

INFORME GLOBAL CALIDAD NUTRITIVA, INGREDIENTES Y ADITIVOS

César Espinoza Pinochet.

Marzo 2021.

Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.):

Composición, química, propiedades nutricionales y funcionales

Resumen

La quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.), se considera un pseudocereal o pseudograno, tiene propiedades nutricionales notables; no solo por su contenido en proteínas (15%) sino también por su gran equilibrio de aminoácidos, es fuente de minerales y vitaminas; también contiene compuestos como polifenoles, fitoesteroles y flavonoides con posibles beneficios nutraceuticos. Sus proteínas tienen algunas propiedades funcionales (tecnológicas) como solubilidad, capacidad de retención de agua, gelificación, emulsión y formación de espuma que permiten usos diversificados. Además, la quinoa tiene una interesante proporción de omega-6 y un notable contenido de vitamina E. En tanto, el almidón de quinoa tiene propiedades fisicoquímicas (como viscosidad, estabilidad a la congelación) que le confieren propiedades funcionales con usos novedosos. La quinoa tiene un alto valor nutricional y recientemente se ha utilizado como un alimento funcional de interés debido a todas estas propiedades. Nosotros proponemos fraccionar los nutrientes funcionales de las semillas de quinoa para enriquecer y fortificar alimentos procesados para personas de distintos niveles etarios y de ese modo valorizar su composición ventajosa.

A continuación, se presentan los resultados en relación a la calidad nutritiva y funcional de quinoa Regalona, quinoa Roja INIA y alforfón cultivados en la región de ñuble y se contrasta con información bibliográfica relevante junto con diagramas de flujo para la extracción de sus macrocomponentes como ingredientes y aditivos naturales.

Se presenta la información de manera integrada, como un todo, para satisfacer los RE 28 31 32 33 34 49 50 51 y 52

I. Introducción. (RE 28. Calidad nutritiva)

La adaptación de ciertas variedades de quinoa es posible incluso en ambientes marginales para la producción de semillas con alto contenido proteico y mineral (Karyotis *et al.*, 2003). La quinoa puede producir granos ricos en proteínas en condiciones ecológicamente extremas por lo que es importante para la diversificación de la agricultura, como ocurre en las regiones de gran altitud del Himalaya y las llanuras del norte de la India (Bhargava *et al.*, 2005). La quinoa es cultivada aún en suelos salinos del sur de Bolivia y el norte de Chile (Jacobsen *et al.*, 2000, Tagle y Planella, 2002). La salinidad influye en el crecimiento de las plantas y el rendimiento total, solo a alta salinidad, el contenido de proteínas aumenta en estas semillas, mientras que el contenido total de carbohidratos disminuye (Koyro y Eisa, 2007).

La quinoa es un alimento muy interesante por sus completas características nutricionales. Es una semilla dicotiledónea con almidón y, por lo tanto, no es un cereal, por lo que se la conoce como pseudocereal (Ahamed *et al.*, 1998, Ando *et al.*, 2002, Chauhan *et al.*, 1992a, Chauhan *et al.*, 1992b, Lindeboom, 2005, Oshodi *et al.*, 1999, Ranhotra *et al.*, 1993, USDA, 2005, Wright *et al.*, 2002). Esta semilla es interesante por la calidad y valor nutricional de sus proteínas (Ranhotra *et al.*, 1993), es rico en lisina aminoácido esencial, lo que la convierte en una proteína más completa que muchas verduras. No contiene gluten, por lo que puede ser consumido tanto por celíacos como por alérgicos al trigo. La fracción de aceite de las semillas es de alta calidad y muy nutritiva. También es rico en hierro y magnesio y aporta fibra, vitamina E, cobre y fósforo, así como algunas vitaminas B, potasio y zinc. La capa exterior de las semillas de quinoa contiene saponinas, que son tóxicas y de sabor amargo, por lo que es necesaria su eliminación antes de

consumirla o procesarla para la elaboración de productos alimenticios. El contenido de saponina de la planta es una característica protectora. También contiene fitina y compuestos fenólicos considerados antinutrientes.

Las semillas son pequeñas y se han usado como harina, tostadas, agregadas a sopas o hechas en pan.

Hoy en día están apareciendo en el mercado mundial nuevos productos alimenticios a base de granos antiguos, que brindan nuevas posibilidades a granos como la quinua.

Este informe presenta un resumen de la literatura disponible sobre la composición, química, propiedades funcionales y nutricionales de la semilla de quinua y las compara con la producción local, centra la atención en los macromoléculas, que son los principales responsables de las propiedades funcionales. Una visión más general y actualizada de la literatura permite orientar y aportar, aun corriendo el riesgo a equivocarse, como valorizar en el mercado esta semilla. Proponemos aquí, luego de una reflexión, un protocolo para el proceso simple y lo menos invasivo posible de los nutrientes funcionales de esta semilla para valorar su aporte en el enriquecimiento y fortificación de alimentos tanto de formulación especial como tradicional.

El análisis e informe de la calidad nutricional y composición funcional de las muestras por nosotros colectadas, están analizadas y comparadas con otras muestras referenciadas por la literatura. De modo que, cuando se describe un parámetro se puede ver en las tablas emitidas con nuestros resultados valores concordantes con otros resultados, en donde queda implícito que el valor citado es válido con el nuestro, dentro de un rango determinado. Con ello validamos las propiedades destacadas del nutriente que queremos resaltar tomando los estudios destacados por otros autores.

II. Propiedades químicas, nutricionales y físicas. (RE 28. Calidad nutritiva)

Las semillas de quinua son consideradas un alimento completo con alto valor nutricional, debido principalmente a su alto contenido de proteína de buena calidad (Abugoch et al., 2008, Gross et al., 1989, Mahoney et al., 1975, Oshodi et al., 1999, Ranhotra et al., 1993). Además, se han realizado muchos estudios de sus lípidos (Koziol, 1993, Ruales y Nair, 1993), almidón (Atwell et al., 1983, Coulter y Lorenz, 1990), minerales (Oshodi et al., 1999) y saponina (Chauhan et al., 1992a, Chauhan et al., 1992b, Mastebroek et al., 2000). La semilla de quinua contiene minerales y vitaminas como vitamina B (Koziol, 1993), vitamina C (Koziol, 1993, Lintschinger et al., 1997) y vitamina E (Coulter y Lorenz, 1990, Ng et al., 2005, Repo-Carrasco et al., 2003, Ruales et al., 1993).

Existe una extensa literatura sobre la semilla de quinua que cubre diferentes aspectos, incluida la composición de las reservas (Ando et al., 2002), y la caracterización química de proteínas (Abugoch et al., 2008, Brinegar y Goundan, 1993, Brinegar et al., 1996), composición de ácidos grasos de los aceites (Ando et al., 2002, Wood et al., 1993), contenido mineral (Ando et al., 2002, Koziol, 1993); y valores funcionales y nutricionales (Abugoch et al., 2008, Ogunbenle, 2003, Ogunbenle et al., 2009, Ranhotra et al., 1993, Ruales y Nair, 1993). Sin embargo, es necesario considerar sus saponinas, las cuales están presentes en el pericarpio de las semillas y deben eliminarse antes de su uso y consumo.

Los biopolímeros de esta semilla se encuentran en partes específicas del grano (Prego et al., 1998). Por ejemplo, los granos de almidón ocupan las células del perispermo, mientras que los cuerpos lipídicos, los cuerpos proteicos con cristales globoides de fitina y los proplástidos con depósitos de fitoferritina son los componentes de almacenamiento del endospermo y los tejidos del embrión (Ando et al., 2002, Prego et al., 1998). El embrión que rodea al perispermo es dicotiledóneo y forma parte de la fracción de salvado de la semilla; tiene un alto contenido de proteínas y lípidos, y contiene la mayor parte de cenizas, fibras y saponinas (Mastebroek et al., 2000, Varriano-Marston y DeFrancisco, 1984). Los carbohidratos, las proteínas y los lípidos son el componente principal de las semillas y son los principales responsables de las propiedades funcionales que las han convertido en nuevos ingredientes en el desarrollo de nuevos productos (Fundación Chile, 2017).

(RE 28. Calidad nutritiva). En la primera etapa de ejecución del proyecto, se trabajó en el fraccionamiento de las materias primas, quinua roja, quinua variedad Regalona y Alforfón. Como resultado se obtuvo distintos tipos de harina que fueron caracterizadas. Los resultados de análisis químico proximal de dichas muestras, se presentan para las muestras temporada 2018 en Tabla 1, Tabla 2 y Tabla 3. En Tabla 4 se incorpora algunos datos de carbohidratos y fibra.

En la Tabla 5 se presenta el análisis proximal para los granos enteros alforfón, quinua variedad Regalona y quinua roja, muestras temporada 2018.

En Tabla 6 se presentan los resultados del análisis proximal para los granos enteros quinua roja, quinua variedad Regalona y alforfón, muestras temporada 2019.

Tabla 1. Resultados fraccionamiento quinua variedad Regalona, muestra temporada 2018

Muestras	Grano s/saponina	Grano c/saponina	Harina de 1°	Harina de 2 ^{da}	Semolina	Sémola	Cutícula
Humedad	9.78 ± 0.01	13.46 ± 0.05	9.90 ± 0.0	9.93 ± 0.03	9.30 ± 0.07	9.59 ± 0.02	9.64 ± 0.03
Sales minerales	1.83 ± 0.02	2.72 ± 0.0	1.23 ± 0.01	1.11 ± 0.01	2.17 ± 0.0	1.93 ± 0.01	1.80 ± 0.02
Grasa	7.04 ± 0.13	6.22 ± 0.34	4.47 ± 0.12	3.68 ± 0.10	8.63 ± 0.14	6.92 ± 0.12	5.74 ± 0.01
Proteína	10.52 ± 0.15	12.13 ± 0.37	9.57 ± 0.08	9.00 ± 0.02	14.09 ± 0.5	12.98 ± 0.37	13.69 ± 0.11

Los resultados están expresados en g/100 g

Tabla 2. Resultados fraccionamiento quinua Roja, muestra temporada 2018

Muestras	Grano s/saponina	Grano c/saponina	Harina de 1°	Harina de 2 ^{da}	Semolina	Sémola	Cutícula
Humedad	28.51 ± 0.52	15.07 ± 0.11	7.74 ± 0.09	6.91 ± 0.10	7.19 ± 0.12	7.69 ± 0.28	8.09 ± 0.04
Sales minerales	1.78 ± 0.03	2.98 ± 0.01	1.57 ± 0.02	1.11 ± 0.01	2.51 ± 0.02	2.25 ± 0.02	1.82 ± 0.27
Grasa	4.14 ± 0.1	5.24 ± 0.36	4.51 ± 0.24	5.06 ± 0.16	7.18 ± 0.19	5.81 ± 0.05	4.00 ± 0.06
Proteína	10.25 ± 0.14	11.25 ± 0.09	12.20 ± 0.59	12.22 ± 0.48	13.80 ± 0.08	13.38 ± 0.02	1.44 ± 0.19

Los resultados están expresados en g/100 g peso seco

Tabla 3. Resultados fraccionamiento Alforfón, muestra temporada 2018.

Muestra	Humedad	Cenizas	Grasa	Proteína
Alforfón grano entero	14.14 ± 0.10	1.88 ± 0.02	1.94 ± 0.04	11.18 ± 0.47
Alforfón cáscara R1	13.25 ± 0.02	1.89 ± 0.07	0.71 ± 0.03	5.19 ± 0.39
Alforfón cuticula R1	12.94 ± 0.15	5.23 ± 0.02	7.03 ± 0.18	24.51 ± 0.48
Alforfón Harina 1°	14.96 ± 0.13	0.43 ± 0.00	0.46 ± 0.02	3.59 ± 0.14
Alforfón cáscara R2	14.19 ± 0.00	2.07 ± 0.01	1.51 ± 0.40	6.16 ± 0.45
Alforfón Cuticula R2	13.30 ± 0.06	4.20 ± 0.01	4.17 ± 0.04	17.51 ± 0.12
Alforfón Sémola R2	14.36 ± 0.03	2.42 ± 0.01	3.01 ± 0.01	12.14 ± 0.22
Alforfón Semolina R2	14.17 ± 0.06	5.56 ± 0.02	7.58 ± 0.07	25.02 ± 0.14
Alforfón Harina 1° R2	15.08 ± 0.16	0.32 ± 0.01	0.31 ± 0.02	3.02 ± 0.09
Alforfón Harina 2° R2	14.74 ± 0.12	0.41 ± 0.01	0.52 ± 0.05	3.67 ± 0.24
Alforfón Semolina integral R3	12.65 ± 0.04	3.37 ± 0.01	3.91 ± 0.02	12.99 ± 0.12
Alforfón Harina integral R3	13.52 ± 0.01	1.90 ± 0.00	2.19 ± 0.01	8.59 ± 0.18

Alforfón Harina 2º integral R3	14.12 ± 0.02	1.42 ± 0.00	1.84 ± 0.01	7.39 ± 0.05
--------------------------------	--------------	-------------	-------------	-------------

Tabla 4. Resultados grano entero Alforfón, quinua Regalona y quinua Roja, muestra temporada 2018.

Muestra	Humedad	Cenizas	Grasa	Proteína	Fibra	Carbohidratos	kcal/100g
Quinua blanca harina 1º	9.90	1.23	4.47	9.57	6.69	68.14	351.06
Quinua blanca harina 2º	9.93	1.11	3.68	9.00	5.62	70.65	351.71
Harina	6.91	1.60	5.06	12.22	7.11	67.11	362.86
Harina de primera	7.74	1.57	4.51	12.20	8.46	65.52	351.52
Harina 1º alforfón R1	14.96	0.43	0.46	3.59	0.70	79.86	337.96
Harina 1º alforfón R2	15.08	0.32	0.31	3.02	3.26	78.02	326.93
Harina 2º alforfón R2	14.74	0.41	0.52	3.67	1.76	78.90	334.98
Harina alforfón integral R3	13.52	1.90	2.19	8.59	23.60	50.19	254.89
Harina 2º alforfón integral R3	14.12	1.42	1.84	7.39	6.19	69.04	322.33

Tabla 5. Resultados grano entero Alforfón, quinua Regalona y quinua Roja, muestra temporada 2018.

Muestra	Humedad	Cenizas	Grasa	Proteína	Fibra	Carbohidratos	kcal/100g
Alforfón	14.14	1.88	1.94	11.18	20.22	50.64	264.76
Quinua regalona c/saponina	13.46	2.72	6.22	10.52	6.27	60.81	341.33
Quinua Roja INIA c/saponina	15.07	2.98	5.24	11.25	13.14	52.32	301.44

Tabla 6. Resultados grano entero Alforfón, quinua Regalona y quinua Roja, muestra temporada 2019.

Muestra	Humedad	Minerales	Grasa	Proteína	Fibra	Carbohidratos
Alforfón	15.30±0.04	1.85±0.02	1.78±0.03	10.26±0.08	9.54±0.08	61.27±0.05
Quinua roja	14.10±0.05	3.04±0.02	5.70±0.16	12.27±0.02	2.41±0.12	62.49±0.19
Quinua regalona	14.08±0.04	3.27±0.03	6.37±0.04	10.61±0.04	2.22±0.10	63.45±0.17

Estos análisis fueron importantes para poder comprender donde se encuentran las partes componentes primarios luego del fraccionamiento de la quinua como el alforfón (tablas 1, 2, 3 y 4), además de ver la variabilidad de los resultados obtenidos producto de la condición de cultivo y el año de producción, así como la variedad de especie cultivada (ver tablas 5 y 6). La revisión bibliográfica orientó nuestra búsqueda ya no en descubrir cosas nuevas sino que asimilar lo ya escrito para estructurar un concepto que fuera atractivo para entusiasmar a las partes participantes de esta aventura.

En general, los datos obtenidos muestran lo que muestra la literatura en general y nuestros valores obtenidos, no distan de los datos informados por otros. De esta manera, las materias primas con las que

vamos a trabajar, nos permiten comparar resultados obtenidos y realizar pruebas y ensayos que nos permitan llegar a resultados deseables.

De esta manera la literatura nos mostró que la valorización de las nutrientes de las materias primas con las que trabajamos, debía ser nuestro interés, es decir, los macrocomponentes, que son los principales responsables de las propiedades funcionales.

También lo debía ser el enfoque analítico de la extracción para la ampliación de métodos de extracción, con el fin de extraer mayores volúmenes de compuestos bioactivos de estas semillas. La situación contractual sirvió de base para la búsqueda y revisión de los últimos años de literatura científica, para un estudio sobre las principales técnicas de extracciones convencionales y no convencionales. Lo más importante, la revisión destaca y recoge las tendencias y desafíos actuales en la “ampliación de estas técnicas de extracción convencionales y no convencionales”.

Luego de esta lectura nos damos cuenta de que existe una brecha entre las innovaciones académicas y las aplicaciones industriales. Esta brecha es el principal problema para todas las tecnologías y laboratorios académicos. Entre los desafíos y barreras se reporta: la escasa disponibilidad de instalaciones piloto adecuadas; la débil posición competitiva de los proveedores de equipos; la falta de especialistas técnicos y empresas de nueva creación en el campo. El escalamiento, sin duda, requiere un esfuerzo holístico en una serie de pasos, incluido el diseño de procesos, diseño de instrumentos, etc.

III. Proteínas

A.- Aspectos químicos y nutricionales (RE50. RE52. Aditivo natural de quinoa concentrado en proteína)

Las proteínas son importantes entre las moléculas constituyentes de los seres vivos, prácticamente todos los procesos biológicos dependen de la presencia y/o actividad de las mismas. Son indispensables en la dieta, no por el aporte energético como los glúcidos y lípidos, sino que poseen una función estructural. El valor biológico de las proteínas depende de la cantidad de aminoácidos esenciales que contengan. Los aminoácidos esenciales son: fenilalanina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, treonina, triptófano y valina. En el caso de embarazadas y lactantes también deben ingerirse arginina e histidina, ya que la tasa de síntesis no cubre las demandas incrementadas en este grupo de individuos (Blanco, 2002).

Además de su rol biológico, son importantes sus propiedades funcionales, que es toda propiedad nutricional o no, que le confiere características tecnológicas deseables a un producto dado. Pueden mencionarse las propiedades de hidratación gelificación, emulsificación, espumación, entre otros (Cheftel et al., 1989).

La industria alimentaria se encuentra en la búsqueda de proteínas alternativas que puedan competir con las que actualmente dominan el mercado y que posean características nutritivas, funcionales y sensoriales adecuadas para utilizarse en el desarrollo de nuevos productos alimenticios. Esta búsqueda se centra más hacia las proteínas vegetales que tradicionalmente han desempeñado un papel importante en la nutrición humana particularmente en países en desarrollo donde el consumo promedio de proteínas es menor al requerido para garantizar un buen estado nutricional (Giese, 1994). La forma más común de comercializar estas fuentes proteicas es la producción de “aislados proteicos” que tienen diversas aplicaciones tales como ingredientes y aditivos o suplementos alimentarios y cuyas propiedades dependen del número y tipo de proteínas presentes, así como de su pureza.

El contenido medio de proteína informado en la literatura para semillas de quinua es del 12 al 23% (Abugoch et al., 2008 , Ando et al., 2002 , González et al., 1989 , Karyotis et al., 2003 , Koziol, 1992 , Ruales y Nair, 1994a , Ruales y Nair, 1994b) dependiendo de su variedad, zona geográfica de producción, tipo de suelo, estatus nutricional, entre otros. En comparación con los cereales, el contenido de proteína total de semillas de quinua (16,3% base seca (db)) es más alto que el de la cebada (11% db), el arroz (7,5% db) o el maíz (13,4% db), y es comparable al del trigo (15,4% db) (Abugoch et al., 2008 , USDA, 2005). Las semillas de quinua

contienen cantidades relativamente menores proteínas en comparación con las semillas de leguminosas (Tabla 7). Se ha estudiado la composición de aminoácidos de la semilla de quinua (Ranhotra et al., 1993, Repo-Carrasco et al., 2003, Ruales y Nair, 1993, Wright et al., 2002) y son particularmente ricas en lisina, el aminoácido limitante en la mayoría de los cereales (tabla 7). Su balance de aminoácidos esenciales es excelente debido a un rango de aminoácidos más amplio que en cereales y legumbres (Ruales y Nair, 1993), con contenidos más altos de lisina (5.1-6.4%) y metionina (0.4-1%) (Bhargava et al., 2003, Academia Nacional de Ciencias, 1975, Prakash y Pal, 1998). Las proteínas de quinua tienen mayor histidina que las proteínas de cebada, soja o trigo, mientras que el contenido de metionina + cistina de la quinua es adecuado para niños (2 a 12 años) y adultos (Tabla 8), es similar al de la cebada y la soja, e inferior a las cantidades en trigo. Según la FAO / OMS sugirió requisitos (Tabla 8 para niños de 10 años de edad), las proteínas de quinua tienen niveles adecuados de aminoácidos aromáticos (fenilalanina y tirosina) y de manera similar en los contenidos de histidina, isoleucina, treonina, fenilalanina, tirosina, y valina. En comparación (Tabla 8), lisina y leucina en las proteínas de quinua son los aminoácidos limitantes para bebés o niños de 2 a 5 años, mientras que todos los aminoácidos esenciales de esta proteína son suficientes según los requisitos sugeridos por la FAO / OMS para los niños de 10 a 12 años.

Tabla 7. Composición de aminoácidos de la semilla de quinua, cebada, soja y trigo (USDA (2005))

Aminoácidos	Semilla de quinua	Cebada perlada	Soja cruda	Trigo duro
	mg / g de proteína			
Arginina	77,3	50,1	69,5	83,4
Ácido aspártico	80,3	62,5	136,3	94
Cistina	14,4	22,1	12,1	20,5
Glicina	49,2	36,2	38,6	45,5
Ácido glutámico	132,1	261,2	151	195,1
Histidina	28,8	22,5	26,7	23,5
Isoleucina	35,7	36,5	44,5	43,2
Leucina	59,5	98,2	72	82,8
Lisina	54,2	37,2	57,8	36,2
Metionina	21,8	19,2	10,6	23,5
Fenilalanina	42	56,1	49,2	53,5
Serina	40,2	42,2	50	52,6
Treonina	29,8	34	38,6	35,8
Triptófano	11,8	16,6	12,2	11,5
Tirosina	18,9	28,7	36,2	33,4
Valina	42,1	49	47,6	61,1
Alanina	41,6	39	42,2	58

Tabla 8. Comparación del contenido de aminoácidos esenciales de la cebada, el maíz y el trigo con el requisito sugerido por la FAO / OMS.

Aminoácidos	Semilla de quinua ^a	Cebada perlada ^a	Soja cruda ^a	Trigo duro ^a	Requisitos sugeridos por la FAO / OMS ^b		
	mg / g de proteína				2-5 años	10-12 años	Adulto
Histidina	28,8	22,5	27,6	23,5	19	19	16
Isoleucina	35,7	36,5	44,5	38,9	28	28	13
Leucina	59,5	98,2	72	68,1	66	44	19
Lisina	54,2	37,2	57,8	22,1	58	44	16
Metionina y Cistina	36,2	41,3	28,9	22,7	25	22	17
Fenilalanina y Tirosina	60,9	84,7	84,8	85,9	63	22	19
Treonina	29,8	34	38,6	26,7	34	28	9
Triptófano	11,4	16,6	12	12,8	11	9	5
Valina	42,1	49	57,1	41,6	35	25	13

a USDA (2005). b Friedman y Brandon (2001).

