

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL**



**TESIS**

**“EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA OXIDACIÓN DE LÍPIDOS  
EN HARINA DE QUINUA (*Chenopodium quinoa*)”**

**PRESENTADA POR  
FELIX ALEXANDER ANCO MALLQUI**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

**INGENIERO AGROINDUSTRIAL**

**PUNO – PERU**

**2015**

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO  
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL

## TESIS

“EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA OXIDACIÓN DE LÍPIDOS EN  
HARINA DE QUINUA (*Chenopodium quinoa*)”

Presentado por:

**Bach. Felix Alexander Anco Mallqui**

Para optar el Título Profesional de Ingeniero Agroindustrial. Revisado y aprobado por el

Jurado Revisor conformado por:

PRESIDENTE

:

  
Dr. Wenceslao Teddy Medina Espinoza

PRIMER MIEMBRO

:

  
M. Sc. Genny Isabel Luna Mercado

SEGUNDO MIEMBRO

:

  
M. Sc. Florentino Víctor Choquehuanca Cáceres

DIRECTOR DE TESIS

:

  
Ing. Alicia Magaly León Tacca

Área: Ingeniería y tecnología

Tema: Desarrollo de procesos y productos agroindustriales sostenibles y eficientes

**DEDICATORIA**

*A mi Familia.*



## AGRADECIMIENTO

A Dios, por todos los dones recibidos.

Gracias a mis padres, por sus cuidados y paciencia.

A mi director de tesis, por su orientación y compromiso en la elaboración de este trabajo.

A los miembros de mi jurado, por su tiempo y paciencia; por brindarme las facilidades para la culminación de esta tesis. Muchas gracias a ustedes.

Al personal de los laboratorios de la EPIA por su valiosa colaboración.

A mi *Alma Mater*, Universidad Nacional del Altiplano, a mi Facultad y a sus docentes por haberme proporcionado los conocimientos necesarios para mi formación profesional.

## INDICE

## Página

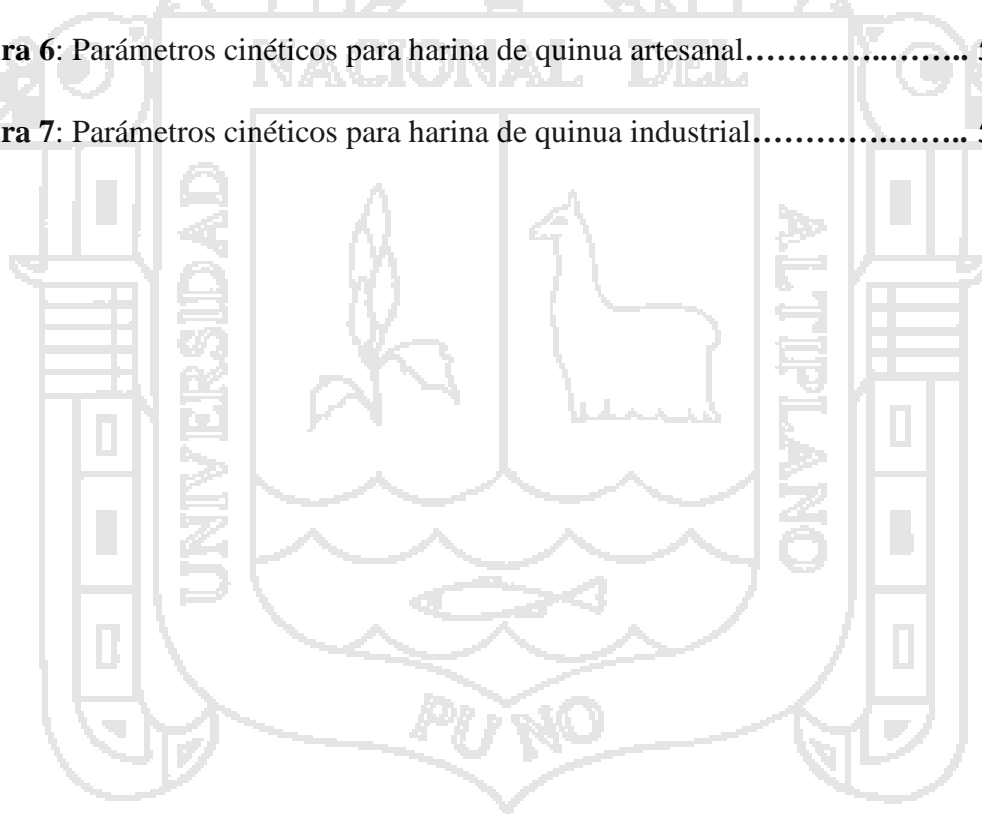
<b>LISTA DE TABLAS</b>	
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	
<b>RESUMEN</b>	
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISIÓN DE LITERATURA.....</b>	<b>3</b>
2.1 Información general.....	3
2.2 Composición y valor nutricional de la quinua.....	5
A. Proteínas.....	6
B. Lípidos.....	8
C. Carbohidratos.....	9
D. Fibra dietaria.....	9
E. Vitaminas y minerales.....	10
2.3 Oxidación de lípidos.....	12
2.4 Productos de la oxidación de lípidos.....	13
2.5 Pruebas analíticas para determinar la oxidación de lípidos.....	14
2.6 Vida útil en anaquel.....	15
<b>3. METODOLOGÍA.....</b>	<b>17</b>
3.1 Medio experimental.....	17
3.2 Materiales.....	17
3.3 Diseño experimental.....	18
3.4 Métodos de análisis.....	18
3.5 Análisis estadístico.....	22
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>23</b>
4.1 Ácidos grasos libres (AGL).....	23
4.2 Índice de peróxido (IP).....	37
4.3 Cálculo de la vida útil en anaquel.....	48
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>54</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>55</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>56</b>

## LISTA DE TABLAS

	Página
<b>Tabla 1:</b> Composición química del grano de quinua.....	5
<b>Tabla 2:</b> Contenido de aminoácidos de granos andinos, arroz y trigo.....	7
<b>Tabla 3:</b> Características y composición de ácidos grasos de los lípidos de quinua	8
<b>Tabla 4:</b> Contenido mineral de quinua (mg/100g materia seca).....	10
<b>Tabla 5:</b> Contenido vitamínico de quinua.....	11
<b>Tabla 6:</b> Aldehídos volátiles en la autoxidación de ácidos grasos insaturados.....	13
<b>Tabla 7:</b> Producción de ácidos grasos libres (%) en harina de quinua artesanal a diferentes temperaturas (°C) y tiempo de almacenamiento (días).....	23
<b>Tabla 8:</b> Análisis de varianza para AGL en harina de quinua artesanal.....	26
<b>Tabla 9:</b> Producción de AGL en harina de quinua artesanal.....	27
<b>Tabla 9B:</b> Producción de AGL en harina de quinua artesanal a diferentes tiempos	28
<b>Tabla 10:</b> Producción de ácidos grasos libres (%) en harina de quinua industrial a diferentes temperaturas (°C) y tiempo de almacenamiento (días).....	29
<b>Tabla 11:</b> Análisis de varianza para AGL en harina de quinua industrial.....	32
<b>Tabla 12:</b> Producción de AGL en harina de quinua industrial.....	33
<b>Tabla 12B:</b> Producción de AGL en harina de quinua industrial a diferentes tiempos	34
<b>Tabla 13:</b> Resumen estadístico.....	35
<b>Tabla 14:</b> Comparación de desviaciones estándar.....	35
<b>Tabla 15:</b> Índice de peróxido (meqs/kg) en harina de quinua artesanal a diferentes temperaturas (°C) y tiempo de almacenamiento (días).....	37
<b>Tabla 16:</b> Análisis de varianza para el IP en harina de quinua artesanal.....	39
<b>Tabla 17:</b> Índice de Peróxido en harina de quinua artesanal.....	41
<b>Tabla 18:</b> Índice de peróxido (meqs/kg) en harina de quinua industrial a diferentes temperaturas (°C) y tiempos de almacenamiento (días).....	42
<b>Tabla 19:</b> Análisis de varianza para el IP en harina de quinua industrial.....	43
<b>Tabla 20:</b> Índice de Peróxido en harina de quinua artesanal.....	44
<b>Tabla 21:</b> Resumen estadístico.....	46
<b>Tabla 22:</b> Comparación de desviaciones estándar.....	46
<b>Tabla 23:</b> Índice de Peróxido de harina de quinua artesanal.....	48
<b>Tabla 24:</b> Índice de Peróxido de harina de quinua industrial.....	49
<b>Tabla 25:</b> Parámetros para determinar la vida útil de la harina de quinua.....	51
<b>Tabla 26</b> Tiempo de vida útil de la harina de quinua artesanal e industrial.....	52

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Metodología del proceso experimental.....	19
<b>Figura 2:</b> Producción de ácidos grasos libres en harina de quinua artesanal.....	25
<b>Figura 3:</b> Producción de ácidos grasos libres en harina de quinua industrial.....	31
<b>Figura 4:</b> Índice de peróxido en harina de quinua artesanal.....	38
<b>Figura 5:</b> Índice de peróxido en harina de quinua industrial.....	43
<b>Figura 6:</b> Parámetros cinéticos para harina de quinua artesanal.....	50
<b>Figura 7:</b> Parámetros cinéticos para harina de quinua industrial.....	50



## RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de investigación fue evaluar la estabilidad oxidativa de lípidos en dos tipos de harina de quinua (*Chenopodium quinoa*), artesanal e industrial. Con este propósito se usó el método de envejecimiento acelerado. Se almacenaron muestras de harina de quinua artesanal y muestras de harina industrial durante 28 días a 15°C, 25°C, 35°C y 45°C. Se tomaron tres muestras de cada tratamiento de temperatura, cada siete días, para determinar el grado de oxidación lipídica. Los ácidos grasos libres y el índice de peróxido se usaron como indicadores de la oxidación lipídica. La temperatura y tiempo de almacenamiento tuvieron efectos significantes ( $p \leq 0.05$ ) sobre la producción de ácidos grasos libres y el índice de peróxido en las muestras de harina de quinua. Al principio y final del experimento, los ácidos grasos libres presentaron valores menores en las muestras de harina de quinua artesanal (0.02788-0.07414%) en comparación con las muestras de harina de quinua industrial (0.03707-0.10194%). Así como el índice de peróxido, al inicio y final del experimento, fue mayor en las muestras de harina de quinua industrial (6.51-14.16meqs/kg) en comparación a las muestras de harina de quinua artesanal (0.58-12.33meqs/kg). Las muestras almacenadas a 15°C, de ambos tipos de harina de quinua, mostraron incrementos menores a las demás temperaturas de almacenamiento. Los resultados de este trabajo de investigación apuntan a que la oxidación de lípidos en la harina de quinua es directamente proporcional al tiempo y temperatura de almacenaje. A mayor temperatura de almacenamiento, mayor es el porcentaje de ácidos grasos libres y también es mayor el índice de peróxido, lo mismo ocurre con el tiempo de almacenamiento. La producción de ácidos grasos libres en la harina de quinua está altamente condicionada por la temperatura y el tiempo de almacenamiento. Mientras que el índice de peróxido está altamente condicionado solo por la temperatura de almacenamiento. Además se determinó el tiempo de vida útil en anaquel de ambos tipos de harina de quinua con ayuda de la ecuación de Arrhenius, usándose para ello el índice de peróxido; se halló que ambos tipos de harina de quinua son productos relativamente duraderos debido a su estabilidad oxidativa.



## 1. INTRODUCCIÓN

La quinua, (*Chenopodium quinoa*), es una planta resistente que se cultiva bien en altitudes elevadas, y por su completo perfil de aminoácidos (Gross et al., 1989; Ruales & Nair, 1992), la microestructura de su almidón (Atwell, Johnson, & Glass, 1983; Fleming & Galwey, 1995), las funciones de sus saponinas (Ruales & Nair, 1993), y su potencial como oleaginoso (Koziol, 1992); los científicos están interesados en este valioso grano.

En general, los alimentos sufren deterioro de su calidad a través del tiempo; y los productos derivados de quinua precisan del grano molido antes de cualquier proceso de industrialización. La molienda tiende a acelerar el proceso de deterioro al activar las enzimas presentes en las células de los granos. La oxidación de lípidos es una de las mayores causas para el desarrollo de sabores no deseables en los alimentos molidos. Y el rango de oxidación de lípidos está influenciado por las condiciones de almacenaje como la temperatura, exposición a la luz, contenido de humedad y la disponibilidad de oxígeno. En condiciones normales, tomaría un largo periodo de tiempo detectar los cambios en la composición de un producto. El envejecimiento acelerado es un método donde los parámetros ambientales elegidos se cambian para incrementar el rango de las reacciones químicas relacionadas con el deterioro de un alimento. La rancidez es el resultado perceptible del deterioro de las grasas y siempre está ligado a la temperatura y tiempo de almacenaje.

Entonces, ¿la oxidación lipídica en la harina de quinua se incrementará proporcionalmente con la temperatura y tiempo de exposición?

Conocer el rango de oxidación lipídica de la harina de quinua dará la posibilidad de establecer mejores parámetros de conservación de los productos derivados de la quinua, asegurando su completa idoneidad para el consumo humano. Esta es la primera investigación que aborda el tema de la oxidación lipídica de la harina de quinua en las condiciones medioambientales en el Altiplano peruano, región Puno, por lo que este trabajo sumará al existente conocimiento de la quinua y su estabilidad oxidativa en el tiempo. Además proporcionará información relevante que sirva en el manejo y almacenaje de productos derivados de la quinua.

El propósito de esta investigación fue determinar la influencia de la temperatura y el tiempo en la oxidación de lípidos en la harina de quinua. Y los objetivos específicos fueron:

- Determinar el porcentaje de ácidos grasos libres en la harina de quinua a diferentes temperaturas de exposición.
- Determinar el índice de peróxido en la harina de quinua a diferentes temperaturas de exposición.



## 2. REVISIÓN DE LITERATURA

### 2.1 Información general

La quinua (*Chenopodium quinoa*) es parte de la familia *Chenopodiaceae*. Fue un cultivo importante en el imperio inca, quienes solían decirle “grano madre”, *chisiya mama* en quechua, la lengua de los incas (National Research Council, USA, 1989). La domesticación de la quinua comenzó alrededor de 8000 años atrás en el Altiplano sudamericano, cerca al lago Titicaca, lo que en el presente es territorio peruano (Pearsall, 1992). En la actualidad, la quinua es cultivada principalmente en la región andina, desde Colombia hasta el norte de Argentina, siendo Perú y Bolivia los mayores productores. Existen diferentes tipos de quinua que se han adaptado a diferentes pisos ecológicos y tipos de suelos (Mujica *et al.*, 2001). El principal mecanismo de supervivencia de la quinua contra el congelamiento es evitar la formación de hielo moderando el superenfriamiento. La quinua tiene un alto contenido de azúcar soluble, lo cual baja su punto de congelación y por tanto eso contribuye a bajar la temperatura letal de sus tejidos vegetales (Jacobsen *et al.*, 2007). Se ha sugerido que el nivel de azúcares solubles podría ser usado como indicador de la resistencia al congelamiento (Jacobsen *et al.*, 2005). La quinua puede ser cultivada a nivel del mar, en valles andinos, el Altiplano y hasta en los salares bolivianos. Las variedades que crecen en la meseta boliviana resisten bajas temperaturas ( $-8^{\circ}\text{C}$ ), suelos alcalinos (pH 8) y una salinidad de hasta 52 mS/cm. La quinua se siembra en rotación después de la papa, En los valles, la quinua es sembrada en asociación con la papa, cebada y tubérculos andinos, esto se hace con la finalidad de evitar factores climáticos adversos como sequía, heladas, granizos, alta salinidad e inundaciones (Mujica *et al.*, 2003).

La quinua es una planta dicotiledónea anual, generalmente crece entre 1-2 m de alto. La planta puede ser ramificada o no ramificada dependiendo de la variedad y puede ser verde, amarilla, roja o púrpura. La inflorescencia (panículo) puede ser amarantiforme o glomeruliforme (Tapia & Fries, 2007). Sus flores son pequeñas y se auto-polinizan.

Mujica (1993) identifica, de acuerdo a su distribución geográfica, cinco categorías básicas de quinua.

- a) **Quinuas de los valles:** Crecen en los valles interandinos de 2,000 a 3,600 m.s.n.m., se caracterizan porque tienen gran desarrollo, pueden llegar de 2 a 2.5 m de altura, son ramificadas, su periodo vegetativo es largo, con panojas laxas, con inflorescencia amarantiforme, son tolerantes al mildiu, en este grupo tenemos a la “Blanca de Junín,” “Amarilla de Marangani” y “Rosada de Junín.”
- b) **Quinuas del Altiplano:** Crecen alrededor del lago Titicaca a una altura de 3,800 m.s.n.m., estos cultivos se caracterizan por tener buena resistencia a las heladas, son bajos en tamaño, no ramificados (tienen un solo tallo y panoja terminal que es glomerulada densa), llegan a tener una altura de 1.00 a 2.00 m., con periodo vegetativo corto, se tiene quinuas precoces como: “Illpa-INIA” y “Salcedo-INIA,” semi-tardías: “Blanca de Juli;” tardías: como la Kancolla, Chewecca, Tahuaco, “Amarilla de Marangani.”
- c) **Quinuas de terreno salino:** Nativas de los salares bolivianos, se adaptan a suelos salinos y alcalinos (de pH muy alto 7.5-8.0), y a climas muy secos. Los granos son amargos, pero poseen un alto contenido proteico. Las plantas miden de 1 a 1.5 m. de altura, presentan un solo tallo desarrollado. Dentro de esta categoría están: la Real, Ratuqui, Rabura, Sayaña, todas ellas variedades del Altiplano boliviano.
- d) **Quinuas del nivel del mar:** Crecen en el sur de Chile, no son ramificadas y los granos son de color amarillo a rosados y a su vez muy amargos, como en el sur de Chile en Concepción, las quinuas se caracterizan por tener un foto período largo y la coloración de los granos de color verde intenso y al madurar toman una coloración anaranjada y los granos son de tamaño pequeño y de color blanco o anaranjado.
- e) **Quinuas sub-tropicales:** Crecen en los valles interandinos de Bolivia, se caracterizan por ser plantas de color intenso y al madurar toman una coloración anaranjada y los granos son de tamaño pequeño y de color blanco o anaranjado.

