radiación ultravioleta de onda corta en el rango 270-280 nm. (20)

La mayoría de las cumarinas tienen la propiedad de fluorescer bajo la luz UV, principalmente las cumarinas naturales de los grupos **a**, **b** y **c** (ver página 11); la fluorescencia puede ser intensificada por la exposición del cromatograma a vapores de amoníaco o por aspersion con NaOH 2N ó KOH alcohólico al 5%. Debido a la insolubilidad de las cumarinas en agua, la cromatografía en papel de esta clase de compuestos presenta considerable dificultad. Un solvente compuesto por éter de petróleo (p.e. 65-70)-benzeno-95%metanol a 25:20:10 tiende a solucionar estos problemas. Una fase móvil de fenol-agua muestra ser efectiva por el alto valor de Rf resultante de la cumarina, probada para una mezcla de cumarina y compuestos relacionados. (16,20,22)

3.2.5. LEGISLACION RELACIONADA CON LA CUMARINA.

En los Estados Unidos está prohibido el uso de la cumarina y los vegetales que la contienen en la aromatización de productos alimenticios. En Alemania Federal la prohibición se hizo en el año de 1970, y también otros estados europeos. Sin embargo, en 1973, Alemania Federal admite de nuevo la cumarina en poca cantidad, asimismo, las habas de tonca más o menos descumarinadas, el meliloto (**Melilotus officinalis**, y la aspérula (**Asperula odorata**) o reina de los bosques. Así, para la aromatización del tabaco, las habas de tonca deben ser descumarinadas (deben contener cumarina 0.15%, máximo), y en cuanto a la aspérula, para el Maibowle no deberá pasar de 5 ppm de

...cumarina en la bebida lista para consumirla. (7)

3.2.6. LEGISLACION RELACIONADA CON LA CANELA.

En Guatemala no hay ninguna restricción sobre el uso del aroma de canela en alimentos, y tanto a nivel nacional (Seminario sobre Aditivos Alimentarios LUCAM/INCAP) como internacional (Codex Alimentarius, FDA, OPS), el aroma de canela se encuentra en las clasificaciones **PCF** (prácticas correctas de fabricación) y **GRCS** (generalmente reconocido como seguro); sin límite. Dichos documentos especifican el aroma de canela para la canela de Ceilán (*C. zeylanicum* Nees), la canela de China (*C. cassia* Blume), y la canela de Saigón (*C. loureli* Nees). (23)

3.3. TOXICIDAD DE LOS AROMATIZANTES ALIMENTICIOS.

Acerca de los aromatizantes y mejoradores del sabor, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación -FAO-, en un documento técnico sobre Inspección y Vigilancia de Aditivos Alimentarios menciona que, aunque las sustancias aromáticas sintéticas suelen encontrarse en los aromatizantes alimentarios en cantidades relativamente pequeñas, hay que tener presente que no todas se han investigado en cuanto se refiere a sus efectos fisiológicos. Los trabajos de investigación realizados con sustancias aromáticas sintéticas y aceites esenciales naturales y compuestos extraídos de plantas demuestran que algunas de estas sustancias producen un efecto tóxico sobre animales de laboratorio. Así, por ejemplo, en la antigua Unión Soviética -URSS-, se determinó la concentración máxima permitida de cumarina en aromatizantes alimenticios: 30.00 g/kg en aromatizantes para productos de confitería, y 8.00 g/kg en aromatizantes para bebidas alcohólicas, desde antes de 1969. (24)

En otro documento que trata sobre Evaluación de las Sustancias Aromatizantes, la FAO considera que los métodos ideados hasta ahora no logran establecer diferencia entre las sustancias aromatizantes existentes naturalmente en los alimentos y esas mismas sustancias añadidas en la elaboración. (5)

3.4. ADULTERACION DE ESPECIAS Y SUSTANCIAS AROMATIZANTES.

Acerca de las muestras que se necesitan para determinar adulteración en especias, la FAO recomienda coleccionar el número de muestras suficiente para demostrar la adulteración sospechada en cuanto a los ingredientes, adición de colorantes, o dilución.

(25)

4. JUSTIFICACIONES

En Guatemala, la canela se comercializa ampliamente como saborizante y aromatizante en gran variedad de alimentos, tanto a nivel doméstico como industrial.

La cumarina es una sustancia aromática no permitida como aditivo alimentario según las normas en vigencia debido a su toxicidad, pero la canela la contiene en forma natural, por lo que es interesante realizar un estudio para estimar el contenido de tal sustancia en la canela en raja que se comercializa en el país. A la vez, hacer un control de la canela en polvo para detectar posible adulteración con cumarina o con materias inertes.

5. OBJETIVOS.

- 5.1. **Determinar el contenido de cumarina en la canela en raja que se comercializa en Guatemala.**
- 5.2. **Detectar posible adulteración, con cumarina o con materias inertes, de la canela en polvo de las marcas registradas y comercializadas en Guatemala mediante la cuantificación de cumarina.**

6. HIPOTESIS.

HIPOTESIS No. 1: La canela en raja registrada y comercializada en Guatemala contiene cumarina en cantidades no mayores de 0.02%.

HIPOTESIS No. 2: Algunas de las canelas en polvo registradas y comercializadas en Guatemala contienen cumarina fuera de los límites naturales estimados en esta misma investigación.

7. MATERIALES Y METODOS.

7.1. UNIVERSO.

Las canelas en polvo y en raja registradas y comercializadas en Guatemala.

7.2. MEDIOS.

Humanos:

- Autora: Br. Rocío Sylvana Arreaga Consuegra
- Asesora: Licda. Azucena Lizama de Zúñiga
- Consultor de Tesis: Dr. Jorge Zúñiga.

