

UNIVERSIDAD PERUANA UNIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
E.A.P. de Ingeniería de Alimentos



Una Institución Adventista

Tesis de Titulación

**Influencia de la temperatura de tostado sobre el contenido de compuestos fenólicos
totales y la capacidad antioxidante de la Cañihua (*Chenopodium pallidicaule*
Aellen) variedad Cupi**

Informe de tesis presentado como requerimiento para optar el título profesional de
Ingeniero de Alimentos

Autora:

Bach. Dolly Elisa Bartolo Estrella

Asesor:

Dr. Rodrigo Alfredo Matos Chamorro

Lima, Diciembre del 2014

Presentación en eventos

Bartolo-Estrella, Dolly Elisa. (2013) Propiedades nutricionales y antioxidantes de la Cañihua (*Chenopodium pallidicula* Aellen). Presentado en el I Congreso Sudamericano de Investigación (COSUDI), III Congreso Nacional de Investigación (CONACIN). 01-03 de Septiembre del 2013. Lima. Perú

Matos-Chamorro, Alfredo y Bartolo-Estrella, Dolly E. (2014). Efecto del pelado y temperatura de tostado en la composición fenólica de los granos de cañihua (*Chenopodium palliducule* Aellen) variedad Cupi. Presentado en el I Congreso Nacional de Innovaciones Agroindustriales de Productos Andinos y Amazónicos. 21-22 de noviembre del 2014. Universidad Nacional Agraria la Molina. Lima. Perú.

Artículos publicados

Bartolo Estrella, Dolly E. (2013). Propiedades nutricionales y Antioxidantes de la Cañihua (*Chenopodium pallidicula* Aellen). Revista de Investigación Universitaria. Vol (2) 1:44-50

AUTOR: Bartolo Estrella, Dolly Elisa

TÍTULO: Influencia de la temperatura de tostado sobre el contenido de compuestos fenólicos totales y la capacidad antioxidante de la cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) variedad Cupi

PUBLICACIÓN: Lima, 2014

DESCRIPCIÓN: 94 hojas: ilustraciones, figuras, cuadros, tablas.

NOTA: Tesis (Lic.) - Universidad Peruana Unión. Facultad de Ingeniería y Arquitectura, 2014.

NOTA: Incluye bibliografía

De ti vienen las riquezas y la honra. Tú lo gobiernas todo. La fuerza y el poder están en tu mano, y en tu mano está también el dar grandeza y poder a todos.

1 Crónicas 29:12

Y ahora, gloria sea a Dios, que puede hacer muchísimo más de lo que nosotros pedimos o pensamos, gracias a su poder que actúa en nosotros.

Efesios 3:20

AGRADECIMIENTOS

A Dios, Fuente y Dador de todo conocimiento y sabiduría.

A mi asesor, el Dr. Alfredo Matos Chamorro, por su paciencia, sus direcciones, su interés en este trabajo de investigación y el enorme apoyo brindado durante todo el proceso de tesis.

A Loyda Estrella y Miguel Bartolo, mis padres, por el apoyo incondicional, sus consejos en el momento indicado y por ayudarme en todo lo que fuera necesario con el fin de realizar esta investigación.

A la Escuela Académico Profesional de Ingeniería de Alimentos y a la Facultad de Ingeniería y Arquitectura, especialmente a sus dirigentes, el Ing. Eduardo Meza y el Dr. Sócrates Quispe; por la disposición de los laboratorios que fueron el lugar de ejecución de esta investigación y por el apoyo y la atención prestada en los trámites correspondientes al proceso de tesis.

A aquellos amigos que brindaron parte de su tiempo, gracias por la ayuda desinteresada y a la vez tan valiosa en el desarrollo de esta investigación.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUCCIÓN	14
1.1. Objetivos	16
1.1.1. Objetivo General	16
1.1.2. Objetivos Específicos	16
2. REVISIÓN DE LITERATURA	17
2.1. Cañihua	17
2.1.1. Denominación de la especie	18
2.1.1.1 Nombres comunes	18
2.1.2. Clasificación botánica - taxonomía.....	18
2.1.3. Distribución geográfica de la planta	19
2.1.4. Descripción botánica de la cañihua.....	21
2.1.5. Clasificación de la cañihua	22
2.1.5.1 Por Ecotipos	22
2.1.5.2 Por coloración.....	23
2.1.6. Variedad Cupi	24
2.1.7. Propiedades nutricionales	26
2.1.7.1 Proteína en la cañihua.....	27
2.1.7.2 Carbohidratos en la cañihua	29
2.1.7.3 Lípidos en la cañihua.....	30
2.1.7.4 Minerales en la cañihua.....	31
2.1.8. Compuestos bioactivos	31
2.1.8.1 Fibra.....	31
2.1.8.2 Compuestos fenólicos.....	32

2.1.8.3	Antioxidantes.....	35
2.1.9.	Usos actuales de la cañihua.....	38
2.2.	Reacciones de pardeamiento no enzimático	39
2.2.1.	Reacción de Maillard	40
2.2.1.1	Etapa inicial I.....	41
2.2.1.2	Etapa intermedia - II.....	42
2.2.1.3	Etapa final - III	44
2.2.2.	Actividad antioxidante	46
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	50
3.1.	Lugar de ejecución.....	50
3.2.	Materiales e insumos	50
3.2.1.	Materia Prima	50
3.2.2.	Reactivos.....	50
3.2.3.	Materiales y equipos	51
3.3.	Variables de estudio.....	52
3.3.1.	Variables independientes	52
3.3.1.1	Temperatura de tostado	52
3.3.1.2	Tipo de Acondicionamiento de la Materia Prima	52
3.3.1.3	Molienda.....	52
3.3.2.	Variable dependiente	52
3.4.	Métodos de análisis de la materia prima.....	53
3.4.1.	Análisis de humedad	53
3.4.1.1	Análisis de proteína	53
3.4.1.2	Determinación de lípidos.....	53
3.4.1.3	Análisis de ceniza.....	53
3.4.2.	Análisis de compuestos fenólicos y actividad antioxidante.....	53
3.4.2.1	Contenido de fenoles totales.....	53

3.4.2.2	Actividad antioxidante	54
3.5.	Metodología experimental	54
3.6.	Diseño estadístico	56
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	57
4.1.	Caracterización de materia prima	57
4.2.	Análisis estadístico	58
4.2.3.	Validez del modelo	59
4.2.3.1	Normalidad.....	59
4.2.3.2	Independencia de casos	59
4.2.4.	Análisis de significancia de las variables independientes.....	60
4.2.5.	Análisis de variancia	61
4.2.6.	Efecto de las variables independientes	62
4.3.	Análisis de actividad antioxidante	70
4.3.7.	Muestras sin tratamiento térmico.....	70
5.	CONCLUSIONES	73
6.	RECOMENDACIONES.....	75
	REFERENCIAS	76
	ANEXOS	86

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Ecotipos de la Cañihua	23
Tabla 2. Composición de granos andinos y cereales tradicionales (g/100g).....	27
Tabla 3. Perfil de aminoácidos presentes en la caseína.....	28
Tabla 4. Aminoácidos en cereales (mg de aminoácido/16 g de N).....	29
Tabla 5. Contenido de azúcares en los granos Andinos (g/100g materia seca).....	30
Tabla 6. Ácidos grasos insaturados presentes en aceite de quinua y cañihua	30
Tabla 7. Minerales en la cañihua	31
Tabla 8. Rangos de contenido de FD de los granos andinos	32
Tabla 9. Contenido de compuestos fenólicos de variedades de quinua y cañihua	35
Tabla 10. Antioxidantes en las plantas	37
Tabla 11. Capacidad antioxidante en granos andinos	38
Tabla 12. Síntomas de pardeamiento no enzimático según etapas.....	45
Tabla 13. Metodología experimental propuesta	55
Tabla 14. Niveles establecidos de las variables independientes.....	56
Tabla 15. Diseño Box-Behnken para tres variables independientes	56
Tabla 16. Resultados de análisis proximal de la cañihua variedad Cupi.....	58
Tabla 17. Análisis de varianza para el contenido de fenoles totales	62
Tabla 18. Resultados del diseño de la investigación	69
Tabla 19. Actividad antioxidante de las muestras sin tratamiento térmico	70
Tabla 20. Actividad antioxidante de los experimentos con mayor contenido de FT	71

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Regiones de siembra de la cañihua	19
Figura 2. Centros de producción de cañihua de la región Puno – Perú.....	20
Figura 3. Evolución de color según fase fenológica de una misma planta de cañihua ..	21
Figura 4. Partes de la planta de cañihua	22
Figura 5. Ecotipos de la cañihua: (a) Saiwa, (b) Lasta	23
Figura 6. Coloración de tallos y hojas de cañihua.....	24
Figura 7. Semillas de Cañihua (<i>C. pallidicaule</i> Aellen).....	24
Figura 8. Cañihua Variedad Cupi.....	25
Figura 9. Estructura básica y tipos de flavonoides	34
Figura 10. Mecanismo de actividad antioxidante.....	36
Figura 11. Condensación azúcar-amina a la forma glucosilamina N-sustituída	41
Figura 12. Obtención de las 1-amino-2-desoxi-2-cetosas N-sustituídas	42
Figura 13. Rutas principales de la formación de melanoidinas.....	43
Figura 14. Compuestos heterocíclicos de la reacción de Maillard.....	44
Figura 15. Pardeamiento no enzimático	46
Figura 16. (A) Cáscara (B) Cañihua pelada (C) Cañihua entera.....	54
Figura 17. Supuesto de normalidad	59
Figura 18. Supuesto de independencia de los casos	60
Figura 19. Variables significativas en el diseño según diagrama de Pareto.....	61
Figura 20. Efecto de la temperatura de tostado y tipo de acondicionamiento.....	64
Figura 21. Efecto de la temperatura de tostado y molienda	67
Figura 22. Efecto de la molienda y el acondicionamiento de la MP sobre los FT.....	68
Figura 23. Actividad antioxidante de muestras sin tratamiento térmico	71

INDICE DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1 – Determinación de humedad (AOAC 1995)	86
Anexo 2 – Determinación de proteínas por micro-Kjeldahl (AOAC 1995).....	87
Anexo 3 – Determinación de lípidos (AOAC 1995)	88
Anexo 4 – Determinación de cenizas (AOAC 1995)	89
Anexo 5 – Cañihua entera según molienda y temperatura de tostado.....	90
Anexo 6 – Cañihua sin cáscara según molienda y temperatura de tostado	91
Anexo 7 – Cáscara de cañihua según molienda y temperatura de tostado	92
Anexo 8 – Detalle de resultados en la determinación de la Capacidad Antioxidante	93
Anexo 9 – Ficha descriptiva de la MP utilizada en la investigación.....	94

INDICE DE ECUACIONES

	Pág.
Ecuación 1 – Determinación de humedad según AOAC (1995).....	86
Ecuación 2 – Determinación de proteínas AOAC (1995).....	87
Ecuación 3 – Determinación de lípidos según AOAC (1995).....	88
Ecuación 1 – Determinación de cenizas según AOAC (1995).....	89

NOMENCLATURA Y/O SÍMBOLOS USADOS

DBB	:	Diseño Box Behnken
NRC	:	National Research Council
N	:	Nitrógeno
EE	:	Extracto etanólico
FT	:	Fenoles totales
AA	:	Actividad antioxidante
FDT	:	Fibra dietaria total
FD	:	Fibra dietaria
DPPH	:	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
Trolox	:	Análogo de la vitamina E (antioxidante)
IR	:	Infrarrojo
R ²	:	Coefficiente de determinación
AG	:	Ácido gálico
AOAC	:	Asociación Oficial de Comunidades Químicas Analíticas. En inglés: Association of Official Analytical Chemists
ms	:	Materia Seca

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue determinar la influencia de la temperatura de tostado de los granos de cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) variedad Cupi sobre el contenido de fenoles totales y su actividad antioxidante. Se utilizó un diseño Box Behnken, las variables independientes en el estudio fueron la temperatura de tostado (120, 160 y 200 °C), el acondicionamiento de la cañihua (cáscara, grano entero, grano sin cáscara) y el tipo de molienda (fina, intermedia, sin molienda). Se almacenaron muestras testigo sin tratamiento para la evaluación de estos efectos. Los resultados de análisis de variancia mostraron que la temperatura de tostado y la molienda del cereal influyen significativamente en el contenido de fenoles totales ($p < 0.05$). Las propiedades fisicoquímicas de la Cañihua variedad Cupi mostraron alto valor nutricional, teniendo un alto porcentaje de proteínas (15.2%), lípidos (6.1%) y cenizas (3,8%). No se presentó un aumento en la actividad antioxidante frente a las temperaturas altas de tostado, sin embargo, la molienda de los granos fue favorable para la actividad antioxidante de la cañihua, se presentaron valores (antes del proceso de tostado) de 34.16, 21.66, 3.16 mg/ml de EE para las moliendas finas de granos sin cáscara, granos enteros y cáscara; respectivamente. Se concluye que el efecto de la temperatura de tostado en el contenido de compuestos fenólicos totales favorece el desarrollo de la reacción de Maillard y las melanoidinas resultantes, incrementando así la formación de los compuestos fenólicos. Asimismo el pardeamiento no enzimático parcial de los polifenoles en la reacción de Maillard podría ser el responsable de un aumento de compuestos fenólicos puesto que se desdoblan y se forman otros compuestos fenólicos.

ABSTRACT

The aim of this research was to determine the influence of toasting temperature and husking of canihua grains (*Chenopodium pallidicaule* Aellen - Cupi variety) on its total phenolic content and antioxidant activity. A Box Behnken design for three independent variables with 4 center points was used in order to evaluate the variable effects. Independent variables were toasting temperature (120, 160 and 200 °C), the conditioning canihua (cañihua husk, whole grain, peeled canihua) and the type of grinding (fine, intermediate, without grinding). Control samples were stored for evaluating these effects. The analysis of variance showed that temperature roasting and grinding had a significantly influence in the total phenolic content ($p < 0.05$). The physicochemical properties of Canihua Cupi variety showed high nutritional value, showing a high protein content (15.2 %), fats (6.1 %) and ash (3.8%). Antioxidant activity did not increase with high temperatures of roasting; however, grinding grain was favorable to the antioxidant activity of the canihua. It was presented antioxidant activity values (before roasting) of 34.16, 21.66, 3.16 mg/ml of EE for peeled canihua, whole grain and cañihua husk; respectively. It was concluded that the effect of temperature on the total phenolic content improves the development of the Maillard reaction and the resulting melanoidins increasing the formation of others phenolic compounds. In addition, the partial oxidation of polyphenols in the Maillard reaction may be responsible for an increase of phenolic content since the formation of other phenolic compounds.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente las personas se interesan cada vez más por su salud y esperan que los alimentos para consumir sean más saludables y nutritivos. Por ello, el consumo de frutas, hortalizas y granos han sido direccionados como parte indispensable para una alimentación rica en compuestos bioactivos.

Los cereales son el grupo de alimentos más consumidos en la dieta humana, debido a que representan una importante fuente de energía. De este modo, la oportunidad de sustituir o complementar granos de cereales comunes (mijo, arroz y trigo) por cereales de alto valor nutritivo es un beneficio inherente a los intereses de salud pública (Brady et al., 2007).

Las propiedades nutricionales que presentan los cereales tradicionales (maíz, trigo, arroz, cebada) son generalmente debido a su contenido en carbohidratos (fuente de energía). Sin embargo, existen otros cereales, como la quinua y cañihua (denominados pseudocereales andinos), los cuales, además de poseer carbohidratos, tienen una alta calidad proteica, contenido de fibra y recientes estudios demuestran que poseen propiedades antioxidantes que contribuyen a su calidad funcional (Yasuko & Piedade, 2010). En relación a los compuestos bioactivos de la cañihua y quinua, Repo-Carrasco et al. (2010) reportan que estos granos tienen un contenido excepcionalmente alto de flavonoides (entre 36.2 - 144.3 mg/100 g) en comparación con otros alimentos ricos en compuestos fenólicos (flavonoides) tales como el arándano y otros “berries” (6.9 - 10.4 mg/100g); donde los niveles de antioxidantes son de 5 a 10 veces inferiores que los encontrados en la quinua y cañihua.

Un antioxidante es una sustancia que hallándose presente a bajas concentraciones respecto a las de un sustrato oxidable, retarda o previene la oxidación de dicho sustrato. Además, previene la formación de radicales libres y estimula los mecanismos de reparación endógena al daño causado por el ataque de radicales libres, retardando así el envejecimiento y enfermedades degenerativas como el cáncer, enfermedades cardiovasculares y diabetes (Escobar-Blanco, 2010).

Peñarrieta et al. (2008) considera a la cañihua como uno de los granos andinos más importantes del Perú debido a sus propiedades nutricionales y capacidad antioxidante. Asimismo, Apaza (2010) reporta que la cañihua está retomando auge en la alimentación humana debido a su calidad proteica y un mejor cómputo químico que los cereales comunes.

Mediante una recopilación de información sobre las propiedades antioxidantes de la cañihua, se ha encontrado que se vienen realizando investigaciones a nivel mundial, en países como Finlandia, Bolivia y Suecia en conexión con el Perú.

Repo-Carrasco et al. (2003) señalaron que la quinua y cañihua pueden ser una fuente importante de ácidos grasos insaturados, además afirman que los aminoácidos de la proteína de este cereal son muy similares a la de la caseína (proteína de la leche) y el alto contenido de fibra dietética tiene efectos positivos en la salud de los consumidores, tales como la reducción del nivel de colesterol en la sangre y una mejor digestión de los alimentos.

La revisión desarrollada por Yasuko & Piedade (2010) menciona a la quinua como fuente de minerales, vitaminas E y riboflavinas, sin embargo, los autores recomiendan realizar otros estudios sobre los factores de temperatura y procesamiento que pueden afectar la biodisponibilidad de sus componentes. Repo-Carrasco & Encina (2008) determinan los compuestos fenólicos de la cañihua, quinua y kiwicha en un

rango de 30.41-139.94 mg ácido gálico/100 g. Por otro lado, Tacora et al. (2010) evaluaron las características funcionales y fisicoquímicas de dos variedades de cañihua en el proceso de expansión por explosión, donde se produce efectos positivos en tales características. Asimismo menciona que el tostado aumenta las propiedades funcionales, conforme se incrementa la temperatura.

Son escasos los estudios reportados, por lo que es necesario continuar investigando sobre el valor nutricional y propiedades funcionales de este cereal, en relación a los efectos de temperatura de tostado y otras operaciones de proceso.

También, Mujica & Jacobsen (2000) proponen que se deben diseñar tecnologías de procesado a pequeña escala de estos cereales y desarrollar nuevos productos, para así contribuir a la industrialización de estos granos andinos y a la vez ampliar las opciones de alimentos nutritivos a la sociedad.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Evaluar el efecto de la temperatura de tostado en el contenido de compuestos fenólicos y capacidad antioxidante de la cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) variedad Cupi.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Determinar las propiedades fisicoquímicas de la Cañihua (variedad Cupi).
- Cuantificar los compuestos fenólicos de los granos de cañihua sin tostar.
- Determinar la actividad antioxidante de los granos de cañihua antes del proceso de tostado.
- Evaluar la capacidad antioxidante de los ensayos con mayor contenido de Fenoles Totales.

2. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. Cañihua

La cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) es un grano andino originario del Altiplano de Perú y Bolivia. Su valor nutricional y el rol que juega en la seguridad alimentaria de hogares rurales pobres, de esta parte del mundo, la ubican como una especie de interés clave. No obstante, en la cadena de valor (producción consumo) su presencia es reducida, pues es calificada como una especie “olvidada y sub utilizada” (Apaza, 2010).

