



UNIVERSIDAD PERUANA
CAYETANO HEREDIA
FACULTAD DE CIENCIAS Y FILOSOFÍA

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE QUÍMICO FARMACÉUTICO

“Evaluación del perfil químico - nutricional y actividad antioxidante de tres ecotipos de Cañihua (*Chenopodium Pallidicaule* AELLEN) procedentes de Puno”

FLOR DE MARÍA HUAMANÍ HUAMÁN

LIMA - PERÚ

2018

ASESORA

Ph. D. Rosario Elena Rojas Durán

*A mis padres; por creer en mí y por su
apoyo incondicional desde siempre.
Todo esto se lo debo a ustedes.*

AGRADECIMIENTOS

A CIENCIACTIVA-CONCYTEC por el financiamiento otorgado para el desarrollo del presente trabajo de tesis, bajo el marco del convenio 134-2015-FONDECYT (Círculo de Investigación en Biodiversidad y Gastronomía).

A la licenciada en Química Rosario Portales, por su continuo apoyo, paciencia y orientación en la realización de los ensayos del presente trabajo.

A M. Sc. Candy Ruiz, por su guía constante, consejos y enseñanzas durante el desarrollo de los diversos ensayos de la presente investigación.

Al licenciado en Química Víctor Hugo Doroteo, por su siempre amable predisposición a resolver mis dudas.

A la Dra. Luz Carbajal, por su apoyo en la realización de las pruebas estadísticas.

A los miembros del jurado de tesis, por su tiempo y por los valiosos aportes otorgados para la culminación de este trabajo.

Y un especial agradecimiento a la Dra. Rosario Rojas, por su apoyo, constante orientación, sugerencias y valiosas enseñanzas durante el desarrollo de la investigación y redacción del presente trabajo.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Clasificación Botánica de <i>Chenopodium pallidicaule</i> Aellen.....	3
1.2 Aspectos generales de <i>Chenopodium pallidicaule</i> Aellen	3
1.3 Estudio botánico de <i>Chenopodium pallidicaule</i> Aellen	4
1.4 Hábito de crecimiento de <i>Chenopodium pallidicaule</i> Aellen.....	5
1.5 Variabilidad genética.....	5
1.6 Valor nutricional	6
1.7 Desnutrición crónica y anemia en la población infantil	6
II. OBJETIVOS	8
2.1 GENERAL	8
2.2 ESPECÍFICOS	8
III. MATERIALES Y MÉTODOS	9
3.1 Lugar de ejecución	9
3.2 Recolección e Identificación de las muestras.....	9
3.3 Tratamiento de la muestra	9
3.4 Equipos y Materiales.....	9
3.5 Análisis químico proximal	10
3.5.1 Determinación de proteínas.....	10
3.5.2 Determinación de grasas totales	12
3.5.3 Determinación de fibras totales.....	13
3.5.4 Determinación de cenizas.....	14
3.5.5 Determinación de humedad.....	14
3.5.6 Determinación de carbohidratos.....	15
3.6 Determinación del perfil de ácidos grasos	15
3.7 Determinación de compuestos fenólicos totales	16
3.8 Determinación de flavonoides totales	17
3.9 Determinación del contenido de betalainas.....	19
3.10 Determinación de la actividad antioxidante	21
3.11 Determinación de minerales y metales pesados	23

3.12	Análisis estadístico.....	23
IV.	RESULTADOS	24
4.1	Análisis químico proximal	24
4.2	Perfil de ácidos grasos.....	25
4.3	Contenido de compuestos fenólicos totales y flavonoides totales.....	27
4.4	Contenido de betalaínas	28
4.5	Actividad antioxidante (Test de DPPH).....	29
4.6	Contenido de minerales y metales pesados	30
V.	DISCUSIÓN	34
VI.	CONCLUSIONES	40
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
VIII.	ANEXOS	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perú: Prevalencia de desnutrición crónica (Patrón OMS) en menores de 5 años de edad, 2007 - 2017	47
Figura 2. Perú: Prevalencia de desnutrición crónica (Patrón OMS) en menores de 5 años de edad, 2017.....	47
Figura 3. Perú: Prevalencia de anemia en niñas y niños de 6 a 35 meses de edad, 2005 - 2017.	48
Figura 4. Cromatograma de gases del perfil de ácidos grasos de la muestra “Chilliwa” (plomo claro)	49
Figura 5. Cromatograma de gases del perfil de ácidos grasos de la muestra “Planta púrpura” (anaranjado claro).....	49
Figura 6. Cromatograma de gases del perfil de ácidos grasos de la muestra “Cañihua roja” (Condor saya)	50
Figura 7. Curva de calibración de ácido gálico	51
Figura 8. Curva de calibración de catequina	51
Figura 9. Curva % de actividad antioxidante vs. concentración de AA.....	52
Figura 10. Curva % de actividad antioxidante vs. concentración de trolox	52

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Contenido de humedad de las muestras de cañihua.....	24
Tabla 2.	Análisis químico-proximal de las muestras de cañihua (base seca).....	25
Tabla 3.	Composición relativa (% porcentaje) de los ácidos grasos de las muestras de cañihua.....	26
Tabla 4.	Contenido de compuestos fenólicos y flavonoides totales de las muestras de cañihua.....	27
Tabla 5.	Contenido de betalaínas de las muestras de cañihua.....	28
Tabla 6.	Concentración efectiva media (EC ₅₀) de las muestras de cañihua usando el ensayo con el radical DPPH.....	29
Tabla 7.	Contenido de macrominerales de las muestras de cañihua.....	30
Tabla 8.	Contenido de oligoelementos de las muestras de cañihua.....	31
Tabla 9.	Contenido de otros minerales de las muestras de cañihua	32
Tabla 10.	Contenido de metales pesados tóxicos de las muestras de cañihua.....	33

ABREVIATURAS

DPPH	:	2,2-difenil-1-picrilhidracilo
cm	:	Centímetro
EC₅₀	:	Concentración efectiva media
(c)	:	Concentrado
°C	:	Grado centígrado
g	:	Gramo
ha	:	Hectárea
Ing.	:	Ingeniero
kg	:	Kilogramo
l	:	Litro
m	:	Metro
m. s. n. m	:	Metros sobre el nivel del mar
µg	:	Microgramo
µl	:	Microlitro
µm	:	Micrómetro
mbar	:	Milibar
mg	:	Miligramo
mg-eq	:	Miligramos-equivalentes
ml	:	Mililitro
mm	:	Milímetro
nm	:	Nanómetro
N	:	Normal
%	:	Porcentaje
rpm	:	Revoluciones por minuto

RESUMEN

La cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) es una planta nativa de la zona del altiplano de Perú y Bolivia que se caracteriza por su alto valor nutricional. En el presente estudio se evaluó el potencial nutricional, antioxidante, perfil de ácidos grasos y contenido de minerales y metales pesados de tres ecotipos de cañihua procedentes de Puno: “Chilliwa” (plomo claro), “Planta púrpura” (anaranjado claro) y “Condor saya” (roja - Var. Ramis).

Las muestras de cañihua se caracterizaron por su alto contenido de carbohidratos (65.5 - 68%), proteínas (14.7 - 15.5%) y grasas (7.6 - 8.5%). Los valores para la EC₅₀ entre las muestras variaron desde 1.3 a 4.2 mg extracto/ml; mientras que el contenido de compuestos fenólicos y flavonoides totales se encontraron entre 1.4 - 1.9 mg-eq AG/g y 1.5 - 2.0 mg-eq CAT/g, respectivamente. Asimismo, se encontró un contenido de betalaínas entre 2.3 y 42.0 mg/100 g. En relación a los ácidos grasos, se determinó al ácido linoleico como componente mayoritario (45.8 - 49.6%), seguido del ácido oleico (25.8 - 27.9%); mientras que el ácido linolénico se encontró en menor proporción (5.7 - 6.8%). La evaluación del contenido de minerales y metales pesados indica a los macrominerales como los componentes predominantes, destacando el potasio (7 505 – 11 454 mg/kg), fósforo (3 530 – 4 053 mg/kg), magnesio (2 125 – 2 244 mg/kg) y calcio (915 – 1 050 mg/kg).

La cañihua es considerada una “especie olvidada y subutilizada”, ya que en la actualidad no existe un total conocimiento de su valor nutricional por parte de la población. Debido a que no se tienen registros de la evaluación de las tres variedades de cañihua en estudio, los resultados de este proyecto de investigación contribuyen a la caracterización química y de actividad antioxidante de *Chenopodium pallidicaule*.

Palabras clave: Cañihua, cañihua, *Chenopodium pallidicaule* Aellen, perfil químico-nutricional

ABSTRACT

Cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) is a native plant from the altiplano's zone of Peru and Bolivia characterized by its high nutritional value. In this study we evaluated the nutritional characteristics, antioxidant activity, fatty acids profile and minerals and heavy metals content of three cañihua ecotypes from Puno: "Chilliwa" (light grey), "Planta púrpura" (light orange) and "Condor saya" (red - Var. Ramis).

Cañihua samples were characterized by their high content of carbohydrates (65.5 - 68%), proteins (14.7 - 15.5%) and fat (7.6 - 8.5%). The EC₅₀ values for the samples ranged from 1.3 to 4.2 mg extract/ml; while the phenolic compounds content and total flavonoids were found between 1.4 – 1.9 mg-eq GA/g and 1.5 - 2.0 mg-eq CAT/g, respectively. Likewise, the betalains content was found between 2.3 and 42.0 mg/100 g. In relation to fatty acids, linoleic acid was determined as the major component (45.8 - 49.6%), followed by oleic acid; while linolenic acid was found in smaller proportion (5.7 – 6.8%). The evaluation of minerals and heavy metals content indicates macrominerals as predominant components, especially potassium (7 505 - 11 454 mg / kg), phosphorus (3 530 - 4 053 mg / kg), magnesium (2 125 - 2 244 mg / kg) and calcium (915-150 mg / kg).

Cañihua is considered a "forgotten and underused specie", given that nowadays there is no complete knowledge of its nutritional value by the population. Considering that there are no previous evaluations on the three varieties of cañihua under study, the results of this research project contribute to the chemical characterization and antioxidant activity of *Chenopodium pallidicaule*.

Keywords: Cañihua, kanihua, *Chenopodium pallidicaule* Aellen, nutritional chemical profile

I. INTRODUCCIÓN

Los Andes son una zona de agricultura tradicional que puede ser considerada como un macro centro de conservación de la biodiversidad de los cultivos nativos. Los granos andinos forman parte del Perú y también de otros países sudamericanos; los cuales están muy bien adaptados a las condiciones de los andes (altura, clima y suelo), presentando una gran variabilidad en cuanto a tamaño, forma y colores de planta y grano.⁽¹⁾

La especie *Chenopodium pallidicaule* Aellen (“Cañihua”), que pertenece a la familia Chenopodiaceae, es una de las plantas menos estudiadas y en muchas oportunidades se le ha confundido con la quinua.⁽²⁾ Estaña y Muñoz (2012)⁽³⁾ afirman que “Chervin (1908) fue uno de los primeros en indicar que la cañihua era una especie diferente de la quinua, pero no fue hasta 1929 en que el botánico suizo Paul Aellen creó la denominación de *Chenopodium pallidicaule* para nombrar este cultivo”. En la bibliografía se usa indistintamente los términos “qañiwa”, “cañihua” y/o “qañawa”, propias de las regiones con idioma quechua y aymara, respectivamente.⁽²⁾

La cañihua es una planta originaria de los Andes del sur de Perú y Bolivia, la cual fue domesticada por los pobladores de la cultura Tiahuanaco, asentados en la meseta del Collao.⁽⁴⁾

Las áreas cultivadas de mayor concentración en Perú se sitúan en el noroeste del altiplano alrededor de los poblados de Llalli, Macarí, Ayaviri, Nuñoa, Huancané y Lampa en el departamento de Puno, donde se han calculado entre 5000 y 6000 ha en 1986; distribuidas mayoritariamente en las zonas Suni y Puna húmeda, en altitudes por encima de los 3860 m.s.n.m. En estas áreas, la cañihua ha tenido éxito por sus características agronómicas de notable resistencia a bajas temperaturas, siendo el límite máximo de altura encontrado los 4400 m.s.n.m.⁽⁵⁾ Por otro lado, en Bolivia, se la cultiva en el departamento de La Paz en la región de Pacajes, las zonas altas de la provincia de Omasuyos y alrededor de Independencia en el departamento de Cochabamba.⁽⁶⁾

La cañihua es una planta terófito erguida muy ramificada desde la base, de un porte entre 0.2 y 0.7 m. Tanto los tallos, en la parte superior, como las hojas y las inflorescencias están cubiertos de vesículas blancas o rosadas,⁽⁵⁾ el diámetro de los granos mide entre 1.0 y 1.2 mm

de longitud y su color varía desde el amarillo, anaranjado y marrón hasta el negro;⁽⁷⁾ presentando un periodo vegetativo de entre 140 y 150 días.⁽⁸⁾

Las principales clasificaciones se basan en la forma de la planta y el color de su semilla. También se clasifican según su madurez, una variedad madura en sólo 95 días desde la fecha de siembra hasta la fecha de cosecha, a diferencia de la mayoría de variedades que requieren alrededor de 150 días; además de otras clasificaciones, como la forma de sus hojas, tipo de crecimiento; entre otros.⁽⁵⁾

El Banco de Germoplasma de la Estación Experimental Illpa-INIA (Instituto Nacional de Innovación Agraria), en Puno, conserva 430 accesiones de cañihua, de las cuales el 41% corresponde a la provincia de Melgar, 21% a la provincia de Puno, 13% a San Antonio de Putina, 10% a la provincia de Lampa y un 6% a la provincia de Huancané.⁽⁸⁾ Corroborando así que, en gran parte de las comunidades campesinas del Altiplano se encuentra una numerosa diversidad de ecotipos de cañihua con alta variabilidad interna, que ha venido siendo cultivado por los campesinos, generación tras generación.