La importancia de la fracción de triptófano no proteica se debe a que es la única que puede ingresar al cerebro y se absorbe más fácilmente, por lo que garantiza una mayor cantidad disponible para ser captada por el sistema nervioso central. Así, el contenido de triptófano de las proteínas de quinua es similar al del trigo, pero superior al de otros cereales (Comai *et al.*, 2007). El triptófano libre en la harina de quinua tiene valores similares a los del trigo y la avena; más bajos que los de la cebada y el mijo perla, pero más altos que los del arroz, el maíz y el centeno (Comai *et al.*, 2007).

De aquí que lisina, triptófano y los aminoácidos azufrados (metionina y cisteína) sean los principales aminoácidos esenciales que representan mayores problemas para la nutrición humana, debido a que su carencia es típica en poblaciones que tienen difícil acceso a productos de origen animal, y en las cuales, los cereales y/o los tubérculos se convierten en la base de su alimentación. Los aminoácidos de la proteína de quinua se encuentran en la concentración adecuada para satisfacer los requerimientos de todos los grupos etáreos y esto es lo que le otorga un elevado valor biológico (Repo-Carrasco *et al.*, 2007). Sin embargo, esta afirmación podría no ser aplicable a todas las variedades o ecotipos por lo que la producción de “aislados proteicos” que tienen diversas aplicaciones tales como ingredientes y aditivos o suplementos alimentarios y cuyas propiedades dependen del número y tipo de proteínas presentes, así como de su pureza, se ve limitada.

El valor nutricional de un alimento está determinado por su calidad proteica, que depende principalmente de su contenido de aminoácidos, digestibilidad, influencia de factores antinutricionales y la proporción de triptófano a aminoácidos neutros amplia (Comai *et al.*, 2007).

Mahoney *y col.* (1975) informaron los valores del índice de eficiencia proteica para proteínas de quinua donde la eficiencia proteica de la quinua cocida fue un 30% mayor que el de la quinua cruda y la calidad de la proteína de la quinua cocida era similar a la de la caseína. Ranhotra *et al.* (1993) también concluyó que la calidad de la proteína en la quinua es igual a la de la caseína. La digestibilidad de las proteínas en la quinua cruda lavada fue descrita por Ruales y Nair (1993), que encontró 83% (caseína, 91%). Gross *et al.*, 1989, Ruales y Nair, 1993, demostraron que es necesario eliminar las saponinas para aumentar la digestibilidad (por ello las saponinas se convierten en compuestos antinutricionales). La digestibilidad de las proteínas puede aumentar con un tratamiento térmico adecuado (Ruales y Nair, 1993). Bejosano y Corke,

1998, demostraron que la presencia de compuestos fenólicos influye en la digestibilidad de las proteínas, por lo cual deben ser eliminados. Lopez de Romana *et al.* (1981) encontraron que la digestibilidad de las semillas de quinua es el factor limitante en la utilización de proteínas y energía, y que la molienda mejora significativamente la digestibilidad de grasas y carbohidratos.

El germen o embrión de la semilla es la parte reproductiva, que germina para dar origen a la planta. El embrión de quinua está formado por dos cotiledones y la radícula, constituye alrededor del 30% del volumen total de la semilla y envuelve al perisperma como un anillo con una curvatura de 320° (Prego, et al, 1998). Es de color blanco-amarillento, mide entre 3,5-8,2 mm de longitud y 0,35 mm de ancho aproximadamente. La radícula muestra una pigmentación de color castaño oscuro (Herman y Larkins, 1999). En el germen se encuentran la mayor cantidad de proteína, alcanzando un total de entre 35-40%, mientras que en el perisperma sólo se alcanza un total de entre 6,3-8,3 % con respecto a la proteína total del grano. Contiene también los lípidos y vitaminas liposolubles. El embrión puede separarse del resto de la semilla y luego utilizarse en una variedad de productos, ya que por su composición es un producto de elevado valor nutricional. Por cada 100 g de semillas, el rendimiento es 35-40 g en esta fracción.

Si la presencia de compuestos fenólicos influye en la digestibilidad de las proteínas, por lo cual deben ser eliminados un estudio de González-Pérez y colaboradores, 2000, muestra el desarrollar de un método para obtener un aislado de proteína de girasol no desnaturalizada y libre de ácido clorogénico; en este estudio se eliminaron los compuestos fenólicos utilizando metanol acuoso antes de la extracción de proteínas. La presencia de polímeros altamente coloreados en aislados proteicos de vegetales se debe fundamentalmente a la generación de productos de la reacción proteína – fenol (Marcone et al., 1999 y Xu et al., 2002), esta interacción tiene efectos en la desnaturalización térmica, solubilidad y digestibilidad de las proteínas (Bejosano, et al., 1998, González-Pérez et al., 2000, Xu et al., 2002). En medio acuoso, los compuestos fenólicos pueden ligarse a las proteínas de varias formas como enlaces de hidrógeno, enlaces covalentes, enlaces iónicos e interacciones hidrofóbicas. En medio alcalino, los compuestos fenólicos se oxidan rápidamente formando quinonas, éstas reaccionan con las proteínas y oscurecen la solución produciendo un color marrón (Bejosano et al., 1998). Son factores determinantes en la reacción proteína – fenol el valor de pH, niveles de oxígeno, tiempo y temperatura. Por otro lado, como lo demuestra L'Hocine et al., 2006, los aislados proteicos de soja obtenidos mediante un pre-tratamiento ácido (lavado ácido previo a la extracción de proteína) mostraron mayor solubilidad al compararlo con el tratamiento control, esto se debe a la eliminación parcial de compuestos fenólicos durante el proceso de extracción. Elsohaimy et al., 2015, centraron su estudio en las condiciones óptimas de preparación del aislado de proteína de semillas de quinua e investigaron las propiedades físico-químicas y funcionales de la proteína aislada. Tapia et al., 2016, demuestran que un tratamiento ácido, previo a la extracción y precipitación de las proteínas de quinua, puede remover hasta un 62% de compuestos fenólicos totales del aislado y que este procedimiento, sencillo y de bajo costo, no altera el contenido de proteínas (totales y solubles) y es una alternativa tecnológica viable a nivel industrial.

Existe una extensa literatura que muestra diferentes metodologías para la extracción y purificación de proteínas de quinua, donde la extracción a pH alcalino y posterior precipitación es la técnica más usada y preferida. Muchos de estos estudios son realizados a nivel de laboratorio con equipos sofisticados y de gran eficiencia, sin embargo, cuando el objetivo es el escalamiento piloto para la obtención de proteína en volúmenes mayores, entonces la técnica resulta ser compleja y muchas veces limitante. Una cosa es obtener miligramos o gramos y la otra es obtener kilogramos de un compuesto, y es aquí donde la técnica muestra sus limitaciones por lo que muchas veces los procesos se complejizan.

En el protocolo para la obtención del aislado proteico de quinua con remoción de compuestos fenólicos, se utilizó un tratamiento ácido previo a la extracción de proteínas de quinua a pH alcalino. Para ello, la harina

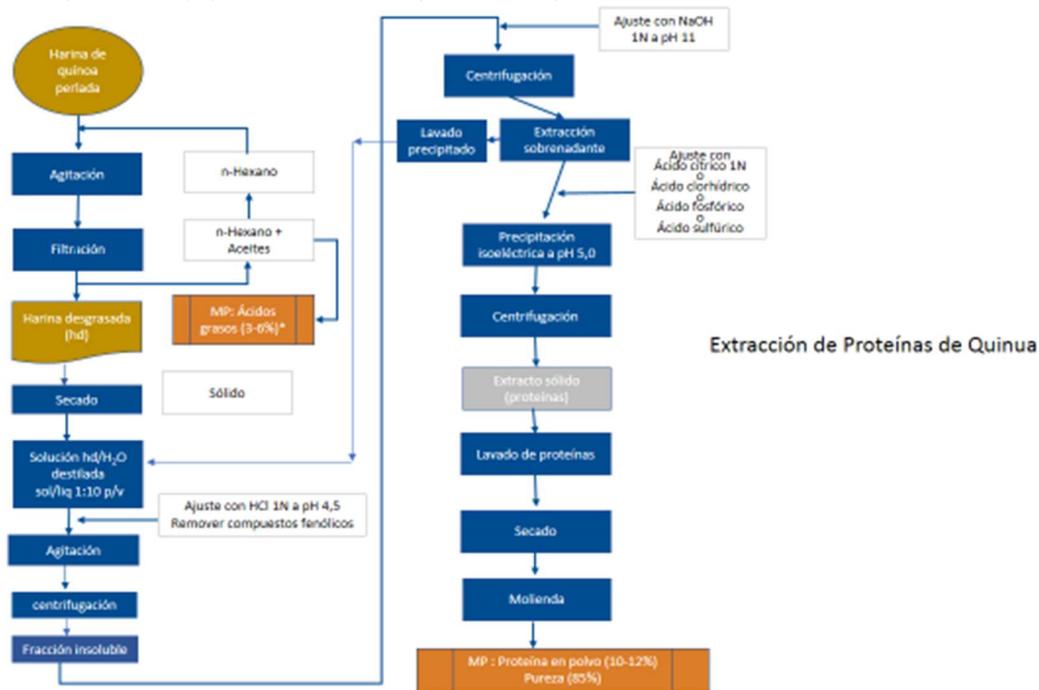
de quinua desengrasada se solubilizó al 10% m/v en agua destilada, se ajustó el pH a 4,5 con HCl 1N, se agitó por 60 minutos y luego se centrifugó a 2600 rpm, por 60 minutos a temperatura ambiente. Se obtuvieron dos fracciones, una soluble con los compuestos fenólicos disueltos y otra insoluble. La fracción insoluble fue sometida a los procesos de extracción proteica a pH alcalino (11,0) y posterior precipitación a pH ácido (5,0) (Tapia et al., 2016).

Una vez que se pudo entrar a trabajar a laboratorio y evaluar la factibilidad técnica de poder realizar el trabajo de laboratorio sin limitaciones de material, equipos e instrumentos y reactivos, se realizan una serie de ensayos que permiten valorar y evaluar las técnicas posibles de ampliación para realizar un posible escalamiento productivo futuro. Este aspecto es no menos importante porque a la hora de pasar del trabajo de laboratorio donde se obtienen miligramos de compuesto y en el mejor de los casos gramos, a pasar al trabajo en un proceso piloto, una ultracentrífuga de sobremesa no sirve para obtener kilos de producto base.

Ante este escenario, enfocamos nuestra atención a evaluar y proponer un procedimiento analítico que fuera consistente con la extracción no destructiva del agregado macrocomponente, que son los principales responsables de las propiedades funcionales de interés (por ejemplo proteína, almidón, aceite, etc).

El siguiente diagrama de flujo muestra un protocolo simple, de bajo costo y eficiente para la extracción de proteínas (figura 1). La producción de Proteínas alcanzó el promedio de 6,518 % de rendimiento en la harina de quinua. El resto de proteína esta contenida en el material luego del descascarado de la quinua, que debe alcanzar un 4 al 6 de la proteína restante que también se puede recuperar.

Figura 1.- Diagrama de flujo para la extracción de proteínas de quinua.



B. Biopéptidos activos.

Los péptidos bioactivos son proteínas (entre 2-20 aminoácidos y una masa molecular menor a 6000 Da), cuya secuencia de aminoácidos tienen, además de su valor nutricional, una actividad biológica. Dicha actividad no se presenta dentro de la proteína intacta, sino al ser liberados, ya sea por el proceso de digestión o mediante hidrólisis enzimática de la proteína de origen (Vioque et al., 2000, Català-Clariana et al., 2010, Soares de Castro y Sato, 2015, Mine et al., 2010). Su ingesta, posterior absorción y paso al tracto sanguíneo tienen

influencia sobre el sistema cardiovascular, digestivo, inmunológico y nervioso, dependiendo de la secuencia de aminoácidos involucrada (Erdmann et al., 2008, Korhonen y Pihlanto, 2006).

Sarmadi e Ismail (2010) indican que los péptidos con una cadena entre dos y seis aminoácidos son digeridos y, por tanto, absorbidos más rápido que las proteínas y los aminoácidos libres. En tanto, a medida que se va incrementando el número de aminoácidos en los péptidos, disminuye su capacidad de atravesar el lumen intestinal.

Aluko y Monu (2003) obtuvieron biopéptidos activos por hidrólisis enzimática y sugieren que los péptidos de cadena corta son más activos que los péptidos de cadena larga. Los péptidos de bajo peso molecular poseen mayor potencial que los péptidos de alto peso molecular como agentes antihipertensivos o como compuestos que reducen la cantidad de radicales libres. Los péptidos bioactivos pueden encontrarse en los alimentos sin la necesidad de una hidrólisis previa, tal es el caso de aquellos encontrados en la leche (glutación y colistrina, la cual es una mezcla de péptidos presentes en la leche materna).

Los péptidos bioactivos pueden ser antioxidantes, antihipertensivos, hipocolesterolémicos, antitrombóticos, antimicrobianos, antiinflamatorios, inmunomoduladores (Cisneros Y., M., 2017). La industria alimentaria es un sector importante donde starters proteolíticos y/o enzimas gastrointestinales son usados para hidrolizar proteínas y dar lugar a los péptidos bioactivos. Asimismo, estos péptidos pueden ser usados en la fortificación de productos, comercializándose, así como alimentos funcionales o nutracéuticos. También, en la industria cosmética son usados para promover la salud de la piel, es decir con fines dermatológicos (Agyei et al. 2016).

En la tabla 9 muestra el efecto de la composición de aminoácidos y su correcta posición en la cadena peptídica para presentar capacidad antioxidante.

Tabla 9. Efecto de la composición de aminoácidos en péptidos antioxidantes

Aminoácidos	Mecanismo de acción	Ejemplos
Aromáticos	Convierten a los radicales en moléculas estables donando electrones y manteniendo su propia estabilidad a través de la estructura de resonancia. Mejoran la propiedad de captar radicales de los residuos de aminoácidos	H en extremo N-terminal quela iones metálicos H en extremo C-terminal atrapa radicales Tripéptidos con triptófano o tirosina en extremo C-terminal presentan gran poder para atrapar radicales (pero no peroxinitritos)
Hidrofóbicos	Aumentan la solubilidad del péptido en lípidos, facilitando su accesibilidad a especies radicales hidrofóbicas y ácidos grasos poliinsaturados hidrofóbicos (PUFA"s). La glicina actúa como donador de hidrógeno.	Valina o Leucina en extremo N-terminal y Prolina, Histidina y Tirosina en la secuencia Alta reactividad de grupos alifáticos en Anserina, Valina y Leucina en los PUFAs hidrofóbicos. Anserina o Leucina al final de la cadena, Glutamina y un residuo de Prolina en la secuencia de péptidos del gluten
Básicos y ácidos Cisteína	Presentan grupos carboxil y amino en cadenas laterales que donan hidrógeno y quelan iones metálicos El grupo SH capta radicales, protegiendo el tejido de estrés oxidativo y mejorando la actividad del glutatión	Residuos de Aspartato e Histidina en péptido purificado de salsa fermentada de mejillón Tripéptidos con Cisteína actúan radicales peroxinitrito Proteínas de hojas de curri con grupos SH junto con otros grupos funcionales involucrados en la capacidad antioxidante

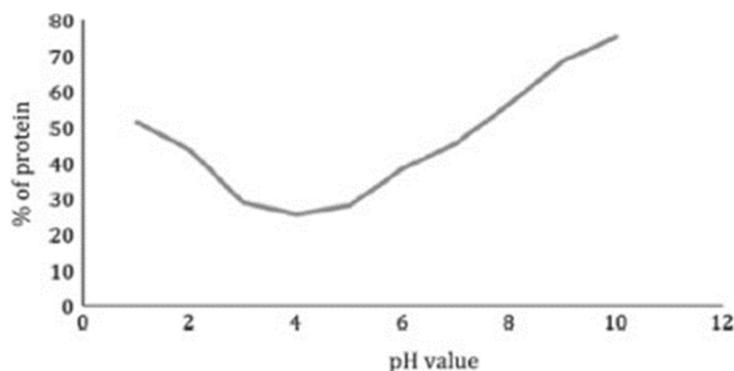
FUENTE: Tomado de Escudero 2012.

C. Aspectos estructurales.

Las semillas de quinua, al igual que los de otras plantas, almacenan proteínas en el embrión para proporcionar nutrientes para el crecimiento y desarrollo. En el área de la alimentación, las proteínas almacenadas en las semillas son la fuente de las proteínas que los humanos consumen directamente como alimento. Osborne (1924) introdujo una clasificación de proteínas vegetales basada en su solubilidad en una serie de solventes, como las albúminas en agua y las globulinas en solución salina. Estudios previos sobre la proteína de la quinua aseguraron que las principales proteínas en las semillas de quinua son las globulinas (37%), las albúminas (35%) y un bajo porcentaje de prolaminas (0.5–7.0%) (Abugoch et al., 2008), lo que hace que la quinua sea una buena alternativa sin gluten (Fairbanks et al., 1990, Thanapornpoonpong et al., 2008). Las albúminas y globulinas son las principales proteínas de almacenamiento en las semillas de quinua (Brinegar y Goundan, 1993, Brinegar et al., 1996). Contiene la proteína 2S también conocida como albúmina, la cual representa el 35 % del total de la proteína y cuyo peso molecular es 9 kDa. Esta fracción es rica en cisteína, pero no en metionina, y también presenta arginina e histidina. En la proteína de quinua también se observa una globulina llamada quenopodina 11S, que representa el 37 por ciento de la proteína total y está formada por polipéptidos de peso molecular entre 22-33 kDa y 32-39 kDa.

La quenopodina tiene un alto contenido de glutamina (ácido glutámico, asparaginas), ácido aspártico, arginina, serina, leucina y glicina. Según la proteína de referencia de la FAO (FAO, 1973), la quenopodina cumple los requisitos de leucina, isoleucina y fenilalanina + tirosina. La chenopodina se caracteriza por su bajo contenido de metionina y cisteína con relación a las otras proteínas de la quinua. Las dos fracciones proteicas mencionadas difieren en su solubilidad a pH 5, debido a que la mayor parte de proteína 11S precipita a este pH, mientras que la 2S permanece soluble (Abugoch et al. 2009, Brinegar y Goundan 1993). Esto resulta relevante al momento de precipitar las proteínas en un proceso productivo, debe chequearse el valor del punto isoeléctrico para asegurarse de su correcta y completa precipitación.

Figura 2. Solubilidad del aislado de proteína de quinua (Elsahaimy et al., 2015).



La solubilidad del aislado de proteína de quinua también está relacionada con el equilibrio hidrofílico-hidrofóbico de la proteína y su interacción con el solvente. A pH alcalino, la existencia de especies cargadas negativamente debido a la ionización de los grupos carboxilo y la desprotonación de los grupos amina conduce a la mejora de la interacción proteína-disolvente y a un aumento de la solubilidad de la proteína (Lawal y Adebawale, 2004, Pearce y Kinsella, 1978).

IV. Carbohidratos (RE 33. Ingrediente de quinoa en base a fibra soluble)

A. Composición, propiedades físicas, químicas y estructurales.

Los carbohidratos pueden clasificarse según su grado de polimerización en tres grupos principales: azúcares (monosacáridos, disacáridos, polioles), oligosacáridos y polisacáridos (almidón y no almidón) (FAO, 1998). La Tabla 10 presenta la composición de carbohidratos de semillas de quinua, cebada y arroz. El contenido de carbohidratos (por diferencia, base seca) de semillas de quinua es comparable al de la cebada y el arroz. El almidón es el componente principal de quinua hidratos de carbono, y está presente entre 32% y 69,2% (Ahamed et al., 1998, Ando et al., 2002, Chauhan et al., 1992a, Chauhan et al., 1992b, Lindeboom, 2005, Oshodi et al., 1999, Ranhotra et al., 1993, USDA, 2005, Wright et al., 2002) dependiendo de su variedad, zona geográfica de producción, tipo de suelo, estatus nutricional, entre otros. Además, la fibra dietética total de la quinua se acerca a la de los cereales (7-9,7% base seca), y el contenido de fibra soluble se informa entre 1,3% y 6,1% base seca (Tabla10). Además, hay cerca de un 3% de azúcares simples (Ranhotra et al., 1993). Los azúcares individuales presentes en la quinua, principalmente son maltosa, seguidos de D-galactosa y D-ribosa, y también contiene fructosa y glucosa (Oshodi et al., 1999).

Tabla 10. Composición de carbohidratos de la semilla de quinua, arroz y cebada (% base seca)

	Quinua	Arroz ^a	Cebada ^d
Carbohidrato por diferencia	73,6 ^a -74 ^b	79,2	77,7
Almidón	52,2 ^a -69,2 ^c		
Fibra dietética total	7 ^a -9,7 ^d	2.8	15,6
Fibra insoluble	6,8 ^c -8,4 ^d		
Fibra soluble	6,1 ^c -1,3 ^d		
Azúcar	2,9 ^d		0,8

a, datos de USDA (2005). b, Wright et al. (2002). c, Mundigler (1998). d, Ranhotra et al. (1993).

Los carbohidratos desempeñan una función nutricional básica y pueden tener diferentes efectos fisiológicos en la salud, tales como: suministro de energía, efectos sobre la saciedad / vaciamiento gástrico, control de la glucosa en sangre y el metabolismo de la insulina; glicosilación de proteínas; metabolismo del colesterol y los triglicéridos (FAO, 1998). Los carbohidratos de la quinua pueden considerarse un alimento nutracéutico porque tienen efectos hipoglucémicos beneficiosos e inducen la reducción de los ácidos grasos libres. Los estudios realizados en personas con enfermedad celíaca mostraron que el índice glucémico de la quinua era ligeramente más bajo que el de la pasta y el pan sin gluten (Berti et al., 2004). Además, la quinua indujo niveles más bajos de ácidos grasos libres que la pasta sin gluten y concentraciones de triglicéridos significativamente más bajas en comparación con el pan sin gluten (Berti et al., 2004). La digestibilidad *in vitro* (α -amilasa) del almidón de quinua crudo se informó en 22%, mientras que la de las muestras esterilizadas en autoclave, cocidas y secadas en tambor fue de 32%, 45% y 73%, respectivamente (Ruales y Nair, 1994a). Las saponinas no afectaron la digestibilidad del almidón. El contenido total de fibra dietética en la harina de quinua se ve afectado por el tratamiento térmico, mientras que la fracción de fibra dietética insoluble no cambia con el tratamiento térmico (Ruales y Nair, 1994b).