Materiales:

- Laboratorio de la Sección Físico-Química de Alimentos del LUCAM.
- Muestras de canela en raja y en polvo.
- Estándares, solventes y reactivos.
- Materiales y equipo (cámara UV-visible, cromatógrafo líquido de Alta Presión, detector de absorción UV, detector de luminiscencia, placas de sílica-gel).

7.3. PROCEDIMIENTOS.

- **Parte Experimental I:** Identificación de cumarina en las muestras de canela en raja y en polvo por Cromatografía en Capa Fina. (Ver descripción en la siguiente página)
- **Parte Experimental II:** Cuantificación de cumarina en las mismas muestras de la parte I por Cromatografía Líquida de Alta Presión, con detector de absorción de luz ultravioleta o detector de luminiscencia. (Ver descripción en la siguiente página)

7.4. DISEÑO EXPERIMENTAL:

--- El procedimiento estadístico usado es el siguiente:

Para la estimación de los límites naturales de cumarina en la canela en raja, con un índice de confianza (IC) de 95% y un límite de error (LE) de $s/2$, se seleccionaron 16 muestras (mínimo) de cada marca de canela en raja, con muestreo por conveniencia, y análisis descriptivo de la cumarina en la canela en porcentaje (%) sobre el peso del material. Los resultados de la canela en raja son comparados con la concentración teórica de cumarina en canela que se menciona en la primera hipótesis: 0.02% (g cumarina/g canela).

Para el control de la canela en polvo se realizó un muestreo por conveniencia, y se colectaron el número ($n=16$) de muestras establecido por el investigador (el suficiente para poder inferir sobre la calidad del producto). El análisis es de tipo descriptivo con respuesta binomial, por el carácter de la investigación, y se representa en gráficas.

Descripción de los Métodos Experimentales:

Parte I: "Identificación de cumarina en las muestras por Cromatografía en Capa Fina"

Reactivos y Solventes:

--- metanol grado analítico

--- fase móvil benzeno-metanol 97:3

- estándar de cumarina 0.5 mg/ml en metanol
- fase estacionaria sílica-gel 60G
- solución de KOH 5% en metanol

Equipo:

- cámara UV-visible

Ensayo:

- molienda de las muestras de canela en raja
- extracción metanólica de las muestras molidas y exactamente pesadas
- aplicar en línea la cantidad de la solución estándar o de muestra con cumarina equivalente al estándar
- correr en una cámara saturada con la fase móvil
- asperjar la placa con la solución de KOH
- secar la placa
- observar bajo la luz UV de onda corta la fluorescencia de la cumarina

Parte II: **"Cuantificación de cumarina por Cromatografía Líquida de Alta Presión, con detector de absorción de luz ultravioleta y detector de luminiscencia"**

Solventes:

- placa obtenida del método de identificación (método descrito anteriormente)
- metanol grado Cromatografía Líquida de Alta Presión (CLAP)
- solvente diluyente metanol-agua 50:50
- estándar de cumarina y vainilla (estándar interno) 0.01 mg/ml
- fase móvil metanol-agua 47:53

Equipo:

- bomba marca Beckman modelo 114 Solvent Delivery
- detector de absorbancia marca Kratos modelo Spectroflow 757
- integrador Hewlett Packard modelo 3392A
- bomba isocrática marca Perkin Elmer modelo LC 250
- detector de fluorescencia marca Perkin Elmer modelo LC 240
- integrador con pantalla marca PE NELSON modelo 1020

Ensayo:

- raspado de las placas obtenidas del procedimiento de CCF en la banda identificada como cumarina según la fluorescencia característica color verde claro
- extracción de cumarina con 1 ml de fase móvil
- aforar en balón apropiado para obtener una concentración de 10 $\mu\text{g}/1$ ml
- ajustar el aparato a las siguientes condiciones:
Cantidad a inyectar: 20 μl ; longitud de la columna: 30 cm, O.D. 1/4", I.D. 3.9; empaque U Bondapack C18; tamaño de la partícula: 10 μ , temperatura general, 25°C; presión 1.5 psi; flujo de 1 ml/min.; detector UV ajustado a 271 nm
- en el caso del cromatógrafo líquido de alta presión con detector de fluorescencia, la longitud de onda de excitación máxima es 275 nm, y la de emisión es 400 nm
- inyectar 20 μl del estándar
- inyectar 20 μl de cada una de las muestras
- calcular la concentración de cumarina en base al área del pico en el cromatograma.

8. RESULTADOS

Se analizaron cinco marcas de canela en raja y canela en polvo. Los ensayos se efectuaron en cuadruplicado, y se obtuvieron los resultados que se exponen en los cuadros No. 1 y 2. Los valores que aparecen en los cuadros son los promedios de los cuatro ensayos realizados a cada marca (Ver detalle de los resultados en los anexos 13 y 13.2)

Se analizaron algunas muestras de polvo de canela de distribuidores internacionales, cuyas descripciones y resultados aparecen en el cuadro No. 3.

Además se analizaron algunos productos comerciales de canela, muestreados por el Departamento de Registro y Control de Alimentos de la Dirección General de Servicios de Salud. Los resultados aparecen en el cuadro No. 4.