La cañihua es considerada un “pseudocereal”, y su grano es usualmente tostado y molido para convertirlo en harina denominada “kañiwako”, comúnmente usado en las comidas. Estudios previos determinan que este pseudocereal posee un contenido relativamente alto de proteínas (similar a la quinua), pudiendo llegar a compensar la falta de proteína en la dieta proveniente de fuente animal; además de poseer niveles adecuados de aminoácidos esenciales,⁽⁹⁾ buen nivel de compuestos fenólicos totales y una alta capacidad antioxidante.⁽⁵⁾

Sobre la base de lo expuesto anteriormente, surge la necesidad de evaluar la composición química proximal de tres ecotipos de cañihua peruanos, con la finalidad de conocer su potencial nutricional; asimismo, evaluar el perfil de ácidos grasos, concentración de compuestos fenólicos y flavonoides totales, contenido de betalaínas, actividad antioxidante y contenido de minerales y metales pesados; con la finalidad de destacar su importancia, realzando así su valor nutricional. Dado que no se tienen registros de la evaluación química-nutricional de los ecotipos de cañihua en estudio, los resultados del presente proyecto servirán para futuras investigaciones.

1.1 Clasificación Botánica de *Chenopodium pallidicaule* Aellen

La Clasificación Botánica de *Chenopodium pallidicaule* Aellen (“cañihua”) según la SIB (Sistema de Información de Biodiversidad) es la siguiente:⁽¹⁰⁾

Reino	:	Plantae
División	:	Magnoliophyta
Clase	:	Magnoliopsida - Deicotyledoneae
Sub clase	:	Archichlamydeae
Orden	:	Caryophyllales
Familia	:	Chenopodiaceae
Género	:	<i>Chenopodium</i> L.
Especie	:	<i>Chenopodium pallidicaule</i>
Nombre botánico	:	<i>Chenopodium pallidicaule</i> Aellen
Nombre común	:	“Cañihua”

1.2 Aspectos generales de *Chenopodium pallidicaule* Aellen

La cañihua “es una especie originaria de la zona circundante al Lago Titicaca, compartida entre Perú y Bolivia. Fue ampliamente conocida y cultivada durante el imperio incaico, particularmente por la cultura Tiahuanaco, pero se empezó a relegar desde la Colonia hasta quedar hoy prácticamente en vía de extinción”.⁽¹¹⁾

Rojas *et al.* (2004)⁽¹²⁾ señalan que en Bolivia el área de producción de cañihua es tan pequeña que su cultivo ni siquiera es referido en el censo agrícola anual de ese país. Sin embargo, en

nuestro país este cultivo recibe mayor atención, específicamente en los departamentos de Puno, Cuzco y Arequipa, donde la superficie cosechada llega a las 6000 ha por año.⁽¹¹⁾

1.3 Estudio botánico de *Chenopodium pallidicaule* Aellen

Es una planta herbácea, ramificada desde la base, con una altura entre 20 y 70 cm⁽⁵⁾ y con un período vegetativo entre 105 y 195 días.⁽¹³⁾ A continuación se describe la botánica de acuerdo al autor Cano (1971)⁽¹⁴⁾; la raíz es pivotante, relativamente profunda de 13 a 16 cm, con escasa ramificación principal y numerosas raicillas laterales, varían del color blanco cremoso al rosado pálido.

El tallo puede ser hueco, estriado o ramificado desde la base de la planta con ramas secundarias, el número de ramas varía de 11 a 16 según el ecotipo. El diámetro del tallo central medido en la parte media del tercio inferior de la planta en la madurez fisiológica varía de 3.5 a 4 mm.

Las hojas son tribuladas, alternas con pecíolos cortos de 10 a 12 mm. La forma de la lámina foliar es romboidal, triangular o ancha ovada, mide entre 3 a 3.5 cm de largo y 2.5 a 2.8 cm de ancho, con borde entero o dentado. Tanto los tallos como las hojas, contienen vesículas con cristales de oxalato de calcio higroscópicos que controlan la excesiva transpiración en condiciones muy secas.

Por último, las inflorescencias son glomérulos inconspicuos, cimosas axilares o terminales, cubiertas por hojas terminales que las protegen de las bajas temperaturas y la flor es de tipo basipeta hermafroditas, con un androceo formado por 1 a 3 estambres con diferente longitud del filamento estaminal y con un gineceo con ovario súpero unilocular.

Características del grano:

“El grano no contiene saponina, es de forma subcilíndrica, cónico, sublenticular, subcónico y subelipsoidal, con un diámetro de 1.0 a 1.2 mm, el embrión es curvo y periforme, el epispermo muy fino y puntiagudo de color negro, castaño o castaño claro. El fruto está cubierto por el perigonio de color generalmente gris de pericarpio muy fino y traslúcido. Las

semillas no presentan dormancia y pueden germinar sobre la propia planta al tener humedad suficiente”.⁽⁸⁾

1.4 Hábito de crecimiento de *Chenopodium pallidicaule* Aellen

La cañihua posee tres tipos de hábito de crecimiento: “saiwa” de tallos erguidos con 3 a 5 ramas basales y un crecimiento más determinado; “lasta” de tallos semierguidos, con más de 6 ramas basales y un crecimiento menos determinado y “pampa lasta” de tallos tendidos, sólo sus extremos son erguidos.^(5,8)

1.5 Variabilidad genética

Astete (2002)⁽¹⁵⁾, sostiene que la cañihua es considerada una especie de gran diversidad genética, de reproducción mixta, debido a su tasa estimada de autofecundación entre 64 y 89%.

El Banco de Germoplasma de la EEA Illpa-INIA, Puno, conserva 430 accesiones de cañihua.⁽⁸⁾ En el año 2002, el INIA reporta haber identificado algunas zonas del departamento de Puno con baja concentración de variabilidad: Melgar, Azángaro, San Román y Huancané; mientras que las zonas con mayor concentración de variabilidad son Lampa y Kelluyo.⁽³⁾

Esta amplia variabilidad genética se aprecia principalmente en el color de la planta y la semilla; que varía según el ecotipo. La planta (tallos y hojas) en su primera edad presenta un color verde y conforme va alcanzando la madurez fisiológica, se va tornando de diversos colores que varían entre rosado, rojo, amarillo, anaranjado y púrpura.⁽¹³⁾

1.6 Valor nutricional

En las comunidades rurales de los Andes, la alimentación es esencialmente a base de vegetales, predominando los tubérculos y los cereales, que son ricos en hidratos de carbono. El consumo de granos (cañihua, quinua) y de leguminosas, compensan las carencias de los tubérculos y los cereales; reconociéndose como fuente importante de proteínas, minerales y energía.⁽³⁾

La cañihua es un alimento considerado nutracéutico o alimento funcional.⁽⁸⁾ Además, el grano de cañihua posee la ventaja de no contener saponina, a diferencia de la quinua, lo que facilita el tratamiento de la materia prima.⁽¹⁶⁾ Esta especie es considerada como uno de los componentes estratégicos de la seguridad alimentaria, a partir de la cual se podrían elaborar productos innovadores en la industria alimentaria.⁽¹⁷⁾

1.7 Desnutrición crónica y anemia en la población infantil

La malnutrición tiene un alto impacto en la sociedad, especialmente la desnutrición infantil y la anemia, con repercusiones físicas y cognitivas que alcanzan al individuo en todas sus etapas de vida.⁽¹⁸⁾

La desnutrición crónica infantil es un indicador del desarrollo del país y su disminución muestra la mejora de la capacidad física, intelectual, emocional y social de las niñas y niños.⁽¹⁹⁾ Recientes cifras del Instituto Nacional de Informática y Estadística (INEI), mediante la Encuesta Demográfica y de Salud Familiar (ENDES) sostienen que, la desnutrición crónica infantil en el año 2017 afectó al 12.9% de niñas y niños menores de cinco años de edad a nivel nacional; evidenciándose una reducción del 4.6% respecto al año 2013 (Anexo 1)⁽²⁰⁾. Mientras que, específicamente en Puno, la disminución porcentual en el periodo 2013 - 2017 fue de tan sólo el 4.9%.^(18, 20)

Por otro lado, la anemia ferropénica, definida como la condición de insuficiencia de hierro en la sangre, es considerada un indicador de desnutrición y malas condiciones físicas.⁽²¹⁾ En el Perú, según los resultados del ENDES, la prevalencia de anemia en niñas y niños menores

de tres años de edad ha sido el mismo desde el año 2015 (43.5%), no presentándose mayores diferencias significativas (Anexo 2). Cabe resaltar que, la población rural es la que presenta una mayor prevalencia de ambas enfermedades sobre la población urbana.⁽²⁰⁾

Todo problema nutricional se desarrolla en un contexto social, económico, cultural y demográfico variados. Es por eso que, si bien se han producido mejoras relacionadas con la desnutrición crónica infantil y la anemia en los últimos cinco años, la desigualdad aún está presente y hace que se reporten prevalencias muy altas a otros niveles.⁽¹⁸⁾ En este contexto, la cañihua por ser considerada un pseudocereal rico en proteínas y minerales, podría ser utilizada como un alimento complementario a una dieta balanceada, que mejore la alimentación y la nutrición de las familias, especialmente en las zonas rurales.

II. OBJETIVOS

2.1 GENERAL

Determinar el perfil químico nutricional y actividad antioxidante de tres ecotipos de Cañihua; “Chilliwa” (plomo claro), “Planta púrpura” (grano anaranjado claro) y “Cañihua roja” (Condor saya) procedentes de Puno.

2.2 ESPECÍFICOS

- Realizar el análisis proximal de tres ecotipos de cañihua
- Determinar el perfil de ácidos grasos
- Determinar el contenido de compuestos fenólicos totales
- Determinar el contenido de flavonoides totales
- Determinar el contenido de betalaínas
- Determinar la actividad antioxidante
- Determinar el contenido de minerales y metales pesados.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Lugar de ejecución

El presente trabajo fue llevado a cabo en la Unidad de Investigación en Productos Naturales (UIPN) perteneciente a Laboratorios de Investigación y Desarrollo “Abraham Vaisberg Wolach” (LID) de la Universidad Peruana Cayetano Heredia (UPCH) – Lima.

3.2 Recolección e Identificación de las muestras

Los ecotipos de cañihua “Chilliwa” (plomo claro), “Planta púrpura” (grano anaranjado claro) y “Cañihua roja” (Condor saya) utilizados para el presente estudio fueron proporcionadas por el Ing. Jorge Torres, gerente general del Fundo Viluyo, Distrito de Ayaviri, Provincia de Melgar en el departamento de Puno. La identificación de las muestras de cañihua fue realizada por el Dr. Mario E. Tapia y el Ing. Jorge Torres.

3.3 Tratamiento de la muestra

Las muestras de cañihua fueron molidas utilizando un molinillo de café y granos secos (BOSCH – Modelo MKM6003). A partir de esta muestra pulverizada se realizaron los análisis que se describen a continuación.

3.4 Equipos y Materiales

- Balanza analítica Adventurer® OHAUS – Modelo AX224
- Molinillo de café y granos secos BOSCH – Modelo MKM6003
- Unidad de Digestión Kjeldahl VELP Scientifica DK 8
- Unidad de Destilación Kjeldahl VELP Scientifica UDK 129
- Equipo de humedad Sartorius Moisture Analyzer - Modelo MA35

- Mufla Thermo Scientific™ - Modelo FB1310M
- Cromatógrafo de gases acoplado a Espectrómetro de Masas Agilent Technologies 7890A-5975C
- Espectrofotómetro UV-Vis Spectroquant® Pharo 300
- Rotavapor BÜCHI Rotavapor® R-114
- Otros, según lo indicado en los análisis fisicoquímicos realizados.

3.5 Análisis químico proximal

3.5.1 Determinación de proteínas

El contenido de proteínas fue determinado mediante el método de Kjeldahl, el cual consta de 3 etapas: digestión, destilación y titulación.⁽²²⁾ El análisis fue realizado por triplicado para cada tipo de muestra.