La cañihua es una de las especies agrícolas menos estudiadas y más nutritivas. En muchas oportunidades se la ha confundido con la quinua (Vargas, 1938). Repo-Carrasco et al. (2009) mencionan que la cañihua es una planta resistente, que florece en tierras pobres y rocosas, soportando climas fríos y secos, como los que existen en el altiplano. La cañihua puede germinar a 5°C, florecer a 10°C y desarrollar semillas a 15 °C. Estas condiciones usualmente destruyen otros sembríos como los de cebada y quinua (NRC, 1989).

A pesar de ser el Altiplano Perú-Bolivia, el centro de origen de esta especie y contar con gran variedad genética y morfológica, no se cuenta con variedades comerciales que satisfagan las expectativas de los agricultores y la agroindustria, es producida con la aplicación de criterios y tecnología tradicional, las mismas que se traducen en bajos rendimientos, generando así niveles mínimos de ingresos económicos a los agricultores dedicados al cultivo de cañihua (Apaza, 2010).

Incrementar la producción de la cañihua es muy importante considerando sobre todo el potencial de área cultivada, su tolerancia a las condiciones medioambientales

difíciles para otros cultivos y su alto valor nutritivo en la alimentación humana (Apaza, 2010). Estos factores potenciales despiertan esperanzas, debido a la tendencia del presente siglo de consumir productos naturales y orgánicos.

2.1.1. Denominación de la especie

En 1929, el botánico suizo Paúl Aellen, creó la denominación *Chenopodium pallidicaule* Aellen, para nombrar a esta especie; utilizándose indistintamente el nombre de kañiwa o kañawa relacionadas con el origen del vocablo. Kañiwa es propia de las regiones con idioma quechua y kañawa de la población aymara (Apaza, 2010).

2.1.1.1 Nombres comunes

Apaza (2010) reporta que la cañihua tiene una gran variedad de nombres locales dependiendo de la región. Algunos de los nombres por los cuales se le conoce son:

- En Perú: “kañiwa”.
- En Bolivia: “Cañahua”.
- Quechua: “kañiwa”, “kañawa”, “kañahua”, “kañagua”, “quitacañigua”, “ayara”, “cuchiquinua”.
- Español: “cañihua”, “cañigua”, “cañahua”, “cañagua”, “kañiwa”.
- Inglés: “kaniwa”, “canihua”.

2.1.2. Clasificación botánica - taxonomía

Según el Ministerio de Agronomía del Perú, citado por Apaza (2010), la clasificación taxonómica de la planta es la siguiente:

- Reino: Vegetal
- División: *Angiospermophyta*

- Clase: *Dicotyledoneae*
- Sub clase: *Archichlamydeae*
- Orden: *Centrospermales*
- Familia: *Chenopodiáceae*
- Género: *Chenopodium*
- Especie: *Chenopodium pallidicaule* Aellen

2.1.3. Distribución geográfica de la planta

El cultivo de la cañihua no ha tenido mayor difusión fuera de las fronteras del altiplano de Perú y Bolivia y de las serranías de Cochabamba en Bolivia, y de Cusco, Ayacucho, Huancavelica y Junín en Perú (FAO 2000). Además, cabe indicar que según la NRC (1989) la cañihua crece intensivamente y en una larga escala en el norte del Lago Titicaca (*Figura 1*).

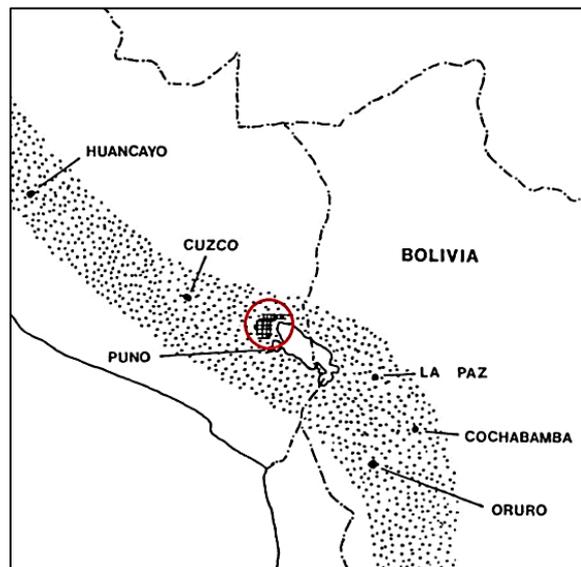


Figura 1. Regiones de siembra de la cañihua (Risi & Galwey citado por NRC 1989)

En el Perú, la mayor concentración de producción de cañihua se encuentra en el Altiplano de la Región Puno, principalmente en las provincias de Melgar (Distritos:

Llalli, Macarí, Ayaviri, Nuñoa), Azángaro, Huancané, San Roman, Puno (Distrito: Acora) y Chuchito (Distritos: Pomata y Kelluyo) (Figura 2). También se produce en zonas altas de Arequipa y Cuzco, pero a menor escala (Apaza, 2010).

El Altiplano de la Región Puno se ubica a altitudes mayores a los 3800 msnm., (propicias para el cultivo de cañihua que crece en altitudes de 3812 a 4100 msnm.), las zonas más bajas del altiplano se encuentran alrededor del lago Titicaca.

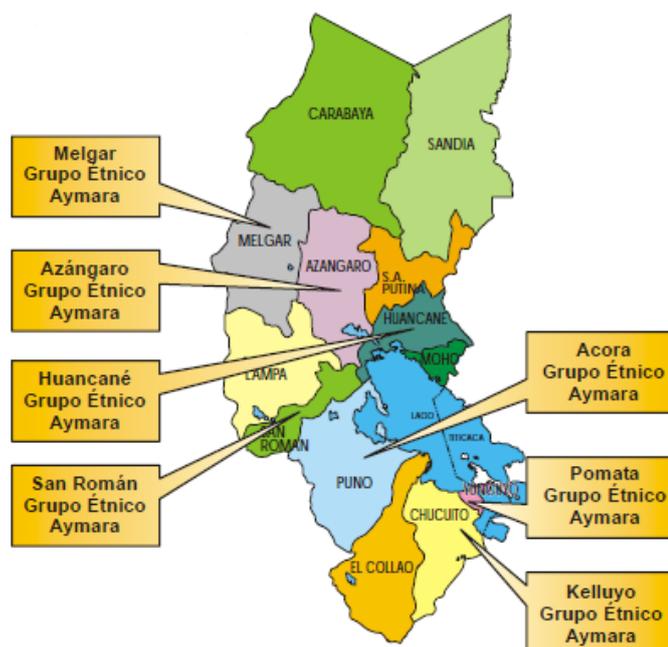


Figura 2. Centros de producción de cañihua de la región Puno – Perú (Apaza 2010)

La temperatura media máxima varía entre 13 y 19 °C y la temperatura media mínima entre -10 y 5 °C dependiendo del lugar y la época del año; las temperaturas medias mínimas más bajas ocurren durante los meses de invierno junio y julio; la temperatura media anual varía de 6 a 9 °C dependiendo en la altitud y proximidad al lago Titicaca. En estas áreas, la cañihua ha tenido éxito por sus características agronómicas de notable resistencia a bajas temperaturas (Apaza, 2010).

Por otro lado, en Bolivia se cultiva en el departamento de La Paz (provincias Omasuyos, Los Andes, Pacajes, Ingavi, Murillo, Aroma, Camacho y Manco Cápac);

Oruro (provincias San Pedro de Totora, Samaja, Carangas, Nor Carangas, Litoral, Pantaleón Dalence y Saucari); Cochabamba (Provincia Bolivar) y Potosí (Antonio Quijarro) (FAO, 2000; Apaza, 2010).

2.1.4. Descripción botánica de la cañihua

Según el Ministerio de Agricultura del Perú (citado por Apaza, 2010) la cañihua es una planta herbácea, ramificada desde la base, altura de 50 a 60 cm, período vegetativo entre 140 y 150 días. El color de la planta (tallos y hojas) cambia según el ecotipo en la fase fenológica de grano pastoso; de verde a: anaranjado, amarillo claro, rosado claro, rosado oscuro, rojo y púrpura (*Figura 3*).



Figura 3. Evolución de color según fase fenológica de una misma planta de cañihua

La cañihua es una planta terófito erguida o muy ramificada desde la base, de un porte entre 0.2-0.7 m. En la *Figura 4* se puede observar la planta de Cañihua (A), el tipo de flor que presenta según sea hermafrodita (A1) o masculina (A2), asimismo se observa el fruto (A3) y su semilla (A4). Tanto los tallos en su parte superior, como las hojas y las inflorescencias están cubiertos de vesículas blancas o rosadas (León citado por FAO, 2000).

Sus semillas son de 1.0-1.2 mm de longitud (NRC, 1989). Las principales clasificaciones se basan de acuerdo a la forma de la planta y al color de su semilla. Por otro lado, el tiempo de maduración de la mayoría de variedades requieren entre 140 y 150 días antes de que puedan ser cosechadas (Repo-Carrasco, et al., 2009; Apaza, 2010).

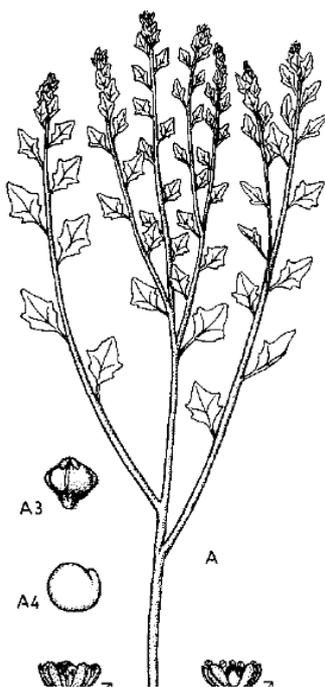


Figura 4. Partes de la planta de cañihua (FAO, 2000)

2.1.5. Clasificación de la cañihua

Existen clasificaciones que incluyen al ecotipo, la forma de sus hojas, el crecimiento, entre otros (FAO, 2000; NRC, 1989).

2.1.5.1 Por Ecotipos

En la Tabla 1 se presentan ejemplos de los dos ecotipos existentes: una planta erecta (Saiwa) con 3-5 ramas basales y un crecimiento más determinado, y otra de tipo semierecto (Lasta) con más de 6 ramas basales y un crecimiento menos determinado. Cada uno de estos tipos se clasifica por el color marrón o negro de sus semillas (NRC, 1989).

Tabla 1
Ecotipos de la Cañihua

Kañiwa Lasta (variedades de igual tamaño)	Kañiwa Saiwa (tallo más desarrollado y erecto)
Chilliwa, color rosado	Acallapi
Puca, color rojo	Puca
Morada, color oscuro	Morado
Condorsaya, color marrón a gris	Condorsaya

Fuente: FAO (2000)

Bioversity (2005) señala que la Saiwa presenta ramificaciones escasas dando la apariencia de ser más estrechas y con menor diámetro. La Lasta en cambio, presenta numerosas ramificaciones y éstas se inician desde el cuello de la planta con una apariencia frondosa y mayor diámetro (*Figura 5*). El ecotipo Saiwa usualmente crece más rápido, alrededor de 70 días, tiempo en el que la producción de materia seca finaliza y la planta florece. La Lasta eventualmente produce más tallos y materia seca que la Saiwa (NRC, 1989).

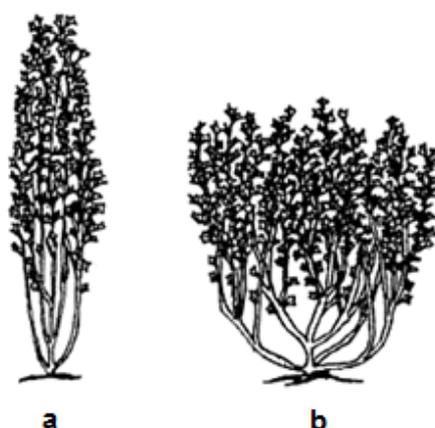


Figura 5. Ecotipos de la cañihua: (a) Saiwa, (b) Lasta (Bioversity, 2005)

2.1.5.2 Por coloración

La cañihua puede mostrar variedad de acuerdo al color de su tallo u hojas. Este puede ser amarillo, rosado, anaranjado, rojo o púrpura (*Figura 6*).



Figura 6. Coloración de tallos y hojas de cañihua (Crops for the future, 2007)

Además, la mayoría de las semillas poseen una capa que va desde el color marrón castaño hasta el negro (*Figura 7*) (NRC, 1989).



Figura 7. Semillas de Cañihua (*C. pallidicaule* Aellen) (Interamsa, 2011)

2.1.6. Variedad Cupi

Según el Ministerio de Agricultura del Perú y el INIA, citados por Apaza (2010), las principales características de esta variedad se detallan a continuación:

- Hábito de crecimiento: Saiwa (*Figura 8*).
- Altura de planta: 60 cm.
- Diámetro del tallo central medido en la parte media del tercio inferior de la planta en madurez fisiológica: 4.0 mm.
- Color de estrías: púrpura pálido.
- Color del tallo en madurez fisiológica de la planta: púrpura pálido.

- Longitud del peciolo de hojas del tercio medio de la planta en plena floración: 7 mm.
- Número de ramas primarias desde la base hasta el segundo tercio de la planta: nueve.
- Cobertura vegetativa medida en madurez fisiológica, considerando la cobertura más ancha de la planta: 24 cm.
- Longitud máxima de la lámina foliar del tercio medio de la planta en plena floración: 1.62 cm.
- Ancho máximo de la lámina foliar del tercio medio de la planta en plena floración: 1.40 cm.
- Color de la hoja a la madurez fisiológica: púrpura pálido.
- Aspecto del perigonio la madurez fisiológica: cerrado.
- Color del perigonio registrado a la madurez fisiológica: gris crema suave.
- Color del epispermo: café claro.
- Diámetro del grano sin considerar el perigonio: 1.0 a 1.1 mm.
- Peso de 1000 granos; 0.5510 g.



Figura 8. Cañihua Variedad Cupi (Apaza, 2010)

2.1.7. Propiedades nutricionales

Las propiedades nutricionales de la cañihua y otros cereales andinos han sido estudiadas por los últimos 10 años. Además, se la considera un alimento funcional o fisiológicamente activo, ya que puede mejorar la salud y prevenir enfermedades porque contiene nutrientes más allá de los tradicionales. En general, los cereales andinos son beneficiosos para la salud, a causa de sus compuestos bioactivos.

La cañihua se caracteriza por contener un alto valor biológico, mayor que algunas variedades de quinua, así como también de fibra. Es un alimento con un elevado contenido de proteínas (14 a 18.8 %) y una proporción importante de aminoácidos esenciales, entre los que destaca la lisina (5 – 6%), aminoácido escaso en los alimentos de origen vegetal, que forma parte del cerebro humano. Esta calidad proteica en combinación con un contenido de carbohidratos del orden del 63.4% y aceites vegetales del orden 7.6% la convierten en un alimento altamente nutritivo (Repo-Carrasco et al. 2003).

También concentra grandes proporciones de calcio, magnesio, sodio, fósforo, hierro, zinc, vitamina E, complejo vitamínico B; por lo que los nutricionistas la comparan con la leche.

El grano tiene alto nivel de fibra dietética y grasas no saturadas. Considerándose a esta especie como uno de los componentes estratégicos de la seguridad alimentaria, del cual se podrían elaborar productos innovadores en la industria alimentaria (Apaza, 2010).

Estudios realizados por Gross et al. (1989) y Repo-Carrasco et al. (2003) reportan que la cañihua posee 63–66% de carbohidratos, 14 – 18% de proteínas, 6–8% de lípidos y 3–5% de cenizas. En la Tabla 2 se puede observar la composición de los cereales

andinos en comparación con el trigo. Es evidente que el contenido nutricional de los cereales andinos presenta un mejor cómputo frente a los tradicionales (trigo).

Tabla 2

Composición de granos andinos y cereales tradicionales (g/100g)

	Quinoa	Cañihua	Kiwicha	Amaranto	Trigo
Proteínas	11,7	14,0	14,5	12,9	8,6
Grasas	6,3	4,3	6,4	7,2	1,5
Carbohidratos	68,0	64,0	71,5	65,1	73,7
Fibra	5,2	9,8	5	6,7	3,0
Ceniza	2,8	5,4	2,6	2,5	1,7
Humedad	11,2	12,2	9,9	12,3	14,5

Fuente: Collazos citado por FAO (2000)

Por otro lado, se ha cuestionado el contenido de saponinas presente en la cañihua, debido a que éstas se encuentran considerablemente presentes en la quinua y son responsables del sabor ácido que exhiben si no son tratadas previamente.

Al respecto, Rastrelli et al. (1996) encontraron siete triterpenos (saponinas) en las semillas de cañihua; no obstante, este contenido es bajo por lo que no produce un sabor amargo, como el de la quinua (Repo-Carrasco et al., 2003).

2.1.7.1 Proteína en la cañihua

La cañihua tiene un alto contenido de proteínas (14 - 18.8 %) comparado con otros cereales. Las proteínas de quinua y cañihua, son principalmente del tipo albúmina y globulina. Estas tienen una composición balanceada de aminoácidos esenciales parecida a la composición de aminoácidos de la caseína, proteína de la leche (Repo-Carrasco, 1992; White et al., 1995; DeBruin, 1964 & Gross et al., 1989).

Repo-Carrasco y Encina (2008) reportan que al igual que la quinua y kiwicha, la cañihua tiene una proporción importante de aminoácidos azufrados; posee un balance de

aminoácidos de primera línea, siendo particularmente rica en lisina (5-6%), isoleucina (3.4%) y triptófano (0.9%).

En tanto, el porcentaje de tales aminoácidos presente en la caseína es 8.2, 5.1 y 1.8; respectivamente. El perfil de aminoácidos general de la caseína se encuentra en la Tabla 3.

Esta calidad proteica, en combinación con un contenido de carbohidratos del orden del 60% y aceites vegetales del orden del 8%, la hacen altamente nutritiva (Repo-Carrasco, Espinoza & Jacobsen, 2003) en comparación con las proteínas presentes en los cereales comúnmente consumidos, tales como el arroz y trigo.

Por otro lado, el follaje de la cañihua también es nutritivo y comestible. Las hojas de las plantas jóvenes (alrededor de un mes y medio después de la siembra) tienen contenidos de proteína de hasta el 30% en peso seco (NRC, 1989).

Tabla 3
Perfil de aminoácidos presentes en la caseína

Aminoácido	g/100 g de proteína ^a	Porcentaje ^b
Isoleucina	6.3	5.1
Leucina	9.6	8.9
Lisina	8.5	8.2
Metionina	2.9	2.6
Cisteína	0.35	0.3
Fenilalanina	5.2	4.9
Tirosina	6.5	5.4
Treonina	5.2	4.3
Triptófano	1.8	ND
Valina	7.5	6.3
Histidina	3.2	2.7
Arginina	4.3	3.5
Glicina	2.0	1.8
Acido aspártico	7.4	6.7
Ácido glutámico	23.3	19.8
Prolina	11.1	10.8
Serina	6.6	5.6
Alanina	3.3	2.9

Fuente: ^a Roberts (1978); ^b RST INC (2009)

En la Tabla 4 se observa el contenido de aminoácidos presente en los cereales andinos y en cereales tradicionales como el arroz y trigo:

Tabla 4
Aminoácidos en cereales (mg de aminoácido/16 g de N)

Aminoácido	Quinoa	Cañihua	Kiwicha	Arroz	Trigo
Ácido aspártico	7.8	7.9	7.4	8	4.7
Treonina	3.4	3.3	3.3	3.2	2.9
Serina	3.9	3.9	5	4.5	4.6
Ácido glutámico	13.2	13.6	15.6	16.9	31.3
Prolina	3.4	3.2	3.4	4	10.4
Glicina	5	5.2	7.4	4.1	6.1
Alanina	4.1	4.1	3.6	5.2	3.5
Valina	4.2	4.2	3.8	5.1	4.6
Isoleucina	3.4	3.4	3.2	3.5	4.3
Leucina	6.1	6.1	5.4	7.5	6.1
Tirosina	2.5	2.3	2.7	2.6	3.7
Fenilalanina	3.7	3.7	3.7	4.8	4.9
Lisina	5.6	5.3	6	3.2	2.8
Histidina	2.7	2.7	2.4	2.2	2
Arginina	8.1	8.3	8.2	6.3	4.8
Metionina	3.1	3	3.8	3.6	1.3
Cistina	1.7	1.6	2.3	2.5	2.2
Triptófano	1.1	0.9	1.1	1.1	1.2
% de N del grano	2.05	2.51	2.15	1.52	2.24
% de proteína	12.8	15.7	13.4	9.5	14

Fuente: Repo-Carrasco (1992)

2.1.7.2 Carbohidratos en la cañihua

La cañihua posee 63–66% de carbohidratos. El almidón es el carbohidrato más importante en todos los granos. En la quinua, el contenido de almidón es de 58.1-64.2% en materia seca (DeBruin, 1964).

