

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA**

**LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO**

**MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**



**“CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS DEL  
GERMOPLASMA DE MAÍZ (*Zea mays* L.) NATIVO DE LA REGIÓN  
AREQUIPA, PERÚ”**

**Presentada por:**

**CINTHYA KAREM HUAMAN ALVINO**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE  
MAGISTER SCIENTIAE EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

**Lima – Perú**

**2017**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA  
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO  
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

**“CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS DEL  
GERMOPLASMA DE MAÍZ (*Zea mays* L.) NATIVO DE LA REGIÓN  
AREQUIPA, PERÚ”**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE  
MAGISTER SCIENTIAE**

**Presentada por:**

**CINTHYA KAREM HUAMAN ALVINO**

**Sustentada y aprobada ante el siguiente jurado:**

Dra. Ana Aguilar Galvez  
**PRESIDENTE**

Dr. David Campos Gutiérrez  
**PATROCINADOR**

Dra. Ritva Repo de Carrasco  
**MIEMBRO**

Mg.Sc. Beatriz Hatta Sakoda  
**MIEMBRO**

## DEDICATORIA

Quiero dedicar este avance en mi vida a Dios, por la fortaleza, sabiduría y valor que me brinda para seguir luchando por mis objetivos trazados.

A mis padres Ulises Huamán Tarazona y Marisol Alvino Advincula, por todo el amor, la comprensión, el apoyo incondicional y la confianza que me ofrecen en cada momento y sobre todo para poder concluir con esta etapa profesional de mi vida.

*Los amo.*

## **AGRADECIMIENTOS**

La presente tesis ha sido financiada por el Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad (Innovate Perú), de acuerdo al contrato 170-PNICP-BRI-2015.

Al Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz de la UNALM (Lima - Perú) por la proporción de las accesiones de maíz evaluadas.

A la Dra. Lena Gálvez Ranilla por haber puesto la confianza en mí y darme la oportunidad de realizar esta investigación. Así como también, a mi asesor, el Dr. David Campos por su apoyo y asesoramiento durante el desarrollo de la tesis.

A mi familia y en especial a mi abuelo Félix Alvino, por el amor incondicional y el apoyo moral que me brindan para seguir luchando por mis metas.

# ÍNDICE GENERAL

**RESUMEN**

**ABSTRACT**

	<b>Pág.</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>II. REVISIÓN DE LITERATURA .....</b>	<b>3</b>
2.1. Maíz ( <i>Zea mays</i> L.).....	3
2.1.1. Clasificación Taxonómica .....	3
2.1.2. Composición Química .....	3
2.1.3. Diversidad Genética del Maíz Peruano y Situación en Arequipa .....	4
2.1.4. Origen y Distribución .....	6
2.1.5. Ecología y Adaptación.....	6
2.1.6. Aplicaciones .....	7
2.1.7. Antecedentes del potencial fitoquímico del maíz.....	8
2.1. Compuestos Fenólicos.....	10
2.1.1. Estructura Química y Clasificación.....	11
2.1.2. Actividad Biológica de los Compuestos Fenólicos .....	14
2.1.3. Metabolismo de los compuestos fenólicos en el tracto digestivo humano.....	16
<b>III. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>17</b>
3.1. Lugar de Ejecución.....	17
3.2. Muestras .....	17
3.3. Materiales, Equipos y Reactivos .....	19
3.3.1. Materiales .....	19
3.3.2. Equipos .....	19
3.3.3. Reactivos .....	20
3.3.4. Estándares de Compuestos Fenólicos.....	20
3.4. Métodos de Análisis .....	21
3.5. Metodología Experimental .....	23
3.5.1. Limpieza y selección .....	23

3.5.2. Muestreo .....	24
3.5.3. Molienda.....	24
3.5.4. Extracción.....	24
3.6. Diseño Experimental .....	28
3.7. Análisis Estadístico .....	28
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>29</b>
4.1. Análisis de humedad.....	29
4.2. Medición de Color.....	30
4.3. Contenido de Fenólicos Totales .....	34
4.4. Contenido de Antocianinas Totales .....	39
4.5. Perfil de compuestos fenólicos analizados por UPLC-PDA .....	42
<b>V. CONCLUSIONES .....</b>	<b>61</b>
<b>VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>63</b>
<b>VII. ANEXOS .....</b>	<b>77</b>

## ÍNDICE DE CUADROS

	<b>Pág.</b>
<b>Cuadro 1:</b> Composición química de las partes principales del grano de maíz.....	4
<b>Cuadro 2:</b> Clasificación de los compuestos fenólicos.....	11
<b>Cuadro 3:</b> Diseño experimental para la caracterización de los compuestos fenólicos del maíz nativo de la región Arequipa.....	28
<b>Cuadro 4:</b> Contenido de humedad de las 22 muestras de maíz *.....	29
<b>Cuadro 5:</b> Parámetros de color de las muestras de maíz provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz* .....	32
<b>Cuadro 6:</b> Parámetros de color de las muestras de maíz recolectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa* .....	33
<b>Cuadro 7:</b> Contenido de compuestos fenólicos de las muestras de maíz provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz* .....	35
<b>Cuadro 8:</b> Contenido de compuestos fenólicos de las muestras de maíz recolectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa* .....	37
<b>Cuadro 9:</b> Contenido de antocianinas totales en maíces con coloraciones rojizas y moradas*.....	40
<b>Cuadro 10:</b> Tiempos de retención, longitud de onda de máxima absorción y áreas relativas de los picos detectados (Figura 9) en cuatro muestras de maíz provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz .....	44
<b>Cuadro 11:</b> Contenido de compuestos fenólicos detectados por UPLC-PDA (mg/100 g bs) de las muestras de maíz provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz* .....	46
<b>Cuadro 12:</b> Tiempo de retención, longitud de onda de máxima absorción y áreas relativas de los picos detectados (Figura 10) en cuatro muestras de maíz colectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa .....	50
<b>Cuadro 13:</b> Contenido de compuestos fenólicos detectados por UPLC-PDA (mg/100 g bs) de las muestras de maíz recolectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa* .....	53

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1:</b> Estructura química del fenol.....	11
<b>Figura 2:</b> Ácidos hidroxibenzoicos .....	12
<b>Figura 3:</b> Ácidos hidroxibenzoicos .....	13
<b>Figura 4:</b> Estructura química del flavonoide .....	13
<b>Figura 5:</b> Muestras provistas por el Programa Cooperativo de Investigación en Maíz .....	18
<b>Figura 6:</b> Muestras colectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa .....	18
<b>Figura 7:</b> Metodología para la extracción de compuestos fenólicos de la fracción libre ...	26
<b>Figura 8:</b> Metodología para la extracción de compuestos fenólicos de la fracción ligada.	27
<b>Figura 9:</b> Perfil cromatográfico a 320 nm de compuestos fenólicos presentes en cuatro muestras: Areq-008 (Arequipeño), Areq-084 (Kculli), Areq-126 (Cabanita) y Tac-050 (Coruca) de maíz provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz: (a) fracción fenólica libre y (b) fracción fenólica ligada.....	43
<b>Figura 10:</b> Perfil cromatográfico a 320 nm de compuestos fenólicos presentes en cuatro muestras: 1 (Arequipeño), 4 (Kculli), 5 (Cabanita) y 10 (Granada) de maíz colectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa: (a) fracción fenólica libre y (b) fracción fenólica ligada.....	49



## ÍNDICE DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>Anexo 1:</b> Características de las muestras de maíz analizadas.....	77
<b>Anexo 2:</b> Curva estándar para la cuantificación de compuestos fenólicos .....	78
<b>Anexo 3:</b> Curva estándar para la cuantificación de compuestos fenólicos por UPLC-PDA.....	79
<b>Anexo 4:</b> Análisis estadístico para evaluar los parámetros de color de las muestras provistas por el banco de semillas .....	80
<b>Anexo 5:</b> Análisis estadístico para evaluar los parámetros de color de las muestras recolectadas en la región Arequipa.....	84
<b>Anexo 6:</b> Análisis estadístico para evaluar el contenido de compuestos fenólicos de las muestras provistas por el banco de semillas .....	87
<b>Anexo 7:</b> Análisis estadístico para evaluar el contenido de compuestos fenólicos de las muestras recolectadas en la región Arequipa.....	89
<b>Anexo 8:</b> Análisis estadístico para evaluar las correlaciones.....	91
<b>Anexo 9:</b> Análisis estadístico para evaluar el contenido de antocianinas totales .....	92
<b>Anexo 10:</b> Análisis estadístico para evaluar el contenido de compuestos fenólicos por UPLC-PDA de las muestras provistas por el banco de semillas .....	93
<b>Anexo 11:</b> Análisis estadístico para evaluar el contenido de compuestos fenólicos por UPLC-PDA de las muestras recolectadas en la región Arequipa.....	102
<b>Anexo 12:</b> Análisis estadístico para evaluar comparaciones entre las muestras provistas por el banco de semillas y recolectadas en la región Arequipa para una misma raza.....	110

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se han caracterizado por primera vez 22 muestras de granos de maíz (*Zea mays* L.) pertenecientes a las razas típicas de la región Arequipa (Arequipeño, Cabanita, Kculli, Coruca y Granada) (provistas por el banco de germoplasma del Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz de la UNALM y recolectadas directamente de la región Arequipa) respecto al contenido de fenólicos totales en las fracciones libre y ligada a la fibra dietética, al perfil de compuestos fenólicos por UPLC-PDA en ambas fracciones, así como al contenido de antocianinas totales. Adicionalmente se midieron los parámetros de color de los granos a través de la escala colorimétrica CIELAB. El contenido de fenólicos totales en la fracción libre y ligada varió de 21,01 a 378,49 y 104,43 a 206,60 mg EAG/100 g base seca (bs), respectivamente. La fracción fenólica ligada fue mayoritaria en las razas Arequipeño, Cabanita, Coruca y Granada representando un rango de 76,7 – 86,4 por ciento respecto al contenido de fenólicos totales (libre + ligada), mientras que en las muestras de la raza Kculli esta fracción fue menor (31,04 – 62,47 por ciento). El contenido de antocianinas totales varió entre 3,28 a 510,51 mg EC3G/100 g bs y fueron los compuestos fenólicos mayoritarios de la fracción libre de las muestras de la raza Kculli. El análisis por UPLC-PDA permitió detectar principalmente ácidos fenólicos del tipo hidroxicinámico en la fracción libre (ácido *p*-cumárico, ácido ferúlico, derivados de ácido *p*-cumárico, derivados de ácido cafeico y derivados de ácido ferúlico), mientras que en la fracción ligada se detectaron el ácido ferúlico, ácido *p*-cumárico y un derivado de ácido ferúlico. El ácido ferúlico fue el ácido fenólico mayoritario de la fracción ligada de todas las muestras evaluadas (72,33 a 156,30 mg/100 g bs) y el contenido de ácidos fenólicos totales (libres + ligados) osciló entre 109,32 a 215,65 mg/100 g bs. En general, los granos de color más oscuro (bajos valores de  $L^*$  y  $b^*$ ) representaron los mayores contenidos de compuestos fenólicos, siendo las muestras de las razas Kculli (Areq-084 y muestra “4”, procedentes del banco de semillas y recolectadas *in situ*, respectivamente) las que tuvieron los mayores contenidos de compuestos fenólicos totales, ácidos fenólicos totales y antocianinas totales.

**Palabras Claves:** *Zea mays* L., fracción fenólica libre, fracción fenólica ligada, antocianinas, perfiles fenólicos.

## ABSTRACT

Twenty-two samples of maize grains (*Zea mays* L.) belonging to typical races from Arequipa (Arequipeño, Cabanita, Kculli, Coruca and Granada), (provided by the germplasm bank of the Research Program and Social Projection in Corn of the UNALM and collected directly from the Arequipa region), were investigated for the first time in relation to their phenolic profiles by UPLC-PDA and their total anthocyanin contents. In addition, the CIELAB color parameters were also measured in grains. Phenolic contents in the free and bound fractions varied from 21.01 to 378.49 and from 104.43 to 206.60 mg GAE/100 g dry basis (db), respectively. Phenolic contents were high in the bound fraction of Arequipeño, Cabanita, Coruca and Granada corn races and represented around 76.7 to 86.4 percent of the total phenolic content (free + bound) whereas this range was lower in samples from de Kculli race (31.04 – 62.47 percent). Total anthocyanin contents varied from 3.28 to 510.51 mg C3GE/100 g db and were the major phenolic compounds in the free fraction of purple corn samples (Kculli race). The analysis by UPLC-PDA allowed to detect mainly hydroxycinnamic phenolic acids such as *p*-coumaric, ferulic acid and derivatives of *p*-coumaric, caffeic and ferulic acids in the free fraction, whereas only *p*-coumaric acid, ferulic acid and a ferulic acid derivative were found in the bound fraction from all samples. Ferulic acid was the major phenolic acid in the bound fraction (72.33 a 156.30 mg/100 g db) and the total phenolic acid contents (free + bound) varied from 109.32 a 215.65 mg/100 g db. Overall, darker corn kernels (with low  $L^*$  and  $b^*$  values) were associated to higher phenolic contents, and samples from the Kculli race (Areq-084 and sample N° 4, provided by the germplasm bank and collected *in situ*, respectively) showed the highest total phenolic contents, total anthocyanin contents and total phenolic acid contents.

**Keywords:** *Zea mays* L., free phenolic fraction, bound phenolic fraction, anthocyanins, phenolic profiles.

## I. INTRODUCCIÓN

La diversidad de pisos ecológicos, el cultivo y selección planificada desde tiempos milenarios hasta nuestros días, ha determinado que el Perú sea uno de los países con la mayor biodiversidad de maíz en el mundo, quedando solo después de México (Salhuana, 2003). La diversidad genética del maíz peruano se distribuye en 52 razas (Salhuana, 2003), las cuales incluyen alrededor de 3931 accesiones nativas originalmente documentadas y procedentes de diferentes regiones del país, concentrándose sobre todo en la región de la sierra (CIMMYT, 1999).

La región de Arequipa es una de las cinco regiones del Perú que concentra la mayor diversidad de maíz del país. Según el mapa de razas del maíz peruano publicado por el Ministerio del Ambiente se ha reportado para la región de Arequipa la presencia de al menos 6 razas nativas (primitivas, derivadas de las primitivas y de reciente derivación según su origen cronológico) entre las que destacan la raza Arequipeño, Coruca, Chaparriño y Kculli, las cuales englobarían alrededor de 244 accesiones originales registradas, aunque solo 184 accesiones se encuentran disponibles en el mayor banco de germoplasma de maíz del Perú localizado en la Universidad Nacional Agraria La Molina (CIMMYT, 1999).

Comercialmente, la producción de maíz en la región se concentra principalmente en maíz amarillo y chala los cuales son destinados a la alimentación animal, los maíces “amiláceos” que incluirían variedades comerciales de ciertas razas, tienen una producción menor y se destinan sobre todo para su consumo local, mientras que se ha observado un aumento paulatino en la producción de maíz morado con fines de exportación (GRAA, 2014). Dos estudios hacen referencia a algunas características químicas y funcionales del maíz morado producido en Arequipa (Moreno y Paz, 2010; Quispe *et al.*, 2011); sin embargo, no existen estudios profundos hasta el momento respecto al potencial bioactivo de la diversidad de maíces nativos de la región.

Actualmente, estas accesiones nativas son conservadas en bancos de germoplasma de centros de investigación y universidades peruanas; sin embargo, muy pocas investigaciones se han realizado respecto a sus características nutricionales y funcionales relevantes a la salud. En general, algunas accesiones son utilizadas en programas de reproducción o “*breeding*” cuyo objetivo generalmente está más asociado a la creación de híbridos comerciales con alto rendimiento y bajos costos de cultivo, sin considerar de manera integral el potencial impacto sobre sus características nutritivas (Morris y Sands, 2006). En este sentido se ha reportado que los programas de domesticación y reproducción del maíz están conllevando a la disminución de muchos fitoquímicos como los flavonoides, compuestos fenólicos que juegan un rol muy importante en el desarrollo y crecimiento de la planta (Huang *et al.*, 2002; Facone *et al.*, 2012).

Los componentes bioactivos de los alimentos como los carotenoides, compuestos fenólicos, antocianinas y otros son importantes por sus efectos beneficiosos para la salud. El interés en los compuestos fenólicos radica en que además de sus funciones en la planta, su consumo a través de alimentos de origen vegetal estaría relacionado con la disminución de varios factores de riesgo de enfermedades crónicas no transmisibles (ECNT) como las enfermedades cardiovasculares, diabetes, y cáncer según varios ensayos clínicos y numerosa evidencia epidemiológica (Ghasemzadeh y Ghasemzadeh, 2011; Del Rio *et al.*, 2013). En relación a las propiedades bioactivas del maíz, los pocos estudios publicados sobre maíz peruano se focalizan principalmente en la caracterización del perfil fenólico y propiedades bioactivas del maíz morado (Pedreschi y Cisneros, 2007; Quispe *et al.*, 2011).

El objetivo general del presente trabajo de investigación fue caracterizar por primera vez los compuestos fenólicos de 22 muestras de maíz de razas originarias de la región Arequipa provistas por el banco de germoplasma del Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz de la UNALM y recolectadas directamente de diferentes distritos de la región, mientras que los objetivos específicos fueron: (1) caracterizar las muestras de maíz nativo respecto al color a través de la escala colorimétrica CIELAB; (2) determinar el contenido de compuestos fenólicos totales en las fracciones libre y ligada a la fibra dietética de las muestras de maíz; (3) cuantificar y determinar el perfil de los compuestos fenólicos (ácidos fenólicos y flavonoides) por UPLC – PDA del maíz en sus fracciones libre y ligada; (4) determinar el contenido de antocianinas totales en las muestras de maíz con coloraciones rojizas y moradas.

## II. REVISIÓN DE LITERATURA

### 2.1. Maíz (*Zea mays* L.)

El maíz constituye uno de los tres cereales más importantes de la dieta alimentaria mundial (FAO, 1993). La región andina es la de mayor diversificación del maíz, así lo prueban las 52 razas milenarias definidas para el Perú (Salhuana, 2003). El cultivo del maíz a nivel nacional se distribuye en 40 por ciento de maíz amarillo duro (selva y costa), 50 por ciento de maíz amiláceo (sierra) y el 10 por ciento de maíz para choclo, forraje y el maíz morado (sierra y costa) (IICA, 2013). Mientras que en Arequipa, se cultivan principalmente maíz morado (Quispe *et al.*, 2011).

#### 2.1.1. Clasificación Taxonómica

La FAO (1993) reporta la clasificación taxonómica del maíz de la siguiente manera:

Reino : Plantae  
División : Angiospermae  
Clase : Monocotyledoneae  
Subclase : Apetala  
Orden : Poales  
Familia : Poaceae  
Género : *Zea*  
Especie : *Zea mays* L.

#### 2.1.2. Composición Química

Las partes principales del grano de maíz difieren considerablemente en su composición química, tal como se muestra en el Cuadro 1. Sin embargo, su composición estará también

en función de la variedad, estado de madurez, condiciones agroclimáticas, procedencia, entre otros factores.