En tanto para la fibra cruda, los valores entregados por el análisis del presente estudio (tablas 4, 5 y 6), en ellas se puede apreciar que las variedades sin proceso contienen más fibra que la variedad pulida, esto puede estar indicando la presencia de fibra en la primera capa del episperma, la cual ha sido removida por el proceso de pulido. La fibra se encuentra únicamente en los alimentos de origen vegetal, parte de esta fibra (la dietética) tiene la particularidad de no ser atacada por las enzimas del estómago ni del intestino delgado, por lo que llega al colon (intestino grueso) sin degradarse. Es aquí donde es fermentada por las bacterias intestinales, favoreciendo el mantenimiento y el desarrollo de la flora intestinal, además de aportar otros

beneficios en todo el organismo al incrementar la sensación de saciedad, contribuir a hacer más soluble la bilis, ayudar a regular el nivel de glucosa y colesterol en sangre y combatir el estreñimiento.

Desarrollo de un aditivo natural de quinua a escala de laboratorio.

Desarrollo de un aditivo natural de quinua a escala semipiloto.

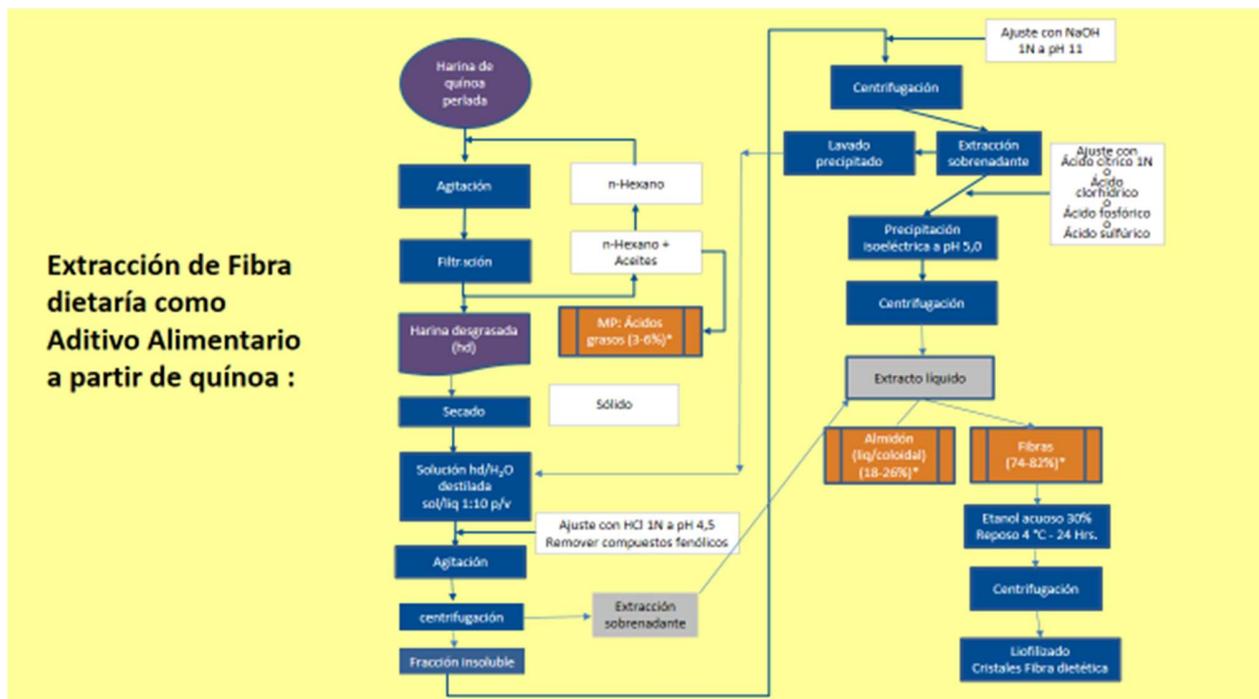
Se evalúa y propone un procedimiento analítico que fuera consistente con la extracción no destructiva del agregado macrocomponente, que son los principales responsables de las propiedades funcionales de interés (el almidón y los azúcares solubles y no solubles).

En tanto la producción de almidones a partir de harina de quinua alcanzó el 54,6% por el protocolo propuesto. Los azúcares solubles considerados como fibra soluble alcanzaron el 1,82% por el protocolo propuesto, dentro del rango propuesto por Mundigler (1998) y Ranhotra et al. (1993), según se aprecia en la tabla 10.

El siguiente diagrama de flujo muestra un protocolo simple, de bajo costo y eficiente para la extracción de proteínas (figura 3) pero también para fibra y almidones. Para facilitar su comprensión, los flujogramas que anexamos en este informe, corresponden a desarrollos de rutinas de laboratorio que luego escalamos a nivel semipiloto. Así en el informe del desarrollo de un aditivo natural a base de quinua a escala de laboratorio, si las pruebas y versatilidad de la rutina propuesta satisficen, entonces se desarrolla el escalamiento del desarrollo de un aditivo natural a base de quinua a escala semipiloto.

Los azúcares liofilizados o líquidos obtenidos luego de la adición de un solvente a los cristales pueden añadirse a un alimento sólido (harinas, pastas, papillas, etc.) o líquido (bebidas, leches, sopas, etc) donde cumplirán la función de fibra dietaria para alimentos enriquecidos o fortificados.

Figura 3. Diagrama de flujo para la extracción de almidón y fibra de quinua.



B.- Estructura del almidón de quinua.

El almidón es la principal sustancia de reserva en vegetales. Los almidones son, hoy por hoy, las principales fuentes de energía del ser humano (Fennema, 1993). Se trata en realidad de un polisacárido, es decir un polímero cuya unidad constitutiva es la molécula de glucosa. Dado que las macromoléculas no pueden ser adsorbidas como tal por el organismo, el almidón sufre durante su digestión, un proceso de hidrólisis que comienza en la boca y culmina en el intestino delgado con la liberación de la glucosa. Este proceso tiene lugar con la mediación de varias enzimas amilaseas. El almidón presenta dos tipos de cadenas poliméricas, una es lineal y se llama amilosa y la otra presenta ramificaciones y se la conoce como amilopectina. La amilosa presenta cadenas cuya longitud puede variar de 1,000 a 10,000 unidades de glucosa. Dado su escasa ramificación (< 0,5%) las soluciones de este polímero tienden a agregarse, formando precipitados (retrogradación). La amilopectina es una molécula sustancialmente mayor, pudiendo estar constituida por más de un millón de unidades de glucosa (L. Copeland et al., 2009). La estructura de la amilosa semeja a la de un resorte, mientras que el de la amilopectina a un árbol y sus ramas. El almidón de quinua presenta propiedades muy interesantes para su aplicación en la industria alimenticia (Ahamed Th. et al., 1996), de sabores (Tari y Singhal, 2002; Tari et al., 2003) y en películas biodegradables (Ahamed et al., 1996).

El almidón es superado solo por la celulosa en abundancia natural, y es la principal reserva de energía en las plantas. Las fuentes más importantes de almidón son los cereales, las legumbres y los tubérculos. Los polímeros de glucosa que componen el almidón se presentan en dos formas molecular, lineal y ramificada. La primera se conoce como amilosa y la última como amilopectina. En la naturaleza, la α -d- glucosa se usa para formar los polímeros de almidón (Murphy, 2000). El almidón de quinua consta de dos polisacáridos: amilosa y amilopectina. En los almidones nativos, el contenido de amilosa es del 20 al 30% y el contenido de amilopectina es del 70 al 80%. El contenido de *amilosa* (Tabla 11, Lindeboom, 2005, Praznik et al., 1999) de almidón de quinua varía entre el 3% y el 20% (Inouchi et al., 1999, Qian y Kuhn, 1999, Tang et al., 2002, Watanabe et al., 2007). La fracción de amilosa del almidón de quinua es baja, similar a la de algunas variedades de arroz, y más alta que la de algunas variedades de cebada (Morrison *et al.*, 1986) (Tabla 11).

Tabla 11. Composición de almidón de quinua, arroz, cebada (% base seca).

	Quinua ^{a, b, c, d}	Arroz ^e	Cebada ^f
Amilosa	3,5–22,5	7,4–29,8	1-45
Amilopectina	77,5	61	

a, Tang y col. (2002), b, Qian y Kuhn (1999), c, Tari y col. (2003), d, Lindeboom (2005), e, Tukomane y Varavinit (2008), f, Morrison y col. (1986).

El almidón de quinua tiene una masa molar promedio de $11,3 \times 10^6$ g / mol, un valor menor que el del almidón de maíz ceroso ($17,4 \times 10^6$ g / mol) o el almidón de arroz ($0,52-1,96 \times 10^8$ g / mol) (Park et al., 2007, Praznik et al., 1999), y superior a la del almidón de trigo ($5,5 \times 10^6$ g / mol) (Praznik *et al.*, 1999). El almidón de quinua es altamente ramificado, con un grado mínimo de polimerización de 4600 unidades de glucano, un máximo de 161,000 y un promedio ponderado de 70,000 (Praznik *et al.*, 1999). La longitud de la cadena puede depender del origen botánico del almidón, pero será del orden de 500 a 6000 unidades de glucosa. Según Tanget *al.* (2002) el grado medio de polimerización de la quinua amilosa (900) es menor que el de la cebada (1.700). La amilosa tiene un promedio de 11,6 cadenas por molécula.

La amilopectina es una de las moléculas más grandes de la naturaleza. Se han informado muy pocos resultados sobre el peso molecular de la amilopectina de cereales porque los almidones de cereales son difíciles de disolver en agua y pueden degradarse fácilmente.

En la literatura, la amilosa se determina directamente, pero la amilopectina solo por diferencia. En el almidón de quinua, el contenido de *amilopectina* según Tari *et al.* (2003) es 77,5%. La fracción de amilopectina es alta y comparable a la de algunas variedades de arroz (Tukomane y Varavinit, 2008) (Tabla 11). La amilopectina de quinua tiene una distribución de longitud de cadena única como amilopectina cerosa, con 6700 unidades de glucano para la fracción de amilopectina del almidón de quinua (Tang *et al.*, 2002).

La amilopectina de la quinua, como la del amaranto y el trigo sarraceno, contiene una gran cantidad de cadenas cortas de 8 a 12 unidades y una pequeña cantidad de cadenas más largas de 13 a 20, en comparación con los almidones de endospermo de otros cereales (Inouchi *et al.*, 1999). Los glucanos de quinua fueron clasificados por Praznik *et al.* (1999) como glucano ramificado de cadena corta de tipo amilopectina.

El tamaño de los gránulos afecta las características fisicoquímicas del almidón. El tamaño y la forma de los gránulos están relacionados con la fuente biológica de la que se aísla el almidón. En general, el tamaño de los gránulos puede variar desde menos de 1 μm hasta más de 100 μm según Lindeboom *et al.*, 2004, quienes definieron las siguientes clases según el tamaño: gránulos grandes (> 25 μm), medianos (10-25 μm), pequeños (5-10 μm) y muy pequeños (<5 μm). El almidón de quinua tiene un tamaño de gránulo muy pequeño y se ha informado que es de 1 a 2 μm (Ando *et al.*, 2002, Atwell *et al.*, 1983, Chauhan *et al.*, 1992a, Chauhan *et al.*, 1992b, Lindeboom, 2005, Lorenz, 2006, Qian y Kuhn, 1999, Tang *et al.*, 2002, Tari *et al.*, 2003).

La Tabla 12 muestra tamaños de gránulos de diferentes orígenes, mostrando que el almidón de quinua es comparable al del amaranto y más pequeño que el del arroz o la cebada. El almidón de quinua tiene pequeños gránulos y se puede usar para producir una textura cremosa y suave que exhibe propiedades similares a las grasas, o se puede incorporar en biopelículas (Lindeboom *et al.*, 2004).

Tabla 12. Tamaño de los gránulos de almidones de quinua, amaranto, arroz, cebada (μm).

Quinua	Amaranto	Arroz	Cebada
0,6 ^a –2 ^{b, c}	1-2 ^e	3 a 8 ^d	2–3 y 12–32 ^e

a, Ruales y Nair (1993). b, Tang *y col.* (2002). c, Qian y Kuhn (1999). d, Clédat *y col.* (2004). e, Lindeboom *y col.* (2004).

Según Ruales y Nair (1994a), el almidón en las semillas de quinua también tiene gránulos poligonales, y encontraron que las partículas pueden estar presentes solas y como agregados esféricos. Los agregados granulados de almidón de 20 a 30 μm de diámetro se empaquetan en el perispermo de quinua (Ando *et al.*, 2002).

Se han utilizado estudios de *difracción de rayos X* para explicar la estructura del almidón completo y la amilosa. Los gránulos de almidón, según su origen botánico, la relación amilosa / amilopectina y la longitud de la rama de amilopectina, muestran tres tipos de patrones de difracción de rayos X, asociados con diferentes formas polimórficas cristalinas: tipo A (cereal), tipo B (tubérculos), y tipo C (cristales A y B que coexisten en el gránulo) (Lopez-Rubio *et al.*, 2008; Qian y Kuhn, 1999). El grado de cristalinidad relativa está entre el 35% y el 43% (Qian y Kuhn, 1999, Tang *et al.*, 2002, Watanabe *et al.*, 2007).

Para cada tipo de gránulo de almidón es posible encontrar un termograma característico por calorimetría diferencial de barrido. Los termogramas de almidón de quinua muestran dos transiciones térmicas; uno para la gelatinización del almidón y otro para el complejo amilosa-lípido (Ruales y Nair, 1994b, Tang *et al.*, 2002). Las propiedades de gelatinización del almidón están relacionadas con una variedad de factores que incluyen el tamaño, la proporción y el tipo de organización cristalina y la ultraestructura del gránulo de almidón. El almidón de quinua se gelatiniza a una temperatura relativamente baja ($T_0 = 46,1\text{--}57,4$ °C, $T_p = 54,2\text{--}61,9$ °C, $T_c = 66,2\text{--}68,5$ °C) (Inouchi *et al.*, 1999). Las propiedades térmicas comparativas se presentan en la Tabla 13, muestra que el almidón de quinua tiene una temperatura de gelatinización similar al almidón de amaranto y más alta que el almidón de arroz.

Según Lindeboom (2005), el inicio de la gelatinización y las temperaturas máximas de los almidones de quinua variaron de 44,6 a 53,7 °C y de 50,5 a 61,7 °C, respectivamente, y las entalpías de gelatinización de 12,8 a 15 J / g de almidón seco. Las temperaturas de gelatinización dependen positivamente del contenido de amilosa (Lindeboom, 2005, Youa e Izydorczyk, 2007). Los almidones de quinua exhibieron temperaturas de gelatinización más bajas que los almidones de cebada cerosa y amaranto (Qian y Kuhn, 1999 , Youa e Izydorczyk, 2007).

Tabla 13. Propiedades térmicas de algunos almidones.

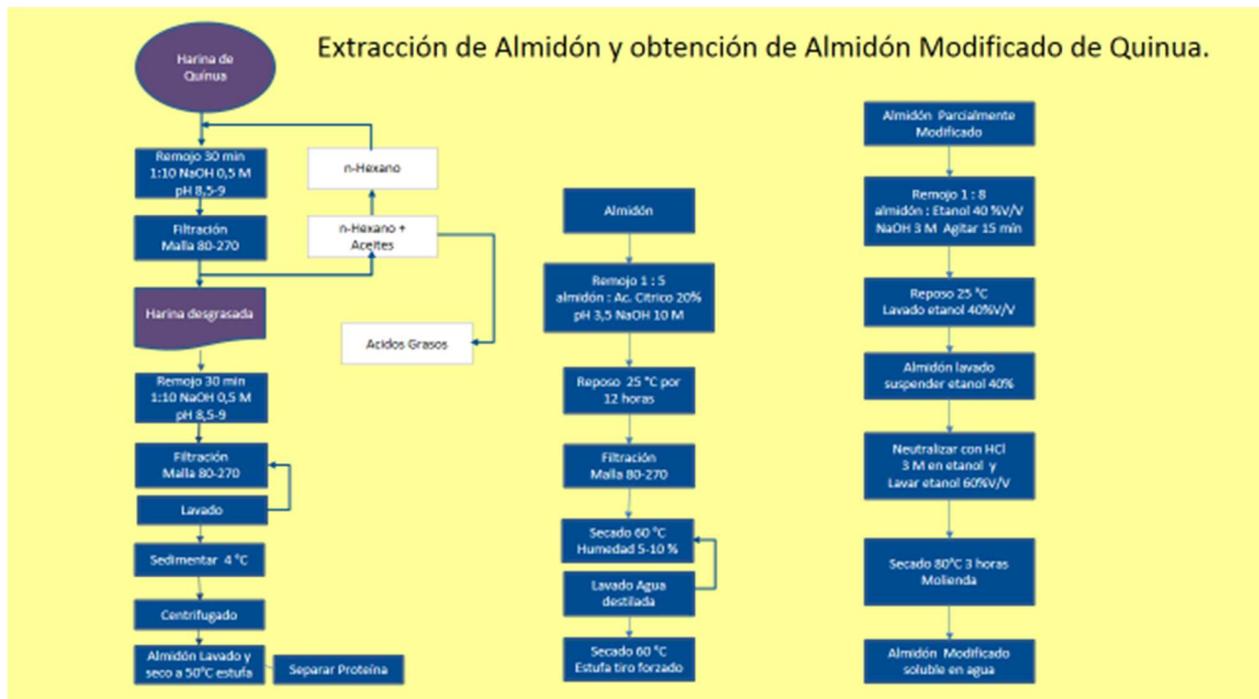
	Quinua ^{a, b}	Cebada cerosa ^c	Amaranto ^a
Entalpia de gelatinización ΔH (J / g)	1,66-15	14,8	2,58
T ₀ ° C	44,6–59,9	66,4	66,3
T _p ° C	54,5–69,3		74,5
T _c ° C	71–86,4		86,9

T₀ : Temperatura de inicio de gelatinización (°C). T_p : temperatura máxima de gelatinización (°C). T_c : Temperatura de conclusión de la gelatinización (°C). a, Qian y Kuhn (1999). b, Lindeboom (2005). c, Youa e Izydorczyk (2007).

Las propiedades de pegado del almidón de quinua son reportadas por Qian y Kuhn (1999) y muestran una temperatura de pegado de 66.8 °C, comparable a los valores de pegado del almidón de quinua (63–64 °C) reportados por Lindeboom (2005). Entonces, el almidón de quinua tiene una excelente estabilidad en procesos de congelación y retrogradación (Ahamed *et al.*, 1998). El almidón de quinua puede verse afectado por el tratamiento térmico, mostrando cambios en el grado y extensión de la degradación (Ruales y Nair, 1994b).

La revisión bibliográfica realizada permitió recopilar información reciente que nos lleva a reportar para su evaluación y escalamiento futuro un protocolo para la modificación de almidones (figura 4).

Figura 4. Diagrama de flujo para la extracción de almidón y posterior obtención de almidón modificado de quinua.



Los almidones nativos se utilizan ampliamente en productos alimenticios como agentes espesantes, rellenos y aglutinantes. Sin embargo, debido a algunos rasgos negativos de los almidones nativos como insolubilidad en agua fría, pérdida de viscosidad por calentamiento excesivo, mayor tasa de retrogradación y baja estabilidad al cizallamiento y almacenamiento, su utilización en industrias alimentarias es limitada (Yan et al., 2010). Las propiedades funcionales de los almidones nativos se pueden mejorar modificándolos química y físicamente para muchas aplicaciones alimentarias y no alimentarias. Los almidones modificados presentan una baja tasa de retrogradación y una mayor estabilidad de congelación y descongelación (Bello-Pérez et al., 2000). Las propiedades aportadas por los almidones hinchables con agua caliente solo se pueden lograr cuando el almidón se calienta a una temperatura superior a 60 °C. En consecuencia, los productos sensibles al calor (especias, vitaminas, aromatizantes y compuestos bioactivos) o alimentos destinados a ser procesados a temperaturas más bajas como alimentos para bebés, pudines, salsas, alimentos para microondas, postres, productos alimenticios listos para consumir y mezclas secas) excluyen el uso de almidones solubles en agua caliente.

Para superar estas deficiencias, los almidones se pueden modificar físicamente para mejorar la solubilidad en agua a temperatura ambiente o en condiciones frías (Hedayati et al., 2016). El almidón pregelatinizado / instantáneo se refiere a la clase de almidones que no requieren una temperatura más alta y se gelifican rápidamente a temperatura ambiente, ya que ya están gelatinizados, secos y molidos. La gelatinización da como resultado el hinchamiento granular del almidón. Esto hace que los almidones pregelatinizados se solubilicen rápidamente en agua fría en comparación con su homólogo soluble en agua caliente nativo.

Los almidones solubles en agua fría están hechos de almidones nativos para aumentar la eficacia del almidón para muchas aplicaciones comerciales. Los almidones solubles en agua fría dan una textura más suave en comparación con los almidones pregelatinizados. Los almidones solubles en agua fría tienen más tolerancia al procesamiento que los almidones pregelatinizados convencionales (Yan et al., 2010). Para superar los rasgos negativos de los almidones nativos, como su textura cohesiva y la formación de geles rígidos, se utilizan muchos productos químicos nocivos para realizar modificaciones.

El ácido cítrico es un ácido orgánico que se encuentra naturalmente en los cítricos y contiene un grupo hidroxilo y tres grupos carboxilo. El grupo carboxilo (COOH) del ácido cítrico forma fuertes enlaces de hidrógeno con el grupo hidroxilo (OH) de las moléculas de almidón, por lo que evita la retrogradación y la reasociación de los gránulos de almidón (Ghanbarzadeh et al., 2011). El ácido cítrico está incluido en la lista GRAS (generalmente considerado seguro) de la FDA y, por lo tanto, podría usarse para la modificación del almidón.

V. Lípidos y compuesto lipídico

A. Composición, propiedades nutricionales. (RE 28. Calidad nutritiva ácidos grasos)

El aceite de quinoa es un aceite vegetal, extraído a partir del germen o harina integral de semillas de quinoa. Por lo general, se obtiene por extracción con solvente orgánico. La quinoa contiene cantidades relativamente altas de grasas entre 6-9% (Koziol, 1993, Masson y Mella, 1985, Oshodi et al., 1999, Ranhotra et al., 1993, Ryan et al., 2007, USDA, 2005, Wood et al., 1993). La quinua tiene un contenido de aceite (7% base seca) mayor que el maíz (4,9% base seca) y menor que la soja (20,9% base seca) (Koziol, 1993, USDA, 2005). Análisis citoquímicos y ultraestructurales informados por Prego y col. (1998) muestran que los cuerpos lipídicos son los componentes de almacenamiento de las células del endospermo y los tejidos del embrión.