El almidón de la cañihua no ha sido estudiado tan ampliamente como el de los otros cereales. Además, en adición a los polisacáridos, los granos de quinua y cañihua también poseen azúcares libres en pequeñas cantidades.

En la Tabla 5 se puede observar el contenido de algunos carbohidratos presentes en los cereales andinos.

Tabla 5
Contenido de azúcares en los granos Andinos (g/100g ms)

	Glucosa	Fructuosa	Sacarosa	Maltosa
Quinua	1.70	0.20	2.90	1.40
Cañihua	1.80	0.40	2.60	1.70
Kiwicha	0.75	0.20	1.30	1.30

Fuente: Repo-Carrasco (1992)

2.1.7.3 Lípidos en la cañihua

El aceite de estos cereales tiene alto contenido en ácidos grasos insaturados así como también de tocoferoles. Incluso, el contenido de tocoferoles en aceite de cañihua es mayor que en el de aceite de maíz (Repo-Carrasco et al., 2003).

El rango de contenido de grasas de la cañihua es de 4.1-7.8 % (Collazos et al., 1993). En la Tabla 6, se observa que el porcentaje más alto de ácidos grasos presentes en los aceites de cañihua y quinua es el Omega 6 (ácido linoléico). El omega 9 (ácido oleico) es el segundo ácido graso encontrado en mayor proporción y el tercero, es el Omega 3 (ácido linolénico) quien presenta un contenido de 6% para el aceite de cañihua. También se ha encontrado otros ácidos grasos como el palmítico en un contenido de 17.94% (Repo-Carrasco et al., 2003). La FAO (2000) plantea que el alto contenido de aceite en estos cereales, podría favorecer el establecimiento de industrias de extracción de aceites vegetales para consumo humano.

Tabla 6
Ácidos grasos insaturados presentes en aceite de quinua y cañihua

	Porcentaje de fracción lipídica (%)	
Ácido graso insaturado	Aceite de Quinua	Aceite de Cañihua
ω-6	50.24	42.59
ω-9	26.04	23.5
ω-3	4.77	6.01

Fuente: Repo-Carrasco et al. (2003)

2.1.7.4 Minerales en la cañihua

La cañihua es rica en micronutrientes tales como hierro y calcio (Repo-Carrasco et al., 2009). Apaza (2010) confirma el alto contenido en calcio, fósforo y hierro, reportando un valor de 110, 375 y 15 mg/100 g de ms; respectivamente. La FAO (2000) reporta una composición de 10-15 mg/100g de hierro, 87-141 g/100g de calcio y 335-496 mg/100g de fósforo presentes en la cañihua, dependiendo de la variedad. Repo-Carrasco (2011) reporta mayores valores que se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Minerales en la cañihua

Mineral	Cantidad^a (mg/100 g)	Cantidad^b (mg/100 g)
Calcio	126	141
Fósforo	461	387
Hierro	18.8	12

Fuente: ^a White et al. (1955); ^b Collazos et al. (1993)

2.1.8. Compuestos bioactivos

Son compuestos funcionales (fibra, carotenoides, compuestos fenólicos, pigmentos, etc.) que ayudan al mantenimiento de una buena salud, tienen efectos protectores, pueden prevenir enfermedades (cardiovasculares y cancerígenas) y tienen propiedades antioxidantes.

2.1.8.1 Fibra

Repo-Carrasco et al. (2009) reportaron que la cañihua posee un alto contenido de fibra dietética, especialmente la fracción insoluble. Actualmente se presta más atención no sólo al contenido de fibra cruda, sino también a las fibras solubles o dietéticas totales, por sus efectos benéficos para la digestión, en especial por su capacidad de absorción de agua, captación de cationes, absorción de compuestos orgánicos y

formación de geles (FAO, 2000). La Tabla 8 muestra los valores de FDT en quinua, kiwicha y cañihua; en donde se observa que la cañihua presenta altos contenidos de FDT, seguido de la kiwicha y la quinua que tienen un contenido similar.

Tabla 8
Rangos de contenido de FD de los granos andinos

	Fibra dietética total (g/100 g base seca)	Fibra insoluble (g/100 g base seca)	Fibra soluble (g/100 g base seca)
Cañihua	18.7 - 21.9	15.6 - 18.7	2.3 - 4.1
Quinua	10.4 - 11.5	6.1 - 7.4	3.2 - 5.3
Kiwicha	10.9 - 11.3	8.5 - 9.3	1.9 - 2.4

Fuente: Ligarda et al. (2012)

El alto contenido de fibra insoluble generalmente observado en la cañihua se debe probablemente a la presencia de perigonios que envuelven el grano y que no han sido eliminados por completo (FAO, 2000).

La fibra soluble (pectinas, beta-glucanos, pentosanos), reduce el nivel de colesterol de la sangre previniendo así problemas cardiovasculares, diabetes y colesterol. El grano de cañihua tiene un contenido adecuado de fibra cruda 6.1% (Repo-Carrasco, 1992). Ligarda (2007) en aislamientos de fibra soluble e insoluble a partir del salvado de cañihua de las variedades Cupi, Ramis e Illpa INIA, encontró un elevado contenido de fibra dietaria total (12.92%), especialmente de fibra soluble (3.49%), fibra insoluble con un elevado contenido de pentosanos (16.41%).

2.1.8.2 Compuestos fenólicos

En varios estudios se ha evaluado la capacidad antioxidante de las plantas y bebidas de frutas, todos estos estudios concluyen que los compuestos polifenólicos son los principales responsables de la actividad antioxidante in vitro (Murillo, citado por Apaza, 2010).

De hecho, se ha creado una perspectiva que apunta a la inclusión de alimentos que contengan fenoles en la dieta, con el fin de prevenir enfermedades. Sin embargo, a pesar de la aceptabilidad de sus propiedades protectoras y funcionales, todavía no hay reportes de una correlación clara entre el contenido de fenoles de vegetales y su efecto *in vivo*.

2.1.8.2.1 Definición

Los compuestos fenólicos consisten en uno o más anillos aromáticos con uno o más grupos hidroxilos en su estructura química. Asimismo, están categorizados en ácidos fenólicos, flavonoides, estilbenos, cumarina y taninos (Dasgupta & Klein, 2014).

Los ácidos fenólicos pueden ser subdivididos en dos grupos: derivados de ácidos hidroxibenzoicos e hidroxicinámicos. Frutas como los *blueberrys* salvajes y *blackberries* son las que contienen compuestos fenólicos en mayor cantidad, seguidas por la granada, arándano, ciruelas, frambuesas y fresas (Dasgupta & Klein, 2014).

Los flavonoides son uno de los compuestos fenólicos más grandes en los alimentos vegetales. Esta clase compleja de componentes usualmente tiene una estructura genérica de dos anillos aromáticos (anillo A y B) unidos por tres carbonos que están en otro anillo heterocíclico C, estos compuestos están clasificados como flavonoles, flavones, antocianidinas e isoflavonoides y existen naturalmente en forma conjugada glicosilatada o esterificada (*Figura 9*).

Más de 80 azúcares han sido asociados con flavonoides. Los colores rojo y azul en algunas frutas y vegetales son a causa de las antocianinas presentes. Los flavonoides son también responsables de la coloración de las frutas y vegetales ya que también son pigmentos (Dasgupta & Klein, 2014).

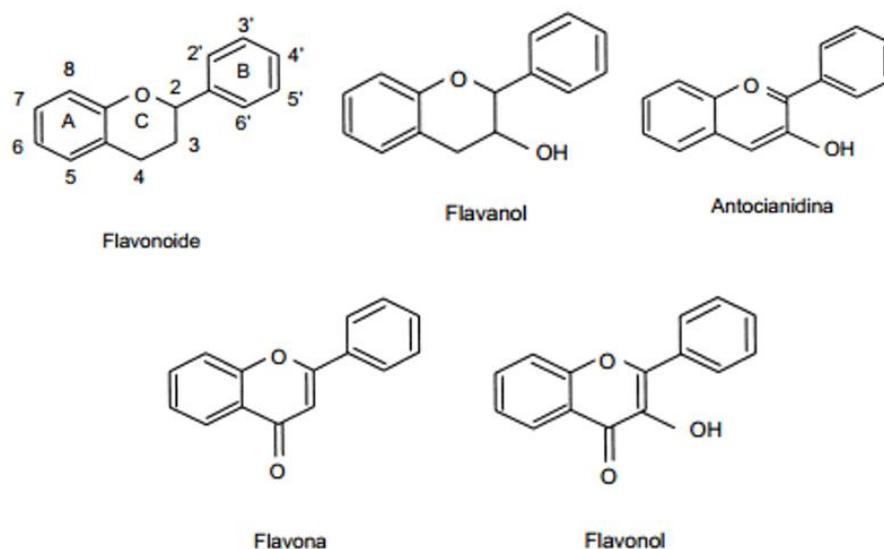


Figura 9. Estructura básica y tipos de flavonoides (Martínez-Flores et al., 2002)

Los polifenoles son metabolitos bioactivos secundarios de las plantas los cuales están presentes en los alimentos derivados de la planta de origen. Los tres tipos más resaltantes de polifenoles son los flavonoides, los ácidos fenólicos y los taninos, los cuales actúan como poderosos antioxidantes *in vitro*. Estos compuestos son considerados debido a su potencial benéfico y efectos sobre la salud como la reducción de riesgo de enfermedades cardiovasculares, cánceres, enfermedades neurodegenerativas, diabetes y osteoporosis (Repo-Carrasco et al., 2010).

2.1.8.2.2 Fenoles en la cañihua

Según Vasconcellos (2005), los fenoles protegen a las plantas contra los daños oxidativos y llevan a cabo la misma función en el organismo humano. Los fenoles son también antioxidantes y como tales atrapan radicales libres, previniendo que éstos se unan y dañen las moléculas de ácido desoxiribonucleico (DNA), un paso crítico en la iniciación de los procesos carcinogénicos.

Encina Zelada (2005) realizó extracciones de compuestos hidrófilos y lipófilos en muestras de cañihua, quinua y kiwicha, con el fin de determinar compuestos fenólicos y

la capacidad antioxidante de granos coloreados de cañihua, quinua y kiwicha, y encontró que la cañihua variedad Cupi presenta mayor contenido de compuestos lipofílicos (tales como carotenos, luteínas), mayor contenido de compuestos hidrofílicos (tales como compuestos polifenoles, betalainas), seguido por la quinua roja y kiwicha negra.

En la Tabla 9, se muestran el contenido compuestos fenólicos totales de algunas variedades de quinua y cañihua. Asimismo, Repo-Carrasco et al. (2009) determinaron que el contenido total de ácidos fenólicos en la cañihua y la quinua varían de 16.8-59.7 mg/100g y la proporción de ácidos fenólicos solubles varían desde 7-61%.

Tabla 9
Contenido de compuestos fenólicos de variedades de quinua y cañihua sin proceso

Cereal	Contenido según variedad (mg ácido gálico/100 g)			
Cañihua	Puka cañihua	Cupi	Illpa	Ramis
	78.29 ± 0.54	81.10 ± 0.90	77.39 ± 0.87	73.53 ± 0.37
Quinua	Kello	Huariponcho	Rosada frutilla	Ayrampo
	92.82 ± 4.68	37.15 ± 0.09	75.93 ± 0.47	83.49 ± 0.27

Fuente: Repo-Carrasco y Encina (2008)

2.1.8.3 Antioxidantes

Se sabe mucho acerca de antioxidantes, algunas personas toman vitaminas antioxidantes y suplementos alimenticios para mejorar su salud. Actualmente, se estima que más del 40% de hombres y 50% de mujeres que tienen 60 años o más, toman por lo menos un suplemento vitamínico o mineral diario; cuando una dieta balanceada rica en frutas y vegetales y un estilo de vida saludable es la mejor propuesta para combatir el estrés oxidativo (Dasgupta & Klein, 2014).

2.1.8.3.1 Definición

Un antioxidante es una componente capaz de retardar o prevenir la oxidación de un sustrato (*Figura 10*). Además, su principal función es prevenir la formación de radicales libres en cantidades perjudiciales para el organismo y estimular los mecanismos de reparación endógena al daño causado por el ataque de radicales libres (Escobar-Blanco, 2010).

Hay antioxidantes naturales (fisiológicos), presentes en nuestro organismo y sintéticos. Dentro de cada grupo, los antioxidantes pueden ser enzimas que aumentan la velocidad de ruptura de los radicales libres, o previenen la participación de iones de metales de transición en la generación de radicales libres y los inactivadores o barredores ("scavengers") y de esa manera protegerían de las infecciones, del deterioro celular, del envejecimiento prematuro y, probablemente, del cáncer (Aruoma, 2000). Los compuestos antioxidantes son un grupo de vitaminas, minerales y enzimas que protegen nuestro cuerpo de la formación de estos radicales (Murillo, 2005).

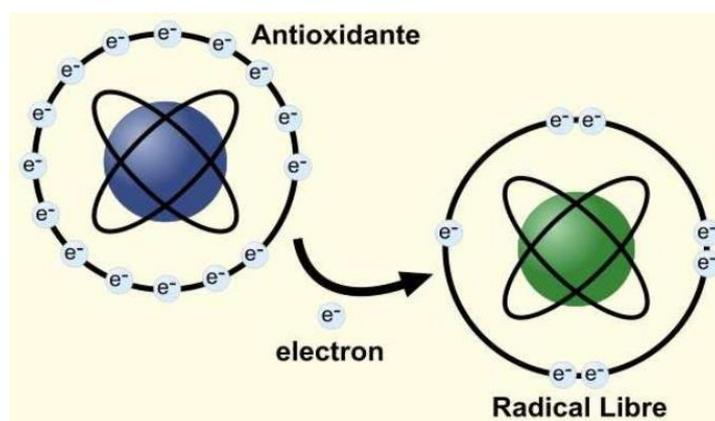


Figura 10. Mecanismo de actividad antioxidante

Existe una gran cantidad de antioxidantes en los alimentos (Tabla 10), especialmente en los de origen vegetal. En los últimos años, el consumo alto de alimentos ricos en antioxidantes es claramente asociado con una mejor salud y una

longevidad prolongada. Los agentes específicos y mecanismos responsables todavía no son claros, sin embargo, hay una evidencia convincente que al incluir en la dieta alimentos ricos en antioxidantes, hierbas, y bebidas de origen natural, se promueve una buena salud y disminuye el riesgo de enfermedades producto de la longevidad (Dasgupta & Klein, 2014).

Se puede determinar el contenido de algunos antioxidantes en los alimentos, tales como vitamina C, pero no ha sido posible analizar los antioxidantes por separado, por lo que se hace una determinación de “contenido total de antioxidantes” (Benzie & Choi, 2014). Los componentes bioactivos presentes en una típica dieta son derivados de plantas, y estos químicos son los llamados fitoquímicos. La mayoría de fitoquímicos son también antioxidantes, los cuales funcionan *in vivo* como componentes individuales, ejecutando su propiedad antioxidante neutralizando el oxígeno reactivo o los componentes activos del nitrógeno y contribuyendo así a la defensa antioxidante del cuerpo, mantenimiento de las células y reparación del ADN (Dasgupta & Klein, 2014).

Tabla 10
Antioxidantes en las plantas

Clase de antioxidante	Componentes individuales
Antioxidantes vitaminas	Vitamina C, β - caroteno (provitamina A), vitamina E
Compuestos fenólicos	
Flavonoles	Quercitina, kaempferol, myricetin, isorhamnetin
Flavan-3-oles	Catequinas, epicatequinas, teaflavinas, entre otros.
Flavones	Luteolina, apigenina
Flavanones	Eriodictyol, hesperina, naringenina.
Isoflavonas	Genisteína, gliciteína, etc.
Antocianinas	Cianidina, delphinidina, malvidina, petunidina
Estilbenos	Resveratrol
Ácidos fenólicos/ésteres	Derivados de ácido hidroxibenzoico (p-hidroxibenzoico, galico, vanílico, etc.), derivados de ácido hidroxicinámico (curcumina, clorogenico, ferúlico, etc.)

Fuente: Adaptado de Dasgupta & Klein (2014).

2.1.8.3.2 Antioxidantes en la cañihua

Debido a que la cañihua crece en condiciones climáticas extremas (soportando heladas y temperaturas bajas típicas de la zona de siembra en el Altiplano), la planta ha desarrollado una protección natural contra la oxidación. Por este efecto natural, se han desarrollado investigaciones direccionadas a su composición en antioxidantes (NRC, 1989).

El alto contenido en compuestos fenólicos de la cañihua, refleja una alta capacidad antioxidante de la misma. En la Tabla 11, se observa la capacidad antioxidante de los cereales andinos.

Tabla 11
Capacidad antioxidante en granos andinos

Capacidad antioxidante (μg trolox/g ms)	
Kiwicha	660.37
Cañihua	1509.80
Quinoa	2400.55

Fuente: Repo-Carrasco & Encina (2008)

2.1.9. Usos actuales de la cañihua

La cañihua es mayormente cultivada por familias para su propio consumo. Se prepara normalmente en forma de harina, conocida como pito en Bolivia y cañihuaco en Perú (FAO, 2000). El grano se tuesta con mucho cuidado para evitar que se queme, luego se ventea para eliminar los perigonios desprendidos y se realiza la molienda en seco.

Es un proceso laborioso pero que rinde un producto muy aromático, de alto prestigio como alimento o "medicina" fortificante (FAO, 2000). Se estima que en un día se pueden procesar como máximo de 12 a 15 kg de cañihuaco, tostando y moliendo el grano en forma artesanal (Ramos citado por FAO, 2000).

Esta harina es mezclada con agua o leche y se consume a causa de su alto valor proteico y calórico. También se utiliza en combinación con la harina de trigo para panificación o para bebidas calientes (api), mazamorras, tortas, frituras, entre otras (NRC, 1989; FAO, 2000).

En medicina tradicional, la cañihua es aprovechada por las cenizas de su tallo, llamadas “llipta”, la cual es usada cuando se mastica coca. La llipta es rica en calcio y provee los nutrientes esenciales para la dieta de las personas que viven en climas fríos como el de la sierra (Repo-Carrasco et al., 2008).

Se comercializa ocasionalmente fuera del área de producción, pero no siempre su pureza está garantizada; a menudo se mezcla con harina de cebada o de habas tostadas. Por otro lado, son pocas las industrias dedicadas a su procesamiento, por lo que es necesario presentar alternativas con cañihua que garanticen al consumidor sus propiedades funcionales (FAO, 2000).

2.2. Reacciones de pardeamiento no enzimático

En general, las reacciones de pardeamiento representan un área de investigación interesante debido a las implicaciones que tiene con la tecnología de alimentos, nutrición y salud del ser humano.

