



UNIVERSIDAD PERUANA DE CIENCIAS APLICADAS

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA SALUD

CARRERA DE NUTRICIÓN Y DIETÉTICA

**POLIFENOLES TOTALES Y FLAVONOIDES EN DIFERENTES EXTRACTOS
DE HARINAS INDUSTRIALES, A GRANEL Y ARTESANALES DE QUINUA
(*Chenopodium quinoa*), KIWICHA (*Amarantus caudatus*) Y KAÑIWA (*Chenopodium
pallidicaule*)**

TESISTA

Adriana Margarita Viñas Ospino

Tesis para optar el título profesional de:

LICENCIADA EN NUTRICIÓN Y DIETÉTICA

ASESORES DE TESIS

Fernando Ramos Escudero, PhD

María Reyna Liria Domínguez, PhD

Lima, Perú

Julio, 2017

DEDICATORIA:

A mis padres Dora Trinidad Ospino Edery y David Pedro Viñas Vilas.

A Diego André Forián Joseph.

“El hombre que se levanta es aún más grande que el que no ha caído”

Concepción Arenal

AGRADECIMIENTOS:

Quiero agradecer a Víctor Hugo Ibáñez Meza, José Quiroz Marquina y José Calderón

Castro por su cooperación durante el proceso experimental de este trabajo.

A mis asesores la Dra. Reyna Liria y el Dr. Fernando Ramos por permitir que este trabajo

se realice.

Un especial agradecimiento por su contribución en la edición del trabajo al Mg. Diego

Florián y a Ángela Viñas

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	7
ABSTRACT	9
I. MARCO TEÓRICO	1
II. OBJETIVOS	4
1.1 Objetivo principal:	4
1.2 Objetivos específicos:	4
III. METODOLOGÍA	5
3.1 Diseño de estudio: Análisis químico en alimentos, de tipo descriptivo.	5
3.2 Muestra y muestreo:	5
3.3 Reactivos químicos:	7
3.4 Extracción de la muestra:	8
3.5 Determinación de polifenoles totales	9
3.6 Determinación de flavonoides totales	9
3.7 Análisis estadístico.....	9
IV. RESULTADOS	10
4.1 Objetivo específico 1.....	10
4.2 Objetivo específico 2.....	10
4.3 Objetivo específico 3.....	12
V. DISCUSIÓN	15
5.1 Limitaciones y fortalezas	19
VI. CONCLUSIONES	20
VII. GLOSARIO	21
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22
IX. ANEXOS	27

INDICE DE TABLAS

Tabla N°1. Características y descripción de la muestra.....	5
Tabla N°3. Contenido de flavonoides en harinas de quinua, kiwicha y kañiwa.....	38
Tabla N°2. Contenido total de Polifenoles en harinas de quinua, kiwicha y kañiwa..	39

INDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Flujograma del proceso de muestreo y obtención de la muestra7

Figura N° 2: Flujograma del proceso de extracción de la muestra.....9

Figura N°3. Contenido total de polifenoles en harinas de kañiwa, kiwicha y quinua según forma de presentación en :(A) extracto no hidrolizado; (B) Extracto hidrolizado en medio básico y (C) Extracto hidrolizado en medio ácido.....14

Figura N°4. Contenido de flavonoides en harinas de kañiwa, kiwicha y quinua según forma de presentación en :(A) extracto no hidrolizado; (B) Extracto hidrolizado en medio básico y (C) extracto hidrolizado en medio ácido.....15

RESUMEN

Introducción: Los cereales andinos oriundos del Perú son alimentos ricos en diferentes componentes bioactivos como los polifenoles y flavonoides. Estos alimentos se expenden en diferentes formas de presentación: enteros, en harinas, entre otros. Los procesos de transformación para la obtención de harinas de cereales andinos pueden afectar el contenido de polifenoles y flavonoides. **Objetivo:** Comparar el contenido total de polifenoles y flavonoides de diferentes extractos (libre, ácido y alcalino) en harinas artesanales, a granel e industriales de quinua (*Chenopodium quinoa*), kiwicha (*Amarantus caudatus*) y kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). **Metodología:** Análisis químico en alimentos de tipo descriptivo. El análisis se realizó en los laboratorios de química de la Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas, Chorrillos. Se analizaron harinas de tres tipos de cereales: quinua, kañiwa y kiwicha; en las presentaciones: envasadas industrialmente, expandidas a granel y obtenidas por molienda artesanal, en tres extracciones: medio no hidrolizado e hidrolizado en medio ácido y básico. Las muestras fueron analizadas utilizando espectroscopia molecular. Para la determinación de polifenoles totales se utilizó el método de Folin-Ciocalteu y para la determinación de flavonoides se utilizó el método colorimétrico de cloruro de aluminio. **Resultados:** Los resultados indican que la cantidad de polifenoles totales (548,07mg GAE/100g) y flavonoides (409,01mg CE/100g) fue mayor en las muestras de harina de kañiwa. Se encontró en casi todas las harinas de cereales mayores contenidos de polifenoles en las muestras a granel y artesanal que en las industriales. Sin embargo, no se encontró un patrón que diferencie las harinas artesanales, granel e industriales en el contenido de flavonoides. **Discusión:** La harina de kañiwa tiene mayor contenido de compuestos bioactivos por su resistencia frente a condiciones climáticas y pigmentación. Los resultados obtenidos muestran cierta diferencia en el contenido de

polifenoles entre las harinas artesanal, granel e industrial, pero no es constante en todos los productos. Esto podría deberse a diferentes factores como: variedad del producto, condiciones de siembra, cosecha, almacenamiento, procesamiento y venta. **Conclusiones:** La harina de kañiwa tuvo el mayor contenido de compuestos bioactivos y la liberación de estos aumentó con la hidrólisis ácida y básica. Las harinas artesanales y a granel mostraron mayor contenido de polifenoles que las industriales, pero esto no ocurrió con los flavonoides. Pese a que el contenido de compuestos fenólicos pudo verse afectado por los procesos de transformación, las harinas analizadas aún mantuvieron un importante contenido de polifenoles y flavonoides, por lo tanto, su consumo podría tener beneficios para la salud.

Palabras clave: Andes, cereales, harina, polifenoles, flavonoides. (Fuente: DeCS)

ABSTRACT

Introduction: Andean cereals from Peru are rich in a wide range of bioactive compounds e.g. flavonoids phenolic acids with known effects on human health. These cereals are sold as grains and as flours. The transformation of these cereals can affect their healthy properties. **Objective:** Compare the total phenolic and contents of different forms of extractable phenolics (free, acidic and basic flavonoid hydrolysis) from artisanal, bulk and industrial flours of quinua (*Chenopodium quinoa*), kiwicha (*Amarantus caudatus*) and kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). **Methodology:** This analysis was performed in Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas, Chorrillos. Were analyzed three kinds of cereals: kañiwa, kiwicha and quinua and three presentations of them: artisanal, in bulk and industrial and three extractions: non-hydrolyzed and hydrolyzed in acid and basic mediums. The samples were analyzed using visible molecular absorption spectroscopy. For the determination of polyphenols, the Folin-Ciocalteu method was used and for the determination of flavonoids the colorimetric reaction of aluminium chloride was applied. **Results:** The results indicated that the amount of total polyphenols (548.07mg GAE/100G) and total flavonoids (409.01mg CE/100G) was higher in kañiwa flour samples, and the acid and basic hydrolysis increased the total polyphenols and flavonoids. The majority of the results indicated high values of polyphenols in artisanal and in bulk samples. In flavonoids, the results were variable. **Discussion:** The high content of bioactives in kañiwa flour samples was due to the resistance in strong weather and the pigmentation. The results found in the artisanal, bulk and industrial presentations showed a difference of content of polyphenols but this was not a pattern in all the samples. It is because other factors can affect: the variety of the product, harvest conditions, storage, industrial and sale process. **Conclusion:** the kañiwa flour had the highest score of biocomponents and the liberation of

them increased in the acid and basic hydrolysis. The artisanal, in bulk and industrial flours showed a higher content of polyphenols, but it did not occur with the content of flavonoids. The content of phenolic compounds was affected by the process of transformation but the flours analyzed maintained important content of polyphenols and flavonoids. Therefore, the consumption of these products has benefits in health.