Los granos de quinua poseen un diámetro que varía entre 1-2.5 mm. Los granos están cubiertos por una bicapa de pericarpio. Esta bicapa contiene saponina, una sustancia amarga que debe ser removida antes de su consumo. El color del pericarpio puede ser transparente, blanco, amarillo, naranja, rosado, rojo, gris, violeta o negro. Debajo del pericarpio está el epispermo (capa de la semilla) la cual puede ser transparente, blanco, marrón o negro. Epispermo cubre el almidón del perispermo. El embrión de la quinua

forma un rollo alrededor del perispermo y eso representa aproximadamente el 30% del peso del grano, es preciso remarcar que la proporción del embrión del trigo es solamente el 1% de todo el grano. En los cereales, como el maíz y el trigo, las reservas de almidón para el desarrollo del embrión son almacenados en el tejido endospermico, pero en la quinua el tejido endospermico está reducido a una o dos capas que rodean el eje hipocotil-radicalo. El almidón de la quinua está almacenado en la parte no viva del delgado perispermo el cual ocupa el 40% del volumen del grano (Berghofer & Schönelechner, 2002). De acuerdo a Mujica *et al.* (2003), la quinua tiene un alto potencial de rendimiento; y es posible incrementar la producción y productividad con el uso de variedades mejoradas, semillas de mayor calidad y mejores prácticas agronómicas, esto sin aumentar el área de producción.

A la quinua se le clasifica como un pseudo-cereal porque no pertenece a la familia de las gramíneas, donde están los cereales tradicionales; sin embargo debido a su alto contenido de almidón su uso es equivalente al de un cereal.

## 2.2 Composición y valor nutricional de la quinua

La quinua es una excelente fuente de proteínas, lípidos y carbohidratos. El embrión ocupa una gran proporción de la semilla en comparación a los cereales comunes, por lo tanto el contenido de proteína y grasa es relativamente alto.

**Tabla 1:** Composición química del grano de quinua

Componente	A	B	C	D
Proteína g/100 g	11.2	14.4	14.1	14.5
Grasa g/100 g	4.0	6.0	9.7	5.2
Fibra cruda g/100 g	n.d.	4.0	n.d.	14.2**
Cenizas g/100 g	3.0	2.9	3.4	2.7
Carbohidratos g/100 g	32.6*	72.6	72.5	64.2

Fuentes:

A: Gonzalez *et al.* (1989)

B: Repo-Carrasco, R. (1992)

C: Ruales, J. and Nair, B. (1992)

D: Alvarez-Jubete *et al.* (2009)

\*contenido de almidón

\*\*fibra dietaria

n.d. = no determinado

Hay una diferencia significativa entre los valores de fibra de las referencias B y D. Esta diferencia se debe parcialmente a la diferencia de técnicas de análisis, el primero es un análisis de fibra cruda y el segundo es sobre fibra dietaria. Los valores para fibra dietaria son siempre más altos que los valores de fibra cruda. Por otro lado, Repón-Carrasco (1992) analizó la quinua desaponificada. Esta quinua ha perdido las capas superficiales durante el proceso de desaponificación y por lo tanto el contenido de fibra es menor.

#### **A. Proteínas**

La mayor concentración de proteínas está localizada en el embrión. Están compuestas principalmente por albúminas y globulinas, siendo la 11S globulina (también llamada *chenopodina*) el grupo mayoritario, con peso molecular aparente de las subunidades A y B de 22-23kDa y 32-39kDa respectivamente, y similar composición de aminoácidos al de la globulina de las leguminosas (Berghofer & Schönelechner, 2002; Brinegar & Goundan, 1993)

La importancia de las proteínas de la quinua se basa en el hecho de que su contenido de lisina es alto. Lisina es el primer aminoácido limitante en los cereales comunes, y como puede verse en la Tabla 2, el contenido de lisina es doble comparado al del trigo.

**Tabla 2:** Contenido de aminoácidos de granos andinos, arroz y trigo (g aminoácidos/16g N)

<b>Aminoácido</b>	<b>QUINUA</b>	<b>KAÑIWA</b>	<b>KIWICHA</b>	<b>ARROZ</b>	<b>TRIGO</b>
Ácido aspártico	<b>7.8</b>	7.9	7.4	8.0	4.7
Treonina*	<b>3.4</b>	3.3	3.3	3.2	2.9
Serina	<b>3.9</b>	3.9	5.0	4.5	4.6
Ácido glutámico	<b>13.2</b>	13.6	15.6	16.9	31.3
Prolina	<b>3.4</b>	3.2	3.4	4.0	10.4
Glicina	<b>5.0</b>	5.2	7.4	4.1	6.1
Alanina	<b>4.1</b>	4.1	3.6	5.2	3.5
Valina*	<b>4.2</b>	4.2	3.8	5.1	4.6
Isoleucina*	<b>3.4</b>	3.4	3.2	3.5	4.3
Leucina*	<b>6.1</b>	6.1	5.4	7.5	6.7
Tirosina *	<b>2.5</b>	2.3	2.7	2.6	3.7
Fenilalanina*	<b>3.7</b>	3.7	3.7	4.8	4.9
Lisina*	<b>5.6</b>	5.3	6.0	3.2	2.8
Histidina *	<b>2.7</b>	2.7	2.4	2.2	2.0
Arginina	<b>8.1</b>	8.3	8.2	6.3	4.8
Metionina*	<b>3.1</b>	3.0	3.8	3.6	1.3
Cisteina*	<b>1.7</b>	1.6	2.3	2.5	2.2
Triptofano*	<b>1.1</b>	0.9	1.1	1.1	1.2
% N del grano	<b>2.05</b>	2.51	2.15	1.52	2.24
% proteínas	<b>12.8</b>	15.7	13.4	9.5	14.0

Fuente:

Repo-Carrasco, R. (1992)

\* Aminoácidos esenciales

La quinua cumple el patrón de referencia de proteína de FAO/OMS para niños (FAO, 1985). La calidad de la proteína de quinua ha sido estudiada en pruebas biológicas. El Ratio de Eficiencia Proteica (REP) de quinua es similar al de la caseína (Gross *et al.*, 1989; Ranhotra *et al.*, 1993). La digestibilidad de su proteína es notablemente alta (92%) mientras que la utilización de su proteína y su valor proteico biológico parece ser de nivel moderado a alto, 76% y 83% respectivamente (Guzman-Maldonado & Paredes-López, 1998).

## B. Lípidos

El contenido graso de la quinua es más elevado que los cereales comunes (Ver Tabla 1), y están localizados principalmente en el embrión. La grasa de la quinua es rica en ácidos grasos poli-insaturados (linoléico y linolénico), pero también lo es en ácido oleico (Ver Tabla 3). El nivel de ácidos grasos insaturados es excelente con respecto a la nutrición: el ácido graso esencial, ácido linoléico, proporciona el 10% de energía. Además, el ratio de ácido linolénico/linoléico de la quinua es adecuado, una dieta con un ratio elevado promueve la patogénesis de varias enfermedades degenerativas, como enfermedades cardiovasculares, cáncer, osteoporosis, así como inflamaciones y enfermedades autoinmunes. El ratio de la quinua n-6/n-3 recae en 6.2, lo cual está dentro de los valores recomendados (Alvarez-Jubete *et al.*, 2009).

**Tabla 3:** Características y composición de ácidos grasos de los lípidos de quinua

Características	Ref. (a)	Ref. (b)	Ref. (c)	Ref. (d)
Ácidos grasos (% de fracción lipídica)				
Mirístico (C14:0)	-	0.1	0.2	-
Palmítico (C16:0)	9.59	9.7	9.9	11.0
Palmitoleico (C16:1)	-	0.2	0.1	-
Esteárico (C18:0)	0.1	0.6	0.8	1.1
Oléico (C18:1)	26.04	24.5	24.5	26.7
Linoléico (C18:2)	50.24	50.2	50.2	48.2
Linolénico (C18:3)	4.77	3.9	5.4	8.3
Arachídico (C20:0)	-	0.4	2.7*	0.6
Cis-11,14-Eicosadienoic (C20:2)	-	-	-	1.4
Docosanoics (todo los C22s)	-	-	2.7	-
Tetrasanoicos (todos los C24s)	-	-	0.7	-
Gravedad específica	0.930	0.891	n.d	n.d
Índice de yodo (Wijs) (I2g/100 g)	128	129	n.d	n.d
Materia insaponificable (%)	5.01	5.2	n.d	n.d

Fuentes:

Ref. a: Espinoza Silva, C., 2002

n.d.: no determinado

Ref. b: Berghofer, E. & Schönelechner, R., 2002

Ref. c: Koziol, M., 1992

Ref. d: Alvarez-Jubete *et al.*, 2009



El índice de yodo es el método usado para determinar la cantidad de ácidos grasos contenidos. Esta insaturación está en la forma de doble enlaces que reaccionan con compuestos de yodo. Mientras más alto es el índice de yodo, más enlaces de ácidos grasos existen en una grasa. La determinación de materiales no grasos que no sean agua, se hace vía saponificación de grasas mediante calentamiento con soda cáustica o solución de potasa hasta que todos los triglicéridos se hayan convertido en glicerina y jabón. Esto se conoce como materia in-saponificable y es un indicador de la presencia de compuestos como tocoferoles, escualeno y esteroides en aceite. Este valor para los lípidos de quinua es alto y es sabido que sus aceites son ricos en tocoferoles y eso lo hace estable ante el proceso de oxidación (Berghofer & Schönelechner, 2002).

### **C. Carbohidratos**

El principal carbohidrato de la quinua es el almidón. El almidón de quinua está localizado principalmente en el perispermo y está presente en forma de pequeños gránulos individuales y grandes gránulos compuestos por cientos de gránulos individuales (Berghofer & Schönelechner, 2002). Los gránulos individuales son poligonales con diámetro de 1.0-2.5 $\mu$ m y los gránulos compuestos son ovalados, con diámetro de 6.4-32  $\mu$ m (Atwell *et al.*, 1983). El almidón de quinua tiene un bajo contenido de amilosa comparado con los almidones comunes (11-12.2%) (Atwell *et al.*, 1983; Qian & Kuhn, 1999). El almidón de la quinua también es rico en amilopectina, la cual se gelatiniza a bajas temperaturas relativas (57-71°C) (Atwell *et al.*, 1983; Qian & Kuhn, 1999). El almidón tiene una excelente estabilidad ante la congelación y descongelación, lo cual está relacionado al hecho de que es rico en amilopectina (Berghofer & Schönelechner, 2002).

### **D. Fibra Dietaria**

El contenido de fibra dietaria en quinua es similar al de los cereales comunes. Existe una diferencia entre variedades de quinua, eso es común en granos; Gebruers et al. (2008) halló variaciones substanciales en el contenido de fibra dietaria entre diferentes tipos y variedades de trigo. Algunas de estas variaciones pueden relacionarse a condiciones medioambientales, como el estado de nutrientes del suelo y disponibilidad de agua.

Algunos autores reportan bajos contenidos de fibra dietaria relativa, 13-14% (Alvarez-Jubete *et al.*, 2009; Guzman-Maldonado & Paredes-Lopez, 1998). Esto puede deberse a la diferencia de variedades y también a las diferencias en el manejo y

procesamiento de los granos. Eliminar las sustancias amargas, saponinas, de la quinua, decrece el contenido de fibra. La quinua analizada en el estudio de Alvarez-Jubete *et al.* (2009) fue pre-procesada, lavada, centrifugada y secada.

### E. Vitaminas y Minerales

Los minerales de la quinua están concentrados en las capas externas del grano, como en los cereales (Berghofer & Schönelechner, 2002). La quinua es rica en calcio, magnesio, hierro y fósforo (ver Tabla 4). La disponibilidad de estos minerales puede ser afectada por algunos componentes de quinua, principalmente por las saponinas y el ácido fítico. Konishi *et al.* (2004), estudió la distribución de minerales en granos de quinua. Encontraron que el fósforo, potasio y magnesio estaban localizados principalmente en el tejido embrionario. Calcio y potasio estaban presentes en el pericarpio, probablemente asociado a la pectina. También estudiaron el efecto del proceso de pelado en el contenido mineral del grano y descubrieron que el contenido de calcio disminuyó después del pelado.

**Tabla 4:** Contenido mineral de quinua (mg/100g materia seca)

Mineral	Quinua entera (a)	Quinua perlada (b)	Trigo (b)	Arroz (b)	Maíz (b)	Cebada (b)
Calcio	874	123.1	860	86.3	32.9	56.5
Magnesio	2620	2463	180	90	140	140
Sodio	22	76	4.6	5	-	11.8
Fósforo	5350	5709	410	285	310	470
Hierro	81	59	6	-	2	6
Manganeso	33	25	5.5	6	0.6	1.8
Cobre	10	21	0.8	0.3	0.2	0.9
Zinc	36	45	4.4	1.85	-	4
Potasio	1201	571	580	340	330	630

Fuentes:

(a) Ruales & Nair, 1993

(b) Bock, 2000

El contenido de tiamina y riboflavina en quinua es similar al de los cereales comunes (Bock, M., 2000). En comparación con los cereales, la quinua parece estar entre las mejores fuentes de vitamina E. La quinua es una excelente fuente de  $\gamma$ -tocoferol, conteniendo aproximadamente 5mg/100g, (Ruales & Nair, 1993). El contenido de  $\gamma$ -tocoferol es de particular relevancia biológica debido a su potencial anticancerígeno y anti-inflamatorio (Alvarez-Jubete *et al.*, 2009). La quinua contiene significativas cantidades de vitamina C, lo cual no es común en los cereales. El contenido de vitamina de quinua está presentado en la Tabla 5.

**Tabla 5:** Contenido vitamínico de quinua

Vitamina	Ref. (a)	Ref. (b)	Ref. (c)
Tiamina (mg/100 g grano)	0.4	n.d.	n.d.
Riboflavina (mg/100 g grano)	0.2	n.d.	n.d.
Ácido Fólico ( $\mu$ g/100 g)	78.1	n.d.	n.d.
Vitamina C (mg/100 g grano)	16.4	12-13	n.d.
$\alpha$ -tocoferol (mg/100 g grano)	2.6	n.d.	24.7*
Vitamina A (mg RE/100 g)	0.2	n.d.	n.d.

Fuentes:

Ref. (a): Ruales, J. & Nair, B., 1993

Ref. (b): Dini *et al.*, 2010

Ref. (c): Alvarez-Jubete *et al.*, 2009

n.d. = no determinado

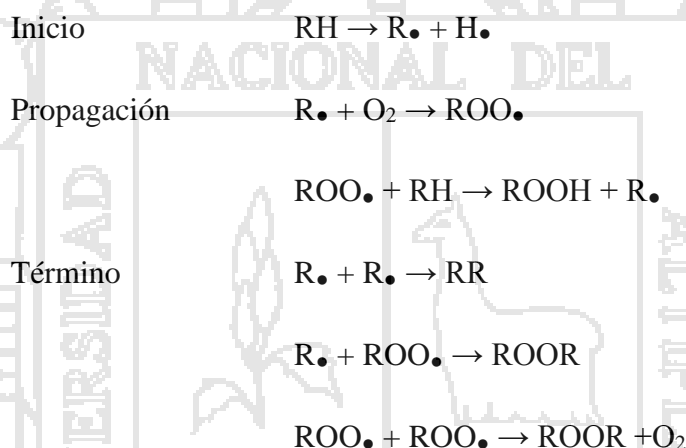
\*contenido total de tocoferol

Recientemente Schönelechner *et al.*, (2010), analizó el contenido de folato en quinua y sus derivados. Encontraron que el contenido de esta vitamina en la quinua fue de 132.7mg/100g dm, alrededor de diez veces más que el trigo. Las fracciones de salvado contienen en promedio 124% del folato total, mientras que solo 57% en promedio estuvo presente en fracciones de harina. Los derivados de quinua fueron caracterizados por su alto contenido total de folato. De acuerdo a este estudio, los productos a base de quinua ofrecen una substancial alternativa para el consumo de folato.

### 2.3 Oxi\*dación de lípidos

La oxidación de lípidos produce compuestos volátiles como esteres, alcoholes, aldehídos, peróxidos y ketonas; algunos de estos compuestos producen sabores indeseables. El rango de la oxidación de lípidos es dependiente del tipo de ácido graso, grado de insaturación, antioxidantes, presión de oxígeno, superficie de exposición al oxígeno, agitación, y condiciones de almacenaje (exposición a la luz, temperatura, contenido de humedad). La oxidación de lípidos puede dividirse en autooxidación, oxidación termal, fotooxidación y oxidación mediante lipoxigenasa.