- a) Etapa de digestión: Se pesó 0.5 g de muestra y se colocó en los tubos de Kjeldahl, seguidamente se adicionó 4 g de catalizador, mezcla de sulfato de sodio y sulfato de cobre ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CuSO}_4$) (9:1), y se agregó 14 ml de ácido sulfúrico concentrado ($\text{H}_2\text{SO}_{4(c)}$) (98%). Se procedió a encender y programar el equipo digestor (Unidad de Digestión Kjeldahl VELP Scientifica DK 8), donde las muestras fueron calentadas a una temperatura de 450°C por 1 h.

El fin de esta etapa fue definido por la aparición de un color verde esmeralda en los tubos de Kjeldahl.

- b) Etapa de destilación: En matraces de 250 ml se adicionó 40 ml de ácido bórico (H_3BO_3) al 4% y 3 - 5 gotas de indicador verde de bromocresol, luego los matraces fueron colocados al final de la manguera de condensación del equipo destilador (Unidad de Destilación Kjeldahl VELP Scientifica UDK 129). Se colocó el tubo de Kjeldahl con la muestra digerida en el equipo destilador, el cual adicionó NaOH al

50%, en cantidad suficiente (50 ml aprox.) para alcalinizar fuertemente el medio; iniciándose así el proceso, por un periodo de 5 min. El fin del proceso se confirma por la aparición de una coloración azul en los matraces y una solución de color negro en los tubos de Kjeldahl.

- c) Etapa de titulación: En esta última etapa se titularon las muestras y el blanco con ácido clorhídrico (HCl) 0.1 N, hasta el viraje de color azul a amarillo intenso.

Los gastos de volumen de HCl utilizados para el blanco y las muestras fueron anotados para el cálculo del porcentaje (%) de proteínas. Se utilizó el valor de 6.25 como factor proteico.

Cálculos:

$$\% \text{ Proteínas} = \left(\frac{14 * N * (Vm - Vb) * fp * 100}{M} \right)$$

Donde:

- *N*: Normalidad de ácido clorhídrico (HCl)
- *Vm*: Volumen gastado en ml de HCl de la muestra
- *Vb*: Volumen gastado en ml de HCl del blanco
- *fp*: Factor proteico 6.25
- *M*: Peso de la muestra en mg

3.5.2 Determinación de grasas totales

El porcentaje (%) de grasa de cada una de las muestras de cañihua fue determinado por triplicado mediante el método de Soxhlet. Se pesó 3 g de muestra en cartuchos de papel filtro, previamente preparados, y se los colocó dentro del Soxhlet. Se pesó y anotó el peso de balones vacíos de 150 ml, el cual se conectó al sistema anterior y se le adicionó aproximadamente 70 ml de éter de petróleo. Posteriormente se conectó el sistema Soxhlet bajo una campana de extracción y se aseguró que todo esté herméticamente cerrado. Luego, se abrió el flujo de agua fría y se corroboró que ésta circule de manera constante por el condensador. Seguidamente se prendió las cocinillas a 250°C por 4 h.

Concluido el tiempo, se dejó enfriar el sistema y se llevó los balones con solución al rotavapor hasta sequedad. Seguidamente, se llevó los balones a la estufa a 120°C por 30 min, con el fin de eliminar cualquier resto de solvente orgánico, y a continuación se los colocó en el desecador. Finalmente se tomó el peso del balón y se determinó el porcentaje (%) de grasa.⁽²²⁾

Cálculos:

$$\% \text{ Grasas totales} = \left(\frac{PBm - PBv}{M} \right) * 100$$

Donde:

- *PBm*: Peso en gramos del balón con muestra
- *PBv*: Peso en gramos del balón vacío
- *M*: Peso en gramos de la muestra

3.5.3 Determinación de fibras totales

El análisis fue realizado por triplicado para cada tipo de muestra. Se pesó 1 g de cada muestra desengrasada en matraces de 250 ml, luego se agregó 200 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 1.25% más 3 - 5 gotas de octanol. Se dejó hervir por 30 min (tiempo contado a partir de ebullición), asegurándose en todo momento que la muestra esté en contacto con la solución con ayuda de una bagueta. Al finalizar el tiempo, se filtró el contenido a través de papel filtro Whatman N° 42. Se procedió a lavar el contenido con tres porciones de 50 ml de agua destilada caliente, y se descartó el resto de los lavados. Se trasvasó el contenido con ayuda de hidróxido de sodio (NaOH) al 1.25%, previamente calentado, al matraz inicial, se enrasó a 200 ml con NaOH y se dejó hervir por 30 min. Culminado este tiempo, de la misma manera se filtró la solución y se lavó el contenido con tres porciones de agua destilada caliente.

Previamente se acondicionó papel filtro Whatman N° 42 en la estufa a 130°C por 30 min, luego se colocó al desecador y se tomó el peso. Seguidamente, en este papel filtro se vertió el contenido y se terminó de lavar con una porción de 25 ml de agua tipo I y una porción de 25 ml de acetona. Se llevó el papel filtro a la estufa a 130°C por 2 h y al término de este tiempo se dejó enfriar en el desecador. Finalmente se tomó el peso y se determinó el porcentaje (%) de fibra.⁽²²⁾

Cálculos:

$$\% \text{ Fibra} = \left(\frac{PFm - PFv}{M} \right) * 100$$

Donde:

- *PFm*: Peso en gramos del papel filtro con muestra
- *PFv*: Peso en gramos del papel filtro vacío
- *M*: Peso en gramos de la muestra

3.5.4 Determinación de cenizas

Se acondicionó crisoles en la estufa a 130°C por 30 min, luego se los llevó al desecador y se tomó el peso. Se pesó 0.5 g de muestra en un crisol, previamente acondicionado y pesado, y se llevó a la mufla (Thermo Scientific™ - Modelo FB1310M) a 600°C por 3 h. Culinado este tiempo, se verificó que el contenido del crisol sea sólo cenizas (color blanquecino) para posteriormente colocarlo en el desecador por 30 min, con el fin de obtener un peso constante. Por último, se tomó el peso del crisol y se halló el porcentaje (%) de cenizas.⁽²²⁾ El análisis fue realizado por triplicado para cada tipo de muestra.

Cálculos:

$$\% \text{ Cenizas} = \left(\frac{PCm - PCv}{M} \right) * 100$$

Donde:

- *PCm*: Peso en gramos del crisol con muestra
- *PCv*: Peso en gramos del crisol vacío
- *M*: Peso en gramos de la muestra

3.5.5 Determinación de humedad

Se encendió el equipo de humedad (Sartorius Moisture Analyzer - Modelo MA35) y se programó a 135°C por 6 min. Luego, se pesó 2 g de muestra en una placa de aluminio previamente tarado y se la llevó a la balanza de humedad para iniciar el proceso de secado automático. Al término de los 6 min se anotó el valor del porcentaje (%) de humedad brindada por el equipo.⁽²²⁾ Este análisis fue realizado por triplicado para cada tipo de muestra.

3.5.6 Determinación de carbohidratos

El porcentaje (%) de carbohidratos fue determinado por diferencia. Se tomó como referencia el valor de la unidad (100%) y se restó la suma de los otros componentes expresados como porcentaje de proteínas, humedad, grasas, fibras y cenizas.

Cálculo:

$$\% \text{ Carbohidratos} = 100 - (\% P + \% H + \% G + \% F + \% C)$$

Donde:

- *% P*: porcentaje de proteínas
- *% H*: porcentaje de humedad
- *% G*: porcentaje de grasa total
- *% F*: porcentaje de fibra total
- *% C*: porcentaje de cenizas

3.6 Determinación del perfil de ácidos grasos

El perfil de ácidos grasos contenidos en las muestras de cañihua fue determinado por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). El análisis fue realizado por duplicado para cada tipo de muestra.

Se pesó 100 mg de muestra grasa en un tubo Falcon de 15 ml, se agregó primero 10 ml de n-pentano para la disolución de la muestra y luego 100 µl de hidróxido de potasio (KOH) 2N en metanol. Se agitó el tubo Falcon en un vortex por 1 min y se centrifugó a 3000 rpm, 4°C por 10 min. Seguidamente se transfirió 1 ml del sobrenadante a un vial.

Posteriormente, se llevó el vial para la inyección en el GC-MS con helio como gas portador y una columna J&W 122-7063 DB-WAX (60 m x 0.25 mm x 0.50 µm), temperatura de inyección 250°C, temperatura del detector MS de 220°C, split ratio 20:1 y un tiempo de

corrida total de 68.5 min. El rango de temperatura empezó en 120°C, luego la temperatura fue aumentada a 5°C/min hasta 175°C, siguió aumentando la temperatura a 2°C/min hasta 210°C manteniéndose por 40 min y a continuación se incrementó a 5°C/min hasta la temperatura final de 220°C. El volumen de inyección de la muestra fue 5 µl. La identificación de los compuestos fue llevada a cabo a través de la comparación de los espectros de masas de los ácidos grasos con los espectros de masas brindados por la librería NIST 08 y por comparación con los espectros de masas de estándares de metilésteres de ácidos grasos.⁽²³⁾

3.7 Determinación de compuestos fenólicos totales

Se utilizó el método colorimétrico de Folin-Ciocalteu para la determinación del contenido de compuestos fenólicos totales.⁽²⁴⁾ Este ensayo fue realizado por triplicado para cada tipo de muestra.

Preparación de la curva de calibración:

Se preparó una curva de calibración a partir de una solución stock de ácido gálico de concentración 0.64 mg/ml. A partir de esta solución se prepararon diluciones sucesivas a concentraciones de 0.33 a 5.33 µg/ml, las cuales fueron tratadas de manera similar a la muestra.

Preparación de la muestra:

Se pesó 2 g de muestra desengrasada en un tubo Falcon de 15 ml, se agregó 5 ml de etanol al 80% y se agitó la mezcla en el equipo ultrasonido por 30 min en oscuridad, luego se centrifugó a 4°C, 5000 rpm por 15 min. Posteriormente, el sobrenadante fue filtrado a una fiola de 25 ml a través de papel filtro Whatman N° 42 (este proceso fue repetido tres veces), seguidamente se llevó a volumen con etanol al 80%. Luego se tomó 50 µl de esta solución y se mezcló con 1000 µl de Folin-Ciocalteu al 10%, más 1000 µl de carbonato de sodio (Na₂CO₃) al 7.5% y se completó con 950 µl de agua ultrapura tipo I.

A continuación, la mezcla fue dejada en reposo por 15 min en oscuridad y a temperatura ambiente. Finalmente, se leyó la absorbancia de la solución en un espectrofotómetro UV-Vis (Spectroquant® Pharo 300) a una longitud de onda de 750 nm.

El contenido de fenoles totales presentes en las muestras de cañihua fue expresado como miligramos-equivalentes de ácido gálico por gramo de muestra (mg-eq AG/g).

Cálculos:

$$\text{Concentración } (\mu\text{g/ml}) = \left(\frac{y \pm b}{a} \right)$$

Donde:

$$\text{Ecuación de la curva de calibración: } y = ax \pm b$$

Cálculo en términos de mg-eq de ácido gálico por gramo de muestra de cañihua:

$$\text{mg - eq AG/g muestra} = \left(\frac{\text{Concentración}(\mu\text{g/ml}) * (3000\mu\text{l}/50\mu\text{l}) * 25\text{ml}}{M * 1000} \right)$$

Donde:

- *M*: Peso en gramos de la muestra

3.8 Determinación de flavonoides totales

Este ensayo fue realizado por triplicado para cada tipo de muestra.

Preparación de la curva de calibración:

Se elaboró una curva de calibración a partir de una solución stock de catequina de concentración 0.14 mg/ml. A partir de esta solución se prepararon diluciones a concentraciones de 8.4 a 56 $\mu\text{g/ml}$, las cuales fueron tratadas de manera similar a la muestra.

Preparación de la muestra:

Se pesó 2 g de muestra desengrasada en un tubo Falcon de 15 ml, se agregó 5 ml de etanol al 80% y se agitó la mezcla en el equipo ultrasonido por 30 min en oscuridad, luego se centrifugó a 4°C, 5000 rpm por un período de 15 min. Posteriormente, el sobrenadante fue filtrado utilizando papel filtro Whatman N° 42 y transferido a una fiola de 25 ml (este proceso fue repetido tres veces), seguidamente se llevó a volumen con etanol al 80%.

Se tomó 0.5 ml de esta solución y se le adicionó 1.5 ml de agua ultrapura tipo I y 0.15 ml de NaNO₂ al 0.05%. Se dejó en reposo por 5 min. Luego, se agregó 0.15 ml de AlCl₃ al 0.1% y se dejó en reposo por 6 min. Cumplido este tiempo se adicionó 1 ml de NaOH 1M, completando el volumen de la solución a 5 ml con agua ultrapura tipo I. Inmediatamente se midió la absorbancia de la solución en un espectrofotómetro UV-Vis (Spectroquant® Pharo 300) a una longitud de onda de 510 nm.⁽²⁵⁾

El contenido de flavonoides totales fue expresado como miligramos-equivalentes de catequina por gramo de muestra (mg-eq CAT/g).