Key words: Andean, cereal, flour, polyphenols, flavonoids. (Source: MeSH)

I. MARCO TEÓRICO

El Perú cuenta con un clima y condiciones topográficas, que hace propicia la producción de una amplia gama de cereales andinos, dentro de los que se encuentran la quinua, kiwicha y kañiwa. (1) Específicamente, 105 millones de toneladas de quinua, 4,7 toneladas de kañiwa y 4,8 toneladas de kiwicha fueron producidas en el Perú en el 2015 (1). Gracias al incremento en su cultivo y gran valor nutricional que se les atribuye han atraído mucho interés en los últimos años. Las cifras en el Perú indican que el consumo de cereales andinos ha incrementado de 1,6 a 3,2 kg/cápita/año del 2013 al 2015(2). Además, los cereales andinos tienen características que permiten que se adapten fácilmente a condiciones extremas de cultivo y por ello han desarrollado mecanismos de resistencia y protección. (10)

Los granos andinos han sido cultivados desde hace más de 7000 años por pueblos indígenas, los podemos encontrar en muchas variedades y tienen una gran versatilidad que facilita su cultivo (en altura y climas extremos). (4) La quinua es una planta dicotiledónea de la familia *Chenopodiaceae* y tiene una amplia plasticidad para adaptarse a diferentes condiciones ambientales, se cultiva desde el nivel del mar hasta 4000 msnm. Hoy en día encontramos gran variedad de este grano, desde el verde hasta el rojo púrpura oscuro, amarillo y anaranjado granate. (3) La kañiwa es una especie andina que actualmente está retomando importancia en la alimentación por ser fuente importante de componentes funcionales como fibra dietaria y compuestos fenólicos. (4) La kiwicha o también conocida como “amaranto”, “achita” o “achis” es un grano que puede crecer bajo casi cualquier condición climática y tiene un breve ciclo de cultivo. (5) El valor nutricional de estos

alimentos no es la única característica que los hace especiales para nuestra alimentación, pues contienen compuestos que poseen propiedades beneficiosas para la salud.

El gran contenido de fitoquímicos presente en los cereales andinos los hace ser considerados alimentos funcionales, es decir que pueden mejorar la salud y prevenir enfermedades más allá de los nutrientes tradicionales que contienen (4). Dentro de los fitoquímicos presentes encontramos polifenoles y flavonoides. Los polifenoles son compuestos biosintetizados por las plantas, en este grupo podemos encontrar ácidos fenólicos, lignanos, estilbenos y flavonoides. (6) Los flavonoides son pigmentos naturales presentes en alimentos de origen vegetal. Los polifenoles y flavonoides tienen una importante actividad antioxidante, antiinflamatoria, hipolipemiante y tienen poder protector frente a agentes tumorales (7). Estas propiedades protegen nuestras células del daño oxidativo y nos confieren protección contra enfermedades crónicas como: enfermedades cardiovasculares, daño neurodegenerativo y cáncer. (6) Los cereales andinos además de tener propiedades beneficiosas para la salud, también tienen la característica de ser libres de gluten.

Los cereales andinos son libres de gluten y ésta característica los hace atractivos para personas intolerantes al gluten o celíacas. (8) Según la Asociación de Celíacos del Perú existe entre 1 y 2% de población intolerante al gluten (9). Frente a la creciente demanda de alimentos industrializados libres de gluten es de vital importancia investigar sobre las diferentes presentaciones de los cereales andinos que se pueden encontrar a la venta y si en estas se mantiene su composición y aportes beneficiosos a la salud.

Hoy en día encontramos que estos cereales se comercializan en mercados y supermercados en diferentes presentaciones, después de haber sufrido algún tipo de transformación industrial (10). Sin embargo, no se sabe si aún mantienen sus propiedades funcionales o si estas pueden haberse perdido. La industrialización, el empaquetamiento y la forma de conservación de los alimentos puede inducir cambios significativos en sus características como: pérdida de agua, cambios en el perfil de ácidos grasos y degradación de compuestos termolábiles. (11) Los cereales pueden encontrarse en forma de grano o molidos. Las harinas se pueden consumir en sopas, cremas, mazamorras y se utilizan como materia prima para panificación, elaboración de galletas, postres, etc. (12) Podemos encontrar que las harinas de los granos andinos se venden en presentaciones a granel (sin empaque) y empaquetadas industrialmente y es por ello que es importante analizar si el procesamiento y la forma en que se expenden en los centros de abasto puede modificar el contenido de sus componentes bioactivos.

Está comprobado que los polifenoles y flavonoides pueden verse afectados por diferentes factores como, por ejemplo: la variedad del alimento, año de cultivo, condiciones climáticas, grado de madurez, exposición solar, plagas y procesos aplicados por la industria (5). Sin embargo, existen pocos estudios que determinen el contenido de compuestos bioactivos en harinas de quinua, kiwicha y kañiwa en la forma como se ofrecen al consumidor. Por esto es de interés evaluar si el procesamiento y forma de presentación en que son vendidas las harinas de cereales andinos influye en el contenido de los polifenoles y flavonoides.

II. OBJETIVOS

1.1 Objetivo principal:

Comparar el contenido total de polifenoles y flavonoides en harinas artesanales, a granel e industriales de quinua (*Chenopodium quinoa*), kiwicha (*Amarantus caudatus*) y kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*).

1.2 Objetivos específicos:

- 2.2.1 Determinar el contenido de polifenoles y flavonoides entre harinas de quinua, kañiwa y kiwicha.
- 2.2.2 Determinar el contenido de polifenoles y flavonoides de harinas artesanales, a granel e industriales de cereales andinos.
- 2.2.3 Determinar el contenido de polifenoles y flavonoides en extractos en medio no hidrolizado, hidrolizado en medio ácido y alcalino de harinas de cereales andinos.

III. METODOLOGÍA

3.1 Diseño de estudio:

Análisis químico en alimentos, de tipo descriptivo.

3.2 Muestra y muestreo:

Se analizaron harinas de tres tipos de cereales: quinua, kañiwa y kiwicha; en las presentaciones: envasadas industrialmente, expandidas a granel y obtenidas por molienda artesanal. Las muestras de harinas industriales fueron obtenidas del supermercado Tottus® (distrito de Surco), de la marca Naturandes. Las harinas a granel y los granos enteros, fueron obtenidos del Mercado de Surquillo, Lima-Perú. Los granos andinos enteros fueron posteriormente sometidos a molienda (**Tabla N°1**).