Cuadro # 1: ANALISIS DE CANELA EN RAJA

No.	MARCA CODIGO	g cumarina en 100 g de muestra	Relación con el 0.02% teórico
1	T-2R	0.003574	Menor
2	T-4RC	0.011800	Menor
3	T-4RE	0.001773	Menor
4	T-5R	0.004034	Menor
5	T-6R	0.004921	Menor

Cuadro # 2: ANALISIS DE CANELA EN POLVO

No.	MARCA CODIGO	g cumarina en 100 g de muestra	Relación con el 0.02% teórico
1	T-1P	0.076710	Mayor
2	T-2P	0.004975	Menor
3	T-3P	0.115100	Mayor
4	T-4P	0.007693	Menor
5	T-7P	0.001204	Menor

Cuadro # 3: ANALISIS DE MUESTRAS DE POLVO DE CANELA DE DISTRIBUIDORES INTERNACIONALES

No.	CODIGO/ESPECIE	g cumarina en 100 g de muestra	Relación con el 0.02% teórico
1	ST-1 Cinnamon korintje aromalok natural	0.229900	Mayor
2	ST-2 Cinnamon burmanni	0.087390	Mayor
3	ST-3 Cinnamon korintje	0.059900	Mayor

Cuadro # 4: ANALISIS DE PRODUCTOS DE CANELA

No.	PRODUCTO/MARCA	g cumarina en 100 g de muestra	Relación con el 0.02% teórico
1	TE SABOR CANELA AC-1	0.003233	Menor
2	TE SABOR CANELA AC-2	0.003626	Menor
3	MAICENA PARA ATOL SABOR CANELA AC-3	< 0.001	Menor

9. DISCUSION

En la página 11 se menciona un dato aproximado de cumarina en la canela (0.014%). Este dato sirvió de base para establecer la primera hipótesis, pero se aproximó a 0.02%. La cifra 0.014% no se puede utilizar como referencia exacta ya que fue determinada en el aceite esencial de canela, cuya concentración es variable en la corteza de cada planta.

En el Cuadro No. 1 (página 28) puede notarse que las concentraciones de cumarina en la canela en raja fluctúan entre 0.0036 a 0.0118% (o sea gramos de cumarina por 100 gramos de muestra). Ninguna de las marcas analizadas contiene más de 0.02%. Este dato comprueba la primera hipótesis.

Por otro lado, se puede observar que ninguna muestra analizada contiene una cantidad de cumarina igual o mayor que 0.014%, lo que probablemente se debe a que:

- el análisis no se realiza en forma directa sino luego de un proceso de extracción, en el que se puede sufrir una pérdida de cumarina, y/o
- en el análisis se determina la concentración de cumarina en la canela, y no en el aceite esencial del cual se obtuvo el dato de 0.014%.

La variabilidad observada en el Cuadro No. 2 y que se refiere a la canela en polvo (0.0012 a 0.1151 gramos de cumarina por 100 gramos de muestra), es mayor que la de la canela en raja. Este resultado es inesperado; ambas clases de canela deberían mostrar un rango de concentración y variabilidad similares.

En entrevistas efectuadas a los representantes de las marcas analizadas, se consiguió la siguiente información: todas las marcas de canela en polvo y canela en raja analizadas provienen de Sri Lanka (antigua Ceilán), por lo que se supone que corresponden a la especie vegetal nativa del lugar (*Cinnamomum zeylanicum* o canela de Ceilán), y que varían únicamente en el tipo o calidad (ver Antecedentes, página 9), y además se confirmó en todas las casas visitadas que la canela molida es la canela de menor calidad que comercializan, tal y como se menciona en los antecedentes. El

..fabricante de la marca T-2P aseguró que se le agrega azúcar glass a la canela molida de esa marca, con el fin de disminuir su sabor picante, entre otras razones. El distribuidor de la marca codificada T-1P importa el producto ya molido, y a pesar de que asegura que el producto es 100% pura canela molida, no cuenta con una referencia de la calidad o tipo. La canela de la marca T-3P se encuentra alterada con productos inertes como el almidón de maíz y agentes saborizantes.

Para el análisis estadístico de las concentraciones de cumarina de las dos poblaciones estudiadas (canela en raja y canela en polvo) se considera pertinente utilizar las medidas de dispersión (ver Anexo # 13.1, 13.2, 13.3), y la manera de graficarlas es en cajas de Tukey.

Debido a las diferencias encontradas entre los datos obtenidos de la canela molida y la canela en raja, fue necesario utilizar métodos estadísticos especiales que hicieron posible la comparación de los resultados (observe las escalas de las cajas de Tukey de los anexos # 13.4 y 13.5). Se utilizaron logaritmos naturales de base 2 para reducir el rango de las concentraciones de cumarina en la canela molida de una escala de 0 a 135, a una escala más conveniente de 0 a 8, comparable a la escala de logaritmos naturales base 2 de las concentraciones de cumarina en la canela en raja.

Fué determinado el intervalo de confianza al 95% para la mediana (también llamada percentil 50 ó P50) de la concentración de cumarina en canela en raja, cuyos valores superior e inferior serían interpretados como los límites naturales de cumarina en la canela. Esto dió lugar a un rango muy estrecho y no es posible utilizarlo para inferir sobre los datos de la canela en polvo. Así que, justificados por la variación, se calculó un límite superior estadísticamente válido para ampliar el intervalo de confianza en los datos de la canela en raja, representado por la Barra Superior en la caja de Tukey (ver fórmula en Anexo # 13.7). De esta manera notamos que las marcas de canela en polvo T-2P, T-4P y T-7P se encuentran por debajo del límite superior (barra superior) que corresponde a 0.01084 gramos de cumarina por 100 gramos de muestra. El alto contenido de cumarina en la canela molida de la marca T-1P puede deberse a una diferencia de calidad o tipo con respecto a las otras marcas, si se toma en cuenta que este producto es

..importado ya molido. Por otro lado, la marca de canela en polvo con mayor contenido de cumarina es la T-3P, que aunque es rebajada con materias inertes como el almidón de maíz, contiene agentes saborizantes (esencias naturales o artificiales) que posiblemente contienen cumarina.

A través de la investigación en las casas distribuidoras se pudo notar que las muestras de canela molida cuyas concentraciones son menores que el límite natural superior estimado, cuentan con un mejor control de calidad, respaldado por un certificado de análisis que contiene la referencia de la clasificación según su calidad.

Por todo lo anterior puede afirmarse que la segunda hipótesis de la investigación se cumple al igual que la primera, ya que algunas marcas de canela en polvo sobrepasan los límites naturales estimados.