**Cuadro 1: Composición química de las partes principales del grano de maíz**

COMPONENTES (% EN BASE SECA)	PERICARPIO	ENDOSPERMO	GERMEN
Proteínas	3,7	8,0	18,4
Extracto etéreo	1,0	0,8	33,2
Fibra cruda	86,9	2,7	18,8
Cenizas	0,8	0,3	10,5
Almidón	7,3	87,6	8,3
Azúcares	0,3	0,6	10,8

Fuente: FAO (1993)

### 2.1.3. Diversidad Genética del Maíz Peruano y Situación en Arequipa

La extrema variedad de las condiciones ecológicas en las que el maíz crece en el Perú, conjuntamente a la mutación; la hibridación y una selección planificada, ha resultado en un número alto de razas indicando la gran diversidad genética existente (Salhuana, 2003). La raza es definida como un conjunto de individuos relacionados con características en común, que permiten ser reconocidos como grupo (Anderson y Cluter, 1942). Asimismo, Grobman *et al.* (1961) menciona que la raza de maíz es un grupo de plantas que comparten características mínimas que la hacen diferente de otro grupo. Por otro lado, la accesión típica es aquella muestra o colección que reúne las características determinantes de la raza en su forma más homogénea y uniforme posible, y que genéticamente son fruto de la libre polinización entre genotipos similares que comparten un mismo pool de genes (Grobman *et al.*, 1961).

En cuanto al término ecotipo que se refiere al producto de la adaptación de una especie a un ambiente particular, no es aplicable para la clasificación de los maíces peruanos debido a que este término se debe usar sólo para especies silvestres y el maíz peruano no es silvestre (INIEA, 2006). Asimismo, el INIEA (2006) menciona que el término cultivar (variedad) tampoco se puede utilizar para describir la diversidad de las especies de maíces, debido a que ese término se aplica principalmente a especies autógamas y el maíz es una

especia alógama. Sin embargo, el término cultivar (variedad) se puede aplicar cuando existe un mejoramiento científico de este cultivo para su uso comercial. Considerando que las características que confieren la identidad de la variedad son: ciclo vegetativo, características de grano, caracteres morfológicos, reacción a enfermedades y plagas, producción de granos y patrones enzimáticos (Camarena *et al.*, 2014).

Salhuana (2003) indica la existencia de al menos 52 razas; sin embargo, de acuerdo al Catálogo del Germoplasma de Maíz del Perú se han reportado 45 razas reconocidas que englobarían alrededor de 4000 accesiones o colecciones, mientras que el CIMMYT (1999) indica la existencia de 3931 accesiones en el Perú. Últimamente el Ministerio del Ambiente (MINAM, 2011) elaboró el mapa de razas de maíz del Perú, que muestra la distribución y concentración de este producto a nivel nacional.

La clasificación racial del maíz en Perú se estableció en base al análisis de los datos biométricos en las colecciones de maíz, en los caracteres de planta, panoja, externos e internos de mazorca, de grano y también características citológicas. Además, se estableció la distribución geográfica de cada una de ellas y se postuló su origen, así como su relación con razas de otros países (Salhuana, 2003). Asimismo, Salhuana (2003) indica que de acuerdo al proceso evolutivo del maíz en el Perú se ha podido establecer cinco grupos de razas. Además de considerar otro grupo constituido por las razas imperfectamente definidas.

1. Razas primitivas: Confite Morocho, Confite Puntigudo, Kculli, Confite Puneño, Enano.
2. Razas derivadas de las primitivas: Rabo de Zorro, Chaparriño, Chullpi, Huayleño, Paro, Morocho, Huancavelicano, Ancashino, Shajatu, Piscorrunto, Cuzco Cristalino Amarillo, Cuzco, Granada, Ucchuquilla, Sabanero, Piricinco, Mochero, Pagaladroga y Alazán.
3. Razas de reciente derivación: Huachano, Chancayano, Perla, Rienda, San Gerónimo Huancavelicano, Cuzco Gigante, Arequipeño, Chimlos y Maraño.
4. Razas introducidas: Pardo, Arizona, Alemán, Cubano Dentado Amarillo y Chunchu.
5. Razas incipientes: Jora, Coruca, Morocho Cajabambino, Morado Canteño y Sarco.



6. Razas imperfectamente definidas (Ajaleado, San Gerónimo, Perlilla, Tumbesino, Colorado, Chancayano Amarillo, Amarillo Huancabamba, Huarmaca y Blanco Ayabaca).

En el caso de Arequipa, de acuerdo al Catálogo del Germoplasma de Maíz del Perú (PCIM, 1986) se han registrado originalmente 233 accesiones, las cuales corresponderían principalmente a las razas Arequipeño, y en menor cantidad a las razas Coruca, Kculli y Chaparreño. En el CIMMIT (1999) se registran 244 accesiones para la región, siendo que de las colectadas originalmente, solo 184 accesiones estarían disponibles. Se reportan principalmente accesiones procedentes de la provincia de Arequipa, y en menor proporción de otras provincias como Camaná e Islay. Existen registradas muy pocas (27) de zonas altas de la provincia de Castilla y Caylloma (PCIM, 1986).

#### **2.1.4. Origen y Distribución**

Manrique (1997) menciona que el centro de origen del maíz no ha sido determinado con exactitud, pero se estima que en el continente americano se encuentra el origen de este cultivo. La localización geográfica en el continente americano no ha sido aún definida, siendo tres los lugares de posible origen: México y América Central constituyen el primer centro de origen; Ecuador, Perú y Bolivia, conforman otro; y por último Nueva Granada (Colombia) como tercer centro de origen. Sin embargo, recientes investigaciones lideradas por la Universidad Nacional Agraria La Molina descubren que el Perú es, junto con México, la cuna mundial del maíz (Grobman, 2012).

#### **2.1.5. Ecología y Adaptación**

Manrique (1990) manifiesta que el maíz es un cultivo que necesita climas relativamente cálidos y cantidades de agua adecuadas. La mayoría de las variedades de maíz se cultivan en regiones de clima caliente y de clima subtropical húmedo, pero no se adaptan a regiones semiáridas. La temperatura, para obtener una buena producción de maíz, debe oscilar entre 20 y 30 °C.

### **2.1.6. Aplicaciones**

El maíz tiene tres aplicaciones posibles: alimento humano, forraje y materia prima para la industria. Como alimento humano, es usado en una gran variedad de formas en base al estado de desarrollo del grano en el momento de ser consumido y si es usado como alimento, bebida u otros (FAO, 2001).

En lo que respecta a su aplicación como forraje, en los países desarrollados más del 60 por ciento de la producción se emplea para elaborar piensos compuestos para aves de corral, cerdos y rumiantes; en los últimos años, aún en los países en desarrollo en los que el maíz es un alimento fundamental, se utiliza un porcentaje más elevado de la producción como ingrediente para la fabricación de piensos (FAO, 1993).

Desde el punto de vista industrial, es utilizado sólo un reducido número de tipos y usualmente se clasifican de acuerdo a la dureza del grano. Por ejemplo, el maíz duro se usa para hacer fécula de maíz (maicena) o alimento para animales, el maíz reventón para hacer bocadillos conocidos como palomitas de maíz, el maíz dentado es muy utilizado por la industria de molienda húmeda para la obtención de alcohol, almidones y fructosa, entre otros ingredientes empleados en la industria alimentaria; y finalmente, el maíz harinoso es utilizado para el consumo en estado fresco (choclo) y en la elaboración de diversas comidas tradicionales basadas en harina de maíz (FAO, 2001).

En el Perú, el maíz es utilizado como uno de los ingredientes principales de la comida peruana, preparado de diferentes maneras. Como grano seco se puede usar en la preparación de maíz tostado (cancha), palomitas de maíz, mote y patashca (sopa), mientras que como grano tierno o fresco se puede utilizar en la preparación de choclo, lawa (sopa), humita, chochoca, tortilla de maíz, crema de choclo (sopa), locro de maíz y pepián de choclo (guiso). Por otro lado, también se puede utilizar como harina en la elaboración de mazamorra, tamales, panes, entre otros. En cuanto a bebidas se puede usar en la elaboración de chicha de jora y chicha morada (INIEA, 2006).

El conocimiento de la composición fitoquímica del maíz permitiría ampliar el potencial de aplicación y usos del maíz nativo como posible fuente de compuestos bioactivos y su uso en la elaboración de ingredientes y el diseño de alimentos funcionales.

## **2.1.7. Antecedentes del potencial fitoquímico del maíz**

### **a. Compuestos Bioactivos del Maíz**

Existe una numerosa evidencia científica respecto a la presencia de compuestos bioactivos y su actividad biológica asociada en alimentos de origen vegetal como frutas y hortalizas; sin embargo, los granos como los cereales también presentan un importante contenido de diversos fitoquímicos y propiedades funcionales relevantes a la salud (Masisi *et al.*, 2015). En el caso del maíz, Hu y Xu (2011) y Zilíc *et al.* (2012) han reportado que diferentes tipos de maíz, con pigmentaciones variadas como el blanco, amarillo, violeta, rojo, negro y azul, han recibido mayor atención desde una perspectiva funcional, ya que contienen componentes bioactivos como los carotenoides, tocoferoles, el ácido fólico y los compuestos fenólicos. Aunque estos compuestos no son considerados nutritivos, el interés por sus propiedades bioactivas ha aumentado debido a sus efectos benéficos para la salud.

Bachetti *et al.* (2013) investigaron los niveles de carotenoides, compuestos fenólicos y propiedades antioxidantes de diferentes genotipos de maíz pigmentado, encontrando que los niveles de fitonutrientes variaron significativamente en función a los genotipos evaluados. Por otra parte, Lopez-Martinez *et al.* (2009) determinaron los niveles de compuestos fenólicos (antocianinas y ácido ferúlico) y propiedades antioxidantes de dieciocho fenotipos de maíz pigmentados de la ciudad de México, y demostraron que la mayoría de los compuestos fenólicos del grano estaban de forma ligada (85 por ciento), mientras que las antocianinas se encontraban de forma libre en los extractos etanólicos.

Por otro lado, Ndolo y Beta (2013) evaluaron la actividad antioxidante *in vitro* de los carotenoides obtenidos en las partes del grano del maíz amarillo como la aleurona, endospermo y germen, donde la actividad antioxidante de los carotenoides de la fracción del germen fue mayor comparada con la observada en la aleurona y el endospermo.

### **b. Compuestos Fenólicos del Maíz**

En el maíz, los fenólicos se les ha encontrado principalmente en el pericarpio, aleurona, endospermo y embrión (Pascual *et al.*, 2002; Jing y Giusti, 2005; Ruíz *et al.*, 2008) y en general, en todos los cereales como el maíz, los compuestos fenólicos se agrupan en

solubles e insolubles o ligados. En el primer grupo están los fenoles libres, glucosilados y esterificados que se ubican en mayor cantidad en las capas periféricas de los granos (pericarpio, testa y células de aleurona), mientras que su concentración es menor en el endospermo (Yu *et al.*, 2001). Dentro de este grupo están los ácidos fenólicos, flavonoides y amidas fenólicas (Sen *et al.*, 1994).

Los fenoles insolubles de las estructuras del grano de maíz se encuentran ligados a los componentes de la pared celular. El ácido ferúlico, que es el ácido fenólico más abundante en esta fracción, forma conexiones entre los fragmentos de lignina a través de enlaces éter, y con las arabinoxilanas por medio de enlaces éster. Este ácido también forma puentes diferúlico entre las heteroxilanas que constituyen la hemicelulosa de la pared celular, lo cual contribuiría a dar mayor resistencia a las paredes celulares del pericarpio y favorecería la tolerancia del grano a plagas de almacén (Bily *et al.*, 2003) y a algunos hongos como *Fusarium spp.*

Según las estructuras del grano el mayor contenido de fenoles solubles se presenta en el germen, seguido del pericarpio y endospermo, mientras que el contenido de fenoles insolubles en las tres estructuras del grano es mayor que cualquiera de los fenoles solubles, y en promedio el mayor contenido de fenoles insolubles se presenta en el pericarpio y el menor en el endospermo (Cabrera *et al.*, 2009).

Zilic *et al.* (2012) encontraron que la fracción fenólica ligada representa en general, más de 80 por ciento del contenido de fenoles totales en muestras de maíz amarillo provenientes de México y en diferentes genotipos de maíz pigmentados. En otro estudio se identificaron los compuestos fenólicos en la fracción libre y ligada de diferentes accesiones de maíz procedentes de Chile, detectando en la fracción libre el ácido vanílico y derivados, ácido protocatéquico, ácido ferúlico y ácido *p*-cumárico, y en la fracción ligada se evidenció el ácido ferúlico y *p*-cumárico (González *et al.*, 2013). Del mismo modo, Das y Singh (2015) determinaron los compuestos fenólicos en la fracción libre y ligada en el pericarpio, germen y endospermo del maíz dentado y duro, encontrando ácido vanílico, cafeico, *p*-cumárico y ferúlico en la fracción libre, y en la fracción ligada los mismos compuestos además del ácido siríngico.

### **c. Propiedades Bioactivas del Maíz**

Existen diversos trabajos que reportan principalmente la capacidad antioxidante *in vitro* de variedades pigmentadas de maíz, propiedad que ha sido asociada mayormente al contenido de antocianinas del tipo cianidina-3-glucósido. En este sentido, Lopez-Martinez *et al.* (2009), reportó que el maíz morado procedente de México, presentó mayor actividad antioxidante por su alto contenido en antocianinas. En otro estudio realizado por Adom y Liu (2002) reportaron que ciertas variedades de maíz pigmentado también presentaron más compuestos fenólicos totales y mayor capacidad antioxidante que cereales como el trigo, el arroz y la avena.

Algunos estudios *in vivo*, han reportado que un extracto rico en antocianinas extraídas de maíz morado disminuyó la incidencia de hipertensión y colesterol en modelos de ratas, mientras que en un ensayo clínico en humanos se ha reportado una disminución en el balance oxidativo en el plasma luego del consumo de un extracto de maíz morado. Por lo tanto, los maíces pigmentados constituyen un producto potencial para el suministro de colorantes y antioxidantes naturales (Arroyo *et al.*, 2007; Arroyo *et al.*, 2008; Ruiz *et al.*, 2008; Gorriti *et al.*, 2009; Kravic *et al.*, 2009; Hu y Xu, 2011).

Sin embargo, también existen estudios *in vitro* que señalan el potencial funcional de maíces diferentes a los pigmentados, como el efecto anti-hiperglicémico asociado a maíces amarillos y claros (González *et al.*, 2013). Por otro lado, Lee *et al.* (2010) evaluaron el potencial funcional *in vitro* de 18 tipos de maíz, demostrando que las muestras amarillas tenían mayor inhibición de la enzima  $\alpha$ -glucosidasa, seguida de las muestras blancas y por último las muestras más oscuras. La inhibición de esta enzima indicaría un potencial anti-hiperglicémico *in vitro*.

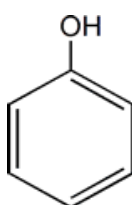
#### **2.1. Compuestos Fenólicos**

Los compuestos fenólicos constituyen una de las principales y más diversas clases de metabolitos secundarios de las plantas, donde desempeñan diversas funciones fisiológicas. Entre otras, intervienen en el crecimiento y reproducción de las plantas y las protegen frente a organismos patógenos, los predadores e incluso de la radiación ultravioleta. También contribuyen a las características organolépticas de los alimentos de origen

vegetal, al intervenir en gran medida, en el color natural y en el sabor que éstos poseen (Martínez *et al.*, 2000; Balasundram *et al.*, 2006).

### 2.1.1. Estructura Química y Clasificación

Estructuralmente la molécula básica de los compuestos fenólicos es el fenol (Figura 1), que se compone de un anillo aromático (fenil) unido a un grupo hidroxilo (OH). Además de incluir derivados funcionales (ésteres, metil ésteres, glicósidos, etc.). El anillo aromático juega un papel importante en las propiedades antioxidantes (Peñarrieta *et al.*, 2014).



**Figura 1: Estructura química del fenol**

Fuente: Peñarrieta *et al.* (2014)

La naturaleza de los fenólicos varía desde moléculas simples, como los ácidos fenólicos, hasta compuestos altamente polimerizados como los taninos (Martínez *et al.*, 2000). En el Cuadro 2 se muestran los tipos de compuestos fenólicos de las plantas:

**Cuadro 2: Clasificación de los compuestos fenólicos**

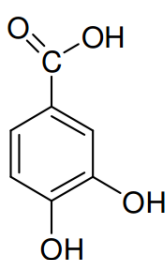
ESTRUCTURA	CLASE
C <sub>6</sub>	Fenoles simples, benzoquinonas
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Ácidos hidroxibenzoicos
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	Acetofenona, ácido fenilacético
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Ácido hidroxicinámico, fenilpropanoides
C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	Naftoquinonas
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Xantonas
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Estilbenos, antraquinonas
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	Flavonoides, isoflavonoides
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Lignan, neolignan
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Biflavonoides
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Ligninas
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	Taninos condensados (proantocianidinas)

Fuente: Balasundram *et al.* (2006)

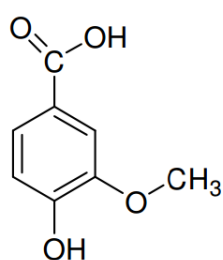
## a. Ácidos Fenólicos

Se pueden distinguir dos clases de ácidos fenólicos: los ácidos hidroxibenzoicos y los ácidos hidroxicinámicos.

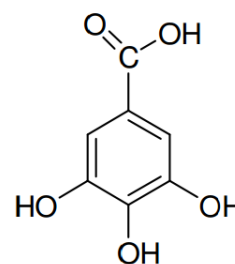
Los ácidos benzoicos, o derivados de ácidos hidroxibenzoicos, son compuestos que presentan un grupo carboxílico (grupo ácido) y grupos hidroxilo (uno o más) en un anillo aromático, como se ilustra en Figura 2 (Peñarrieta *et al.*, 2014). El contenido de ácidos hidroxibenzoicos de las plantas comestibles es generalmente muy bajo, a excepción de ciertas frutas rojas, el rábano y la cebolla. En los vegetales normalmente se presentan de forma conjugada, aunque pueden ser detectados en forma libre en algunas frutas o tras su liberación como consecuencia del procesado (Shahidi y Ambigaipalan, 2015).



ácido protocatéquico



ácido vanílico



ácido gálico

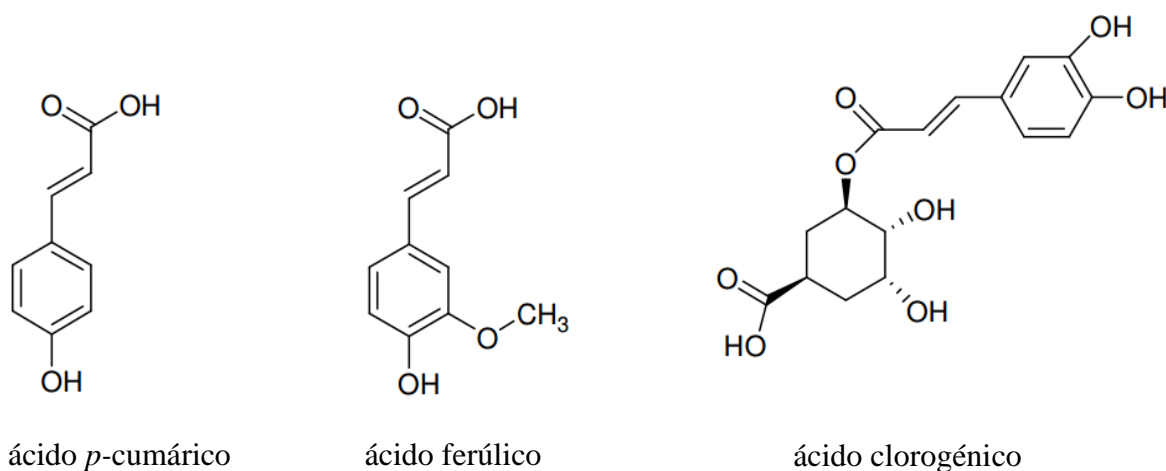
**Figura 2: Ácidos hidroxibenzoicos**

Fuente: Peñarrieta *et al.* (2014)

Los ácidos cinámicos, o derivados de ácidos hidroxicinámicos, se caracterizan por la presencia del grupo  $\text{CH} = \text{CH-COOH}$  en remplazo del grupo  $\text{COOH}$  presente en los ácidos hidroxibenzoicos (Figura 3) (Peñarrieta *et al.*, 2014). Los ácidos hidroxicinámicos están ampliamente distribuidos como conjugados en materias vegetales, incluyendo muchos alimentos y bebidas.