En la autooxidación, los ácidos grasos reaccionan con las moléculas de oxígeno en un proceso auto-catalítico siguiendo un mecanismo en cadena de radical libre. Las etapas de la reacción en cadena incluyen inicio, propagación y término (Reische *et al.*, 1998):



En la etapa de inicio, dos radicales libres se forman a partir de la disociación de un enlace covalente. El hidrógeno es sustraído del grupo metileno adyacente a un enlace C=C, resultando en un radical alquilo libre (R•). Este radical de ácido graso reacciona con una molécula de oxígeno para producir un radical libre de peróxido (ROO•) durante la propagación. Los radicales libres de peróxido propagan el proceso de oxidación sustrayendo hidrógeno de otros ácidos grasos y produciendo más radicales alquilo libre. El término de la reacción en cadena ocurre cuando los radicales se combinan para formar especies no-radicales.

## 2.4 Productos de la oxidación de lípidos

Los productos de la oxidación de lípidos son una fuente importante del olor de un alimento. El tamaño de la cadena de ácidos grasos, grado de insaturación, y la posición del enlace doble de los ácidos grasos determinan los productos secundarios que se formarán durante la oxidación lipídica. (Shahidi, 2001).

La lipólisis es la ruptura de los triglicéridos, a través de la lipasa, que produce ácidos grasos libres. Subsecuentemente, estos ácidos grasos libres son oxidados por la lipoxigenasa, una enzima presente en tejido vegetal y animal (Frankel, 1998). La lipoxigenasa favorece los ácidos grasos polinsaturados con una unidad cis, cis-penta-1,4-dieno ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ) (Frankel, 1998; Bock, 2000). Esta reacción produce 9- y 11- hidroperóxidos a partir de los ácidos linoléico y linolénico (Tabla 6).

**Tabla 6:** Aldehídos volátiles producidos en la autooxidación de ácidos grasos insaturados, sus correspondientes hidroperóxidos, y sus lugares en el grupo metileno

Ácido Graso	Grupo Metileno	Hidroperóxido	Aldehído
18:1 $\omega$ 9 Ácido oléico	8, 11	8	2-Undecenal
		9	2-Decenal
		10	Nonanal
		11	Octanal
18:2 $\omega$ 6 Ácido linoléico	11	9	2,4-Decadienal
		13	Hexanal
18:3 $\omega$ 3 Ácido linolénico	11, 14	9	2,4,7-Decatrienal
		12	2,4-Heptadienal
		13	3-Hexenal
		16	Propanal
18:3 $\omega$ 6 $\gamma$ -ácido linolénico	8, 11	6	2,4,7-Tridecatrienal
		9	2,4-Decadienal
		10	3-Nonenal
		13	Hexanal

Fuente: Shahidi, 2001

La mayoría de los cereales presentan actividad de la lipasa y la lipoxigenasa (Bock, 2000) y son responsables del desarrollo de varios sabores característicos. Estas enzimas no están activadas si los tejidos vegetales se conservan enteros e intactos; se desencadena la lipólisis cuando los granos son partidos. De acuerdo a Frankel (1998), los ácidos grasos libres se incrementan en la capa de salvado aún a temperatura ambiente, debido a la alta presencia de la actividad de lipasa. El proceso de molienda en los granos, para hacer harina, incrementa el área superficial para que ocurra la lipólisis y esto produce ácidos grasos libres, los cuales son más propensos a la oxidación que los lípidos originales (Moltenberg et al., 1998).

Los productos primarios de la oxidación lipídica son los hidroperóxidos, los cuales son insípidos e inodoros, por lo tanto los hidroperóxidos no afectan el sabor de un alimento (Gray, 1978; Shahidi, 2001). Sin embargo, los hidroperóxidos se descomponen rápidamente por ruptura enzimática y no enzimática, y toman la forma de otros productos olorosos, como los aldehídos, cadenas cortas de alcoholes, ésteres, y dímeros, los cuales resultan en problemas en la calidad del sabor (Frankel, 1998).

La actividad de la lipoxigenasa en productos de cereales se ve incrementada con la adición de agua, pero no sucede lo mismo con la lipasa (Barnes & Gaillard, 1991). La lipasa y la lipoxigenasa son estables hasta los 100-110°C. La lipasa se desactiva al calentarla a 100°C durante 10 minutos (Frankel, 1998). Para reducir el deterioro del sabor debido a estas enzimas, los vegetales enlatados o congelados son blanqueados antes de dichos procesos para controlar la actividad enzimática (Frankel, 1998).

## **2.5 Pruebas analíticas para determinar la oxidación de lípidos**

Pruebas de laboratorio se realizarán para determinar el nivel de oxidación de lípidos cuando la ranciedad ocurra. La ranciedad es definida como: sabores desagradables que resultan de la descomposición de productos de la reacción oxidativa (Gray, 1978). La ranciedad puede ser examinada a través de evaluación sensorial, métodos químicos y métodos físicos.

*Evaluación Sensorial:* La evaluación sensorial puede ser simple y sensitiva, pero también es muy subjetiva, consume mucho tiempo y es costosa como medio de análisis (Gray, 1978). Los resultados están sujetos a variaciones por las percepciones sensoriales

humanas. Los análisis químicos y físicos son más eficientes, reproducibles, exactos, y su costo es más efectivo para medir el nivel de ranciedad.

*Medición de Ácidos Grasos Libres por Titración:* Los ácidos grasos libres se producen de triacilgliceroles por medio de la lipólisis y después son degradados en productos volátiles y no-volátiles. Estos pueden ser oxidados enzimáticamente o no. La lipoxigenasa cataliza la ruptura de los ácidos grasos libres a productos volátiles y no volátiles que contribuyen al sabor y olor de los alimentos.

Los ácidos grasos libres incrementan la acidez de los alimentos, lo cual puede usarse como indicador de deterioro de calidad. En el método de titración de ácidos grasos libres (AOAC, 2005), el alcohol es añadido al extracto de ácidos grasos. La solución es titulada con hidróxido de sodio (NaOH) y se usa fenolftaleína como indicador. Los ácidos grasos libres se expresan usualmente como porcentaje de ácido oleico, lo cual tiene un peso equivalente de 282.

*Índice de peróxido:* Es definido como la cantidad de peróxido de oxígeno por kilogramo de muestra. En el método descrito en AOAC (2005), se añade cloroformo y una solución de yoduro de potasio (KI) a la muestra y se deja reposar en ausencia de luz por 5 min. Luego se agrega agua destilada y la mezcla es titulada con tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) y se usa solución de almidón como indicador. El índice de peróxido se expresa en miliequivalentes/kg.

## 2.6 Vida útil en anaquel

Esencialmente la vida útil en anaquel de un alimento, se define como el tiempo en el cual éste conservará sus propiedades fisicoquímicas, organolépticas y nutricionales. La vida útil abarca varias facetas del valor nutritivo incluyendo seguridad, valor alimenticio y características sensoriales. Cuando se afecta este valor nutritivo, esto influye notablemente en las decisiones de compra del consumidor (Lee & Krochta, 2002).

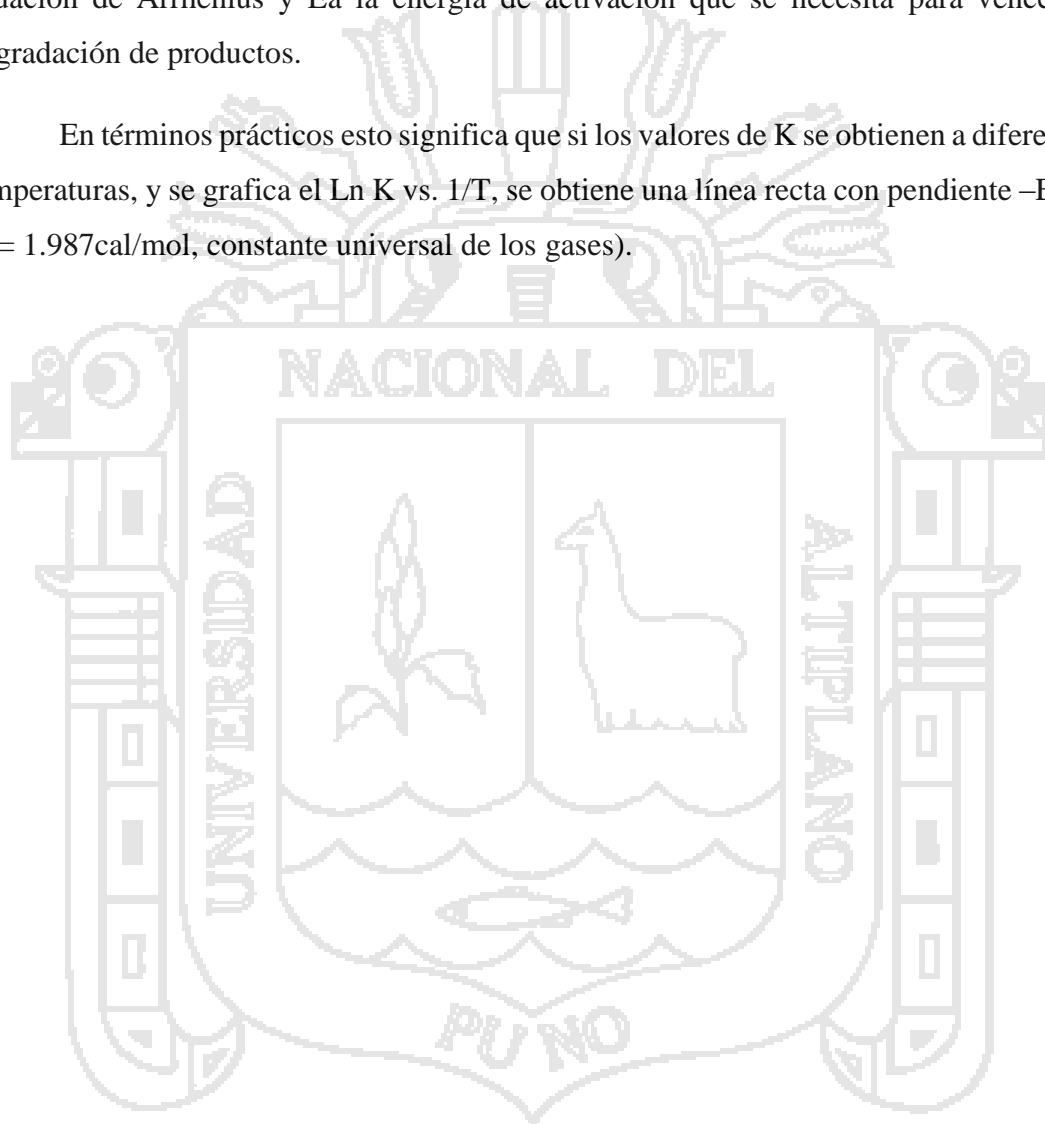
Uno de los modelos más utilizados para determinar la vida útil en anaquel de un producto es el modelo de Arrhenius. La relación de Arrhenius, desarrollada teóricamente para reacciones químicas moleculares reversibles, ha sido experimentalmente aplicada a un número de reacciones químicas complejas y fenómenos físicos.

Las reacciones de pérdida de calidad de los alimentos han mostrado que siguen un comportamiento de Arrhenius con la temperatura, dado por la siguiente ecuación (Levenspiel, 1978):

$$K = Ko \exp \left( -\frac{Ea}{RT} \right) \quad (1)$$

Donde K es la constante de velocidad de la reacción, Ko es la constante de la ecuación de Arrhenius y Ea la energía de activación que se necesita para vencer la degradación de productos.

En términos prácticos esto significa que si los valores de K se obtienen a diferentes temperaturas, y se grafica el Ln K vs. 1/T, se obtiene una línea recta con pendiente  $-Ea/R$  ( $R= 1.987\text{cal/mol}$ , constante universal de los gases).





### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 MEDIO EXPERIMENTAL

El presente trabajo de investigación se realizó en la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional del Altiplano, en la ciudad de Puno, a 3830 m.s.n.m. Y los análisis químicos se realizaron en los laboratorios de la Escuela Profesional de Ingeniería Agroindustrial de la UNA-Puno.

#### 3.2 MATERIALES

##### A. MATERIA PRIMA:

Para el presente trabajo de investigación la materia prima fue quinua perlada molida artesanalmente de la ciudad de Juliaca (*Harina Artesanal*); y harina de quinua molida y empacada industrialmente (*Harina Industrial*), comprada en la sucursal de Supermercados Peruanos de la ciudad de Juliaca.

##### B. MATERIALES Y EQUIPOS

- Balanza electrónica Mettler Toledo AL204, 0.01g-210g,  $\Theta=0.001$ g,  $d=0.0001$ g.
- Dos estufas P Selecta, capacidad 0-80°C y un estufa con código de inventario COI-EPA-CH-ME-044.
- Matraces Erlenmeyer “Ergon” de 25ml y 50ml.
- Pipetas “Pyrex” de 10ml y 100ml.
- Bureta “Pyrex” de 0.01ml-100ml.
- Centrifugadora Janetzki T23, capacidad 0-120 rpm
- Termómetro Giardino Italy, de -10°C a 150°C.
- Cronómetro Philip Persio, cap. 0.01s-50h.

##### C. REACTIVOS

- |                                       |                                  |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| - Hexano Chemilab.                    | - Ácido acético al 5%, Chemilab. |
| - Etanol al 95%, Chemilab.            | - Cloroformo al 98%, IM Lab.     |
| - NaOH de 0.009859 N, Merk.           | - Indicador de almidón.          |
| - Yoduro de potasio al 15%, Merk.     | - Fenolftaleína.                 |
| - Tiosulfato de sodio de 0.01N, Merk. |                                  |

### 3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se empleó un diseño en bloque completamente al azar bajo un experimento factorial cuatro temperaturas por cinco tiempos con tres repeticiones por tratamiento, obteniéndose 20 tratamientos y 60 observaciones, para ambos tipos de harina de quinua. El modelo lineal es el siguiente:

$$Y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + E_{ijkl}$$

- $Y_{ijkl}$  = La variable de respuesta de la observación bajo la i-ésima temperatura y j-ésimo tiempo.
- $\mu$  = El efecto de la media poblacional a la cual pertenecen las observaciones.
- $\alpha_i$  = El efecto de la i-ésima temperatura.
- $\beta_j$  = El efecto del j-ésimo tiempo.
- $(\alpha\beta)_{ij}$  = El efecto de la interacción en la i-ésima temperatura y el j-ésimo tiempo.
- $E_{ijkl}$  = Es el efecto del error experimental en la i-ésima temperatura y el j-ésimo tiempo.

### 3.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS

Se colocaron 30 g de quinua molida artesanalmente en bolsas de polipropileno de baja densidad. Las bolsas se pusieron dentro de una estufa a 25°C, 35°C y 45°C, otras bolsas se mantuvieron a temperatura ambiente (15°C) dentro de una caja de cartón sellada. También se compró quinua molida y empacada industrialmente en la sucursal de Supermercados Peruanos de la ciudad de Juliaca y se colocaron dentro de una estufa a 25°C, 35°C y 45°C, una bolsa se mantuvo a temperatura ambiente (15°C) dentro de una caja de cartón sellada. Se tomó un muestreo por triplicado, de ambos tipos de harina, de tres bolsas cada siete días por un periodo de 28 días. Las bolsas fueron rotadas en cada toma de muestra para asegurar la adecuada exposición al calor. Las bolsas permanecieron a temperatura ambiente hasta estabilizar su temperatura antes de tomar las muestras para el análisis.

#### 3.4.1 Ácidos Grasos Libres

Los ácidos grasos libres (AGL) se evaluaron de acuerdo al método de titración de la AOAC (2005). Muestras de un gramo fueron extraídas en un matraz Erlenmeyer de 25 ml y se agregó 15 ml de hexano. Se agitó la mezcla suavemente con movimientos

oscilatorios durante un minuto, se detuvo con suavidad y se conservó a temperatura ambiente en oscuridad durante una hora. La mezcla fue transferida a tubos y se centrifugaron a 120 rpm durante 10 min. La capa superior contiene los peróxidos y ácidos grasos libres (Ory et al., 1980), se decantó con cuidado.

Para determinar el contenido de ácidos grasos libres, 4ml de extracto de quinua/hexano en 10 ml de 95% etanol (95:5; EtOH:H<sub>2</sub>O) se titularon con hidróxido de sodio (NaOH) de 0.009859N. Se usó fenolftaleína como indicador. El punto final fue determinado cuando la solución alcanzó una coloración rosa pálido por un minuto. Para la muestra control, se usaron 4 ml de hexano diluidos en 10ml de etanol al 95%. La muestra control fue sustraída del valor total para obtener la cantidad neta de NaOH necesario para neutralizar los AGL. Los AGL se calcularon como ácido oleico y se expresaron como porcentaje.

$$\% \text{AGL} = \frac{(\text{ml titulados} - \text{ml muestra control}) 0.009859\text{N NaOH} \times 282 \times 100}{\text{Muestra (gr.)} \times 1,000}$$

### 3.4.2 Índice de peróxido

El índice de peróxido (IP) es uno de los métodos más usados para medir el nivel de la oxidación lipídica en alimentos. Se basa en la medición de peróxidos. Para la realización de este método, según AOAC (2005), se pesaron 3 g de muestra (con precisión de 0.001 g) en un matraz Erlenmeyer. Se adicionó 10 ml. de cloroformo para disolver las grasas. Luego se agregó 15 ml de solución de yoduro de potasio (KI) al 15%, se mezclaron y se dejaron reposar en un lugar oscuro durante 5 min Se agregó 30 ml de agua destilada y 1ml de indicador de almidón al 0.5%. Luego se titró con solución de tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) al 0.01N.