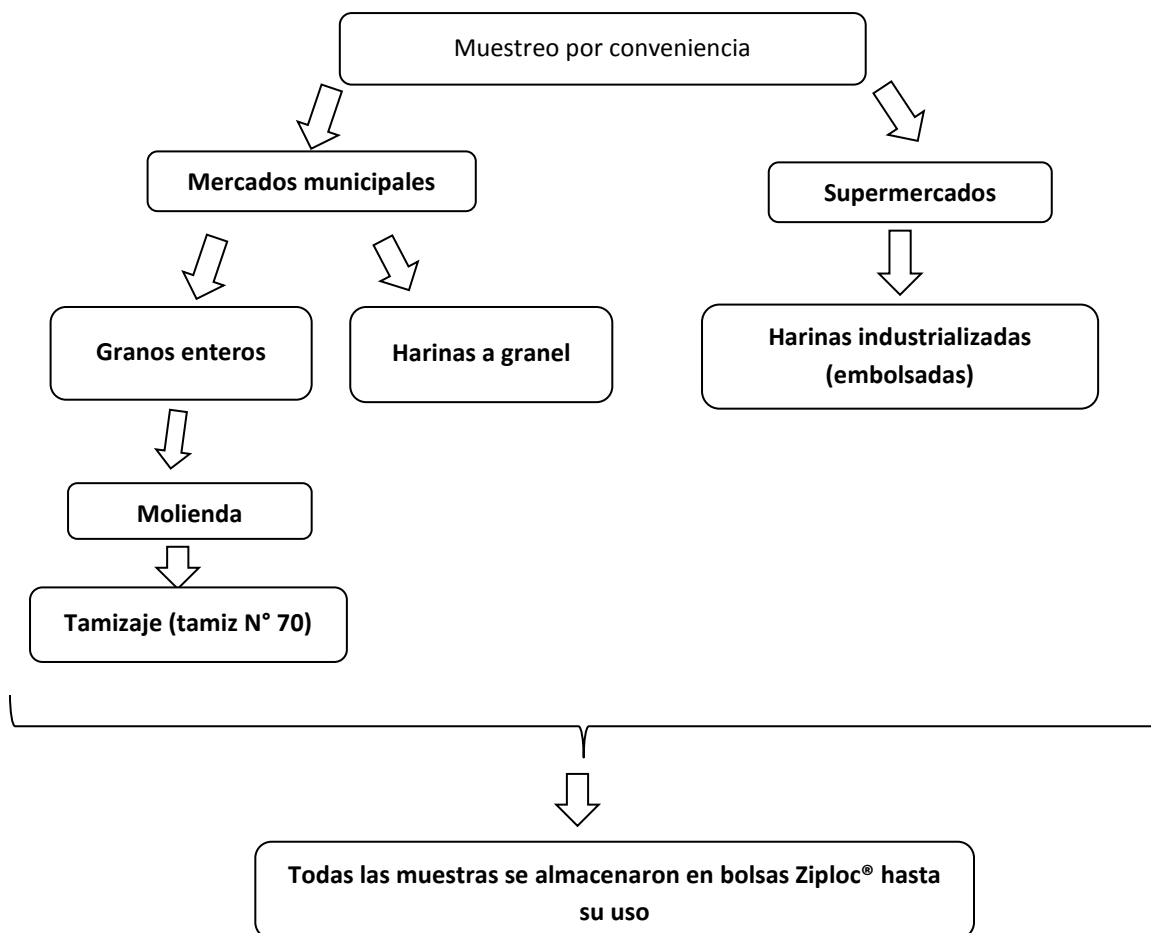
Tabla N°1. Características y descripción de la muestra.

Muestra	Descripción	Formas de consumo
Harina kañiwa granel	<ul style="list-style-type: none">• Adquiridas en forma de harina.• Expendidas en sacos abiertos.• Empaquetadas al momento de compra.	Guisos, postres, pan, pastas, galletas, mazamorras, bebidas.
Harina kiwicha granel		
Harina quinua granel		
Harina kañiwa artesanal	<ul style="list-style-type: none">• Adquiridas en forma de grano.• Molidas en un molino manual y tamizada,• Empaquetadas inmediatamente después de la molienda.	
Harina kiwicha artesanal		
Harina quinua artesanal		
Harina kañiwa industrial	<ul style="list-style-type: none">• Adquiridas en forma de harina.• Empaque industrial (bolsas de polietileno cerradas herméticamente)• Previamente tostadas.	Directamente en jugos o leche.
Harina kiwicha industrial		
Harina quinua industrial		

Las muestras fueron seleccionadas por conveniencia: (i) en el caso de las harinas compradas en supermercados se seleccionaron las que estuvieron al alcance más próximo en el anaquel y (ii) en el caso mercado, se seleccionó al azar un puesto y allí se solicitó los granos enteros y las harinas de venta a granel de quinua, kiwicha y kañiwa. Para la selección de granos enteros se consideró que no tuvieran ningún tipo de deterioro visual o presencia de gorgojos. Para el caso de las harinas expedidas a granel se consideró que fueran vendidas en sacos abiertos y no tuvieran presencia de insectos o gorgojos. Y para las harinas industriales se consideró un empaque de polietileno cerrado herméticamente y en buen estado y que no tuvieran agregado ningún aditivo alimentario como antioxidantes o preservantes.

Las muestras fueron mantenidas durante tres meses en bolsas de polietileno con cierre hermético (Ziploc®) en un lugar seco a temperatura ambiente. Antes de los análisis, los cereales que fueron adquiridos en grano entero fueron molidos en un molino manual (harina artesanal) y posteriormente fueron tamizados con un tamiz No 70. El análisis se realizó en los laboratorios de química de la Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas, Chorrillos. **(Figura N° 1)**

Figura N° 1. Flujograma del proceso de muestreo y obtención de la muestra.



3.3 Reactivos químicos:

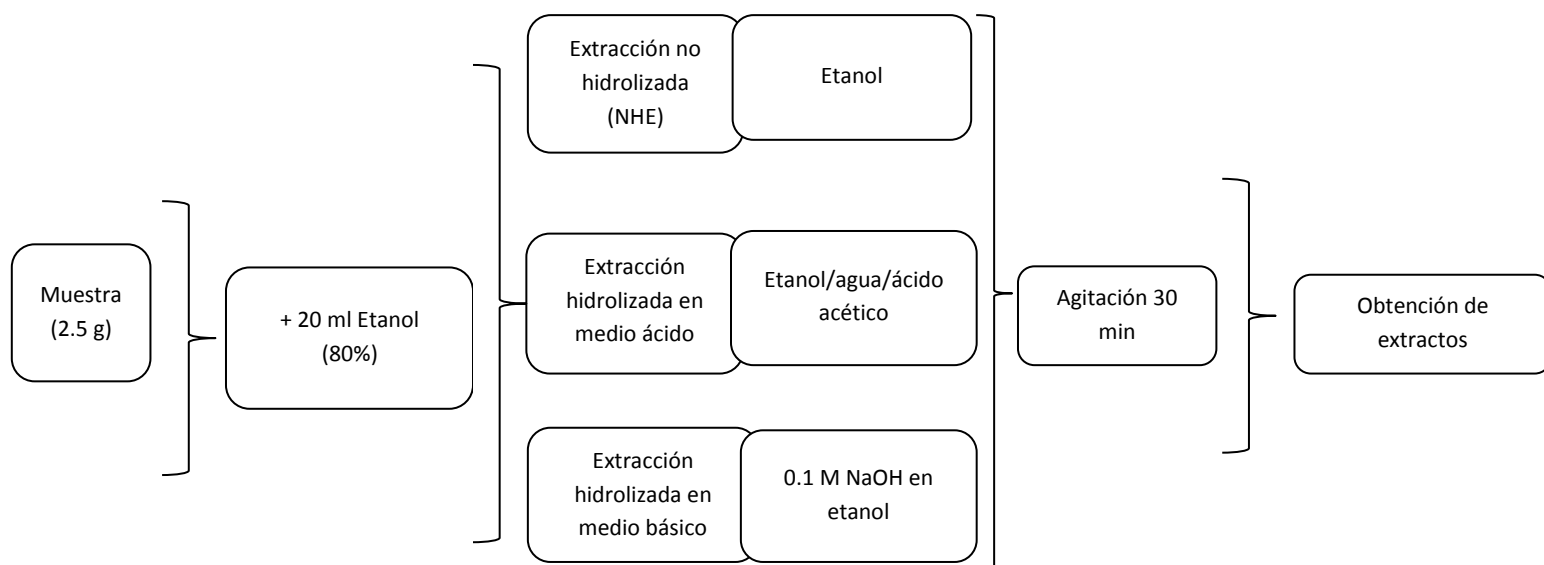
Todos los reactivos químicos usados se obtuvieron de proveedores certificados. Carbonato de sodio, Folin-Ciocalteu, ácido gálico, catequina, cloruro de aluminio hexahidratado, fueron obtenidos de Sigma-Aldrich® (St-Louis, USA). Etanol y metanol fueron obtenidos de Merck® (Darmstadt, Germany). El agua fue desionizada usando un Milli-Q-system® (Millipore, Bedford, Mass., USA).