En el caso de alimentos procesados, raramente se encuentran como ácidos libres y de forma predominante aparecen esterificados con ácido quínico, tartárico o glucosa. Los más comunes son los ácidos cafeico, ferúlico, sinápico y *p*-cumárico. Uno de los conjugados más frecuentes en las frutas es el ácido clorogénico, que resulta de la esterificación de los

ácidos cafeico y quínico. Así, el ácido cafeico, libre o esterificado, constituye el ácido fenólico más abundante en muchas frutas (Xu *et al.*, 2008).

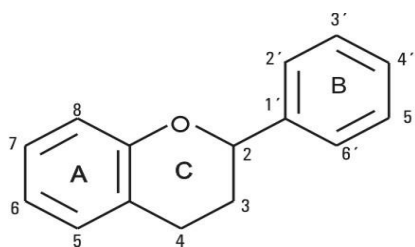


**Figura 3: Ácidos hidroxibenzoicos**

Fuente: Peñarrieta *et al.* (2014)

## b. Flavonoides

Los flavonoides constituyen el grupo de compuestos fenólicos más diverso y ampliamente distribuido en las plantas. De bajo peso molecular, su estructura básica consta de dos grupos fenilo (A y B) unidos por un puente de tres carbonos que forma un anillo heterocíclico oxigenado (anillo C), como se ilustra en la Figura 4 (Merken y Beecher, 2000).



**Figura 4: Estructura química del flavonoide**

Fuente: Balasundram *et al.* (2006)

Las variaciones de sustituyentes presentes en el anillo C, dan lugar a la clasificación de flavonoides en diferentes grupos como las flavonas, isoflavonas y flavanonas (los tres flavonoides no hidroxilados en posición 3), los flavonoles, los flavanoles y las



antocianidinas (estos últimos grupos 3-hidroxi flavonoides) (Shahidi y Ambigaipalan, 2015).

### **2.1.2. Actividad Biológica de los Compuestos Fenólicos**

Además del rol que cumplen los compuestos fenólicos en la regulación fisiológica de las plantas, los compuestos fenólicos son también sustancias biológicamente activas ya que existe mucha evidencia epidemiológica, estudios *in vitro*, *in vivo* y ensayos clínicos que han demostrado diferentes efectos biológicos relevantes a la salud, por lo que su consumo frecuente a través de los alimentos vegetales, podría disminuir el riesgo de diversas enfermedades crónicas no transmisibles (Mercado, 2013).

#### **a. Efecto antioxidante**

La actividad antioxidante de los compuestos fenólicos viene determinada por su estructura química, por lo que existen grandes diferencias en la efectividad como antioxidantes entre los distintos grupos de compuestos. Los compuestos fenólicos pueden actuar como antioxidantes mediante dos mecanismos principales (Decker *et al.*, 2005):

- Como antiradicalarios: Los compuestos fenólicos pueden actuar como donantes de átomos de hidrógeno o electrones en reacciones que rompen el ciclo de generación de nuevos radicales libres, anticipando las reacciones de terminación.
- Como quelantes de metales: Esta acción requiere la presencia de grupos hidroxilos cercanos en el anillo aromático. De este modo, los o-dihidroxifenoles son secuestradores efectivos de iones metálicos e inhiben la generación de radicales libres por la reacción de Fenton.

En relación a lo anterior, estudios *in vitro* señalan que la incorporación de frutas, vegetales y cereales en la dieta puede disminuir los factores de riesgo de diversas enfermedades crónicas por la presencia de fitoquímicos como los compuestos fenólicos debido a su alta capacidad antioxidante (Dragsted *et al.*, 2006; Masisi *et al.*, 2015). En cuanto a la evidencia *in vivo*, se ha reportado que el efecto del envejecimiento inducido con D-galactosa en un grupo de ratones fue disminuido por el consumo de extracto de malta de cebada, el cual presentó un alto contenido de compuestos fenólicos con potencial

antioxidante, demostrando que los compuestos fenólicos podrían disminuir el riesgo de daños oxidativos asociados con el envejecimiento (Qingming *et al.*, 2010). En un ensayo clínico en seres humanos, se ha reportado que tras el consumo de una sola comida de salvado de trigo sin procesar, se encontraron compuestos fenólicos asociados a una actividad antioxidante significativa en el plasma y la orina de los participantes, demostrando que los compuestos fenólicos del salvado de trigo serían relativamente absorbidos mejorando el estado antioxidante del organismo (Price *et al.*, 2008).

#### **b. Efecto anti-inflamatorio y anti-hiperglicémico**

Además de su efecto antioxidante, existe diversa evidencia científica que muestra que los compuestos fenólicos también presentan otras propiedades fisiológicas como propiedades anti-inflamatorias y anti-hiperglicémicas (Manach *et al.*, 2005; Puupponen *et al.*, 2001). Kong y Lee (2010), han reportado que el arroz negro que es rico en antocianinas posee propiedades anti-inflamatorias, mientras que Ramful *et al.* (2010) demostraron que ciertos extractos de cítricos como la naranja, mandarina, limón, satsuma, clementina, tanger, bergamota, tangelo, kumquat, calamondina y pomelo contienen una amplia gama flavonoides con propiedades anti-inflamatorias. También se ha encontrado en un estudio *in vivo* en conejos que el melón amargo posee propiedades anti-hiperglicémicas debido a la presencia de fenoles, flavonoides, terpenos, cumarinas y otros fitoconstituyentes (Tahira y Hussain, 2014). Finalmente, en un estudio *in vivo* se ha reportado que los extractos de cacao de Malasia presentan efectos anti-hiperglicémicos en ratas diabéticas inducidas con estreptozotocina, este efecto se ha atribuido a la presencia de sustancias fenólicas como la epicatequina y otros polímeros (Ruzaidi *et al.*, 2005).

#### **c. Otros efectos biológicos**

Muchos de los componentes fenólicos tales como flavonas, flavonoles, taninos, y chalconas son activos contra la lipasa pancreática, cuya inhibición estaría relacionada con un potencial efecto anti-obesidad. Varios estudios han reportado la inhibición de la lipasa pancreática humana en extractos de *Camellia sinensis* L. sin fermentar (té verde) (Juhel *et al.*, 2000) y semi-fermentado (té oolong) (Nakai *et al.*, 2005) los cuales contienen altas concentraciones de flavan-3-oles, principalmente en la forma epigallocatequina-3-*O*-galato. Asimismo, se han informado que los fenoles del té tienen diversas funciones biológicas y

farmacológicas, tales como el efecto anti-VIH, antioxidante, anti-mutagénica, anti-cancerígeno, anti-topoisomerasa y anti-obesidad (Moreau *et al.*, 1991).

### **2.1.3. Metabolismo de los compuestos fenólicos en el tracto digestivo humano**

Los compuestos fenólicos contenidos en la matriz de los alimentos pueden ser liberados en el tracto gastrointestinal debido a la acción de las enzimas digestivas y las condiciones de pH (Podsdek *et al.*, 2014). Una vez liberados los fenólicos libres y los conjugados con otros compuestos son absorbidos en el intestino delgado, y transportados hacia el plasma a los distintos tejidos y órganos (Scalbert y Williamson, 2000). Sin embargo, sólo del 5 al 10 por ciento de compuestos fenólicos pueden ser absorbidos en el intestino delgado y el restante de 90 a 95 por ciento se transporta directamente al colon. Rodríguez-Roque *et al.* (2014) definen la biodisponibilidad fenólica como la cantidad de compuestos fenólicos que llega al sistema sanguíneo para ejercer su bioactividad en el tejido y en las células, siendo que una tasa de absorción del 5 al 10 por ciento de fenólicos indica una baja biodisponibilidad.

Por el contrario, los fenólicos ligados o insolubles no se absorben en el intestino delgado porque están asociados a la fibra dietética (celulosa, hemicelulosa y pectina). Sin embargo, en el colon, los compuestos fenólicos ligados son liberados por acción de la microbiota presente (Adom y Liu, 2002; Andreasen *et al.*, 2001). Los microorganismos (*Bifidobacterium spp.* y *Lactobacillus spp.*) entre otros, secretan una gran variedad de enzimas extracelulares tales como carbohidrasas, proteasas y otros tipos de enzimas, provocando la ruptura de los enlaces covalentes entre los fenólicos ligados y la fibra dietética para ser liberados. Los compuestos fenólicos liberados están relacionados con beneficios para la salud a nivel del colon ya que influyen en la disminución del pH pudiendo contribuir a la prevención del crecimiento de microorganismos inductores de cáncer (Shahidi y Yeo, 2016). Estudios *in vitro* han demostrado que el ácido ferúlico insoluble o ligado posee actividades biológicas, como la actividad anti-cáncer de colon (Janicke *et al.*, 2011), mama (Choi y Park, 2015) y páncreas (Eitsuka *et al.*, 2014). Sin embargo, aún son necesarios más estudios que permitan dilucidar la absorción de los compuestos fenólicos insolubles en el colon humano y los mecanismos exactos asociados a su actividad biológica a ese nivel.

### **III. MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **3.1. Lugar de Ejecución**

El presente trabajo de investigación fue desarrollado en las instalaciones del Instituto de Biotecnología (IBT), área de Biotecnología Industrial de la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM).

#### **3.2. Muestras**

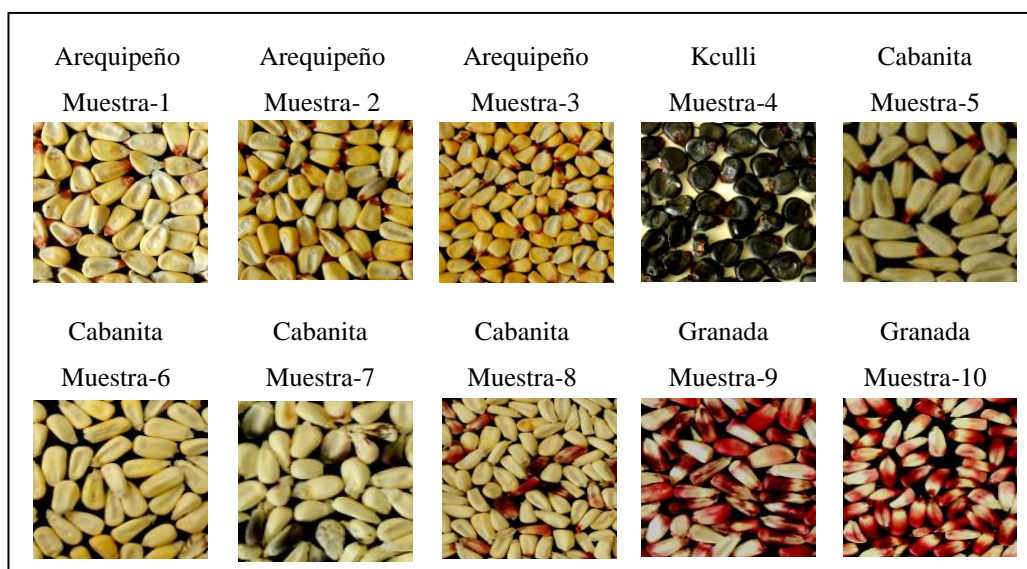
Se evaluaron 22 muestras de maíz (granos maduros y secos) de las cuales 12 fueron provistas por el banco de germoplasma del Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz de la UNALM (Figura 5) y 10 fueron recolectadas directamente de los almacenes de los agricultores de diferentes distritos de la región Arequipa (Figura 6). Las muestras pertenecen a razas típicas de la región como el Arequipeño, Kculli, Cabanita, Coruca y Granada. La cantidad de muestra osciló entre 200 y 300 g.

Respecto a las muestras provistas por el banco de germoplasma de maíz, sólo la raza Coruca (originaria de la región Arequipa) proviene de Tacna y se incluyó en el estudio para efectos comparativos. Por otro lado, las muestras de maíz que fueron recolectadas procedieron de las zonas altas y la identificación de la raza progenitora se realizó con orientación del Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz de la UNALM. Asimismo, estas muestras se encontraban almacenadas por los agricultores como semillas para una próxima siembra.

Las 22 muestras de maíz fueron almacenadas en forma de granos a -20 °C hasta su análisis. En el Anexo 1 se encuentra información detallada de las muestras respecto a la raza, accesión, provincia de origen, distrito de origen y altitud de acuerdo al Catálogo del Germoplasma de Maíz del Perú (1986) e información obtenida directamente por los agricultores durante la recolección.



**Figura 5: Muestras provistas por el Programa Cooperativo de Investigación en Maíz**



**Figura 6: Muestras colectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa**

### 3.3. Materiales, Equipos y Reactivos

#### 3.3.1. Materiales

- Materiales de vidrio: balones, fioles, probetas, tubos de ensayo, vasos de precipitado, viales, pipetas, baguetas, placas petri, frascos y matraz Erlenmeyer.
- Micropipetas de 20-200, 100-1000 y 500-5000  $\mu\text{L}$  (Transferpette<sup>®</sup> S/ Brand/Alemania).
- Tamiz (ASTM Specification E-11/ W.S. Tyler<sup>®</sup>/ EE.UU.).
- Otros: tubos Eppendorf, tubos falcon, espátulas, cucharas, bolsas de polipropileno de alta densidad, magnetos, jeringas estériles desechables y tips para micropipetas.

#### 3.3.2. Equipos

- Agitador de laboratorio (SI 300/ Lab Companion/ EE.UU.).
- Agitador vortex (Wizard & Classic/ Velp Scientific/ España).
- Balanza analítica (Adventurer/ Ohaus/ EE.UU.).
- Balanza electrónica (Scout/ Ohaus/ China).
- Bomba de vacío (KNF/ Alemania).
- Campana extractora.
- Centrífuga (Rotofix 32 A/ Hettich/ Alemania).
- Colorímetro (CR-400/ Konica Minolta/ Japón).
- Columna, (ACQUITY UPLC BEH C18 1,7  $\mu\text{m}$ ; 100\*2,1 mm/ Waters/ EE.UU.) con precolumna (VANGUARD BEH C18 1,7  $\mu\text{m}$ ; 2,1\*5 mm/ Waters/ EE.UU.).
- Congeladora (H300/ Electrolux/ Brasil).
- Destilador de agua (2004/ GFL/ Alemania).
- Espectrofotómetro (Genesys 10 UV/ Thermo Electron Corporativo/ EE.UU.).
- Espectrofotómetro (Genesys 20/ Thermo Spectronic/ EE.UU.).
- Estufa de vacío (1400 E-2/ Shel Lab<sup>®</sup>/ EE.UU.).
- Molino universal (MF 10/ IKA/ China).
- Molino de carga (A 11/ IKA/ China).
- Potenciómetro (Orión Star<sup>™</sup> A211/ Thermo Fisher Scientific/ EE.UU.).
- Purificador de agua Milli-Q (Simplicity<sup>®</sup> UV/ Millipore).
- Refrigeradora (GR-482BEF/ LG/ Corea).

- Rotavapor (Laborota 4000/ Heidolph/ Alemana).
- Selladora manual (KF-300H/ Machintek/ EE.UU).
- UPLC con detector de arreglo de fotodiodos (ACQUITY UPLC H-class/ Waters/ EE.UU.).

### 3.3.3. Reactivos

- Acetato de etilo p.a. (Merck).
- Acetona p.a. (Merck).
- Acetonitrilo grado HPLC (Fisher Scientific).
- Ácido clorhídrico p.a. (Merck).
- Ácido fórmico p.a. (Merck).
- Carbonato de sodio p.a. (Mallinckrodt).
- Etanol p.a. (Merck).
- Folin - Ciocalteu p.a. (Merck).
- Hidróxido de sodio p.a. (Merck).
- Metanol p.a. (Merck).

### 3.3.4. Estándares de Compuestos Fenólicos

Ácidos hidroxicinámicos grado HPLC:

- Ácido ferúlico (Sigma - Aldrich Co.,  $\geq 99$  %)
- Ácido cafeico (Sigma - Aldrich Co.,  $\geq 98$  %).
- Ácido *p*-cumárico (Sigma - Aldrich Co.,  $\geq 98$  %).

Flavonol grado HPLC:

- Quercetina (Sigma - Aldrich Co.,  $\geq 99$  %).

### 3.4. Métodos de Análisis

#### a. Determinación de Humedad

Se empleó el método reportado por la A.O.A.C (2005), en el que una masa determinada de materia es secada en una estufa al vacío a 95°C y una presión de 100 mmHg por 5 horas, hasta obtener una masa constante. Los resultados fueron expresados en porcentaje. La humedad de cada muestra fue utilizada para expresar los resultados de todos los parámetros evaluados en base seca (bs).

#### b. Determinación del Color

Se realizaron en todos los granos con un colorímetro, utilizando la escala del sistema CIELAB con iluminante D/65 y un ángulo de 0° propuesto por Yang *et al.* (2008). Los valores obtenidos fueron  $L^*$  (luminosidad),  $a^*$  y  $b^*$ , y a partir de los valores de  $a^*$  y  $b^*$  se determinó el ángulo de tono “hue” ( $h^\circ$ ) y la pureza de color “croma” ( $C^*$ ) de cada muestra. Las mediciones se repitieron 12 veces. Las ecuaciones que se usaron para determinar el ángulo de tono ( $h^\circ$ ) y la pureza de color ( $C^*$ ), se muestran a continuación.

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

$$h^\circ = \arctan(b^*/a^*)$$

#### c. Determinación de los Compuestos Fenólicos

El contenido de compuestos fenólicos totales fue determinado en los extractos de la fracción libre y ligada, empleando el método de Folin - Ciocalteu propuesto por Singleton y Rosi (1965). El método se llevó a cabo de la siguiente manera, en tubo de ensayo se transfirió 0,5 mL de extracto de muestra diluida con agua destilada y se agregó 0,25 mL del reactivo de Folin - Ciocalteu 1 N. Después de 5 minutos de reacción de la mezcla, fue neutralizada con la adición de 1,25 mL de una solución acuosa de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 1,2 N, y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 30 minutos en un lugar oscuro hasta que se desarrolló el color azul característico.



La absorbancia se midió a 755 nm frente a un blanco que contenía agua destilada en lugar de muestra, utilizando un espectrofotómetro. El contenido de compuestos fenólicos totales de cada muestra se determinó por medio de una curva de calibración preparada con ácido gálico a diferentes concentraciones; los resultados fueron expresados como mg equivalentes de ácido gálico (EAG) por 100 g de muestra en base seca (bs).

#### **d. Determinación del Perfil de Compuestos Fenólicos por análisis UPLC- PDA**

Se empleó el método reportado por Chirinos *et al.* (2008) adaptado para UPLC con modificaciones. Los extractos de las muestras de maíz de las fracciones libres y ligadas fueron filtrados con filtros Millipore (0,22 µm de tamaño de poro, 13 mm de Ø, tipo GV, membrana PVDF). Los extractos fueron inyectados a un sistema UPLC (*Ultra Performance Liquid Chromatography*) conformado por un detector de arreglo de fotodiodos (PDA), bomba cuaternaria, inyector automático y una columna, siendo controlado mediante el software Empower.