El oscurecimiento no enzimático es el resultado de reacciones originadas por las condensaciones entre compuestos carbonilos y derivados de aminas; o por la degradación de compuestos con enlaces dobles conjugados a grupos carbonilo. Este proceso implica la presencia de carbohidratos en el alimento, ya sea sacarosa, glucosa libre o alguno otro. La coloración oscura manifestada en los polímeros, en algunos casos pueden ser deseables (aromas cárnicos sintéticos o color caramelo), sin embargo, en la mayormente conllevan a alteraciones organolépticas y pérdidas del valor nutritivo

de los alimentos afectados. Existen tres tipos de reacciones de oscurecimiento no enzimático en los alimentos:

- La reacción de Maillard. Un compuesto carbonílico (azúcar reductor) y una amina (aminoácido, péptido o proteína).
- La caramelización (azúcares).
- La oxidación del ácido ascórbico.

Últimamente, el desarrollo de algunas reacciones de pardeamiento no enzimáticas, tales como la reacción de Maillard, ha sido asociado con la formación de componentes con alta capacidad antioxidante. La oxidación química o enzimática de los polifenoles es generalmente responsable de una pérdida en su capacidad antioxidante; sin embargo, recientes investigaciones señalan que la oxidación parcial de tales polifenoles podría exhibir una actividad antioxidante más alta que los fenoles sin oxidación (Manzocco et al., 2001).

2.2.1. Reacción de Maillard

La reacción de Maillard fue reportada en 1912 por Louis-Camille Maillard. Esta reacción se manifiesta a través de la aparición de pigmentos (melanoidinas) en los alimentos, formando productos responsables del sabor y del olor (compuestos volátiles) de los mismos. Se lleva a cabo entre azúcares (glucosa, fructosa, maltosa, lactosa) y aminas, principalmente primarias (por ejemplo, un grupo α -amino de los aminoácidos de la lisina). Se han atribuído muchos cambios en las propiedades de los alimentos debido a la reacción de Maillard; los mismos incluyen a los cambios de color, producción compuestos aromáticos y cambios del sabor, producción de compuestos

bioactivos (beneficiosos o tóxicos), pérdida de calidad nutricional (especialmente de proteínas), y cambios en la textura (Fayle & Gerrard, 2002).

En orden de comprender mejor esta reacción, Hodge (citado por Nursten, 2005) subdivide la reacción de Maillard en etapas, del siguiente modo:

2.2.1.1 Etapa inicial I

En esta etapa se forman compuestos sin color y sin absorción en el UV (aproximadamente 280 nm). Se incluye las siguientes reacciones:

- Reacción A: Condensación azúcar-amina.

Esta reacción puede ser bosquejada según la *Figura 11*. Cada una de las etapas de esta reacción es reversible. La amina proviene de una proteína, y ha sido demostrado que la insulina puede reaccionar con la glucosa a temperatura ambiente. La glicosilamina podría reaccionar con otra molécula de aldosa para dar una diglicosilamina. Al calentarse a temperaturas leves, la glicosilamina N-sustituída produce compuestos nitrogenados fluorescentes, los cuales reaccionan rápidamente con la glicina para formar melanoidinas (Nursten, 2005).

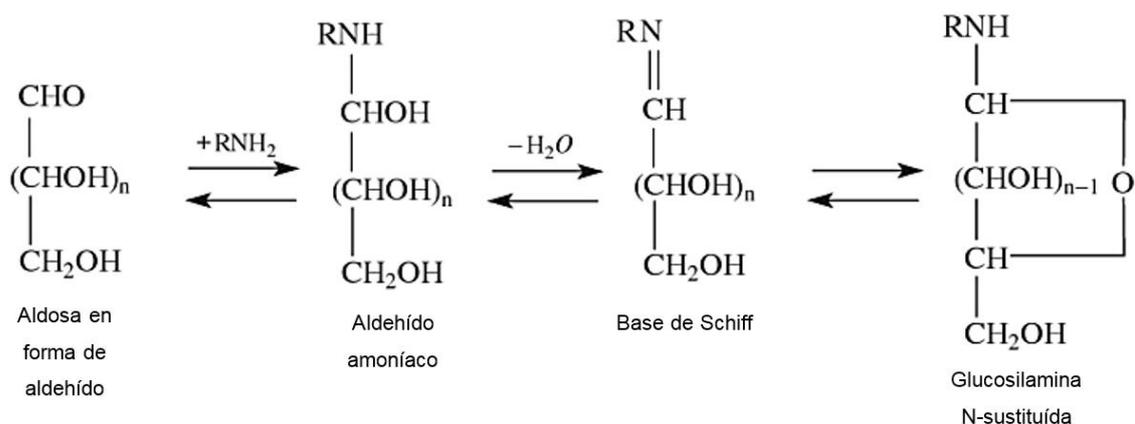


Figura 11. Condensación azúcar-amina a la forma glucosilamina N-sustituída

- Reacción B: Reordenamiento de Amadori.

Esta reacción es catalizada por un ácido (*Figura 12*). Este reordenamiento no es reversible. La reacción se puede originar espontáneamente a una temperatura de 25 °C. Si reaccionan aldosas, se forman 1-amino-2-desoxi-2-cetosas N-sustituídas. En contraste, si son cetosas se forman 2-amino-2-desoxialdosas N-sustituídas (Nursten, 2005).

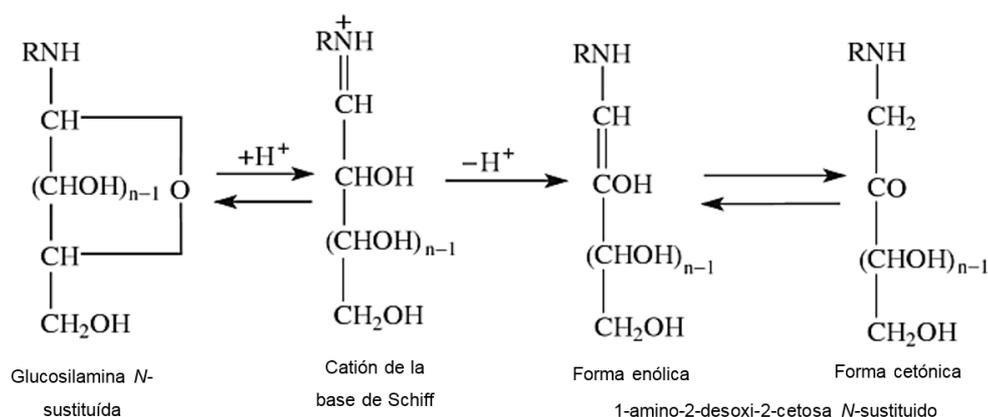


Figura 12. Obtención de las 1-amino-2-desoxi-2-cetosas N-sustituídas

- Reacción H: Reacciones por radicales libres.

Nursten (2005) menciona que se ha comprobado la presencia de radicales libres estables en la formación de melanoidinas, concluyendo que pueden ser el azúcar o la glicosilamina los compuestos de partida para esta reacción, con la formación de la base de Schiff y una oxidación subsecuente a la retroaldolización.

2.2.1.2 Etapa intermedia - II

Etapa en la que son producidos compuestos sin color o amarillos, con fuerte absorción en el UV. Las siguientes reacciones ocurren en la etapa intermedia.

- Reacción C: Deshidratación de azúcares.

Se manifiesta por dos vías, como se observa en la *Figura 13*. Bajo condiciones ácidas se forman furfurales, y en condiciones alcalinas se forman las reductonas (Nursten, 2005).

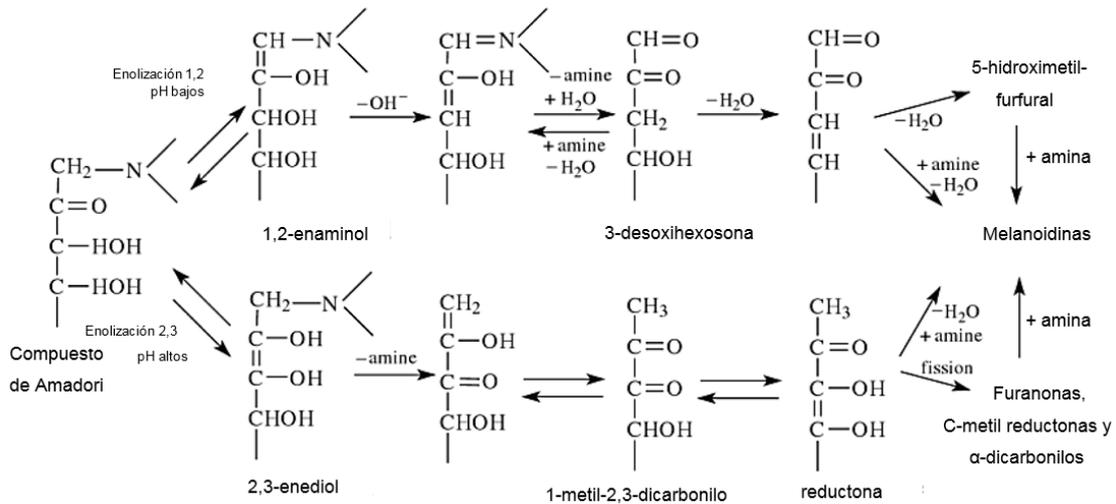


Figura 13. Rutas principales de la formación de melanoidinas

- Reacción D: Fragmentación de azúcares.

El mecanismo por el cual ocurre principalmente es una retroaldolización y una fisión oxidativa. La fragmentación de las hexosas puede ser en C5/C1, C4/C2 o C3/C3.

- Reacción E: Degradación de aminoácidos (Degradación de Strecker).

Los compuestos dicarbonílicos de la reacción de Maillard reaccionan con el grupo α-amino de un aminoácido para formar una base de Schiff. La forma enólica es un α-aminoácido que se descarboxila con facilidad para producir enaminol. El enaminol experimenta una autocondensación para formar un polímero café o bien una hidrólisis a la amina y al aldehído, correspondiendo el último al aminoácido original con un átomo de carbono menos. Los aldehídos que se forman por la degradación de Strecker

constituyen muchos de los compuestos más importantes que tienen sabor en los alimentos (Nursten, 2005).

2.2.1.3 Etapa final - III

Es la última etapa en la cual se producen compuestos muy coloridos, resultado de las siguientes reacciones:

- Reacción F: Condensación aldólica.

Las benzoquinonas pueden participar como componentes dicarbónicos en la reacción de Strecker, formando iminas que pueden ser involucradas en la producción de melanoidinas (Nursten, 2005).

- Reacción G: Condensación aldehído-amina y formación de compuestos heterocíclicos nitrogenados.

Los aldehídos, y en particular los α , β -insaturados, reaccionan con aminas para dar polímeros de alta masa molecular, que son productos coloridos de estructura desconocida (melanoidinas). Se han encontrado sistemas heterocíclicos (*Figura 14*) como piridinas, pirazinas, pirroles e imidazoles en las melanoidinas. La constitución de las melanoidinas depende de cómo hayan sido producidas.

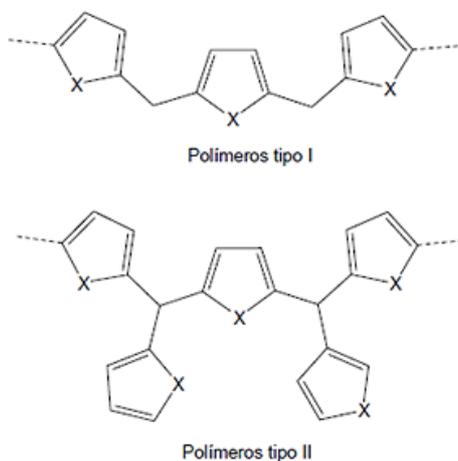


Figura 14. Compuestos heterocíclicos de la reacción de Maillard

Por otro lado, Mauron (citado por Nursten, 2005) denomina a estas tres etapas como reacciones tempranas, avanzadas y finales; respectivamente. La Tabla 12 detalla algunos síntomas de la reacción de pardeamiento no enzimático de Maillard mostrando cómo se desarrollan según las diferentes etapas de la reacción.

Tabla 12
Síntomas de pardeamiento no enzimático según etapas

Nº	Síntoma	Inicial	Intermedia	Final
1	Producción de color	-	+	+++
2	Producción o pérdida de flavor	-	+	++
3	Producción de agua	+	+	+
4	Producción de CO ₂	?	+	?
5	Disminución del pH	?	?	?
6	Incremento de poder reductor (antioxidantes)	+	+	+
7	Pérdida de solubilidad	-	-	+
8	Pérdida de actividad de vitamina C	+	-	-
9	Pérdida de valor biológico de proteínas	+	+	+
10	Quelación de metales	-	?	+
11	Desarrollo de toxicidad	-	?	?
12	Producción de fluorescencia	-	+	+

Fuente: Nursten (2005)

(-) No existe; (+) Existe; (+++) Existe considerablemente; (?) No ha sido comprobado

La formación del color es la característica principal de la reacción de Maillard, pero la información que se tiene de los compuestos responsables no está del todo esclarecido. La reacción de Maillard es extensa (*Figura 15*) y ocurre durante el procesamiento a temperaturas elevadas (tostado, horneado, extrusados) o durante un tiempo prolongado de almacenamiento de alimentos.

Un amplio rango de sustancias pequeñas que dan color han sido aisladas de sistemas modelo. Sin embargo, falta identificar estructuralmente a las melanoidinas.

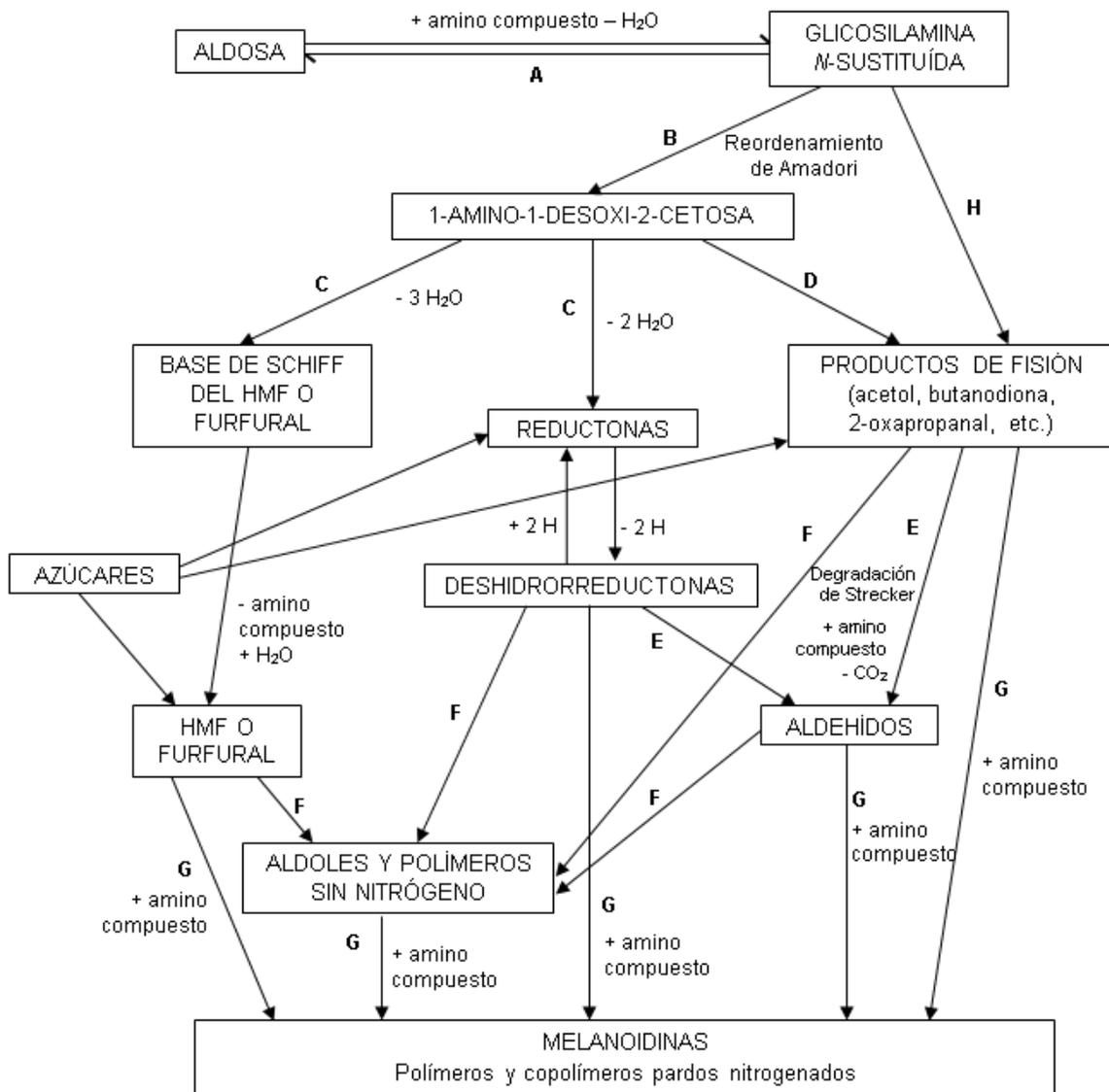


Figura 15. Pardeamiento no enzimático (Hodge citado por Nursten, 2005)

2.2.2. Actividad antioxidante

Existe evidencia experimental donde se muestra que ciertos productos de la reacción de Maillard exhiben una fuerte actividad antioxidante, funcionando como secuestradores de oxígeno y descomponiendo cadenas largas de compuestos (Figura 15). Nicoli et al. (1997) reportan que los tratamientos térmicos que alcanzan las altas temperaturas de reacción de Maillard ($> 154\text{ }^{\circ}\text{C}$), son generalmente señalados por creerlos responsables de una disminución en la actividad antioxidante de los alimentos, debido a la degradación térmica de los componentes naturales presentes en la matriz

alimentaria. Sin embargo, este hecho no siempre podría ser correcto, debido a que durante la reacción de Maillard se forman nuevos componentes con propiedades antioxidantes. Por ende, dependiendo del tiempo de aplicación del tratamiento térmico, las propiedades antioxidantes de los productos alimenticios podrían ser mantenidas o mejoradas como consecuencia de la formación de los productos de la Reacción de Maillard.

En el caso de la reacción de Maillard, la alta capacidad antioxidante encontrada en algunos estudios, se asoció a la formación de pigmentos marrones denominados melanoidinas.

El consumo de los productos de la reacción de Maillard se ha incrementado a través de los años y existen evidencias que estas sustancias son absorbidas y podrían participar en procesos patológicos como diabetes, enfermedades degenerativas, arteriosclerosis y otros. Por otro lado, estos componentes son los responsables de los principales atributos sensoriales en alimentos térmicamente procesados, contribuyendo a su apariencia, sabor, aroma y textura (Markowicz et al., 2012).

En las etapas de esta reacción se pueden obtener productos de Amadori y Heyns, sin embargo, existe poca información disponible en la estructura química de cientos de productos pigmentados los cuales son formados por una serie de reacciones consecutivas y paralelas, incluyendo oxidaciones, reducciones, condensaciones aldólicas, entre otras (Manzocco et al., 2001).

Se ha reportado que las propiedades antioxidantes de los productos de la reacción de Maillard son afectados fuertemente por las propiedades fisicoquímicas de la matriz alimentaria y las condiciones de su procesamiento.

En particular, los compuestos fenólicos, ácido ascórbico y otros carbonilos (inclusive si son formados durante la oxidación) pueden tomar parte en la reacción de

Maillard, aunque su contribución a la formación de antioxidantes inducidos por el tratamiento térmico es todavía desconocida (Manzocco et al., 2001).