Cálculos:

$$\text{Concentración } (\mu\text{g/ml}) = \left(\frac{y \pm b}{a} \right)$$

Donde:

$$\text{Ecuación de la curva de calibración: } y = ax \pm b$$

Cálculo en términos de mg-eq de catequina por gramo de muestra de cañihua:

$$\text{mg - eq CAT/g muestra} = \left(\frac{\text{Concentración}(\mu\text{g/ml}) * (5000\mu\text{l}/500\mu\text{l}) * 25\text{ml}}{M * 1000} \right)$$

Donde:

- *M*: Peso en gramos de la muestra

3.9 Determinación del contenido de betalaínas

Para determinar el contenido de betalaínas se utilizó el método espectrofotométrico descrito por J. H. Von Elbe (2001).⁽²⁶⁾ Este ensayo fue realizado por triplicado para cada tipo de muestra.

Se pesó 0.2 g de muestra en un tubo Falcon, se agregó 12 ml de buffer fosfato pH 6.5 y se agitó en el equipo ultrasonido por 30 min en oscuridad. Luego, se agitó el tubo Falcon en un vórtex por 1 min y se centrifugó a 4°C, 5000 rpm por 15 min. Seguidamente se transfirió el sobrenadante a tubo de ensayo, previamente cubierto con papel aluminio, a través de un filtro Phenomenex 0.45 µm. Finalmente, se midió la absorbancia de la solución en un espectrofotómetro UV-Vis (Spectroquant® Pharo 300) a una longitud de onda de 538, 476 y 600 nm.

Las concentraciones de componentes pigmentados (betacianinas y betaxantinas) fueron calculadas en términos de betanina y vulgaxantina-I, respectivamente. Mientras que el contenido total de componentes pigmentados (betalaínas) fue expresado como la suma de betacianinas y betaxantinas, reportados como mg betanina/100 g de muestra y mg vulgaxantina-I/100 g de muestra, respectivamente.⁽²⁷⁾

Cálculos:

Para el cálculo de las absorbancias corregidas de betanina y vulgaxantina-I se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x = 1.095 * (a - c)$$

$$y = b - z - x/3.1$$

$$z = a - x$$

Donde:

- *a*: absorbancia de la muestra a 538 nm
- *b*: absorbancia de la muestra a 476 nm
- *c*: absorbancia de la muestra a 600 nm

- x : absorbancia debido a betanina corregida
- y : absorbancia debido a vulgaxantina-I corregida
- z : absorbancia debido a impurezas

La concentración de betanina y vulgaxantina-I fue calculada mediante la siguiente fórmula:

$$C (mg/100g) = \left(\frac{x(y) * F * 12000}{A^{1\%} * M} \right)$$

Donde:

- F : factor de dilución y equivale a 1
- $A^{1\%}$: coeficiente de absorbancia
(1120 para betanina y 750 para vulgaxantina-I)

El contenido de betacianinas fue expresado como mg betanina/100 g de muestra (mg BE/100 g), y el contenido de betaxantinas fue expresado como mg vulgaxantina-I/100 g de muestra (mg VE/100 g).

3.10 Determinación de la actividad antioxidante

Para la determinación de la actividad antioxidante se utilizó el método descrito por Othman *et al.* (2007),⁽²⁸⁾ quien emplea el análisis del radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidracilo). La extracción fue realizada por duplicado para cada tipo de muestra y se realizaron tres lecturas por cada extracción.

Preparación de la curva de calibración:

Se preparó una curva de calibración de ácido ascórbico (AA) y de trolox. Para ello se prepararon soluciones stock de concentraciones 0.7 y 0.8 mg/ml, respectivamente. A partir de las soluciones stock se prepararon diluciones con concentraciones 0.88, 1.75, 3.5, 7.0 y 8.75 $\mu\text{g/ml}$ para AA y 1, 2, 4, 8 y 10 $\mu\text{g/ml}$ para trolox, las cuales fueron tratadas de manera similar a la muestra. Seguidamente fueron colocados en la oscuridad por 30 min y se leyeron las absorbancias a una longitud de onda de 517 nm.

Para la preparación del control de DPPH se pesó 1.97 mg de DPPH en una fiola de 50 ml y se enrasó con etanol al 80%.

Preparación de la muestra:

Se pesó 1 g de muestra desengrasada en un tubo Falcon y se agregó 5 ml del solvente de extracción, se agitó en el equipo ultrasonido por 15 min, se llevó al vortex por 1 min y se centrifugó por 10 min a 5000 rpm y 4°C.

El sobrenadante obtenido fue colocado en un balón (este procedimiento fue repetido tres veces). Se juntaron todos los sobrenadantes en el balón y se llevó al rotavapor (BÜCHI Rotavapor® R-114) bajando la presión hasta 20 mbar, con el fin de eliminar todo el solvente. Se retiró el balón con la muestra concentrada, se agregó entre 2 a 5 ml de etanol al 80% y se agitó en el equipo ultrasonido hasta disolución completa.

A partir de esta solución se prepararon en tubos de ensayo seis diluciones por triplicado con concentraciones de 0.25 a 6.25 mg/ml, a las cuales se le agregó 3950 μl de DPPH y se completó con etanol al 80% hasta un volumen total de 4000 μl . Posteriormente, los tubos de

ensayo fueron colocados en la oscuridad por 30 min. Culinado este tiempo, se leyeron las absorbancias de las soluciones preparadas a una longitud de onda de 517 nm en un espectrofotómetro UV-Vis (Spectroquant® Pharo 300).

Para la preparación de 50 ml del solvente de extracción se mezcló acetona (35 ml), agua destilada (14.9 ml) y ácido acético (0.1 ml).

La actividad antioxidante fue expresada como porcentaje de actividad antioxidante (%AA), mientras que la concentración efectiva media (EC₅₀) de la actividad antioxidante fue obtenida a partir de la curva del porcentaje (%) de actividad antioxidante versus la concentración de la muestra (mg/ml).

Cálculos:

$$\% AA = \left(1 - \left(\frac{AbsM}{AbsC} \right) \right) * 100$$

Donde:

- *AbsM*: Absorbancia de la muestra
- *AbsC*: Absorbancia del control de DPPH

Cálculo de EC₅₀:

$$EC_{50} = \left(\frac{50 \pm b}{a} \right)$$

Donde:

Ecuación de la curva de calibración: y = ax ± b

3.11 Determinación de minerales y metales pesados

El análisis de Macrominerales (Calcio, Fósforo, Magnesio, Potasio y Sodio), Oligoelementos (Cobalto, Cobre, Cromo, Estaño, Hierro, Manganeseo, Selenio y Zinc), así como el de Otros Minerales (Aluminio, Antimonio, Bario, Berilio, Boro, Cerio, Estroncio, Litio, Níquel, Plata, Titanio y Vanadio) y Metales pesados tóxicos (Arsénico, Cadmio, Mercurio y Plomo) fue realizado por Laboratorios CERPER S.A. mediante la técnica de ICP-AES (EPA Method 200.7, 1994).⁽²⁹⁾

3.12 Análisis estadístico

Cada ensayo se realizó al menos por triplicado y los resultados se expresaron como el promedio \pm desviación estándar (SD). Los datos experimentales (análisis químico-proximal, contenido de compuestos fenólicos y flavonoides totales, contenido de betalaínas y actividad antioxidante) fueron analizados mediante la prueba estadística Análisis de Varianza (ANOVA) y la Prueba de Tukey ($p < 0.05$), las cuales fueron utilizadas para encontrar diferencias estadísticamente significativas entre las muestras ($n=3$).⁽⁹⁾

IV. RESULTADOS

4.1 Análisis químico proximal

En la Tabla 1 y 2 se resumen los resultados expresados en porcentaje (%) del análisis químico proximal de las muestras de cañihua; valores que se obtuvieron del promedio de los resultados de cada ensayo realizado por triplicado.

Según la Tabla 1, el contenido de humedad varía entre 11.5 y 12.3% y según la Tabla 2, las muestras de cañihua se caracterizan por tener altos contenidos de carbohidratos (65.5 - 68.0%), proteínas (14.7 - 15.5%) y grasas (7.6 - 8.5%).

Tabla 1. Contenido de humedad de las muestras de cañihua

COMPONENTE (%)*	ECOTIPOS DE CAÑIHUA		
	“Chilliwa” (plomo claro)	“Planta púrpura” (anaranjado claro)	“Cañihua roja” (Condor saya)
Humedad	12.3 ± 0.0 ^a	11.8 ± 0.1 ^b	11.5 ± 0.3 ^b

* Promedio ± SD

* En la misma fila, letras diferentes en superíndice indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre los grupos.

Tabla 2. Análisis químico-proximal de las muestras de cañihua (base seca)

COMPONENTE (%)*	ECOTIPOS DE CAÑIHUA		
	“Chilliwa” (plomo claro)	“Planta púrpura” (anaranjado claro)	“Cañihua roja” (Condor saya)
Proteínas	15.3 ± 0.3 ^{a,b}	15.5 ± 0.4 ^a	14.7 ± 0.3 ^b
Grasas	8.5 ± 0.3 ^a	8.0 ± 0.1 ^b	7.6 ± 0.1 ^c
Fibra	5.6 ± 0.2 ^a	7.0 ± 0.4 ^b	6.0 ± 0.5 ^{a,b}
Cenizas	4.6 ± 0.1 ^a	4.0 ± 0.1 ^b	3.7 ± 0.1 ^c
Carbohidratos	66.0 ± 0.4 ^a	65.5 ± 0.6 ^a	68.0 ± 0.4 ^b

* Promedio ± SD

* En la misma fila, letras diferentes en superíndice indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre los grupos.

4.2 Perfil de ácidos grasos

Se determinó los perfiles de ácidos grasos de las muestras de cañihua por medio de GC-MS; dichos perfiles se visualizan en los cromatogramas presentados en las Figuras 4, 5 y 6 (Anexo 3) para las muestras “Chilliwa” (plomo claro), “Planta púrpura” (anaranjado claro) y “Cañihua roja” (Condor saya), respectivamente.

Luego de comparar los espectros de masas de cada uno de los picos obtenidos con los espectros de masas brindados por la librería NIST 08, se obtuvo que los principales ácidos grasos en las muestras de cañihua son el ácido linoleico (45.8 – 49.6%), ácido oleico (25.8 – 27.9%), ácido palmítico (12.9 – 13.5%) y el ácido linolénico (5.7 – 6.8%) (Tabla 3).

Tabla 3. Composición relativa (%) de los ácidos grasos de las muestras de cañihua

ÁCIDO GRASO	COMPOSICIÓN RELATIVA (%)		
	“Chilliwa” (plomo claro)	“Planta púrpura” (anaranjado claro)	“Cañihua roja” (Condor saya)
Mirístico (C _{14:0})	0.2	0.2	0.2
Palmítico (C _{16:0})	13.0	12.9	13.5
16-metil-heptadecanoico (C _{17:0})	0.4	0.4	0.4
Esteárico (C _{18:0})	1.9	2.0	1.6
Oleico (C _{18:1})	27.9	27.8	25.8
Elaídico (C _{18:1})	1.6	1.4	1.3
Linoleico (C _{18:2})	46.6	45.8	49.5
Linolénico (C _{18:3})	5.9	6.8	5.7
Araquídico (C _{20:0})	1.0	1.0	0.7
Cis-11-eicosenoico (C _{20:1})	1.5	1.7	1.3
SATURADOS	16.5	16.5	16.4
MONOINSATURADOS	31.0	30.9	28.4
POLIINSATURADOS	52.5	52.6	55.2

4.3 Contenido de compuestos fenólicos totales y flavonoides totales

El contenido de compuestos fenólicos y flavonoides totales en los extractos hidroalcohólicos de las muestras de cañihua fueron determinados utilizando la curva de calibración de ácido gálico (Figura 7) y la curva de calibración de catequina (Figura 8) (Anexo 4).

La Tabla 4 resume el contenido de compuestos fenólicos totales expresado en mg-eq de ácido gálico por gramo de muestra (mg-eq AG/g) y el contenido de flavonoides totales expresado en mg-eq de catequina por gramo de muestra (mg-eq CAT/g). El contenido de fenoles totales en las muestras de cañihua varía de 1.4 a 1.9 mg-eq AG/g y el contenido de flavonoides totales varía de 1.5 a 2.0 mg-eq CAT/g.

Tabla 4. Contenido de compuestos fenólicos y flavonoides totales de las muestras de cañihua

COMPUESTOS ANTIOXIDANTES	ECOTIPOS DE CAÑIHUA		
	“Chilliwa” (plomo claro)	“Planta púrpura” (anaranjado claro)	“Cañihua roja” (Condor saya)
Fenólicos totales* (mg-eq AG/g)	1.4 ± 0.0 ^a	1.7 ± 0.1 ^b	1.9 ± 0.1 ^c
Flavonoides totales* (mg-eq CAT/g)	1.5 ± 0.1 ^a	1.9 ± 0.1 ^b	2.0 ± 0.1 ^b

* Promedio ± SD

* En la misma fila, letras diferentes en superíndice indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre los grupos.