Es posible considerar que la concentración de cumarina en las canelas en polvo analizadas, aún en las marcas que sobrepasaron el límite superior estimado, es inocua si se toma en cuenta que su uso como especia se da en cantidades no significantes en los productos alimenticios de consumo final.

En el Cuadro # 3 se pueden observar las concentraciones de cumarina en algunas muestras de polvo de canela procedentes de casas distribuidoras a nivel internacional, que superaron la concentración de 0.02% a que hace referencia la primera hipótesis de este estudio (una de ellas sobrepasó 11 veces esta cantidad). Sin embargo esto no debe ser motivo de alarma si se toma en cuenta que estas muestras son de especies diferentes de las que se permiten para su distribución como "canela" (*C. zeylanicum*, *C. cassia*, y *C. loureii*), y que se utilizan únicamente para dar aroma de canela a algunos productos comerciales, que en todo caso tendrán que analizarse como producto terminado y la interpretación de resultados será a criterio de la Sección de Análisis Físico-químico de Alimentos del LUCAM.

Para comprobar la utilidad de los métodos empleados se analizaron además algunos productos de canela, cuyos resultados se encuentran en el Cuadro # 4. Las dos marcas de té de canela dió concentraciones que no sobrepasan los límites naturales estimados para la canela pura; y la maicena para preparar atol con sabor de canela,

..contiene cumarina, comprobada por el método de identificación, pero en tan baja cantidad que no fue posible cuantificarla, y se reporta como $< 0.001\%$ ya que es 0.0012% la menor proporción detectada durante la investigación.

10. CONCLUSIONES.

- 10.1 La canela en raja de las marcas registradas, comercializadas y analizadas en este estudio contiene cantidades no mayores de 0.02% de cumarina.
- 10.2 Dos de las cinco marcas de canela en polvo analizadas contienen cumarina en cantidades que sobrepasan el límite superior estimado en la investigación. En estos casos es posible suponer que la variación se debe a adulteración con cumarina o con saborizantes naturales o artificiales que la contienen, o que provengan de una parte de la corteza de inferior calidad que la requerida para la canela en raja.
- 10.3 Según los datos aportados por los proveedores de la totalidad de marcas de canela en raja y canela en polvo analizadas en este estudio, se presume que todas las muestras corresponden a la especie **Cinnamomum zeylanicum** (canela de Ceilán), variando únicamente en su tipo o calidad.

11. RECOMENDACIONES.

- 11.1 Implantar como control rutinario el análisis cuantitativo de cumarina en las muestras de canela en polvo y de productos con aroma de canela, como parámetro de calidad en el Laboratorio Unificado de Control de Alimentos y Medicamentos - LUCAM-.
- 11.2 Solicitar en los expedientes para registro de las muestras de canela en raja y canela en polvo la especificación de la especie vegetal, la proveniencia geográfica, la calidad o el tipo, y la presencia de saborizantes artificiales y/o materias inertes, con el fin de llevar un registro interno y posteriormente establecer una norma que considere cifras exactas como límites permitidos de cumarina en la canela en polvo y productos de canela para su aprobación analítica.
- 11.3 Además del contenido de cumarina, pueden estudiarse otros parámetros para el control de calidad de la canela en polvo, como por ejemplo el análisis microscópico, el contenido de cinamaldehído, el contenido de materias inertes como almidones y azúcares. Estos parámetros deben ser considerados e incluidos como normas por la Comisión Guatemalteca de Normas -COGUANOR-.

12. REFERENCIAS.

1. Standley P. FLORA DE COSTA RICA. Vol. XVIII, 4 Partes, Parte I. Chicago: Field Museum of Natural History, 1,937. (p. 471).
2. Fernández HR. ETNOBOTANICA DE LOS RECURSOS FITOGENETICOS DE USO MEDICINAL PRESENTES EN 8 MUNICIPIOS DEL AREA DE INFLUENCIA ETNICA MAM, DEL DEPARTAMENTO DE HUEHUETENANGO. Guatemala: USAC, 1,992. 275 p. (P. 77) (Tesis de Graduación).
3. Leung A. ENCYCLOPEDIA OF COMMON NATURAL INGREDIENTS USED IN FOOD, DRUGS AND COSMETICS. USA: Wiley Interscience Publication, 1,980. (p. 123).
4. Maistre J. LAS PLANTAS DE ESPECIAS. Barcelona: Blume, 1,969. 265 p. (p. 57 a 74).
5. FAO: Reuniones sobre Nutrición. Informe No. 53. OMS: Serie de Informes Técnicos, No. 539. Doc. Tec. EVALUACION TOXICOLOGICA DE CIERTOS ADITIVOS ALIMENTARIOS CON UN EXAMEN DE LOS PRINCIPIOS GENERALES Y DE LAS NORMAS. 17o. informe del Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios, Ginebra 25/6 a 4/7/73. Roma: FAO, 1,974. Pág. 12, 13, 14.
6. INTERNATIONAL GROUP (carta). Abril, 1,993.
7. Hernández NL. DETECCION DE CUMARINA EN ESENCIAS DE VAINILLA REGISTRADAS Y COMERCIALIZADAS EN GUATEMALA. Guatemala: USAC, 1,986. (Tesis de Graduación)
8. Evans WC. TREASE & EVANS. PHARMACOGNOSY. Cabo J. Trad. TREASE Y EVANS. FARMACOGNOSIA. 13 ed. México: Interamericana, McGraw-Hill, 1,991. 991 p. (p. 488-494, 185-7).
9. Gerth Van Wijk HL, A DICTIONARY OF PLANT-NAMES. Vols. 2, vol. I. Reim. Nueva Zelanda: A. Asher & Co., 1,971. (p. 316-320).
10. Rosengarten F. THE BOOK OF SPICES. ed.rev. New York: Pyramid