Los compuestos fenólicos se separaron en una columna Acquity UPLC BEH C18 (1,7 µm; 2,1\*100 mm; Waters) con precolumna VanGuard BEH C18 (1,7 µm; 2,1\*5 mm; Waters) a 30°C. El volumen de inyección fue 5 µL, la velocidad de flujo fue 0,2 mL/min y las eluciones fueron monitoreadas en un rango de longitud de onda de 200 a 700 nm. En el proceso de separación se aplicó un programa de elución en gradiente lineal con una fase móvil que contiene el disolvente (A) ácido fórmico: agua (1:999, v/v, pH 2,50) y el disolvente (B) 100 por ciento de acetonitrilo: 2 - 15 por ciento B en 3 minutos, 15 - 45 por ciento B en 6 minutos, 45 - 98 por ciento B en 4 minutos y luego regreso a las condiciones iniciales por 4 minutos (tiempo de ejecución total fue 17 minutos). Los compuestos fenólicos detectados en los extractos de las muestras fueron esencialmente ácidos fenólicos y en algunos casos flavonoles, y se identificaron comparando el tiempo de retención y los espectros de absorción (longitud de onda de máxima absorción) de los picos detectados en las muestras de maíz con aquellos correspondientes a los estándares puros. La cuantificación de los compuestos fenólicos se realizó mediante las curvas de calibración ( $r = 0,999$ ) construidas con estándares puros (ácido *p*-cumárico, ácido ferúlico, ácido cafeico y quercetina) diluidos en metanol, y los resultados fueron expresados como mg por 100 g de muestra en base seca (bs). El extracto de la fracción libre y ligada de cada muestra fue analizado por triplicado.

### e. Cuantificación de Antocianinas Totales

Este análisis se realizó para el caso de las muestras de maíz que presentaron coloraciones rojizas a moradas. Se aplicó el método propuesto por Abdel y Hucl (1999) con ligeras modificaciones. Se pesó 1 g de muestra en polvo y se mezcló con etanol acidificado con ácido clorhídrico 1 N (85:15, v/v) bajo agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. El extracto crudo fue centrifugado a 2665 g por 15 minutos, el sobrenadante fue recuperado y al residuo se le adicionó nuevamente el disolvente de extracción agitando durante 15 minutos. Nuevamente, se centrifugó a 2665 g por 15 minutos y se recuperó el segundo sobrenadante, ambos sobrenadantes se juntaron y el volumen se enrazó a 50 mL con el mismo disolvente. El contenido del sobrenadante se midió a 535 y 700 nm para detectar antocianinas. Los niveles de antocianinas fueron calculados como mg equivalentes de cianidina-3-glucósido (EC3G) por 100 g de muestra en base seca (bs):

$$C = \left( \frac{A_{neta}}{\varepsilon} \right) * \left( \frac{vol}{100} \right) * PM * \left( \frac{1}{peso\ muestra * D} \right) * 10^5$$

Donde C es la concentración de antocianinas totales (mg EC3G/100 g bs),  $A_{neta}$  es la absorbancia neta ( $A_{535} - A_{700}$ ),  $\varepsilon$  es el coeficiente de extinción molar de la cianidina-3-glucósido (25 965 L/mol\*cm), vol es el volumen total del extracto de antocianinas (50 mL), D es el diámetro de la cubeta (1 cm) y PM es el peso molecular de la cianidina-3-glucósido (449,2 g/mol).

### 3.5. Metodología Experimental

A continuación se describe cada una de las etapas que se siguieron para la obtención de los extractos de los compuestos fenólicos del maíz.

#### 3.5.1. Limpieza y selección

Se eliminaron restos de tierra y otro tipo de contaminantes, asimismo se eliminaron granos defectuosos. Una vez seleccionadas, las muestras fueron conservadas en congelación a una temperatura de -20°C.

### **3.5.2. Muestreo**

Se muestreó de 150 - 200 g aproximadamente de cada muestra y se dividieron aleatoriamente en tres proporciones iguales. El proceso de extracción fue realizado a partir de cada porción.

### **3.5.3. Molienda**

Los granos fueron molidos hasta obtener un polvo fino (500  $\mu\text{m}$ ) utilizando dos tipos de molinos (primero por el molino universal modelo MF 10 y después por el molino de carga modelo A 11), luego se envasaron en empaques sellados multilaminados y se conservaron en congelación a una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ .

### **3.5.4. Extracción**

Los compuestos fenólicos de la fracción libre y ligada fueron obtenidos con la metodología optimizada por González *et al.* (2013) con ligeras modificaciones en base a lo reportado por Chirinos *et al.* (2008).

#### **a. Extracción de los compuestos fenólicos de la fracción libre**

La extracción de la fracción fenólica libre fue realizada con el siguiente procedimiento:

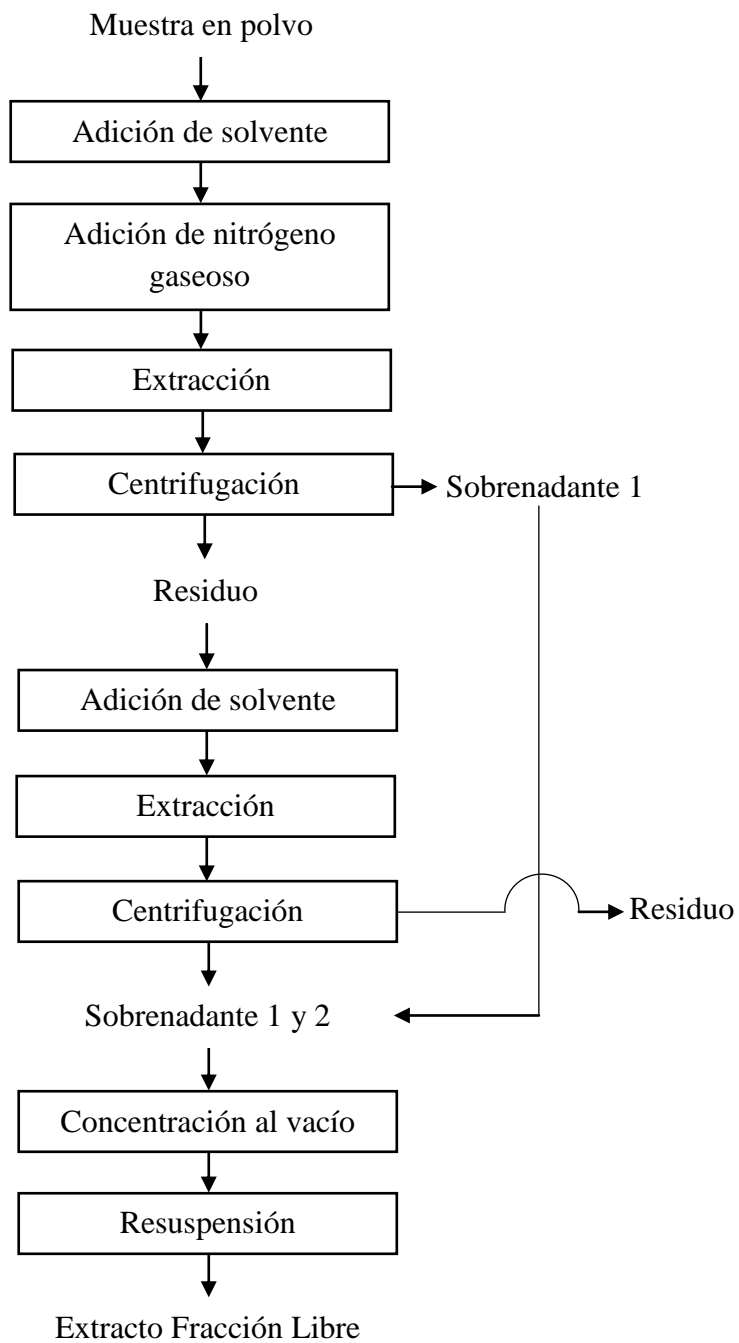
Una cantidad de 5 g de muestra en polvo fue mezclado con 20 mL de metanol/acetona/agua (45:45:10, v/v/v) acidificado con 0,1 por ciento de ácido clorhídrico (se aplicó nitrógeno gaseoso por 20 segundos) y fue llevado a agitación a 200 rpm por 1 hora y a temperatura ambiente. La mezcla homogeneizada fue centrifugada a 2665 g por 15 minutos, el sobrenadante fue recuperado y sobre el residuo fue realizada una segunda extracción bajo las mismas condiciones pero sin la adición de nitrógeno gaseoso y por 30 minutos. Nuevamente la mezcla homogeneizada se centrifugó a 2665 g por 15 minutos y se recuperó el segundo sobrenadante. Ambos sobrenadantes se juntaron y se concentraron al vacío a  $45^{\circ}\text{C}$  hasta sequedad.

Los compuestos fenólicos fueron reconstituidos en agua Milli-Q, siendo que en las muestras de color claro (amarillo) se utilizaron 5 mL de agua Milli-Q y en las muestras de color oscuro (moradas) 10 mL de agua Milli-Q. El extracto acuoso final obtenido fue almacenado en envases ámbar y se conservó a una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ , hasta su posterior análisis. El flujo de operaciones para la extracción de los compuestos fenólicos de la fracción libre se muestra en la Figura 7.

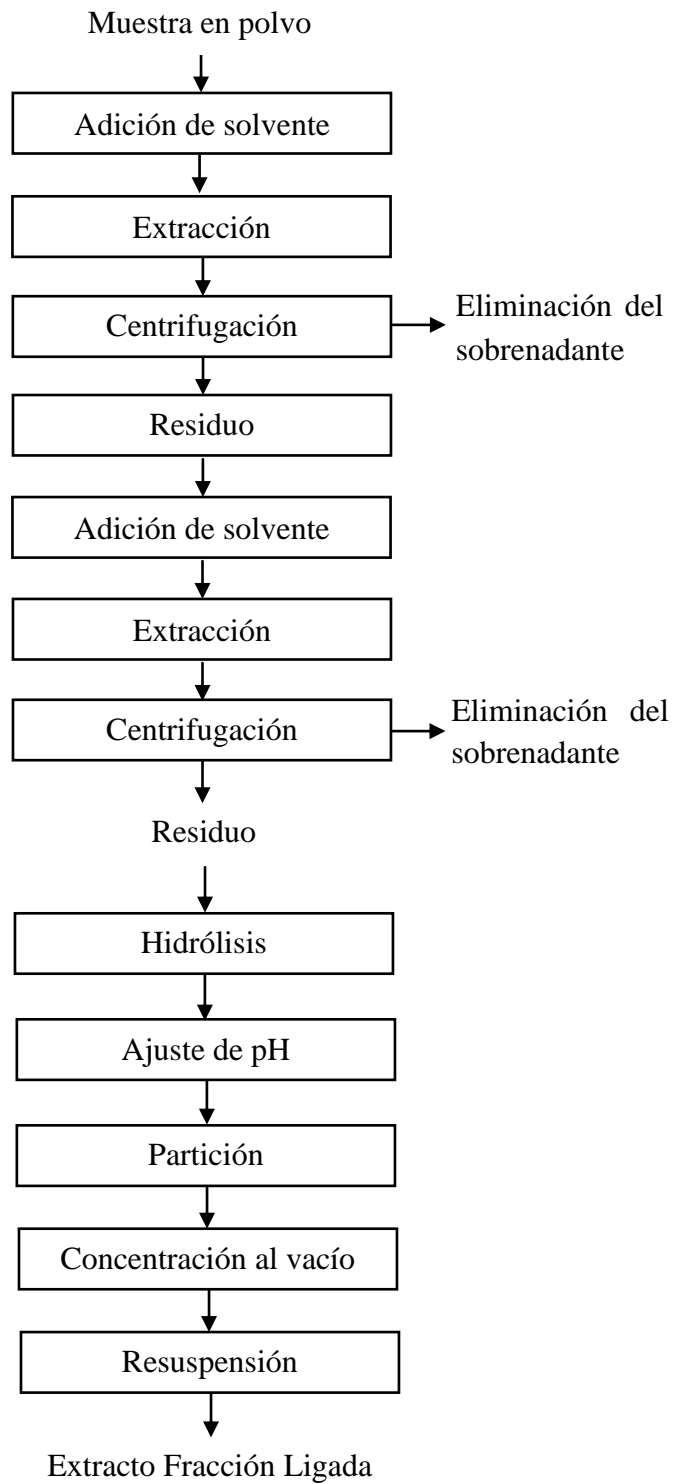
#### **b. Extracción de los compuestos fenólicos de la fracción ligada**

La extracción de la fracción fenólica ligada fue realizada con el siguiente procedimiento:

Una cantidad de 0,5 g de muestra en polvo fue mezclado con 2 mL de metanol/acetona/agua (45:45:10, v/v/v) acidificado con 0,1 por ciento de ácido clorhídrico bajo agitación a 200 rpm por 1 hora y a temperatura ambiente. La mezcla homogeneizada fue centrifugada a 2665 g por 15 minutos, el sobrenadante fue eliminado y sobre el residuo fue realizada una segunda extracción bajo las mismas condiciones pero por 30 minutos. Nuevamente la mezcla homogeneizada se centrifugó a 2665 g por 15 minutos y se eliminó el segundo sobrenadante. Al residuo obtenido se le adicionó 20 mL de hidróxido de sodio (NaOH) 3 N y fue removido el oxígeno presente con la aplicación de nitrógeno gaseoso por 30 segundos. La hidrólisis alcalina fue realizada bajo agitación a 200 rpm por 88 minutos y a temperatura ambiente. La mezcla obtenida fue neutralizada a un pH de 2,5 – 3 con ácido clorhídrico concentrado. Después se realizó seis veces la partición con 10 mL de acetato de etilo. Se juntaron todas las fracciones de acetato de etilo y se concentró al vacío a  $45^{\circ}\text{C}$  hasta sequedad. Los compuestos fenólicos fueron reconstituidos en 5 mL de agua Milli-Q. El extracto acuoso final obtenido fue almacenado en envases ámbar y se conservó a una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ , hasta su posterior análisis. El flujo de operaciones para la extracción de los compuestos fenólicos de la fracción ligada se muestra en la Figura 8.



**Figura 7: Metodología para la extracción de compuestos fenólicos de la fracción libre**



**Figura 8: Metodología para la extracción de compuestos fenólicos de la fracción ligada**

### 3.6. Diseño Experimental

El diseño experimental que se siguió para la caracterización de los compuestos fenólicos del maíz nativo de la región Arequipa, provistos por el banco de germoplasma del Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz de la UNALM y recolectados en diferentes distritos de la región Arequipa se muestra en el Cuadro 3.

**Cuadro 3: Diseño experimental para la caracterización de los compuestos fenólicos del maíz nativo de la región Arequipa**

TRATAMIENTOS			VARIABLES DE RESPUESTA
RAZAS		N° MUESTRAS	
Provistas por el banco de germoplasma de maíz.	Arequipeño	5	Parámetros de color $L^*$ , $a^*$ y $b^*$ . Compuestos fenólicos totales en las fracciones libre y ligada. Perfil y contenido de compuestos fenólicos detectados por UPLC-PDA en las fracciones libre y ligada. Contenido de antocianinas totales (muestras oscuras).
	Kculli	4	
	Cabanita	2	
	Coruca	1	
Recolectadas en diferentes distritos de la región Arequipa.	Arequipeño	3	
	Kculli	1	
	Cabanita	4	
	Granada	2	

### 3.7. Análisis Estadístico

Las extracciones de la fracción libre y ligada fueron realizadas por triplicado por cada muestra de maíz en estudio. Los resultados fueron expresados como promedio  $\pm$  desviación estándar. Los datos se sometieron al análisis de varianza (ANOVA) seguida del Test de Tukey o a una prueba de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ) cuando fue necesario. Las correlaciones lineales de Pearson ( $p < 0,05$ ) se calcularon utilizando el software estadístico Statgraphics Centurion XVI versión 16.2.04 (StatPoint Technologies Inc., Warrenton, VA, Estados Unidos).

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Análisis de humedad

En el Cuadro 4 se presenta el contenido de humedad de las 22 muestras de maíz provistas por el banco de germoplasma del Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz de la UNALM y recolectadas en diferentes distritos de la región Arequipa, siendo que los valores encontrados se encuentran por debajo del límite (15 por ciento) para estimarlo como grano seco (FAO, 1993). El contenido de humedad se ha determinado para expresar los resultados de los diferentes análisis en base seca, con la finalidad de eliminar la influencia de la humedad.

**Cuadro 4: Contenido de humedad de las 22 muestras de maíz \***

ORIGEN	RAZAS	ACCESIONES	CONTENIDO DE HUMEDAD (%)
Provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz.	Arequipeño	Areq-008	9,67 ± 0,18
		Areq-021	9,06 ± 0,12
		Areq-001	6,46 ± 0,09
		Areq-220	5,14 ± 0,01
		Areq-007	6,51 ± 0,11
	Kculli	Areq-051	9,71 ± 0,14
		Areq-035	9,17 ± 0,06
		Areq-084	9,54 ± 0,05
		Areq-136	8,42 ± 0,07
	Cabanita	Areq-072	5,28 ± 0,06
		Areq-126	9,37 ± 0,09
Coruca	Tac-50	9,97 ± 0,11	
Recolectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa.	Arequipeño	1	8,74 ± 0,05
		2	8,14 ± 0,03
		3	12,67 ± 0,08
	Kculli	4	9,96 ± 0,04
	Cabanita	5	8,52 ± 0,05
		6	7,76 ± 0,04
		7	10,53 ± 0,05
		8	8,91 ± 0,03
	Granada	9	7,15 ± 0,04
		10	10,38 ± 0,02

\*Los resultados son expresados como el promedio ± DS; n = 3



## 4.2. Medición de Color

El color de las muestras de maíz correspondientes a 5 razas típicas de la región Arequipa se evaluó según los parámetros de color ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y  $h^\circ$ ), los resultados se muestran en los Cuadros 5 y 6 para las muestras procedentes del banco de semillas y recolectadas en la región Arequipa, respectivamente. La caracterización objetiva del color de los granos de maíz podría permitir explorar las posibles correlaciones entre el color de las muestras de maíz y su composición en compuestos fenólicos.













El parámetro  $L^*$  (luminosidad) se define como la cualidad por la cual los colores claros pueden diferenciarse de los oscuros, y tiene una escala de 0 (negro) a 100 (blanco). La coordenada  $a^*$  indica el color rojo ( $+a^*$ ) y verde ( $-a^*$ ), mientras que la coordenada  $b^*$  indica el color amarillo ( $+b^*$ ) y azul ( $-b^*$ ). El parámetro  $h^\circ$  (ángulo de tono o también conocido como hue) es la cualidad por la cual un color se distingue de otro; es decir, es el atributo que indicaría si el color del objeto es rojo, naranja, amarillo, azul o violeta y tiene una escala de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ , donde valores de  $0^\circ$  a  $90^\circ$  indican una tendencia que va del color rojo al amarillo, de  $90^\circ$  a  $180^\circ$  de amarillo a verde, de  $180^\circ$  a  $270^\circ$  la tendencia es del verde al azul y de  $270^\circ$  a  $360^\circ$  la tendencia es del azul al rojo (Nielsen, 2010). Por último, el parámetro  $C^*$  (croma, saturación o pureza) es la cualidad que distingue un tono puro de una sombra gris; es decir, representa la pureza o saturación de un color en particular, la cual se calcula como la hipotenusa del triángulo rectángulo formado por el origen y los valores de las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  (Sahin y Gülüm, 2006). Los valores encontrados de todos los parámetros de color ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $h^\circ$  y  $C^*$ ) permiten en conjunto describir el color de la muestra.