3.4 Extracción de la muestra:

Se prepararon 2,5 gramos de muestra para cada una de las extracciones. Seguidamente se le adicionó 20 ml de etanol con concentración al 80% y se sometió a agitación magnética por 30 minutos.

Se realizaron tres extracciones: la primera se designó como la no hidrolizada (NHE), la segunda que contenía una solución (Etanol/agua/ácido acético¹: 50/49,5/0,5, v/v/v) se designó como extracción en hidrólisis ácida (AHE) y la tercera contenía una solución (0,1M NaOH en etanol) se designó como extracción en hidrólisis básica (BHE). Se procedió a filtrar los extractos con papel filtro (Whatman®) y se protegieron con papel aluminio hasta antes del análisis. (Figura N° 2)

Figura N° 2: Flujograma del proceso de extracción de la muestra.



¹ Ácido acético puro.

3.5 Determinación de polifenoles totales:

Los polifenoles totales se determinaron de acuerdo a una modificación de la versión descrita por Singleton y Rossi (13) usando el reactivo para polifenoles Folin-Ciocalteu (14). La absorbancia fue medida a 725 nm (espectrofotómetro GENESYS® 10S Vis, Thermo scientific, USA). Los valores fueron determinados usando una curva estándar preparada con ácido gálico $ABS_{725nm} = 0,0071 (\mu\text{g/mL}) - 0,0021$; $R^2 = 0,9985$. Los resultados se expresan como miligramos de ácido gálico equivalente por 100 gramos de muestra seca (mg GAE/100g).

3.6 Determinación de flavonoides totales:

Los flavonoides totales fueron determinados mediante el método colorimétrico de cloruro de aluminio, adaptado de Li et al. (12) Se utilizó catequina como estándar. La absorbancia fue medida a 510 nm. Los flavonoides se calcularon de la curva de calibración $ABS_{510nm} = 0,0237 (\mu\text{g/mL}) + 0,0324$; $R^2 = 0,9889$. Los flavonoides totales se expresan como miligramos de catequina equivalente por 100 gramos de muestra seca (mg CE/100g).

3.7 Análisis estadístico:

El análisis estadístico se realizó usando Stata®, versión 12, 2011. Los análisis fueron realizados por triplicado y los resultados se presentan en medianas y rango intercuartílico. Para determinar la normalidad de los datos se utilizó el test de Shapiro Wilk. Luego de determinar que los datos no tenían distribución normal, se procedió a realizar pruebas no paramétricas para muestras dependientes y se optó por realizar el test de Friedman. Se realizó con un nivel de confianza de 95%. (31)

IV. RESULTADOS

El contenido total de polifenoles y flavonoides de los extractos no hidrolizados (NHE), hidrolizados en medio básico (BHE) e hidrolizados en medio ácido (AHE) por forma de presentación de las harinas de cereales se muestra en las **Figuras °3 y N°4**.

4.1 Objetivo específico 1

Respecto a la comparación del contenido de polifenoles y flavonoides entre harinas de quinua, kiwicha y kañiwa se encontró un mayor contenido en las muestras de harina de kañiwa en todos los extractos.

4.2 Objetivo específico 2

Respecto a la comparación del contenido total de polifenoles de acuerdo a la forma de presentación de las harinas de cereales: granel, industrial o artesanal se encontraron los siguientes resultados. En la harina de kañiwa se encontró que en el medio básico destaco la harina a granel e industrial (413,79 y 428,66 mg GAE/100g respectivamente. En el medio ácido se encontró una diferencia significativa entre las tres formas de presentación, siendo la harina de kañiwa granel la que muestra la mayor concentración (548,07mg GAE/100g), seguida de la harina de kañiwa artesanal (495,61mg GAE/100g). En el caso de la harina de kiwicha, se encontró diferencia en los tres medios. En el medio no hidrolizado, se encontró significativamente mayor contenido de polifenoles en la muestra de harina de kiwicha a granel (72,5mg GAE/100g) y harina de kiwicha industrial (64,4 mg GAE/100g) vs harina de kiwicha artesanal (54,19mg GAE/100g). En el medio básico y ácido la harina de kiwicha artesanal mostró los valores significativamente más altos (369,01 y 438,54 mg GAE/100g respectivamente) en relación a la harina de kiwicha a granel e industrial. Para el

caso de la harina de quinua, se encontró valores significativamente más altos en el extracto no hidrolizado y básico de la harina de quinua artesanal (85,78 y 319,77 mg GAE 100/g), pero para el extracto ácido fue en la harina a granel (401,14mg GAE/100g).