A pesar de que el pardeamiento no enzimático no siempre se traduzca en una consecuencia positiva durante el procesamiento y almacenamiento de alimentos, se sabe que los cambios de color, debido al deseado o no deseado desarrollo, de la reacción pueden relacionarse a la evolución de la actividad antioxidante de la matriz alimentaria. Manzocco et al. (2001) analizaron la data de cambios de color debido a reacciones de pardeamiento y su relación con la formación de componentes con capacidad antioxidante, encontrando que la reacción de Maillard promueve variaciones positivas en las propiedades antioxidantes de los alimentos, las cuales son directamente proporcionales al desarrollo del pardeamiento.

Además, se halló una correlación lineal (R^2) con valores de 0.80 – 0.99, lo que confirma la correlación positiva que existe entre el color y las actividades antioxidantes. Sin embargo, este fenómeno no ocurre en todos los alimentos con compuestos antioxidantes; por ejemplo, el café muestra una disminución de su capacidad antioxidante al ser sometido a altas temperaturas de tostado. A pesar de que el pardeamiento químico de los compuestos fenólicos juega un rol importante, la pérdida de capacidad antioxidante durante fases avanzadas del tostado, puede ser atribuído a la pirólisis de los componentes del café, incluyendo a melanoidinas y fenoles (Clifford, citado por Manzocco et al., 2001).

El color puede ser establecido como un índice de las propiedades antioxidantes de los alimentos cada vez que los mecanismos responsables de la formación de antioxidantes y colores sigan la misma ruta y sean perfectamente conocidos (Manzocco et al., 2001).

Estudios *in vivo*, fueron realizados por Goya et al. (2007) y Martín et al. (2009) en relación a los componentes de la reacción de Maillard. Los alimentos tostados, los cuales produjeron melanoidinas, mostraron un efecto de protección contra el estrés oxidativo en células humanas cancerígenas (hepatoma HepG2).

Asimismo, Seiquer et al. (2008) reporta que una dieta rica en alimentos procesados y que sufrieron reacción de Maillard fue capaz de suprimir una peroxidación de lípidos e incrementar la actividad antioxidante del plasma, pero sin modificar la actividad antioxidante de las enzimas (superóxido dismutasa, glutatión peroxidasa y catalasa).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Lugar de ejecución

La investigación se ejecutó en los Centros de Investigación en Tecnología de Alimentos (CITAL) y Ciencia de Alimentos (CICAL) pertenecientes a la Facultad de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Peruana Unión ubicada en el Km 19.5 de la Carretera Central (Ñaña, Lima) durante los meses de Enero-Marzo 2014.

Los análisis de actividad antioxidante fueron realizados en el Centro de Investigación de Bioquímica y Nutrición "Alberto Guzmán Barrón" de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM), Lima, Perú.

3.2. Materiales e insumos

3.2.1. Materia Prima

Los granos de cañihua (*C. pallidicaule*) de variedad Cupi, provinieron del Instituto Nacional de Investigación Agraria (INIA), departamento de Puno, Perú (Anexo 9).

3.2.2. Reactivos

- 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH)
- Etanol 95% (Marca: Spectrum)
- Reactivo de fenol de Folin-Ciocalteau 2M (con respecto al ácido).
- Ácido gálico ($C_7H_6O_5 \cdot H_2O$; P.M: 188.14)
- Agua destilada
- Hidróxido de sodio 1N

- Solución de Carbonato de sodio Na_2CO_3 al 20%

3.2.3. Materiales y equipos

- Tubos de centrífuga de plástico (Capacidad: 50 ml)
- Vasos de precipitado (Volumen: 50 ml)
- Varillas de vidrio
- Papel aluminio
- 25 Viales de vidrio oscuro
- 10 Fiolas de (50 ml, 100 ml, 1000 ml)
- Pipetas (Volúmenes: 1 y 10 ml)
- Micropipetas (Volúmenes: 1000 μL , 500 μL)
- Espectrofotómetro UV (Marca: Thermo Spectronic; Modelo: Genesys 100 V. Se: 2G6F-302001)
- Centrifugador (Marca: Greetmed, Modelo: GT119-200 - Máx: 5000 rpm).
- Balanza analítica (4 decimales) Sartorius modelo BL 2105
- Termómetro Infrarrojo (IR) Puntero Laser, Modelo GM700 (Rango de temperatura: -50°C – 700°C).
- Horno eléctrico, Stemex, Temperatura máxima: 250°C
- Molinillo eléctrico, Moulinex, Super Junior S, Modelo 60Q-24054, Francia, capacidad máxima: 60 g.
- Guantes de látex, Virutex, talla M, Malasia.
- Mufla, Thermolyne Modelo F1630, EE.UU.
- Estufa con control de temperatura Memmert 854, tipo S10, Alemania.
- Mallas tamizadoras Retsch N° 80 ($180\ \mu\text{m}$), Alemania.

3.3. Variables de estudio

Las variables de estudio en la investigación fueron escogidas según la revisión de literatura y los niveles fueron ajustados según pruebas preliminares.

3.3.1. Variables independientes

Se escogieron tres (3) variables independientes. La principal variable independiente según los objetivos de la investigación, fue la temperatura de tostado. Las dos restantes fueron: tipo de acondicionamiento de MP y el nivel de molienda.

3.3.1.1 Temperatura de tostado

Fueron elegidas según pruebas preliminares: 120, 160 y 200 °C. Se tostaron en un horno eléctrico y la temperatura fue controlada por un termómetro láser infrarrojo.

3.3.1.2 Tipo de Acondicionamiento de la Materia Prima

Se acondicionó separando la cáscara del cereal, esta operación se realizó por fricción y ventilación de los granos. Finalmente los residuos fueron divididos en: Cañihua entera, Cañihua pelada y Cáscara de cañihua.

3.3.1.3 Molienda

Se realizó la molienda después del tostado, en un molinillo eléctrico. Esta operación dividió las muestras en: Cañihua sin molienda, con molienda intermedia (mayor a 180 μm), y molienda fina (Tamiz N° 80, 180 μm).

3.3.2. Variable dependiente

- Contenido de fenoles totales (mg equivalentes de AG/g de EE).
- Actividad antioxidante de muestras seleccionadas (mg/mL de EE)

3.4. Métodos de análisis de la materia prima

3.4.1. Análisis de humedad

Se ejecutó el análisis de humedad por secado en estufa (Anexo 1) según la metodología recomendada por la AOAC (1995) (925.40 ref. 40.1.04).

3.4.1.1 Análisis de proteína

Se desarrolló el análisis de proteína mediante el método semimicro Kjeldahl AOAC (1995). La descripción de este análisis se encuentra en el Anexo 2.

3.4.1.2 Determinación de lípidos

Se desarrolló el análisis de lípidos por Soxhlet según la metodología recomendada por la AOAC (1995). La descripción de este análisis se encuentra en el Anexo 3.

3.4.1.3 Análisis de ceniza

Se desarrolló el análisis de ceniza por calcinación de muestra (Anexo 4) en una mufla (950.49 ref. 40.1.08 A) según la metodología recomendada por la AOAC (1995).

3.4.2. Análisis de compuestos fenólicos y actividad antioxidante

3.4.2.1 Contenido de fenoles totales

La determinación de fenoles totales fue realizada mediante la metodología propuesta por Swain y Hillis (citado por Aguilar, 2002) mediante la extracción con etanol y separación por centrifugación. El sobrenadante se diluyó con agua pura y luego se determinó espectrofotométricamente con el reactivo de Folin Ciocalteu, usando como patrón una solución de ácido gálico entre 50 – 500 µg/ml para construir la curva de calibración. Los resultados fueron expresados como mg equivalentes de AG/g de EE.

3.4.2.2 Actividad antioxidante

Se seleccionaron las muestras que presentaron mayor contenido de fenoles juntamente con las muestras testigo. Las muestras de extractos fenólicos fueron almacenadas en viales oscuros a 3-4 °C por tres meses hasta su análisis. La actividad antioxidante fue determinada por DPPH (Anexo 8) donde los compuestos con actividad antioxidante reaccionan con el DPPH en una solución de metanol. Mediante el uso del espectrofotómetro, el radical en forma de DPPH absorbe a 517 nm y disminuye la absorbancia por reducción con un antioxidante o una especie radical (contenida en los extractos etanólicos de cañihua). Las actividades antioxidantes se expresaron como IC₅₀; es decir la concentración inhibitoria del 50% del reactivo inicial (DPPH).

3.5. Metodología experimental

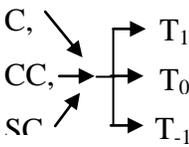
La metodología de la evaluación de la influencia de temperatura de tostado en la cañihua variedad Cupi, fue ejecutada de acuerdo a lo descrito por Tacora et al. (2010), con algunas modificaciones (Tabla 13). Se inicia con las etapas de acondicionamiento de materia prima (*Figura 16*), análisis proximal, de compuestos FT y actividad antioxidante de la materia prima. Luego, se aplicó la operación de tostado de la cañihua según las variables de temperatura y molienda señaladas. Finalmente, se volvió a realizar análisis de contenido de compuestos fenólicos (FT) a las muestras con operación de tostado; y de actividad antioxidante a los ensayos con mayor contenido de compuestos fenólicos.



Figura 16. (A) Cáscara (B) Cañihua pelada (C) Cañihua entera

Tabla 13

Metodología experimental propuesta

OPERACIONES	Selección de materia prima	Lavado y secado	Análisis de Materia Prima	Acondicionamiento de materia prima	Tostado de muestras	Molienda	Análisis del producto procesado
CONDICIONES Y/O PARÁMETROS	Granos de cañihua (<i>Chenopodium pallidicaule</i> A.) variedad Cupi	→	→	Cañihua: Sólo cáscara (C), granos con cáscara (CC) y granos sin cáscara (SC).		Tres niveles en molienda: M ₁ , M ₀ , M ₁	-
ANÁLISIS Y/O OBSERVACIONES	Eliminación de materias extrañas y otros granos ajenos.	Eliminación de suciedad.	-Análisis proximales de humedad, ceniza, proteína, y lípidos (AOAC 1995). -Análisis de fenoles totales, y actividad antioxidante.	Separación de cáscara con mallas tamizadoras.	Temperaturas: T ₁ : 200 °C T ₀ : 160 °C T ₋₁ : 120 °C	M ₁ : Sin molienda M ₀ : Intermedia M ₁ : Fina Enfriamiento y empaquetado muestras.	Análisis de fenoles totales y actividad antioxidante.

3.6. Diseño estadístico

Se utilizó un Diseño Box-Benhken. Los valores naturales y codificados de cada variable son mostrados en la Tabla 14 . Asimismo, el diseño se muestra en la Tabla 15.

Tabla 14
Niveles establecidos de las variables independientes

Variable independiente	Niveles		
	-1	0	1
Temperatura de tostado (°C)	120	160	200
Acondicionamiento de la MP	Cáscara	Sin cáscara	Grano entero
Tipo de molienda de MP	Sin molienda	Intermedia (> 180 µm)	Fina (≤180 µm)

Tabla 15
Diseño Box-Behnken para tres variables independientes

Ensayo	Variables Codificadas			Variables naturales			Variable respuesta
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura de tostado (°C)	Acondicionamiento MP	Molienda	Fenoles totales (mg AG/g de EE)
1	-1	-1	0	120	Cáscara	Intermedia	
2	-1	1	0	120	Grano entero	Intermedia	
3	1	-1	0	200	Cáscara	Intermedia	
4	1	1	0	200	Grano entero	Intermedia	
5	-1	0	-1	120	Sin cáscara	Sin molienda	
6	1	0	-1	200	Sin cáscara	Sin molienda	
7	-1	0	1	120	Sin cáscara	Fina	
8	1	0	1	200	Sin cáscara	Fina	
9	0	-1	-1	160	Cáscara	Sin molienda	
10	0	-1	1	160	Cáscara	Fina	
11	0	1	-1	160	Grano entero	Sin molienda	
12	0	1	1	160	Grano entero	Fina	
13	0	0	0	160	Sin cáscara	Intermedia	
14	0	0	0	160	Sin cáscara	Intermedia	
15	0	0	0	160	Sin cáscara	Intermedia	
16	0	0	0	160	Sin cáscara	Intermedia	

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización de materia prima

En la Tabla 16 se pueden observar los resultados del análisis proximal de la materia prima. La humedad de los granos de cañihua presentados fue de 10.2%.; al respecto Repo-Carrasco (2011) señala una humedad de 10.4% para la cañihua variedad Cupi. Otras variedades como Ramis presentan humedades de 11.8%.

Se ha referido la importancia de la humedad de los granos para determinar la calidad de su almidón, siendo que altas humedades (>12%) reducen su grado de gelatinización y aumentan el índice de solubilidad.

El contenido de cenizas de la cañihua variedad Cupi presentada fue de 3.8%. De manera similar, Repo-Carrasco et al. (2010) reportan valores promedio de 5 variedades de cañihua (Kello, Wila, Guinda, Ayara y una muestra comercial) de 3.31%, mientras que otras variedades como Cupi y Ramis, presentan un contenido mayor de 5.03 y 4.33, respectivamente (Repo-Carrasco et al., 2009).

El alto contenido de cenizas refleja la riqueza de minerales tales como el hierro y calcio. Repo-Carrasco (2011) reporta valores de 141, 461 y 18.8 mg de calcio, fósforo y hierro por cada 100 gramos de muestra en base seca, respectivamente (Tabla 7).

Por otro lado, el contenido de proteínas encontrado en la variedad Cupi (15.2%) puede ser comparado con algunas variedades de quinua, encontrándose un valor superior de

proteínas. Existen variedades de quinua con un contenido proteico de 14.4% (Repo-Carrasco et al., 2003); 11.2% (Gonzales, 1989); 12.9% (Miranda et al., 2011), entre otros.

Tabla 16

Resultados de análisis proximal de la cañihua variedad Cupi

Componente	Contenido (%)
Humedad	10.2
Cenizas	3.8
Proteína	15.2
Lípidos	6.1

En tanto, el contenido de materia grasa de la cañihua variedad Cupi coincide con el rango de valores encontrados por Repo-Carrasco et al. (2011), quien reportó valores de 5,7-7,0. Estudios sobre los lípidos contenidos en la cañihua y otros cereales andinos han sido relacionados con un alto contenido de ácidos grasos insaturados. Repo-Carrasco et al. (2003), reporta un porcentaje de ácidos grasos libres de 0.09 y 0.14 para la quinua y cañihua, respectivamente. Asimismo, los ácidos grasos presentes en estos aceites se componen principalmente de Omega 6, representando un 42.6%; luego un 23.5% de omega 9 y un 6% de Omega 3. Asimismo, presenta un 17.9% de ácido palmítico y otras pequeñas cantidades de ácido esteárico y eicosapentanoico (Repo-Carrasco et al., 2003).

Los resultados confirman el alto valor nutritivo de la cañihua señalado por Gross et al. (1989) y Repo-Carrasco et al. (2003), quienes reportaron que la cañihua posee un valor proteico de 14 – 18%, 6–8% de lípidos y 3–5% de cenizas.

4.2. Análisis estadístico

Se analizaron los efectos de las variables según los resultados del diseño Box Behnken mostrado en la Tabla 18.

4.2.3. Validez del modelo

Los resultados obtenidos fueron analizados según los supuestos de normalidad de datos e independencia en los residuos.

4.2.3.1 Normalidad

En el análisis gráfico de la normalidad, muestra que los datos de la variable de compuestos fenólicos totales se distribuyen normalmente (*Figura 17*).

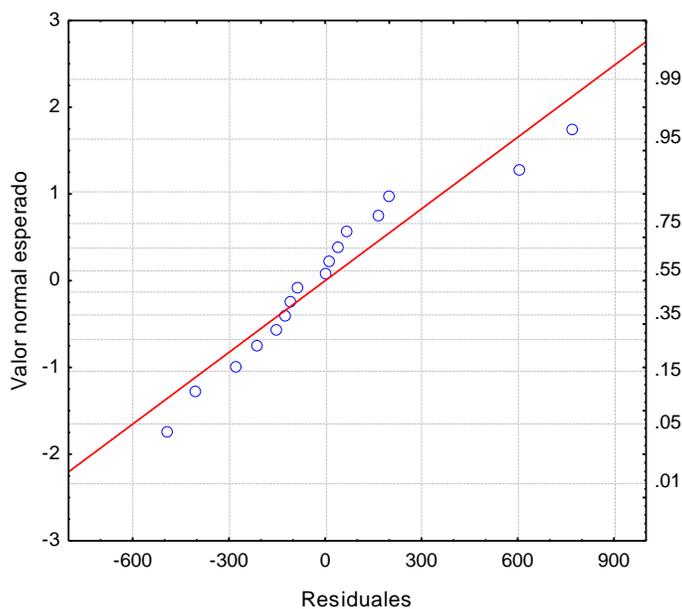


Figura 17. Supuesto de normalidad

4.2.3.2 Independencia de casos

Los residuos se encuentran dispersos aleatoriamente en torno a la media, por tanto no existe correlación entre errores, al contrario, estos son independientes. Se concluye que no existe una relación entre los residuos y la variable, es decir, son independientes.

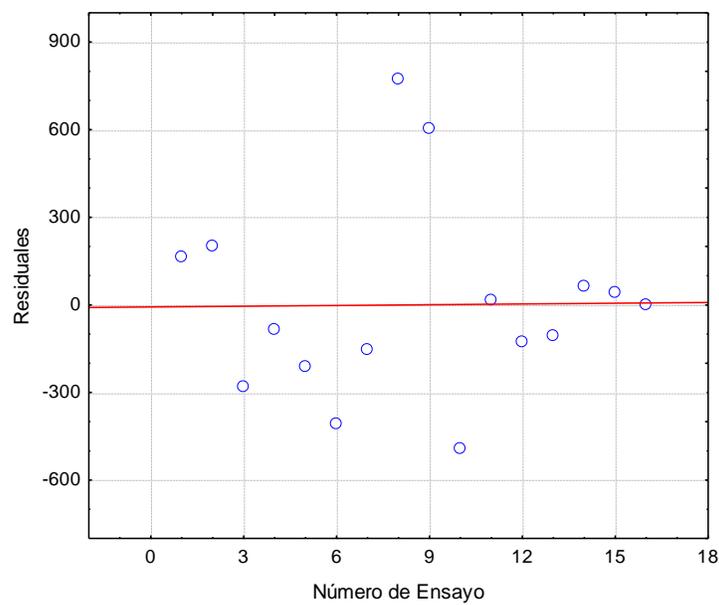


Figura 18. Supuesto de independencia de los casos

4.2.4. Análisis de significancia de las variables independientes

Se realizó el análisis a un nivel de significancia (p) de 0.05. Según el diagrama de Pareto, las tres variables independientes propuestas fueron altamente significativas ($p < 0.05$) en el contenido de compuestos fenólicos de la cañihua (Figura 19).

La variable más significativa fue la temperatura de tostado ($p=0.004$), influyendo positivamente en el contenido de fenoles totales de la cañihua. En segundo lugar, la molienda (en el componente cuadrático) también presentó alta significancia del modelo ($p=0.006$). Finalmente el acondicionamiento tuvo una influencia positiva significativa, en el componente cuadrático del modelo ($p=0.04$).