En cuanto al grupo de muestras procedentes del banco de semillas, según el Cuadro 5 se observa que las muestras de las razas Arequipeño, Cabanita y Coruca tuvieron valores de  $L^*$  altos que corresponde a colores claros, siendo que la muestra Areq-126 (raza Cabanita) tuvo el mayor valor de  $L^*$  ( $71,76 \pm 4,13$ ), mientras que las muestras de la raza Kculli presentaron valores de  $L^*$  bajos que corresponden a colores oscuros, siendo que la muestra Areq-084 mostró el valor más bajo ( $24,01 \pm 2,58$ ). El valor de la coordenada  $b^*$  para las razas Arequipeño, Cabanita y Coruca fue mayor respecto al valor de la coordenada  $a^*$ , indicando que el color de las muestras de esas razas presentan componentes amarillos, mientras que en la raza Kculli el valor de la coordenada  $a^*$  fue mayor respecto a la

coordenada  $b^*$ , indicando que el color de las muestras de esta raza tienen componentes rojos. Por otro lado, las muestras de las razas Arequipeño, Cabanita y Coruca se caracterizaron por presentar en general valores de ángulo cercanos a los  $90^\circ$ , confirmando que estas muestras presentan coloraciones amarillas, siendo que la muestra Areq-021 (raza Arequipeño) mostró un ángulo de tono alto ( $84,51^\circ \pm 1,34$ ) con mayor pureza o saturación del color amarillo ( $36,63 \pm 4,69$ ). Las muestras de la raza Kculli presentaron valores de ángulo de tono por debajo de los  $45^\circ$ , confirmando que estas muestras presentan coloraciones rojizas. El análisis estadístico reveló diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) por efecto de la raza de maíz en los parámetros de color  $L^*$ ,  $b^*$ ,  $h^\circ$  y  $C^*$ , excepto en el parámetro  $a^*$ . También se encontraron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) en todos los parámetros de color por efecto de la accesión de maíz (Anexo 4).











En relación a las muestras recolectadas en la región Arequipa, según el Cuadro 6 se observa que las muestras de las razas Arequipeño, Cabanita y Granada tuvieron valores de  $L^*$  altos que corresponde a colores claros, siendo que la muestra 6 (raza Cabanita) tuvo el valor de  $L^*$  más alto ( $77,35 \pm 4,60$ ), mientras que la muestra de la raza Kculli mostró el valor más bajo de  $L^*$  ( $28,07 \pm 1,85$ ) que corresponde a un color oscuro. Al igual que en el grupo anterior, el valor de la coordenada  $b^*$  para las razas Arequipeño y Cabanita fue mayor respecto al valor de la coordenada  $a^*$ , indicando que el color de las muestras presentan componentes amarillos, mientras que en las razas Kculli y Granada el valor de la coordenada  $a^*$  fue mayor respecto a la coordenada  $b^*$ , indicando que el color de las muestras tendrían componentes rojos. Respecto al ángulo de tono ( $h^\circ$ ), las muestras de las razas Arequipeño y Cabanita se caracterizaron por presentar valores de ángulo cercanos a los  $90^\circ$ , confirmando que estas muestras presentan coloraciones amarillas, mientras que las muestras de la raza Granada presentaron valores de ángulo de tono por debajo de los  $45^\circ$ , indicando que estas muestras presentan coloraciones rojizas. Por otra parte, la muestra 4 de la raza Kculli mostró un ángulo de tono cercano a los  $360^\circ$  ( $331,62^\circ \pm 9,75$ ), indicando que esta muestra presenta una coloración morada pero con una menor pureza o saturación ( $3,03 \pm 0,57$ ). Según los resultados del análisis estadístico (Anexo 5), se observaron diferencias significativas de todos los parámetros de color por efecto de la raza de maíz y del tipo de muestra ( $p < 0,05$ ). En general, los parámetros de color de las muestras evaluadas se relacionaron con el color percibido visualmente, y esto fue más evidente en las muestras de maíz con colores más homogéneas. Mayor variabilidad en los resultados del color se obtuvo en aquellas muestras que presentaron de manera natural granos multicolores.

**Cuadro 5: Parámetros de color de las muestras de maíz provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz\***

RAZA	ACCESIÓN	ID	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^\circ$
Arequipeño	Areq-008		$67,65 \pm 3,96^{abc}$	$3,06 \pm 1,19^{de}$	$21,01 \pm 2,13^d$	$21,26 \pm 2,12^d$	$81,71 \pm 3,30^{abc}$
	Areq-021		$69,93 \pm 3,30^{ab}$	$3,49 \pm 0,98^{de}$	$36,46 \pm 4,67^a$	$36,63 \pm 4,69^a$	$84,51 \pm 1,34^a$
	Areq-001		$59,07 \pm 8,39^d$	$7,97 \pm 4,47^{ab}$	$30,22 \pm 6,29^{bc}$	$31,55 \pm 6,25^{abc}$	$75,08 \pm 8,51^{bc}$
	Areq-220		$62,24 \pm 15,46^{cd}$	$7,29 \pm 7,98^{bc}$	$24,69 \pm 7,17^{cd}$	$26,95 \pm 6,75^{cd}$	$73,70 \pm 17,87^c$
	Areq-007		$62,19 \pm 5,24^{cd}$	$5,40 \pm 3,21^{bcde}$	$27,44 \pm 4,58^{bc}$	$28,15 \pm 4,51^{bc}$	$78,59 \pm 6,55^{abc}$
Kculli	Areq-051		$28,63 \pm 5,15^e$	$11,05 \pm 5,61^a$	$5,85 \pm 5,73^e$	$12,80 \pm 7,49^e$	$21,95 \pm 13,56^f$
	Areq-035		$24,47 \pm 4,00^e$	$2,43 \pm 1,50^{de}$	$1,74 \pm 0,86^e$	$3,09 \pm 1,52^f$	$39,58 \pm 18,08^d$
	Areq-084		$24,01 \pm 2,58^e$	$1,76 \pm 1,44^e$	$0,97 \pm 0,60^e$	$2,04 \pm 1,51^f$	$33,96 \pm 11,74^{de}$
	Areq-136		$24,77 \pm 3,80^e$	$5,63 \pm 5,56^{bcd}$	$2,50 \pm 2,11^e$	$6,20 \pm 5,91^f$	$26,63 \pm 9,99^{ef}$
Cabanita	Areq-072		$64,86 \pm 4,37^{bcd}$	$4,43 \pm 2,53^{bcde}$	$20,62 \pm 1,76^d$	$21,18 \pm 2,26^d$	$78,21 \pm 5,33^{abc}$
	Areq-126		$71,76 \pm 4,13^a$	$3,77 \pm 1,57^{cde}$	$28,28 \pm 6,36^{bc}$	$28,56 \pm 6,38^{bc}$	$82,38 \pm 2,98^{ab}$
Coruca	Tac-50		$66,47 \pm 5,22^{abc}$	$5,15 \pm 2,04^{bcde}$	$33,50 \pm 4,61^{ab}$	$33,92 \pm 4,81^{ab}$	$81,45 \pm 2,48^{abc}$

\*Los resultados son expresados como el promedio  $\pm$  DS; n = 12. ID: Identificación. Las letras diferentes dentro de una misma columna indican diferencias estadísticas significativas ( $p < 0,05$ ) por la Prueba de Tukey o Kruskal-Wallis según corresponda

**Cuadro 6: Parámetros de color de las muestras de maíz recolectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa\***

RAZA	MUESTRA	ID	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^\circ$
Arequipeño	1		$72,01 \pm 6,67^{ab}$	$2,49 \pm 1,25^{cde}$	$29,14 \pm 5,23^b$	$29,28 \pm 5,20^b$	$84,88 \pm 2,63^{bc}$
	2		$69,08 \pm 7,97^{ab}$	$3,65 \pm 1,64^{cd}$	$33,07 \pm 7,93^a$	$33,32 \pm 7,86^a$	$83,27 \pm 3,39^{bc}$
	3		$66,43 \pm 4,78^b$	$4,22 \pm 1,81^c$	$28,54 \pm 6,15^b$	$28,90 \pm 6,19^b$	$81,57 \pm 3,32^{bc}$
Kculli	4		$28,07 \pm 1,85^e$	$2,65 \pm 0,71^{cde}$	$-1,36 \pm 0,35^e$	$3,03 \pm 0,57^d$	$331,62 \pm 9,75^a$
Cabanita	5		$75,83 \pm 4,38^a$	$1,39 \pm 0,90^{de}$	$20,09 \pm 2,66^c$	$20,16 \pm 2,68^c$	$86,13 \pm 2,44^b$
	6		$77,35 \pm 4,60^a$	$0,76 \pm 0,41^e$	$20,81 \pm 3,78^c$	$20,83 \pm 3,78^c$	$87,86 \pm 1,14^b$
	7		$73,61 \pm 8,15^{ab}$	$1,32 \pm 1,10^{de}$	$17,26 \pm 1,61^c$	$17,34 \pm 1,54^c$	$85,41 \pm 3,98^{bc}$
	8		$69,51 \pm 6,53^{ab}$	$3,36 \pm 2,90^{cd}$	$18,40 \pm 3,07^c$	$19,03 \pm 2,11^c$	$78,52 \pm 11,94^c$
Granada	9		$46,72 \pm 6,92^d$	$18,33 \pm 5,21^a$	$9,38 \pm 2,64^d$	$20,96 \pm 4,19^c$	$28,66 \pm 11,94^e$
	10		$57,37 \pm 11,57^c$	$14,67 \pm 7,50^b$	$11,46 \pm 3,55^d$	$19,84 \pm 4,21^c$	$41,30 \pm 21,03^d$

\*Los resultados son expresados como el promedio  $\pm$  DS; n = 12. ID: Identificación. Las letras diferentes dentro de una misma columna indican diferencias estadísticas significativas ( $p < 0,05$ ) por la Prueba de Tukey o Kruskal-Wallis según corresponda

### 4.3. Contenido de Fenólicos Totales

En los cereales, generalmente los compuestos fenólicos se encuentran ligados a la pared celular, mientras que los fenólicos en forma libre son menos abundantes. Existen diferentes métodos hidrolíticos para extraer los compuestos fenólicos unidos a la pared celular de los granos (Acosta *et al.*, 2014). La mayoría de estos procedimientos se basan en la hidrólisis alcalina (De la Parra *et al.*, 2007; Lopez-Martinez *et al.*, 2009; González *et al.*, 2013), aunque también se han reportado otros procedimientos basados en la hidrólisis enzimática y térmica (Cuevas *et al.*; 2011). En este estudio, se cuantificaron los fenólicos totales en ambas fracciones, libre y ligada aplicando una hidrólisis alcalina. Acosta *et al.* (2014) han indicado que la hidrólisis alcalina permite romper los enlaces tipo éster, liberando los ácidos fenólicos con menores pérdidas respecto a una hidrólisis ácida.

La importancia de conocer el contenido de los compuestos fenólicos en las formas libres y ligadas es porque pueden mostrar diferentes propiedades funcionales relacionadas con la salud del ser humano. La fracción fenólica ligada a la fibra dietética parece ser liberada por las enzimas de bacterias a nivel intestinal, promoviendo así importantes efectos biológicos (Rechner *et al.*, 2002). En el caso de la fracción fenólica libre, se ha indicado que sigue siendo soluble en los medios digestivos del intestino delgado y probablemente ejerce un potencial efecto antioxidante (Saura *et al.*, 2007).

En los Cuadros 7 y 8 se presentan el contenido de fenólicos determinados en las fracciones libre y ligada de las muestras de maíz procedentes del banco de semillas y recolectadas en la región, respectivamente. También se incluyó en cada caso el contenido de fenólicos totales calculado como la suma de los fenólicos encontrados en ambas fracciones.

En general se observó una alta variabilidad en el contenido de fenólicos totales de las muestras de maíz. De acuerdo al Cuadro 7 se observa que los rangos de fenólicos cuantificados en la fracción libre de las muestras provistas por el banco de semillas variaron entre 23,22 a 259,75 mg EAG/100 g bs, mientras que en la fracción ligada oscilaron entre 106,29 a 206,60 mg EAG/100 g bs. La muestra que presentó los mayores valores de fenólicos libres fue la accesión Areq-035 perteneciente a la raza Kculli, mientras que la accesión Areq-021 (raza Arequipeño) presentó el menor valor. En el caso de los

fenólicos de la fracción ligada, la muestra Areq-084 de la raza Kculli se destacó por su alto contenido de fenólicos.

El contenido de fenólicos totales (libre + ligada) variaron entre 138,56 a 454,45 mg EAG/100 g bs; la muestra Areq-084 presentó los mayores valores de fenólicos totales. El análisis estadístico reveló diferencias significativas en el contenido de compuestos fenólicos de las fracciones libre, ligada y fenólicos totales (libre + ligada) por efecto de la raza de maíz ( $p < 0,05$ ), y también por efecto de la accesión ( $p < 0,05$ ) (Anexo 6). La raza Kculli fue la que se destacó por los mayores valores de fenólicos libres, ligados y totales, mientras que no hubo diferencias significativas entre las razas Arequipeño, Coruca y Cabanita (Anexo 6).

**Cuadro 7: Contenido de compuestos fenólicos de las muestras de maíz provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz\***

RAZA	ACCESIÓN	ID	FENÓLICOS TOTALES (mg EAG/100 g bs)		
			LIBRE	LIGADA	TOTAL
Arequipeño	Areq-008		26,87 ± 2,05 <sup>c</sup>	138,63 ± 6,59 <sup>bc</sup>	165,50 ± 8,27 <sup>c</sup>
	Areq-021		23,22 ± 0,43 <sup>c</sup>	120,11 ± 10,01 <sup>bc</sup>	143,33 ± 9,96 <sup>c</sup>
	Areq-001		32,27 ± 1,65 <sup>c</sup>	106,29 ± 4,25 <sup>c</sup>	138,56 ± 4,64 <sup>c</sup>
	Areq-220		26,78 ± 0,61 <sup>c</sup>	129,48 ± 5,96 <sup>bc</sup>	156,27 ± 5,76 <sup>c</sup>
	Areq-007		25,96 ± 0,96 <sup>c</sup>	131,54 ± 26,46 <sup>bc</sup>	157,50 ± 25,71 <sup>c</sup>
Kculli	Areq-051		95,33 ± 8,79 <sup>b</sup>	140,59 ± 13,95 <sup>bc</sup>	235,92 ± 5,99 <sup>b</sup>
	Areq-035		259,75 ± 14,58 <sup>a</sup>	170,34 ± 17,09 <sup>ab</sup>	430,09 ± 31,48 <sup>a</sup>
	Areq-084		247,86 ± 33,26 <sup>a</sup>	206,60 ± 39,42 <sup>a</sup>	454,45 ± 62,26 <sup>a</sup>
	Areq-136		101,38 ± 8,26 <sup>b</sup>	168,72 ± 28,69 <sup>ab</sup>	270,10 ± 25,30 <sup>b</sup>
Cabanita	Areq-072		24,27 ± 1,34 <sup>c</sup>	119,33 ± 7,74 <sup>bc</sup>	143,60 ± 8,89 <sup>c</sup>
	Areq-126		29,25 ± 1,27 <sup>c</sup>	126,41 ± 11,29 <sup>bc</sup>	155,66 ± 12,47 <sup>c</sup>
Coruca	Tac-50		26,92 ± 1,06 <sup>c</sup>	113,06 ± 7,33 <sup>c</sup>	139,98 ± 6,62 <sup>c</sup>





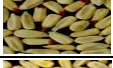





\*Los resultados son expresados como el promedio ± DS; n = 3. ID: Identificación. Las letras diferentes dentro de una misma columna indican diferencias estadísticas significativas ( $p < 0,05$ ) por la Prueba de Tukey o Kruskal-Wallis según corresponda

Para el caso de las muestras recolectadas en Arequipa, en el Cuadro 8 se observa que los rangos de fenólicos cuantificados en la fracción libre variaron entre 21,01 a 378,49 mg EAG/100 g bs, mientras que en la fracción ligada oscilaron entre 104,43 a 170,38 mg EAG/100 g bs. La única muestra de la raza Kculli evaluada (4) presentó el mayor valor de fenólicos libres, mientras que la muestra “5” correspondiente a la raza Cabanita presentó el menor valor.

Con respecto a los fenólicos de la fracción ligada, la muestra “4” también se destacó por su alto contenido de fenólicos ( $170,38 \pm 8,22$  mg EAG/100 g bs). El contenido de fenólicos totales (libre + ligada) variaron entre 133,14 a 548,87 mg EAG/100 g bs y la muestra de la raza Kculli presentó los mayores valores de fenólicos totales. La raza presentó un efecto significativo sobre el contenido de compuestos fenólicos de las fracciones libre, ligada y fenólicos totales ( $p < 0,05$ ) (Anexo 7). En cuanto al tipo de muestra, este factor tuvo un efecto significativo sobre el contenido de compuestos fenólicos libres y totales ( $p < 0,05$ ) pero no en el contenido de fenólicos de la fracción ligada ( $p > 0,05$ ). La comparación estadística por razas indica que la raza Kculli fue la que presentó mayores valores de fenólicos libres, ligados y totales, al igual que lo observado anteriormente para el caso de las muestras procedentes del banco de semillas, mientras que la variabilidad es menor entre los resultados de las muestras correspondientes a las otras razas como el Arequipeño, Cabanita y Granada (Anexo 7).

Los datos reportados en los Cuadros 7 y 8 muestran claramente que la mayoría de los compuestos fenólicos en las muestras de maíz evaluadas, especialmente de las razas Arequipeño, Cabanita, Coruca y Granada se encuentran en la forma ligada y representan en promedio entre 76,7 – 86,4 por ciento respecto al contenido de fenólicos totales (libre + ligada). Cuevas *et al.* (2011) reportaron que la fracción fenólica ligada representa un rango de 62,1 - 86,6 por ciento respecto al contenido de fenoles totales en muestras de maíz morado de Bolivia. Varios estudios han investigado la composición fenólica de cereales como el trigo, la cebada, el arroz, la avena y el maíz demostrando que la mayoría de los compuestos fenólicos se encuentran ligados a las estructuras de la pared celular (Adom y Liu, 2002; Li *et al.*, 2008). Las muestras de maíz de la raza Kculli con coloraciones moradas presentaron otra tendencia, la mayoría de los compuestos fenólicos se encontró en la forma libre y representaron en promedio entre 37,53 – 68,96 por ciento respecto al contenido de fenólicos totales (libre + ligada).