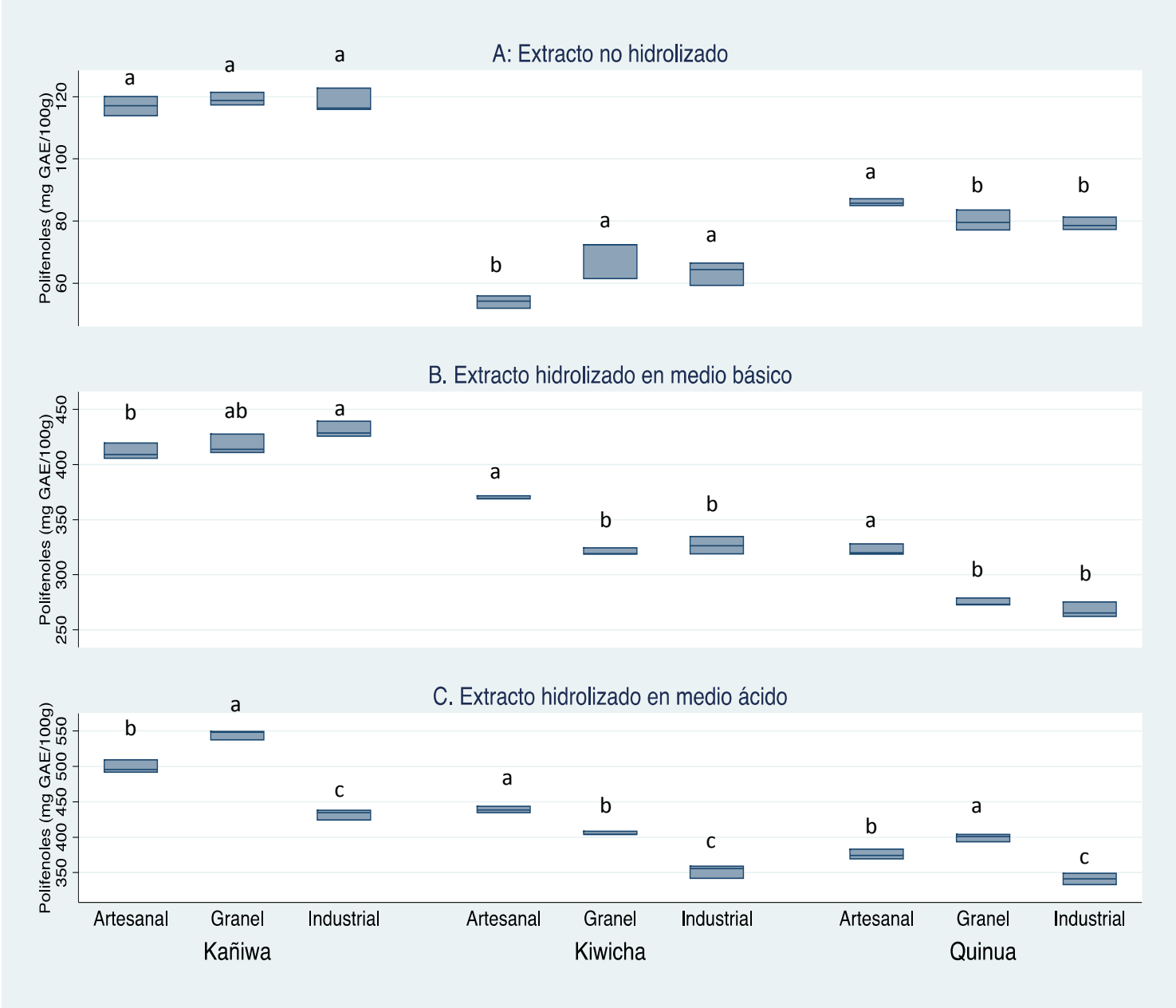
Respecto a la comparación del contenido de flavonoides según forma de presentación: artesanal, granel e industrial se encontraron los siguientes resultados. En el caso de la harina de kañiwa el contenido de flavonoides en el medio no hidrolizado fue significativamente diferente entre los tres tipos de harina, donde destacó la harina industrial (harina industrial: 75,33 mg CE/100g; harina granel: 56,19 mg CE/100g; harina artesanal: 23,81 mg CE/100g). Para la hidrólisis en el medio básico se encontró significativamente mayor contenido en la harina de kañiwa granel (356,42 mg CE/100g) vs harina artesanal e industrial. Mientras que en la hidrólisis ácida es la harina de kañiwa artesanal la que tiene valores más altos (409,01 mg CE/100g). Para las harinas de kiwicha, se encontró que en el medio no hidrolizado no hay diferencias entre los tres tipos de harinas, mientras que en el medio básico las concentraciones fueron diferentes entre las tres formas de harina (harina a granel: 108,59 mg CE/100g; harina artesanal: 54,97mg CE/100g; harina industrial: 87,59mg CE/100g. En el medio ácido la harina de kiwicha industrial presentó valores significativamente menores en relación a la harina a granel 77,81mg CE/100g y artesanal 73,31mg CE/100g. En el caso de la harina de quinua se puede observar que hay diferencias significativas en todos los medios de extracción cuando se compara entre tipo de harina. En el caso de la extracción no hidrolizada e hidrolizada en medio ácido la harina industrial mostró los valores más altos (52,97 y 68,87 mg CE/100G respectivamente); mientras que en el extracto hidrolizado en medio básico fue la harina a granel (108,88mg CE/100g).

4.3 Objetivo específico 3

Respecto al contenido de polifenoles según el tipo de hidrólisis se encontraron los siguientes resultados. La harina de kañiwa muestra los valores más altos de polifenoles, en los tres extractos en comparación con la harina de quinua y kiwicha. El extracto ácido y básico mostró valores más altos que el extracto no hidrolizado (ácido: 355,66-548,07mg GAE/100g; básico: 265,33- 428,66mg GAE/100g; no hidrolizado: 54,19-118,82mg GAE/100g). En la hidrólisis básica destaca la harina de kañiwa industrial (428,63mg GAE/100g) y en la hidrólisis ácida la harina de kañiwa granel (548,92mg GAE/100 g). En el caso del extracto no hidrolizado, el valor más alto lo tuvo la harina de kañiwa granel (118,82mg GAE/100G) y el más bajo la harina de kiwicha industrial (54,19mg GAE/100g).

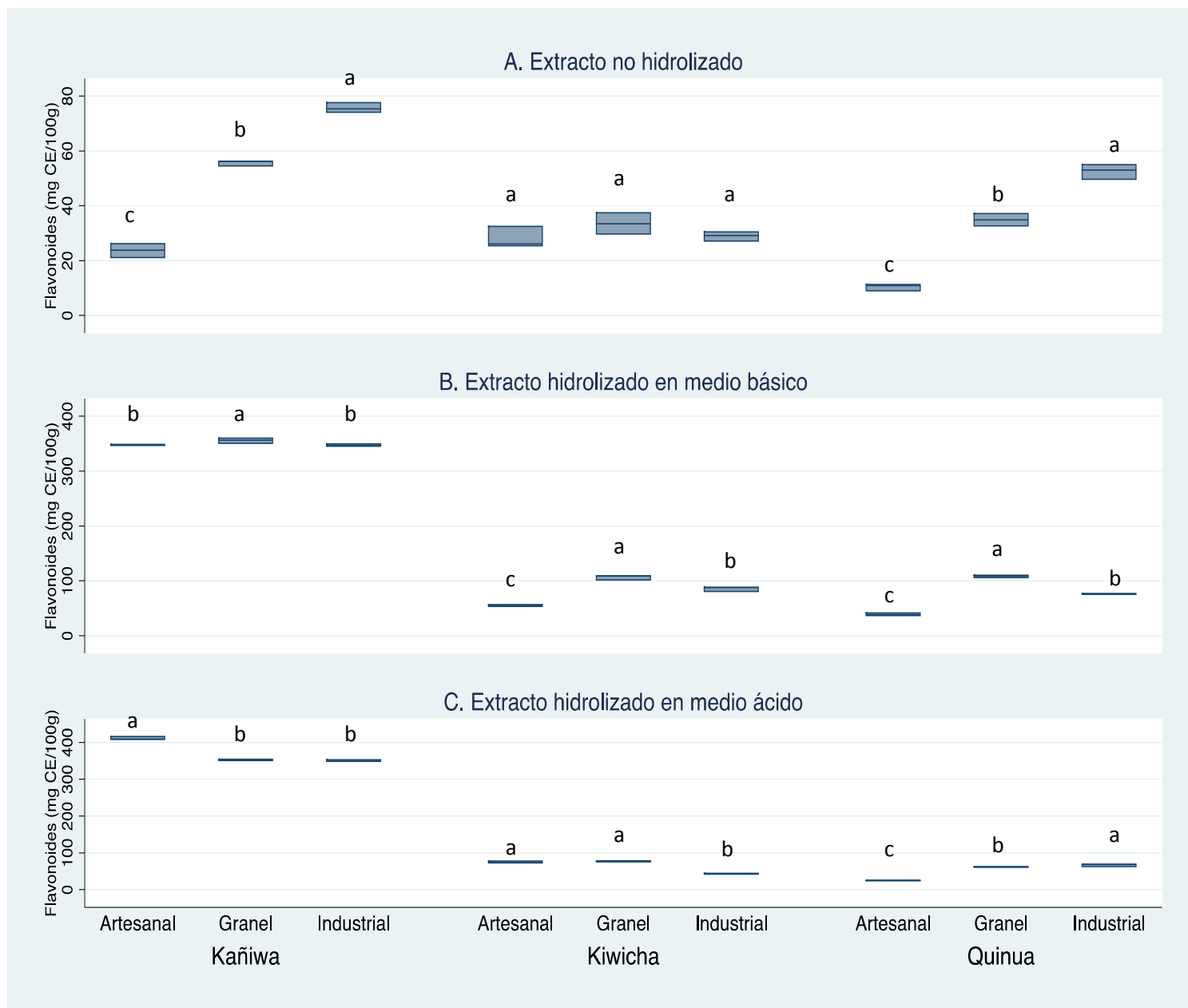
Respecto al contenido de flavonoides en los diferentes medios de extracción se puede observar que en el extracto ácido y básico tuvieron los valores más altos, en el caso de la hidrólisis básica destacó la harina de kañiwa granel (356,42 mg CE/100g) y en la hidrólisis ácida la harina de kañiwa artesanal (409,01mg CE/100 g). En el extracto no hidrolizado los valores estuvieron comprendidos entre 10,97 y 75,33 mg CE/100 g. El más alto se encontró en la harina de kañiwa industrial (75,33mg CE/100G) y el más bajo en la harina de quinua artesanal (10,97mg CE/100g).