Por último realizó una titración en blanco de los reactivos. Se mezclaron en un matraz Erlenmeyer 10 ml de cloroformo + 15 ml de ácido acético al 5% + 1 ml KI + 30 ml H<sub>2</sub>O. Se agregó 1ml de indicador de almidón, luego se titró la mezcla con tiosulfato de sodio hasta que el color azul desaparezca. Se repitió el proceso de titración tres veces.

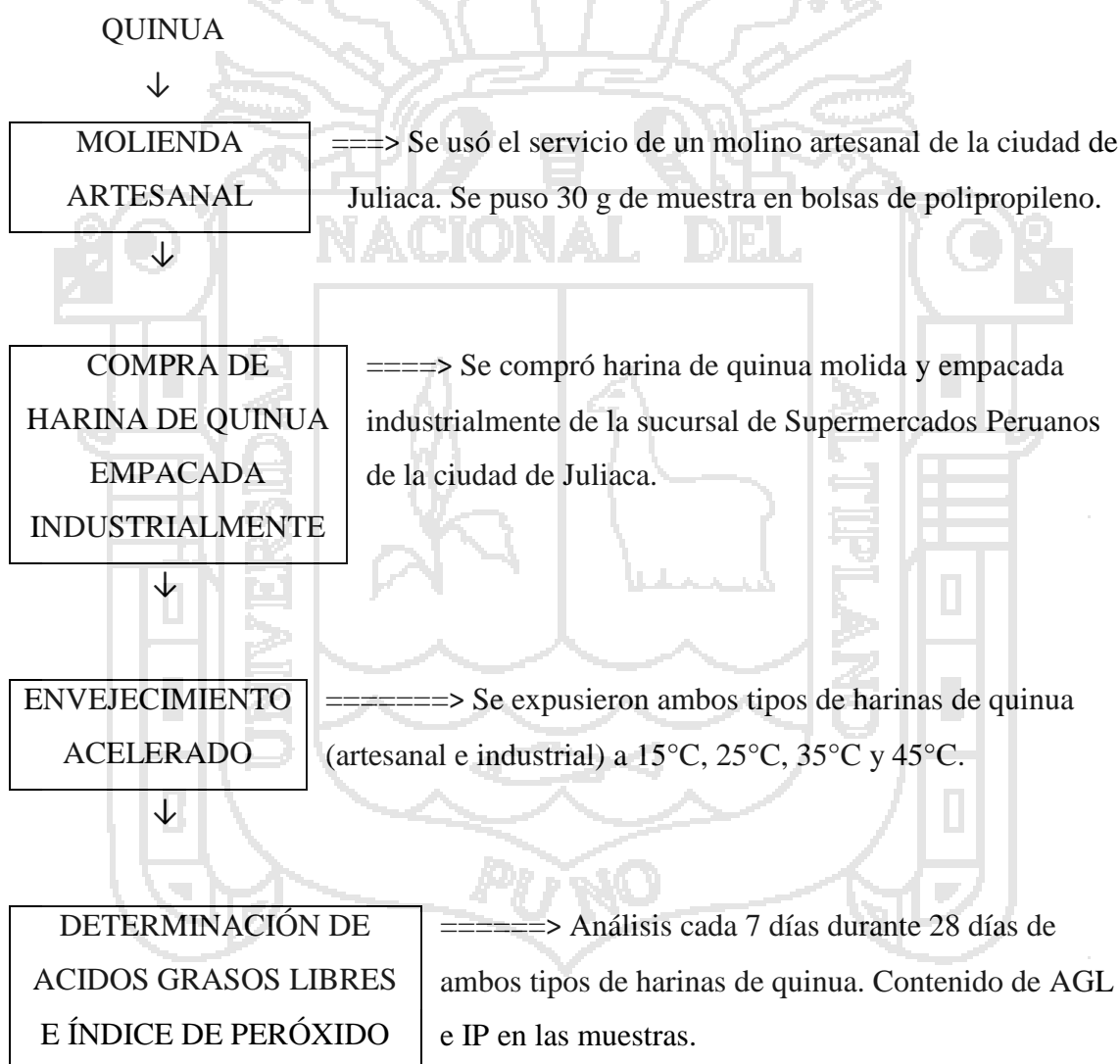
$$IP = \frac{(\text{ml titulados} - \text{ml muestra en blanco}) \times 0.01N \text{ tiosulfato de sodio} \times 1000}{\text{Muestra (gr.)}}$$

Muestra (gr.)

El índice de peróxido se mide en: meq de oxígeno disponible/Kg. El índice peróxido en productos frescos es menor a 10 meqs/Kg. Cuando el índice de peróxido está entre 30 a 40 meqs/Kg., un sabor rancio es claramente perceptible (Chakrabarty, 2003).

### 3.4.3 Metodología experimental

**Figura 1:** Metodología del proceso experimental:



Fuente: Elaboración propia.

### Descripción de la metodología experimental.

- a) **Recolección:** La quinua perlada se adquirió en la ciudad de Juliaca, en la feria mayorista semanal de venta de quinua perlada en el mercado Manco Cápac.
- b) **Molienda, pesado y embolsado:** Se usó los servicios de un molino artesanal, ubicada en el Jr. Tumbes 1509 de la ciudad de Juliaca; la misma que presta servicios de molienda de granos andinos a la población de Juliaca. La molienda se realizó el 1 de Junio del 2014. Se pesaron muestras de 30 g y se colocaron en bolsas de polipropileno el 2 de Junio del 2014.
- c) **Adquisición de harina de quinua empacada industrialmente:** Se compró harina de quinua molida y empacada industrialmente en la sucursal de Supermercados Peruanos de la ciudad de Juliaca. Harina producida y envasada por Planta procesadora de cultivos andinos y altoandinos SAC (Fecha de vencimiento 17/10/2014). La compra se realizó el día 1 de Junio del 2014.
- d) **Envejecimiento acelerado:** *Es un método donde parámetros ambientales elegidos son cambiados para incrementar el rango de reacciones químicas relacionadas con el deterioro de alimentos.* Para ambos tipos de harina de quinua, se dividieron las bolsas en cuatro partes iguales y se colocaron del siguiente modo: Un cuarto de las muestras se mantuvieron dentro de una caja de cartón a temperatura ambiente, otro cuarto de las muestras a 25°C, otro a 35°C y el último cuarto a 45°C. Se usaron estufas desecadoras para las tres últimas temperaturas.

#### *Determinación de ácidos grasos libres (AGL)*

- e) **Preparación de soluciones de NaOH:** Se prepararon en recipientes soluciones de hidróxido de sodio de 0.009859 N (Se disolvió 0.394 g de NaOH en un litro de agua).
- f) **Preparación de la muestra:** Se tomaron muestras de un gramo en un matraz Erlenmeyer de 25 ml y se agregaron 15 ml de hexano. Se agitó la mezcla suavemente con movimientos oscilatorios durante un minuto, se detuvo con suavidad y se conservó a temperatura ambiente en oscuridad durante una hora.
- g) **Centrifugado:** La mezcla se transfirió a tubos y se centrifugó a 120 rpm durante 10 min. La capa superior contiene los peróxidos y ácidos grasos libres.
- h) **Determinación del % de AGL:** Se tomaron 4 ml de extracto de quinua/hexano en 10 ml de 95% etanol (95:5; EtOH:H<sub>2</sub>O) y se tituló con hidróxido de sodio (NaOH)

de 0.009859 N. Se usó fenolftaleína como indicador. El punto final fue determinado cuando la solución alcanzó un color rosa pálido por un minuto.

#### *Determinación de índice de peróxido (IP)*

- i) Preparación de soluciones de KI y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : Se prepararon en recipientes soluciones de yoduro de potasio al 15% y tiosulfato de sodio de 0.01N.
- j) Preparación de la muestra: Se tomaron muestras de tres gramos en un matraz Erlenmeyer, se agregaron 10 ml de cloroformo y 15 ml de solución de yoduro de potasio al 15%. Se mezcló todo y se dejó reposar en oscuridad por 5 min.
- k) Determinación de índice de peróxido: Se agregó a la muestra 30 ml de agua destilada y 1 ml de indicador de almidón al 0.5%, y se tituló con solución de tiosulfato de sodio de 0.01N hasta que desapareció el color azul de la solución.

#### *Cálculo de la vida útil en anaquel*

- l) Determinación de los parámetros cinéticos ( $K_0$ ,  $K$  y  $E_a$ ) de la ecuación de Arrhenius con el índice de peróxido.
- m) Plantear una ecuación cinética ( $dIP/dt = KIP^n$ ), luego linealizarla y construir un gráfico de  $\ln(dIP/dt)$  vs  $\ln(IP)$  para las diferentes temperaturas de almacenamiento de ambos tipos de quinua; donde la pendiente corresponderá al valor de  $n$  y el intercepto será  $\ln K$ . ( $dIP/dt$ ).
- n) Calcular la vida útil en anaquel de ambos tipos de harina reemplazando los valores correspondientes en la ecuación de Arrhenius.

### **3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO**

Los datos fueron analizados usando el paquete estadístico de *Statisgraph 15.1* (Microsoft Corporation, Redmond, Washington). Se utilizó el análisis de varianza de dos factores con repeticiones para determinar el efecto de la temperatura y los días de almacenamiento, así como las interacciones entre la temperatura y día. Se utilizó la prueba de Fisher de diferencia de significación mínima (LSD) para determinar la existencia de diferencia significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre los tratamientos.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente trabajo de investigación tuvo por objetivo determinar la influencia del tiempo y la temperatura en la oxidación de lípidos en la harina de quinua. Y por medio del método de envejecimiento acelerado, almacenamiento de muestras de dos tipos de harina de quinua a diferentes temperaturas de exposición, se presentan los siguientes resultados en porcentaje de ácidos grasos libres y miliequivalentes de oxígeno disponible/Kg de muestra. Dichos resultados se detallan a continuación.

### 4.1 Ácidos Grasos Libres (AGL)

#### A. Harina de quinua artesanal:

Durante la evaluación de los AGL, en muestras de harina de quinua artesanal almacenadas a 15°C, 25°C, 35°C y 45°C, los resultados muestran que a mayor temperatura y tiempo de almacenaje, el porcentaje de AGL se incrementa. En la Tabla 7, se puede observar que el día cero todas las muestras contenían 0.02788% de ácidos grasos libres.

**Tabla 7:** Producción de ácidos grasos libres (%) en harina de quinua artesanal a diferentes temperaturas (°C) y tiempo de almacenamiento (días)

Temperatura	Tiempo (días)				
	0	7	14	21	28
15°C	0.02788 ±0.01201	0.01390 ±0.00180	0.04633 ±0.01261	0.03706 ±0.00572	0.04170 ±0.00391
25°C	0.02788 ±0.01201	0.02317 ±0.00310	0.04170 ±0.00805	0.03243 ±0.01030	0.03939 ±0.00070
35°C	0.02788 ±0.01201	0.01854 ±0.00370	0.05097 ±0.00210	0.04171 ±0.00750	0.06951 ±0.00210
45°C	0.02788 ±0.01201	0.03244 ±0.00420	0.05561 ±0.00750	0.06487 ±0.00980	0.07414 ±0.00580

Nota: Los valores son el promedio de tres mediciones. ± desviación estándar.

El último día del experimento, las muestras almacenadas a 15°C y 25°C presentaron un ligero aumento en su porcentaje de AGL (0.0417% y 0.0393% respectivamente); mientras que las muestras almacenadas a 35°C y 45°C experimentaron un vigoroso incremento (0.06951% y 0.07414% respectivamente).

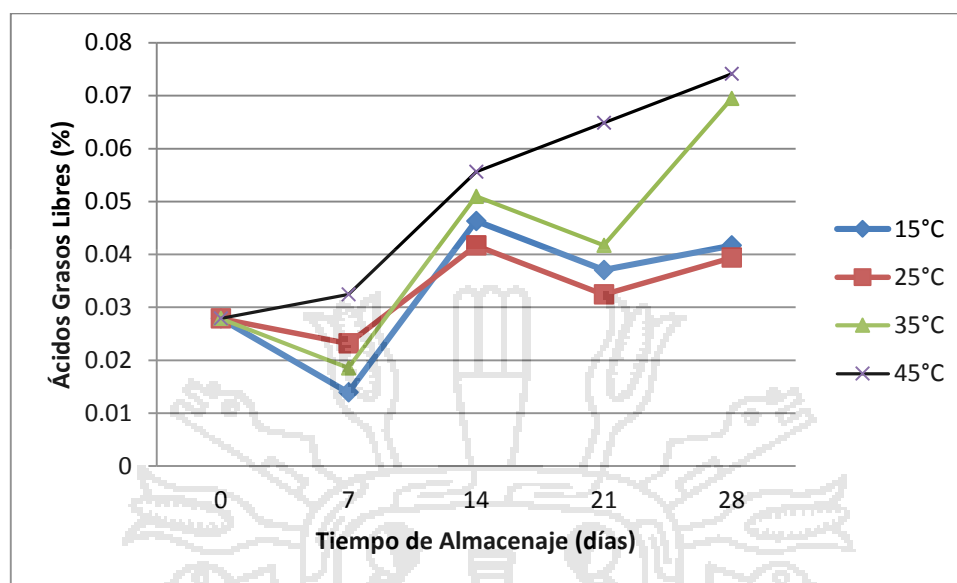
El descenso en el día siete puede deberse a que el oxígeno disponible dentro de la estufa disminuyó durante el proceso de oxidación, puesto que el oxígeno es el factor limitante en la formación de AGL. El día catorce volvió a subir el porcentaje de AGL por el aire nuevo que entró en la estufa al tomar las muestras del día siete. Es posible que lo mismo ocurriera los días 21 y 28.

Su Chuen Ng (2003) tras almacenar muestras de harina de quinua a 25°C, 35°C, 45°C y 55°C, determinó 0.0484% de ácidos grasos libres, el día 0, en todas sus muestras. La evolución de sus mediciones presentó incrementos y descensos en el porcentaje de AGL a lo largo de su investigación; pero en conjunto muestran una clara tendencia hacia el alza. Después de 30 días de investigación sus resultados estuvieron entre 0.0751-0.1214% de AGL. El hecho de que los porcentajes de AGL sean mayores puede deberse a que esta investigación se realizó en Wisconsin, USA, a 320 m.s.n.m.; la disponibilidad de oxígeno, a esa altitud, pudo haber catalizado la producción de ácidos grasos libres. Sin embargo, en lo que coinciden ambas investigaciones es que a mayor temperatura de almacenaje, mayor es la producción de ácidos grasos libres.

Trawatha *et al.* (1995) examinó el contenido de ácido linoléico libre en dos cultivos de soya, sometidos a envejecimiento acelerado a 30°C y 40°C y a diferentes tiempos. Dentro de los 30 días, se observó un incremento sostenido de los ácidos linoléicos libres. Se encontraron valores más altos en las semillas almacenadas a 40°C. Los ácidos linoléicos libres se incrementaron al doble a los 30°C, mientras que los mismos ácidos se triplicaron en las muestras almacenadas a 40°C. Esto indica que la temperatura tiene un efecto “propiciador” en el deterioro de lípidos de origen vegetal. Esto quiere decir que las reacciones enzimáticas en la harina de quinua se ven incrementadas a altas temperaturas de almacenaje.

Las desviaciones estándares de los datos recolectados fluctuaron entre  $\pm 0.0021$  y  $\pm 0.01261$  (Tabla 7), lo que significa que el grado de dispersión o variabilidad de los datos es mínimo.



**Figura 2:** Producción de ácidos grasos libres en harina de quinua artesanal

En la Figura 2, se puede apreciar que las muestras de harina de quinua artesanal almacenadas a 15°C, 25°C y 35°C mostraron una evolución irregular en sus porcentajes de AGL, no obstante todas las muestras conservaron una tendencia hacia el incremento con el paso del tiempo. Las muestras almacenadas a 45°C mostraron un desarrollo regular de AGL sin presentar descensos a lo largo de la investigación. La evolución de AGL en las muestras de harina de quinua de Su Chuen Ng (2003) también fue irregular; pero también mostró una tendencia ascendente a través del tiempo.

Trawatha *et al* (1995) estudió dos cultivos de soya, ambos tipos de soya experimentaron una evolución irregular en su contenido de ácido linoléico libre; sin embargo al final de su investigación, todas sus muestras mostraron un contenido de ácido linoléico libre mayor al que tuvieron al inicio de la investigación. Las muestras almacenadas en la mayor temperatura mostraron valores más altos que las demás muestras.

A la luz de estas evidencias podemos inferir que la producción de ácidos grasos libres (AGL) en granos con alto, o relativamente alto, contenido graso, tiende a ser irregular con el tiempo. Las diferencias pueden deberse a factores ambientales, humedad relativa, presión barométrica, disponibilidad de oxígeno en el aire, cantidad de luz solar presente en el laboratorio.

**Tabla 8:** Análisis de varianza para ácidos grasos libres en harina de quinua artesanal

Factor de variación	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Valor P	Significancia
Temperatura	0.0102	3	0.0034	23.05	$1.79 \times 10^{-17}$	**
Tiempo	0.0301	4	0.0075	50.84	$1.54 \times 10^{-26}$	**
Temperatura X Tiempo	0.0058	12	0.0005	3.38	$8.21 \times 10^{-5}$	*
Error	0.0059	40	$1.47 \times 10^{-4}$			
Total	0.0536	59				

La temperatura y el tiempo de almacenamiento tuvieron efectos altamente significativos ( $p \leq 0.05$ ) sobre la producción de ácidos grasos libres (Tabla 8). Los efectos de la interacción entre la temperatura y tiempo también fueron significantes. Esto sugiere que la lipólisis de la harina de quinua artesanal depende en gran medida de la temperatura; así como el tiempo de almacenamiento.