- ..Comunications, Inc., 1,973. 480 p. (p. 5,23, 29, 31, 40, 49, 56, 57, 61, 63, 65, 71, 73, 73, 79, 83, 87, 89, 100, **184-198**, 374, 422).
11. BRITISH HERBAL PHARMACOPEIA. Gran Bretaña: British Herbal Medicine Association, 1,983. (p. 68-9).
 12. FAO FOOD AND NUTRITION PAPER. MANUALS OF FOOD QUALITY CONTROL. 14/8. FOOD ANALYSIS: QUALITY, ADULTERATION, AND TEST IDENTITY. Roma: Food and Agriculture Organ of the United Nations, 1,986. (p. 246-8).
 13. DETERMINATION OF CINNAMALDEHYDE, COUMARIN AND CINNAMYL ALCOHOL IN CINNAMON AND CASSIA BY HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY. J. of Chromatography. 1,988;447(1):272-6.
 14. Fang J, Chen S, Cheng Y. QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE ESSENTIAL OIL OF CINNAMOMUM OSMOPHLEUM KANEHIRA. J. Agric. Food Agric. 1,989;37(3):744-6.
 15. National Research Council-National Academy of Sciences. TOXICANTS OCURRING NATURALLY IN FOODS. 2a. ed. Washington, D.C.: autor, 1,973. vii 624 p. (p. 453-5).
 16. Nahanishi K *et al.* NATURAL PRODUCTS CHEMISTRY. Vol.2. USA: Academic Press, 1,975. (p. 203-4).
 17. PLANT GROWTH SUBSTANCES. (p. 20, 21, 304-7).
 18. Gosselin RC *et al.* CLINICAL TOXICOLOGY OF COMMERCIAL PRODUCTS. 4a. ed. Biltmore: 1,976. (p. 167).
 19. Reynold, JBF Martindale. THE EXTRA PHARMACOPEIA, 29 ed. Gran Bretaña: The Pharmaceutica Press, 1,989. (p. 1561).
 20. Rodman J. THE ORGANIC NATURAL COMPOUNDS. USA: Burgers Publishing, Co., 1,963. (p. 48-55, 62-65).
 21. CODE OF FEDERAL REGULATIONS (CFR). FOOD AND DRUGS 21. Partes 170 a 199. Washington, 1,986. (p. 477-8).
 22. Block RJ, Duirum EL. A MANUAL OF PAPER CHROMATOGRAPHY AND PAPER

- ELECTROPHORESIS. USA. (p. 377-9).
23. Furia TE. REGULATORY STATUS OF DIRECT FOOD ADDITIVES. HANDBOOK OF FOOD ADDITIVES. Vol. I. USA: CRC Press, 1,972. (p. 784).
 24. FAO: INSPECCION Y VIGILANCIA DE ADITIVOS ALIMENTARIOS. No. 8: LA INSPECCION Y VIGILANCIA DE ADITIVOS ALIMENTARIOS EN LA U.R.S.S. Doc. Tec. Roma: FAO, 1,969. (p. 32, 33, 34, 35).
 25. ESTUDIO FAO: ALIMENTACION Y NUTRICION. 14/5. Manual de Inspección de los Alimentos. Doc. Tec. Roma: FAO, 1,984. (p. 58).
 26. Parry JW. SPICES. Vol. 1. New York: Chemical Publishing Company, 1,969. 150 p. (p. 23, 177-81).
 27. Pruthi JS. SPICES AND CONDIMENTS: CHEMISTRY, MICROBIOLOGY, TECHNOLOGY. New York: Academic Press, 1,980. 435 p. (p. 132, 230, 264, 139-142, 150-210, 263).
 28. Griffith Laboratories USA. INGREDIENT SPECIFICATIONS.
 29. Furia T, Bellanca N. FENAROLI'S HANDBOOK OF FLAVOR INGREDIENTS. Vol. I. 2a. ed. USA: CRC Press. (p. 109, 323-5)
 30. LUCAM/INCAP. SEMINARIO SOBRE ADITIVOS ALIMENTICIOS.
 31. Guenter E. THE ESSENTIAL OILS. Vol.II. USA: 1,949. (p. 664-5).
 32. THE ALDRICH LIBRARY OF IR SPECTRA. USA: Aldrich Chemical Col., 1,975. (p. 797-9).
 33. Poochell C, Campbell J. THE ALDRICH LIBRARY OF NMR SPECTRA. Aldrich Chemical Co., 1,975. (p. 45).
 34. AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS. Vol.II, 1,990. (p. 750, 892-3).

13. ANEXOS.

- 13.1. Detalle de los resultados del análisis de cumarina practicado a las muestras homogenizadas de canela en raja
- 13.2. Detalle de los resultados del análisis de cumarina practicado a las muestras homogenizadas de canela en polvo
- 13.3. Concentraciones de cumarina en las muestras de canela en raja y canela en polvo, sus valores de logaritmo natural base 2, percentiles, intervalo de confianza, media y barra superior
- 13.4. Gráfica: La caja de Tukey para los resultados de los análisis de las muestras de canela en raja
- 13.5. Gráfica: La caja de Tukey para los resultados de los análisis de las muestras de canela en polvo
- 13.6. Gráfica: Comparación de las cajas de Tukey para los valores de logaritmo natural base 2 de los resultados de la canela en raja y canela en polvo
- 13.7. Fórmulas para los cálculos estadísticos

**13.1 DETALLE DE LOS RESULTADOS DEL ANALISIS DE CUMARINA
EN LAS MUESTRAS HOMOGENEIZADAS DE CANELA EN RAJA.**

MARCA	*	mg/100g**	PROMEDIO
T-2R	a	2.878	3.574
	b	3.005	
	c	3.376	
	d	5.038	
T-4RC	a	9.203	11.800
	b	9.667	
	c	12.480	
	d	15.850	
T-4RE	a	1.231	1.773
	b	1.855	
	c	1.973	
	d	2.034	
T-5R	a	2.806	4.034
	b	3.278	
	c	4.936	
	d	5.117	
T-6R	a	3.699	4.921
	b	4.020	
	c	4.920	
	d	7.046	