Figura N°3. Contenido total de polifenoles en harinas de kañiwa, kiwicha y quinua según forma de presentación en :(A) extracto no hidrolizado; (B) Extracto hidrolizado en medio básico y (C) Extracto hidrolizado en medio ácido.



*GAE (Ácido gálico equivalente), los resultados se presentan en un gráfico de cajas con las respectivas medianas y rango intercuartílico. Las letras iguales indican que no hay diferencias significativas entre las muestras y letras diferentes indican diferencias con un valor $p < 0,05$

Figura N°4. Contenido de flavonoides en harinas de kañiwa, kiwicha y quinua según forma de presentación en :(A) extracto no hidrolizado; (B) Extracto hidrolizado en medio básico y (C) extracto hidrolizado en medio ácido.



*CE (Catequina equivalente), los resultados se presentan en un gráfico de cajas con las respectivas medianas y rango intercuartílico. Letras iguales indican que no hay diferencias significativas entre las muestras y letras diferentes indican diferencias con un valor $p < 0,05$.

V. DISCUSIÓN

El contenido polifenoles y flavonoides en las muestras de harina de kañiwa fue mayor en comparación con las muestras de harina de quinua y kiwicha en todos los casos. Esto se debe a que este grano tiene la característica de crecer bajo condiciones de radiación, altas altitudes (por encima de los 4000 msnm) y altas temperaturas. Su gran resistencia ha originado que naturalmente desarrolle una capacidad de protección frente a la oxidación. (10,15). Por otro lado, la kañiwa tiene un mayor grado de pigmentación, por lo que se le atribuye mayor contenido de fitoquímicos que las muestras de kiwicha y quinua, que en este caso fueron blancas. (4)

La transformación de los cereales mediante procesos de molienda puede inducir cambios en la composición de compuestos bioactivos. Tang et al. reportaron entre 200 y 300 mg GAE/100g en el contenido de fenoles libres para quinua blanca (5), valor por encima de lo encontrado en el presente estudio (78,54-85,78 mg GAE/100g). Según la Norma técnica para harinas del Codex Alimentarius, una harina se obtiene de la trituration o molienda del grano entero, en la que se separa el salvado y el germen y el resto se muele hasta lograr un grado de finura. (29). En el presente estudio la harina artesanal se molió y luego se tamizó, para obtener un polvo refinado y de la misma granulometría que las muestras a granel e industrial. Por lo tanto, nuestro resultado diferente puede deberse a que al someter a los granos a procesos de molienda y tamizaje disminuya el contenido de compuestos bioactivos, que se encuentran en mayor cantidad en la capa externa del grano (30).

Los resultados obtenidos demuestran que las harinas de cereales andinos siguen siendo fuentes de polifenoles y flavonoides, pese a la transformación sufrida. Según Hooper et al. el consumo de polifenoles debe ser mayor al 100mg al día (18). Por lo tanto, incluir una

porción de estos cereales (25g de harina) podría cubrir entre un 10 y 25% de la recomendación.

Debido al contenido de compuestos bioactivos presentes en los cereales andinos diversos estudios encuentran asociación entre consumo de estos y beneficios para la salud. (18) El consumo de alimentos con alto contenido de polifenoles se asocia con la prevención de enfermedades cardiovasculares y regulación de lípidos en sangre y control de la presión arterial. (16) (17) Otro beneficio que se les atribuye es la disminución de procesos inflamatorios, así se ha visto que el consumo de quinua y kiwicha disminuye IL-6, IL-1 β , IL-8 y TNF. (19) (20)

Respecto al contenido de flavonoides, también se pudo evidenciar mayores valores en las muestras de harina de kañiwa. Los flavonoides también se han asociado con propiedades beneficiosas para la salud. Estudios realizados in vitro asocian el contenido de quercetina, un tipo de flavonoide presente en kañiwa y kiwicha, con la inhibición de la alfa glucosilasa, enzima implicada en la absorción de los carbohidratos. (21) Por ello, se considera que el consumo de estos cereales está asociado con la regulación de la diabetes.

Por otro lado, incluir harinas de kañiwa, quinua y kiwicha en la dieta de personas intolerantes al gluten se convertiría en una buena alternativa, además de otorgar efectos positivos para la salud, cuando se las compara con harinas de otros cereales. En un estudio con mujeres diabéticas y celiacas se encontró que disminuyeron los niveles de glucosa en sangre cuando incluyeron kiwicha en su dieta. (22) Alvares Jubete et al. compararon el contenido de compuestos bioactivos en cereales andinos con los del trigo (53,1mg GAE/100g) y encontraron que los granos andinos contienen mayor cantidad de éstos. (8)

Lo mismo se encontró cuando se comparó con otras harinas como la de maíz (38,36mg GAE/100g) dónde la diferencia es bastante amplia (16).

Existen diferentes métodos para evaluar compuestos fenólicos y los resultados determinan la naturaleza y cantidad de los compuestos fenólicos obtenidos en los extractos. Por lo que no necesariamente los resultados obtenidos por un método son comparables con otro (25,26, 27, 28). Los compuestos fenólicos pueden encontrarse de forma libre, pero también de forma ligada, para lo cual es necesario realizar un proceso de hidrólisis. La hidrólisis favorece la liberación de polifenoles y flavonoides, dependiendo del tipo de extracción ácida o básica se liberan diferentes compuestos fenólicos. Diversos estudios señalan que el contenido de polifenoles aumenta después de la hidrólisis (23). Las condiciones de hidrólisis (BHE y AHE) empleadas para liberar compuestos fenólicos unidos, también podrían aumentar los derivados de furanos (compuesto con estructura similar a los fenoles) como hidroximetilfurfural, furfural y metoximetilfurfural (24). Estos compuestos podrían reaccionar con el reactivo de Folin-Ciocalteu conduciendo la sobreestimación del contenido fenólico (25), lo que no sucede en la extracción no hidrolizada.

El contenido de polifenoles y flavonoides en harinas artesanales, a granel e industriales no siguió un patrón, lo cual pudo deberse a diferentes causas. Los factores ambientales, el almacenamiento, los métodos de preparación culinaria y el procesamiento industrial de los alimentos tienen un efecto importante en el contenido de polifenoles y flavonoides. Según el autor Ramírez- Anaya et al, el contenido de fenoles en productos frescos es de 10 a 20% mayor que en aquellos productos que han sufrido un tratamiento térmico. (11) Según lo que se informa en el etiquetado de las muestras de harinas industriales, estas fueron sometidas a tostado antes de su transformación a harina. Se pudo observar que en la mayoría de los

resultados hay mayor contenido de polifenoles en las muestras a granel y artesanal, ya que por el tratamiento térmico previo las harinas industriales pudieron haber perdido el contenido de compuestos bioactivos.