Junto a la lipasa, la autoxidación puede haber contribuido a la lipólisis también, incrementado el efecto de la temperatura y del tiempo de almacenaje.

Su Chuen Ng (2003) halló que la temperatura y el tiempo tienen efectos altamente significativos en la producción de ácidos grasos libres (AGL), en sus muestras de harina de quinua. Sus valores de significancia fueron ligeramente más altos, esto podría explicarse porque a nivel del mar es mayor la disponibilidad de oxígeno. También es pertinente recordar que en esa investigación se usaron 25°C, 35°C, 45°C y 55°C como temperaturas de almacenaje.

Trawatha *et al.* (1995) también encontró efectos significativos de la temperatura y tiempo en su evaluación del contenido de ácido linoléico libre en dos cultivos de soya. El hecho de que los efectos de la temperatura y el tiempo fueran “solamente” significativos (y no altamente significantes) puede deberse a que en esta investigación se trabajaron con temperaturas de 30°C y 40°C.

La parte experimental de las investigaciones de Su Chuen Ng (2003) y Trawatha *et al.* (1995) abarcaron un periodo de 30 días.

Estas observaciones concuerdan con el incremento de AGL en harina de quinua en este estudio. Las reacciones enzimáticas en la quinua parecen incrementarse a altas temperaturas de almacenamiento.

Los valores de F, o prueba de Fisher (Tabla 8), para la temperatura (23.05), tiempo (50.84) y la interacción entre ellos (3.38), determinan que existen diferencias significativas entre los tratamientos. El cuadrado medio de la temperatura, tiempo, la interacción entre ellos y el error nos indican que las observaciones del trabajo de investigación cuentan con un nivel de precisión aceptable (lo ideal sería que el error fuera igual a 0). Los grados de libertad nos indican que a la temperatura, el tiempo, tiempo x temperatura y error posee 3, 4, 12 y 40 variables independientes respectivamente; y que en total, el experimento posee 59 variables independientes. La suma de cuadrados nos da el valor de la adición de cada factor al modelo estadístico del experimento.

#### **Prueba de Duncan para determinar si existen diferencias entre las temperaturas**

El objetivo de realizar la prueba de Duncan es determinar cuál de las cuatro temperaturas es significativamente diferente a las demás en la producción de AGL.

**Tabla 9: Producción de AGL en harina de quinua artesanal a diferentes temperaturas**

<b>Temperatura</b>	<b>% de AGL<sup>1</sup></b>
15°C	0.04170 ±0.00391 a
25°C	0.03939 ±0.00070 a
35°C	0.06951 ±0.00210 b
45°C	0.07414 ±0.00580 b

<sup>1</sup>Los % de AGL promedio con letra diferente son significativamente diferentes, según la prueba de Duncan ( $\alpha=0.05$ ). Los promedios se muestran con el límite de confianza al 95%.

Los resultados revelaron que el nivel de temperatura resultó un factor significativo ( $p<0.0001$ ) tal como lo evidenció el análisis de varianza (para un  $p \leq 0.05$ ), indica que dos de las temperaturas empleadas en esta investigación (15°C y 25°C), produjeron porcentajes de AGL significativamente menores que las otras temperaturas (35°C y 45°C), ver Tabla 9.

Las temperaturas 15°C y 25°C no causan porcentajes de AGL diferentes ( $p > 0.05$ ). En términos prácticos la prueba de Duncan nos permite concluir que estas dos temperaturas son idóneas para almacenar harina de quinua artesanal, mientras que las temperaturas de 35°C y 45°C son las más perjudiciales para el almacenamiento.

**Tabla 9B: Producción de AGL en harina de quinua artesanal a diferentes tiempos**

Tiempo	% de AGL <sup>1</sup>
7 días	0.03244 ±0.0042 a
14 días	0.05561 ±0.0075 b
21 días	0.06951 ±0.0098 b
28 días	0.06487 ±0.0058 b

<sup>1</sup>Los % de AGL promedio con letra diferente son significativamente diferentes, según la prueba de Duncan ( $\alpha=0.05$ ). Los promedios se muestran con el límite de confianza al 95%.

Los resultados revelaron que el tiempo es un factor significativo ( $p < 0.0001$ ) tal como lo evidenció el análisis de varianza (para un  $p \leq 0.05$ ), indica que uno de los tiempos empleadas en esta investigación (7 días), produjo porcentajes de AGL significativamente menores que las demás días (14, 21 y 28 días) (Tabla 9B).

### B. Harina de quinua industrial:

Durante la evaluación de los AGL, en muestras de harina de quinua industrial almacenadas a 15°C, 25°C, 35°C y 45°C, los resultados también muestran que a mayor temperatura y tiempo de almacenaje, el porcentaje de AGL se incrementa. En la Tabla 10, se puede observar que el día cero todas las muestras contenían 0.03707% de ácidos grasos libres; este valor es mayor al hallado en las muestras de harina de quinua artesanal (0.02788%).

**Tabla 10:** Producción de ácidos grasos libres (%) en harina de quinua industrial a diferentes temperaturas (°C) y tiempos de almacenamiento (días)

Temperatura	Tiempo (días)				
	0	7	14	21	28
15°C	0.03707 ±0.01320	0.02317 ±0.00201	0.05561 ±0.00761	0.05097 ±0.00596	0.07414 ±0.00297
25°C	0.03707 ±0.01320	0.02780 ±0.00225	0.05097 ±0.00685	0.04634 ±0.00425	0.07877 ±0.00321
35°C	0.03707 ±0.01320	0.04170 ±0.00123	0.06024 ±0.00721	0.05561 ±0.00254	0.08341 ±0.00201
45°C	0.03707 ±0.01320	0.03244 ±0.00345	0.06487 ±0.01462	0.07414 ±0.00952	0.10194 ±0.01540

Nota: Los valores son el promedio de tres mediciones. ± desviación estándar.

El día siete, las muestras almacenadas a 15°C, 25°C y 45°C presentaron un declive en sus concentraciones de AGL (0.02317%, 0.0278% y 0.03244% respectivamente), en comparación con la medición del día 0. Es posible que la oxidación de lípidos no fuera uniforme en todas las muestras, dando como resultado descensos en la producción de ácidos grasos libres.

El último día del experimento todas las muestras mostraron incremento en sus porcentajes de AGL, siendo las muestras almacenadas a 45°C las que alcanzaron los valores más altos (0.10194%). Este resultado indica que la harina de quinua industrial presentó una oxidación lipídica más avanzado que la harina de quinua artesanal. Por lo cual se puede inferir que las condiciones de almacenamiento de la harina de quinua industrial no fueron las más apropiadas.

Los supermercados mantienen una temperatura constante de 20°C a 25°C dentro de sus instalaciones para comodidad de sus clientes; por lo tanto todos sus productos están

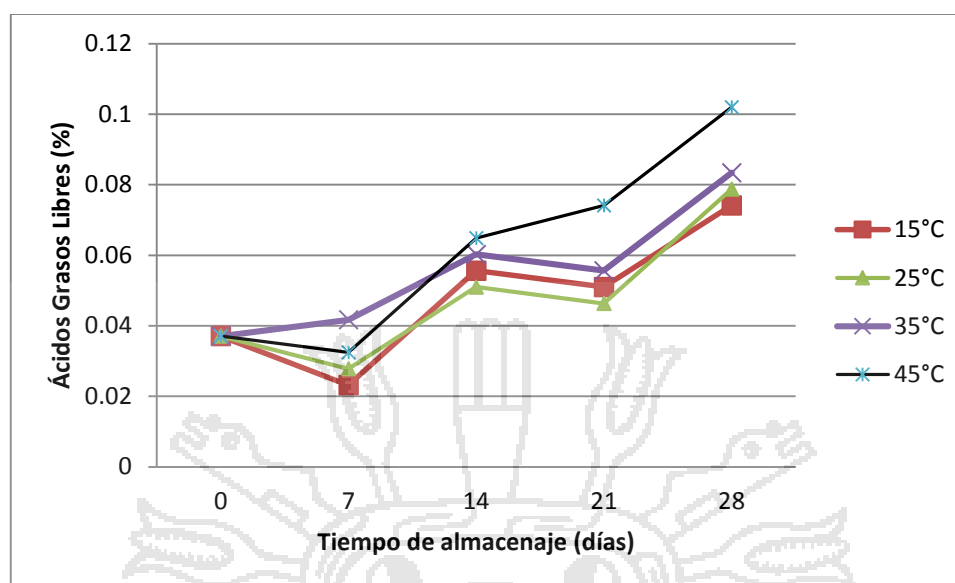
a merced de esta temperatura (excepto las carnes, pescados, lácteos y hortalizas; las cuales se exhiben a temperaturas de refrigeración constante, 5°C). Esta temperatura confortable pudo propiciar las reacciones enzimáticas en la harina de quinua desde el momento que lo pusieron en el anaquel de exhibición.

También es posible que el método que se usó para empacar la harina de quinua, no haya sido el más idóneo. Pudiendo existir contaminación. O que el material del empaque usado no es el más óptimo; su permeabilidad pudo dejar pasar moléculas de oxígeno al interior de la bolsa facilitando la autoxidación.

Sin embargo, los valores de AGL determinados en el presente trabajo de investigación son menores a los que Su Chuen Ng (2003) determinó en sus muestras de harina de quinua el día 0 (0.0484%). A los 30 días, y a los 45°C de almacenamiento, obtuvo 0.0847%. Esto muestra que sin importar el origen de la harina de quinua, esta tiende al deterioro cuando es almacenada a altas temperaturas.

Sharp & Timme (1986) observó un incremento en los AGL cuando almacenó arroz integral a 22°C y 38°C, usando diferentes métodos de empaques durante nueve meses. Las muestras almacenadas a 38°C exhibieron mayores concentraciones de AGL, e incrementos más rápidos, en comparación a las muestras almacenadas a 22°C. Esta investigación demostró que el método de empaque, así como el material del empaque, desempeña un papel importante en la conservación del arroz integral. Siendo el empaque al vacío, en lata y bolsa, el que obtuvo mejores resultados para almacenamiento prolongado.

Las desviaciones estándares de los datos recolectados fluctuaron entre  $\pm 0.00132$  y  $\pm 0.0154$  (Tabla 10), lo que significa que el grado de dispersión o variabilidad de los datos es mínimo.

**Figura 3:** Producción de ácidos grasos libres en harina de quinua industrial

En la Figura 3 se puede apreciar que las muestras de 15°C, 25°C y 45°C muestran descensos en el día 7, este fenómeno es similar al ocurrido con las muestras de harina artesanal. Esto podría deberse a que el proceso de oxidación de lípidos en las muestras de harina de quinua no fue uniforme. Entonces al momento de tomarse las muestras para el análisis, es posible que se tomara una porción con menor grado de oxidación lipídica; resultando en un descenso de los ácidos grasos con respecto a la medición anterior.

La evolución irregular de la harina de quinua industrial coincide con la evolución irregular de la harina de quinua artesanal. Tanto en los días que muestra descensos como en los días que muestra incrementos. Esto supone que ambos tipos de harina fueron afectados por factores ambientales (humedad relativa, presión barométrica, disponibilidad de oxígeno en el aire, cantidad de luz solar presente en el laboratorio). Y que ambos tipos de harina reaccionaron de manera similar a dichos estímulos ambientales externos.

Tal como Su Chuen Ng (2003) y Trawatha *et al.* (1995), la evolución de AGL fue irregular, pero manteniendo una tendencia ascendente a través del tiempo.

**Tabla 11:** Análisis de varianza para ácidos grasos libres en harina de quinua industrial

Factor de variación	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Valor P	Significancia
Temperatura	0.0135	3	0.0045	32.14	$1.13 \times 10^{-14}$	**
Tiempo	0.0395	4	0.0099	70.71	$1.83 \times 10^{-20}$	**
Temperatura X Tiempo	0.0058	12	0.0005	3.57	$6.47 \times 10^{-3}$	*
Error	0.0056	40	$1.4 \times 10^{-4}$			
Total	0.0513	59				

La temperatura y el tiempo de almacenamiento tuvieron efectos altamente significativos ( $p \leq 0.05$ ) sobre la producción de ácidos grasos libres (Tabla 11). Los efectos de la interacción entre la temperatura y tiempo también fueron significantes. Esto sugiere que la lipólisis en la harina de quinua industrial depende de la temperatura y tiempo de almacenamiento.

Al igual que la harina artesanal, la autooxidación (junto a la lipasa) pudo contribuir a la lipólisis lo que hizo que la temperatura tuviera un efecto altamente significativo en la producción de AGL. En ambos tipos de harina la temperatura y el tiempo fueron altamente significantes.

Su Chuen Ng (2003), en sus muestras de harina de quinua, halló que la temperatura y el tiempo tienen efectos altamente significativos en la producción de ácidos grasos libres (AGL). Sus valores de significancia fueron más altos, esto podría explicarse porque a nivel del mar es mayor la disponibilidad de oxígeno.

El-Magoli *et al.* (1980) también encontró efectos significativos de la temperatura y tiempo en su evaluación del contenido de ácido linoléico libre en dos cultivos de soya. Este estudio también sugiere que el oxígeno es el factor limitante en la formación de ácidos grasos libres, y puede ser la posible razón del descenso en los días 7 y 21.

Los valores de F, o prueba de Fisher (Tabla 11), para la temperatura (32.14), tiempo (70.71) y la interacción entre ellos (3.57), determinan que existen diferencias significativas entre los tratamientos. El cuadrado medio de la temperatura, tiempo, la



interacción entre ellos y el error nos indican que las observaciones del trabajo de investigación cuentan con un nivel de precisión aceptable (lo ideal sería que el error fuera igual a 0). Los grados de libertad nos indican que a la temperatura, el tiempo, tiempo x temperatura y error posee 3, 4, 12 y 40 variables independientes respectivamente; y que en total, el experimento posee 59 variables independientes. La suma de cuadrados nos da el valor de la adición de cada factor al modelo estadístico del experimento.

### Prueba de Duncan para determinar si existe diferencias entre las temperaturas.

El objetivo de realizar la prueba de Duncan es determinar cuál de las cuatro temperaturas es significativamente diferente a las demás en la producción de AGL.

**Tabla 12: Producción de AGL en harina de quinua industrial**

Temperatura	% de AGL <sup>1</sup>
15°C	0.07414 ±0.00297 <i>a</i>
25°C	0.07877 ±0.00321 <i>a</i>
35°C	0.08341 ±0.00210 <i>a</i>
45°C	0.10194 ±0.01540 <i>b</i>

<sup>1</sup>Los % de AGL promedio con letra diferente son significativamente diferentes, según la prueba de Duncan ( $\alpha=0.05$ ). Los promedios se muestran con el límite de confianza al 95%.

Los resultados revelaron que la temperatura resultó ser un factor significativo ( $p<0.0001$ ) tal como lo evidenció el análisis de varianza (para un  $p \leq 0.05$ ). En la tabla 12, se indica que tres de las temperaturas empleadas en esta investigación (15°C, 25°C y 35°C), produjeron porcentajes de AGL significativamente menores que la temperatura de 45°C. Es decir que estadísticamente no hay diferencias significativas al almacenar harina de quinua a 15°C, 25°C y 35°C.

Las temperaturas 15°C, 25°C y 35°C no causan porcentajes de AGL diferentes ( $p>0.05$ ). En términos prácticos la prueba de Duncan nos permite concluir que se producen muchos más AGL a 45°C en comparación a las demás temperaturas.

**Tabla 12B: Producción de AGL en harina de quinua industrial**

Tiempo	% de AGL <sup>1</sup>
7 días	0.03244 ±0.00345 <i>a</i>
14 días	0.06487 ±0.01462 <i>b</i>
21 días	0.07414 ±0.00952 <i>b</i>
28 días	0.10194 ±0.01540 <i>b</i>

<sup>1</sup>Los % de AGL promedio con letra diferente son significativamente diferentes, según la prueba de Duncan ( $\alpha=0.05$ ). Los promedios se muestran con el límite de confianza al 95%.

Los resultados revelaron que el tiempo es un factor significativo ( $p<0.0001$ ) en la producción de ácidos grasos libres, tal como lo evidenció el análisis de varianza (para un  $p \leq 0.05$ ). En la tabla 12B, se indica que tres de los tiempos empleadas en esta investigación (14, 21 y 28 días), produjeron porcentajes de AGL significativamente mayores que el día 7.

En terminos sencillos, estadísticamente no existen diferencias significativas entre los días 14, 21 y 28 días.

### C. Comparación entre Ácidos Grasos Libres (AGL) de harina de quinua artesanal y harina de quinua industrial

**Tabla 13:** Resumen Estadístico

	<i>AGL</i> ( <i>Artesanal</i> )	<i>AGL2</i> ( <i>Industrial</i> )
Recuento	20	20
Promedio	0.03975	0.05352
Desviación Estándar	0.01655	0.02080
Coefficiente de Variación	41.6290%	38.8689%
Mínimo	0.01390	0.02317
Máximo	0.07414	0.10194
Rango	0.06024	0.07877
Sesgo Estandarizado	1.17192	1.20313
Curtosis Estandarizada	-0.17691	-0.10379

La Tabla 13 contiene el resumen estadístico para las dos muestras de datos. De particular interés son el sesgo estandarizado y la curtosis estandarizada que pueden usarse para comparar si las muestras provienen de distribuciones normales. Valores de estos estadísticos fuera del rango de -2 a +2 indican desviaciones significativas de la normalidad, lo que tendería a invalidar las pruebas que comparan las desviaciones estándar. En este caso, ambos valores de sesgo estandarizado se encuentran dentro del rango esperado. Ambas curtosis estandarizadas se encuentran dentro del rango esperado (-2 a +2).