- * Se seleccionaron 4 muestras de cada uno de cuatro expendedores (a,b,c,d) escogidos al azar, luego se homogeneizaron y se analizaron
 ** mg de cumarina en 100 g de muestra

**13.2. DETALLE DE LOS RESULTADOS DEL ANALISIS DE CUMARINA
EN LAS MUESTRAS HOMOGENEIZADAS DE CANELA EN POLVO.**

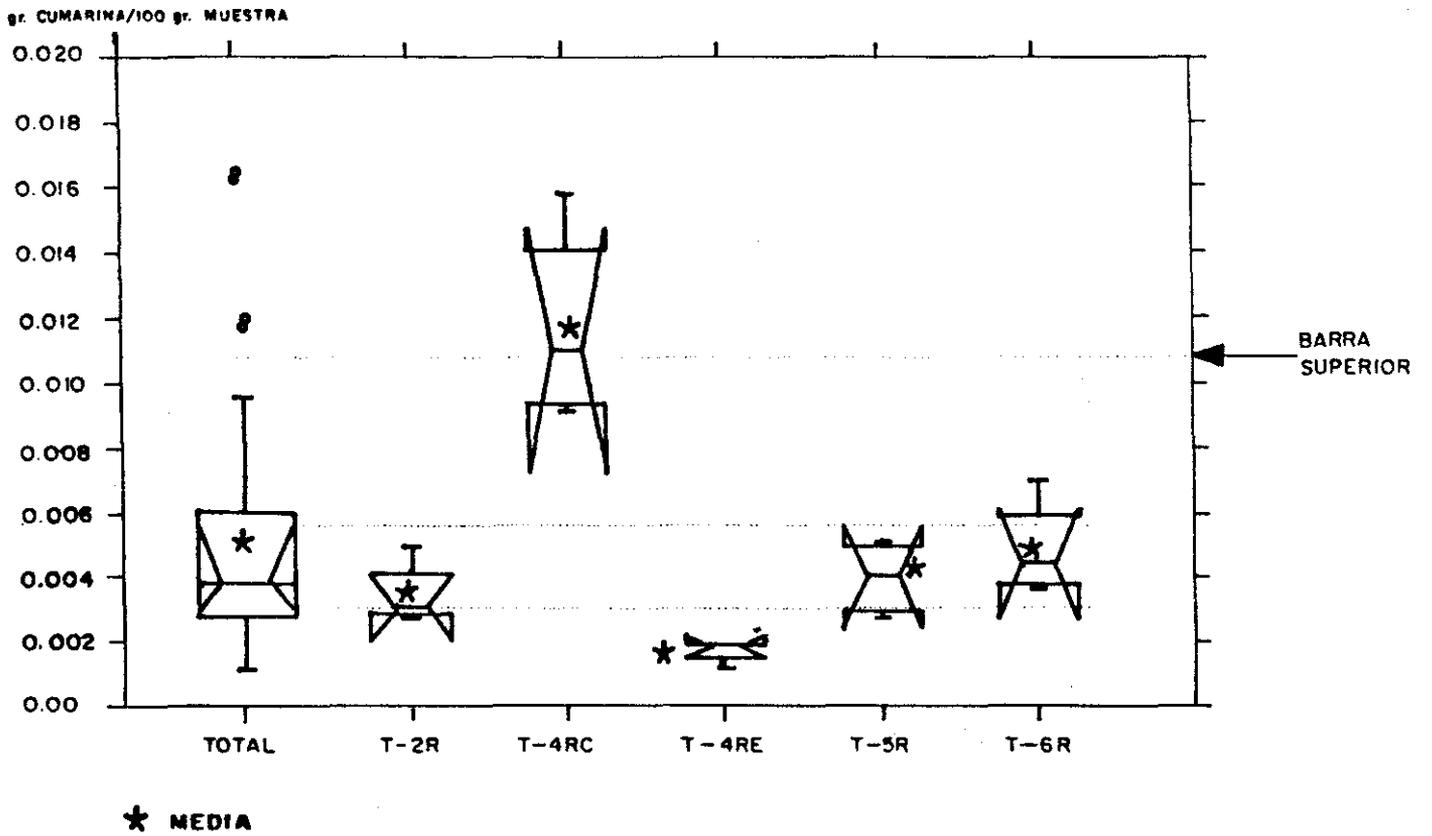
MARCA	*	mg/100g**	PROMEDIO
T-1P	a	69.440	76.710
	b	73.360	
	c	80.400	
	d	83.640	
T-2P	a	4.681	4.975
	b	3.801	
	c	6.125	
	d	5.293	
T-3P	a	72.100	115.100
	b	124.400	
	c	130.100	
	d	133.800	
T-4P	a	5.517	7.693
	b	6.070	
	c	8.705	
	d	10.480	
T-7P	a	0.943	1.204
	b	1.011	
	c	1.355	
	d	1.508	

- * Se seleccionaron 4 muestras de cada uno de cuatro expendedores (a,b,c,d) escogidos al azar, luego se homogeneizaron y se analizaron
 ** mg de cumarina en 100 g de muestra