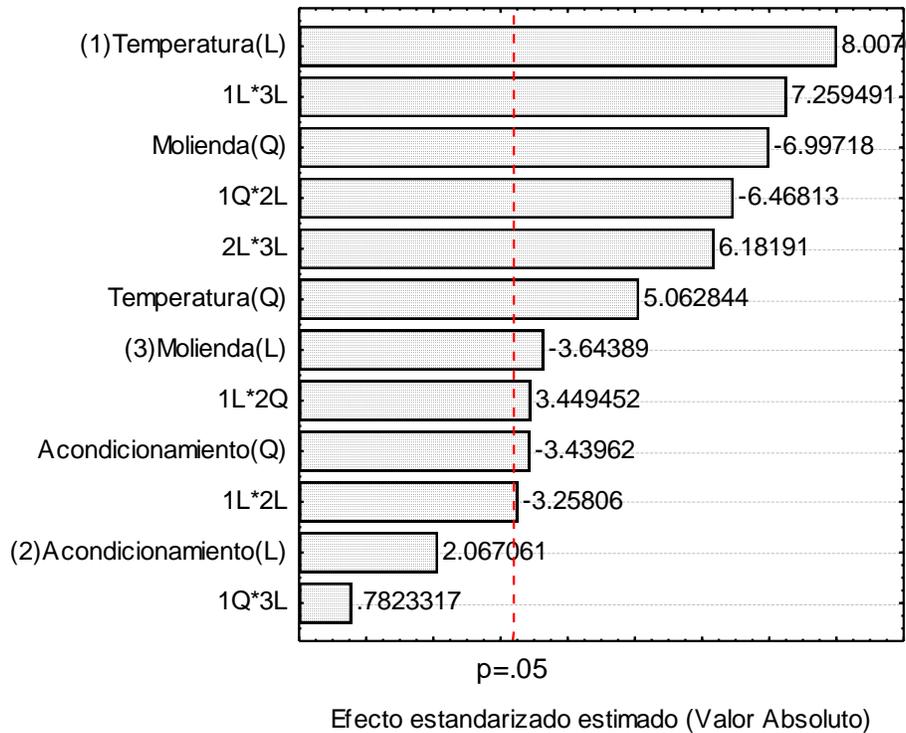


Figura 19. Variables significativas en el diseño según diagrama de Pareto

En la *Figura 19*, también se observa que la interacción de las variables más significativas, es decir, la temperatura de tostado y molienda, favorecen el contenido de fenoles de la cañihua. Así también, la interacción entre el tipo de acondicionamiento de la materia prima y la molienda.

4.2.5. Análisis de variancia

Al realizar el análisis de variancia (ANOVA), se confirmó lo observado en el diagrama de Pareto. La variable de temperatura de tostado fue la más significativa, seguida de la variable molienda y las interacciones de ambas. Las únicas variables no significativas fueron la del tipo de acondicionamiento de MP y la interacción entre las variables de temperatura (en el componente cuadrático) y de molienda ($p > 0.05$).

La Tabla 17 muestra a detalle, el análisis de varianza obtenido según la variable de contenido de fenoles totales (FT) de la cañihua.

Tabla 17

Análisis de varianza para el contenido de fenoles totales

Fuente de variación	SC	gl	MC	F	P
(1)Temperatura(L)	382268	1	382268.3	64.11259	0.004066*
Temperatura(Q)	152832	1	152831.9	25.63239	0.014874*
(2)Acondicionamiento(L)	25476	1	25476.0	4.27274	0.130609
Acondicionamiento(Q)	70542	1	70541.8	11.83100	0.041247*
(3)Molienda(L)	79169	1	79168.9	13.27791	0.035645*
Molienda(Q)	291925	1	291925.2	48.96060	0.005993*
1L * 2L	63291	1	63291.0	10.61493	0.047201*
1L * 2Q	70946	1	70945.5	11.89872	0.040953*
1Q * 2L	249449	1	249449.4	41.83671	0.007498*
1L * 3L	314222	1	314222.5	52.70021	0.005393*
1Q * 3L	3649	1	3649.3	0.61204	0.491090
2L * 3L	227861	1	227861.2	38.21601	0.008524*
Error	17887	3	5962.5		
Total SS	3335634	15			

R²: 0.99464

R² Ajustado: 0.9732

*Significancia a $p < 0.05$

4.2.6. Efecto de las variables independientes

La *Figura 20* muestra que la temperatura de tostado de la cañihua y el contenido de compuestos fenólicos totales son directamente proporcionales, es decir que al aumentar la temperatura de tostado, los compuestos fenólicos aumentan.

Sin embargo, el tipo de acondicionamiento aplicado a la MP afectó el contenido de fenoles. En la *figura 20* se aprecia que el grano entero de cañihua y la cáscara tienen un aumento de contenido de FT, respecto a la temperatura, hasta un límite de 160 °C. Temperaturas mayores a esta, no favorecen a la formación de FT, al contrario, se puede

observar claramente que para el caso de la cáscara disminuye aproximadamente de 1000 a 600 mg de AG/g de EE y de 400 a 200 mg de AG/g de EE, para la cáscara y el grano entero, respectivamente.

Todo lo contrario sucede con los granos de cañihua sin cáscara. Temperaturas mayores a 160 °C, benefician notablemente el contenido de fenoles totales (de 200 a 900 mg de AG/g de EE, aprox.). En el diseño utilizado, la temperatura de tostado máxima (200 °C) optimizó el contenido de FT de la cañihua sin cáscara.

Estos resultados son similares a los obtenidos por Vásquez (citado por Tacora et al. 2010) quien señala que el contenido de polifenoles de la Kiwicha se incrementa a medida que la temperatura de tostado aumenta.

Este fenómeno puede ser explicado por la reacción de Maillard, ocurrida en la operación de tostado, ya que además de mejorar las propiedades sensoriales (sabor y olor), a partir del pardeamiento no enzimático parcial se forman otros compuestos fenólicos incrementando el porcentaje total de fenoles (Saura-Calixto & Bravo, 2002).

Manzocco et al. (2001) señalan que la oxidación de los polifenoles son los principales responsables de la disminución de la capacidad antioxidante; sin embargo, la oxidación parcial genera otros componentes polifenólicos que podrían exhibir una actividad antioxidante más alta que los fenoles sin oxidación.

Asimismo, Ying & Gi-Hyung (2014) afirman que los productos de la reacción de Maillard son conocidos por influenciar positivamente en la actividad antioxidante de las plantas.

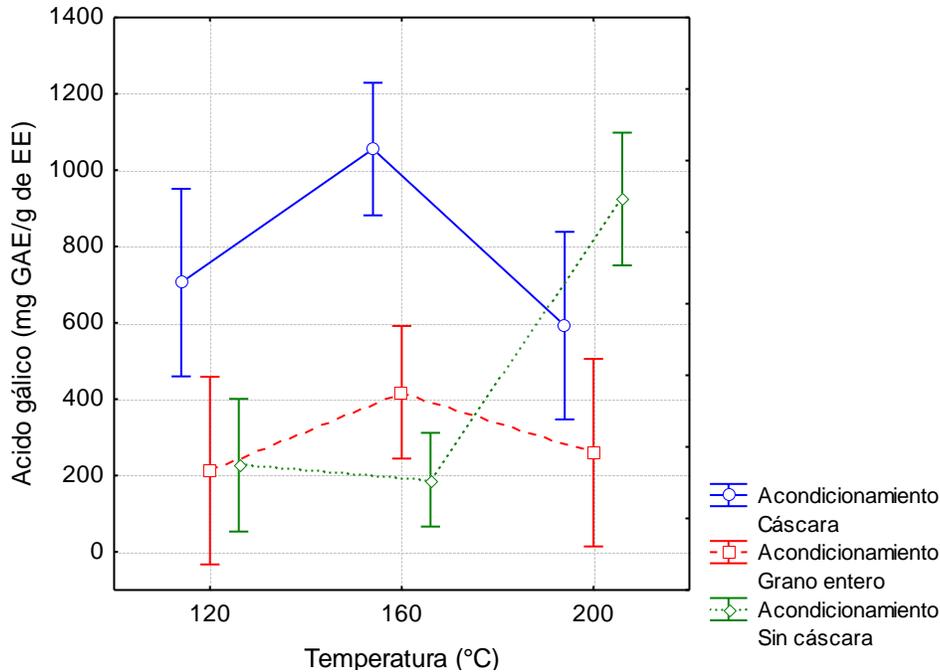


Figura 20. Efecto de la temperatura de tostado y tipo de acondicionamiento

Manzocco et al. (2001) concluyeron que los pigmentos (particularmente las melanoidinas), son conocidas por tener actividad antioxidante. Rufián & Delgado (2009) concuerdan afirmando que el incremento de la actividad antioxidante es explicado por la formación de los pigmentos de la reacción de Maillard, los cuales mejorarían la actividad antioxidante de los productos alimenticios sometidos a temperaturas altas.

Estudios similares acerca del efecto de la temperatura en alimentos como la harina de maíz indican un incremento de fenoles tales como el ácido ferúlico, vanílico y p-coumárico, como resultado de la degradación de compuestos polifenólicos conjugados (Cheng et al., 2006).

Anton et al. (2009) también demostraron un incremento significativo de compuestos fenólicos totales en alimentos extruídos obtenidos de mezclas de almidón de maíz y frijoles

rojos. Indicando que el aumento de compuestos fenólicos estaría relacionado con el pardeamiento no enzimático, oxidación química de fenoles y caramelización.

Otras investigaciones, refieren que en el proceso de malteado de la cebada se liberan y/o modifican compuestos fenólicos presentes en el cereal, además de la formación de nuevos antioxidantes, productos de la reacción de Maillard (Maillard et al., 1996).

Asimismo, estudios con granos de cebada, desarrollado por Ferreira et al. (2013), reporta un aumento significativo de la capacidad antioxidante y el contenido de fenoles totales después de someter los granos a un proceso térmico de tostado. El incremento de compuestos fenólicos puede ser atribuido a la liberación de fenoles provenientes de la descomposición química de complejos celulares de la matriz del alimento.

Por tanto, es evidente que el tratamiento térmico influye positivamente en la formación de los compuestos fenólicos por la reacción de Maillard, mayormente grupos reductores (presentes en los azúcares) unidos a grupos amino (presentes en las proteínas).

Por otro lado, se encontró un mayor contenido de compuestos fenólicos en la cañihua sin cáscara que en la entera, si bien ambas muestras inician con un contenido similar de FT (200 mg de AG/g de EE), a los 200 °C se registran contenidos de compuestos FT de 900 mg de AG/g de EE para la cañihua pelada y 300 mg de AG/g de EE para la cañihua entera. Este hecho podría señalar que la presencia de compuestos fenólicos se debe a los compuestos en el interior del grano y no en la fibra o cáscara que lo protege. Sin embargo, la diferencia no fue significativa, por lo que la variable que concierne al tipo de acondicionamiento tampoco presentó un valor de p significativo ($p > 0.05$).

Los valores obtenidos de compuestos fenólicos encontrados en la cañihua (Tabla 18) se pueden comparar con otros cereales como son en el caso del trigo (229-324 mg/ácido gálico/100 g) y el rango encontrado para el amaranto (39,17 a 56,08 mg/ácido gálico/100

g). En base a los resultados, se puede indicar que la variedad Cupi de cañihua estudiada, posee un buen nivel de compuestos fenólicos totales (440 mg de AG/g de EE - valor presentado en la cañihua con molienda fina y sin tratamiento térmico), lo que revelaría a su vez, buenas características bioactivas, así como una alta capacidad antioxidante.

Otros autores como Tacora et al. (2010) reportaron valores de 109.29 ± 0.76 mg. Ácido gálico/100 g ms para la cañihua de esta misma variedad (Cupi), la que además fue considerada con más contenido de FT en comparación con la variedad ILLPA (87.35 ± 0.88 mg. Ácido gálico/100 g ms). Asimismo, Encina & Repo-Carrasco (2008), estudiaron el contenido de fenoles totales de 11 variedades de cañihua, encontrando a la variedad Cupi como la tercera con mayor contenido de compuestos fenólicos ($81,10 \pm 0,90$ mg/ácido gálico/100 g). Estos valores son similares a los encontrados en el presente estudio, siendo que el valor de FT para la cañihua con cáscara, con molienda y sin tratamiento térmico fue de 132,94 mg de AG/g de EE.

Asimismo, según lo observado en el análisis de variancia y el diagrama de Pareto, el efecto de la molienda fina de los granos de cañihua influye de manera positiva a su contenido de FT (*Figura 21*). En tanto, los granos sin molienda presentaron un aumento de los FT hasta los 160°C, los de molienda fina presentaron un aumento significativo de FT a partir de esa temperatura. Esto es debido al tamaño reducido de partícula del grano, ya que al ser menor a 180 μm , tuvo un mayor contacto con el solvente, optimizando la extracción de compuestos fenólicos totales (FT).

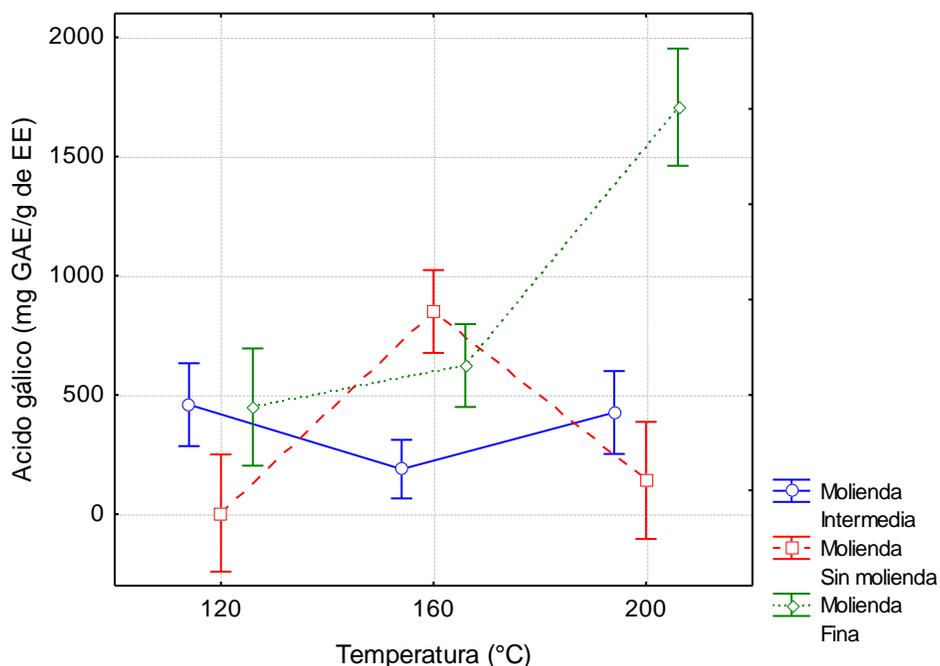


Figura 21. Efecto de la temperatura de tostado y molienda

Es importante resaltar que la molienda fina de la cañihua, después del tostado, es lo que se consume con más regularidad. Es decir, entre los usos de la cañihua, la harina, conocida como *cañihuaco* en Perú (FAO, 2000), tiene un mejor beneficio que consumirla en granos enteros.

El mismo comportamiento fue observado en las muestras patrón de cañihua (sin operación de tostado). La molienda de los granos favorece la extracción de los compuestos FT. Se registraron contenido de FT de 440.59, 132.94, y 579.63 meq AG/g de EE para el acondicionamiento sin cáscara, grano entero y cáscara; respectivamente. Esto podría explicarse por una interacción más favorable de los compuestos fenólicos en el solvente.

Por otro lado, se debe señalar que al no ser sometida a proceso térmico de tostado, la cáscara de la cañihua fue la que obtuvo un contenido de compuestos fenólicos más alto,

mientras que los granos enteros son los que presentaron menor contenido de FT (*Figura 22*).

Según Vasconcellos (2005), los fenoles protegen a las plantas contra los daños oxidativos. Según los resultados presentados en el caso de la cañihua, la cáscara de los granos es la parte que más expuesta está frente a los climas extremos en la que se desarrolla, y es por tanto, la que mayor compuestos fenólicos tendría al no ser sometida a un proceso térmico de tostado. Asimismo, la disminución del tamaño de partícula de las muestras favoreció la extracción de compuestos fenólicos presentes en las muestras testigos, esto a causa de una mayor interacción de los polifenoles y el solvente.

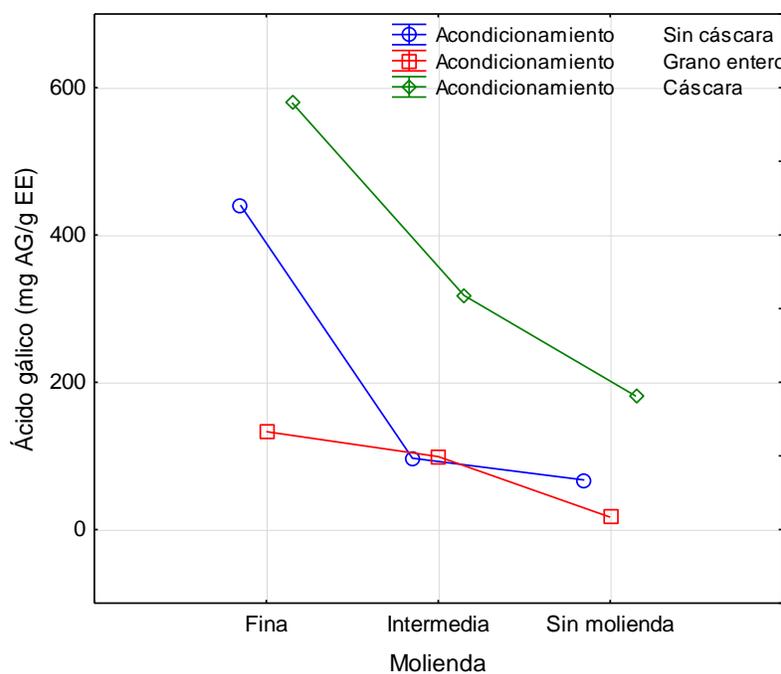


Figura 22. Efecto de la molienda y el acondicionamiento de la materia prima sobre los compuestos fenólicos totales

Tabla 18
Resultados del Diseño de la investigación

Ensayo	Variables Codificadas			Variables naturales			Variable respuesta
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura de tostado (°C)	Acondicionamiento MP	Molienda	Fenoles totales (mg AG/g de EE)
1	-1	-1	0	120	Cáscara	Intermedia	705.5363
2	-1	1	0	120	Grano entero	Intermedia	212.8606
3	1	-1	0	200	Cáscara	Intermedia	592.7683
4	1	1	0	200	Grano entero	Intermedia	259.9385
5	-1	0	-1	120	Sin cáscara	Sin molienda	4.8419
6	1	0	-1	200	Sin cáscara	Sin molienda	141.6963
7	-1	0	1	120	Sin cáscara	Fina	449.3449
8	1	0	1	200	Sin cáscara	Fina	1707.3104
9	0	-1	-1	160	Cáscara	Sin molienda	1407.3256
10	0	-1	1	160	Cáscara	Fina	703.3466
11	0	1	-1	160	Grano entero	Sin molienda	292.7835
12	0	1	1	160	Grano entero	Fina	543.5007
13	0	0	0	160	Sin cáscara	Intermedia	80.3855
14	0	0	0	160	Sin cáscara	Intermedia	254.4643
15	0	0	0	160	Sin cáscara	Intermedia	231.4728
16	0	0	0	160	Sin cáscara	Intermedia	189.8690

Los cambios de color debido a la reacción de Maillard fueron notables, encontrándose que a mayor temperatura de tostado hubo una pigmentación más oscura de los granos de cañihua (Anexo 5, Anexo 6, Anexo 7). Esta coloración es debido a la producción de melanoidinas, las cuales pueden relacionarse a la evolución de componentes de fenoles totales y la actividad antioxidante de la matriz alimentaria.

Finalmente, se determinó un aumento de 4, 3 y 2 veces mayor al presentado en los blancos de los granos sin cáscara, enteros y cáscara, respectivamente.

4.3. Análisis de actividad antioxidante

Se analizó la capacidad antioxidante de los ensayos con mayor contenido de FT.

4.3.1. Muestras sin tratamiento térmico

Las muestras patrón que presentaron mayor contenido de compuestos fenólicos fueron las de molienda fina, es así que se evaluó su capacidad antioxidante (*Figura 23*). Se puede observar que la cañihua sin cáscara es la que obtuvo una mayor capacidad antioxidante, reafirmando lo percibido en los resultados de contenido de FT, es decir, la presencia de compuestos fenólicos y capacidad antioxidante sea mayor en el interior del grano y no en la fibra o cáscara que lo protege (Tabla 20).