Según Przybylski *et al.* (1994), los lípidos de las semillas de quinua contienen altas cantidades de lípidos neutros en todas las fracciones de semillas analizadas. Los triglicéridos son la fracción principal presente y representan más del 50% de los lípidos neutros. Los diglicéridos están presentes en semillas enteras y aportan el 20% de la fracción de lípidos neutros. La lisofosfatidil etanolamina y la fosfatidil colina son los más abundantes (57%) de los lípidos polares totales (Przybylski *et al.*, 1994). Algunos investigadores han caracterizado la composición de ácidos grasos de los lípidos de la quinua (Tabla 14) de la siguiente manera: total saturado 19-12,3%, principalmente ácido palmítico; total monoinsaturado 25-28,7%, principalmente ácido oleico y total poliinsaturado 58,3%, principalmente ácido linoleico (aproximadamente 90%) (Masson y Mella, 1985, Oshodi et al., 1999, Ranhotra et al., 1993, Ryan et al., 2007, USDA, 2005, Wood et al., 1993). Los ácidos grasos omega-6 y omega-3 son ácidos grasos esenciales porque no pueden ser sintetizados por humanos, quienes deben obtenerlos de los alimentos. Los ácidos grasos esenciales se metabolizan a ácidos grasos de cadena más larga de 20 y 22 átomos de carbono. El ácido linoleico se metaboliza a ácido araquidónico y ácido linolénico al ácido eicosapentaenoico (EPA) y al ácido docosahexaenoico (DHA). El EPA y el DHA desempeñan papeles importantes en el metabolismo de las prostaglandinas, la trombosis y la aterosclerosis, la inmunología y la inflamación y la función de la membrana (Simopoulos, 1991, Youdim et al., 2000). El perfil de ácidos grasos de las semillas de quinua es similar al del aceite de maíz y soja (Koziol, 1992, Oshodi et al., 1999, Youdim et al., 2000). Los ácidos grasos esenciales son ácidos importantes, como los ácidos linoleico y linolénico, que son sustratos necesarios en el metabolismo animal. El ácido linoleico (C18: 2) es uno de los ácidos grasos poliinsaturados más abundantes (PUFA) identificado en las semillas de quinua; los PUFA tienen varios efectos positivos sobre las enfermedades cardiovasculares (Abeywardena et al., 1991, Keys y Parlin, 1966) y mejoran la sensibilidad a la insulina (Lovejoy, 1999). La fracción de aceite de semillas de quinua tiene alta calidad y es muy nutritiva, debido a que tiene un alto grado de insaturación, con un índice de poliinsaturación de 3,9 a 4,7.

La calidad del aceite es buena por el alto porcentaje de ácidos grasos insaturados, aproximadamente un 90%, de los cuales 50-56% corresponde a ácido linoleico (omega 6), 22-25% ácido oleico (omega 9) y 5-7% ácido linolénico (omega 3) (Abugoch James, 2009). Por estas características los aceites de quinua ayudan a reducir el colesterol malo (LDL) y elevar el colesterol bueno (HDL), aspecto que la convierte en una fuente potencial para la producción de aceite como derivado. También para uso como aceite vegetal fino, para el uso culinario y cosmético (Quiroga et al., 2014).

Tabla 14. Composición de ácidos grasos de la grasa cruda de la semilla de quinua, el maíz y el aceite de soja.

Ácido graso	Quinua ^a	Soya ^b	Maíz ^b
Saturado			
Mirístico C14: 0	0,1-2,4	Huellas	Huellas
Palmítico C16: 0	9.2-11.1	10,7	10,7
Esteárico C18: 0	0,6-1,1	3.6	2.8
Monoinsaturados			
Miristoleico C14: 1	1	-	-
Palmitoleico C16: 1	0,2-1,2	0,2	Trazas
Oleico C18: 1	22,8-29,5	22	26,1
Poliinsaturados (PUFA)			
Linoleico C18: 2 (n - 6)	48,1-52,3	56	57.7
Linolénico C18: 3 (n - 3)	4.6-8	7	2.2

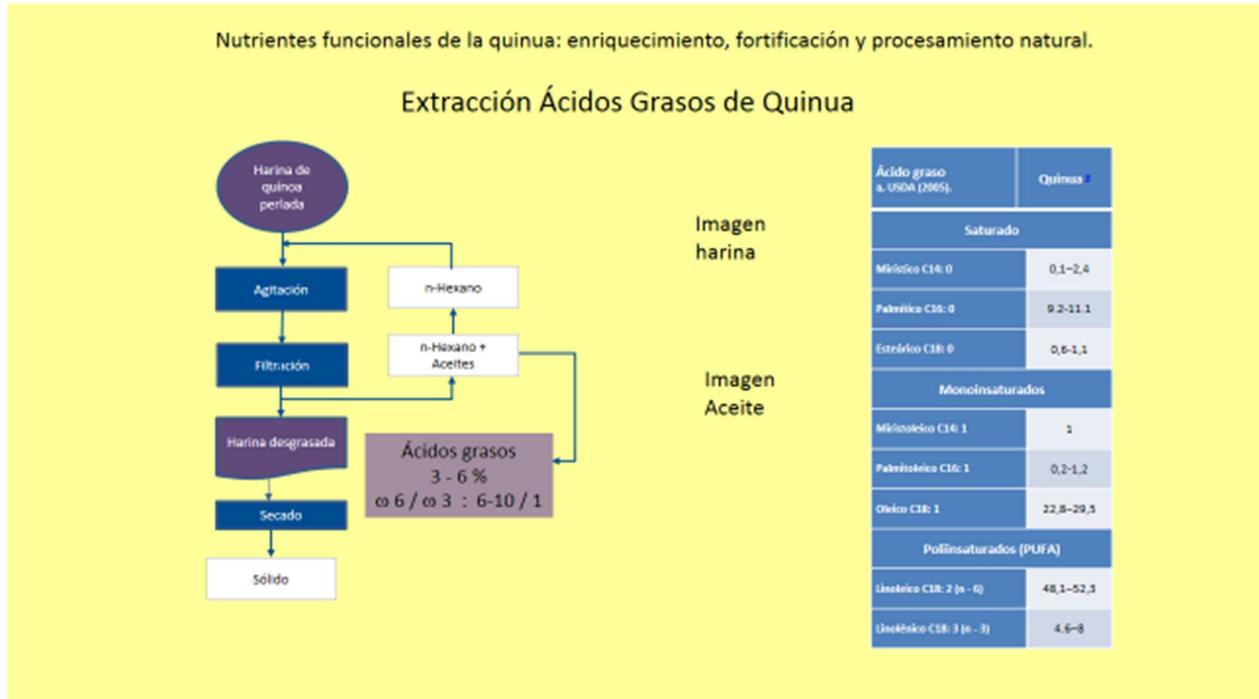
a, Masson y Mella (1985). b, USDA (2005).

En esta fracción, no solo es importante la composición de ácidos grasos. Otra característica importante es la presencia natural de una gran cantidad de vitamina E (α -tocoferol), 0,59-2,6 mg / 100 g en las semillas (Coulter y Lorenz, 1990, Ryan et al., 2007, USDA, 2005), que actúa como una defensa natural contra la oxidación de lípidos y hacen que sea estable y de mayor vida útil (Ng et al., 2007). Este hecho podría conducir a un aceite muy estable de semilla de quinua, con vitamina E actuando como antioxidante natural. Se ha informado que el contenido de (β + γ)-tocoferol en la harina integral de quinua es de 3,1 a 5,5 mg/100 g (Ruales y Nair, 1993, Ryan et al., 2007). La *estabilidad química* de los lípidos en la harina de quinua fue estudiada por Ng et al. (2007), quienes encontraron que los lípidos se mantuvieron estables durante 30 días, y esta estabilidad se debe a la vitamina E presente de forma natural.

El escualeno y los *fitoesteroles* son componentes presentes en la fracción lipídica insaponificable de los alimentos (como tocoferoles). El escualeno es un intermediario en la biosíntesis del colesterol, y se encontraron entre 33,9 y 58,4 mg/100 g en la fracción lipídica de la quinua (Jahaniaval et al., 2000, Ryan et al., 2007); el escualeno es el precursor bioquímico de toda la familia de esteroides y, además de su eficaz actividad antioxidante, los tocotrienoles tienen otras funciones importantes, en particular en el mantenimiento de un sistema cardiovascular saludable y un posible papel en la protección contra el cáncer (Nesaretnam, 2008). El escualeno se usa como bactericida y como intermedio en muchos productos farmacéuticos, colorantes orgánicos, productos químicos de caucho y agentes de superficie (Ahamed y col., 1998).

Los *fitoesteroles* son componentes naturales de las membranas celulares de las plantas que abundan en aceites vegetales, semillas y granos. Los fitoesteroles tienen diferentes efectos biológicos tales como actividad antiinflamatoria, antioxidante y anticancerígena, y capacidad para reducir el colesterol (Moreau et al., 2002). Los niveles de fitoesteroles en semillas de quinua informados por Ryan et al. (2007) fueron β -sitosterol 63,7 mg/100 g, campesterol 15,6 mg/100 g y estigmasteroles 3,2 mg/100 g, que son los esteroides vegetales más abundantes. Estos niveles son más altos que en semillas de calabaza, cebada y maíz, pero más bajos que en lentejas, garbanzos o semillas de sésamo (Ryan et al., 2007). Las dosis recomendadas de fitoesteroles libres son de 0,8 a 1,0 g equivalentes al día, incluidas las fuentes naturales y son componentes dietéticos importantes para reducir el colesterol de lipoproteínas de baja densidad (LDL) y mantener una buena salud cardíaca (Berger et al., 2004).

Figura 5. Diagrama de flujo para la extracción de los ácidos grasos de las semillas de quinua.



El proceso de extracción de aceite a partir de la harina de quinua es el siguiente, Harina Integral-Hexano relación 1: 5, Agitación 24 hrs a 4 °C, el Extracto es Filtrado y/o centrifugado. El sobrenadante es Evaporado hasta la obtención del aceite. El rendimiento de extracción por solvente del aceite de quinua, oscila entre 79-81%. Se obtienen aproximadamente 6,485 % a partir de harina integral de quinua. En general, la literatura reporta promedios como los que muestra la tabla 15.

Tabla 15. Clase y composición de ácidos grasos presentes en harinas integrales de quinua.

Ácidos grasos		Perfil de Ácidos Grasos de la harina de quinua %	
- Saturados	10,52 %	Ácido Mirístico (C14:0)	0,2
-Monoinsaturados	28,83%	Ácido Palmítico (16:0)	10,9
-poliinsaturados	60,65%	Ácido Esteárico (C18:0)	0,8
- relación ω3/ω6	0,1	Ácido Oleico (C18:1)	16,3
-poliinsaturados/saturados	5,77	Ácido Linoleico (C18:2)	47,8
		Ácido Linolénico (C18:3)	17,1
		Ácido Behénico (C 20:0)	1,8
		Ácido Araquidónico (20:4)	0,6
		Ácido Erúcico (22:1)	2,2
		Ácido Lignocérico (24:0)	0,4

La Tabla 15 presenta los resultados obtenidos para los distintos tipos de ácidos grasos presentes en este aceite. Se comprueba que los ácidos grasos insaturados son lo más abundantes, comprendiendo

aproximadamente el 90%; por lo que el cociente insaturados/saturados arrojó valores elevados, siendo la mayor parte ácido oleico y linoleico.

La harina de quinoa presenta valores apreciables de ácidos grasos poliinsaturados de la serie $\omega 6$ y $\omega 3$. Dentro de estos, el que más se destaca es el linoleico (C18:2) y representa casi el 50% del total de ácidos grasos, le sigue en orden decreciente el ácido linolénico (C18:3) con un 17%. Estos ácidos grasos son considerados esenciales ya que el organismo humano no tiene capacidad para sintetizarlos por lo tanto deben ser consumidos en la dieta habitual. La importancia de estos ácidos grasos reside en la capacidad que poseen de reducir los niveles plasmáticos de colesterol y además poseen efectos antitrombogénicos. La harina de quinoa presentó 16% de ácido oleico. Este ácido graso es capaz de reducir el nivel plasmático de colesterol LDL, sin afectar la fracción HDL. De los ácidos grasos saturados, el que se encuentra en mayor proporción es el ácido palmítico (C16:0), con un 10,9 %.

Tabla 16. Resultados Perfil de ácidos grasos (% metilesteres) de Quinoa y Alforfón, año 2018

	W	Acidos grasos	Nombre común	Quinoa Regalona (%Grasa)#	Quinoa Roja (%Grasa)#	Alforfon (%Grasa)#
C16:0	-	Hexadecanoico	Palmítico	8.82	8.18	15.21
C18:0	-	Octadecanoico	Esteárico			2.54
C20:0	-	Eicosanoico	Araquídico			2.23
C22:0	-	Docosanoico	Behénico			2.52
C23:0	-	Tricosanoico		5.44	5.91	
C24:0	-	Tretacosanoico	Lignocérico			1.48
Ac. Grasos Saturados				14.26	14.09	23.98

% metilesteres en grasa

	W	Acidos grasos	Nombre común	(%Grasa)#	(%Grasa)#	(%Grasa)#
C18:1	9	Octadecaenoico (cis)	Oleico	19.77	23.06	40.87
C18:2	6	Octadecadieno (cis)	Linoleico	56.60	54.60	30.01
C18:3	3	Octadecatrienoico	Alfa Linolénico	5.82	4.67	1.61
C20:1	9	Eicosenoico		1.58	1.59	3.53
C22:1	9	Docosaenoico	Erúsico	1.96	1.99	
Monoinsaturados + Poliinsaturados				85.73	85.91	76.02
Ac. Grasos Monoinsaturados				23.31	26.64	44.40
Ac. Grasos Poliinsaturados.				62.42	59.27	31.62
W-3				5.82	4.67	1.61
W-6				56.60	54.60	30.01
W-9				23.31	26.64	44.40

Tabla 17. Perfil ácidos grasos de las muestras del año 2019.

	Ácidos grasos	Nombre común	ALFORFÓN (%Grasa)	QUÍNOA REGALONA (% Grasa)	QUÍNOA ROJA (%Grasa)
C14:0	Tetradecanoico	Mirístico	0,27	1,43	0,53
C16:0	Hexadecanoico	Palmítico	19,42	15,80	12,38
C20:0	Eicosanoico	Araquídico	1,23	5,53	4,39
C22:0	Docosanoico	Behénico	0,45	0,40	0,53
C24:0	Tretacosanoico	Lignocérico	0,80	0,54	1,17
C18:1	Octadecanoico (cis)	Oleico	41,11	19,82	20,98

C18:2	Octadecadieno (cis)	Linoleico	28,31	52,30	52,52		
C18:3	Octadecatrienoico	Linolénico	5,01	2,60	3,05		
C22:1	Docosaenoico	Erúcido	1,02	0,30	0,25		
Muestra							
	Perfil Ácidos Grasos (%)						
	Saturados	Mono insaturados	Poli insaturados	Poliinsat ω3	Poliinsat ω6	Poliinsat ω9	Monoinsat + Poliinsat
Alforfón	22,17	42,13	34,45	5,02	28,31	1,12	76,58
Quínoa Regalona	23,70	20,12	55,99	2,60	52,30	1,09	76,11
Quínoa Roja	19,00	21,23	58,07	5,60	50,52	2,50	79,30

VI. Capacidad antioxidante, compuestos fenólicos y flavonoides (RE31. Caracterización de compuestos funcionales)

Se han aislado seis compuestos glicósidos de flavonol de semillas de quinua con capacidad antioxidante (Zhu y col., 2001), lo que sugiere que las semillas de quinua pueden servir como una buena fuente de agentes captadores de radicales libres. También se reportaron un contenido de taninos de 0.051% en base seca para la quinua. Los contenidos informados (en base seca) fueron 251,5 $\mu\text{g} / \text{g}$ de ácido ferúlico, 0,8 $\mu\text{g} / \text{g}$ de ácido *p*-cumarico y 6,31 $\mu\text{g} / \text{g}$ de ácido cafeico (Gorinstein *et al.*, 2008). Estos autores encontraron valores de antioxidantes expresados como potencial antioxidante total de atrapamiento de radicales (TRAP), poder antioxidante reductor de iones férricos (FRAP), capacidad antioxidante reductor cúprico (CUPRAC) y óxido nítrico (NO). El valor de TRAP para la quinua fue 251 nM mL^{-1} en extracto de acetona y 1.686 nM mL^{-1} en extracto de agua, el valor FRAP fue 2,3 μM equivalente de trolox g^{-1} , un valor de CUPRAC de 5 μM equivalente de trolox g^{-1} ; y 32% de NO, lo que muestra que la quinua tiene mayor actividad antioxidante que algunos cereales (arroz y trigo sarraceno).

A continuación se presentan los resultados del análisis de muestras quinua regalona, quinua roja y alforfón cultivada en la región de ñuble, para las temporadas cosechadas 2018 y 2019.

En cuanto a estos resultados, en general se puede comentar que el alforfón posee mayor capacidad antioxidante que las muestras de quinua evaluadas. Sin embargo, para las tres muestras estudiadas, los contenidos de compuestos antioxidantes se encuentran en bajas cantidades en relación a lo encontrado en literatura para frutos como el maqui o arándanos u otras materias primas con destacada capacidad antioxidante.

Tabla 18. ANÁLISIS POLIFENOLES, ANTOCIANINAS Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE TEMPORADA 2018

Nombre muestra	Contenido de polifenoles totales (Folin)		Capacidad antioxidante (ORAC)		Capacidad antioxidante (DPPH)		Contenido de antocianinas totales	
	mg AGE/g	SD	$\mu\text{mol ET}/100 \text{ g}$	SD	mg AGE/g	SD	mg /g	SD
Quinua regalona c/saponina	1.89	0.03	1119.90	49.28	0.08	0.00	ND	
Quinua var. Roja inia c/saponina	2.26	0.04	529.55	1.29	0.40	0.01	ND	

Alforfon grano entero	4.16	0.08	1196.80	45.03	0.79	0.01	ND	
-----------------------	------	------	---------	-------	------	------	----	--

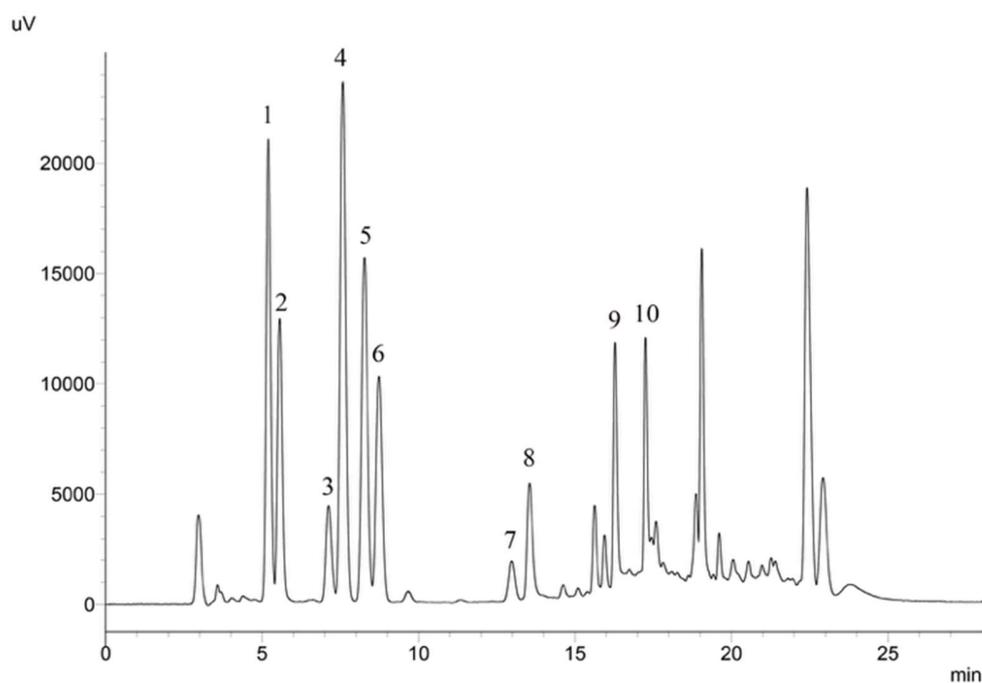


Figura 6. Cromatograma de polifenoles presentes en quinoa variedad Regalona temporada 2018. Peaks: 1: Caffeic acid, 2: vanillic acid, 3: quercetin 3-B-D-glucoside, 4: p-coumaric acid, 5: vanillin, 6: trans-ferulic acid, 7: myricetin, 8: benzoic acid, 9: quercetin and 10: kaempferol.

Tabla 19. ANÁLISIS POLIFENOLES, ANTOCIANINAS Y FLAVONOIDES TOTALES TEMPORADA 2019

	POLIFENOLES TOTALES (mg ácido gálico/ g)	ANTOCIANINAS TOTALES (mg cianidina-3-glucósido/ 100g)	FLAVONOIDES TOTALES (mg quercetina/100g)
ALFORFÓN	3,53 ± 23,1	2,01 ± 0,03	122 ± 13,0
QUÍNOA REGALONA	1,20 ± 19,1	1,94 ± 0,04	51 ± 2,4
QUÍNOA ROJA	1,30 ± 21,8	1,58 ± 0,05	69 ± 4,9

Tabla 20. ANÁLISIS DPPH Y ABTS TEMPORADA 2019

	DPPH (μ mol Trolox/ 100g)	ABTS (μ mol Trolox/ 100g)
ALFORFÓN	1.637 ± 133,6	2.298 ± 157,9
QUÍNOA REGALONA	437 ± 70,9	741 ± 64,7
QUÍNOA ROJA	443 ± 64,91	852 ± 42,8

Tabla 21. Derivados de flavonoles, ácidos fenólicos. Temporada 2019

	QUÍNOA REGALONA (mg/100g)	QUÍNOA ROJA (mg/100g)	ALFORFON (mg/100g)
Ácido gálico	4,6	14,05	4,59
Ácido Benzoico	0,6	1,96	1,66
Ácido clorogénico	2,42	2,65	2,43
Ácido cafeico	6,28	4,63	7,10
Ácido siríngico	1,57	1,57	1,57
Ácido vanílico	6,41	6,40	0,41
Ácido coumárico	4,64	2,63	0,68
Ácido sinápico	0,22	1,58	1,62
Ácido cinámico	2,36	1,02	1,03
Ácido ferúlico	12,67	8,19	0,19
Quercetina	21,30	25,20	4,68
Kaempferol	8,70	16,78	0,22

VII. Saponinas y fitatos.

Las saponinas son un amplio grupo que se encuentran en las plantas del género *Saponaria* (Sparg *et al.*, 2004); por lo que son solubles en agua y forman soluciones espumosas. Las saponinas son glucósidos esteroides o triterpenoides, y estos últimos se encuentran más comúnmente en los cultivos (Francis *et al.*, 2002). Estos compuestos tienen un sabor amargo y se consideran tóxicos en grandes cantidades. Están presentes en toda la planta de quinua; donde su función natural es defender a la planta del medio externo. En general, las semillas de quinua contienen saponinas en la cubierta de la semilla (excepto las variedades dulces, sin saponina o que contengan menos del 0,11%). Las saponinas son el principal factor antinutricional presente en la cobertura de las semillas (Ruales y Nair, 1994a, Ruales y Nair, 1994b). Según su estructura química, las saponinas se pueden eliminar parcialmente lavando con agua (Chauhan *et al.*, 1999), pero incluso después del lavado queda algo de saponina en la semilla. Sin embargo, el uso de agua ligeramente alcalina en lugar de agua neutra al final del lavado con agua es recomendable para desamargar las semillas de quinua Zhu y *col.* (2002). También el sabor amargo impartido por las saponinas podría reducirse potencialmente mediante procesos de extrusión y tostado (Brady y *col.*, 2007).