4.4 Contenido de betalaínas

Para la determinación del contenido de betalaínas se utilizó el método espectrofotométrico UV-Vis. Las concentraciones de betacianinas y betaxantinas fueron calculadas en términos de betanina (mg BE/100 g) y vulgaxantina-I (mg VE/100 g), respectivamente. El contenido total de componentes pigmentados (betalaínas) corresponde a la suma del contenido de betacianinas y betaxantinas (Tabla 5).

Tabla 5. Contenido de betalaínas de las muestras de cañihua

BETALAÍNAS (mg/100 g)	ECOTIPOS DE CAÑIHUA		
	“Chilliwa” (plomo claro)	“Planta púrpura” (anaranjado claro)	“Cañihua roja” (Condor saya)
Betacianinas* (mg BE/100 g)	0.7 ± 0.1 ^a	3.3 ± 0.0 ^b	14.8 ± 0.3 ^c
Betaxantinas* (mg VE/100 g)	1.6 ± 0.2 ^a	36.3 ± 0.7 ^b	27.1 ± 0.4 ^c
TOTAL	2.3 ^a	39.6 ^b	42.0 ^c

* Promedio ± SD

* En la misma fila, letras diferentes en superíndice indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre los grupos.

4.5 Actividad antioxidante (Test de DPPH)

En el Anexo 5 se muestran las Figuras 9 y 10 que representan las curvas de relación porcentaje (%) de actividad antioxidante vs. concentración de ácido ascórbico y trolox (mg/ml), respectivamente, utilizadas para hallar la concentración efectiva media (EC_{50}).

La EC_{50} para el ácido ascórbico es de 0.005 mg extracto/ml y para el trolox 0.006 mg extracto/ml. Las concentraciones efectivas medias de las muestras de cañihua varían entre 1.3 y 4.2 mg extracto/ml de solución (Tabla 6).

Tabla 6. Concentración efectiva media (EC_{50}) de las muestras de cañihua usando el ensayo con el radical DPPH

EC_{50} (mg extracto/ml)*	ECOTIPOS DE CAÑIHUA		
	“Chilliwa” (plomo claro)	“Planta púrpura” (anaranjado claro)	“Cañihua roja” (Condor saya)
	4.2 ± 0.0^a	1.4 ± 0.0^b	1.3 ± 0.0^c

* Promedio \pm SD

* En la misma fila, letras diferentes en superíndice indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre los grupos.

4.6 Contenido de minerales y metales pesados

La Tabla 7, 8, 9 y 10 resumen el contenido de minerales y metales pesados determinado mediante el método espectrométrico de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Las muestras de cañihua se caracterizan por tener un alto contenido de macrominerales; entre los que destacan el potasio (7 505 - 11 454 mg/kg), fósforo (3 530 - 4 053 mg/kg), magnesio (2 125 - 2 244 mg/kg) y calcio (915.6 - 1 050 mg/kg) (Tabla 7).

Tabla 7. Contenido de macrominerales de las muestras de cañihua

MACROMINERAL	LC*	CONCENTRACIÓN (mg/kg)		
		“Chilliwa” (plomo claro)	“Planta púrpura” (anaranjado claro)	“Cañihua roja” (Condor saya)
Calcio	2.5	1 050	915.6	916
Fósforo	0.5	3 724	3 530	4 053
Magnesio	0.4	2 244	2 125	2 217
Potasio	4.5	10 504	7 505	11 454
Sodio	1.5	12.1	10.7	9.5

*LC: límite de cuantificación

Por otro lado, en los oligoelementos predominan el hierro (121.4 – 131.8 mg/kg), manganeso (74.7 – 83.5 mg/kg) y zinc (30.9 – 32.7 mg/kg) (Tabla 8).

Tabla 8. Contenido de oligoelementos de las muestras de cañihua

OLIGOELEMENTO	LC*	CONCENTRACIÓN (mg/kg)		
		“Chilliwa” (plomo claro)	“Planta púrpura” (anaranjado claro)	“Cañihua roja” (Condor saya)
Cobalto	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cobre	0.1	5.9	5.1	6.3
Cromo	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Estaño	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Hierro	0.2	125.8	131.8	121.4
Manganeso	0.1	74.7	83.5	76.3
Selenio	0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
Zinc	0.1	32.0	30.9	32.7

*LC: límite de cuantificación

En otros minerales predomina el aluminio (51.5 – 82.4 mg/kg), seguido del boro (7.7 – 13.0 mg/kg) y estroncio (3.0 – 3.1 mg/kg) (Tabla 9).

Tabla 9. Contenido de otros minerales de las muestras de cañihua

OTROS MINERALES	LC*	CONCENTRACIÓN (mg/kg)		
		“Chilliwa” (plomo claro)	“Planta púrpura” (anaranjado claro)	“Cañihua roja” (Condor saya)
Aluminio	0.3	82.4	55.5	51.5
Antimonio	0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
Bario	0.1	1.2	0.9	1.1
Berilio	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Boro	0.3	10.2	7.7	13.0
Cerio	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Estroncio	0.1	3.0	3.1	3.1
Litio	0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Níquel	0.1	0.5	0.6	0.6
Plata	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Titanio	0.2	0.7	< 0.2	1.3
Vanadio	0.1	0.1	< 0.1	< 0.1

*LC: límite de cuantificación

Mientras que, en relación a los metales pesados tóxicos, el arsénico, cadmio, mercurio y plomo se encuentran en concentraciones a niveles trazas (< 0.1 mg/kg) (Tabla 10).

Tabla 10. Contenido de metales pesados tóxicos de las muestras de cañihua

METALES PESADOS TÓXICOS	LC*	CONCENTRACIÓN (mg/kg)		
		“Chilliwa” (plomo claro)	“Planta púrpura” (anaranjado claro)	“Cañihua roja” (Condor saya)
Arsénico	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cadmio	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Mercurio	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Plomo	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1

*LC: límite de cuantificación

V. DISCUSIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos, el análisis químico proximal (Tabla 2) de las muestras de cañihua (base seca) muestra una composición rica en carbohidratos (65.5 - 68.0%), seguido por las proteínas (14.7 - 15.5%) y lípidos (7.6 - 8.5%).

Estos valores fueron comparados con un estudio realizado por De Bruin (1964)⁽³⁰⁾, el cual reporta valores similares de carbohidratos (67.6%), proteínas (16.9%) y lípidos (8.8%) para la cañihua. Un valor más cercano del contenido de proteínas (15.2%) es el señalado por Repo-Carrasco *et al.* (2010)⁽⁹⁾, el cual se obtuvo como promedio de cinco ecotipos de cañihua provenientes de Puno y Cuzco. En este mismo estudio se muestran valores de humedad (9.4 - 10.4%), fibra (4.8 - 14.4%) y cenizas (2.7 - 3.7%), los cuales comparados con el límite máximo superior de nuestros resultados presentan una diferencia porcentual de 1.9, 7.4 y 0.9%, respectivamente. Estas últimas posibles variaciones del contenido químico podrían deberse a la forma del cultivo, estado de maduración y a los diferentes ambientes en los cuales las muestras fueron cultivadas y cosechadas.

Respecto al contenido de ácidos grasos, se lograron identificar diez compuestos (Tabla 3). El mayor porcentaje de ácido graso pertenece al “Omega 6” (ácido linoleico) (45.8 – 49.6%); el “Omega 9” (ácido oleico) es el segundo ácido graso más abundante (25.8 – 27.9%), mientras que el “Omega 3” (ácido linolénico) muestra una concentración relativa de 5.7 y 6.8%. El tercer ácido graso más abundante es el ácido palmítico (12.9 – 13.5%), a diferencia de los anteriores, se trata de un ácido graso saturado.

En un estudio realizado por Salas *et al.* (2015)⁽³¹⁾ a dos ecotipos de cañihua suministrados por INIA Puno, Perú; se obtienen valores muy similares destacando el ácido linoleico (46.9 – 48.5%), seguido del ácido oleico (24.8 – 25.9%) y el ácido linolénico (5.3 – 5.7%). Mientras que con el ácido palmítico existe una ligera diferencia porcentual del 0.5% respecto al límite máximo superior de nuestros resultados. De igual modo, Gallego *et al.* (2014)⁽³²⁾ señalan valores similares para el ácido oleico, indicando además un contenido del 71.4 y 28.6% para ácidos grasos insaturados y saturados, respectivamente.

Un estudio realizado por Wood *et al.* (1993)⁽³³⁾ a tres cultivares de quinua indica, como promedio, un contenido de ácidos grasos saturados (11.3%) ligeramente menor que nuestra

cañihua (16.5%), mientras que el contenido de ácidos grasos poliinsaturados para la quinua (60.5%) es aproximadamente, 7% mayor que el de la cañihua.

Diversos estudios sostienen que una reducción del consumo de ácidos grasos saturados disminuye el riesgo de una enfermedad cardiovascular.^(34, 35) En este contexto, ambas especies se podrían añadir a un régimen de dieta balanceada debido a su bajo contenido de ácidos grasos saturados, destacándose la quinua; además de que poseen un alto contenido de ácidos grasos esenciales “ácido linoleico” y “ácido linolénico” (poliinsaturados), los cuales destacan por su importancia en la homeostasis, donde una carencia o desbalance puede llegar a producir serias alteraciones metabólicas.⁽³⁶⁾

Los niveles de compuestos fenólicos totales en los tres ecotipos de cañihua varían entre 1.4 y 1.9 mg-eq ácido gálico/g muestra; mientras que el contenido de flavonoides totales fluctúa entre 1.5 y 2.0 mg-eq catequina/g muestra, observándose que los valores son muy cercanos entre sí.

En un estudio realizado a diez ecotipos de cañihua procedentes de Bolivia, Peñarrieta *et al.* (2008)⁽³⁷⁾ reportan un contenido superior de fenoles totales (2.1 - 8.0 mg ácido gálico/g muestra) y un contenido similar de flavonoides totales (0.6 - 3.1 mg catequina/g muestra); siendo mayor el valor de los compuestos fenólicos totales. Otro resultado para el contenido de flavonoides es el encontrado por Repo-Carrasco *et al.* (2010)⁽⁹⁾, el cual fluctúa entre 0.6 y 1.4 mg catequina/g muestra.

En este mismo estudio se logró identificar al ácido ferúlico como el ácido fenólico más abundante (~ 0.2 mg/g), dentro de los compuestos fenólicos totales, para la cañihua y quinua; asimismo, se señala a la quercetina como el flavonoide de mayor concentración (0.4 – 0.6 mg/g) para ambas especies.⁽⁹⁾ Un siguiente paso que complementaría nuestros resultados sería el aislar los componentes fenólicos totales y compararlos entre sí, incluso con especies ampliamente conocidas por su buena cantidad de antioxidantes, como los frutos del bosque “Berries”, que también destacan por su alto contenido de quercetina como flavonoide principal.⁽³⁸⁾

Según García-Cruz *et al.* (2012)⁽³⁹⁾, las betalaínas son pigmentos naturales hidrosolubles (derivados del aminoácido tirosina) que pueden subdividirse como betacianinas, que brindan tonalidades rojo-violáceo, o como betaxantinas que proporcionan coloraciones anaranjadas-

amarillentas. La evaluación en nuestras muestras reveló valores de betacianinas entre 0.7 y 14.8 mg/100 g sobresaliendo el ecotipo “Cañihua roja”, y para las betaxantinas entre 1.6 y 36.3 mg/100 g sobresaliendo el ecotipo “Planta púrpura”. Corroborándose así, el tipo de coloración de las muestras con los resultados, ya que el ecotipo rico en betacianinas es de color rojo-violáceo; mientras que el ecotipo rico en betaxantinas es de color anaranjado. Siendo el valor total de betalaínas entre 2.3 y 42.0 mg/100 g, en el que destaca el ecotipo “Cañihua roja”; de lo que se puede inferir que el contenido de betalaínas se incrementa al acentuarse la coloración rojiza en las muestras.

Estos valores fueron contrastados con un estudio a trece ecotipos de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.) coloreadas provenientes de Puno realizado por Abderrahim *et al.* (2015)⁽⁴⁰⁾, el cual revela valores inferiores de betacianinas (0.2 - 5.2 mg/100 g) y betaxantinas (0.0 - 1.6 mg/100 g). Sin embargo, el límite mínimo inferior de nuestros datos experimentales se encuentra dentro del rango establecido por Abderrahim *et al.* Asimismo, indica valores del contenido total de betalaínas entre 0.2 y 6.1 mg/100 g, siendo éstos similares al ecotipo de coloración más clara de nuestro estudio. De lo que se puede concluir que, si comparamos el contenido total de betalaínas de las muestras de cañihua y quinua coloreadas, los ejemplares de cañihua destacan considerablemente con valores de hasta seis veces más el valor máximo de la quinua.