Tabla 19
Actividad antioxidante de las muestras sin tratamiento térmico

Acondicionamiento	Molienda	FT (mg-eq AG/g EE)	AA (mg/mL)
Sin Cáscara	Fina	440.586255	34,16
Grano entero	Fina	132.93762	21,66
cáscara	Fina	579.6303	3,16

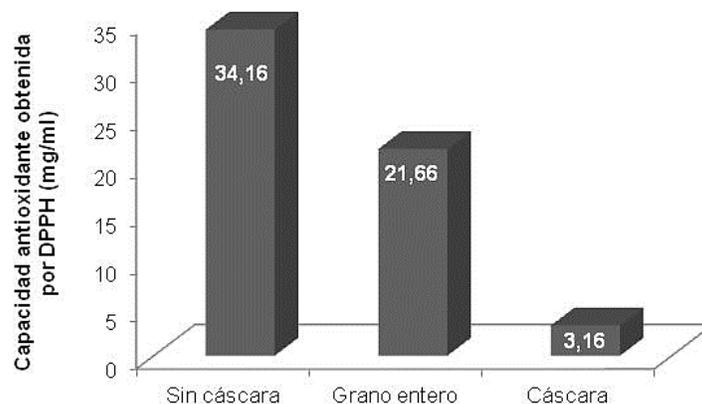


Figura 23. Actividad antioxidante de muestras sin tratamiento térmico

Las muestras sometidas a las temperaturas de tostado presentaron una disminución de la capacidad antioxidante total (Tabla 20). El mismo comportamiento fue observado por Tacora et al. (2010) siendo que la capacidad antioxidante de la cañihua disminuye a una temperatura de 130 °C en comparación con la muestra sin procesar.

Tabla 20

Actividad antioxidante de los experimentos con mayor contenido de FT

Ensayo	Temperatura de tostado	Acondicionamiento	Molienda	FT* (mg-eq AG/g EE)	AA* (mg/mL)
1	120	Cáscara	Intermedia	705,536325	3,33
2	120	Grano entero	Intermedia	212,860575	3,25
9	160	Cáscara	Sin molienda	1407,32556	3,75
10	160	Cáscara	Fina	703,346655	4,16
12	160	Grano entero	Fina	543,500745	5,16
14	160	Sin cáscara	Intermedia	254,464305	33,25
8	200	Sin cáscara	Fina	1707,31035	3,33

*FT: Fenoles totales; AA: actividad antioxidante

Por otro lado, Wangcharoen & Morasuk (2009) señalan que el producto tostado de alimentos (ajos) puede incrementar su capacidad antioxidante en un mayor nivel apreciable que el valor inicial dependiendo del grado de tostado. El comportamiento de la capacidad

antioxidante de la cañihua tostada difiere del contenido de polifenoles totales debido a que la capacidad antioxidante no siempre va aparejada con la concentración de polifenoles. Zavaleta (citado por Tacora et al., 2005) reporta que en el análisis de actividad antioxidante, el secuestro de radicales libres no es exclusivamente debido al contenido de polifenoles sino también la posición del grupo hidroxilo, el cual varía dependiendo de la granulometría de las muestras, el lugar de origen, las condiciones climáticas y el tratamiento de los alimentos.

Es importante señalar que la molienda de los granos fue favorable para la actividad antioxidante de la cañihua, debido a que los valores más altos se presentaron en la molienda fina (34,16 mg/ml EE).

5. CONCLUSIONES

–El efecto de la temperatura de tostado para la aparición de compuestos fenólicos totales es altamente significativo ($p=0.0041$) y tiene una relación directamente proporcional. Las altas temperaturas favorecen el desarrollo de la reacción de Maillard, por ende a las melanoidinas resultantes del pardeamiento no enzimático parcial en la reacción aumentando de esta forma el contenido de fenoles totales.

–Las propiedades fisicoquímicas de la Cañihua variedad Cupi mostraron alto valor nutricional, teniendo un porcentaje de proteínas de 15.2%, lípidos (6.1%), así como un buen contenido de cenizas (3.8%).

–Los compuestos fenólicos totales (FT) de los granos de cañihua variedad Cupi sin tostar fueron influenciados positivamente por la molienda. En las muestras testigo de molienda fina se registraron contenido de Fenoles Totales para el acondicionamiento sin cáscara (440.59 m-eq AG/g de EE), grano entero (132.94 m-eq AG/g de EE) y cáscara (579.63 meq AG/g de EE). Asimismo, se observó un aumento de compuestos fenólicos totales (respecto a una temperatura de 200 °C) de 4, 3 y 2 veces mayor al presentado en los blancos de los granos pelados, enteros y cáscara, respectivamente.

–La molienda de los granos es favorable para la actividad antioxidante de la cañihua. Los valores más altos de actividad antioxidante de la cañihua (antes del proceso de tostado) fueron de 34.16, 21.66, 3.16 mg/ml de EE para las moliendas finas de granos sin cáscara, granos enteros y cáscara; respectivamente.

–Los ensayos con mayor contenido de fenoles totales no mostraron una relación directa con la actividad antioxidante de la cañihua, puesto que el secuestro de radicales libres se debe también a la posición del grupo hidroxilo, el cual varía dependiendo de las condiciones climáticas, el tratamiento de los alimentos y la granulometría de las muestras.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios para identificar las variedades de cañihua más prometedoras al respecto, determinar la composición de sus compuestos fenólicos, y evaluar su capacidad antioxidante.
- Realizar estudios sobre la influencia de la granulometría de las muestras, el lugar de origen, las condiciones climáticas y el tratamiento de los granos de cañihua sobre su actividad antioxidante.
- Evaluar la influencia de temperaturas más altas de tostado u otros procesos (extrusados) sobre el contenido de compuestos fenólicos cañihua.
- Identificar y caracterizar los compuestos fenólicos presentes en la cañihua.

REFERENCIAS

- Aguilar, C. (2002). *Caracterización Fisicoquímica de fibra y Mezclas de fibra dietaria obtenidas a partir de residuos de Naranja (Citrus sinensis), salvado de cebada (Hordeum vulgare) y cáscara de camote (Ipomoea batatas (L.) Lam)*. Tesis para optar el grado de Magíster Scientiae. Universidad Nacional Agraria la Molina. Lima. Perú.
- AOAC. (1995). *Official Methods of Analysis*. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC, Washington.
- Anton, A.A., Fulcher, R.G., Arntfield, S.D. (2009). Physical and nutritional impact of fortification of corn starch-based extruded snacks with common bean (*Phaseolus vulgaris L.*) flour: effects of bean addition and extrusion cooking. *Food Chem.* 113:989-996.
- Apaza, V., (2010). *Manejo y mejoramiento de la cañihua*. Manual N° 2. Convenio INIA, CIRNMA/NUS II Bioversity International. Puno. Formato pdf.
- Aruoma, O. (2000). *Conceptualization of the prooxidant and antioxidant actions of plant food chemicals, phytochemicals and phythopharmaceuticals*. AOCS, Press, Champaign, Illinois. pp. 32-46.

Benzie, I.F., Choi, S.W. (2014). *Antioxidants in Food: Content, Measurement, Significance, Action, Cautions, Caveats, and Research Needs*. In: Jeyakumar Henry, Editor(s), *Advances in Food and Nutrition Research*, Academic Press. Volume 71, Pp. 1-53, ISSN 1043-4526, ISBN 9780128002704. Disponibilidad libre en: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800270-4.00001-8>>

Bioversity. (2005). *Descriptores para Cañahua (Chenopodium pallidicaule Aellen)*. Bioversity International. ISBN: 9290436808

Brady, K., Ho, C.T., Rosen, R.T., Sang, S., Karwe, M. (2007). Effects of processing on the nutraceutical profile of quinoa. *Food Chemistry*. 100 (3): p.1209-1216.

Collazos, C., White, P., White, H., Viñas, E., Alvistur, E., Urqueta, R., Vasquez, J., Dias, C., Quiroz, A., Roca, A., Hegsted, M., Bradfield, R., Herrera, N., Faching, A., Robles, N., Hernandez, E., Arias, M. (1993). *La Composición de Alimentos de Mayor Consumo en el Perú*. Ministerio de Salud. Instituto Nacional de Nutrición. Lima, Perú.

Cheng, Z., Su, L., Moore, J., Zhou, K., Luther, M., Yin, J.J., Yu, L.L. (2006). Effects of postharvest treatment and heat stress on availability of wheat antioxidants. *J Agric Food Chem*. 54 (15): pp. 5623-5629.

Crops for the future. (2007). *Canihua (Chenopodium pallidicaule) at Atuncolla near Sillustani Juliaca*. [Consultado el 22 de Octubre del 2012]. Disponibilidad libre en: <<http://www.cropsforthefuture.org/>>

Dasgupta, A., Klein, K. (2014). *Fruits, Vegetables, and Nuts: Good Sources of Antioxidants*. Antioxidants in Food, Vitamins and Supplements. Edited by Amitava Dasgupta and Kimberly Klein, Elsevier, San Diego. Pp. 209-235. ISBN 9780124058729. Disponibilidad libre en: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-405872-9.00012-4>>

DeBruin, A. (1964). Investigation of the food value of quinoa and cañihua seed. *J Food Sci.* 26:872–876.

Encina, C., Repo-Carrasco, R. (2008). Determinación de la capacidad antioxidante y compuestos fenólicos de cereales andinos: Quinoa (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) y Kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Rev Soc Quím Perú.* 74(2): 85-99.

Escobar-Blanco, M. (2010). Extracción de compuestos fenólicos de las cáscaras de cítricos producidos en México. *Tesis para obtener el título de maestra en Ciencias en Alimentos*. Formato pdf. Pp. 114. [Consultado el 27 de Agosto del 2012]. Disponibilidad libre en: <<http://itzamna.bnct.ipn.mx/dspace/bitstream/123456789/9612/1/34.pdf>>

FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación). (2000). *Cultivos Andinos Subexplotados y su aporte a la Alimentación. Agronomía de los cultivos andinos. Qañiwa (Chenopodium pallidicaule Aellen)*. [Consultado el 22 de Octubre del 2012]. Disponibilidad libre en:<http://www.rlc.fao.org/es/agricultura/produ/cdrom/contenido/libro10/cap03_1_1.htm>

- Fayle, S.E., Gerrard, J.A. (2002). *The Maillard Reaction*. Volume 5 of RSC food analysis monographs. Royal Society of Chemistry. ISBN: 0-85404-581-3. 125 pp.
- Ferreira-Guine, R., Dos-Reis-Correia, P. (2013). *Engineering Aspects of Cereal and Cereal-Based Products*. 367 pp. ISBN: 1439887020
- Ginsburg, I., Kohen, R., Koren, E. (2011). Microbial and host cells acquire enhanced oxidant scavenging abilities by binding polyphenols. *Arch Biochem Biophys*. 506:12–23.
- Gonzalez, J., Roldan, A., Gallardo, M., Escudero, T., Prado, F. (1989). Quantitative determination of chemical compounds with nutritional value from Inca crops: *Chenopodium quinoa* ('quinoa'). *Plant Foods Hum. Nutr.* (39): pp. 331-337.
- Goya, L., Delgado-Andrade, C., Ruffían-Henares, J.A., Bravo, L., Morales, F.J. (2007). Effect of coffee melanoidin on human hepatoma HepG2 cells. Protection against oxidative stress induced by tert-butylhydroperoxide. *Molecular Nutrition & Food Research*. Vol.51 (5): pp. 536–545. ISSN 1613-4125.
- Gross, R., Koch, F., Malaga, I., De Miranda, A., Schöneberger, H., Trugo, L. (1989). Chemical composition and protein quality of some local Andean food sources. *Food Chem*. 34:25–34.
- Interamsa Agroindustrial. 2011. *Imagen de granos de Cañihua*. [Consultado el lunes 22 de Octubre del 2012]. Formato jpg. Disponibilidad libre en: <http://www.agrointeramsa.com/product_detail.php?prod_id=6>

- Ligarda, C. (2007). Comparación de métodos de extracción de fibra soluble e insoluble a partir de salvado de quinua (*Chenopodium quinoa* W.) y kañiwa (*Chenopodium pallidicula* L.). *Seminario potencial de Granos Andinos como Alimentos Funcionales: Capacidad Antioxidante y Compuestos Bioactivos*. Escuela de Post-Grado, Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Perú.
- Ligarda, C., Repo-Carrasco, R., Encina, C., Herrera, I., Quinde-Axtell, Z. (2012). Extracción con soluciones neutra y alcalina para el aislamiento de fibra soluble e insoluble a partir de salvado de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.), kiwicha (*Amaranthus caudatus* L.) y cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen.). *Rev. Soc. Quím. Perú* 78 (1): pp. 53-64. ISSN 1810-634X
- Maillard, N., Soum, H., Boivin, P., Berset, C. (1996). Antioxidant Activity of Barley and Malt: Relationship with Phenolic Content. *LWT - Food Science and Technology*. 29 (3): 238–244 pp.
- Manzocco, L., Calligaris, S., Masrocola, D., Nicoli, M.C., Lericci, C.R. (2001). Review of nonenzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends Food Sci Tech*. 11 (9): pp. 340-346.
- Martín, M.A., Ramos, S., Mateos, R., Rufián-Henares, J.A., Morales, F.J., Bravo, L., Goya, L. (2009). Biscuit Melanoidins of Different Molecular Masses Protect Human HepG2 Cells against Oxidative Stress. *J. Agric. Food Chemistry*: 57 (16): pp. 7250–7258. ISSN 0021-8561.

- Markowicz, D., Monaro, E., Siguemoto, E., M. (2012). *Maillard Reaction Products in Processed Food: Pros and Cons*. Capítulo 15. Food Industrial Processes - Methods and Equipment. ISBN: 978-953-307-905-9. DOI: 10.5772/31925. [Consultado el 02 de Noviembre del 2014]. Disponibilidad libre en: <<http://www.intechopen.com/books/food-industrial-processes-methods-and-equipment/maillard-reaction-products-in-processed-food-pros-and-cons>>
- Martínez-Flórez, S., González-Gallego, J., Culebras, J.M., Tuñón, M.J. (2002). Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes. España: *Rev Nutr. Hosp.* 17 (6): pp. 271-278. ISSN 0212-1611. [Consultado el 02 de Noviembre del 2014]. Disponibilidad libre en: <<http://www.nutricionhospitalaria.com/pdf/3338.pdf>>
- Miranda, M., Vega-Gálvez, A., Uribe, E., López, J., Martínez, E., Rodríguez, M.J., Quispe, I., Di Scala, K. (2011). Physico-chemical analysis, antioxidant capacity and vitamins of six ecotypes of chilean quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd). *Procedia Food Science.* 1: 1439-1446. ISSN: 2211-601X. Artículo on-line. [Consultado el 02 de Noviembre del 2014]. Disponibilidad libre en: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211601X11002148>>
- Mujica, A. & S.-E. Jacobsen. (2000). Agrobiodiversidad de las Aynokas de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.) y la seguridad alimentaria. pp. 151-156 En: C. Felipe-Morales & A. Manrique (eds.). Proc. Seminario Taller Agrobiodiversidad en la Región Andina y Amazónica. NGOCGIAR, Lima.

- Murillo, E. (2005). *Actividad antioxidante de bebidas de frutas y de té comercializadas en Costa Rica*. Instituto de Alimentación y Nutrición de la Universidad de Panamá. Pp. 3- 10.
- National Research Council (NRC). (1989). *Lost crops of the Incas: Littleknown plants of the andes with promise for worldwide cultivation*. National Academy Press, Washington, DC. ISBN: 0-309-04264-X
- Nicoli, M.P., Anese, M., Manzocco, L., Lerici, C.R. (1997). *Role of the Maillard Reaction Products in Affecting the Overall Antioxidant Properties of Processed Foods*. Italy: The University of Bari, Istituto di Produzioni e Preparazioni Alimentari.
- Nursten, H.E. (2005). *The Maillard Reaction: Chemistry, Biochemistry, and Implications*. Royal Society of Chemistry. ISBN: 9780854049646. 214 pp.
- Peñarrieta, M., Alvarado, A., Åkesson, B., Bergenståhl, B. (2008). Total antioxidant capacity and content of flavonoids and other phenolic compounds in canihua (*Chenopodium pallidicaule*): An Andean pseudocereal. *Mol Nutr Food Res*. 52:708–717.
- Rastrelli, L., De Simone, F., Schettino, O., Dini, A. (1996). Constituents of *Chenopodium pallidicaule* (canihua) seeds: isolation and characterization of new triterpene saponins. *J Agric Food Chem*. 44:3528–3533.
- Repo-Carrasco R. 1992. *Cultivos andinos y la alimentación infantil*. Comisión de Coordinación de Tecnología Andina, CCTA, Serie Investigaciones N°1. Lima, Perú.

- Repo-Carrasco, R., Espinoza, C., Jacobsen, S.E. (2003). Nutritional value and use of the Andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kaniwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food Rev Int.* 19:179–189.
- Repo-Carrasco, R., Acevedo, A., Icochea, J., Kallio, H. (2009). Chemical and Functional Characterization of Kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) Grain, Extrudate and Bran. *Plant Foods Hum Nutr.* 64:94–101.
- Repo-Carrasco, R., Hellström, J., Juha-Matti, P., Mattila, P. (2010). Flavonoids and other phenolic compounds in Andean indigenous grains: Quinoa (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) and kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Food Chemistry.* 120: 128–133
- Repo-Carrasco, R. (2011). *Andean indigenous food crops: Nutritional value and Bioactive compounds*. Department of Biochemistry and Food Chemistry, University of Turku. ISBN 978-951-29-4605-1.
- Roberts, W.L. (1978). *Nutritionally balanced single food composition and method of production*. US 4112123 A. Patente on-line: Disponibilidad libre en: <<http://www.google.com/patents/US4112123#backward-citations>>
- RST INC. (2009). *Comparison of the amino acid composition of proteins of HIBISCIN® HP 9198 and milk casein*. Long - term skin firming effect - clinical study on volunteers. Disponibilidad libre en: <<http://www.nrmalls.com/clinicalstudies.php>>

- Rufián-Henares, J.A., Delgado-Andrade, C. (2009). Effect of digestive process on Maillard reaction indexes and antioxidant properties of breakfast cereals. *Food Res Int.* 42 (3): pp. 394-400.
- Saura-Calixto, F., Bravo, L. (2002). *Dietary Fiber – Associated compounds: Chemistry, Analysis and Nutritional Effects of Polyphenols*. Hand Book of Fiber Dietary. Pp. 415-430.
- Seiquer, I., Ruiz-Roca, B., Mesías, M., Muñoz-Hoyos, A., Galdó, G., Ochoa, J.J., Navarro, M.P. (2008). The antioxidant effect of a diet rich in Maillard reaction products is attenuated after consumption by healthy male adolescents. *In vitro* and *in vivo* comparative study. *J Science of Food and Agriculture*. 88 (7): pp. 1245–1252. ISSN 0022-5142
- Tacora, R., Luna, G., Bravo, R., Mayta, J., Choque, M., Ibañez, V. (2010). Efecto de la presión de expansión por explosión y temperatura de tostado en algunas características funcionales y fisicoquímicas de dos variedades de cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen). *Journal de Ciencia y Tecnología*. 2:188–198.
- Vargas, C. (1938). *Nota etnobotánica sobre la cañihua*. *Rev. Arg. Agr.* 5 (4):224-230.
- Vasconcellos, A. (2005). *Alimentos Funcionales. Conceptos y Beneficios para la Salud*. Departamento de Ciencia de Alimentos y Nutrición. California: Universidad de Chapman.
- Wangcharoen, W., Morasuk, W. (2009). Effect of heat treatment on the antioxidant capacity of garlic. *Maejo Int. J. Sci. Technol.* 3(01): pp. 60-70

- White, P., Alvistur, E., Dias, C., Vinas, E., White, H., Collazos, C. (1955). Nutrient content and protein quality of quinoa and cañihua, edible seed products of the Andes Mountains. *J Agric Food Chem.* 6: 531–534.
- Yasuko, E., Piedade, M. (2010). Quinoa (*Chenopodium Quinoa* Willd) as Functional Food. *Revista Brasileira de Ciências da Saúde.* 24 (8): 62-67 pp.
- Ying, G., Gi-Hyung, R. (2014). Effects of extrusion cooking on physicochemical properties of white and red ginseng (powder). *J Ginseng Res.* 38: 146 – 153.