No se han publicado estudios que demuestren si realmente podrían existir diferencias en el contenido de polifenoles y flavonoides entre harinas expandidas a granel, harinas industriales o molidas artesanalmente. En el presente estudio se hace mención que las harinas compradas a granel estaban más expuestas al medio ambiente, ya que se expenden en sacos abiertos, mientras que las industriales se venden en empaques de polietileno herméticos y las artesanales se mantuvieron en bolsas Ziploc® inmediatamente después de su molienda. Sin embargo, se encontró un patrón que indicaría menor contenido de polifenoles en las harinas industriales, pero para el caso de flavonoides los resultados no muestran un patrón.

5.1 Limitaciones y fortalezas

Una de las limitaciones del estudio es que el análisis se realizó en productos crudos y no en la forma en la que se consumen, cocido. El método culinario es un factor que puede influir en los compuestos bioactivos. Sin embargo, cabe mencionar que, en el caso de las harinas industriales, estas eran tostadas y en algunas de las zonas del país se consumen directamente sin ningún proceso culinario previo.

Por otro lado, el contenido de fitoquímicos varía según el origen, variedad de las semillas, factores relacionados con la siembra, cosecha y post-cosecha, entre otros. (5) En este estudio no se pudo determinar la variedad de semilla de los granos usados para las harinas, debido a que los vendedores de los centros de abasto desconocían el origen. Además, no se puede asegurar que las harinas que se compraron a granel o embolsadas industrialmente hayan sido puras (no hayan sido mezcladas). Sin embargo, la importancia de este estudio radica en que se analizaron las harinas expandidas en mercados y supermercados y estas son las que finalmente compran los consumidores sin importar la variedad.

Si bien esta investigación es de tipo cuantitativa, puede servir para que en futuros estudios se analicen de forma individual el perfil de compuestos fenólicos presentes en harinas de cereales andinos.

Una de las fortalezas de este estudio radica en la forma de analizar los compuestos fenólicos: medio de extracción ácida y básica y medio no hidrolizado. Esto podría ayudar a extraer los compuestos funcionales de los alimentos. Los cuales pueden ser utilizados como fortificantes de alimentos o suplementos en forma de compuestos bioactivos, por ejemplo, como antioxidantes en aceites vegetales. (23)

VI. CONCLUSIONES

- La harina de kañiwa es la que presentó mayor contenido de polifenoles (548,07mg GAE/100g) y flavonoides (409,01mg CE/100g) en comparación con quinua y kiwicha.
- La composición fenólica del extracto de harinas de kañiwa, kiwicha y quinua de tres formas (artesanal, a granel e industrial) sugiere que los compuestos fenólicos no sólo existen en el extracto no hidrolizado, sino que su liberación aumenta por hidrólisis alcalina y/o ácida (BHE y AHE).
- Se encontró que el contenido de polifenoles fue alto en la mayoría de las muestras a granel y artesanal. Sin embargo, para el caso de los flavonoides no se encontró un patrón que indique diferencias entre las presentaciones de harinas.
- Pese a que el contenido de compuestos fenólicos pudo verse afectado por los procesos de transformación, las harinas analizadas aún mantuvieron un importante contenido de polifenoles y flavonoides, por lo tanto, su consumo tiene efectos positivos en la salud.

VII. GLOSARIO

Polifenoles: Compuestos biosíntetizados por las plantas con efectos beneficiosos para la salud.

Flavonoides: Compuestos biosíntetizados por las plantas encargados de dar pigmentación.

Alimento funcional: se refiere a un alimento, que además de proporcionar nutrientes, proporciona igualmente un efecto benéfico sobre la salud.

Compuestos bioactivos: aquellos compuestos químicos que ejercen un efecto benéfico para alguna función corporal del individuo produciendo una mejora en su salud y bienestar o reduciendo un riesgo de enfermedad.

Fitoquímicos: son componentes químicos naturales, biológicamente activos, que se encuentran en los alimentos derivados de plantas.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) MINAGRI: Ministerio de Agricultura y riego. [internet]. Perú; 2016. [Citado: 26 Oct 2016]. En el Día Nacional de los Granos Andinos, la producción nacional llega a 40 países. Disponible en: <http://www.minagri.gob.pe/portal>
- 2) MINAGRI: Ministerio de Agricultura y riego. [internet]. Perú; 2016. [Citado: 26 Oct 2016]. La quinua y los granos andinos peruanos conquistan más mercados en el mundo. Disponible en: <http://minagri.gob.pe/portal/noticias-anteriores/notas-2015/13080-la-quinua-y-los-granos-andinos-peruanos-conquistan-mas-mercados-en-el-mundo>
- 3) FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. [internet]. Perú; (2013). [Citado: 7 Jun 2017]. Representación de la FAO en el Perú. Catálogo de variedades comerciales de quinua en el Perú. Disponible en: <http://www.fao.org/3/a-as890s.pdf>
- 4) Vidal A. Serie Manual: manejo y mejoramiento de kañiwa. 2010;(2).
- 5) Tang Y, Li X, Chen P, Zhang B et al. Assessing the Fatty Acid, Carotenoid, and Tocopherol Compositions of Amaranth and Quinoa Seeds Grown in Ontario and Their Overall Contribution to Nutritional Quality. J. Agric. Food Chem. 2016; 64: 1103-1110.
- 6) Quiñones M, Miguel M, Aleixandre A. Los polifenoles, compuestos de origen natural con efectos saludables sobre el sistema cardiovascular. Nutr Hosp. 2012; 27(1):76-89.
- 7) Juániz I, Ludwig I, Resciani L, Dall'Asta M, Mena P, Del Rio et al. Catabolism of raw and cooked green pepper (*Capsicum annual*) (poly) phenolic compounds after

- simulated gastrointestinal digestion and fecal fermentation. *J Funct Foods*. 2016; 27: 201-213.
- 8) Alvarez-Jubete, Arendt E, Gallagher E. Nutritive value of pseudocereals and their increasing use as functional gluten-free ingredients. *Trends. Food Sci. Technol.* 2010; 21:106-113.
- 9) Asociación de celíacos del Perú. [internet]. Perú; (2000). [Citado: 7 Jun 2017]. Disponible en: <http://celiacosperu.org/index.html>
- 10) Repo-Carrasco R, Christian R, Encina Maria J, Binaghi C, Grecob, Patricia A. Effects of roasting and boiling of quinoa, kiwicha and kañiwa on composition and availability of minerals in vitro. *J Sci Food Agric* 2010; 90: 2068–2073.
- 11) Ramirez-Anaya J, Samaniego-Sánchez C, Castañeda-Saucedo, Villalón M, Serrana H. L. Phenols and the antioxidant capacity of mediterranean vegetables prepared with extra virgin olive oil using different domestic cooking techniques. *Food Chem*. 2015; 188: 430-438.
- 12) Li Y, Ma D, Sun D, Wang C, Zhang J, Xie Y, Guo T. Total phenolic, flavonoid content, and antioxidant activity of flour, noodles, and steamed bread made from different colored wheat grains by three milling methods. *Crop. J.* 2015; (3):328-334.
- 13) Singleton V. L, Rossi J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol.Vitic.* 1965; 16:144-158.
- 14) Ramos-Escudero F, Muñoz A. M, Alvarado-Ortíz C, Alvarado A, Yáñez J. A. Purple corn (*Zea mays* L.) phenolic compounds profile and its assessment as an agent against oxidative stress in isolated mouse organs. *J Med Food*. 2012 a; 15: 206-215.