**Cuadro 8: Contenido de compuestos fenólicos de las muestras de maíz recolectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa\***

RAZA	MUESTRA	ID	FENÓLICOS TOTALES (mg EAG/100 g bs)		
			LIBRE	LIGADA	TOTAL
Arequipeño	1		25,75 ± 1,45 <sup>cde</sup>	128,88 ± 16,29 <sup>a</sup>	154,63 ± 16,28 <sup>bc</sup>
	2		31,39 ± 4,03 <sup>bc</sup>	134,71 ± 9,97 <sup>a</sup>	166,10 ± 13,99 <sup>b</sup>
	3		28,71 ± 1,77 <sup>bcd</sup>	104,43 ± 36,76 <sup>a</sup>	133,14 ± 35,16 <sup>c</sup>
Kculli	4		378,49 ± 2,92 <sup>a</sup>	170,38 ± 8,22 <sup>a</sup>	548,87 ± 6,76 <sup>a</sup>
Cabanita	5		21,01 ± 1,54 <sup>e</sup>	133,54 ± 4,91 <sup>a</sup>	154,55 ± 3,37 <sup>bc</sup>
	6		23,89 ± 1,74 <sup>de</sup>	109,94 ± 5,04 <sup>a</sup>	133,82 ± 3,56 <sup>c</sup>
	7		31,86 ± 3,28 <sup>bc</sup>	116,28 ± 9,71 <sup>a</sup>	148,14 ± 9,69 <sup>bc</sup>
	8		30,57 ± 2,05 <sup>bcd</sup>	127,79 ± 9,09 <sup>a</sup>	158,36 ± 10,67 <sup>b</sup>
Granada	9		33,78 ± 2,29 <sup>b</sup>	127,22 ± 2,57 <sup>a</sup>	161,01 ± 4,83 <sup>b</sup>
	10		33,35 ± 0,62 <sup>b</sup>	137,04 ± 2,05 <sup>a</sup>	170,39 ± 1,56 <sup>b</sup>

\*Los resultados son expresados como el promedio ± DS; n = 3. ID: Identificación. Las letras diferentes dentro de una misma columna indican diferencias estadísticas significativas ( $p < 0,05$ ) por la Prueba de Tukey o Kruskal-Wallis según corresponda

Este mayor porcentaje de fenólicos libre puede estar relacionado con el alto contenido de antocianinas totales en las muestras de esta raza, como se presentará más adelante. Min *et al.* (2012) reportaron que la fracción libre representó un rango de 74 – 86 por ciento respecto al contenido de fenólicos totales (libre + ligada) en granos enteros de cebada y arroz con diferentes colores de pericarpio (rojo y morado) lo cual fue asociado a sus altas concentraciones de antocianinas y proantocianidinas.

Los valores de fenólicos totales (libres + ligados) encontrados en este estudio son más altos que los reportados por Cabrera *et al.* (2009) (90,5 a 92,2 mg EAG/100 g bs en dos muestras de maíz mexicano blanco) y Bacchetti *et al.* (2013) (115,4 a 175,5 mg EAG/100 g bs en cinco muestras de maíz mexicano de color amarillo y rojo) bajo diferentes métodos de extracción y son comparables a los obtenidos por De la Parra *et al.* (2007) (243,8 a 285,8 mg EAG/100 g bs en maíces mexicanos de pericarpio blanco, amarillo, rojo y azul), González *et al.* (2013) (132,2 a 262,5 mg EAG/100 g bs en maíces chilenos de diferentes



pigmentaciones), Cuevas *et al.* (2011) (311,0 a 611,7 mg EAG/100 g bs en maíces bolivianos morados) y López y Baeza (2010) (170,4 a 617,2 mg EAG/100 g bs en maíces mexicanos de diferentes pigmentaciones) bajo diferentes métodos de extracción. Por el contrario, Lopez-Martinez *et al.* (2009), Zilic *et al.* (2012), Urias *et al.* (2015) y Ruíz *et al.* (2008) encontraron mayores rangos de fenólicos totales (170 a 3400; 522,7 a 1052,8; 1039 a 1331,3 y 845 a 2998 mg EAG/100 g bs, respectivamente) en granos de maíz de diferentes pigmentaciones (blanco, amarillo, anaranjado, rojo, azul, morado y negro) bajo diferentes método de extracción que los reportados en este estudio. Lopez-Martinez *et al.* (2009) aplicaron similares condiciones de extracción de fenólicos libres y ligados aunque utilizando otro solvente orgánico (etanol al 80 por ciento) para la extracción de los fenólicos libres, y obtuvieron mayores rangos de fenólicos libres (33,4 a 680 mg EAG/100 g bs), aumentando consecuentemente los valores de fenólicos totales. Estos autores determinaron que los contenidos de fenólicos libres se correlacionaron con altos valores de antocianinas encontrados en variedades de maíz oscuras (de color negro, morado y azul) evaluadas en ese estudio.

Las diferencias encontradas en el contenido de fenólicos totales en el presente trabajo respecto a los resultados reportados por otros autores pueden deberse no solo a diferencias en las razas, variedad y el origen geográfico de las muestras, sino que también pueden estar relacionadas con las diferentes condiciones agroclimáticas de cultivo y los tratamientos post cosecha aplicados. Narwal *et al.* (2012), reportaron diferencias estadísticas significativas en el contenido de compuestos fenólicos totales del trigo de diferentes zonas agroclimáticas de la India. Como se observa en el Anexo 1, la distribución geográfica de cada accesión/muestra de maíz analizado, incluso las que pertenecen a una misma raza fue muy variable, lo que podría explicar las diferencias observadas en el contenido de compuestos fenólicos totales entre razas y accesiones. Sin embargo, se necesitan más estudios para determinar mejor cómo los factores ambientales, agronómicos y tratamientos post cosecha afectan el contenido y composición de compuestos fenólicos entre las accesiones de maíz estudiados.








Según el análisis de correlación de Pearson (Anexo 8), se encontró una correlación negativa significativa ( $p < 0,05$ ) entre el contenido de fenólicos totales de la fracción libre y el parámetro de color  $L^*$  (luminosidad) ( $r = -0,8337$  y  $r = -0,8077$ , para el caso de las muestras procedentes del banco de semillas y las recolectadas de la región,

respectivamente) indicando que el maíz de granos más oscuros tendrían mayores contenidos de fenólicos totales libres. También se observó un comportamiento similar, aunque más evidente para el grupo de las muestras procedentes del banco de semillas, entre el contenido de fenólicos totales de la fracción ligada y el parámetro de color  $b^*$  (+ amarillo, - verde) ( $r = -0,7389$ ;  $p < 0,05$ ) indicando que el maíz de granos más amarillos tendrían menores contenidos de fenólicos totales ligados. Adicionalmente, se evidenció una correlación negativa significativa ( $p < 0,05$ ) entre el contenido de fenólicos totales (libre + ligada) y el parámetro de color  $L^*$  (luminosidad) ( $r = -0,8345$  y  $r = -0,8164$ , para el caso de las muestras procedentes del banco de semillas y las recolectadas de la región, respectivamente) lo que significaría que el maíz de granos más oscuros tendrían mayores contenidos de fenólicos totales. En otros estudios también se demostraron correlaciones similares entre el contenido de fenólicos totales y el color del grano (Zilic *et al.*, 2012).

#### **4.4. Contenido de Antocianinas Totales**

En el Cuadro 9 se muestran las concentraciones de antocianinas totales expresadas como mg equivalentes de cianidina-3-glucósido (EC3G) por 100 g de muestra en base seca (bs) de aquellas muestras de maíz con coloraciones rojizas y moradas (razas Granada y Kculli, respectivamente) correspondientes a las muestras provistas por el banco de semillas y las recolectadas en la región Arequipa. El contenido de antocianinas totales osciló entre 3,28 a 510,51 mg EC3G/100 g bs, donde la muestra “4” de la raza Kculli mostró el mayor contenido; mientras que la muestra “10” de la raza Granada presentó el menor valor de antocianinas. El tipo de raza y accesión/muestra tuvieron un efecto significativo sobre el contenido de antocianinas totales ( $p < 0,05$ ) (Anexo 9), siendo que las muestras de la raza Kculli presentaron mayores contenidos de antocianinas que las muestras de la raza Granada. Además, se observó una correlación positiva significativa entre este parámetro y el contenido de fenólicos en la fracción libre ( $r = 0,9826$ ;  $p < 0,05$ ) (Anexo 8), lo cual indicaría que los fenólicos libres en estas muestras serían principalmente antocianinas. Asimismo, se observó una correlación negativa significativa entre el contenido de antocianinas totales y el parámetro de color  $L^*$  ( $r = -0,5819$ ;  $p < 0,05$ ) (Anexo 8) indicando que los maíces de granos más oscuros tendrían mayores contenidos de antocianinas.

**Cuadro 9: Contenido de antocianinas totales en maíces con coloraciones rojizas y moradas\***

ORIGEN	RAZA	ACCESIÓN/ MUESTRA	ID	ANTOCIANINAS TOTALES (mg EC3G/100 g bs)
Provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz.	Kculli	Areq-051		92,88 ± 10,37 <sup>d</sup>
		Areq-035		251,70 ± 18,27 <sup>c</sup>
		Areq-084		310,04 ± 34,16 <sup>b</sup>
		Areq-136		76,82 ± 4,66 <sup>d</sup>
Recolectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa.	Kculli	4		510,51 ± 25,21 <sup>a</sup>
	Granada	9		12,69 ± 0,23 <sup>e</sup>
		10		3,28 ± 0,17 <sup>e</sup>

\*Los resultados son expresados como el promedio ± DS; n = 3. ID: Identificación. Las letras diferentes dentro de una misma columna indican diferencias estadísticas significativas ( $p < 0,05$ ) por la Prueba de Kruskal-Wallis

Los rangos de antocianinas totales obtenidos en el presente estudio son comparables con los reportados por Mex *et al.* (2013), López y Baeza (2010) y Lopez-Martinez *et al.* (2009) (111 a 410; 261,4 a 366,3 y 62,3 a 850 mg EC3G/100 g bs en granos de maíz mexicano de diferentes colores (rojo, morado, negro y azul) bajo similares condiciones de extracción y son más altos que los reportados por Cuevas *et al.* (2011) (1,97 a 71,68 mg EC3G/100 g bs en maíces bolivianos morados), Del Pozo *et al.* (2006) (30,7 a 32,1 mg EC3G/100 g bs en maíz mexicano y americano de color azul), De la Parra *et al.* (2007) (9,75 a 36,87 mg EC3G/100 g bs en maíz mexicano rojo y azul), Zilíc *et al.* (2012) (0,25 a 69,61 mg EC3G/100 g bs en maíz de diferentes procedencias de color rojo, azul y multicolor), Urias *et al.* (2015) (64,6 a 105,2 mg EC3G/100 g bs en maíz mexicanos azules), Espinosa *et al.* (2009) (5,7 a 126,94 mg EC3G/100 g bs en maíces mexicanos rojos y azules) y Agama *et al.* (2011) (19,91 a 69,27 mg EC3G/100 g bs en maíz mexicano azul) bajo similares métodos de extracción. Por otro lado, Salinas *et al.* (2005) han reportado que la mayor cantidad de antocianinas se encuentra principalmente en el pericarpio de granos de maíz de color rojo y morado procedentes de México. La proporción relativa de cada antocianina en granos del mismo color puede variar por efecto del genotipo (Salinas *et al.*, 2005) y del ambiente de cultivo (Jing *et al.*, 2007).

Existen muy pocas publicaciones respecto a la cuantificación de antocianinas en muestras de granos de maíz morado procedente del Perú. Generalmente, estas publicaciones reportan el contenido de antocianinas totales determinadas en las corontas de maíz morado debido a que son las mayores fuentes de estos compuestos, tal es el caso de Fernández (1995) quien determinó el contenido de antocianinas totales en corontas y granos de maíz morado (610,99 y 157,84 mg EC3G/100 g bs, respectivamente) de una variedad comercial adquirida en el mercado mayorista de Lima. Asimismo, Araujo (1995) reportó el contenido de antocianinas totales en corontas y granos de maíz morado (699,58 y 180,75 mg EC3G/100 g bs, respectivamente) provenientes de Canta y Arequipa; Quispe *et al.* (2011) también han publicado el contenido de antocianinas totales en corontas de maíz morado peruano de la región Arequipa (1335,9 a 2059,5 mg EC3G/100 g bs) de diferentes cultivares, mientras que Ríos (2011) reportó el contenido de antocianinas totales en corontas de maíz morado de diferentes localidades como Canta, Arequipa, Cañete y Cajamarca (2128,2; 1935,8; 2287,1 y 2952,8 mg EC3G/100 g en base húmeda, respectivamente) proporcionadas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz de la UNALM. Adicionalmente, Ramos-Escudero *et al.* (2012) presentaron el contenido de antocianinas totales en granos de maíz morado (201 mg EC3G/100 g bs) bajo un método diferente de extracción procedentes de Cajamarca. En la presente investigación se ha encontrado que los granos de maíz morado también representan una fuente importante de antocianinas y las muestras evaluadas como las accesiones Areq-035, Areq-084 y la muestra “4” de las razas Kculli presentaron mayores contenidos de antocianinas que los reportados en los pocos estudios realizados en granos de maíz morado peruano como fue expuesto anteriormente.

Respecto al perfil de antocianinas presentes en el maíz morado, existen dos reportes realizados con maíz morado peruano. El primero por Pedreschi y Cisneros (2007) quienes identificaron seis antocianinas como la cianidina-3-glucósido, peonidina-3-glucósido, pelargonidina-3-glucósido y sus formas aciladas, respectivamente al analizar un extracto hidroalcohólico liofilizado a partir de corontas de maíz morado; sin embargo, no indican la procedencia dentro del Perú. En otro trabajo, se identificaron también seis antocianinas en las semillas de maíz morado peruano como la cianidina-3-glucósido, pelargonidina-3-glucósido, peonidina-3-glucósido, cianidina-3-(6''-malonil glucósido), pelargonidina-3-(6''-malonilglucósido) y peonidina-3-(6''-malonilglucósido) (Aoki *et al.*, 2002). En ambos estudios, la cianidina-3-glucósido es la mayor antocianina presente en el maíz morado.

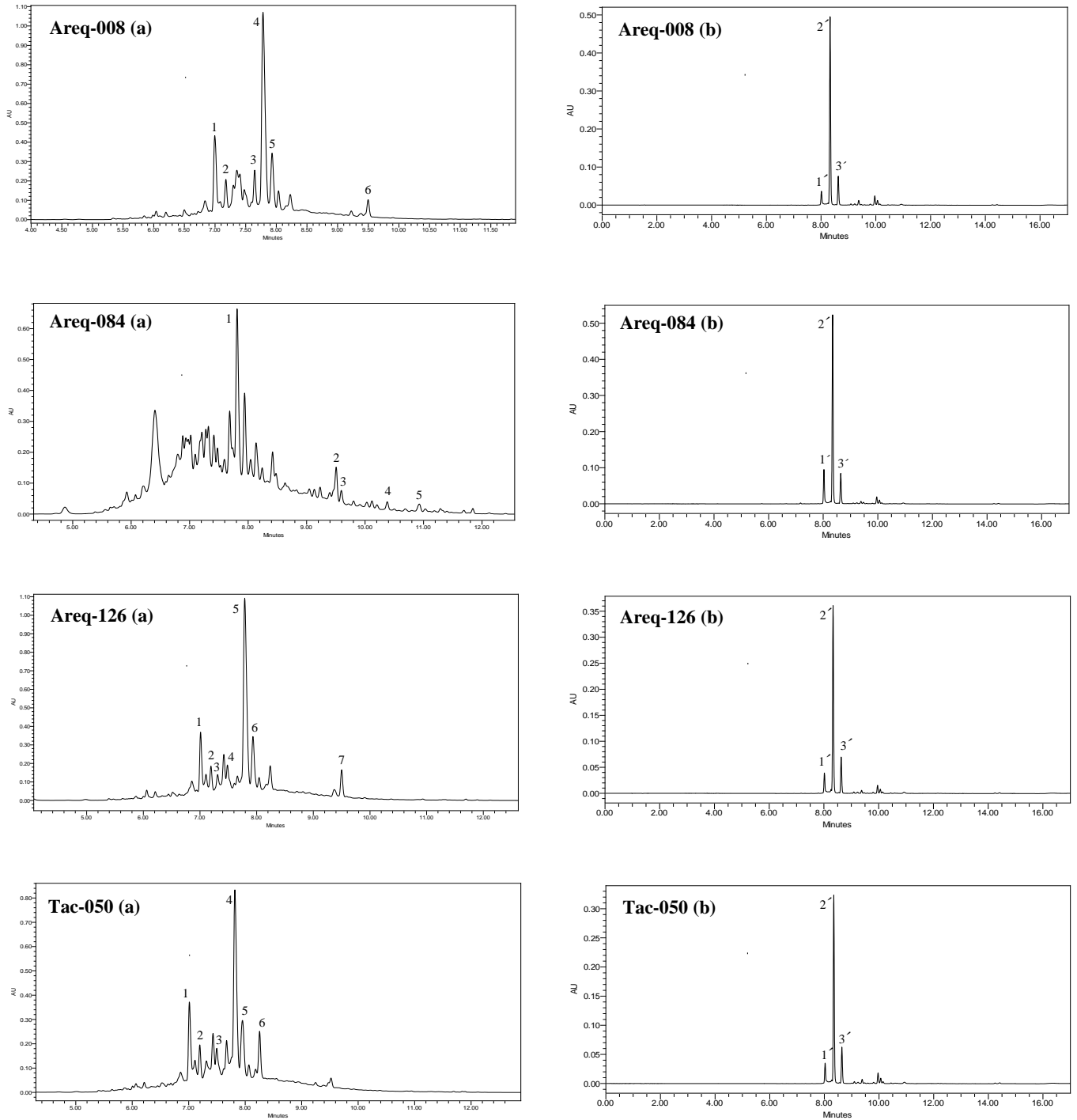
Otros autores han identificado similares antocianinas en granos de maíz de color rojo, morado y azul pero de diferentes procedencias (Del pozo *et al.*, 2006; Cuevas *et al.*, 2011 y Zilic *et al.*, 2012).

El interés en las antocianinas, es que además de ser colorantes inocuos para el consumo humano, poseen importantes actividades biológicas entre las que destacan sus capacidades antioxidantes, anti-mutagénicas (Lopez-Martinez *et al.*, 2009 y Zhao *et al.*, 2009) y anti-proliferativas del crecimiento de células cancerígenas de diversos tipos (Jing *et al.*, 2008). Además, es reconocida la actividad anti-inflamatoria de las antocianinas (Li *et al.*, 2012 y Zhu *et al.*, 2013). Investigaciones recientes han atribuido a las antocianinas del grano de maíz morado (cultivado en Corea) una acción protectora hacia las nefropatías que se desarrollan en pacientes con diabetes Tipo 2 (Li *et al.*, 2012).

#### **4.5. Perfil de compuestos fenólicos analizados por UPLC-PDA**

Respecto a las muestras proporcionadas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz, en la Figura 9 se muestran los cromatogramas típicos obtenidos por UPLC-PDA en las fracciones libres y ligadas de algunas muestras de la raza Arequipeño, Kculli, Cabanita y Coruca. En el Cuadro 10 se presenta la información detallada sobre los tiempos de retención de los picos detectados, así como la longitud de onda de máxima absorción y el área relativa de cada pico detectado en las dos fracciones evaluadas. Esta información permitió identificar el tipo de compuesto fenólico presente en cada muestra.

Los perfiles cromatográficos de la fracción libre fueron relativamente similares sobre todo entre las muestras procedentes de razas con granos de colores más claros (Arequipeño, Cabanita y Coruca). Las accesiones moradas como la muestra Areq-084 (raza Kculli) presentaron cromatogramas con varios picos especialmente entre los tiempos de retención de 6,5 a 7,5 minutos. De acuerdo a sus espectros de absorción observados, corresponderían a antocianinas; sin embargo, estos compuestos no fueron identificados por UPLC-PDA en el presente estudio. Entre los compuestos fenólicos identificados en la fracción libre se destacaron varios derivados de ácidos fenólicos del tipo hidroxicinámico como los derivados de ácido *p*-cumárico, derivados de ácido ferúlico y derivados de ácido cafeico, aunque también se detectaron algunos picos pequeños de ácidos hidroxicinámicos libres como el ácido *p*-cumárico y ácido ferúlico.