Las saponinas son compuestos que contienen cadenas de azúcar y una aglicona triterpenoide (sapogenina) en su estructura (Sparg *et al.*, 2004). Se clasifican de acuerdo con el número de cadenas de azúcar en su estructura como mono, di o tridesmosídico. Se han identificado cuatro estructuras principales de sapogeninas en la quinua: ácido doleanólico, hederagenina, ácido fitocagénico y 30-*o*-metilspergulagenat (Zhu *et al.*, 2002). Los carbohidratos principales son glucosa, arabinosa y galactosa. Además, se han aislado 20 saponinas triterpénicas de diferentes partes de la planta de *Chenopodium quinoa* (flores, frutos, cubiertas de semillas y semillas) (Kuljanabhadgav et al., 2008, Zhu y *col.*, 2002).

El contenido de sapogenina en semillas de genotipos dulces varió de 0,02% a 0,04% y en semillas de genotipos amargos de 0,14% a 2,3% (Mastebroek et al., 2000, Güçlü-Üstündağ y Mazza, 2007).

Las saponinas se han considerado tóxicas para diferentes organismos, las saponinas monodesmosídicas son hemolíticamente activas (Woldemichael y Wink 2001). La hemólisis puede producirse por la interacción de las saponinas con las membranas, produciendo poros que conducen a la rotura de las mismas (Seeman et al., 1973). Las saponinas han mostrado actividad insecticida, antibiótica, fungicida y farmacológica, cinco saponinas de quinua (glucósidos de ácido oleanólico y hederagenina) mostraban alguna actividad *antifúngica* en *Candida albicans* (Woldemichael y Wink, 2001) y contra *Botrytis cinerea* con saponina de quinua tratada con álcali (Stuardo y San Martín (2008).

Las saponinas se han estudiado porque se han descrito diferentes propiedades beneficiosas para la salud. Las saponinas poseen una amplia variedad de efectos biológicos como actividad analgésica, antiinflamatoria, antimicrobiana, antioxidante, antiviral y citotóxica, efecto sobre la absorción de minerales y vitaminas y sobre el crecimiento animal, efectos hemolíticos e inmunoestimuladores, aumento de la permeabilidad de la mucosa intestinal, acción neuroprotectora, y reducción de la absorción de grasas (Güçlü-Üstündağ y Mazza, 2007).

Finalmente, las saponinas tienen importancia comercial-industrial ya que se utilizan en la preparación de jabones, detergentes y champús y también en la industria farmacéutica.

El ácido fítico (mio-inositol ácido hexafosfórico) presente en quinoa es de 10,5-13,5 g / kg, inferior a muchos productos alimenticios, tales como semillas de sésamo (tostado), concentrado de proteína de soja, arroz (sin pulir y cocido), pan de maíz y maní (Kumar et al., 2010). La estructura única del ácido fítico le permite quelarse fuertemente con cationes como calcio, magnesio, zinc, cobre, hierro y potasio para formar sales insolubles (estos se denominan colectivamente fitatos), por lo que el alto contenido de fitatos afecta negativamente la absorción, digestión y disponibilidad de estos minerales en animales. Los fitatos también forman complejos con proteínas en un rango de pH relativamente amplio, lo que resulta en una disminución de la solubilidad de las proteínas, la actividad enzimática y la digestibilidad proteolítica. A pesar de estos posibles efectos negativos, los estudios también indican que los fitatos pueden tener actividades anticancerígenas y antioxidantes mediante la inhibición de la producción de radicales hidroxilo y la homeostasis celular (Kumar et al., 2010, Vucenik et al., 2003).

Hay muchos factores que determinan las diferencias en el contenido de fitato en las semillas que depende directamente del genotipo y las condiciones de crecimiento de la planta. También se sabe que la biofortificación con zinc agronómico puede contribuir a la disminución del contenido de ácido fítico en los granos de trigo (Wang et al., 2015). Sin embargo, el procesamiento el procesamiento juega un papel clave en el contenido de fitatos en el producto terminado. La degradación de los fitatos durante el procesamiento de alimentos depende de la actividad de las fitasas, que se asocia con condiciones tecnológicas óptimas (Wu et al., 2018). Entre los procedimientos que conducen a la reducción del contenido de fitatos se encuentran la molienda húmeda y los procesos en los que se elimina la capa de pericarpio y aleurona (Kumar et al., 2010).

Las proporciones molares de minerales se utilizan a menudo para estimar la biodisponibilidad potencial de macro y micronutrientes seleccionados. Se confirma que cuanto mayor es la relación molar, menor biodisponibilidad mineral ocurre. Sin embargo, este parámetro no incluye las interacciones entre el ácido fítico y otros nutrientes presentes en la matriz alimentaria que puedan afectar esta actividad. Los datos de la literatura indicaron que la relación molar para Phy: Fe debe ser <1 (preferiblemente <0,4), para Phy: Zn <15 y para Phy: Ca <0,17 (Magallanes-López et al., 2017; Wu et al., 2018). Otros investigadores informaron que la inhibición máxima de la absorción de Fe ocurre si la relación molar Phy: Fe es > 10 (Johnson et al., 2013).

VIII. Minerales y Vitaminas (RE 28. Calidad Nutritiva)

Las semillas de quinua son ricas en micronutrientes como minerales y vitaminas. La Tabla 22 muestra el contenido mineral de las semillas de quinua y harina de quinua. Los principales minerales son potasio, fósforo y magnesio. Según la Academia Nacional de Ciencias (2004) el magnesio, manganeso, el cobre y el hierro que se encuentran presentes en 100 g de semillas de quinua cubren las necesidades diarias de lactantes y adultos, mientras que el contenido de fósforo y zinc en 100 g es suficiente para los niños, en tanto cubre el 40-60% de las necesidades diarias de los adultos. El contenido de potasio puede aportar entre el 18% y el 22% de las necesidades de lactantes y adultos, mientras que el contenido de calcio puede aportar el 10% de las necesidades. Sin embargo, el contenido mineral de las semillas de quinua es más alto que el de cereales como la avena (excepto el fósforo) o la cebada, especialmente el de potasio, magnesio y calcio (22).

Tabla 22. Composición mineral semilla de quinua (QS) entera, semilla de quinua descascarada, harina de quinua, avena, cebada (mg / 100 g)

	QS entero ^a	QS descascarado ^a	Harina de quinua ^{b, c}	Avena ^d	Cebada ^d
Calcio	86,3	55,1	70–86	58	29
Fosforo	411	404,9	22–462	734	221
Potasio	732	656	714–855	566	280
Magnesio	502	467,9	161–232	235	79
Hierro	15	14,2	2.6–6.3	5.4	2.5
Manganeso	Nr	Nr	3,5	5.6	1.3
Cobre	Nr	Nr	0,7–7,6	0.4	0.4
Zinc	4	4	3,2–3,8	3.11	2.1
Sodio	Nr	Nr	2,7–93	4	9

nr: no informado. a, *Konishi y col. (2004)*. b, *Ranhotra y col. (1993)*. c, *Oshodi y col. (1999)*. d, *USDA (2005)*.

La abrasión de las semillas de quinua (para la eliminación de saponinas) causa una disminución en el contenido de calcio (Konishi et al., 2004). La distribución de minerales en las semillas de quinua reveló que el fósforo y el magnesio estaban localizados en el tejido embrionario, mientras que el calcio y el potasio estaban presentes en el pericarpio (22).

La harina de quinoa aporta cantidades significativas de Zn si se tienen en cuenta las “raciones dietéticas recomendadas” para el hombre y para la mujer, que fueron establecidas en 11 y 8 mg/día respectivamente. Lo mismo ocurre con el Fe, ya que su valor en 100 g de producto es significativo, aun comparándolo con el contenido promedio que aportan alimentos fuentes del mismo (Bonamino et al., 2009).

La cantidad de Mg hallada es baja en relación a las “Ingesta Dietética de Referencia” para el hombre y para la mujer, las cuales son 420 y 320 mg/día respectivamente (Bonamino et al., 2009).

Esta harina es una buena fuente de Mn ya que 100 g de la misma cubren las raciones dietéticas recomendadas para ambos sexos (mujer 1,8 mg/día y hombre 2,3 mg/día). Las cantidades detectadas de calcio son bajas en relación con otros alimentos tanto de origen animal como vegetal (Bonamino et al., 2009).

Tabla 23. Resultados de análisis de minerales para quinua y alforfón, años 2018-2019.

Elemento	Quinoa Reg 2018	Quinoa Reg 2019	Quinoa Roja 2018	Quinoa Roja 2019	Alforfón 2018	Alforfón 2019
Li	0,195 ± 0,002	0,198 ± 0,002	ND	0,197 ± 0,002	0,144 ± 0,020	0,175 ± 0,002
B	14,6 ± 0,6	23,7 ± 0,8	22,1 ± 1,6	18,6 ± 1,3	13 ± 2	8,2 ± 1,6
Na	54 ± 4	55 ± 4	60 ± 4	63 ± 6	43 ± 2	47 ± 2
Mg	2525 ± 185	2572 ± 33	3210 ± 248	2675 ± 205	2922 ± 306	1861 ± 204
Al	49 ± 2	46 ± 7	80 ± 6	50 ± 7	29 ± 3	122 ± 8
K	6511 ± 77	6594 ± 70	7923 ± 244	7995 ± 691	6178 ± 569	4506 ± 395
Ca	673 ± 52	666 ± 58	1132 ± 149	749 ± 93	337 ± 46	280 ± 34
Cr	0,391 ± 0,004	0,395 ± 0,003	0,33 ± 0,12	0,34 ± 0,19	0,69 ± 0,12	6,3 ± 1,2
Mn	23 ± 4	27 ± 3	40,6 ± 1,3	41 ± 3	15,5 ± 1,3	11,3 ± 1,6
Fe	85 ± 7	91 ± 2	131 ± 14	120 ± 11	60 ± 5	102 ± 10
Ni	0,78 ± 0,20	1,28 ± 0,11	0,93 ± 0,19	0,983 ± 0,017	1,43 ± 0,10	1,96 ± 0,02
Cu	7,2 ± 1,3	9,3 ± 1,1	8,1 ± 1,2	9,2 ± 0,6	10,0 ± 0,9	9,7 ± 1,6
Zn	33 ± 3	45 ± 3	48 ± 4	52 ± 5	35,5 ± 0,8	25,5 ± 2,4
Sr	3,6 ± 0,7	2,8 ± 0,5	7,4 ± 0,2	4,8 ± 0,8	3,5 ± 0,3	0,975 ± 0,018
Ba	2,0 ± 0,3	0,790 ± 0,009	0,30 ± 0,14	1,50 ± 0,04	4,5 ± 0,2	4,2 ± 0,3
Pb	0,195 ± 0,002	0,393 ± 0,007	0,294 ± 0,016	0,301 ± 0,012	0,55 ± 0,04	0,391 ± 0,004

El contenido de vitaminas (Tabla 24) también es interesante, porque las semillas de quinua tienen altos niveles de vitamina B6 y folato total, cuyas cantidades en 100 g pueden cubrir los requerimientos de niños y adultos. El contenido de riboflavina en 100 g aporta el 80% de las necesidades diarias de los niños y el 40% de las de los adultos (National Academy of Sciences, 2004). El contenido de niacina no cubre las necesidades diarias, pero es beneficioso en la dieta, en tanto los valores de tiamina en la quinua son más bajos que los de la avena o la cebada (Ranhotra et al., 1993, USDA, 2005).

Tabla 24. Composición vitamínica harina de quinua, avena, cebada (mg / 100 g)

	Harina de quinua ^{a, b}	Avena ^b	Cebada ^b
Tiamina	0,29-0,36	0,763	0,191
Riboflavina	0,30-0,32	0,139	0,114
Niacina	1,24-1,52	0,961	4.604
B6	0,487 ^b	0,119	0,260
Folato total	0,184 ^b	0,056	0.023

a, Ranhotra y col. (1993). b, USDA (2005).

IX. Propiedades funcionales.

Las propiedades funcionales de los biopolímeros alimentarios son importantes en la formulación y fabricación de productos alimenticios, porque sus propiedades tecnológicas dependen del uso de biopolímeros. Estas propiedades están relacionadas con la interacción con el agua, como la capacidad de retención de agua, capacidad de absorción de agua, solubilidad y viscosidad. Otro grupo de propiedades funcionales está relacionado con la interacción del polímero como la gelificación y, finalmente, las propiedades interfaciales como la formación de espuma y la emulsión. Los polímeros naturales como la proteína o el almidón tienen estructuras diversas y heterogéneas que condicionan su uso en la industria alimentaria. Las propiedades funcionales de las macromoléculas alimentarias dependen de muchos factores, como los grupos de exposición, el área hidrófoba, la actividad del agua, la fuerza iónica, el pH, la temperatura, el tamaño, la densidad de carga, la relación hidrófila / hidrófoba y los cambios en el medio ambiente.

Algunas propiedades funcionales destacadas de la harina de quinua y de cada componente de las semillas de quinua se describen a continuación y se muestran sinópticamente en la Tabla 24.

Tabla 25. Propiedades funcionales de la quinua.

Harina	Solubilidad ^{a, b, c} , capacidad de retención de agua ^{b, c, d} , capacidad de retención de aceite, capacidad de emulsión y espumación ^{b, c, d} , gelificación ^{b, c, d}
Concentrado de proteína y aislado de proteína	Solubilidad ^{e, f} , capacidad de retención de agua ^{e, f} , capacidad de absorción de agua ^f , capacidad emulsionante y espumante ^e
Almidón	Poder de absorción de agua ^g , solubilidad ^{h, i} , viscosidad ^{h, i} , estabilidad de congelación-descongelación ^{h, i} , capacidad de retención de agua ⁱ , viscógrafo Brabender ^j

a, *et al.* (1993). b, Oshodi *y col.* (1999). c, Ogungbenle (2003). d, Ogungbenle *y col.* (2009). e, Aluko y Monu (2003). f, Abugoch *y col.* (2008). g, Tang *y col.* (2002). h, Ahamed *y col.* (1996). i, Lindeboom (2005). j, Praznik *y col.* (1999).

A. Propiedades funcionales de la harina de quinua.

Algunos autores han descrito algunas propiedades funcionales de la harina de quinua, principalmente de la solubilidad, capacidad de retención de agua, gelificación y capacidad espumante y emulsionante (Ruales *et al.*, 1993, Oshodi *et al.*, 1999).

La *solubilidad* está relacionada con el equilibrio hidrofílico-hidrofóbico de las proteínas y la termodinámica de su interacción con el solvente. La solubilidad de las proteínas depende del pH. Ruales *et al.* (1993) estudió la *solubilidad* proteica de la harina de quinua en relación con el calor (cocción y esterilización en autoclave) y encontraron que la solubilidad es mayor en muestras cocidas con valores de solubilidad de 5,4 a 15,6%. Otro estudio muestra la solubilidad relacionada con el pH y encontraron valores de solubilidad de aproximadamente 15-52%, correspondientes a la solubilidad mínima a pH 6 y máxima a pH 10 (Ogungbenle, 2003, Oshodi *et al.*, 1999). Los valores de solubilidad de la harina de quinua en la región de pH ácido implican que la proteína puede ser útil en la formulación de bebidas, sopas y salsas deshidratadas y alimentos poco ácidos.

Otra propiedad relacionada con la hidratación es la capacidad de retención de agua, que se expresa como aumento de peso y se reporta un valor de 147%. La capacidad de retención de agua disminuyó de 147% a 79,5% en presencia de sales (concentración de sal entre 0,5% y 10%) (Ogungbenle *et al.*, 2003 y 2009). La propiedad de *gelificación* fue determinada por la concentración de harina más baja requerida para la gelificación (Alobo, 2003). La concentración de gelificación más baja de quinua fue del 16% (p/v) en agua destilada (Ogungbenle, 2003, Oshodi *et al.*, 1999). La adición de sales disminuyó la concentración de gelificación más baja de 10 a 14% (Ogungbenle *et al.*, 2009). La harina de quinua puede no ser un buen agente formador de gel. Sin embargo, se observó que la adición de diferentes sales a baja concentración (0.5%) mejoró la propiedad de formación de gel de la quinua, y este efecto fue mejor con KCl (Ogungbenle *et al.*, 2009). Las otras propiedades funcionales medidas en la harina de quinua son las relacionadas con la tensión superficial, como la *capacidad espumante y emulsionante*. La capacidad espumante y la estabilidad de la harina fueron bajas, con valores de aumento de volumen entre el 9% y el 4% de estabilidad (Ogungbenle, 2003). El efecto de las sales sobre la capacidad de formación de espuma fue estudiado por Ogungbenle *et al.* (2009), quienes encontraron un aumento en la capacidad espumante y la estabilidad con la adición de sal, especialmente de Na₂SO₄, KCl, NaCl y CH₃COONa a altas concentraciones (10%). La quinua tiene poca capacidad de formación de espuma y estabilidad, y la adición de sal puede mejorar esta propiedad, pero concentraciones altas alrededor del 10% no son útiles para el consumo humano. La *capacidad emulsionante y la estabilidad* fueron medidas por Ogungbenle, 2003, Oshodi *et al.*, 1999, Ogungbenle *et al.*, 2009 quienes encontraron una capacidad emulsionante del 104% con una estabilidad del 45% (según los métodos descritos por Alobo, 2003), y también una dependencia de la sal. Los mismos autores describieron el 46%

como *capacidad de absorción de aceite* de la harina de quinua, propiedad que disminuyó con la adición de sal (Ogungbenle *et al.*, 2009). La absorción de agua y aceite es buena, lo que mejora el potencial de las semillas de quinua en alimentos y formulaciones para humanos como bebidas, salsas, postres y salchichas. Park y Morita (2005) estudió la posibilidad de utilizar harina de quinua germinada como ingrediente bioactivo para aplicaciones en el procesamiento de alimentos como el pan. Se estudiaron las propiedades físicas y la calidad de horneado de la masa de harina de trigo con un 10% de harinas de quinua sin germinar (control) y germinadas en 24, 48 y 72 horas. Obtuvieron pan de buena calidad nutricional, logrando un aumento de la cantidad de aminoácidos libres y un gran volumen de hogaza con la harina de quinua germinada en 24 horas. Estos resultados son útiles para la práctica panificación, y la harina de quinua germinada se puede aplicar como un bio-ingrediente alimentario útil.

B. Propiedades funcionales de la proteína de quinua.

El uso de la hidrólisis enzimática para mejorar algunas propiedades funcionales de las semillas de quinua fueron estudiadas por Aluko y Monu (2003), quienes descubrieron que *la solubilidad en proteínas* del hidrolizado era superior al 80%, un valor superior al del concentrado de proteínas. El concentrado de proteína (obtenido por un método alcalino) tuvo una solubilidad mínima a pH 4-6 ($\pm 5\%$) y una solubilidad máxima a pH alcalino (70%); Aluko y Monu (2003) también midieron *la expansión y estabilidad de la espuma* (expresada como %). El concentrado de proteína mostró la menor expansión de la espuma (<20%), pero el hidrolizado de proteína presentó valores superiores al 160%. La estabilidad de la espuma fue mejor con el concentrado de proteína.

El *índice de actividad emulsionante y la estabilidad* también fueron medidos por estos autores quienes encontraron alta estabilidad para el hidrolizado, pero un índice de actividad pequeño. Las proteínas hidrolizadas no son tan adecuadas para las emulsiones alimentarias como el concentrado de proteínas.

En tanto, Abugoch y *col.* (2008) obtuvieron dos aislados de proteína de quinua (tratados a pH 9 y 11) y estudiaron la solubilidad y la influencia del pH. La mínima *solubilidad de proteína* se encontró en el rango de pH 3-4. Para el aislado (pH 9) alrededor del 77% a un pH superior a 5, el otro aislado (pH 11) presentó un 30% como solubilidad máxima. La capacidad de retención de agua informado fue similar para ambos aislamientos (alrededor de 3,5 a 5 ml de agua / g de proteína). Finalmente, la capacidad de absorción de agua fue mayor para el aislado tratado a pH 11 (3.5 mL de agua / g de aislado). Ambos aislados pueden utilizarse como una buena fuente de nutrición para bebés y niños; el aislado de proteína (pH 9) se puede usar como ingrediente en bebidas nutritivas, y el otro aislado (pH 11) se puede usar como ingrediente en salsas, salchichas y sopas.

C. Propiedades funcionales del almidón de quinua.

El almidón de quinua tiene un tamaño de gránulo pequeño ($\sim 1,5 \mu\text{m}$) y un bajo contenido de amilosa ($\sim 10\%$). Se estudió mucho la estructura molecular de los componentes del almidón de quinua (Li y Zhu, 2018, Watanabe *et al.*, 2007). La quinua amilosa tiene más ramas y una longitud de cadena promedio más corta en comparación con otros almidones. La amilopectina de quinua tiene una gran cantidad de cadenas cortas, especialmente las cadenas con un grado de polimerización de 6 a 8 unidades (Li & Zhu, 2018).

Ahamed *et al.*, 1996, Lindeboom, 2005 encontraron una menor solubilidad y viscosidad para el almidón de quinua, y una estabilidad de congelación-descongelación inusual. Lindeboom (2005) reportó capacidad de retención de agua entre 49,5% y 93%, valores inferiores a los del almidón de maíz (117%). Praznik y *col.* (1999) determinó la dependencia de la viscosidad con respecto a la temperatura para suspensiones de almidón de quinua al 5% (p / p) en el rango de 55 a 95 °C, y los glucanos de quinua se desintegran a 55 °C. Estas características estructurales contribuyen a varias propiedades fisicoquímicas interesantes del almidón de quinua, como bajas temperaturas de gelatinización, retrogradación lenta, alto poder de hinchamiento y

alta susceptibilidad enzimática (Li & Zhu, 2018). El almidón de quinua se considera una nueva fuente de almidón con potencial en diversas aplicaciones alimentarias y no alimentarias. Los efectos de los diferentes métodos de modificación aplicados en el tratamiento del almidón nativo de quinua son diversos y tienen implicaciones para el procesamiento, la biodisponibilidad, la salud humana y la nutrición. Las modificaciones químicas del almidón se utilizan mucho para obtener propiedades novedosas. La introducción de nuevos grupos funcionales podría cambiar las propiedades fisicoquímicas del almidón, como modificar notablemente los comportamientos de gelatinización, retrogradación y pegado, según se ha explicado antes.