**Tabla 14:** Comparación de Desviaciones Estándar

	<i>AGL</i> ( <i>Artesanal</i> )	<i>AGL2</i> ( <i>Industrial</i> )
Desviación Estándar	0.0165473	0.0208026
Varianza	0.0002738	0.0004328
Grados de libertad	19	19

Razón de Varianzas= 0.00632731

Intervalos de confianza del 95.0%

Desviación Estándar de AGL: [0.0125841, 0.0241686]

Desviación Estándar de AGL2: [0.0158202, 0.0303837]

Razones de Varianzas: [0.250443, 1.59856]

Se ejecutó una prueba-F para comparar las varianzas de las dos muestras. De particular interés es el intervalo de confianza para la razón de varianzas, el cual se extiende desde 0.250443 hasta 1.59856. Eso quiere decir que no existe diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar de las dos muestras con un nivel de confianza del 95.0%

En otras palabras, el incremento de AGL, en ambos tipos de harina, sigue una progresión similar a una temperatura dada. Las actividades enzimáticas, la lipólisis y la autoxidación de los lípidos en la harina de quinua ocurrieron a una velocidad similar.

Prueba-F para comparar Desviaciones Estándar

Hipótesis Nula:  $\sigma_1 = \sigma_2$

Hipótesis Alt.:  $\sigma_1 \neq \sigma_2$

F = 0.632731    valor-P = 0.326923

No se rechaza la hipótesis nula para  $\alpha = 0.05$

La prueba-F evaluó una hipótesis específica acerca de las desviaciones estándar de las poblaciones de las cuales provienen las dos muestras. En este caso, la prueba se ha construido para determinar si el cociente de las desviaciones estándar es igual a 1.0 versus la hipótesis alternativa de que el cociente no es igual a 1.0. Puesto que el valor-P calculado no es menor que 0.05, no se puede rechazar la hipótesis nula.

Estos resultados señalan que no hay diferencias significativas en la producción de ácidos grasos libres en ambos tipos de harina de quinua.

## 4.2 Índice de Peróxido (IP)

### A. Harina de quinua artesanal:

A lo largo de la evaluación del IP, en muestras de harina de quinua artesanal almacenadas a 15°C, 25°C, 35°C y 45°C, los resultados muestran que a mayor temperatura y tiempo de almacenaje, los miliequivalentes de peróxido de oxígeno se incrementan. En la Tabla 15, se puede observar que el día 0 todas las muestras contenían 0.58889 meqs/kg

**Tabla 15:** Índice de peróxido (meqs/kg) en harina de quinua artesanal a diferentes temperaturas (°C) y tiempo de almacenamiento (días)

Temperatura	Tiempo (días)				
	0	7	14	21	28
15°C	0.58889 ±0.05765	4.77778 ±0.19876	7.88889 ±0.21023	9.22222 ±0.20687	9.88889 ±0.20431
25°C	0.58889 ±0.05765	4.72222 ±0.18957	8.05556 ±0.23556	10.11111 ±0.24036	10.16667 ±0.23904
35°C	0.58889 ±0.05765	4.94444 ±0.21356	9.61111 ±0.22130	11.16667 ±0.24236	11.27778 ±0.25630
45°C	0.58889 ±0.05765	5.16667 ±0.24876	9.88889 ±0.22548	11.66667 ±0.25347	12.33333 ±0.29561

Nota: Los valores son el promedio de tres mediciones. ± desviación estándar.

El día 7, las muestras almacenadas a 15°C, 25°C, 35°C y 45°C mostraron incrementos notables en sus índices de peróxidos (4.77, 4.72, 4.94 y 5.16 meqs/kg respectivamente). El incremento del IP se mantuvo regular y sostenido hasta el último día del experimento, para entonces las muestras a 15°C, 25°C, 35°C y 45°C presentaron 9.88 meqs/kg, 10.16 meqs/kg, 11.27 meqs/kg y 12.33 meqs/kg respectivamente.

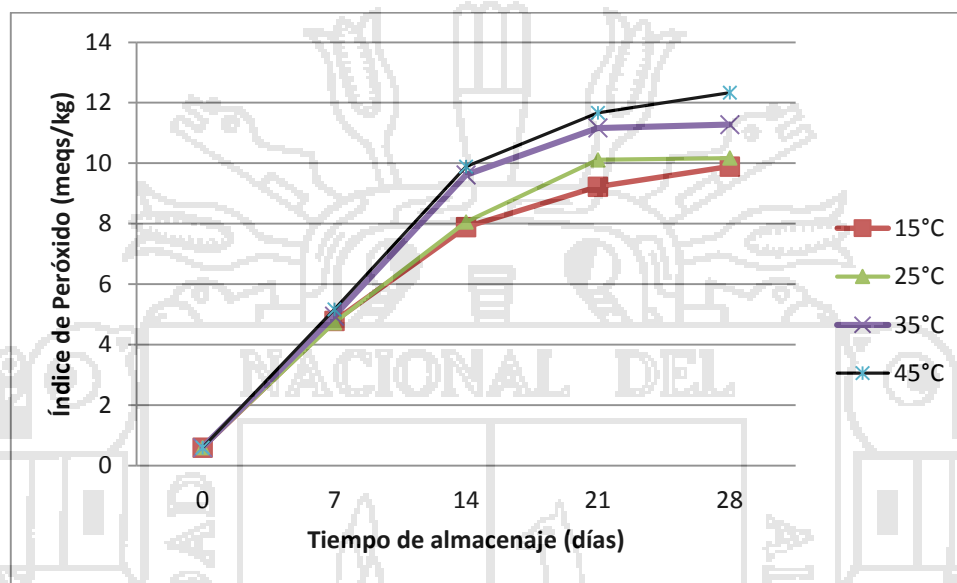
Estos resultados coinciden con la investigación de Lee *et al.* (2002) sobre envejecimiento acelerado en maní recubierto con proteína de salvado, almacenado a 40°C, 50°C y 60°C durante 45 días; el índice de peróxido presentó un incremento sostenido en los tres tratamientos, obteniéndose el valor más alto en la temperatura más alta. Los alimentos frescos presentan un IP menor a 10 meqs/kg (Chakrabarty, 2003).

St. Angelo & Ory (1975) comparó el índice de peróxido en maní con aditivos seleccionados. Sus muestras fueron almacenadas a temperatura ambiente y en oscuridad, y analizó sus muestras a los 7, 14 y 28 días. En general, el IP se incrementó a lo largo del

tiempo de almacenaje. Sin embargo sus niveles de IP son significativamente menores a los hallados en la harina de quinua. Es posible que la oscuridad y la temperatura ambiente haya ralentizado la producción de peróxido en sus muestras de maní.

Las desviaciones estándares fluctuaron entre  $\pm 0.05765$  y  $\pm 0.29561$  (Tabla 15), significa que el grado de dispersión o variabilidad de los datos es moderado.

**Figura 4:** Índice de peróxido en harina de quinua artesanal



En la figura 4 se aprecia un incremento sostenido del índice de peróxido en todas las muestras de harina de quinua artesanal. Además se vislumbra una curva en la evolución del índice de peróxido en todas las temperaturas de almacenaje.

La evolución del IP, en todas las muestras, presente un patrón análogo.

Su Chuen Ng (2003) observó un incremento sostenido en la producción de hidroperóxidos conjugados en sus cuatro tratamientos hasta el día 9. Los hidroperóxidos descendieron del día 9 al 12 en las muestras almacenadas a 25°C y 45°C, mientras que las muestras almacenadas a 25°C y 55°C descendió del día 9 al 15. En general, los hidroperóxidos conjugados, en todos los tratamientos, incrementaron sus niveles desde el día 18 hasta el final de su investigación.

St. Angelo & Ory (1975) mostró un ligero descenso en la producción de peróxido en el día 14, pero se incrementó para el final de la investigación. Todas sus muestras mostraron un índice de peróxidos mayor en comparación al determinado al inicio de la investigación.

En la presente investigación no se presentaron descensos en el IP, tal como ocurrió en los trabajos anteriormente citados. Es posible que estas diferencias se deban a que St. Angelo & Ory trabajaron con maní; mientras que Su Chuen Ng evaluó los hidroperóxidos conjugados, cuya evaluación abarca un espectro mayor de compuestos volátiles. Sin embargo es importante resaltar que las muestras sometidas a envejecimiento acelerado, en todas estas investigaciones, presentaron incremento en sus concentraciones de peróxidos o hidroperóxidos conjugados.

**Tabla 16:** Análisis de varianza para el índice de peróxido en harina de quinua artesanal

Factor de variación	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Valor P	Significancia
Temperatura	0.1635	3	0.0545	40.67	$4.93 \times 10^{-21}$	**
Tiempo	0.0139	4	0.0034	2.53	0.00096	*
Temperatura X Tiempo	0.0598	12	0.0049	3.65	$3.24 \times 10^{-5}$	*
Error	0.0536	40	0.00134			
Total	0.2045	59				

La temperatura tuvo efectos muy significativos ( $p \leq 0.05$ ) en el índice de peróxido; mientras que el tiempo de almacenamiento tuvo efectos significativos sobre el índice de peróxidos (Tabla 16). Los efectos de la interacción entre la temperatura y tiempo también fueron significantes. Esto sugiere que la lipólisis en la harina de quinua industrial depende más de la temperatura de almacenamiento.

La interacción entre tiempo y temperatura no tuvo efecto significativo en la producción de hidroperóxidos conjugados en el trabajo de Su Chuen Ng (2003). Sin embargo el tiempo de almacenaje y la temperatura mostraron efectos significativos en la producción de hidroperóxidos conjugados. Por lo tanto se corrió un prueba de Fisher's LSD (Least Significant Different) para determinar los puntos específicos de almacenamiento que exhibieron efectos significantes. El análisis LSD mostró que la producción de hidroperóxidos conjugados fue significativamente diferente en los días 6, 15 y 24 entre todas las temperaturas.

La diferencia entre los resultados del presente estudio y la investigación de Su Chuen Ng (2003) se deba a que en el trabajo citado se analizaron los hidroperóxidos conjugados; análisis que abarca un espectro más amplio de compuestos volátiles, de ahí que los resultados difieran entre estos dos estudios.

St. Angelo & Ory (1975) determinó que tanto la temperatura como el tiempo de almacenaje tienen efectos significativos en el índice de peróxidos en maní. Esto concuerda con los resultados del presente estudio.

Los valores de F, o prueba de Fisher (Tabla 16), para la temperatura (40.674), tiempo (2.53) y la interacción entre ellos (3.65), determinan que existen diferencias significativas entre los tratamientos. El cuadrado medio de la temperatura, tiempo, la interacción entre ellos y el error nos indican que las observaciones del trabajo de investigación cuentan con un nivel de precisión aceptable (lo ideal sería que el error fuera igual a 0). Los grados de libertad nos indican que a la temperatura, el tiempo, tiempo x temperatura y error posee 3, 4, 12 y 40 variables independientes respectivamente; y que en total, el experimento posee 59 variables independientes. La suma de cuadrados nos da el valor de la adición de cada factor al modelo estadístico del experimento.



### Prueba de Duncan para determinar si existe diferencias entre las temperaturas

El objetivo de realizar la prueba de Duncan es determinar cuál de las cuatro temperaturas es significativamente diferente a las demás en el índice de peróxido.

**Tabla 17: Índice de Peróxido en harina de quinua artesanal**

Temperatura	IP (meqs/kg) <sup>1</sup>
15°C	9.88889 ±0.20431 a
25°C	10.16667 ±0.23904 b
35°C	11.27778 ±0.25630 b
45°C	12.33333 ±0.29561 b

<sup>1</sup>Los % de AGL promedio con letra diferente son significativamente diferentes, según la prueba de Duncan ( $\alpha=0.05$ ). Los promedios se muestran con el límite de confianza al 95%

Los resultados revelaron que la temperatura es un factor significativo ( $p<0.0001$ ) tal como lo evidenció el análisis de varianza (para un  $p \leq 0.05$ ). La tabla 17 muestra que la temperatura de 15°C propicia un índice de peróxido significativamente menor que las otras temperaturas (35°C y 45°C).

En términos prácticos la prueba de Duncan nos permite concluir que la temperatura de 15°C es la más adecuada para mantener bajos niveles de índice de peróxidos en la harina de quinua artesanal.

### B. Harina de quinua industrial:

A lo largo de la evaluación del IP, en muestras de harina de quinua industrial almacenadas a 15°C, 25°C, 35°C y 45°C, los resultados muestran que a mayor temperatura y tiempo de almacenaje, los miliequivalentes de peróxido de oxígeno se incrementan. En la Tabla 18, se puede observar que el día 0 todas las muestras contenían 6.6111meqs/kg.

**Tabla 18:** Índice de peróxido (meqs/kg) en harina de quinua industrial a diferentes temperaturas (°C) y tiempo de almacenamiento (días)

Temperatura	Tiempo (días)				
	0	7	14	21	28
15°C	6.61111 ±0.49621	5.44444 ±0.15324	8.77778 ±0.2435	10.83333 ±0.41260	10.72222 ±0.36520
25°C	6.61111 ±0.49621	5.5 ±0.12350	8.94444 ±0.2635	11.77778 ±0.40520	12.61111 ±0.48960
35°C	6.61111 ±0.49621	5.88889 ±0.13985	9.38889 ±0.3216	11.94444 ±0.46870	13.66667 ±0.50320
45°C	6.61111 ±0.49621	6.16670 ±0.21300	9.94444 ±0.35820	12.44444 ±0.48630	14.16667 ±0.51940

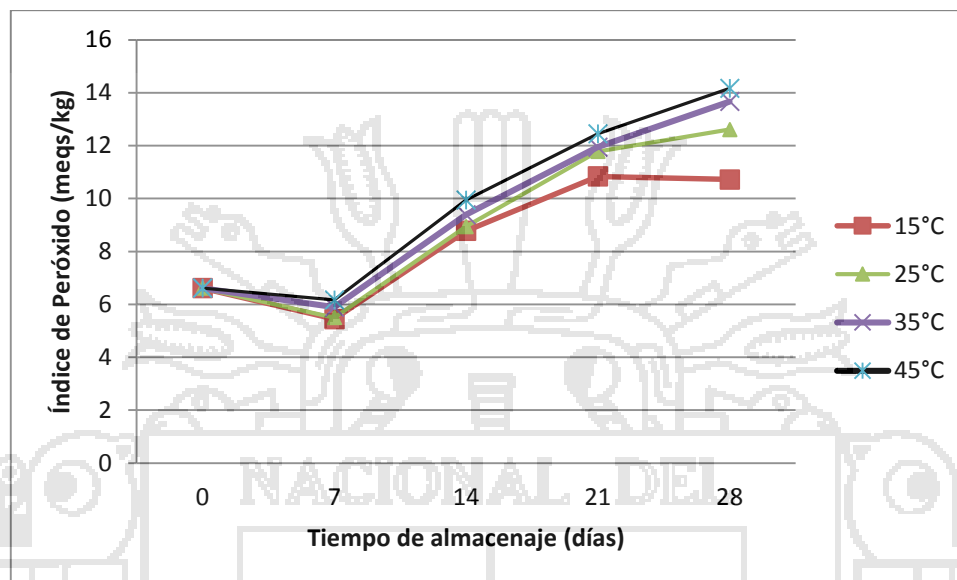
Nota: Los valores son el promedio de tres mediciones. ± desviación estándar

El día 7, las muestras almacenadas a 15°C, 25°C, 35°C y 45°C mostraron descensos en sus índices de peróxidos: 5.44, 5.5, 5.88 y 6.16meqs/kg respectivamente. El día 14, todas las muestras experimentaron un repunte en sus índices de peróxidos; tendencia que se mantuvo hasta el final del experimento para todas las muestras, excepto para la muestra almacenada a 15°C, la misma que mostró un leve descenso. La muestra almacenada a 45°C desarrolló el mayor IP de todas las muestras (14.16meqs/kg). Los IP de las muestras de harina de quinua industrial fueron mayores a los determinados en las muestras de harina de quinua artesanal.

Lee & Krotcha (2002) determinó un aumento sostenido del IP durante los 45 días que duró su experimentación. Los valores más altos siempre estuvieron asociados a la temperatura más alta. Un alimento presenta signos perceptibles de rancidez cuando su IP supera los 30meqs/kg (Chakrabarty, 2003).

En la figura 5, podemos apreciar la evolución irregular del IP en las muestras de harina de quinua industrial. Es evidente el paralelismo entre las muestras de 35°C y 45°C y el leve declive de la muestra de 15°C.

**Figura 5:** Índice de peróxido en harina de quinua industrial



**Tabla 19:** Análisis de varianza para el índice de peróxido en harina de quinua industrial

Factor de variación	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	Valor de P	Significancia
Temperatura	1.235	3	0.4116	34.09	$2.19 \times 10^{-18}$	**
Tiempo	0.147	4	0.0367	3.04	0.00109	*
Temperatura X Tiempo	0.438	12	0.0365	3.02	$1.52 \times 10^{-3}$	*
Error	0.483	40	0.012075			
Total	2.533	59				

La temperatura tuvo efectos altamente significativos, mientras que el tiempo de almacenamiento tuvo efectos significativos ( $p \leq 0.05$ ) sobre la producción de ácidos grasos libres (Tabla 19). Los efectos de la interacción entre la temperatura y tiempo también

fueron significantes. Esto sugiere que la lipólisis de la harina de quinua industrial depende más de la temperatura que del tiempo de almacenamiento o la interacción entre ambos.

Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos para la harina de quinua artesanal. En ambas muestras de harina, la temperatura ejerce un efecto muy significativo en la producción de peróxidos de oxígeno.

Los valores de F, o prueba de Fisher (Tabla 19), para la temperatura (39.04), tiempo (3.04) y la interacción entre ellos (3.02), determinan que existen diferencias significativas entre los tratamientos. El cuadrado medio de la temperatura, tiempo, la interacción entre ellos y el error nos indican que las observaciones del trabajo de investigación cuentan con un nivel de precisión aceptable (lo ideal sería que el error fuera igual a 0). Los grados de libertad nos indican que a la temperatura, el tiempo, tiempo x temperatura y error posee 3, 4, 12 y 40 variables independientes respectivamente; y que en total, el experimento posee 59 variables independientes. La suma de cuadrados nos da el valor de la adición de cada factor al modelo estadístico del experimento, la temperatura es la que tiene el valor más alto de adición.

#### **Prueba de Duncan para determinar si existe diferencias entre las temperaturas**

El objetivo de realizar la prueba de Duncan es determinar cuál de las cuatro temperaturas es significativamente diferente a las demás en el índice de peróxidos.

**Tabla 20:** Índice de Peróxidos en harina de quinua industrial

<b>Temperatura</b>	<b>IP (meqs/kg)<sup>1</sup></b>
15°C	10.72222 ±0.3652 <i>a</i>
25°C	12.61111 ±0.4896 <i>b</i>
35°C	13.66670 ±0.5032 <i>b</i>
45°C	14.16667 ±0.5194 <i>b</i>

<sup>1</sup>Los % de AGL promedio con letra diferente son significativamente diferentes, según la prueba de Duncan ( $\alpha=0.05$ ). Los promedios se muestran con el límite de confianza al 95%

La prueba de Duncan determinó que la temperatura es un factor significativo ( $p<0.0001$ ), tal como lo evidenció el análisis de varianza (para un  $p \leq 0.05$ ). Además indica que la temperatura de 15°C propició un índice de peróxido significativamente menor que las otras temperaturas (25°C, 35°C y 45°C).

Las temperaturas 25°C, 35°C y 45°C no causan índice de peróxidos diferentes ( $p > 0.05$ ). En términos prácticos la prueba de Duncan nos permite concluir que 15°C es la temperatura más apropiada para almacenar harina de quinua industrial.



### C. Comparación entre Índice de Peróxido (IP) de harina de quinua artesanal y harina de quinua industrial

**Tabla 21:** Resumen Estadístico

	<i>IP</i> ( <i>Artesanal</i> )	<i>IP2</i> ( <i>Industrial</i> )
Recuento	20	20
Promedio	7.16222	9.23334
Desviación Estándar	4.08809	2.91568
Coefficiente de Variación	57.0785%	31.5777%
Mínimo	0.58889	5.44444
Máximo	12.3333	14.1667
Rango	11.7444	8.72223
Sesgo Estandarizado	-1.09642	-0.336396
Curtosis Estandarizada	-0.971558	-1.29103

La **Tabla 21** contiene el resumen estadístico para las dos muestras de datos, y evalúa si los estadísticos de las dos muestras son estadísticamente significativos. Los valores del sesgo estandarizado y la curtosis estandarizada muestran estar dentro del rango de -2 a +2, lo que indica que no hay desviaciones significativas de la normalidad. Por lo tanto las pruebas que comparan las desviaciones estándar tienden a ser válidas.

**Tabla 22:** Comparación de Desviaciones Estándar

	<i>IP</i> ( <i>Artesanal</i> )	<i>IP2</i> ( <i>Industrial</i> )
Desviación Estándar	4.08809	2.91568
Varianza	16.7125	8.50117
Grados de libertad	19	19

Razón de Varianzas= 1.9659

Intervalos de confianza del 95.0%

Desviación Estándar de IP: [3.10895, 5.97095]

Desviación Estándar de IP2: [2.21734, 4.25856]

Razones de Varianzas: [0.778129, 4.96676]

El intervalo de confianza para la razón de varianzas, el cual se extiende desde 0.0778129 hasta 0.496676. Puesto que el intervalo no contiene el valor de 1, existe diferencia

estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar de las dos muestras con un nivel de confianza del 95.0%

Prueba-F para comparar Desviaciones Estándar

Hipótesis Nula:  $\sigma_1 = \sigma_2$

Hipótesis Alt.:  $\sigma_1 \neq \sigma_2$

F = 1.9659 valor-P = 0.149686

Por lo tanto no se rechaza la hipótesis nula para  $\alpha = 0.05$

La prueba-F se ejecutó para evaluar la hipótesis específica acerca de las desviaciones estándar de las poblaciones de las cuales provienen las dos muestras. En este caso, la prueba se ha construido para determinar si el cociente de las desviaciones estándar es igual a 1.0 versus la hipótesis alternativa de que el cociente no es igual a 1.0. Puesto que el valor-P calculado no es menor que 0.05, entonces no se puede rechazar la hipótesis nula.

Estos resultados apuntan a que no hay diferencias significativas en el proceso de formación de peróxidos de oxígeno entre ambos tipos de harina de quinua.

### 4.3 Calculo de la vida útil en anaquel de harina de quinua artesanal y harina de quinua industrial en las diferentes condiciones de almacenamiento

Las reacciones de pérdida de calidad de los alimentos muestran que siguen un comportamiento de Arrhenius con la temperatura, dado por la siguiente ecuación:

$$K=K_0\exp(-E_a/RT)$$

Donde:

K= Constante de velocidad de reacción

K<sub>0</sub>= Constante de la ecuación de Arrhenius

E<sub>a</sub>= Energía de activación

R= Constante universal de los gases

T= Temperatura

#### A. Determinación de los parámetros n y K

Para la determinación de los parámetros n y K se usó el Índice de Peróxido.

**Tabla 23:** Índice de Peróxido (IP) de harina de quinua artesanal

Índice de Peróxido (IP)	15°C	25°C	35°C	45°C
Muestra inicial	0.58889	0.58889	0.58889	0.58889
Día 7	4.77778	4.72222	4.94444	5.16667
Día 14	7.88889	8.05556	9.61111	9.88889
Día 21	9.22222	10.11111	11.16667	11.66667
Día 28	9.88889	10.16667	11.27778	12.33333

Fuente: Elaboración propia



**Tabla 24:** Índice de Peróxido (IP) de harina de quinua industrial

Índice de Peróxido (IP)	15°C	25°C	35°C	45°C
Muestra inicial	6.61111	6.61111	6.61111	6.61111
Día 7	5.44444	5.5	5.88889	6.16670
Día 14	8.77778	8.94444	9.38889	9.94444
Día 21	10.83333	10.77778	11.94444	12.44444
Día 28	10.72222	12.61111	13.66667	14.16667

Fuente: Elaboración propia

Como se desconoce el orden de la reacción, se planteó la siguiente ecuación cinética:

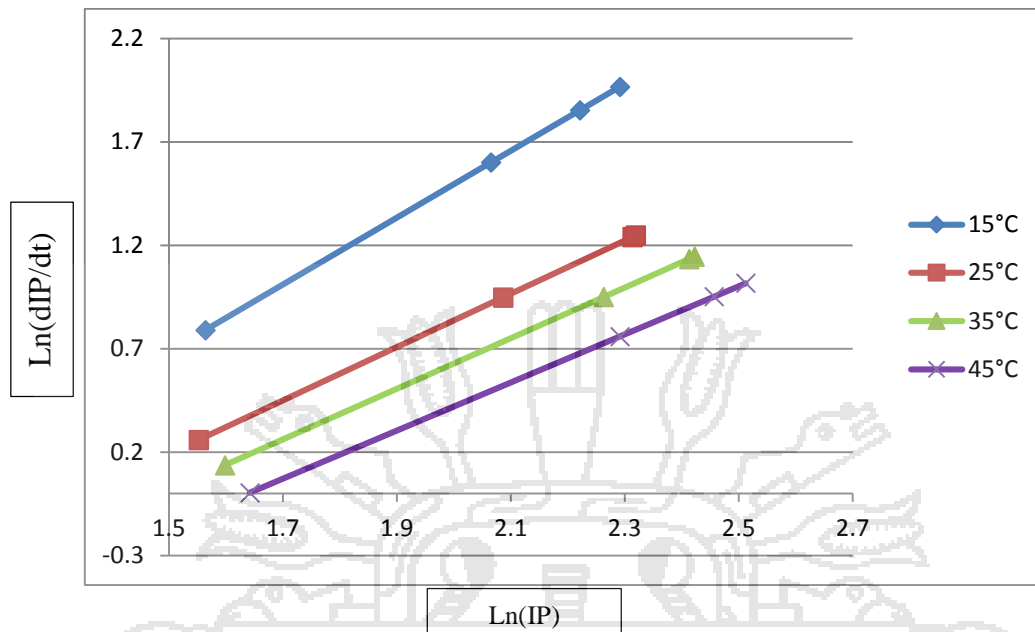
$$\frac{dIP}{dt} = K IP^n \quad (2)$$

Linealizando la ecuación se obtiene:

$$\ln \left[ \frac{dIP}{dt} \right] = \ln K + n \ln IP \quad (3)$$

Se construyó un gráfico de  $\ln(dIP/dt)$  vs  $\ln(IP)$  para 15°C, 25°C, 35°C y 45°C para la harina de quinua artesanal y quinua industrial (Figuras 6 y 7); donde la pendiente corresponderá al valor de  $n$  y el intercepto será  $\ln K$ .  $(dIP/dt)$  fue hallado manualmente graficando los datos de IP vs tiempo y determinando los valores de las tangentes en cada punto.

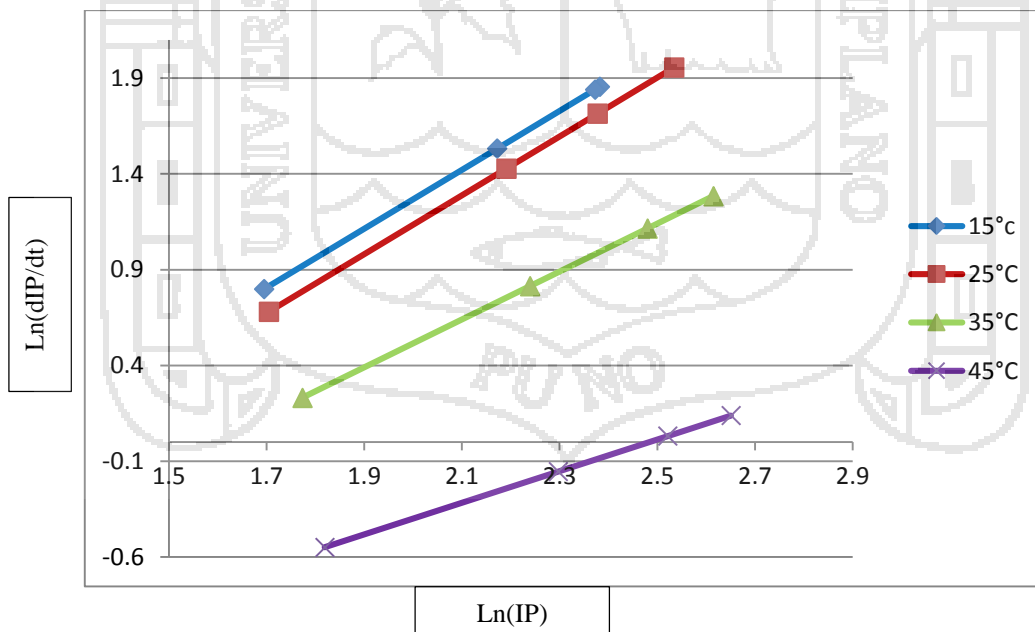
**Figura 6:** Parámetros Cinéticos para harina de quinua artesanal



Donde:

15°C: $y=1.6171x-1.7393$ $R^2=0.9329$	25°C: $y=1.2897x-1.7434$ $R^2=0.9633$	35°C: $y=1.2242x-1.8201$ $R^2=0.9639$	45°C: $y=1.1642x-1.9086$ $R^2=0.9645$
---	---	---	---

**Figura 7:** Parámetros Cinéticos para harina de quinua industrial



Donde:

15°C: $y=1.5376x-1.8073$ $R^2=0.9608$	25°C: $y=1.5372x-1.9398$ $R^2=0.9741$	35°C: $y=1.251x-1.9871$ $R^2=0.9319$	45°C: $y=0.8274x-2.0552$ $R^2=0.9658$
---	---	--	---

B. Calculo de la vida útil en anaquel de la harina de quinua artesanal e industrial a diferente condiciones de almacenamiento

Para realizar este cálculo es necesario conocer el valor del Índice de Peróxido a partir del cual es perceptible la rancidez del alimento. El valor tomado es de 30 meq/Kg (Chakrabarty, 2003).

Estos valores y los necesarios para el cálculo del tiempo se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 25:** Parámetros para determinar la vida útil en anaquel de la harina de quinua

Temperatura	Parámetros					
	Harina de quinua artesanal			Harina de quinua industrial		
	IP	n	K	IP	n	K
15°C	30	1.6171	0.007016	30	1.5376	0.001698
25°C	30	1.2897	0.018016	30	1.5372	0.002959
35°C	30	1.2242	0.021508	30	1.2510	0.007169
45°C	30	0.1642	0.172205	30	0.8274	0.027390

El tiempo de vida en anaquel se halló integrando la siguiente ecuación 2:

$$\frac{dIP}{dt} = K IP^n \quad (2)$$

Y se obtiene:

$$t = \frac{IP^{1-n} - IP_0^{1-n}}{K(1-n)} \quad (4)$$

Reemplazando los valores de la Tabla 25 en la ecuación (4), se obtienen los siguientes resultados:

**Tabla 26:** Tiempo de vida útil en anaquel de la harina de quinua artesanal y harina de quinua industrial

Temperatura de almacenamiento	Tiempo (días)	
	Harina de quinua artesanal	Harina de quinua industrial
15°C	291.9181	220.8515
25°C	151.8374	126.8372
35°C	136.7899	119.2705
45°C	114.7789	87.4149

Como se puede observar en la **Tabla 26**, el tiempo de vida en anaquel, tanto para la harina de quinua artesanal e industrial, disminuye a medida que las condiciones de almacenamiento se hacen más extremas.

Ambos tipos de harina de quinua presentan tiempos moderados de vida en anaquel (menos de un año). Estos resultados revelan que las muestras de ambos tipos de harina de quinua ya presentaban procesos oxidativos antes del inicio de la presente investigación. Es posible que las condiciones previas de almacenamiento propiciaran la oxidación lipídica en dichas muestras.

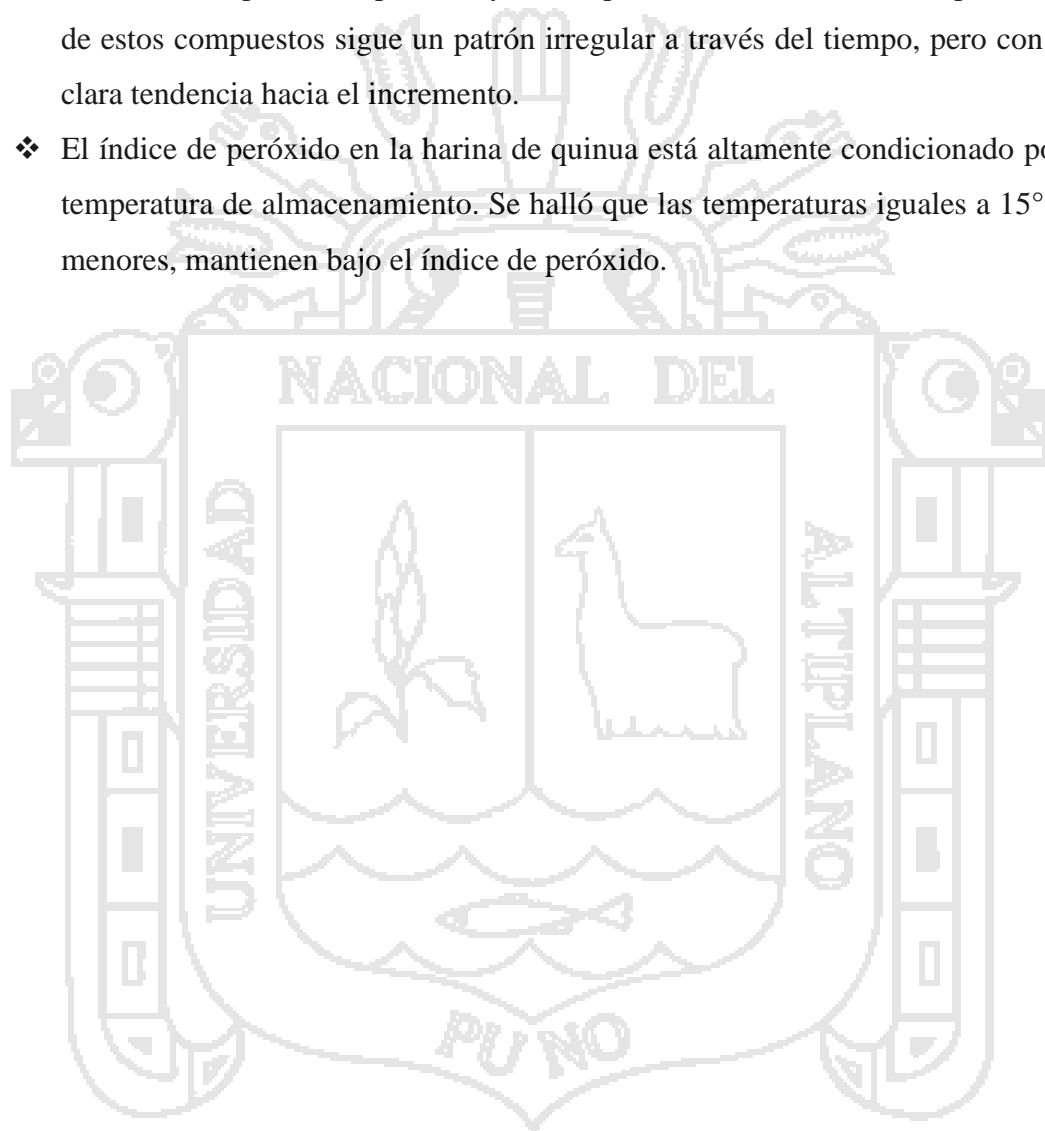
Debido a la presente investigación se puede postular que:

Primero, el porcentaje de ácidos grasos libres y el índice de peróxido, en la harina de quinua, tienden a incrementarse a través del tiempo. En el mecanismo de la oxidación lipídica, los ácidos grasos libres provienen de los triglicéridos. Los ácidos grasos libres se oxidan y producen hidroperóxidos. Los peróxidos provienen de la descomposición de los hidroperóxidos. Esto sugiere que los 28 días de este estudio cubren la etapa inicial del proceso de oxidación. El índice de peróxido, en ambos tipos de harina de quinua, no sobrepasó los niveles de rancidez de 30 meqs de peróxidos/kg (Chakrabarty, 2003).