La capacidad antioxidante fue determinada mediante el ensayo de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo), expresando los resultados como el valor EC₅₀. Guija-Poma *et al.* (2015)⁽⁴¹⁾ definen el EC₅₀ como la concentración de la muestra problema que produce una inhibición del 50% del radical libre DPPH. Los estándares utilizados fueron el ácido ascórbico y trolox.

Las muestras de cañihua presentaron valores de EC₅₀ entre 1.3 y 4.2 mg extracto/ml. Destacando el ecotipo “Cañihua roja” (grano de coloración rojiza) como el que posee la mayor actividad antioxidante y el ecotipo “Chilliwa” (grano de coloración plomo claro) como el que posee la menor actividad antioxidante.

Hemos encontrado que la actividad antioxidante, determinada mediante el test de DPPH, es superior en los ecotipos que presentaron mayor color (“Cañihua roja” y “Planta púrpura”), las cuales a su vez fueron los que presentaron mayor concentración de betalaínas, flavonoides y fenólicos totales. La actividad antioxidante en el test de DPPH es proporcional a la

concentración de especies donadoras de hidrógeno, las cuales pueden estar presentes en los tres grupos químicos mencionados.⁽⁴²⁾ Con los resultados obtenidos en el presente estudio no se puede deducir cuáles serían los principales compuestos responsables de la actividad antioxidante.

Comparando la actividad antioxidante del ácido ascórbico ($EC_{50} = 0.005$ mg extracto/ml) y del trolox ($EC_{50} = 0.006$ mg extracto/ml) con las de las muestras de cañihua, se observa que los primeros poseen de 259 a 839 veces más capacidad antioxidante. Sin embargo, hay que tener en cuenta que se están comparando compuestos puros con extractos crudos.

Marmouzi *et al.* (2015)⁽⁴³⁾ en un estudio realizado a una especie del mismo género (*Chenopodium quinoa* Willd.) indica un EC_{50} (0.4 mg extracto/ml) menor al encontrado en nuestras muestras. Asimismo, Nowak *et al.* (2016)⁽⁴⁴⁾ revela valores de EC_{50} (0.1 - 0.4 mg extracto/ml) inferiores al encontrado en nuestro estudio, para los granos de cuatro especies de *Chenopodium* (*C. album*, *C. rubrum*, *C. hybridum* y *C. urbicum*), por lo que éstas poseen una mejor capacidad antioxidante, en contraste con la cañihua.

Fischer *et al.* (2013)⁽⁴⁵⁾ en su trabajo “Variation in antioxidant capacity of quinoa subjected to drought stress” afirma que, la limitación de agua durante la fase inicial de la maduración del grano hasta su cosecha incrementa considerablemente la actividad antioxidante, esto debido a la situación de estrés que la planta experimenta durante su desarrollo; tal como sucede con la cañihua que crece naturalmente en un ambiente de condiciones adversas (clima y temperatura), por lo que esta sería una posible explicación de la alta capacidad antioxidante y el alto contenido de betalaínas hallados en nuestras muestras.

En la composición mineral, las muestras de cañihua destacan por su alto contenido de macrominerales, teniendo al potasio como componente mayoritario (7 505 – 11 454 mg/kg). La OMS recomienda el consumo mínimo de 3 510 mg de potasio/día para un adulto promedio⁽⁴⁶⁾; si bien nuestros valores no superan a la fuente más rica de potasio “soja en grano” (17 000 mg/kg)⁽⁴⁷⁾, si lo hacen para el “plátano” (4 000 mg/kg)⁽⁴⁸⁾, la fuente de potasio más conocida.

El segundo macromineral más abundante en cañihua es el fósforo (3 530 – 4 053 mg/kg), Gallego *et al.* (2014)⁽³²⁾ señalan para una variedad de cañihua procedente de Piura, valores de fósforo (4 189.2 mg/kg) similares a nuestros resultados. La ingesta mínima recomendada

de este mineral es de 4 000 mg/día, por lo que, la cañihua no sería una buena fuente de fósforo, como sí lo podría ser el “queso emmental” (8 100 mg/kg).⁽⁴⁷⁾

En cambio, la cañihua al contener en promedio 2 000 mg/kg de magnesio sí podría ser importante para obtener los requerimientos mínimos de este mineral, cuya ingesta recomendada es de 280 - 350 mg/día.⁽⁴⁷⁾

Por otro lado, el contenido de calcio en cañihua es relativamente bajo (915.6 – 1 050 mg/kg), por lo cual la cañihua no sería una buena fuente de calcio ya que el ser humano requiere una ingesta mínima de 700 mg/día.⁽⁴⁷⁾ En este contexto, Gallego *et al.* (2014)⁽³²⁾ indican para una variedad de cañihua procedente de Piura, valores de calcio (664.5 mg/kg) cercanos al límite mínimo inferior de nuestros resultados. Mientras que un valor más similar al contenido de calcio en nuestras muestras es el expuesto por White *et al.* (1955)⁽⁴⁹⁾, el cual reporta, en promedio 1 260 mg/kg de este mineral para ejemplares de cañihua provenientes de zonas de los Andes y diferentes mercados de Lima. Es importante tener en cuenta que la absorción del calcio es normalmente del 20 al 30% y depende de muchos factores; entre ellos la Vitamina D, el cual estimula su absorción intestinal.⁽⁵⁰⁾

En los oligoelementos, el mineral que destaca en las muestras de cañihua estudiadas es el hierro (121.4 - 131.8 mg/kg), por lo que se le podría considerar como un alimento importante para combatir un problema de salud pública mundial, como la anemia. Existen dos formas diferentes de absorción de hierro; hierro heme Fe^{+2} (presente en alimentos de origen animal) conocido como el “hierro de fácil absorción” y el hierro inorgánico Fe^{+3} (presente en vegetales y en algunos alimentos de origen animal); necesitando este último reducirse para ser absorbido, gastando hierro en el proceso, siendo así la cantidad absorbida mucho menor.⁽⁵¹⁾ Si bien necesitamos muy poca cantidad de este micronutriente (18 mg/día)⁽⁴⁷⁾, sería importante saber la forma del hierro en la cañihua para así optimizar su absorción.

En el presente estudio se reportan los contenidos de minerales en tres muestras de cañihua, sin embargo, es importante tener en cuenta que se necesita llevar a cabo mayor investigación que nos indique qué porcentaje del mineral es realmente absorbido por el organismo.

En relación a los metales pesados tóxicos, la Unión Europea en su revisión “Contenidos máximos en metales pesados en productos alimenticios” señala contenidos máximos para este tipo de alimento de 0.1 mg/kg para el cadmio y mercurio, y un 0.2 mg/kg para el

plomo.⁽⁵²⁾ Nuestros datos experimentales para los mismos metales indican valores inferiores a 0.1 mg/kg; por lo que podemos afirmar que nuestras muestras son aptas para su consumo.

La cañihua es considerada por la población como una especie “olvidada y subutilizada” debido a que no existe un total conocimiento de su valor nutricional. En este contexto, el presente estudio contribuye a la caracterización química, de propiedades antioxidantes y de minerales, de tres ecotipos de cañihua, que pueden servir como punto de partida para la diferenciación de otros ecotipos y para el desarrollo de futuros estudios que permitan optimizar su importancia y valor.

VI. CONCLUSIONES

- Las muestras de cañihua contienen principalmente carbohidratos (65.5 - 68.0%), proteínas (14.7 - 15.5%) y lípidos (7.6 - 8.5%).
- Los ácidos grasos más representativos son el ácido linoleico “Omega 6” (45.8 – 49.6%), ácido oleico “Omega 9” (25.8 – 27.9%), ácido palmítico (12.9 – 13.5%) y el ácido linolénico “Omega 3” (5.7 – 6.8%).
- La concentración de compuestos fenólicos totales presente en los tres ecotipos de cañihua varía entre 1.4 y 1.9 mg-eq ácido gálico/g muestra, y la concentración de flavonoides totales entre 1.5 y 2.0 mg-eq catequina/g muestra.
- El contenido de betacianinas varía entre 0.7 y 14.8 mg/100 g destacando el ecotipo “Condor saya” (roja-Var. Ramis), el contenido de betaxantinas entre 1.6 y 36.3 mg/100 g sobresaliendo el ecotipo “Planta púrpura” (anaranjado claro). El contenido total de betalaínas está en el rango de 2.3 y 42.0 mg/100 g, el ecotipo “Condor saya” fue la muestra con mayor contenido de betalaínas.
- La concentración efectiva media (EC₅₀) para la actividad antioxidante de las muestras de cañihua varían entre 1.3 y 4.2 mg extracto/ml de solución. El ecotipo “Condor saya” es el que posee la mayor actividad antioxidante.
- Las muestras de cañihua revelan un alto contenido de macrominerales, teniendo al potasio como componente mayoritario (7 505 - 11 454 mg/kg), seguido del fósforo (3 530 - 4 053 mg/kg), magnesio (2 125 - 2 244 mg/kg) y calcio (915.6 - 1 050 mg/kg). El contenido de metales pesados tóxicos estuvo por debajo de los límites máximos permisibles.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **LIGARDA C., Repo-Carrasco R., Encina C., Herrera I. y Quinde-Axtell Z.** (2012). Extracción con soluciones neutra y alcalina para el aislamiento de fibra soluble e insoluble a partir de salvado de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.), kiwicha (*Amaranthus caudatus* L.) y cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen.). Rev. Soc. Quím. Perú. 78 (1): 53-64.
2. **TAPIA M., Fries A. M.** (2007). Guía de Campo de los Cultivos Andinos. FAO y ANPE. Lima.
3. **ESTAÑA W. y Muñoz C.** (2012). Variabilidad Genética de Cañihua en las Provincias de Puno. 1° ed. Dirección Regional Agraria Puno. Puno, Perú.
4. **HERNÁNDEZ J. E. y León J.** (1992). Cultivos marginados: otra perspectiva de 1492. Colección FAO: Producción y protección vegetal. N° 26. Roma, Italia.
5. **BARTOLO D.** (2013). Propiedades nutricionales y antioxidantes de la Cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen). Rev. Inv. Univ. 2 (1): 47-53.
6. **TAPIA M.** (2000). Cultivos andinos subexplotados y su aporte a la alimentación. 2° ed. FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación). Disponible en: http://www.fao.org/tempref/GI/Reserved/FTP_FaoRlc/old/prior/segalim/prodalim/prodveg/cdrom/contenido/libro10/home10.htm [Consulta: 24 Setiembre 2017].
7. **RODRÍGUEZ J. P., Aro M., Coarite M., Jacobsen S., Orting B., Sorensen M. y Andreasen C.** (2017). Seed Shattering of Cañahua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen). J. Agro. Crop. Sci. 203: 254-267.
8. **APAZA V.** (2010). Manejo y Mejoramiento de Kañiwa. Convenio Instituto Nacional de Innovación Agraria INIA-Puno. Centro de Investigación de Recursos Naturales y Medio Ambiente-CIRNMA, Bioversity International y el International Fund for Agricultural Development-IFAD. Puno, Perú.
9. **REPO-CARRASCO R., Hellstrom J., Pihlava J. M. y Mattila P.** (2010). Flavonoids and other phenolic compounds in Andean indigenous grains: Quinoa (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) and kiwicha (*Amaranthus caudatus*). Food Chem. 120: 128-133.

10. **SIB.** Sistema de Información de Biodiversidad. Disponible en: <https://www.sib.gov.ar/#!/especie/chenopodium-pallidicaule> [Consulta: 2 Febrero 2018].
11. **IPGRI, PROINPA e IFAD.** (2005). Descriptores para Cañahua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen). Instituto Internacional de Recursos Fitogenéticos, Roma, Italia; Fundación PROINPA, La Paz, Bolivia; International Fund for Agricultural Development, Roma, Italia.
12. **ROJAS W., Pinto M. y Soto J. L.** (2004). La erosión genética de la cañahua. Especies vegetales subutilizadas. LEISA Rev. Agr. 20 (1). Lima, Perú.
13. **ROJAS W., Soto J. L., Pinto M., Jager M. y Padulosi S.** [editores]. (2010). Granos Andinos. Avances, logros y experiencias desarrolladas en quinua, cañahua y amaranto en Bolivia. Bioersity International, Roma, Italia.
14. **CANO J.** (1971). Biología floral de la cañahua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen). Tesis para optar el título de Ingeniero Agrónomo. Universidad Nacional Técnica del Altiplano. Puno, Perú.
15. **ASTETE A.** (2002). La estructura genética y sus implicaciones en el mejoramiento de caracteres cuantitativos en la Kañiwa (*Chenopodium pallidicaule* Aellen). En 2º Mesa Redonda Internacional. Perú-Bolivia: sobre papas de Altura y Kañiwa.
16. **HURTADO J. y Rodríguez J.** (2011). Elaboración de una bebida láctea enriquecida con harina de cañahua (*Chenopodium pallidicaule*) y kiwicha (*Amaranthus caudatus*). Tesis para optar el título de Ingeniero Químico. Universidad Nacional de Trujillo. Trujillo, Perú.
17. **NINA A.** (2014). Comportamiento Agronómico de diez accesiones de Cañahua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) en zonas áridas. Tesis para optar el título de Ingeniero Agrónomo. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa. Arequipa, Perú.
18. **MINSA.** Instituto Nacional de Salud, Centro Nacional de Alimentación y Nutrición. Dirección Ejecutiva de Vigilancia Alimentaria y Nutricional. Puno, situación nutricional. Disponible en: http://www.ins.gob.pe/repositorioaps/0/5/jer/resu_sist_cena/PUNO.pdf [Consulta: 10 Agosto 2018].