X. Usos presentes y futuros de las semillas de quinua.

La quinua está bien adaptada a condiciones climáticas extremas y actualmente es producida por Bolivia, Perú, Ecuador, Chile, Argentina y Colombia. Se exporta como quinua seca y libre de saponinas, siendo Europa y Estados Unidos los principales consumidores. Los usos futuros pueden ser muy variados, como productos texturados y fermentados. Hay muchas formas en las que se puede consumir: cocido, harina, extruido. Se ha introducido en Europa un sustituto de la carne de quinua (Tellers, 2008). Hay varios desarrollos con harina de quinua a menor escala, como pan, galletas, muffins, pastas, snacks, bebidas, copos, cereales para el desayuno, alimentos para bebés, cerveza, suplementos dietéticos y extruidos (Ahamed et al., 1997, Bhargava et al., 2006, Caperuto et al., 2000, Chauhan et al., 1992a, Chauhan et al., 1992b, Dogan y Karwe, 2003, Linnemann y Dijkstra, 2002, Morita et al., 2001, Fundación Chile, 2017). Coulter y Lorenz (1991) obtuvieron mezclas extruidas de sémola de maíz y quinua que tenían una alta calidad y solubilidad de proteínas y una evaluación sensorial aceptable. Caperuto y col. (2000) desarrolló espaguetis de quinua sin gluten. El producto fue aceptado sensorialmente por los panelistas.

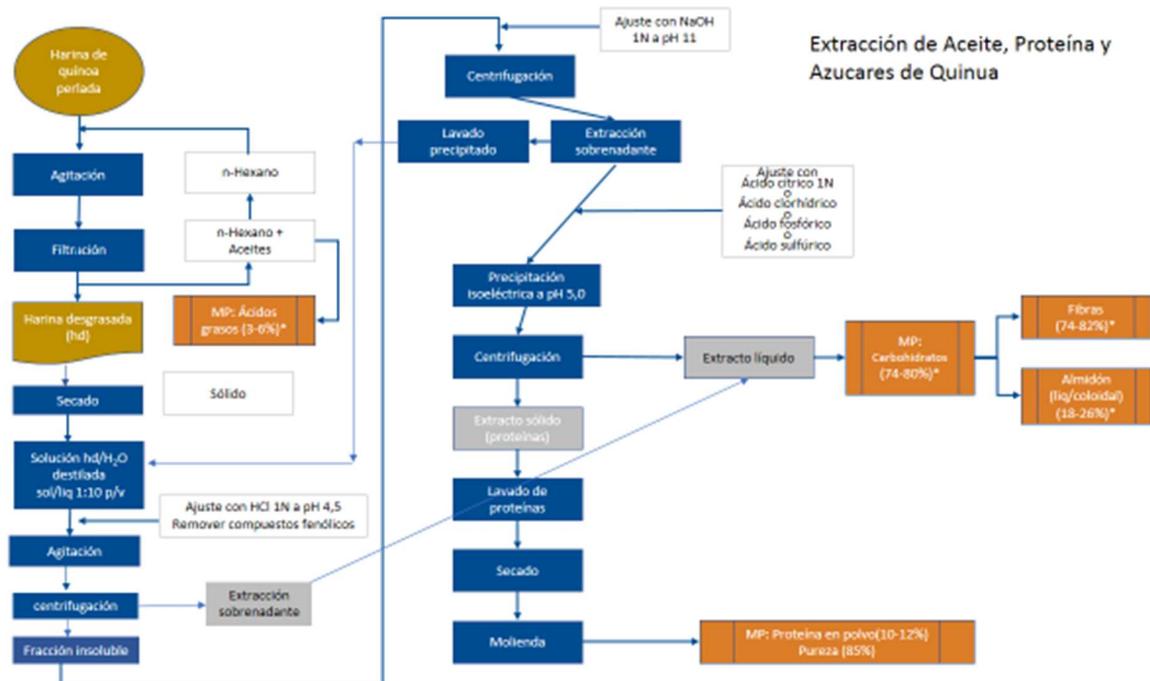
La harina de quinua no tiene buenas propiedades para hornear como las proteínas de gluten de trigo. Las proteínas del trigo pueden formar una red viscoelástica cuando la harina se mezcla con agua para formar una masa, y estas propiedades viscoelásticas permiten el uso del trigo para producir pan y otros alimentos procesados (Shewry *et al.*, 2002). El pan de quinua se ha elaborado con un 10% de harina de trigo (Chauhan et al., 1992a, Chauhan et al., 1992b). Sin embargo, la enzima transglutaminasa (TGasa) es prometedora para desarrollar una estructura proteica, como informó Kovács (2003). El uso de la enzima redujo los polipéptidos de las fracciones de bajo peso molecular y las fracciones de proteína soluble al producir pasta. Ha habido informes positivos sobre TGasa que indujo la reticulación y polimerización de proteínas alimentarias, como proteínas de la leche (Han y Damodaran, 1996), proteínas de soja (Sakamoto *et al.*, 1994) y proteínas de pescado (Norziah *et al.*, 2008), para mejorar las propiedades fisicoquímicas. Hay algunos productos sin gluten sin buenas propiedades de horneado para los grupos celíacos, y la quinua brinda la oportunidad de desarrollar productos a base de cereales sin gluten (Gallagher *et al.*, 2004). Dogan y Karwe (2003) demostraron que la quinua se puede utilizar para fabricar productos alimenticios nuevos, saludables, extruidos, tipo snack. Obtuvieron un buen producto con máxima expansión, mínima densidad, alto grado de gelatinización y bajo índice de solubilidad en agua.

En la medida que fuimos avanzando en este trabajo, fuimos dando forma a un modelo eficiente de extracción de aceite o proteínas o almidón o fibra. Un trabajo que concatenado resulta en un proceso completo que permite extraer todos estos componentes de la quinua en un solo proceso productivo, de manera no destructiva de la extracción del agregado macrocomponente, que son los principales responsables de las propiedades funcionales de interés de la quinua.

El siguiente diagrama de flujo muestra un protocolo completo y simple, de bajo costo y eficiente para la extracción de aceite, proteínas, almidones y fibra dietética (figura 6).

(RE 33, 49, 50 52. Extracción de proteínas, azúcares, almidón y lípidos de la quínoa)

Figura 7. Diagrama de flujo para la extracción de integral de ácidos grasos, proteínas, almidones y fibra dietética de semillas de quínoa.



Al igual que muchos estudios que se centran en la diversidad genética de la quínoa, encontramos que el genotipo juega un papel importante en el valor nutricional del grano, y eso incluso cuando ambos se cultivan en el mismo ambiente. En consecuencia, elegir la variedad correcta y cultivarla en el entorno adecuado y con el programa de nutrición del suelo óptimo es tan importante como el procesamiento posterior a la cosecha. Por lo tanto, se deben realizar más estudios que exploren el impacto de esas condiciones en cada fracción de los nutrientes del grano.

La quínoa ha demostrado un alto valor nutricional y solo recientemente se está utilizando como un nuevo alimento funcional. Sin embargo, es muy importante aumentar y promover la producción de de semillas de quínoa, diversificar la producción y mejorar su consumo. Un aspecto importante a considerar para promover el consumo de quínoa es informar a los consumidores de las buenas propiedades de la quínoa y dejar que la incorporen en su dieta diaria como un alimento saludable, nutritivo, de buen sabor y versátil. Alternativamente, es necesario desarrollar nuevos productos funcionales que puedan estar disponibles en el mercado para el usuario común y escalarlos al nivel industrial.

La primera empresa que se atreva a innovar y llevar adelante el desarrollo de este concepto será la que liderará el desarrollo de nuevos conceptos en el mercado de la alimentación humana.

Referencias

- Abeywardena, M., McLeannan, P., and Charnock, J. (1991). Differential effects of dietary fish oil on myocardial prostaglandin 12 and thromboxane A2 production. *Am. J. Physiol.* 260, 379–385.
- Abugoch, L., Romero, N., Tapia, C., Silva, J., and Rivera, M. (2008). Study of some physicochemical and functional properties of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) protein isolates. *J. Agric. Food Chem.* 56, 4745–4750.
- Ahamed, T., Singhal, R., Kulkarni, P., and Pal, M. (1996). Physicochemical and functional properties of *Chenopodium quinoa* starch. *Carbohydr. Polym.* 31(1–2), 99–103.
- Ahamed, T., Singhal, R., Kulkarni, P., and Pal, M. (1997). Deep fat-fried snacks from blends of soya flour and corn, amaranth and chenopodium starches. *Food Chem.* 58(4), 313–317.
- Ahamed, T., Singhal, R., Kulkarni, P., and Pal, M. (1998). A lesser-known grain, *Chenopodium quinoa*: Review of the chemical composition of its edible parts. *Food Nutr. Bull.* 19, pp. 61–70. The United Nations University.
- Alobo, A. (2003). Proximate composition and selected functional properties of defatted papaya (*Carica papaya* L.) kernel flour. *Plant Foods Hum. Nutr.* 58, 1–7.
- Aluko, R. and Monu, L. (2003). Functional and Bioactive Properties of Quinoa Seed Protein Hydrolysates. *J. Food Sci.* 68(4), 1254–1258.
- Ando, H., Chen, Y., Tang, H., Shimizu, M., Watanabe, K., and Miysunaga, T. (2002). Food Components in Fractions of Quinoa Seed. *Food Sci. Technol. Res.* 8(1), 80–84.
- Atwell, W., Patrick, B., Johnson, L., and Glass, R. (1983). Characterization of quinoa starch. *Cereal Chem.* 60, 9–11.
- Barrett, M. (2006). Identification, sequencing, expression and evolutionary relationships of the 11s seed storage protein gene in *Chenopodium quinoa* Willd. Thesis of Master of Science Department of Plant and Animal Sciences Brigham Young University.
- Bejosano B. P., Corke H. Protein Quality Evaluation of Amaranthus Wholemeal Flours and Protein Concentrates. *J Sci Food Agric*, pp. 100-106, 1998.
- Bello-Pérez L.A., Romero-Manilla R., Paredes-López O. Preparation and properties of physically modified banana starch prepared by alcoholicalkaline treatment, *Starch-Stärke* 52 (5) (2000) 154–159.
- Berger, A., Jones, P., and Abumweis, S. (2004). Plant sterols: Factors affecting their efficacy and safety as functional food ingredients. *Lipids Health Dis.* 3, 5.
- Berti, C., Riso, P., Monti, L., and Porrini, M. (2004). In vitro starch digestibility and in vivo glucose response of gluten-free foods and their gluten counterparts. *Eur. J. Nutr.* 43(4), 198–204.
- Bhargava, A., Shukla, S., and Ohri, D. (2003). Genetic variability and heritability of selected traits during different cuttings of vegetable *Chenopodium*. *Ind. J. Genet. Pl. Breed* 63, 359–360.
- Bhargava, A., Rana, T., Shukla, S., and Ohri, D. (2005). Seed protein electrophoresis of some cultivated and wild species of *Chenopodium*. *Biol. Plan.* 49(4), 505–511.
- Bhargava, A., Shukla, S., and Ohri, D. (2006). *Chenopodium quinoa*—An Indian perspective. *Ind. Crops Prod.* 23, 73–87.
- Brady, K., Hoa, Ch., Rosen, R., Sanga, S., and Karwe, M. (2007). Effects of processing on the nutraceutical profile of quinoa. *Food Chem.* 100(3), 1209–1216.
- Brinegar, C. and Goundan, S. (1993). Isolation and characterization of chenopodin, the 11S seed storage protein of quinoa (*Chenopodium quinoa*). *J. Agric. Food Chem.* 41, 182–185.
- Brinegar, C., Sine, B., and Nwokocha, L. (1996). High-cysteine 2S seed storage proteins from Quinoa (*Chenopodium quinoa*). *J. Agric. Food Chem.* 44(7), 1621–1623.
- Caperuto, L., Amaya-Farfan, J., and Camargo, C. (2000). Performance of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) flour in the manufacture of gluten-free spaghetti. *Food Agri.* 8, 95–101.
- Castillo, R. (1995). Plant genetic resources in the Andes: Impact, conservation, and management. *Crop Sci.* 35, 355–360.

Català-Clariana, S; Benavente, F; Giménez, E; Barbosa, J; Sanz, V. 2010. Identification of bioactive peptides in hypoallergenic infant milk formulas by capillary electrophoresis-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 683:119-125.

Chauhan, G., Eskin, N., and Tkachuk, R. (1992a). Nutrients and antinutrients in quinoa seed. *Cereal Chem.* 69(1), 85–88.

Chauhan, G., Zillman, R., and Eskin, N. (1992b). Dough mixing and breadmaking properties of quinoa–wheat flour blends. *Int. J. Food Sci. Technol.* 27(6), 701–705.

Chauhan, G., Eskin, N., and Mills, P. (1999). Effect of saponin extraction on the nutritional quality of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) proteins. *J. Food Sci. Technol.* 2, 123–126.

Cheftel, J. (1989). *Proteínas alimentarias: Bioquímica, propiedades funcionales, valor nutricional, modificaciones químicas*; Ed. Acribia, Zaragoza, pp. 49 -100

Cisneros Y., Miluska A. (2017). Purificación de péptidos bioactivos de quinua (*Chenopodium quinoa*) con capacidad antioxidante y antihipertensiva. Tesis Universidad Nacional Agraria La Molina, Facultad De Industrias Alimentarias, Lima Perú.

Clédat, D., Battu, S., Mokrini, R., and Cardo, P. (2004). Rice starch granule characterization by flow cytometry scattering techniques hyphenated with sedimentation field-flow fractionation. *J. Chromatogr. A* 1049(1–2), 131–138.

Comai, S., Bertazzo, A., Bailoni, L., Zancato, M., Costa, C., and Allegri, G. (2007). The content of proteic and nonproteic (free and protein-bound) tryptophan in quinoa and cereal flours. *Food Chem.* 100, 1350–1355.

Coulter, L. and Lorenz, K. (1990). Quinoa composition, nutritional value, food applications. *Lebensm.-Wiss Technol.* 23, 203–207.

Coulter, L. and Lorenz, K. (1991). Extruded corn grits-quinoa blends I. Proximate composition, nutritional properties and sensory evaluation. *J. Food Process Preserv.* 15(4), 231–242.

Dogan, H. and Karwe, M. (2003). Physicochemical properties of quinoa extrudates. *Food Sci. Techn. Int.* 9, 101–114.

Elsohaimy S. A, Refaay T. M, Zaytoun M. A. Physicochemical and functional properties of quinoa protein isolate. *Annals of Agricultural Science.* 2015: 1-9.

Erdmann, K; Cheung, B; Schröder, H. 2008. The possible roles of food-derived bioactive peptides in reducing the risk of cardiovascular disease. *Journal of Nutritional Biochemistry* 19:643-654.

Escudero, E. 2012. Estudios de pequeños péptidos (<1500 Da) con actividad antihipertensiva y antioxidante generados en el jamón curado. Tesis Ph.D. Valencia, España, Universidad Politécnica de Valencia. s.p

Fairbanks, D., Burgener, K., Robison, L., Andersen, W., and Ballon, E. (1989). Electrophoretic characterization of quinoa seed proteins. *Plant Breeding* 104(3), 190–195.

FAO (1973). Necesidades de energía y de proteínas. Informe de un Comité Especial Mixto

FAO/OMS de Expertos, serie Reuniones sobre nutrición, N 52, Roma, FAO.

FAO (1998). Carbohydrates in human nutrition. *Food and Nutrition Papers*, Rome, Chap. 1.

FAOSTAT (2008). <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID%567#ancor>.

Francis, G., Kerem, Z., Makkar, H., and Becker, K. (2002). The biological action of saponins in animal systems: A review. *British J. Nutr.* 88, 587–605.

Friedman, M. and Brandon, D. (2001). Nutritional and health benefits of soy proteins. *J. Agric. Food Chem.* 49, 1069–1086.

Fundación Chile, Gerencia de Alimentos y Acuicultura. Oportunidades y Desafíos de Innovación para una alimentación saludable desde lo natural. Volumen 6, 2017. <https://fch.cl/wp-content/uploads/2019/09/chile-saludable-2017.pdf>

Gallagher, E., Gormley, T., and Arendt, E. (2004). Review: Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. *Trends Food Sci. Technol.* 15(3–4), 143–152.

Gee, J., Wortley, G., Johnson, I., Price, K., Rutten, A., Houben, G., and Penninks, A. (1996). Effect of saponins and glycoalkaloids on the permeability and viability of mammalian intestinal cells and on the integrity of tissue preparations in vitro. *Toxic. In Vitro* 10, 117–128.

Ghanbarzadeh B., Almasi H., Entezami A.A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose, *Ind. Crops Prod.* 33 (1) (2011) 229–235.

Gonzalez, J., Roldan, A., Gallardo, T., and Prado, F. (1989). Quantitative determinations of chemical compounds with nutritional value from INCA crop: *Chenopodium quinoa*. *Plant Foods Hum. Nutr.* 39, 331–337.

González-Pérez S, Merck K. B, Vereijken J. M, Van Koningsveld G. A, Gruppen H, Voragen A. G. Isolation and Characterization of Undenatured Chlorogenic Acid Free Sunflower (*Helianthus annuus*) Proteins. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 2000: 1713-1719.

Gorinstein, S., Lojek, A., Ciz, M., Pawelzik, E., Delgado-Licon, E., Medina, O., Moreno, M., Salas, I., and Goshev, I. (2008). Comparison of composition and antioxidant capacity of some cereals and pseudocereals. *Int. J. Food Sci. Technol.* 43, 629–637.

Gross, R., Roch, F., Malaga, F., De Mirenda, A., Scoeneberger, H., and Trugo, L. C. (1989). Chemical composition and protein quality of some Andean food sources. *Food Chem.* 30, 25–34.

Güclü-Üstündag, O. and Mazza, G. (2007). Saponins: Properties, applications and processing. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 47, 231–258.

Han, X. and Damodaran, S. (1996). Thermodynamic compatibility of substrate proteins affects their cross-linking by transglutaminase. *J. Agric. Food Chem.* 44(5), 1211–1217.

Hedayati S., Shahidi F., Koocheki A., Farahnaky A., Majzoobi M. Physical properties of pregelatinized and granular cold water swelling maize starches at different pH values, *Int. J. Biol. Macromol.* 91 (2016) 730–735.

Herman, E. and Larkins, B. A. (1999). Protein storage bodies and vacuoles. *Plant Cell* 11, 601–613.

Inouchi, N., Nishi, K., Tanaka, S., Asai, M., Kawase, Y., Hata, Y., Konishi Yue, S., and Fuwa, H. (1999). Characterization of amaranth and quinoa starches. *J. Appl. Glycosci.* 46(3), 233–240.

Jacobsen, S. and Stolen, O. (1993). Quinoa – Morphology and phenology and prospects for its production as a new crop in Europe. *Eur. J. Agron.* 2, 19–29.

Jacobsen, S., Jorgensen, I., and Stolen, O. (1994). Cultivation of quinoa (*Chenopodium quinoa*) under temperate climatic conditions in Denmark. *J. Agric. Sci.* 122, 47–52.

Jacobsen, S., Quispe, H., and Mujica, A. (2000). Quinoa: An Alternative crop for saline soils in the Andes. *CIP Progr. Rep.* 1999–2000, 403–408.

Jahaniaval, F., Kakuda, Y., and Marcone, M. (2000). Fatty acid and triacylglycerol compositions of seed oils of five amaranthus accessions and their comparison to other oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77(8), 847–852.

Johnson CR., Thavarajah D., Thavarajah P. La influencia de los factores de la matriz alimentaria de ácido fítico y fenólico sobre el potencial de biodisponibilidad del hierro en 10 genotipos comerciales de lentejas (*Lens culinaris* L.) *Revista de composición y análisis de alimentos*, 31 (2013), págs. 82 - 86, 10.1016 / j.jfca.2013.04.003.

Karyotis, T., Iliadis, C., Noulas, C., and Mitsibonas, T. (2003). Preliminary research on seed production and nutrient content for certain quinoa varieties in a saline-sodic. *Soil J. Agron. Crop Sci.* 189, 402–408.

Keys, A. and Parlin, R. (1966). Serum-cholesterol response to changes in dietary lipids. *Am. J. Clin. Nutr.* 19, 175–181.

Kong, X., Bao, J., and Corke, H. (2009). Physical properties of *Amaranthus* starch. *Food Chem.* 113, 371–376.

Konishi, Y., Hirano, S., Tsuboi, H., and Wada, M. (2004). Distribution of minerals in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) seeds. *Biosci., Biotechnol., Biochem.* 68(1), 231–234.

Korhonen, H; Pihlanto, A. 2006. Bioactive peptides: Production and functionality. *International Dairy Journal* 16:945-960.

Kovács, E. (2003). Use of transglutaminase for developing pasta Structure in pseudo-cereals systems. 3rd International Symposium on Food Rheology and Structure ISFRS. pp. 545–546.

Koyro, H. and Eisa, S. (2007). Effect of salinity on composition, viability and germination of seeds of *Chenopodium quinoa* Willd. *Plant Soil* 302, 79–90.

Kozioł, M. (1992). Chemical composition and nutritional evaluation of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.), *J. Food Comp. Anal.* 5, 35–68.

Kozioł, M. (1993). Quinoa: A potential new oil crop. In “New crops” (J. Janick and J. E. Simon, Eds.), pp. 328–336. Wiley, New York.

Kuljanabhagavad, T., Thongphasuk, P., Chamulitrat, W., and Wink, M. (2008). Triterpene saponins from *Chenopodium quinoa* Willd. *Phytochemistry* 69, 1919–1926.

Kumar, V., Sinha, A. K., Makkar, H. P. S., Becker, K., Dietary roles of phytate and phytase in human nutrition: a review. *Food Chem.* 2010, 120, 945–959.