Segundo, el Altiplano peruano presenta una presión barométrica inferior a la del nivel del mar, además de menor cantidad de oxígeno por metro cúbico de aire, esto junto con las altas concentraciones de vitamina E de la quinua pudieron tener un efecto de protección en los lípidos poliinsaturados de la harina de quinua. La vitamina E actúa como “inhibidor” de los radicales libres, terminando la reacción de autooxidación del mismo. Eso explicaría el ligero cambio observado en la harina de quinua artesanal. En tanto que la molienda con anterioridad y la exposición de la harina industrial a la calefacción del supermercado, de 20°C a 25°C de temperatura, puede explicar la oxidación lipídica avanzada en las muestras de harina de quinua industrial examinadas en el presente trabajo de investigación.

## CONCLUSIONES

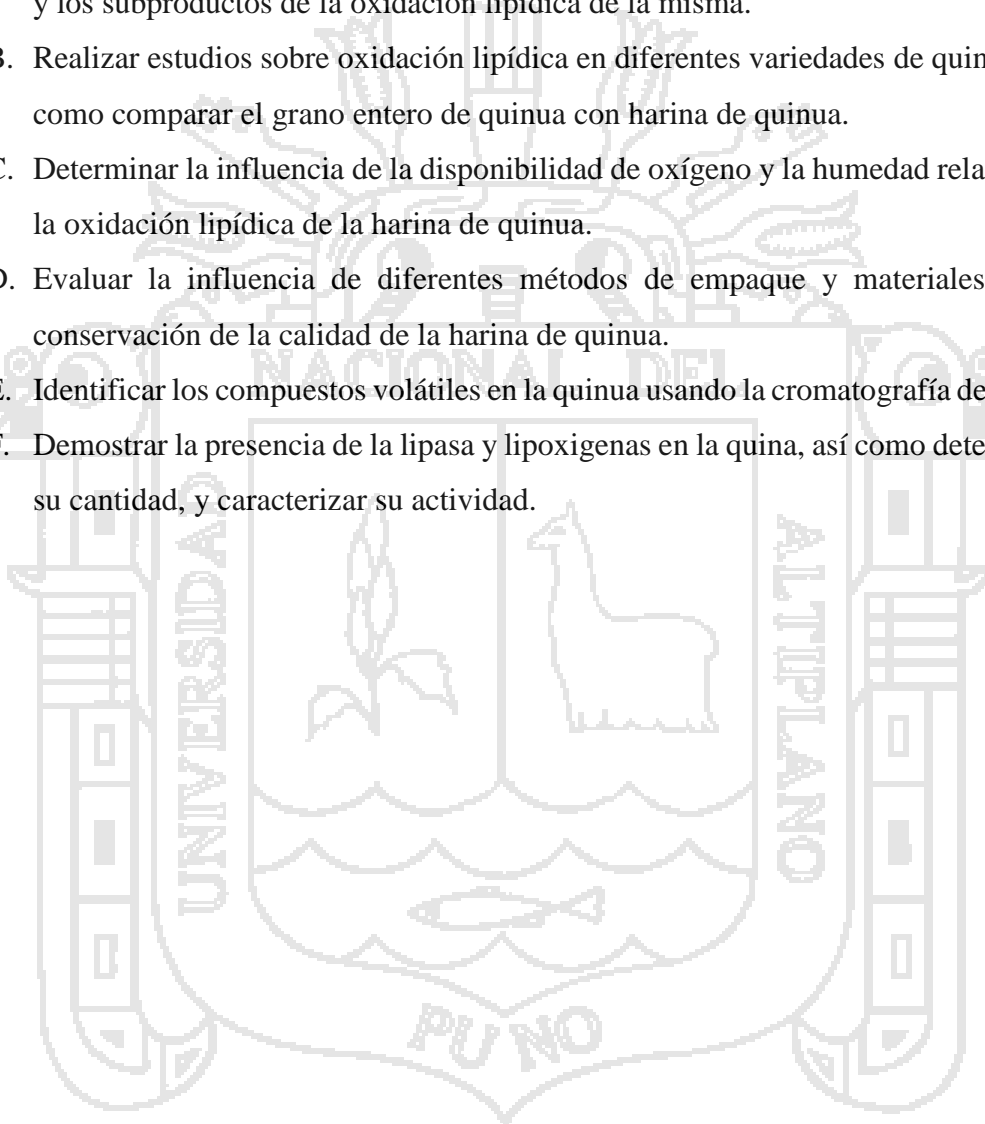
- ❖ La oxidación de lípidos en la harina de quinua es directamente proporcional a la temperatura y tiempo de almacenamiento.
- ❖ El porcentaje de ácidos grasos libres en la harina de quinua está altamente condicionado por la temperatura y el tiempo de almacenamiento. La producción de estos compuestos sigue un patrón irregular a través del tiempo, pero con una clara tendencia hacia el incremento.
- ❖ El índice de peróxido en la harina de quinua está altamente condicionado por la temperatura de almacenamiento. Se halló que las temperaturas iguales a 15°C, o menores, mantienen bajo el índice de peróxido.



## RECOMENDACIONES

Varias investigaciones cuantitativas y cualitativas pueden ser conducidas posteriormente sobre la harina de quinua.

- A. Determinar la correlación entre el contenido de vitamina E en la harina de quinua y los subproductos de la oxidación lipídica de la misma.
- B. Realizar estudios sobre oxidación lipídica en diferentes variedades de quinua, así como comparar el grano entero de quinua con harina de quinua.
- C. Determinar la influencia de la disponibilidad de oxígeno y la humedad relativa en la oxidación lipídica de la harina de quinua.
- D. Evaluar la influencia de diferentes métodos de empaque y materiales en la conservación de la calidad de la harina de quinua.
- E. Identificar los compuestos volátiles en la quinua usando la cromatografía de gases.
- F. Demostrar la presencia de la lipasa y lipoxigenas en la quina, así como determinar su cantidad, y caracterizar su actividad.



**BIBLIOGRAFÍA**

- Ahamed, N.T., Singhal, R.S., Kulkarni, P.R., & Pal, M. (1998). A lesser-known grain, *Chenopodium quinoa*: Review of the chemical composition of its edible parts. *Food and Nutrition Bulletin*, 19, 61-70
- Alvarez-Jubete, L., Arendt, E.K. and Gallagher, E. (2009). Nutritive value and chemical composition of pseudocereals as gluten-free ingredients. *Int. J. Food Science Nutritional* 60, 240-257.
- Alvarez-Jubete, L., Holse, M., Hansen, A, Arendt, E.K. and Gallagher, E. (2009) Impact of Baking on Vitamin E Content of Pseudocereals Amaranth, Quinoa, and Buckwheat. *Cer. Chem.* 86, 511-515.
- A.O.A.C. (2005). "Official method of analysis Internatioanal," 18<sup>th</sup> Edition. Association of official analytical chemists. Washington, DC, USA
- Association of the Official Analytical Chemists (AOAC). (2002). Official Methods of Analysis, 17th Ed. Association of O Official Analytical Chemists, Arlintong, Va.
- Atwell, W.A., Patrick, B.M., Johnson, L.A., & Glass, R.W. (1983). Characterization quinoa starch. *Cereal Chemistry*, 60, 9-11
- Barnes, P., & Gaillard, T. (1991). Rancidity in cereal products, *Lipid Technology*, 3, 23-28.
- Berghofer, E. and Schönelechner, R. (2002). Grain Amaranth. In: Pseudocereals and Less Common Cereals. Grain Properties and Utilization Potential. Belton, P. and Taylor, J. (eds). Springer, Germany.
- Bock, M. A. (2000). Minor constituents of cereals. In K. Kulp & J. G. Ponte, Jr. (Eds.), *Handbook of cereal science and technology* (pp. 479-504). Second Edition, Revised and Expanded. New York, NY: Marcel Dekker, Inc.
- 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.
- Chakrabarty, M. M. (2003) Chemistry and technology of oils and fats. Allied Publishers Pvt. Ltd., VIII, 752



- Cuadrado, C, Ayer, G., Burbano, C., Muzquiz, M., Camacho, L., Cavieres, E., Lovon, M., Osagie, A. and Price, K. (1995). Occurrence of saponins and saponenols in Andean crops. *J. Sci. Food Agric.* 67, 169-172.
- Dini, I, Tenore, G.C. and Dini, A. (2010). Antioxidant compound contents and antioxidant activity before and after cooking in sweet and bitter *Chenopodium quinoa* seeds. *LWT - Food Sci. Tech.* 43, 447-451.
- El-Magoli, S. B., Karel, M. & Yong, S. (1980). Acceleration of lipid oxidation by volatile products of hydroperoxide decomposition. *Journal of Food Biochemistry*, 8, 111-123
- Espinoza Silva, C. (2002). Caracterización de la fracción lipídica de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) y kañiwa (*Chenopodium pallidicaule* Aellen). Tesis para optar el grado de M. Sc. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Peru.
- FAO (1985). Joint FAO/WHO/UNU Expert Consultation on Protein-Energy Requirements. WHO, Geneva.
- Fleming, J. E., & Galwey, N. W. (1995). Quinoa (*Chenopodium quinoa*). In J. T. Williams (Ed.), *Cereals & pseudocereals* (pp. 3-73). London, UK: Chapman & Hall.
- Frankel, E. N. (1998). *Lipid oxidation*. Dundee, Scotland: The Oily Press, Ltd.
- Gebruers, K., Dornez, E., Boros, D., Frasc, A., Dynkowska, W., Bedo, Z., Rakszegi, M., Delcour, J. and Courtin, C. (2008) Variation in the Content of Dietary Fiber and Components Thereof in Wheats in the HEALTHGRAIN Diversity Screen. *J. Agric. Food Chem.* 56, 9740–9749.
- Gonzalez, J., Roldan, A., Gallardo, M., Escudero, T. and Prado, F. (1989). Quantitative determination of chemical compounds with nutritional value from Inca crops: *Chenopodium quinoa* ('quinoa'). *Plant Foods Hum. Nutr.* 39, 331-337.
- Gray, J. J. (1978). Measurement of lipid oxidation: A review, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55, 539-546.
- Gross, R., Koch, F., Malaga, I., de Miranda, A. F., Schoeneberger, H., & Trugo, L. C. (1989). Chemical composition and protein quality of some local Andean food sources. *Food Chemistry*, 34, 25-34.

- Guzman-Maldonado, S. and Paredes- Lopez, O. (1998) Functional Products of Plant Indigenous to Latin America. Amaranth and Quinoa, Common Beans and Botanicals. In: Functional Foods. Biochemical and Processing Aspects. Mazza, G. (ed.) Technomic Publishing Company. Pennsylvania, USA.
- Jacobsen, S.-E., Monteros, C., Christiansen, J., Bravo, L., Corcuera, L. and Mujica, A. (2005). Plant responses of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) to frost at various phenological stages. *Europ. J. Agronomy* 22, 131-139.
- Jacobsen, S.-E., Monteros, C., Corcuera, Bravo, L., L. Christiansen, J., and Mujica, A. (2007). Frost resistance mechanisms in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Europ. J. Agronomy* 26, 471-475.
- Konishi, Y., Hirano, S., Tsuboi, H. and Wada, M. (2004). Distribution of minerals in quinoa (*Chenopodium quinoa*) seeds. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 68, 231-234.
- Koziol, M. J. (1991). Afrosimetric estimation of threshold saponin concentration for bitterness in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 53, 211-219
- Koziol, M. J. (1992). Chemical composition and nutritional evaluation of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd). *Journal of Food Composition and Analysis*, 5, 35-68.
- Lee, S.-Y., & Krochta, J. M. (2002). Accelerated shelf life testing of whey-protein-coated peanuts analysed by static headspace gas chromatography, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- Levenspiel, Octave (1978). Ingeniería de las Reacciones Químicas. Editorial Reverté. Barcelona.
- Moltenberg, E. L., Magnus, E. M., Bjorge, J. M., & Nilsson, A. (1998). Sensory and chemical studies of lipid oxidation in raw and heat-treated oat flours. *Cereal Chemistry*, 73, 579-587.
- Mujica, A. (1993). Cultivo de Quinoa. Lima, Perú: Instituto Nacional de Investigación Agraria (INIA), Dirección General de Investigación Agraria.

- Mujica, A., Canahua, A. y Saravia, R. (2001). Agronomía del cultivo de la quinua. En: Quinoa, ancestral cultivo andino. Alimento del presente y del futuro. FAO, UNA Puno, CIP Lima, FAO Oficina Regional, Santiago de Chile.
- Mujica, A., Marca, S. and Jacobsen, S.E. (2003). Current Production and Potential of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) in Peru. *Food Rev. Int.* 19, 149-156.
- Ory, R. L., DeLuca, A. J., St. Angelo, A. J., & Dupuy, H.P. (1980). Storage quality of Brown rice as affected by packaging with and without carbón dioxide, *Journal of Food Protection*, 43, 929-932
- Pearsall, D.M. (1992). The origins of plant cultivation in South America. In, The origins of agriculture: an international perspectiveon. Smithsonian Institution Press.
- Qian, J. and Kuhn, M. (1999) Characterization of *Amaranthus cruentus* and *Chenopodium quinoa* Starch. *Starch/Stärke* 51, 116–120.
- Ranhotra, G., Gelroth, J., Glaser, B., Lorenz, K. & Johnson, D. (1993). Composition and protein nutritional quality of quinoa. *Cereal Chemistry* 70, 303-305.
- Reische, D. W., Lillard, D. A., & Eitenmiller, R. R. (1998). Antioxidantes. In C.C. Akoh & D.B. Min (Eds.) *Food lipids: Chemistry, nutrition, & biotechnology* (pp. 423-448). New York, NY: Marcel Dekker, Inc.
- Repo-Carrasco, R. (1991). Contenido de aminoácidos en algunos granos andinos. En: Avances en Alimentos y Nutrición Humana. Publicación 01/91. Programa de Alimentos Enriquecidos. Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima Perú.
- Repo-Carrasco, R. (1992). Andean Crops and Infant Nourishment. Report B 25. Institute of Development Studies. University of Helsinki. Finland.
- Ruales, J. and Nair, B. (1992). Nutritional quality of the protein in quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd) seeds. *Plant Foods Hum. Nutr.* 42,1-11.
- Ruales, J. and Nair, B. (1993) Content of fat, vitamins and minerals in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) seeds. *Food Chem.* 48, 131-136.

- Schönlechner, R. Wendner, M., Siebenhandl-Ehn, S. and Berghofer, E. (2010) Pseudocereals as alternative sources for high folate content in staple foods. *J. Cer. Sci.* 52, 475-479
- Shahidi, F. (2001) Headspace volatile aldehydes as indicators of lipid oxidation in foods. In R. Rouseff & K. Cadwallader (Eds.), *Advances in experimental medicine and biology* (Pp. 113-123). New York, NY: Plenum Press.
- Sharp, R. N., & Timme, L.K. (1986). *Effects of storage time, storage temperatura, and packaging method on shelf life of brown rice, Cereal Chemistry*, 63, 247-251
- St. Angelo, A. J., & Ory, R. L. (1975). Effect of minor constituents and additives upon peroxidation of oil in peanut butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 52, 38-40
- St. Angelo, A. J., Ory, R. L., & Brown, L. E. (1975). Comparison of methods for determining peroxidation in processed whole peanut products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 52, 34-35.
- Su Chuen Ng (2003). Effects of accelerated aging on lipid oxidation in quinoa (*Chenopodium quinoa*). The Graduate School University of Wisconsin-Stout. USA.
- Tapia, M. (1990). Cultivos Andinos Sub-explotados y su Aporte a la Alimentación. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Oficina Regional para América Latina y el Caribe.
- Tapia, M. and Fries A.M. (2007). Guía de campo de los cultivos andinos. FAO, ANPE. Lima. 209 p.
- Trawatha, S.E. TeKrony, D.M., & Hildebrant, D.F. (1995). *Relationship of soybean seed quality to fatty acid levels during storage. Crop Science*, 35, 1415-1422