ANEXOS

Anexo 1 – Determinación de humedad (AOAC 1995)

El método se basa en la determinación gravimétrica de la pérdida de masa, de la muestra desecada hasta masa constante a una temperatura determinada. El proceso puede efectuarse a presión atmosférica o al vacío. El procedimiento consiste en los siguientes pasos:

- Pesar 2 g de muestra en una placa Petri.
- Poner a secar en estufa durante 2 ó 3 horas a 98-100°C.
- Enfriar en el desecador durante 10 minutos y pesar la muestra seca si es posible hasta peso constante, regresándolas 10 minutos al secador de bandejas, horno o estufa y enfriar nuevamente.
- Calcular el contenido de humedad como el peso perdido de la muestra durante el secado según la siguiente ecuación 1:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 \quad (1)$$

Donde:

P_i = Peso inicial de la muestra

P_f = Peso final de la muestra

Anexo 2 – Determinación de proteínas por micro-Kjeldahl (AOAC 1995)

El método Kjeldahl determina el contenido de nitrógeno de origen orgánico. Se utilizará este método con ligeros cambios que comprenden las siguientes etapas:

Digestión

Mezclar en un tubo de digestión 0.250 g de muestra por triplicado, 2 g de catalizador de proteínas (sulfato cálcico CaSO_4 al 4% y sulfato de potasio K_2SO_4 al 96%), 5 perlas de vidrio y 3 ml de H_2SO_4 concentrado (en el respectivo orden). Luego colocar el tubo en el digestor por 3 horas hasta la catálisis total de la proteína y liberación de Nitrógeno. Enfriar completamente y adicionar 20 ml de agua destilada.

Destilado

En el equipo destilador previamente llenado con agua destilada y calentado, se apaga el calentador (Aqueciendo). Se coloca el tubo digestado en la posición respectiva. Se le adiciona 12,5 ml de NaOH (40%) poco a poco, se realiza el enjuague con un poco de agua destilada. Se enciende el destilador a una potencia de 5. Empieza la reacción de vaporización del amoníaco y el destilado se recupera en un matraz con 7,5 ml de ácido bórico al 4% con 3 gotas de indicador de Tashiro. Debe existir el cambio de color de lila a verde y se completa la destilación hasta alcanzar los 50ml de destilado. Se retira para titular.

Titulación

El destilado obtenido se destila con HCl (0.01N) hasta que cambie de verde a lila. Finalmente, se procede a los cálculos, según la ecuación 2:

$$\% \text{ Proteína} = \frac{14 \times N \times V \times 100}{m \times 1000} \quad (2)$$

Donde:

V = 50 mL H_2SO_4 0.1 N; gasto NaOH 0.1 N o gasto de HCl 0.1 N

m = masa de la muestra, en gramos

Anexo 3 – Determinación de lípidos (AOAC 1995)

El método por solvente caliente o Soxhlet, necesita que las muestras sean deshidratadas previamente, luego se desarrolla según los siguientes pasos:

- Pesar 5 g de muestra y empaquetar en papel filtro Wattman N° 2.
- El paquete se coloca en el cuerpo del Soxhlet y se agrega n-hexano destilado hasta que una parte del mismo sea sifoneada hacia el matraz. Conectar la cocina a temperatura baja. El hexano al calentarse se evapora y asciende hacia la parte superior del cuerpo donde se condensa por refrigeración con agua y cae sobre la muestra, regresando posteriormente al matraz por el sifón, arrastrando consigo la grasa. El ciclo es cerrado y la velocidad de goteo es de n-hexano debe ser de 30 a 40 gotas por minuto. El proceso dura 3 horas.
- El matraz debe sacarse del aparato cuanto contiene poco hexano (momentos de que este sea sifoneado desde el cuerpo).
- Evaporar en un desecador.
- Pesar el balón (P3) y determinar la cantidad de grasa total en 5 g de muestra y expresarlo en porcentaje.
- Para verificar el cartucho debe secarse en estufa a 100° C y luego ser pesado.
- Finalmente, reportar los resultados en porcentaje, de acuerdo a la ecuación 3:

$$\%Grasa = \frac{(P_2 - P_4)}{g (muestra)} \times 100 \quad (3)$$

Donde:

P₂= Peso inicial de la muestra (5g)

P₄=Peso de la muestra secada después de la extracción (g)

Anexo 4 – Determinación de cenizas (AOAC 1995)

El método está basado en la determinación de la pérdida de peso del material sometido a incineración a una temperatura de 550°C. La determinación de cenizas permite verificar la adición de materias orgánicas al alimento. El procedimiento es el siguiente:

- Pesar en un crisol limpio y seco, previamente tarado, de 1 a 2 g de muestra (peso exacto).
- Quemar la materia orgánica en el crisol sobre un triángulo de arcilla, por calentamiento directo con la llama de un mechero (en campana) hasta que dejen de formarse humos.
- Cuando la muestra se convierta en una masa de carbón, llevar el crisol para la mufla a 550°C, dejándolo por un espacio de tiempo suficiente para la total destrucción de la materia orgánica, hasta obtener cenizas blancas.
- Sacar el crisol de la mufla y ponerlo en un desecador para enfriar y pesar en seguida.
- Calcular el porcentaje de cenizas totales por diferencia de pesos. Mediante la ecuación 4, descrita a continuación:

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{W - W_0}{S} \times 100 \quad (4)$$

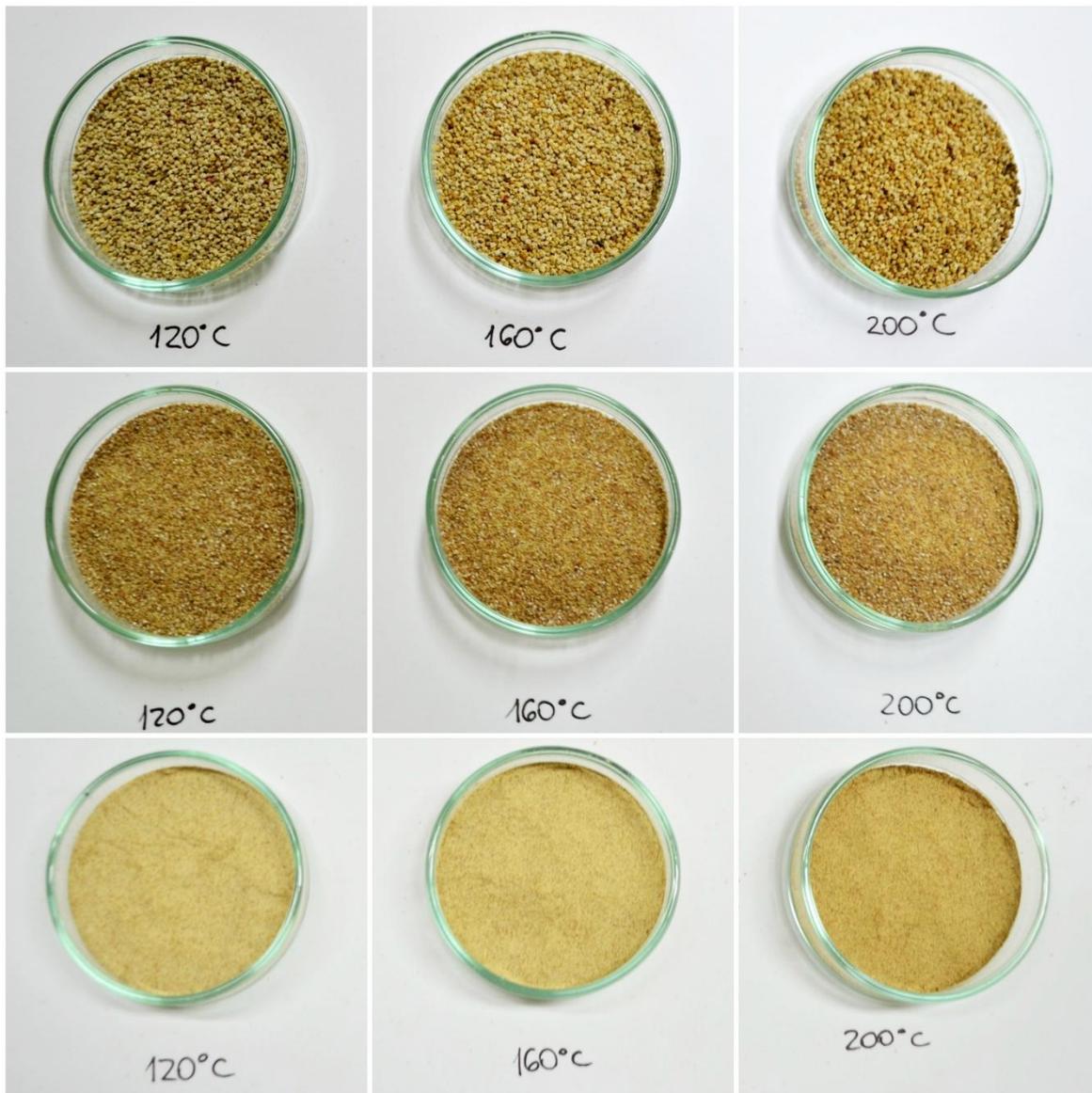
Donde:

W_0 = peso del crisol vacío (g)

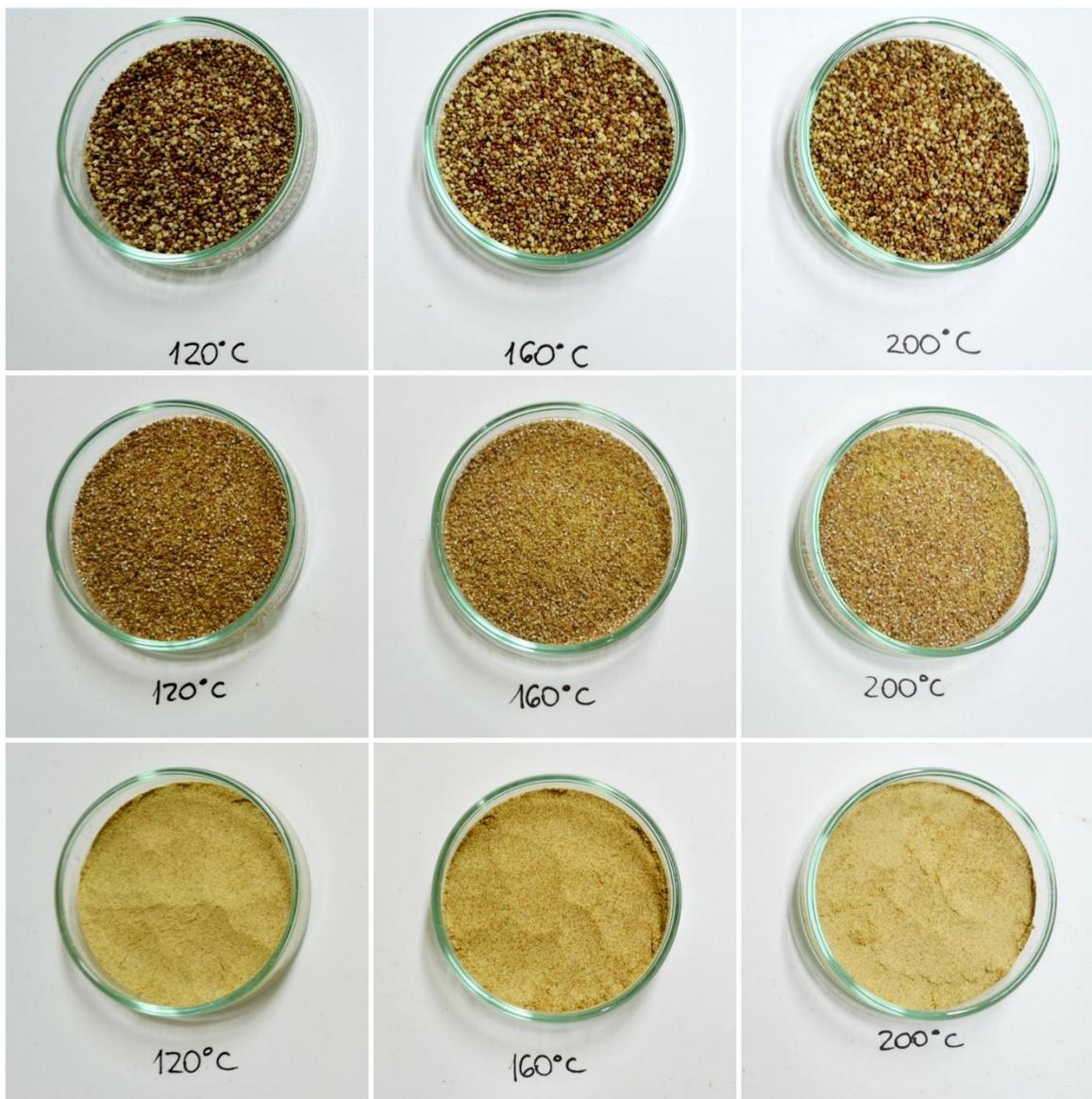
W = peso del crisol con cenizas (g)

S = peso de la muestra (g)

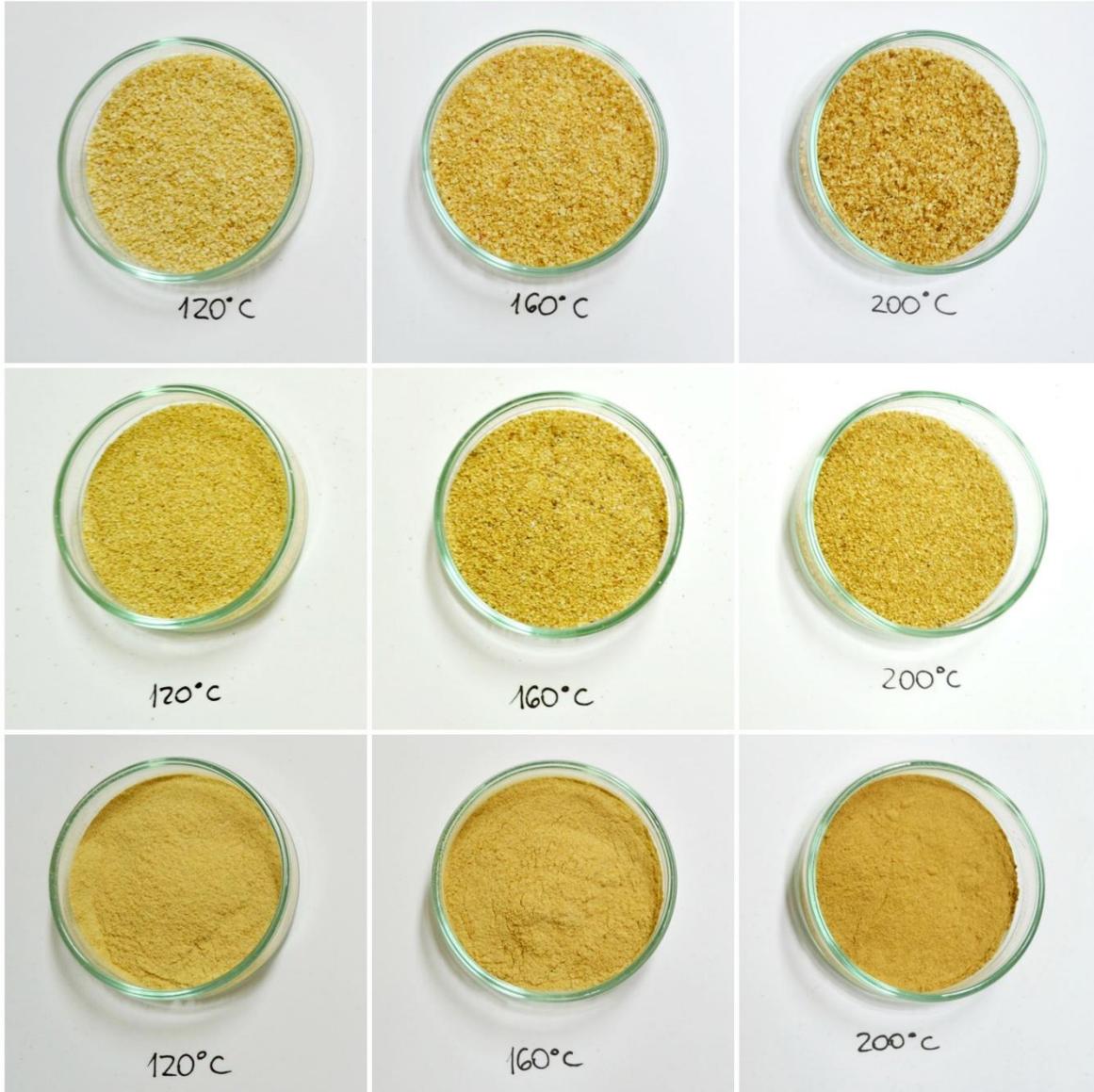
Anexo 5 – Cañihua entera según molienda y temperatura de tostado



Anexo 6 – Cañihua sin cáscara según molienda y temperatura de tostado



Anexo 7 – Cáscara de cañihua según molienda y temperatura de tostado



Anexo 8 – Detalle de resultados en la determinación de la Capacidad Antioxidante



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)
FACULTAD DE MEDICINA



DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE TOTAL

Muestra analizada : N° 10. Extracto etanólico de Cañihua
Cantidad utilizada : 2.5 mL
Color : Incoloro
Aspecto : Transparente
Sistema de trabajo : Radical libre estable DPPH
Longitud de onda : 517 nm
Lectura de absorbancia : Control DPPH 1.500
0.020 mL 0.764
0.100 0.692

Resultados: : IC50 = 4.16 mg/mL

Conclusión : La muestra analizada de presenta una capacidad antioxidante total equivalente a un IC50 = 4.16 mg/mL, lo que significa que esta cantidad de extracto etanólico de cañihua es capaz de inhibir el 50% de los radicales libres presentes.

Q.F. Gisela Oliveira Bardales
CQFP 04263



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
FACULTAD DE MEDICINA

Mg. IVONNE ISABEL BERNUI LEO
DIRECTORA
Centro de Investigación de Bioquímica
y Nutrición

Anexo 9 – Ficha descriptiva de la MP utilizada en la investigación

MINISTERIO DE AGRICULTURA

inia
Instituto Nacional de Innovación Agraria

E. E. ILLPA
PUNO - PERÚ

PRODUCCIÓN DE SEMILLAS PLANTONES Y REPRODUCTORES
Nombre o Razón Social del productor: INIA
Registro Productor de Semilla N° 072 - 2001 - AG - SENASA

Especie: <u>Canihua</u>	Fecha de Análisis de calidad: <u>14-10-2013</u>
Cultivar: <u>CUPI</u>	Pureza Varietal: <u>99</u> %
Categoría: <u>No Certificada</u>	%Germinación: <u>97</u> %
Código de lote: <u> </u>	Peso neto: <u>5 Kg.</u>
Condiciones de almacenamiento: <u> </u>	Tratamiento: <u> </u>
	Campaña Agrícola: <u>2012-2013</u>

Dirección: Rinconada de Salcedo s/n, Telf.: (051) 365591 - Fax: (051) 363812
E-mail: illpa@inia.gob.pe