- Launois, A. (2008). <http://www.bakeryandsnacks.com/news/ng.asp?id%85136>; Ancient grains on the rise.
- Lawal, O., & Adebowale, K. (2004). Effect of acetylation and succinylation on solubility profile, water absorption capacity, oil absorption capacity and emulsifying properties of mucuna bean (*Mucuna pruriens*) protein concentrate. *Food/Nahrung*, 48(2), 129–136.
- L'Hocine L, Boye J. I, Arcand Y. Composition and Functional Properties of Soy Protein Isolates Prepared Using Alternative Defatting and Extraction Procedures. *Food Chemistry and Toxicology*. 2006: C137-C145.
- Li, G., & Zhu, F. (2018). Quinoa starch: Structure, properties, and applications. *Carbohydrate Polymers*, 181, 851–861.
- Lindeboom, N. (2005). Studies on the characterization, biosynthesis and isolation of starch and protein from quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.), University of Saskatchewan Degree of Doctor.
- Lindeboom, N., Chang, P., and Tyler, R. (2004). Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: A review. *Starch/Stärke* 56, 89–99.
- Linnemann, A. and Dijkstra, D. (2002). Toward sustainable production of protein-rich foods: Appraisal of eight crops for Western Europe. Part I. Analysis of the primary links of the production chain. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 42(4), 377–401.
- Lintschinger, J., Fuchs, N., Moser, H., Jäger, R., Hlebeina, T., Markolin, G., and Gössler, W. (1997). Uptake of various trace elements during germination of wheat, buckwheat and quinoa. *Plant Food Hum. Nutr. (Formerly Qualitas Plantarum)* 50, 223–237.
- Lopez de Romana, G., Graham, G., Rojas, M., and MacLean, W. (1981). Digestibilidad y calidad proteínica de la quinua: estudio comparativo, en niños, entre semilla y harina de quinua. *Arch. Latinoam. Nutr.* 31(3), 485–497.
- Lopez-Rubio, A., Flanagan, B., Gilbert, E., and Gidley, M. (2004). A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study. *Biopolymers* 89(9), 761–768.
- Lorenz, K. (2006). Quinoa (*Chenopodium quinoa*) starch – physico-chemical properties and functional characteristics. *Starch – Stärke* 42(3), 81–86.
- Lovejoy, J. (1999). Dietary fatty acids and insulin resistance. *Curr. Atheroscler. Rep.* 1, 215–220.
- Magallanes-López AM., Hernandez-Espinosa N., Velu G., Posadas-Romano G., Guadalupe G., Ordoñez-Villegas VM., Guzmán C. Variabilidad en el contenido de hierro, zinc y ácido fítico en una colección mundial de cultivares comerciales de trigo duro y el efecto de la reducción del riego en estas características. *Química de los alimentos*. 237 (2017), págs. 499 - 505, 10.1016 / j.foodchem.2017.05.110.
- Mahoney, A., Lopez, J., and Hendricks, D. (1975). Evaluation of the protein quality of quinoa. *J. Agric. Food Chem.* 23(2), 190–193.
- Marcone M. F, Kakuda Y. A comparative study of the functional properties of amaranth and soybean globulin isolates. *Nahrung*. 1999: 368-373.
- Martcorena, C., and Quezada, M. (1985). *Gayana Botánica* 42, 1-2, (Universitaria Ed.), pp. 28 and 146, Concepción.
- Masson and Mella, 1985. *Materias grasas de consume habitual y potencial en Chile*. (Ed. Universitaria), pp. 23. Santiago.
- Mastebroek, D., Limburg, H., Gilles, T., and Marvin, H. (2000). Occurrence of saponin in leaves and seeds of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *J. Sci. Food Agric.* 80, 152–156.
- Meyer, B., Heinstejn, P., Burnouf-Radosevich, M., Delfel, N., and McLaughlin, J. (1990). Bioactivity-directed isolation and characterization of quinoside a: One of the toxic/bitter principles of quinoa seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.). *J. Agric. Food Chem.* 1990(38), 205–208.
- Mine, Y ; Li-Chan, E ; Jiang, B. 2010. *Bioactive Proteins and Peptides as Functional Foods and Nutraceuticals*. Iowa, USA, Blackwell Publishing. s.p.
- Moreau, R., Whitaker, B., and Hick, K. (2002). Phytosterols, phytosterols, and their conjugates in foods: Structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. *Prog. Lipid Res.* 41(6), 457–500.
- Morita, N., Hirata, C., Park, S. H., and Mitsunaga, T. (2001). Quinoa flour as new foodstuff for improving dough and bread. *J. Appl. Glycosci.* 48, 263–270.
- Morrison, W., Scott, D., and Karkalas, J. (1986). Variation in the composition and physical properties of barley starches. *Starch/Stärke* 38, 374–379.
- Mujica, A., and Jacobsen, S. (2006). La quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.) y sus parientes silvestres. *Botánica Económica de los Andes Centrales*.
- Mundigler, N. (1998). Isolation and determination of starch from amaranth (*Amaranthus cruentus*) and quinoa (*Chenopodium quinoa*). *Starch/Stärke*, 50(2-3), 67–69.

- Murphy, P. (2000). Starch. In "Handbook of Hydrocolloids" (G.O Phillips and P. A. Williams, Eds.), Woodhead Publishing, Cambridge, Chap. 3.
- National Academy of Sciences (1975). Underexploited tropical plants with promising economic value. Ress, Washington, DC, p. 145.
- National Academy of Sciences (2004). Comprehensive DRI table for vitamins, minerals and macronutrients, organized by age and gender. Institute of Medicine. Food and Nutrition Board, Beltsville, MD.
- Nesaretnam, K. (2008). Multitargeted therapy of cancer by tocotrienols. *Cancer Lett.* 269(2), 388–395.
- Ng, S. and Anderson, A. (2005). Lipid oxidation in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) as determined through accelerated aging. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.* 4(4), 1010–1020.
- Ng, S., Anderson, A., Cokera, J., and Ondrusa, M. (2007). Characterization of lipid oxidation products in quinoa (*Chenopodium quinoa*). *Food Chem.* 101(1), 185–192.
- Norziah, M., Al-Hassan, A., Khairulnizam, A., Mordi, M., and Norita, M. (2008). Characterization of fish gelatin from surimi processing wastes: Thermal analysis and effect of transglutaminase on gel properties. *Food Hydrocolloids* In press, corrected proof, DOI:10.1016/j.foodhyd.2008.12.004.
- Ogungbenle, H. (2003). Nutritional evaluation and functional properties of quinoa (*Chenopodium quinoa*) flour. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 54, 153–158.
- Ogungbenle, H., Oshodi, A., and Oladimeji, M. (2009). The proximate and effect of salt applications on some functional properties of quinoa (*Chenopodium quinoa*) flour. *Pak. J. Nutr.* 8(1), 49–52.
- Osborne, T. En. *The Vegetable Proteins*. 2da. edicio´n ed. Longmans y Green, Nueva York., 1924.
- Oshodi, A., Ogungbenle, H., and Oladimeji, M. (1999). Chemical composition, nutritionally valuable minerals and functional properties of benniseed, pearl millet and quinoa flours. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 50, 325–331.
- Park, S. and Morita, N. (2005). Dough and breadmaking properties of wheat flour substituted by 10% with germinated quinoa flour. *Food Sci. Technol. Int.* 11, 471–476.
- Park, I., Ibañez, A., and Shoemaker, C. (2007). Rice starch molecular size and its relationship with amylose content. *Starch/Stärke* 59(2), 69–77.
- Pearce, K. N., & Kinsella, J. E. (1978). Emulsifying properties of proteins: Evaluation of a turbidimetric technique. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 26(3), 716–723.
- Prakash, D. and Pal, M. (1998). *Chenopodium*: Seed protein, fractionation and amino acid composition. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 49, 271–275.
- Praznik, W., Mundigler, N., Kogler, A., Pelzl, B., and Huber, A. (1999). Molecular background of technological properties of selected starches. *Starch/Stärke* 51, 197–211.
- Prego, I., Maldonado, S., & Otegui, M. (1998). Seed structure and localization of reserves in *Chenopodium quinoa*. *Annals of Botany*, 82(4), 481–488. <https://doi.org/10.1006/anbo.1998.0704>
- Przybylski, R., Chauhan, G., and Eskin, N. (1994). Characterization of quinoa (*Chenopodium quinoa*) lipid. *Food Chem.* 51(2), 187–192.
- Qian, J. and Kuhn, M. (1999). Characterization of *Amaranthus cruentus* and *Chenopodium quinoa* starch. *Starch/Stärke* 51(4), 116–120.
- Ranhotra, G., Gelroth, J., Glaser, B., Lorenz, K., and Johnson, D. (1993). Composition and protein nutritional quality of quinoa. *Cereal Chem.* 70(3), 303–305.
- Repo-Carrasco, R., Espinoza, C., and Jacobsen, S. (2003). Nutritional value and use of the Andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food Rev. Int.* 19, 179–189.
- Ruales, J. and Nair, B. M. (1993). Content of fat, vitamins and minerals in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) seeds. *Food Chem.* 48, 131–136.
- Ruales, J. and Nair, B. M. (1994a). Effect of processing on in vitro digestibility of protein and starch in quinoa seeds. *Int. J. Food Sci. Technol.* 29, 449–456.
- Ruales, J. and Nair, B. (1994b). Properties of starch and dietary fibre in raw and processed quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) seeds. *Plant Foods Hum. Nutr.* 45, 223–246.
- Ruales, J., Valencia, S., and Nair, B. (1993). Effect of processing on the physico-chemical characteristics of quinoa flour (*Chenopodium quinoa* W.). *Starch/Stärke*, 45, 13–19.

Rubino M. I, Amfield S. D, Nadon C. A, Bernatsky A. Phenolic protein interactions in relation to the gelation properties of canola protein. *Food Research International*.1990: 653-659.

Ryan, E., Galvin, K., O'Connor, T., Maguire, A., and O'Brien, N. (2007). Phytosterol, squalene, tocopherol content and fatty acid profile of selected seeds, grains, and legumes. *Plant Foods Hum. Nutr.* 62, 85–91.

Sakamoto, H., Kumazawa, Y., and Motoki, M. (1994). Strength of protein gels prepared with microbial transglutaminase as related to reaction conditions. *J. Food Sci.* 59(4), 866–871.

Sarmadi, B; Ismail, A. 2010. Antioxidative peptides from food proteins: A review. *Peptides* 31:1949-1956.

Seeman, P., Cheng, D., and Iles, G. (1973). Structure of membrane holes in osmotic and saponin hemolysis. *J. Cell Biol.* 56, 519–527.

Shewry, P., Napier, A., and Tatham, A. (1995). Seed storage proteins: Structures and biosynthesis. *Plant Cell* 7, 945–956.

Shewry, P., Halford, N., Belton, P., and Tatham, A. (2002). The structure and properties of gluten: An elastic protein from wheat grain. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 357, 133–142.

Simopoulos, A. (1991). Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. *Am. J. Clin. Nutr.* 54, 438–463.

Soares De Castro, R; Sato, H. 2015. Biologically active peptides: Processes for their generation, purification, identification, and applications as natural additives in the food and pharmaceutical industries. *Food Research International* 74:185-198.

Sparg, S., Light, M., and van Staden, J. (2004). Biological activities and distribution of plant saponins. *J. Ethnopharmacol.* 94(2–3), 219–243.

Stuardo, M. and San Martín, R. (2008). Antifungal properties of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) alkali treated previous termsaponinsnext term against *Botrytis cinerea*. *Ind. Crops Prod.* 27(3), 296–302.

Tagle, M. B., and Planella, M. T. (2002). La quinoa en la zona central de Chile. *Supervivencia de una tradición prehispana.* (Ed. Iku), Santiago, pp. 25–29.

Tang, H., Watanabe, K., and Mitsunaga, T. (2002). Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds. *Carbohydr. Polym.* 49(1), 13–22.

Tapia C., Iván L., Taco, Darwin R, Taco, T., Verónica J. Aislamiento de proteínas de quinua ecuatoriana (*Chenopodium quinoa* Willd) variedad INIAP Tunkahuan con remoción de compuestos fenólicos, para uso potencial en la nutrición y salud humanas. *Rev Fac Cien Med (Quito)*, 2016; 41 (1): 71-80.

Tari, T., Annapure, U., Singhal, R., and Kulkarni, P. (2003). Starch-based spherical aggregates: Screening of small granule sized starches for entrapment of a model flavouring compound, vanillin. *Carbohydr. Polym.* 53, 45–51.

Tellers (2008). <http://www.frost.com/prod/servlet/market-insight-top.pag?Src%RSS&docid%125516124>.

Thanopornpoonpong et al., 2008. Influence of various nitrogen applications on protein and amino acid profiles of amaranth and quinoa *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (23) (2008), pp. 11464-11470

Tukomane, T., and Varavinit, S. (2008). Classification of rice starch amylose content from rheological changes of starch paste after cold recrystallization. *Starch/Stärke*, 60, 292–297.

USDA U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service. (2005). USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 18. Nutrient Data Laboratory Home Page, <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp>.

Varriano-Marston, E. and DeFrancisco, A. (1984). Ultrastructure of quinoa fruit (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Food Microstruct.* 3, 165–173.

Vilche, C., Gely, M., and Santalla, E. (2003). Physical properties of quinoa seeds. *BioSys. Eng.* 86(1), 59–65.

Vioque, J; Sánchez V; Clemente, A; Pedroche, J; Yust, M; Millán, F. 2000. Péptidos bioactivos en proteínas de reserva. *Grasas y Aceites* 51(5):361-365.

Vucenik, I., Shamsuddin, A. M., Cancer inhibition by inositolhexaphosphate (IP6) and inositol: from laboratory to clinic. *J. Nutr.* 2003, 133, 3778S-3784S.

Wang, Y., Liu, W., and Sun, Z. (2003). Effects of granule size and shape on morphology and tensile properties of LDPE and starch blends. *J. Mater. Sci. Lett.* 22, 57–59.

Wang Z., Liu Q., Pana F., Yuan L., Yina X. Efectos de las tasas crecientes de fertilización con zinc sobre el ácido fítico y la relación molar ácido fítico / zinc en trigo bio-fortificado con zinc. *Campo de las cosechas de Investigación*, 184 (2015), pp. 58 - 64, 10.1016 / j.fcr.2015.09.007

- Watanabe, K., Peng, L., Tang, H., and Mitsunaga, T. (2007). Molecular structural characteristics of quinoa starch. *Food Sci. Technol. Res.* 13(1), 73–76.
- Wilson, H. (1981). Genetic variation among South America populations of tetraploid *Chenopodium* sect. *Chenopodium* subsect. *Cellulata* Syst. Bot. 6, 380–398.
- Wilson, H. (1988). Quinoa biosystematics. I: Domesticated populations. *Econ. Bot.* 42, 461–477.
- Winton, A. and Winton, K. (1932). The structure and composition of foods. In “Vol. 1 Cereals, Starch, Oil Seeds, Nuts, Oils, Forage Plants” (John Wiley and Sons, Ed.), pp. 322–325. John Wiley and Sons, London.
- Woldemichael, G. and Wink, M. (2001). Identification and biological activities of triterpenoid saponins from *Chenopodium quinoa*. *J. Agric. Food Chem.* 49, 2327–2332.
- Wood, S., Lawson, L., Fairbanks, D., Robinson, L., and Andersen, W. (1993). Seed lipid content and fatty acid composition of three quinoa cultivars. *J. Food Comp. Anal.* 6, 41–44.
- Wright, K., Pike, O., Fairbanks, D., and Huber, C. (2002). Composition of *atriplex hortensis*, sweet and bitter *Chenopodium quinoa* seeds. *J. Food Sci.* 67(4), 1380–1383.
- Wu G., Ashton J., Simic A., Fang Z., Johnson SK. La disponibilidad de minerales se modifica por el contenido de taninos y fitatos en los cereales de desayuno en copos de sorgo *Food Research International*, 103 (2018), págs. 509 - 514, 10.1016 / j.foodres.2017.09.050.
- Xu L, Diosady L. L. Removal of phenolic compounds in the production of high-quality canola protein isolates. *Food Research International*. 2002:23-30.
- Yan H., Zhengbiao G. Morphology of modified starches prepared by different methods, *Food Res. Int.* 43 (3) (2010) 767–772.
- Youa, S. and Izydorczyk, M. (2007). Comparison of the physicochemical properties of barley starches after partial α -amylolysis and acid/alcohol hydrolysis. *Carbohydr. Polym.* 69(3), 489–502.
- Youdim, K., Martin, A., and Joseph, J. (2000). Essential fatty acids and the brain: Possible health implications. *Int. J. Dev. Neurosci.* 18(4–5), 383–399.
- Zhu, N., Sheng, S., Li, D., Lavoie, E., Karwe, M., Rosen, R., and Chi-Tang Hi, C. (2001). Antioxidative flavonoid glycosides from quinoa seeds (*Chenopodium Quinoa* Willd.). *J. Food Lipids* 8, 37–44.
- Zhu, N., Sheng, S., Sang, S., Jhoo, S., Bai, S., Karwe, M., Rosen, R., and Ho, C. (2002). Triterpene saponins from debittered quinoa (*Chenopodium quinoa*) seeds. *J. Agric. Food Chem.* 50, 865–867.
- Zhu, N., Sheng, S., Li, D., Lavoie, E., Karwe, M., Rosen, R., and Chi-Tang Hi, C. (2001). Antioxidative flavonoid glycosides from quinoa seeds (*Chenopodium Quinoa* Willd.). *J. Food Lipids* 8, 37–44.

Extracción de D –Fagomina de Alforfón. (RE 32 49 51. Ingrediente y aditivo natural en base a D-Fagomina de alforfón)

Desarrollo de un aditivo natural de alforfón a escala de laboratorio.

Desarrollo de un aditivo natural de alforfón a escala semipiloto.

La D-Fagomina está presente en los alimentos comunes a base de trigo sarraceno en cantidades que oscilan entre 50-660 mg kg⁻¹ [14] y 185 mg kg⁻¹ [21] o mg / L, es estable durante la ebullición, horneado, fritura y fermentación, y se biosintetiza al brotar. La ingesta total estimada de D-fagomina resultante de una dieta que incluya dichos alimentos estaría entre 3 y 17 mg por día (media para ambos sexos). Una dieta rica en productos de trigo sarraceno proporcionaría una cantidad diaria de D-fagomina que podría explicar en parte las propiedades beneficiosas atribuidas tradicionalmente al consumo de trigo sarraceno.

D-Fagomina es un iminociclitol aislado por primera vez de semillas de trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum* Moench, Polygonaceae) [1] y luego encontrado en otras fuentes vegetales [2]. Los aminociclitoles, también conocidos como iminoazúcares, son análogos de carbohidratos en los que el oxígeno endocíclico ha sido reemplazado por nitrógeno y que tienen configuraciones espaciales de los grupos hidroxilo que coinciden con los de los azúcares (por ejemplo, glucosa, galactosa, fucosa y manosa) (fig.1). Como D-fagomina y otros iminoazúcares como la 1-desoxinojirimicina (DNJ) son inhibidores de la glucosidasa intestinal, tienen el potencial de reducir la concentración de glucosa en sangre posprandial.

Por lo tanto, pueden reducir el riesgo de desarrollar resistencia a la insulina y tener sobrepeso [3]. Además, los iminociclitoles naturales y químicamente modificados presentan otras actividades que pueden ayudar a prevenir enfermedades o tener aplicaciones terapéuticas [4, 5]. La D-fagomina ejerce una doble acción durante su tránsito a lo largo del tracto intestinal, retrasa efectivamente la descomposición de la sacarosa y el almidón, reduciendo así la concentración de glucosa en sangre sin afectar la insulinemia; y aglutina selectivamente *Enterobacteriaceae* fimbriada como *Escherichia coli* y *Salmonella enterica* y promueve la adhesión de bacterias probióticas a la mucosa intestinal [6].

Entre los compuestos polihidroxilados inhibidores de glicosiltransferasas y glicosidasas destacan los tipos de iminociclitoles pirrolidinas, piperidinas, indolizidinas, pirrolizidinas, nortropanos e iminociclitoles polihidroxilados de siete miembros, entre otros, siendo algunos de ellos potentes inhibidores de glicosidasas y glicosiltransferasas [5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14].

Algunos derivados como el miglitol y el miglustat son fármacos comercializados para el tratamiento de la diabetes tipo II [15].

Como un componente menor del trigo sarraceno, D-fagomine está presente en muchos alimentos tradicionales de todo el mundo, como fideos de soba japoneses, crêpes de Bretagne franceses, polenta italiana, blinis eslavos, farinetes de fajol españoles de Cataluña y una miriada de otros. La historia de su consumo humano junto con sus propiedades bioactivas hace de la D-fagomine, adecuado para convertirse en un suplemento dietético y / o componente funcional de alimentos.

Puesto que los iminoazúcares carecen de cromóforos, su detección y determinación en fuentes naturales y alimentos no se puede realizar utilizando técnicas espectrofotométricas. La *derivación* de los analitos puede producir especies que pueden analizarse mediante cromatografía líquida acoplada a un detector de fluorescencia (LC-FLD) [16, 17]. La derivación también se puede utilizar para obtener derivados volátiles que se pueden analizar por cromatografía de gases (GC-FID o GC-espectrometría de masas) [18, 19].

Sin embargo, la eficiencia de la derivatización y la estabilidad de los compuestos resultantes son factores cruciales que deben conocerse con precisión y controlarse cuidadosamente. Los imino-azúcares generalmente se analizan mediante purificación seguida de caracterización por espectrometría de masas

(MS) y / o resonancia magnética nuclear (RMN) [20, 21]. Se puede evitar la separación tediosa previa de los componentes si se encuentran fases estacionarias de LC eficientes que se pueden acoplar a MS.

Debido a su alta polaridad y naturaleza catiónica, los iminociclitos pueden separarse por cromatografía de interacción hidrofílica (HILIC) en resinas de amida e ionizarse por termoaspersión (TSI), electropulverización (ESI) o ionización química a presión atmosférica (APCI) [22, 23] antes de la detección de MS.

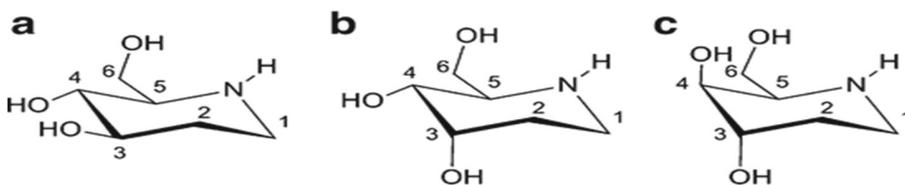


Fig. 1 Estructuras químicas de a D-fagomine, b 3-epi-fagomine y c 3,4-di-epi-fagomine

Utilizando diferentes combinaciones de cromatografía y espectrometría, se puede detectar y cuantificar el iminoazúcar D-fagomine en hojas de *Morus bombycis* (Moraceae) [24], corteza de raíz de morera (*Morus alba*), frutos y hojas (Moraceae) [21, 23, 25], Raíces de *Lycium chinense* (Solanaceae) [26], Raíces y hojas de *Xanthocercis zambesiaca* (Fabaceae) [20] y Hojas de *Baphia nitida* (Fabaceae) [27], así como el trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum*) [19, 28] donde es el único iminoazúcar que se ha encontrado. Las raíces de *X. zambesiaca* contienen la mayor cantidad de D-fagomine reportado hasta la fecha (1.3 g kg⁻¹). D-Fagomina también se ha detectado en semillas de *Castano-spermum australe* (Fabaceae) [29], Raíces de *Lonchocarpus latifolius* (Fabaceae) [30], Hojas de *Morus multicaulis* (Moraceae) [31] y corteza de raíz de *Morus atropurpurea* (Moraceae) [32]. Algunas de estas fuentes también contienen diastereómeros de D-fagomina, específicamente 3-epi-fagomine y 3,4-di-epi-fagomine (Fig. 1).

Un estudio mas completo de los iminoazucares es el que realiza Livia Gómez Cortés. Tesis Doctoral 2013, Universidad de Barcelona. Facultad de Farmacia, Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Programa de Doctorado en Biotecnología. Título de la Tesis: Iminociclitos como inhibidores de glicosidasas y su posible aplicación como coadyuvantes en el tratamiento de trastornos metabólicos e infecciones [33].

También resulta interesante observar la síntesis de un proceso quimioenzimático para la preparación de iminociclitos. Es una patente [34, 35] invención que describe un proceso quimioenzimático para la preparación de un iminociclitol correspondiente a la fórmula isomérica de sus análogos glucosa, galactosa, fucosa y manosa, donde: R1 y R2 son iguales o diferentes, y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en de: H, OH, hidroximetilo, metilo, etilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, isopropilo, isobutilo, 2-metilbutilo y bencilo; R3 se selecciona del grupo que consiste en: H, hidroximetilo, hidroxietilo, etilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, dodecilo, isobutilo, isopropilo, isopentilo, 2-metilbutilo, bencilo y feniletilo; n: 0 o 1; comprendiendo el proceso: (i) una adición de aldol catalizada por una enzima D-fructosa-6-fosfato aldolasa (FSA) y un aminoaldehído aceptor; y (ii) una aminación reductora intramolecular del aducto de adición obtenido en la etapa (i) con H₂, en presencia de un catalizador metálico [35].