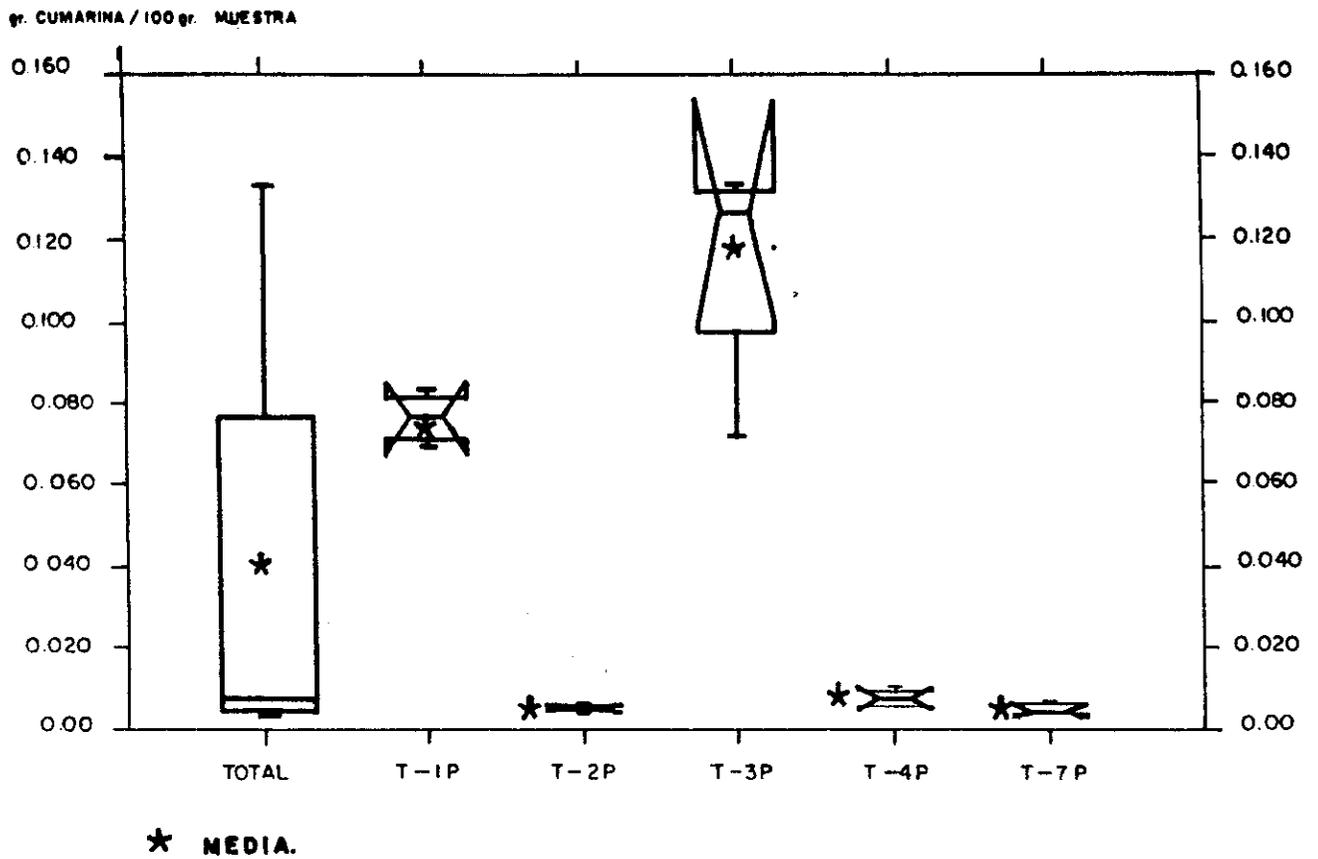
13.3. VALORES DE LOGARITMO NATURAL BASE DOS DE LOS RESULTADOS DE LOS ANALISIS.

VALOR DE	mg CUM./100g MUESTRA RAJA	ln(2) RAJA	mg CUM./100g MUESTRA POLVO	ln(2) POLVO
	1.231	0.300	0.943	-0.085
	1.855	0.891	1.011	0.016
	1.973	0.980	1.355	0.438
	2.034	1.024	1.508	0.593
	2.806	1.489	3.801	1.926
	2.878	1.525	4.681	2.227
	3.005	1.587	5.293	2.404
	3.278	1.713	5.517	2.464
	3.376	1.755	6.070	2.603
	3.699	1.887	6.125	2.615
	4.020	2.007	8.705	3.122
	4.920	2.299	10.480	3.390
	4.936	2.303	69.440	6.118
	5.038	2.333	72.100	6.172
	5.117	2.355	73.360	6.197
	7.046	2.817	80.400	6.329
	9.203	3.202	83.640	6.386
	9.667	3.273	124.400	6.959
	12.480	3.642	130.100	7.024
	15.850	3.986	133.800	7.064
PERCENTIL 10	1.914	0.937	1.183	0.243
PERCENTIL 25	2.842	1.507	4.241	2.084
PERCENTIL 50	3.860	1.948	7.415	2.890
PERCENTIL 75	6.082	2.604	38.440	5.265
PERCENTIL 90	11.074	3.469	127.250	6.992
PROMEDIO	5.221	2.384	41.140	5.362
INTERVALO	(2.723,4.997)	(1.445,2.321)		
BARRA SUPER	10.340	3.370		