- 15) Vijayalaxmi S, Jayalakshmi S. K, Sreeramulu K. Polyphenols from different agricultural residues: extraction, identification and their antioxidant properties. *J Food Sci Technol*. 2015; 52(5): 2761–2769.
- 16) Farinazzi-Machado F, Barbalho S. M, Oshiiwa M, Goulart R, Pessan Junior O. Use of cereal bars with quinoa (*Chenopodium quinoa* W.) to reduce risk factors related to cardiovascular diseases. *Food Sci and Tech*. 2012; 32: 239-244.
- 17) De Carvalho F.G, Ovídio P. P, Padovan G. J, Jordão Junior A. A et al. Metabolic parameters of postmenopausal women after quinoa or corn flakes intake – a prospective and double-blind study. *Int. J. Food Sci. Nutr*. 2014; 65:380-385.
- 18) Hooper L, Cassidy A. A review of the health care potential of bioactive compounds. *J of Sci of Food and Agri*. 2006; 86:805–813.
- 19) Martirosyan D. M, Miroshnichenko L A, Kulakova S. N, Pogojeva A. V, Zolodov V. I. Amaranth oil application for coronary heart disease and hypertension. *Lipids Health Dis*. 2007; (6): 1-8.
- 20) Carvalho A, Marchini J, Navarro A. Quinoa or Corn Flakes to Prevent Peripheral Inflammation after Menopause. *J of Obes & Eating Dis*. 2015:1- 4.
- 21) Tang Y, Zhang B, Li X, Chen P. X et al. Bound Phenolics of Quinoa Seeds Released by Acid, Alkaline, and Enzymatic Treatments and Their Antioxidant and α Glucosidase and Pancreatic Lipase Inhibitory Effects. *J. Agric. Food Chem*. 2016; 64: 1712-1719.
- 22) Bergamo P, Maurano F, Mazzarella G, Iaquinto G et al. Immunological evaluation of the alcohol-soluble protein fraction from gluten-free grains in relation to celiac disease. *Mol. Nutr. Food Res*. 2011; 55:1266-1270.

- 23) Nowak R, Szewczyk K, Gawlik-Dziki U, Rzymowska J, Komsta Ł. Antioxidative and cytotoxic potential of some *Chenopodium* L. species growing in Poland. Saudi J Biol Sci. 2016; 23:15-23.
- 24) Tang Y, Li X, Zhang B, Chen P X, Liu R, Tsao R. Characterization of phenolics, betanins and antioxidant activities in seeds of three *Chenopodium quinoa* Willd. genotypes. Food Chem. 2015; 166: 380-388.
- 25) Abderrahim F, Huanatico E, Segura R, Condezo-Hoyos L. Physical features, phenolic compounds, betalains and total antioxidant capacity of coloured quinoa seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.) from Peruvian Altiplano. Food Chem. 2015; 183: 83-90.
- 26) Ramos-Escudero F, González-Miret M. L, Asuero A. G. Effect of various extraction systems on the antioxidant activity kinetic and color of extracts from purple corn. Vitae. 2012b; 19: 41-48.
- 27) Su D, Zhang R, Hou F, Zhang M, Guo J, Huang F, Deng Y, Wei Z. Comparison of the free and bound phenolic profiles and cellular antioxidant activities of litchi pulp extracts from different solvents. BMC Complement Altern Med. 2014; 14: 9.
- 28) Kajdžanoska M, Petreska J, Stefova M. Comparison of different extraction solvent mixtures for characterization of phenolic compounds in strawberries. J. Agric. Food Chem. 2011; 59:5272-5278.
- 29) Norma del Codex Alimentarius para harinas. [internet]. Perú; (1985). [Citado: 7 Jun 2017] Codex Estándar 152. Disponible en: www.fao.org/input/download/standards/50/CXS_152s.pdf
- 30) Rosa C, Barron C, Gaiani C, Dufour V. Ultra-fine grinding increases the antioxidant capacity of wheat brain. J Cereal Sci. 2013; 57: 84–90.

31) Daniel W. Bioestadística. In: Bioestadística: Base para el análisis de las ciencias de la salud. 2011;(2)

IIX. ANEXOS

Tabla N° 2. Contenido total de Polifenoles en harinas de quinua, kiwicha y kañiwa

N°	Muestra	Polifenoles totales (mg GAE/100 g)		
		NHE	BHE	AHE
1	Harina kañiwa artesanal	117,10 (113,91-120,06)	409,15 (405,74-419,10)	495,61 (491,67-509,29)
2	Harina kañiwa granel	118,82 (117,33-121,44)	413,79 (410,94-427,75)	548,07 (537,51-549,18)
3	Harina kañiwa industrial	116,35 (115,9-122,78)	428,66 (425,91-439,42)	434,74 (424,46-438,16)
4	Harina kiwicha artesanal	54,19 (51,91-55,9)	369,01 (369,0-371,56)	438,54 (434,56-443,74)
5	Harina Kiwicha granel	72,35 (61,5-72,35)	319,11 (318,54-324,26)	404,07 (404,0-408,34)
6	Harina Kiwicha industrial	64,40 (59,29-66,45)	326,30 (318,92-334,54)	355,66 (341,97-359,08)
7	Harina quinua artesanal	85,78 (84,98-85,78)	319,77 (318,63-327,94)	374,20 (369,54-383,21)
8	Harina quinua granel	79,56 (77,17-83,54)	273,18 (272,59-278,89)	401,14 (393,47-403,74)
9	Harina quinua industrial	78,54 (77,29-81,25)	265,33 (262,2-275,31)	341,19 (332,96-349,13)

Los valores se presentan en mediana y rango intercuartílico. GAE (Ácido gálico equivalente), NHE (extracto no hidrolizado), AHE (extracto hidrolizado en medio ácido) y BHE (extracto hidrolizado en medio básico).

Tabla N°3. Contenido de flavonoides en harinas de quinua, kiwicha y kañiwa

N°	Muestra	Flavonoides totales (mg CE/100 g)		
		NHE	BHE	AHE
1	Harina kañiwa artesanal	23,81 (21,11-26,17)	347,65 (346,64-348,65)	409,01 (408,52-416,03)
2	Harina kañiwa granel	56,19 (54,5-56,20)	356,42 (350,69-360,12)	353,63 (350,63-354,21)
3	Harina kañiwa industrial	75,33 (74,05-77,62)	347,33 (345,31-349,68)	351,24 (348,29-353,02)
4	Harina kiwicha artesanal	26,09 (25,42-32,48)	54,97 (53,47-56,48)	73,31 (72,97-78,0)
5	Harina Kiwicha granel	33,39 (29,71-37,42)	108,59 (101,53-108,99)	77,81 (75,46-78,48)
6	Harina Kiwicha industrial	29,14 (27,12-30,48)	87,59 (80,47-88,02)	43,27 (41,92-44,28)
7	Harina quinua artesanal	10,97 (8,95-11,31)	38,50 (36,48-41,52)	24,78 (24,45-24,79)
8	Harina quinua granel	34,83 (32,65-37,18)	108,88 (106,0-109,94)	61,42 (61,40-62,09)
9	Harina quinua industrial	52,97 (49,6-54,98)	76,31 (75,24-76,64)	68,87 (62,83-69,21)

Los valores se presentan en mediana y rango intercuartílico. CE (Catequina equivalente), NHE (extracto no hidrolizado), AHE (extracto hidrolizado en medio ácido) y BHE (extracto hidrolizado en medio básico).