La síntesis quimioenzimática de iminociclitos ya descrita utiliza aproximadamente 8 pasos del aldehído aceptor: dos de ellos son pasos enzimáticos, la adición aldólica de DHAP al aldehído y la hidrólisis del éster de fosfato; y 6 pasos químicos para la síntesis de DHAP y la formación de los iminociclitos correspondientes. Si la reacción se lleva a cabo con sistemas multienzimáticos, se requieren dos enzimas más: una para la formación del intermedio clave, DHAP, y otra para la regeneración del reactivo de fosforilación enzimática. Por tanto, se trata de estrategias con muchos pasos o muy sofisticadas y por tanto con una aplicabilidad industrial limitada [35].

Dicha invención se refiere a un proceso quimioenzimático para la preparación de iminociclitoles. Los productos sintetizados se pueden utilizar como suplementos dietéticos e ingredientes funcionales para la industria alimentaria, así como agentes terapéuticos (por ejemplo, en el tratamiento de la diabetes).

Como la actividad de D-fagomina y sus diastereómeros pueden no ser los mismos, es importante determinar la composición diastereomérica en fuentes naturales. D-Fagomina, 3-epi-fagomine y / o 3,4-di-epi-fagomina de *X. zambesiaca* y la morera se han aislado utilizando resinas aniónicas y catiónicas consecutivas [20, 21]. Ninguno de los procedimientos en la literatura proporciona una separación de D-fagomina y sus diastereómeros en una sola ejecución analítica y sin estereoisómeros de D-fagomine se han encontrado en trigo sarraceno hasta la fecha.

El objetivo de este trabajo es proporcionar un método de extracción, sensible y selectivo para el análisis de D-fagomina en alforfón. El método así desarrollado se aplica con éxito al análisis cuantitativo de D-fagomina en trigo sarraceno. Para este objetivo se trabajó con una publicación del año 2012 que presenta una metodología de extracción de D-Fagomina utilizando resinas de intercambio iónico aniónico y catiónico y la posterior purificación del iminoazúcar con una resina CM Sepharose Fast Flow.

Paper original:

Determination of D-fagomine in buckwheat and mulberry by cation exchange HPLC/ESI-Q-MS

Susana Amézqueta & Esther Galán & Elisabet Fuguet & Montserrat Carrascal & Joaquín Abián & Josep Lluís Torres. *Anal Bioanal Chem* (2012) 402:1953–1960. DOI 10.1007/s00216-011-5639-2

(Electronic supplementary material The online version of this article contains supplementary material, which is available to authorized users).

Suplemento dietético o Componente alimentario Funcional.

Metodología empleada:

Purificación y caracterización de 3,4-di-epi-fagomine de granos de trigo sarraceno.

420 gramos Trigo sarraceno molido

Desgrasar con 3 porciones de 1,5 litros c/u de hexano

Agitar 15 minutos y filtrar

Secar en estufa con tiro forzado a 50°C

Extracto sólido y seco, extraer con 8 litros de etanol-acuoso al 70%, agitar 45 minutos.

Filtrar y dividir en 2 partes.

Pasar el filtrado por columna de Resina de intercambio catiónico débil Lewatit CNP LF (Volumen mínimo de lecho 600 mL)

Lavar con agua destilada (1 volumen de lecho).

(Reunir el lavado para fibra dietética)*

Lavar la resina con amoníaco 0,04 mol/litro (1,5 volumen de lecho)

(Reunir el lavado para fibra dietética)*

Eluir los iminoazúcares con amoníaco 0,15 mol/litro (2 volumen de lecho)

Eliminar el amoníaco del eluato por evaporación (+/- 80°C).

Pasar el eluido por columna de Resina de intercambio aniónico fuerte Lewatit Mono Plus SR 7. (Volumen mínimo de lecho 400 mL). Reunir el lavado que contiene los iminoazúcares)

Lavar la resina con agua destilada (1 volumen de lecho).

Reunir el lavado que contiene el iminoazúcar D-Fagomina)

Repetir el procedimiento con los 4 litros restantes.

Los dos extractos que contienen D-Fagomina se liofilizan.

Disolver el sólido en 4 mL agua destilada
Ajustar a pH= 6,5 con ácido acético diluido para precipitar proteínas.
Filtrar con filtro de nylon 0,45 µm
El eluido pasar por columna de 220 mL de resina CM Sepharose Merck de flujo rápido.
Lavar y Eluir la resina con amoniaco 0,01 mol/litro (5 volúmenes de lecho).
Liofilizar para cristalizar **D-Fagomina purificada**.

En tanto se reunen el lavado para fibra dietética*
Azucares disueltos en etanol al 70%
Ajustar a pH= 6,5 con ácido acético diluido para precipitar proteínas.
Filtrar con filtro de nylon 0,45 µm
Filtrado resultante se almacena a 4 ° C durante 8 h.
Los polisacáridos precipitados con etanol se recuperan por centrifugación (8,500 rpm, 15 min, 4 ° C)
Secar a 35 °C el sólido en estufa de tiro forzado.
Moler y almacenar para análisis de fibra dietética.

Reactivos.

25 litros de Hexano
25 litros de Etanol para uso alimenticio.
Agua destilada y purificada
25 litros de Resina de intercambio catiónico débil Lewatit CNP LF
2,5 litros de amoniaco p.a.
25 litros de Resina de intercambio aniónico fuerte Lewatit Mono Plus SR 7
1 litro de ácido acético p.a.
5 kilos de Resina CM Sepharose Merck de flujo rápido

Materiales.

10 kilos de Trigo sarraceno molido.
Pesa de 2 kilos +/- 0,1 g
1 caja de Papel filtro Whatman N°1
3 matraz de Erlenmeyer 5 litros con tapa plástica
1 kitasato de 10 litros con 1 embudo cerámico para filtración
1 kitasato de 500 ml con 1 embudo cerámico para filtración
3 columnas de 1000 ml con llave y frita cerámica.
1 Probeta plástica de 1 litro
1 Probeta plástica de 5 litros
2 frascos de vidrio con tapa rosca de 5 litros
Imanes de agitación 2 de 5 cm y 2 de 10 cm
2 vasos de precipitados de 5 litros
2 Piscetas de 500 ml y 2 litros
2 cajas de filtros de nylon de 0,45 µm

Equipos.

Agitador de vaivén
Bomba de vacío
Mangueras para sistema de filtración
Centrífuga
Estufa de secado

Plancha calefactora con agitación
Liofilizador
Freezer para -80°C
Rotavapor

Protocolo Piloto.

Los granos de trigo sarraceno molidos (420 g) se desgrasaron con hexano (3 x 1,5 litros) y el sólido restante (400 g) se agitó con etanol acuoso al 70% (8 litros) durante 45 min. Luego se filtró la mezcla y se cargó una parte alícuota del filtrado (4 litros) en una columna llena con resina IRC86SB (intercambio catiónico, volumen de lecho de 600 ml). Después de lavar con agua (volumen de 1 lecho) y amoníaco acuoso 0,04 M (1,5 volúmenes de lecho), la fracción de iminoazúcar se desorbió con amoníaco acuoso 0,15 M (2 volúmenes de lecho). El amoníaco se eliminó del eluato por evaporación y la solución se pasó a través de una columna llena con resina IRA458CL (intercambio aniónico, volumen de lecho de 400 ml). Después de lavar con agua (1 volumen de lecho) el eluato no retenido contenía los iminoazúcares. Este procedimiento de fraccionamiento se repitió con la otra parte alícuota (4 litros) de la mezcla de extracción de trigo sarraceno filtrada. Los dos eluidos del intercambio aniónico se agruparon y se liofilizaron. Este sólido se disolvió en agua (4 ml), se ajustó el pH a 6,5 con ácido acético y la solución se pasó a través de un 0,45- μm filtro de nylon y cargado en una columna llena de resina CM Sepharose Fast Flow (220 ml) ajustada a un sistema FPLC (Pharmacia Biotech, Uppsala, Suecia) previamente acondicionado con amoníaco acuoso 0,5 M (2 volúmenes de lecho) y agua (3 volúmenes de lecho) a 4 ml min⁻¹. La resina se lavó con agua (2 volúmenes de lecho) y los iminoazúcares se fraccionaron con amoníaco acuoso 0,01 M (5 volúmenes de lecho) a 3 ml min⁻¹. Se recogieron fracciones (110 x 7,5 ml cada una) y se analizaron por HPLC / ESI-Q-MS. D-Fagomina se detectó en fracciones 30-40, mientras que la supuesta 3,4-di-epi-fagomina se detectó en fracciones 90-110. Fracciones 90-110 se agruparon, se liofilizaron. Los espectros de RMN del diastereómero purificado se incluyen como Fig. 2

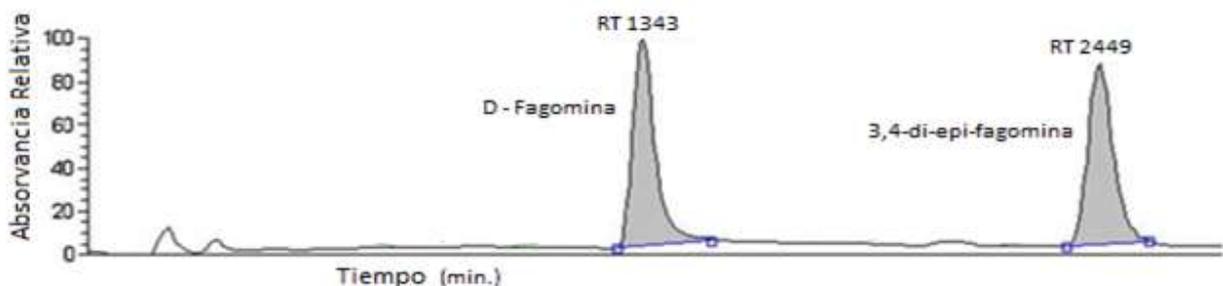


Figura 2.- Cromatograma HPLC/ESI-Q-MS de Fagomina y 3,4-di-epi-fagomina m/z 148.2 para harina de trigo sarraceno.

D-fagomina (m/z 148,2; tR 14 min, 60-74-83 mg kg⁻¹). Las cantidades de D-fagomina obtenidos por integración de los picos del cromatograma muestran un promedio de D-Fagomina ($\bar{x} = 72 \text{ mg kg}^{-1}$) que coinciden aproximadamente con los reportados por otros autores: 50-660 mg kg⁻¹ [14] y 185 mg kg⁻¹ [21] para D-fagomina.

En conclusión, la metodología propone un nuevo intercambio de cationes para extraer y purificar D-fagomina en harina integral de trigo sarraceno. Las nuevas condiciones permitirán la extracción, purificación y determinación precisa de este nuevo componente funcional en muestras de plantas y alimentos.

Por lo que este proceso es escalable y permite la extracción, purificación y cristalización de D-Fagomina con un rendimiento **“72 gramos de D-Fagomina por cada tonelada de harina integral de trigo sarraceno”**. La valoración económica del proceso será importante realizar para saber para evaluar la factibilidad técnica de desarrollar esta alternativa.

En la Figura 3 se puede observar un layout propuesto para una planta de extracción de D-Fagomina.

Los cristales de D-Fagomina obtenidos pueden ser encapsulados para uso farmacéutico, molidos y adicionados a un alimento o bien diluido y adicionado a una bebida para que cumpla el rol de aditivo o alimento funcional.

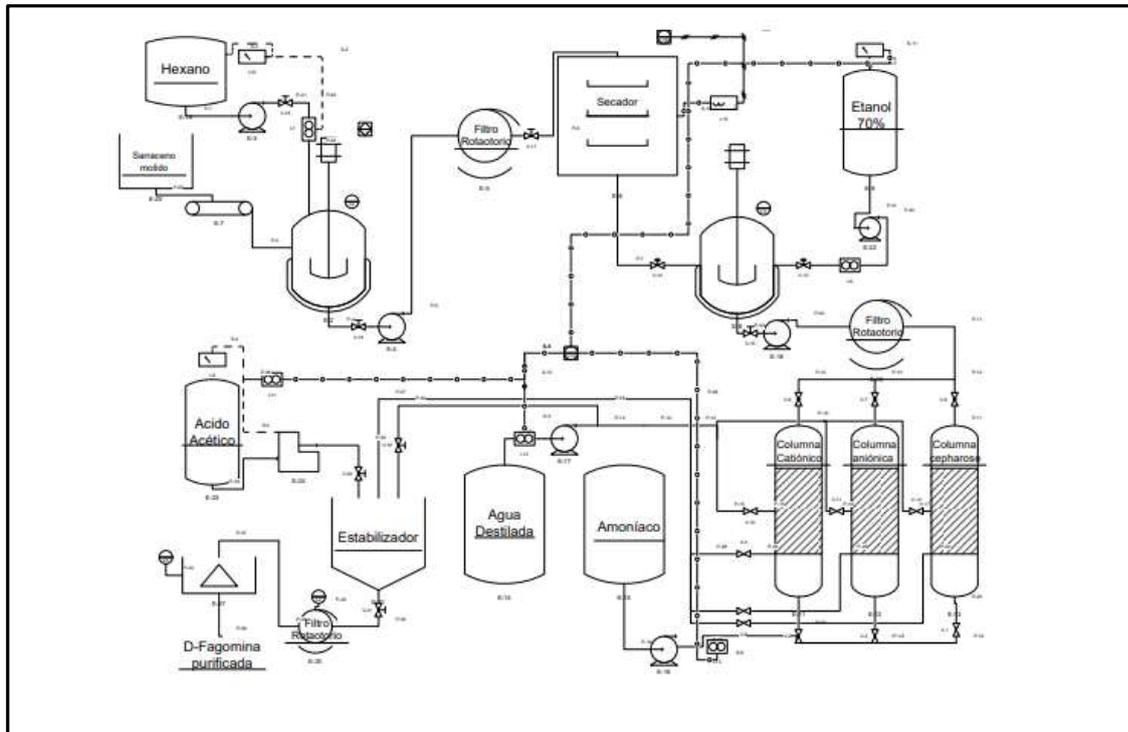


Figura 3. Layout planta piloto extracción de D-Fagomina

- 1.- Koyama M, Sakamura S (1974) Structure of a new piperidine derivative from buckwheat seeds (*Fagopyrum esculentum*). *Agric Biol Chem* 38(5):1111–1112
- 2.- Asano N, Nash RJ, Molyneux RJ, Fleet GWJ (2000) Sugar-mimic glycosidase inhibitors: natural occurrence, biological activity and prospects for therapeutic application. *Tetrahedron Asymmetry* 11 (8):1645–1680
- 3.- Asano N (2003) Naturally occurring iminosugars and related compounds: Structure, distribution, and biological activity. *Curr Top Med Chem* 3(5):471–484
- 4.- Winchester BG (2009) Iminosugars: from botanical curiosities to licensed drugs. *Tetrahedron Asymmetry* 20(6–8):645–651
- 5.- Asano N (2003) Glycosidase inhibitors: update and perspectives on practical use. *Glycobiology* 13(10):93R–104R

- 6.- Gómez L, Molinar-Toribio E, Calvo-Torras MA, Adelantado C, Juan ME, Planas JM, Cañas J, Lozano C, Pumarola S, Clapés P, Torres JL (2011) D-Fagomine lowers postprandial blood glucose and modulates bacterial adhesion. *Br J Nutr.* doi:10.1017/S0007114511005009
- 7.- Lillelund, Vinni H et al., Recent Developments of Transition-State Analogue Glycosidase Inhibitors of Non-Natural Product Origin, *Chem. Rev*, 2002, pp. 515-554, vol. 102, American Chemical Society.
- 8.- Compain, Philippe et al., Design, Synthesis and Biological Evaluation of Iminosugar-Based Glycosyltransferase Inhibitors, *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2003, pp. 541-560, vol. 3, Bentham Science Publishers Ltd.
- 9.- Mehta, Goverdhan et al., A Norbornyl Route to Some Novel Seven Membered Iminocyclitols, *Tetrahedron Letters*, 2002, pp. 331-334. vol. 43, Elsevier Science Ltd.
- 10.- Moris-Varas, Francisco et al., Enzymatic/Chemical Synthesis and Biological Evaluation of Seven-Membered Iminocyclitols, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, pp. 7647-7652, vol. 118, No.33, American Chemical Society.
- 11.- Fuentes, Jose et al., Efficient Synthesis of Seven-Membered Iminocyclitols from Glycosylenamines, *Tetrahedron Letters*, 1999, pp. 4063-4066, vol. 40, Elsevier Science Ltd.
- 12.- Li, Hongqing et al., The First Synthesis of Substituted Azepanes Mimicking Monosaccharides: A New Class of Potent Glycosidase Inhibitors, *Org. Biomol. Chem*, 2004, pp. 1492-1499, vol. 2. The Royal Society of Chemistry.
- 13.- Lin, Chang-Ching et al., Versatile Approach for the Synthesis of Novel Seven-Membered Iminocyclitols via Ring-Closing Metathesis Dihydroxylation Reaction, *Bioorg. Med. Chem*, 2004, pp. 3259 - 3267, vol. 12, C. Elsevier Ltd.
- 14.- Godin, Guillaume et al., Synthesis and Biological Evaluation of the First Example of an Eight-Membered Iminoalditol, *Tetrahedron Letters*, 2004, pp. 579-581, vol. 45, (C) Elsevier Ltd.
- 15.- Platt, F. M., Butters, T. D., *Drugs* 63 (2003)2435).
- 16.- Cole MD, Fellows LE, Romeo JT (1988) Separation of hydroxy and polyhydroxy derivatives of 2-carboxy and 2-hydroxymethyl piperidine and pyrrolidine by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr* 445:295-298
- 17.- Hirayama C, Konno K, Wasano N, Nakamura M (2007) Differential effects of sugar-mimic alkaloids in mulberry latex on sugar metabolism and disaccharidases of Eri and domesticated silkworms: enzymatic adaptation of *Bombyx mori* to mulberry defense. *Insect Biochem Mol Biol* 37(12):1348-1358
- 18.- Nash RJ, Goldstein WS, Evans SV, Fellows LE (1986) Gas chromatographic method for separation of nine polyhydroxy alkaloids. *J Chromatogr* 366:431-434
- 19.- Rodríguez-Sánchez S, Hernández-Hernández O, Ruiz-Matute AI, Sanz ML (2011) A derivatization procedure for the simultaneous analysis of iminosugars and other low molecular weight carbohydrates by GC-MS in mulberry (*Morus sp.*). *Food Chem* 126 (1):353-359
- 20.- Kato A, Asano N, Kizu H, Matsui K (1997) Fagomine isomers and glycosides from *Xanthocercis zambesiaca*. *J Nat Prod* 60:312-314
- 21.- Asano N, Yamashita T, Yasuda K, Ikeda K, Kizu H, Kameda Y, Kato A, Nash RJ, Lee HS, Ryu KS (2001) Polyhydroxylated alkaloids isolated from mulberry trees (*Morus alba* L.) and silk-worms (*Bombyx mori* L.). *J Agric Food Chem* 49(9):4208-4213
- 22.- Kimura T, Nakagawa K, Kubota H, Kojima Y, Goto Y, Yamagishi K, Oita S, Oikawa S, Miyazawa T (2007) Food-grade mulberry powder enriched with 1-deoxynojirimycin suppresses the elevation of postprandial blood glucose in humans. *J Agric Food Chem* 55 (14):5869-5874
- 23.- Nakagawa K, Ogawa K, Higuchi O, Kimura T, Miyazawa T, Hori M (2010) Determination of iminosugars in mulberry leaves and silkworms using hydrophilic interaction chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal Biochem* 404(2):217-222

- 24.- Asano N, Tomioka E, Kizu H, Matsui K (1994) Sugars with nitrogen in the ring isolated from the leaves of *Morus bombycis*. *Carbohydr Res* 253:235–245
- 25.- Asano N, Oseki K, Tomioka E, Kizu H, Matsui K (1994) N-Containing sugars from *Morus alba* and their glycosidase inhibitory activities. *Carbohydr Res* 259(2):243–255
- 26.- Asano N, Kato A, Miyauchi M, Kizu H, Tomimori T, Matsui K, Nash RJ, Molyneux RJ (1997) Specific α -galactosidase inhibitors, N-methylcalystegines, structure/activity relationships of calystegines from *Lyceum chinense*. *Eur J Biochem* 248(2):295–303
- 27.- Kato A, Kato N, Miyauchi S, Minoshima Y, Adachi I, Ikeda K, Asano N, Watson AA, Nash RJ (2008) Iminosugars from *Baphia nitida* Lodd. *Phytochemistry* 69:1261–1265
- 28.- Iqbal Z, Hiradate S, Noda A, Isojima S-I, Fujii Y (2002) Allelopathy of buckwheat: assessment of allelopathic potential of extract of aerial parts of buckwheat and identification of fagomine and other related alkaloids as allelochemicals. *Weed Biol Manag* 2(2):110–115
- 29.- Chen TM, George RC, Weir JL, Leapheart T (1990) Thermospray liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of castanospermine-related alkaloids in *Castanospermum australe*. *J Nat Prod* 53(2):359–365
- 30.- Magalhães AF, Santos CC, Magalhães EG, Nogueira MA (2002) Detection of polyhydroxyalkaloids in *Lonchocarpus* extracts by GC-MS of acetylated derivatives. *Phytochem Anal* 13(4):215–221
- 31.- Han WL, Liu L, Zhang XQ, Ye WC, Pan YL, Yao XS (2007) Chemical constituents from leaves of *Morus multicaulis*. *Zhong-guo Zhongyao Zazhi* 32:695–698
- 32.- Wu D, Zhang X, Huang X, He X, Wang G, Ye W (2010) Chemical constituents from root barks of *Morus atropurpurea*. *Zhongguo Zhongyao Zazhi* 35: 1978–1982
- 33.- L. Gómez, E. Molinar-Toribio, M.Á. Calvo-Torras, C. Adelantado, ME Juan, JM Planas, et al. D-Fagomine reduce la glucosa en sangre posprandial y modula la adhesión bacteriana. *British Journal of Nutrition*, 107 (2012), págs. 1739 – 1746
- 34.- CHEMOENZYMATIC PROCESS FOR THE PREPARATION OF IMINOCYCLITOLS. Patente US008288132B2 del Oct. 16, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/80/17/99/19e71d4a29367c/US8288132.pdf>
- 35.- Clapés, P., Joglar, J., Castillo, J. y Lozano, C. (2006). Proceso quimioenzimático para la preparación de iminociclitos. Consejo superior de investigaciones científicas, proceso quimioenzimático de bioglano para la preparación de iminociclitos WO2008025826, EP2007059062, US2010009417, JP2010501198, AU2007291195