**Figura 9: Perfil cromatográfico a 320 nm de compuestos fenólicos presentes en cuatro muestras: Areq-008 (Arequipeño), Areq-084 (Kculli), Areq-126 (Cabanita) y Tac-050 (Coruca) de maíz provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz: (a) fracción fenólica libre y (b) fracción fenólica ligada**

**Cuadro 10: Tiempos de retención, longitud de onda de máxima absorción y áreas relativas de los picos detectados (Figura 9) en cuatro muestras de maíz provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz**

MUESTRAS	Nº PEAK	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ÁREA RELATIVA A 320 nm (%)	COMPUESTO IDENTIFICADO
Fracción fenólica libre (a)					
Areq-008 (Arequipeño)	1	6,996	313,9	8,34	Derivado de ácido ferúlico
	2	7,177	324,7	3,91	Derivado de ácido cafeico
	3	7,647	309,1	4,61	Ácido <i>p</i> -cumárico
	4	7,783	296	25,49	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	5	7,931	296	7,42	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	6	9,498	316,3	1,89	Derivado de ácido ferúlico
Areq-084 (Kculli)	1	7,812	290	7,45	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	2	9,506	316,3	2,03	Derivado de ácido ferúlico
	3	9,594	324,7	1,04	Derivado de ácido cafeico
	4	10,379	327,1	0,57	Derivado de ácido cafeico
	5	10,928	329,4	0,42	Derivado de ácido cafeico
Areq-126 (Cabanita)	1	7,011	313,9	7,43	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	2	7,194	324,7	3,83	Derivado de ácido cafeico
	3	7,311	311,5	3,53	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	4	7,485	296	4,86	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	5	7,790	294,8	34,21	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	6	7,935	307,9	8,74	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	7	9,5	316,3	3,09	Derivado de ácido ferúlico
Tac-050 (Coruca)	1	7,012	313,9	9,14	Derivado de ácido ferúlico
	2	7,196	324,7	4,24	Derivado de ácido cafeico
	3	7,496	293,6	5,38	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	4	7,817	293,6	28,49	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	5	7,952	307,9	9,55	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	6	8,255	321,1	5,42	Derivado de ácido ferúlico
Fracción fenólica ligada (b)					
Areq-008	1'	8,012 - 8,027	309,1	5,36 - 12,85	Ácido <i>p</i> -cumárico
Areq-084	2'	8,329 - 8,345	322,3	66,29 - 71,90	Ácido ferúlico
Areq-126	3'	8,627 - 8,642	317,5	11,08 - 13,82	Derivado de ácido ferúlico
Tac-050					

En el caso de los perfiles cromatográficos de la fracción ligada fueron similares en todas las muestras procedentes de las razas evaluadas (Arequipeño, Kculli, Cabanita y Coruca). Entre los compuestos fenólicos identificados en la fracción ligada se destacaron los ácidos fenólicos del tipo hidroxicinámico como el ácido *p*-cumárico y ácido ferúlico, aunque también se detectó un pico pequeño (a un tiempo de retención promedio de 8,635 min) el cual se identificó como un derivado de ácido ferúlico por la similitud de su espectro de absorción ( $\lambda_{\text{máx}}$  317,5 nm) con la del estándar puro ( $\lambda_{\text{máx}}$  322,3 nm).

En el Cuadro 11 se muestran los contenidos de compuestos fenólicos detectados por UPLC-PDA en las muestras procedentes del banco de semillas. Se puede observar que los compuestos fenólicos mayoritarios en la fracción libre fueron los derivados de ácido *p*-cumárico, mientras que el ácido ferúlico fue el ácido fenólico más abundante encontrado en la fracción ligada.

Los ácidos fenólicos detectados (de mayor a menor concentración) en la fracción libre fueron los derivados de ácido *p*-cumárico (3,37 a 5,24 mg/100 g bs), derivados de ácido cafeico (0,70 a 1,78 mg/100 g bs) y derivados de ácido ferúlico (0,21 a 1,89 mg/100 g bs). Solo en las muestras Areq-08 y Areq-01 (raza Arequipeño) se encontró ácido *p*-cumárico (0,55 y 0,56 mg/100 g bs, respectivamente), mientras que el ácido ferúlico sólo fue detectado en la muestra Areq-01 (0,48 mg/100 g bs), también de la raza Arequipeño. Asimismo, se encontraron algunos flavonoides como derivados de quercetina posiblemente rutina (según las características de su espectro de absorción  $\lambda_{\text{máx}}$ : 254,4 nm; 369,7 nm), aunque sólo en la muestra Areq-035 (0,27 mg/100 g bs) perteneciente a la raza Kculli. En el caso de la fracción ligada, el ácido ferúlico fue el ácido fenólico mayoritario (103,58 a 156,30 mg/100 g bs), seguido por el ácido *p*-cumárico (19,01 a 33,49 mg/100 g bs) y el compuesto derivado de ácido ferúlico (15,97 a 20,17 mg/100 g bs).

Según el análisis estadístico respecto a los contenidos de los ácidos fenólicos detectados en la fracción libre (Anexo 10), el tipo de raza tuvo un efecto significativo sobre el contenido de derivados de ácido *p*-cumárico y derivados de ácido ferúlico ( $p < 0,05$ ), siendo la raza Arequipeño la que presentó los mayores valores de derivados de ácido *p*-cumárico, mientras que la raza Coruca presentó los mayores valores de derivados de ácido ferúlico.



**Cuadro 11: Contenido de compuestos fenólicos detectados por UPLC-PDA (mg/100 g bs) de las muestras de maíz provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz\***

COMPUESTO	FORMA	RAZAS					
		AREQUIPEÑO					KCULLI
		Areq-08	Areq-21	Areq-01	Areq-220	Areq-07	Areq-51
Ácidos Fenólicos							
Ácido <i>p</i> -cumárico	Libre	0,55 ± 0,08	ND	0,56 ± 0,01	ND	ND	ND
	Ligada	21,36 ± 0,18	19,83 ± 0,46	19,01 ± 0,97	19,45 ± 0,97	19,88 ± 0,92	25,15 ± 1,68
	Total	21,91 ± 0,21	19,83 ± 0,46	19,58 ± 0,97	19,45 ± 0,97	19,88 ± 0,92	25,15 ± 1,68
Derivados de ácido <i>p</i> -cumárico	Libre	3,62 ± 0,52	4,86 ± 0,27	5,24 ± 0,30	3,86 ± 0,30	4,50 ± 0,21	3,53 ± 0,46
	Ligada	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	3,62 ± 0,52	4,86 ± 0,27	5,24 ± 0,30	3,86 ± 0,30	4,50 ± 0,21	3,53 ± 0,46
Ácido ferúlico	Libre	ND	ND	0,48 ± 0,05	ND	ND	ND
	Ligada	143,16 ± 2,68	119,89 ± 7,71	103,58 ± 13,20	124,88 ± 13,82	124,68 ± 21,67	132,02 ± 11,69
	Total	143,16 ± 2,68	119,89 ± 7,71	104,06 ± 13,24	124,88 ± 13,82	124,68 ± 21,67	132,02 ± 11,69
Derivados de ácido ferúlico	Libre	1,66 ± 0,11	0,23 ± 0,02	0,60 ± 0,09	0,51 ± 0,06	0,32 ± 0,03	0,88 ± 0,23
	Ligada	19,66 ± 5,01	18,60 ± 3,81	18,19 ± 6,70	19,21 ± 3,13	19,26 ± 6,95	15,97 ± 2,64
	Total	21,32 ± 5,12	18,83 ± 3,80	18,79 ± 6,72	19,72 ± 3,19	19,58 ± 6,97	16,85 ± 2,45
Derivados de ácido cafeico	Libre	0,85 ± 0,02	0,84 ± 0,06	ND	0,97 ± 0,04	ND	ND
	Ligada	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	0,85 ± 0,02	0,84 ± 0,06	ND	0,97 ± 0,04	ND	ND
Total de ácidos fenólicos	Libre	6,69 ± 0,69	5,94 ± 0,24	6,89 ± 0,41	5,34 ± 0,28	4,82 ± 0,19	4,42 ± 0,69
	Ligada	184,18 ± 7,51	158,32 ± 8,01	140,78 ± 9,38	163,54 ± 15,39	163,81 ± 29,14	173,15 ± 10,76
	Total	190,86 ± 8,04	164,25 ± 8,24	147,67 ± 9,56	168,89 ± 15,30	168,63 ± 29,24	177,57 ± 11,40
Flavonoides							
Derivados de quercetina	Libre	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Ligada	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Continuación

COMPUESTO	FORMA	RAZAS					
		KCUILLI			CABANITA		CORUCA
		Areq-35	Areq-84	Areq-136	Areq-72	Areq-126	Tac-50
Ácidos Fenólicos							
Ácido <i>p</i> -cumárico	Libre	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Ligada	29,51 ± 1,40	33,49 ± 1,44	23,39 ± 0,26	20,16 ± 1,38	22,49 ± 0,76	22,08 ± 1,04
	Total	29,51 ± 1,40	33,49 ± 1,44	23,39 ± 0,26	20,16 ± 1,38	22,49 ± 0,76	22,08 ± 1,04
Derivados de ácido <i>p</i> -cumárico	Libre	3,84 ± 0,15	3,86 ± 0,80	3,37 ± 0,62	3,71 ± 0,27	4,93 ± 0,22	3,51 ± 0,16
	Ligada	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	3,84 ± 0,15	3,86 ± 0,80	3,37 ± 0,62	3,71 ± 0,27	4,93 ± 0,22	3,51 ± 0,16
Ácido ferúlico	Libre	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Ligada	151,41 ± 9,94	156,30 ± 14,41	153,78 ± 4,18	106,93 ± 20,30	128,98 ± 21,32	110,72 ± 12,81
	Total	151,41 ± 9,94	156,30 ± 14,41	153,78 ± 4,18	106,93 ± 20,30	128,98 ± 21,32	110,72 ± 12,81
Derivados de ácido ferúlico	Libre	ND	1,44 ± 0,35	0,81 ± 0,28	0,21 ± 0,01	0,55 ± 0,09	1,89 ± 0,20
	Ligada	16,71 ± 3,53	18,78 ± 7,16	17,33 ± 3,47	18,92 ± 3,99	20,17 ± 2,10	17,02 ± 3,29
	Total	16,71 ± 3,53	20,21 ± 7,12	18,14 ± 3,37	19,13 ± 3,99	20,72 ± 2,01	18,91 ± 3,13
Derivados de ácido cafeico	Libre	1,61 ± 0,15	1,78 ± 0,20	ND	0,89 ± 0,12	0,70 ± 0,04	0,75 ± 0,08
	Ligada	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	1,61 ± 0,15	1,78 ± 0,20	ND	0,89 ± 0,12	0,70 ± 0,04	0,75 ± 0,08
Total de ácidos fenólicos	Libre	5,44 ± 0,30	7,08 ± 1,34	4,17 ± 0,89	4,81 ± 0,38	6,19 ± 0,31	6,15 ± 0,44
	Ligada	197,63 ± 13,99	208,57 ± 17,86	194,50 ± 3,06	146,02 ± 20,86	171,63 ± 20,54	149,82 ± 10,94
	Total	203,08 ± 14,14	215,65 ± 18,91	198,68 ± 2,28	150,82 ± 21,24	177,82 ± 20,48	155,97 ± 11,38
Flavonoides							
Derivados de quercetina	Libre	0,27 ± 0,03	ND	ND	ND	ND	ND
	Ligada	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	0,27 ± 0,03	ND	ND	ND	ND	ND

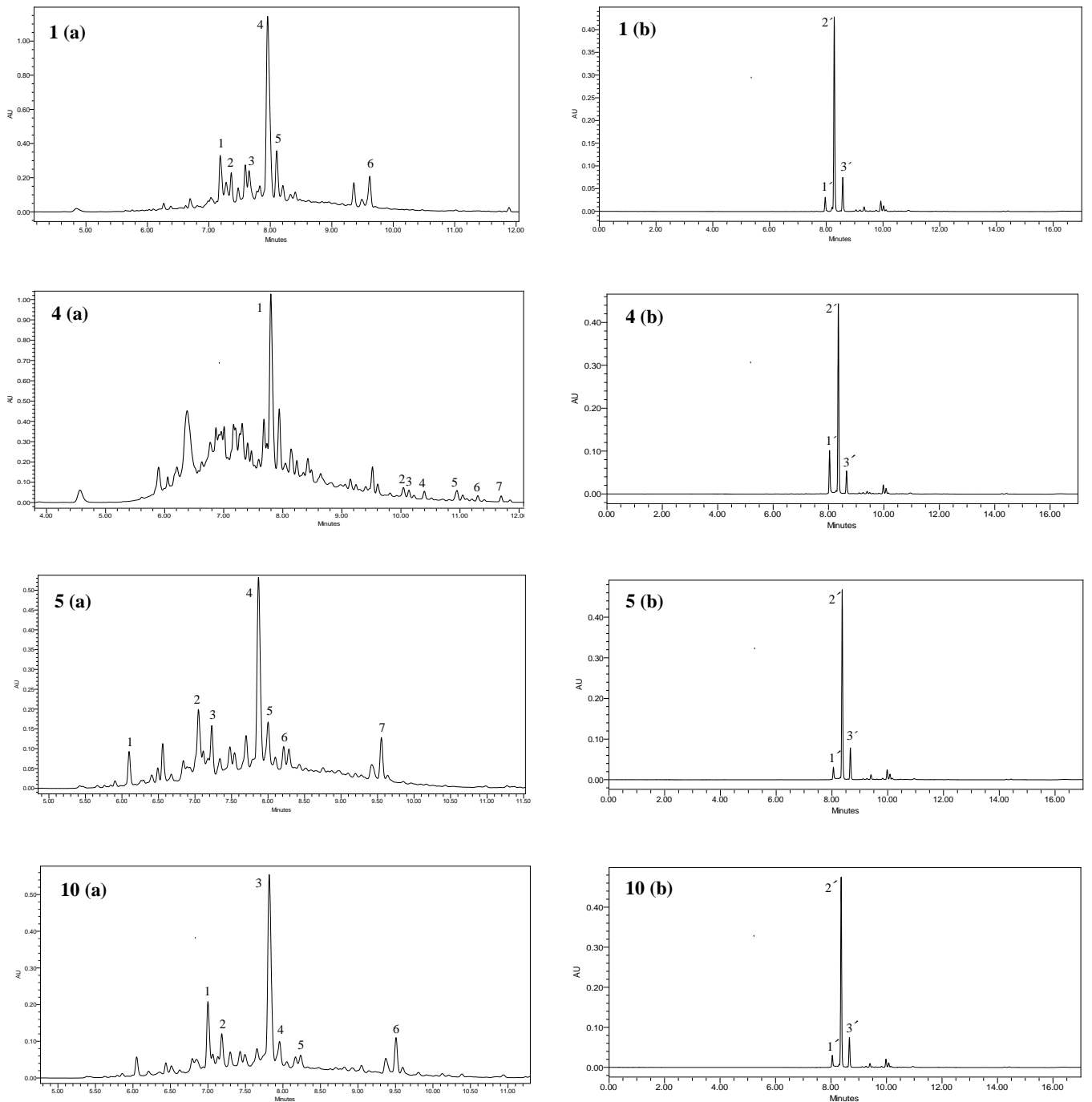
\*Los resultados son expresados como el promedio ± DS; n = 3. ND: No detectado

En cuanto al tipo de accesión, esta variable influyó significativamente en el contenido de derivados de ácido *p*-cumárico, derivados de ácido ferúlico y derivados de ácido cafeico ( $p < 0,05$ ). La accesión Areq-01 presentó los mayores valores de derivados de ácido *p*-cumárico (5,24 mg/100 g bs) además que fue la única accesión donde se detectó ácido ferúlico como fue mencionado anteriormente. La accesión Tac-050 presentó los contenidos más altos de derivados de ácido ferúlico (1,89 mg/100 g bs) y la accesión Areq-084 presentó los mayores valores de derivados de ácido cafeico (1,78 mg/100 g bs) entre todas las accesiones evaluadas.

En el caso de la fracción ligada, el tipo de raza y la accesión influyeron significativamente sobre el contenido de ácido *p*-cumárico y ácido ferúlico ( $p < 0,05$ ), donde la accesión Areq-084 de la raza Kculli presentó los mayores valores de ambos ácidos fenólicos (33,49 y 156,30 mg/100 g bs, respectivamente). Asimismo, esta misma accesión fue la que presentó los mayores valores de ácidos fenólicos totales ( $p < 0,05$ ) en la fracción libre y ligada (7,1 y 208,6 mg/100 g bs, respectivamente). Por otro lado, no se observaron diferencias significativas en el contenido de derivados de ácido ferúlico ( $p > 0,05$ ) por efecto de la raza y accesión (Anexo 10).

Para el caso de las muestras recolectadas en la región Arequipa, en la Figura 10 se muestran los cromatogramas típicos obtenidos por UPLC-PDA en las fracciones libres y ligadas de algunas muestras de la raza Arequipeño, Kculli, Cabanita y Granada de este grupo, y en el Cuadro 12 se muestra información detallada respecto a los tiempos de retención de los picos detectados, así como la longitud de onda de máxima absorción y el área relativa de cada pico detectado en las dos fracciones evaluadas.

Al igual que en el caso de las muestras provistas por el banco de semillas, los perfiles cromatográficos de la fracción libre fueron relativamente similares entre las muestras procedentes de razas con granos de colores más claros (Arequipeño y Cabanita) mientras que los cromatogramas de la fracción ligada fueron muy parecidos en general. En el caso de la fracción libre, la única accesión morada como la muestra “4” (raza Kculli) y las accesiones rojizas como la muestra “10” (raza Granada) presentaron cromatogramas con varios picos especialmente entre los tiempos de retención de 6,75 a 7,5 minutos. De acuerdo a sus espectros de absorción observados, corresponderían a antocianinas; sin embargo, estos compuestos no fueron cuantificados por UPLC-PDA en el presente estudio.



**Figura 10: Perfil cromatográfico a 320 nm de compuestos fenólicos presentes en cuatro muestras: 1 (Arequipeño), 4 (Kulli), 5 (Cabanita) y 10 (Granada) de maíz colectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa: (a) fracción fenólica libre y (b) fracción fenólica ligada**

**Cuadro 12: Tiempo de retención, longitud de onda de máxima absorción y áreas relativas de los picos detectados (Figura 10) en cuatro muestras de maíz colectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa**

MUESTRA	N° PEAK	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ÁREA RELATIVA A 320 nm (%)	COMPUESTO IDENTIFICADO
Fracción fenólica libre (a)					
1 (Arequipeño)	1	7,186	313,9	5,59	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	2	7,364	324,7	3,50	Derivado de ácido cafeico
	3	7,655	294,8	5,03	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	4	7,956	296	25,11	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	5	8,104	296	5,90	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	6	9,618	315,1	3,55	Derivado de ácido ferúlico
4 (Kculli)	1	7,797	290	9,31	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	2	10,042	254,4; 369,7	1,31	Derivado de quercetina
	3	10,135	327,1	0,44	Derivado de ácido cafeico
	4	10,396	327,1	0,48	Derivado de ácido cafeico
	5	10,947	328,2	0,46	Derivado de ácido cafeico
	6	11,301	327,1	0,18	Derivado de ácido cafeico
	7	11,697	327,1	0,16	Derivado de ácido cafeico
5 (Cabanita)	1	6,098	311,5	2,01	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	2	7,047	313,9	6,48	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	3	7,230	325,9	3,77	Derivado de ácido cafeico
	4	7,870	293,6	16,93	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	5	8,002	294,8	5,83	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	6	8,215	319,9	3,15	Ácido ferúlico
	7	9,553	316,3	3	Derivado de ácido ferúlico
10 (Granada)	1	7	313,9	6,42	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	2	7,185	327,1	4,30	Derivado de ácido cafeico
	3	7,817	293,6	23,45	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	4	7,954	310,3	4,72	Derivado de ácido <i>p</i> -cumárico
	5	8,237	318,7	2,71	Derivado de ácido ferúlico
	6	9,507	316,3	3,39	Derivado de ácido ferúlico
Fracción fenólica ligada (b)					
1	1'	7,963 - 8,052	309,1	4,61 - 15,67	Ácido <i>p</i> -cumárico
4	2'	8,283 - 8,367	322,3	64,27 - 72,82	Ácido ferúlico
5					
10	3'	8,582 - 8,663	317,5	8,18 - 12,60	Derivado de ácido ferúlico

Entre los compuestos fenólicos identificados en la fracción libre se destacaron varios derivados de ácidos fenólicos del tipo hidroxicinámico como los derivados de ácido *p*-cumárico, derivados de ácido ferúlico y derivados de ácido cafeico, aunque también se detectó un pico pequeño de ácido ferúlico pero sólo en la muestra “5” de la raza Cabanita. También se detectaron flavonoides como derivados de quercetina sólo en la muestra “4” de la raza Kculli, esto mismo fue observado en una muestra de color de grano morado del grupo de muestras provistas por el banco de semillas.