19. **INEI.** (2014). Perú, Encuesta Demográfica y de Salud Familiar (ENDES). Nacional y Departamental. 10.6: 308-315.
20. **INEI.** (2017). Perú, Indicadores de Resultados de los Programas Presupuestales. Encuesta Demográfica y de Salud Familiar (ENDES).
21. **URDAMPILLETA A., Martínez J. M. y González-Muniesa P.** (2010). Intervención dietético-nutricional en la prevención de la deficiencia de hierro. *Nutr. Clín. Diet. Hosp.* 30 (3): 27-41.
22. **AOAC International.** (2005). Official Methods of Analysis of AOAC International. 18th ed. Revision 3. Gaithersburg, MD, USA, Association of Analytical Communities.
23. **ICHIHARA K., Shibahara A., Yamamoto K. y Nakayama T.** (1996). An improved method for rapid analysis of the fatty acids of glycerolipids. *Lipids* 31 (5): 535-539.
24. **SHOTORBANI N., Jamei R. y Heidari R.** (2013). Antioxidant activities of two sweet pepper *Capsicum annuum* L. varieties phenolic extracts and the effects of thermal treatment. *Avicenna J. Phytomed.* 3 (1): 25-34.
25. **IVANOVA V., Stefova M. y Chinnici F.** (2010). Determination of the polyphenol contents in Macedonian grapes and wines by standardized spectrophotometric methods. *J. Serb. Chem. Soc.* 75 (1): 45-59.
26. **VON ELBE J.** (2001). Miscellaneous Colorants. Betalains. *Food Analytical Chemistry.* Unit F3. 1: 1-7.
27. **TUMBAS V., Canadanovic-Brunet J., Cetkovic G., Jakisic M., Djilas S., Vulic J. y Stajcic S.** (2016). Encapsulation of Beetroot Pomace Extract: RSM Optimization, Storage and Gastrointestinal Stability. *Molecules.* 21 (5): 1-16.
28. **OTHMAN A., Ismail A., Ghani N. y Adenan I.** (2007). Antioxidant capacity and phenolic content of cocoa beans. *Food Chem.* 100: 1523-1530.
29. **EPA Method 200.7.** (1994). Metales por ICP. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Method for trace Element Analysis of Water and Wastes.
30. **De BRUIN A.** (1964). Investigation of the Food Value of Quinoa and Cañihua Seed. *J. Food Sci.* 29 (6): 872-876.

31. **SALAS L., Tapia D. y Menegalli F.** (2015). Biofilms based on Canihua flour (*Chenopodium pallidicaule*): Design and Characterization. *Quim. Nova.* 38 (1): 14-21.
32. **GALLEGO D., Russo L., Kerbab K., Landi M. y Rastrelli L.** (2014). Chemical and nutritional characterization of *Chenopodium pallidicaule* (cañihua) and *Chenopodium quinoa* (quinoa) seeds. *Emir. J. Food Agric.* 26 (7): 609-615.
33. **WOOD S., Lawson L., Fairbanks D., Robison L. y Andersen W.** (1993). Seed Lipid Content and Fatty Acid Composition of Three Quinoa Cultivars. *J. Food Compos. Anal.* 6: 41-44.
34. **MICHA R. y Mozaffarian D.** (2010). Saturated Fat and Cardiometabolic Risk Factors, Coronary Heart Disease, Stroke, and Diabetes: a Fresh Look at the Evidence. *Lipids* 45: 893-905.
35. **LICHTENSTEIN A., Appel L., Brands M., Carnethon M., Daniels S., Franch H., Franklin B., Kris-Etherton P., Harris W., Howard B., Karanja N., Lefevre M., Rudel L., Sacks F., Van-Horn L., Winston M. y Wylie-Rosett J.** (2006). Diet and Lifestyle Recommendations Revision 2006: A Scientific Statement from the American Heart Association Nutrition Committee. *Circulation* 114: 82-96.
36. **SIMOPOULOS A.** (1991). Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. *Am. J. Clin. Nutr.* 54: 438-463.
37. **PEÑARRIETA J. M., Alvarado J. A., Akesson B. y Bergenstahl B.** (2008). Total antioxidant capacity and content of flavonoids and other phenolic compounds in canihua (*Chenopodium pallidicaule*): An Andean pseudocereal. *Mol. Nutr. Food Res.* 52: 708-717.
38. **DEL RIO D., Borges G. y Crozier A.** (2010). Berry flavonoids and phenolics: bioavailability and evidence of protective effects. *Br. J. Nutr.* 104: 67-90.
39. **GARCÍA L., Salinas Y. y Valle S.** (2012). Betalainas, compuestos fenólicos y actividad antioxidante en Pitaya de Mayo (*Stenocereus griseus* H.). *Rev. Fitotec. Mex.* 35 (5): 1-5.
40. **ABDERRAHIM F., Huanatico E., Segura R., Arribas S., Gonzalez M. C. y Condezo-Hoyos L.** (2015). Physical features, phenolic compounds, betalains and total antioxidant capacity of coloured quinoa seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.) from Peruvian Altiplano. *Food Chem.* 183: 83-90.

41. **GUIJA E., Inocente M. A., Ponce J. y Zarzosa E.** (2015). Evaluación de la técnica 2,2-Difenil-1-Picrilhidrazilo (DPPH) para determinar capacidad antioxidante. *Horiz. Med.* 15 (1): 57-60.
42. **KEDARE S. y Singh R.** (2011). Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *J. Food Sci. Technol.* 48 (4): 412-422.
43. **MARMOUZI I., El Madani N., Charrouf Z., Cherrah Y. y El Abbes-Faouzi M. Y.** (2015). Proximate analysis, fatty acids and mineral composition of processed Moroccan *Chenopodium quinoa* Willd. and antioxidant properties according to the polarity. *Phytothérapie* 13 (2): 110-117.
44. **NOWAK R., Szewczyk K., Gawlik-Dziki U., Rzymowska J. y Komsta L.** (2016). Antioxidative and cytotoxic potential of some *Chenopodium* L. species growing in Poland. *Saudi J. Biol. Sci.* 23 (1): 15-23.
45. **FISCHER S., Wilckens R., Jara J. y Aranda M.** (2013). Variation in antioxidant capacity of quinoa (*Chenopodium quinoa* Will.) subjected to drought stress. *Ind. Crops Prod.* 46: 341-349.
46. **OMS.** (2013). Directrices: Ingesta de potasio en adultos y niños. Resumen: 1-5. Disponible en: http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/85226/WHO_NMH_NHD_13.1_spa.pdf;jsessionid=5D456DCB5E41AB6069E1A23D9B7CFC68?sequence=1 [Consulta: 2 Mayo 2018].
47. **FUNDACIÓN ESPAÑOLA DEL CORAZÓN.** Nutrientes. Disponible en: <http://www.fundaciondelcorazon.com/nutricion/nutrientes.html> [Consulta: 2 Mayo 2018].
48. **ABC Sociedad.** Potasio: ¿Es suficiente con un plátano al día?. Disponible en: http://www.abc.es/sociedad/abci-potasio-suficiente-platano-201712012223_noticia.html [Consulta: 3 Mayo 2018].
49. **WHITE P., Alvistur E., Días C., Viñas E., White H. y Collazos C.** (1955). Nutrient content and protein quality of quinua and cañihua, edible seed products of the Andes mountains. *J. Agr. Food Chem.* 3 (6): 531-534.
50. **MOTA E. y Perales E.** (1999). Los mecanismos de absorción de calcio y los modificadores de absorción con base para la elaboración de una dieta de bajo costo para pacientes osteoporóticas. *Gac. Méd. Méx.* 135 (3): 291-304.

51. **FORRELLAT M., Gautier du Défaix H. y Fernández N.** (2000). Metabolismo del hierro. Rev. Cub. Hematol. Inmunol. Hemoter. 16 (3): 149-160.
52. **UNION EUROPEA.** (2017). Metales Pesados. Contenidos máximos en metales pesados en productos alimenticios. Revisión. Disponible en: <file:///F:/17%20MAYO/metales%20pesados%20LMP.pdf> [Consulta: 19 Mayo 2018].

VIII. ANEXOS

ANEXO 1: Prevalencia en el Perú de desnutrición crónica en menores de 5 años de edad.



Figura 1. Perú: Prevalencia de desnutrición crónica (Patrón OMS) en menores de 5 años de edad, 2007 - 2017

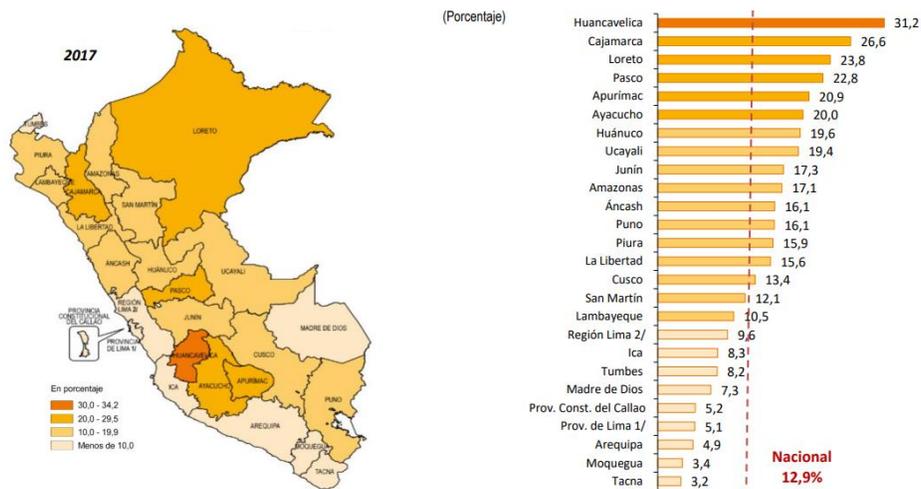


Figura 2. Perú: Prevalencia de desnutrición crónica (Patrón OMS) en menores de 5 años de edad, 2017.

ANEXO 2: Prevalencia en el Perú de anemia en niñas y niños de 6 a 35 meses de edad.

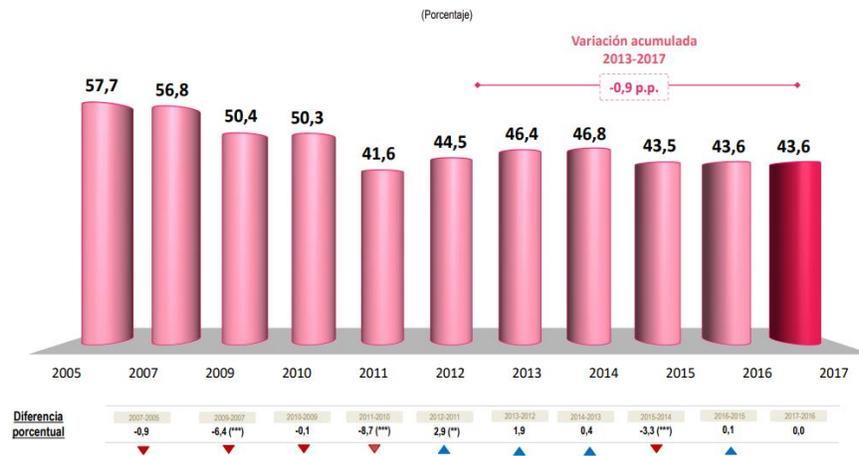


Figura 3. Perú: Prevalencia de anemia en niñas y niños de 6 a 35 meses de edad, 2005 - 2017.

ANEXO 3: Cromatogramas del perfil de ácidos grasos de las muestras de cañihua.