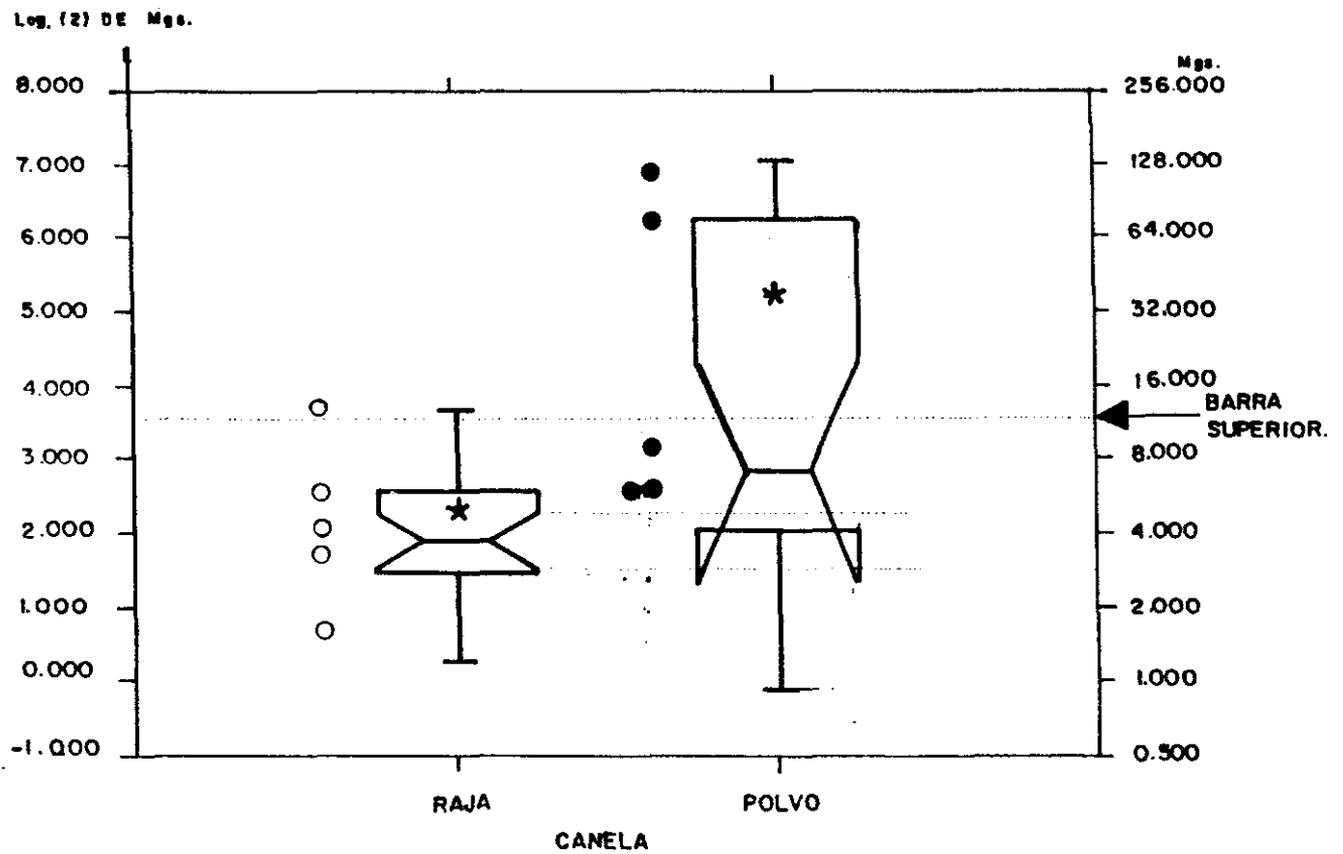
13.4. CAJA DE TUCKEY PARA LAS MUESTRAS DE CANELA EN RAJA.



13.5. CAJA DE TUCKEY PARA LAS MUESTRAS DE CANELA EN POLVO.



13.6. GRAFICA DE LOS VALORES DE LOGARITMO NATURAL 'BASE 2 PARA LOS RESULTADOS DE CUMARINA EN LA CANELA EN RAJA Y CANELA EN POLVO, ANALISIS CUANTITATIVO.



- PROMEDIO DE MARCA / RAJA
- PROMEDIO DE MARCA / POLVO
- ★ PROMEDIO DEL TOTAL DE MUESTRA

13.7 FORMULAS PARA LOS CALCULOS ESTADISTICOS.

$$A = \frac{nP}{100} + 0.5 = ###.***$$

$$V = X_k (1-f) + X_{k+1} (f)$$

$$X = \frac{\sum X_{1 \rightarrow n}}{n}$$

$$\ln_{(2)} = \frac{\log_{10} (\#)}{\log_{10} (2)}$$

$$IC_{MED(95\%)} = \text{MEDIANA} \pm \frac{R}{\sqrt{n}} 1.57$$

$$R = P_{75} - P_{25} = \text{RIC}$$

$$\text{BARRA SUPERIOR} = P_{50} + 2 \text{RIC}$$

En donde:

n = # de muestras

P = percentil

X = promedio o media

R = rango

= K

*** = f

P_{75} = percentil 75

P_{50} = percentil 50

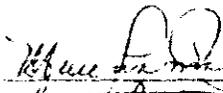
P_{25} = percentil 25

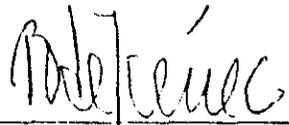
P_{50} = percentil 50

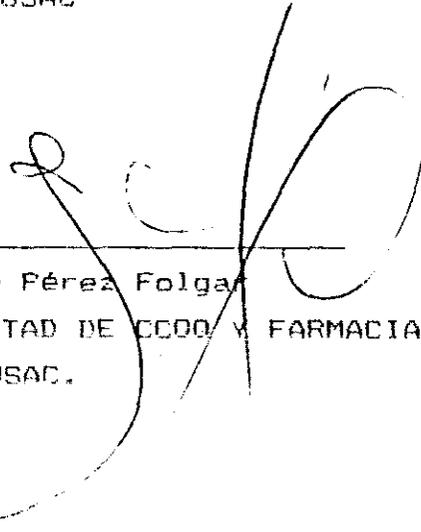
X_k = marca la posición k (datos ordenados en forma ascendente)

$IC_{MED(95\%)}$ = intervalo de confianza para la mediana con un 5% de error.

(f) 
 Pr. Rocío Sylvana Arreaga Consuegra
 TESISISTA

(f) 
 Licda. Azucena Lizama de Zúñiga
 ASESORA

(f) 
 Licda. Beatriz Batrez de Jiménez
 DIRECTORA ESCUELA QUIMICA FARMACEUTICA
 USAC

(f) 
 Lic. Jorge Pérez Folgar
 DECANO DE LA FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA
 USAC.