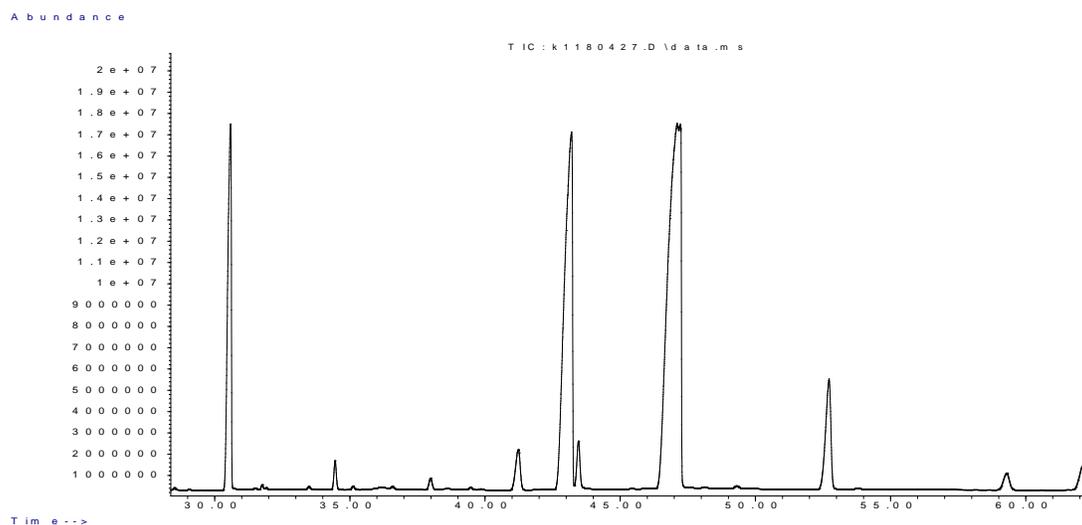


Figura 4. Cromatograma de gases del perfil de ácidos grasos de la muestra “Chilliwa” (plomo claro)

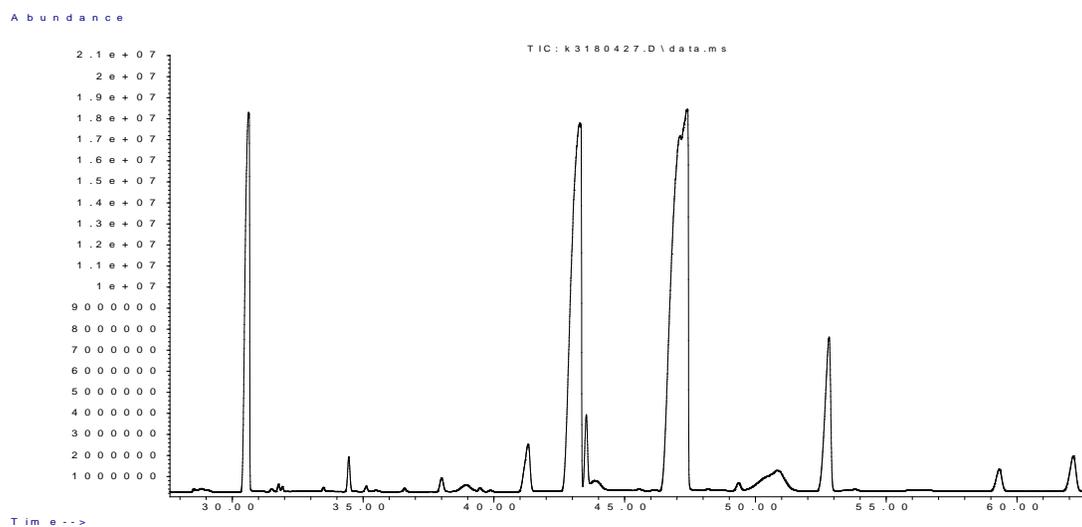


Figura 5. Cromatograma de gases del perfil de ácidos grasos de la muestra “Planta púrpura” (anaranjado claro)

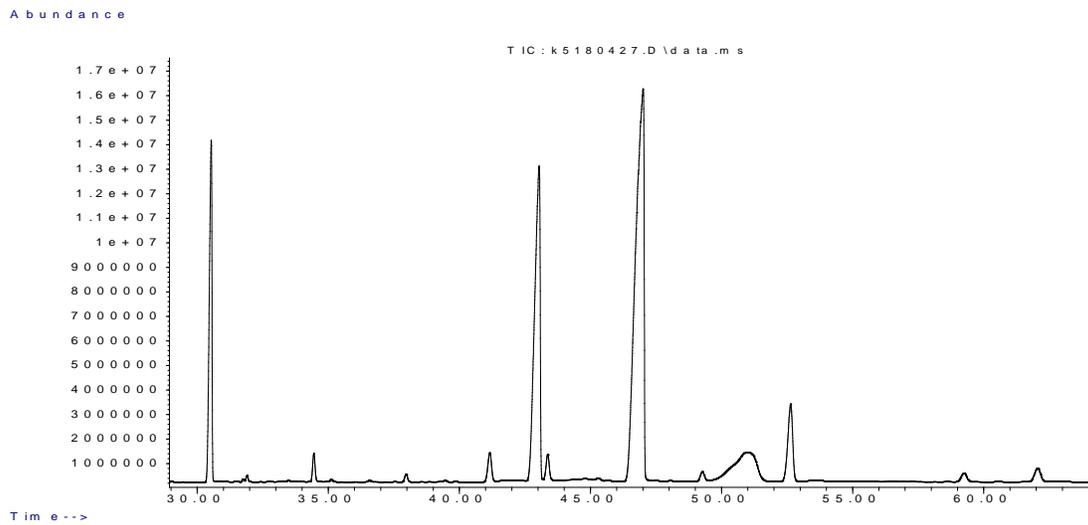


Figura 6. Cromatograma de gases del perfil de ácidos grasos de la muestra “Cañihua roja” (Condor saya)

ANEXO 4: Curvas de calibración para la determinación del contenido de compuestos fenólicos y flavonoides totales.

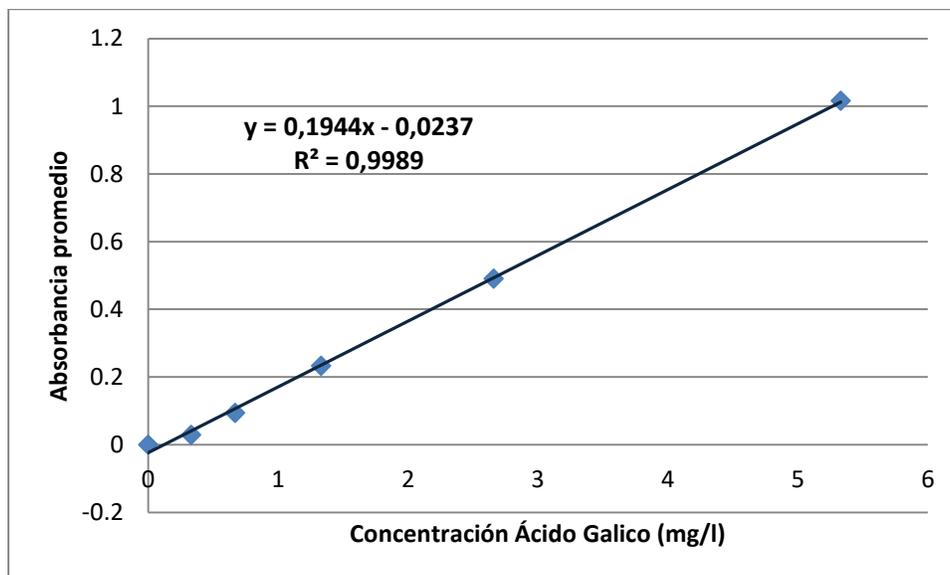


Figura 7. Curva de calibración de ácido gálico

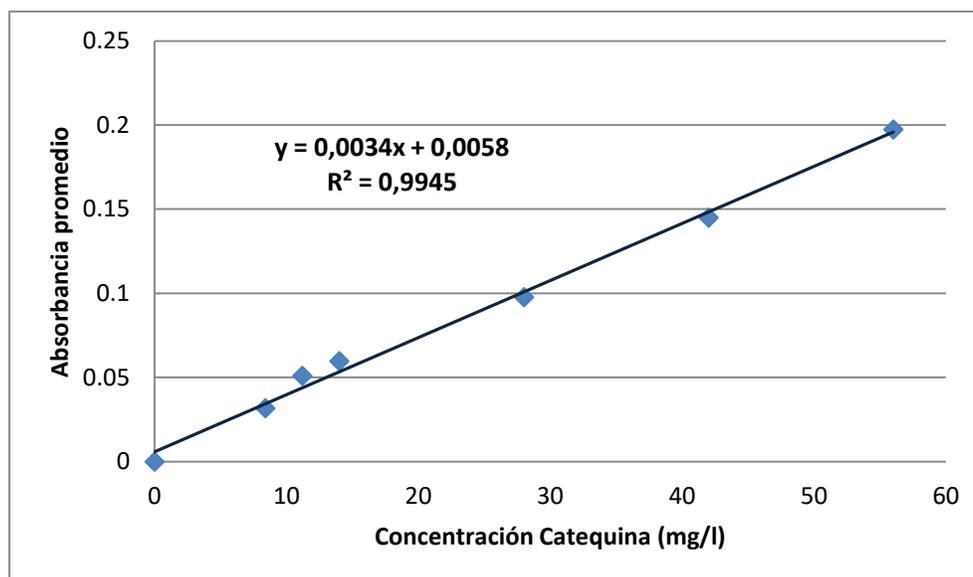
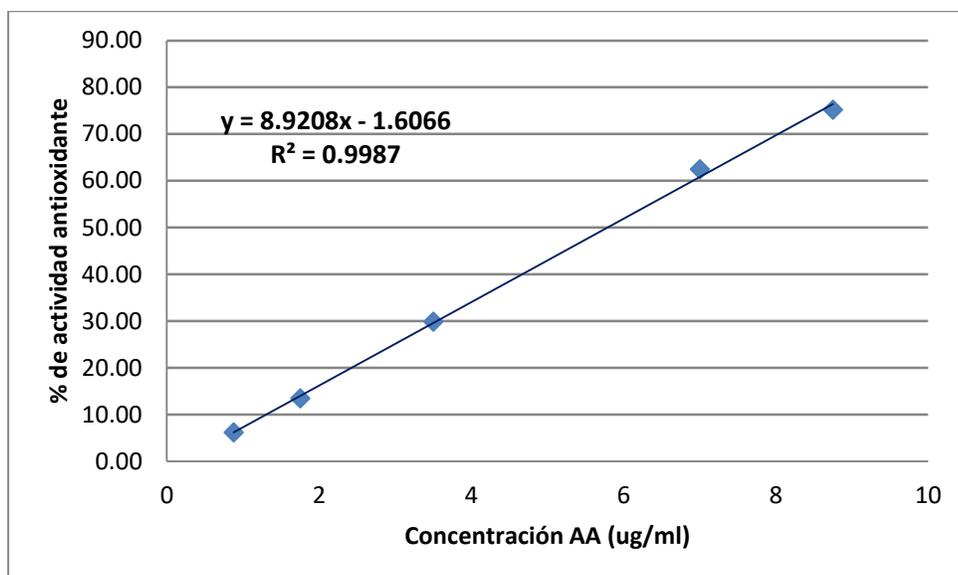


Figura 8. Curva de calibración de catequina

ANEXO 5: Curvas de relación porcentaje (%) de actividad antioxidante vs. concentración de ácido ascórbico y trolox (µg/ml).



*AA, ácido ascórbico

Figura 9. Curva % de actividad antioxidante vs. concentración de AA

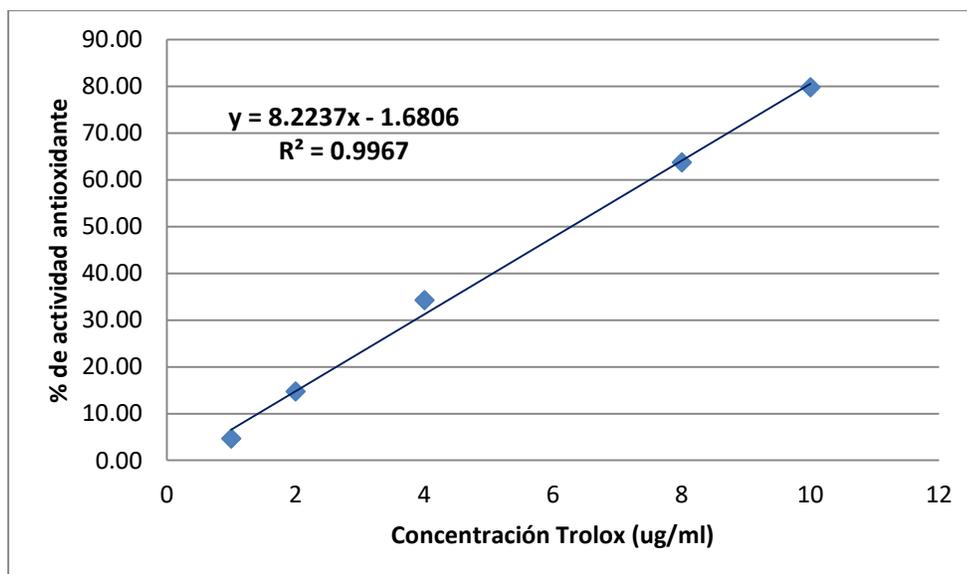


Figura 10. Curva % de actividad antioxidante vs. concentración de trolox