En el caso de los perfiles cromatográficos de la fracción ligada, estos fueron similares en todas las muestras de cada raza (Arequipeño, Kculli, Cabanita y Granada), independiente del color del pericarpio. Entre los compuestos fenólicos identificados en la fracción ligada se destacaron los ácidos fenólicos del tipo hidroxicinámico como el ácido *p*-cumárico y ácido ferúlico, adicionalmente, se detectó en todos los casos un pico (a un tiempo de retención promedio de 8,623 min) luego del ácido ferúlico y que fue identificado como un derivado de ácido ferúlico por la similitud de su espectro de absorción ( $\lambda_{\text{máx}}$  317,5 nm) con la del estándar puro ( $\lambda_{\text{máx}}$  322,3 nm). Este compuesto, también detectado en la fracción ligada de las muestras procedentes del banco de semillas, podría tratarse de un tipo de ácido diferúlico.

Waldron *et al.* (1996) y Andreasen *et al.* (2000) han reportado la presencia de varios ácidos diferúlicos en las fracciones ligadas de muestras como la paja de trigo y el salvado de centeno, respectivamente. Entre estos compuestos, ambos autores detectaron el 8-5' ácido diferúlico, cuyo espectro de absorción ( $\lambda_{\text{máx}}$  324 nm, en metanol/agua) es similar en la forma del espectro al compuesto detectado en el presente estudio ( $\lambda_{\text{máx}}$  317,5 nm; extracto acuoso), aunque la identificación exacta de este compuesto debería confirmarse en estudios posteriores. Dobberstein y Bunzel (2010) y Guo y Beta (2013) también mencionaron la presencia de ácidos diferúlicos en la fracción ligada de muestras como granos de trigo, maíz, cebada, arroz, avena y centeno, cuyo origen puede deberse a que las condiciones de hidrólisis alcalina causarían la ruptura de los enlaces éster por los que el ácido ferúlico realiza los entrecruzamientos de arabinosilanos-lignina-proteínas en la matriz estructural de la pared celular de los cereales.

En el Cuadro 13 se muestran los contenidos de compuestos fenólicos detectados por UPLC-PDA para las muestras recolectadas en la región Arequipa. Similar a lo observado en el grupo de las muestras provistas por el banco de semillas, los compuestos fenólicos mayoritarios en la fracción libre fueron los derivados de ácido *p*-cumárico, mientras que el ácido ferúlico fue el ácido fenólico más abundante encontrado en la fracción ligada. Los ácidos fenólicos detectados (de mayor a menor concentración) en la fracción libre fueron los derivados de ácido *p*-cumárico (2,55 a 6,96 mg/100 g bs), derivados de ácido cafeico (0,80 a 2,18 mg/100 g bs) y derivados de ácido ferúlico (0,28 a 1,53 mg/100 g bs). Asimismo, se detectó ácido ferúlico pero sólo en la muestra “5” (0,40 mg/100 g bs) perteneciente a la raza Cabanita. Como en el caso anterior, también se detectaron derivados de quercetina posiblemente rutina o un glucósido de quercetina similar ( $\lambda_{\text{máx}}$  del compuesto detectado en este trabajo: 254,4 nm; 369,7 nm y  $\lambda_{\text{máx}}$  del estándar de rutina: 258 nm; 354 nm), pero sólo en la muestra “4” (0,58 mg/100 g bs) perteneciente a la raza Kculli. En el caso de la fracción ligada, el contenido de ácido ferúlico varió entre 72,33 a 153,69 mg/100 g bs, seguido por el ácido *p*-cumárico (19,52 a 35,51 mg/100 g bs) y el derivado de ácido ferúlico (11,71 a 23,07 mg/100 g bs).

Respecto al análisis estadístico de los ácidos fenólicos detectados en la fracción libre (Anexo 11), la raza influyó significativamente en el contenido de los derivados de ácido ferúlico y derivados de ácido cafeico ( $p < 0,05$ ), donde las razas Granada y Kculli presentaron los mayores valores, respectivamente. En cuanto al efecto del tipo de muestra, se encontraron diferencias significativas en el contenido de derivados de ácido *p*-cumárico, derivados de ácido ferúlico y derivados de ácido cafeico ( $p < 0,05$ ). Las muestras “2” (raza Arequipeño) (6,96 mg/100 g bs), “9” (raza Granada) (1,53 mg/100 g bs) y “4” (raza Kculli) (2,18 mg/100 g bs) presentaron los mayores valores de derivados de ácido *p*-cumárico, derivados de ácido ferúlico y derivados de ácido cafeico, respectivamente. Estas mismas muestras también presentaron los mayores valores de ácidos fenólicos totales ( $p < 0,05$ ) en la fracción libre.

En el caso de la fracción ligada (Anexo 11), el tipo de raza reveló diferencias significativas sólo en el contenido de ácido *p*-cumárico ( $p < 0,05$ ), donde la raza Kculli presentó los mayores valores. En cuanto al tipo de muestra, existieron diferencias significativas en el contenido de ácido *p*-cumárico, ácido ferúlico, y derivados de ácido ferúlico, siendo que la

**Cuadro 13: Contenido de compuestos fenólicos detectados por UPLC-PDA (mg/100 g bs) de las muestras de maíz recolectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa\***

COMPUESTO	FORMA	RAZAS				
		AREQUIPEÑO			KCULLI	CABANITA
		1	2	3	4	5
Ácidos Fenólicos						
Ácido <i>p</i> -cumárico	Libre	ND	ND	ND	ND	ND
	Ligada	21,50 ± 2,40	22,33 ± 2,32	20,18 ± 0,56	35,51 ± 3,10	20,70 ± 1,38
	Total	21,50 ± 2,40	22,33 ± 2,32	20,18 ± 0,56	35,51 ± 3,10	20,70 ± 1,38
Derivados de ácido <i>p</i> -cumárico	Libre	5,08 ± 0,32	6,96 ± 0,76	4,82 ± 0,54	5,97 ± 0,32	2,55 ± 0,44
	Ligada	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	5,08 ± 0,32	6,96 ± 0,76	4,82 ± 0,54	5,97 ± 0,32	2,55 ± 0,44
Ácido ferúlico	Libre	ND	ND	ND	ND	0,40 ± 0,01
	Ligada	136,30 ± 22,60	142,51 ± 30,14	72,33 ± 7,83	140,92 ± 20,57	138,04 ± 3,82
	Total	136,30 ± 22,60	142,51 ± 30,14	72,33 ± 7,83	140,92 ± 20,57	138,44 ± 3,83
Derivados de ácido ferúlico	Libre	0,70 ± 0,12	1,00 ± 0,33	0,28 ± 0,03	ND	0,44 ± 0,12
	Ligada	18,64 ± 4,83	23,07 ± 0,46	11,71 ± 1,76	14,66 ± 3,20	21,26 ± 2,73
	Total	19,34 ± 4,81	24,07 ± 0,23	11,99 ± 1,79	14,66 ± 3,20	21,70 ± 2,65
Derivados de ácido cafeico	Libre	0,84 ± 0,04	0,89 ± 0,20	ND	2,18 ± 0,21	0,81 ± 0,17
	Ligada	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	0,84 ± 0,04	0,89 ± 0,20	ND	2,18 ± 0,21	0,81 ± 0,17
Total de ácidos fenólicos	Libre	6,62 ± 0,35	8,86 ± 1,22	5,10 ± 0,56	8,15 ± 0,53	4,20 ± 0,64
	Ligada	176,43 ± 23,19	187,91 ± 32,53	104,22 ± 7,20	191,08 ± 21,48	180,01 ± 3,95
	Total	183,06 ± 23,17	196,77 ± 32,78	109,32 ± 6,65	199,23 ± 21,09	184,20 ± 3,50
Flavonoides						
Derivados de quercetina	Libre	ND	ND	ND	0,58 ± 0,19	ND
	Ligada	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	ND	ND	ND	0,58 ± 0,19	ND



Continuación

COMPUESTO	FORMA	RAZAS				
		CABANITA			GRANADA	
		6	7	8	9	10
Ácidos Fenólicos						
Ácido <i>p</i> -cumárico	Libre	ND	ND	ND	ND	ND
	Ligada	19,55 ± 0,42	20,76 ± 1,02	21,32 ± 1,04	19,52 ± 0,55	20,75 ± 0,56
	Total	19,55 ± 0,42	20,76 ± 1,02	21,32 ± 1,04	19,52 ± 0,55	20,75 ± 0,56
Derivados de ácido <i>p</i> -cumárico	Libre	4,35 ± 0,62	5,30 ± 0,41	5,49 ± 0,61	5,60 ± 0,58	4,52 ± 0,37
	Ligada	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	4,35 ± 0,62	5,30 ± 0,41	5,49 ± 0,61	5,60 ± 0,58	4,52 ± 0,37
Ácido ferúlico	Libre	ND	ND	ND	ND	ND
	Ligada	119,27 ± 11,09	119,60 ± 12,08	138,73 ± 17,26	135,71 ± 8,13	153,69 ± 11,81
	Total	119,27 ± 11,09	119,60 ± 12,08	138,73 ± 17,26	135,71 ± 8,13	153,69 ± 11,81
Derivados de ácido ferúlico	Libre	0,41 ± 0,10	0,91 ± 0,20	0,74 ± 0,25	1,53 ± 0,38	1,06 ± 0,05
	Ligada	19,52 ± 1,95	20,05 ± 3,01	17,06 ± 2,08	21,10 ± 1,77	21,27 ± 3,20
	Total	19,92 ± 1,87	20,97 ± 2,86	17,80 ± 1,89	22,63 ± 1,40	22,33 ± 3,17
Derivados de ácido cafeico	Libre	0,80 ± 0,06	1,08 ± 0,10	1,32 ± 0,18	1,30 ± 0,12	1,22 ± 0,11
	Ligada	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	0,80 ± 0,06	1,08 ± 0,10	1,32 ± 0,18	1,30 ± 0,12	1,22 ± 0,11
Total de ácidos fenólicos	Libre	5,55 ± 0,74	7,30 ± 0,67	7,56 ± 1,00	8,43 ± 1,05	6,79 ± 0,52
	Ligada	158,34 ± 13,39	160,41 ± 12,42	177,10 ± 17,32	176,33 ± 7,31	195,71 ± 10,22
	Total	163,89 ± 12,66	167,71 ± 12,61	184,66 ± 18,10	184,76 ± 8,23	202,50 ± 10,36
Flavonoides						
Derivados de quercetina	Libre	ND	ND	ND	ND	ND
	Ligada	ND	ND	ND	ND	ND
	Total	ND	ND	ND	ND	ND

\*Los resultados son expresados como el promedio ± DS; n = 3. ND: No detectado

muestra “4” (raza Kculli) (35,51 mg/100 g bs), “10” (raza Granada) (153,69 mg/100 g bs) y “2” (raza Arequipeño) (23,07 mg/100 g bs) presentaron los mayores valores, respectivamente. La muestra “10” de color rojizo de la raza Granada presentó los mayores valores de ácidos fenólicos ( $p < 0,05$ ) en la fracción ligada (195,71 mg/100 g bs) y también se destacó por presentar el mayor valor de ácidos fenólicos totales (libre + ligada) ( $p < 0,05$ ) (202,50 mg/100 g bs) seguida por la muestra “4” de la raza Kculli (199,23 mg/100 g bs).

Adicionalmente, se compararon los resultados entre las muestras de una misma raza pero procedentes tanto del banco de semillas como recolectadas en la región Arequipa (Anexo 12). Se encontraron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) al comparar los contenidos de ácido *p*-cumárico (fracción ligada) y los derivados de ácido *p*-cumárico (fracción libre) en las muestras de la raza Arequipeño, siendo que las muestras recolectadas en la región Arequipa presentaron los mayores valores. Sin embargo, no hubo diferencias significativas ( $p > 0,05$ ) al comparar los contenidos de ácido ferúlico (fracción ligada), derivados de ácido ferúlico (de la fracción libre, ligada y totales), derivados de ácido cafeico (fracción libre) y ácidos fenólicos totales (de la fracción libre, ligada y totales) entre las muestras de las razas Arequipeño y Cabanita procedentes tanto del banco de semillas como recolectadas en la región Arequipa. Por lo anterior, al parecer el hecho de que las muestras hayan sido provistas por el banco de semillas o fueran recolectadas *in situ* de la región Arequipa no tuvo un efecto importante en los contenidos de los principales compuestos fenólicos detectados al menos para las razas Arequipeño y Cabanita; sin embargo, en general el tipo de raza y de accesión/muestra sí tuvieron un efecto significativo en las variables evaluadas como fue representado anteriormente.

Existen muy pocos reportes relacionados con la caracterización de compuestos fenólicos de maíz de origen peruano, la mayoría de estudios se refieren a muestras de México y de otros países como Bolivia, Chile, Italia, India y Turquía. En ese sentido, Del Pozo *et al.* (2006) detectaron ácidos fenólicos del tipo hidroxicinámicos (ácido ferúlico, derivados de ácido ferúlico y derivados de ácido *p*-cumárico) e hidroxibenzoicos (ácido gálico y ácido protocatéquico), como también flavanoles (catequina) en su forma libre en granos de maíces de colores blancos y azules procedentes de México. Cuevas *et al.* (2011) también encontraron ácidos fenólicos como el ácido *p*-cumárico y ácido ferúlico en la fracción libre y ligada en granos de maíces de colores morados procedentes de Bolivia. Igualmente, Zilic

*et al.* (2012) detectaron ácidos fenólicos como el ácido ferúlico, ácido *p*-cumárico y ácido *o*-cumárico en la fracción libre, mientras que en la fracción ligada detectaron ácido ferúlico y ácido *p*-cumárico en granos de maíz de color blanco, amarillo, naranja, rojo, azul y multicolor procedentes de México, Estados Unidos, Francia, Serbia y Holanda. González *et al.* (2013) detectaron ácidos fenólicos como el ácido vanílico, vanillina, ácido protocatéuico, ácido *p*-cumárico y ácido ferúlico en la fracción libre, mientras que en la fracción ligada encontraron ácido *p*-cumárico y ácido ferúlico en granos de maíces de diferentes pigmentaciones provenientes de Chile. Das y Singh (2015) detectaron ácidos fenólicos como el ácido vanílico, ácido cafeico, ácido *p*-cumárico y ácido ferúlico en la fracción libre, mientras que en la fracción ligada detectaron los mismos ácidos fenólicos además del ácido sirínico y ácido protocatéuico en granos de maíz dentado y duro provenientes de la India. En el presente estudio se detectaron principalmente ácidos fenólicos y sus derivados del tipo hidroxicinámico en las fracciones libre y ligada. Asimismo se observó la tendencia de que las muestras de maíz con altos contenidos de antocianinas (raza Kculli) se caracterizaron por ser las únicas en las que se detectaron derivados de quercetina (aunque en menores concentraciones) y en general presentaron mayores contenidos de derivados de ácido cafeico en la fracción libre.

En cuanto a estudios realizados con maíz procedente del Perú, los tres trabajos encontrados al respecto se concentran sobre todo en la fracción fenólica libre del maíz morado y generalmente no especifican el origen de las muestras evaluadas dentro del Perú y la variedad utilizada. En el estudio de Pedreschi y Cisneros (2007), se analizaron extractos alcohólicos de maíz morado y se detectaron antocianinas, así como ácidos fenólicos del tipo *p*-cumárico, ferúlico, vanílico, protocatéuico y derivados de quercetina. Aoki *et al.* (2002) estudiaron al grano de maíz morado peruano respecto al perfil de antocianinas, mientras que Ramos-Escudero *et al.* (2012) analizaron el maíz morado proveniente de Cajamarca y detectaron flavonoides (como quercetina, kaempferol, rutina y naringenina) y ácidos fenólicos del tipo hidroxicinámico (como el ácido clorogénico, cafeico y ferúlico). Conociendo la gran biodiversidad del maíz en el Perú, su aprovechamiento a futuro como fuente potencial de compuestos bioactivos como los compuestos fenólicos con potenciales propiedades relevantes a la salud, dependerá significativamente de su apropiada identificación y su caracterización según su distribución geográfica dentro del país.

A nivel cuantitativo, el contenido de ácido ferúlico (0,40 a 0,48 mg/100 g bs) en la fracción libre obtenido en el presente estudio es comparable con lo reportado por Zilíc *et al.* (2012) (0,35 a 0,88 mg/100 g bs) en granos de maíz de color blanco, amarillo, anaranjado, rojo y azul provenientes de distintos países (México, Estados Unidos, Francia, Serbia y Holanda), mientras que Lopez-Martinez *et al.* (2009) (1,57 a 2,42 mg/100 g bs) y Ramos-Escudero *et al.* (2012) (3,81 mg/100 g bs) encontraron rangos mayores de ácido ferúlico en granos de maíces mexicanos de diferentes pigmentaciones (amarillo, anaranjado, rojo, azul, morado y negro) y en granos de maíz morado peruano, respectivamente. Asimismo, Cuevas *et al.* (2011) (98 a 175,3 mg/100 g bs) y Das y Singh (2015) (36,99 a 39 mg/100 g bs) reportaron valores mayores de ácido ferúlico en granos de maíces morados procedentes de Bolivia y en granos de maíz dentado y duro de la India, respectivamente. Respecto, a los contenidos de ácido *p*-cumárico (0,55 a 0,56 mg/100 g bs) y derivados de ácido *p*-cumárico (2,55 a 6,96 mg/100 g bs) en la fracción libre obtenidos en el presente estudio son comparables con lo reportado por Del Pozo *et al.* (2006) (0,13 a 0,66 y 0,053 a 5,73 mg/100 g bs, respectivamente) en granos de maíz mexicano de color blanco y azul. Asimismo, Zilíc *et al.* (2012) encontraron rangos comparables de ácido *p*-cumárico (0,13 a 0,99 mg/100 g bs), mientras que Cuevas *et al.* (2011) (17,4 a 34,1 mg/100 g bs) y Das y Singh (2015) (2,9 a 3,86 mg/100 g bs) reportaron valores mayores de ácido *p*-cumárico.

En cuanto al contenido de ácido ferúlico en la fracción ligada, el resultado obtenido en el presente estudio (72,33 a 156,30 mg/100 g bs) es comparable con lo reportado por Lopez-Martinez *et al.* (2009) (138 a 161 mg/100 g bs) y Cuevas *et al.* (2011) (19 a 159,4 mg/100 g bs) en granos de maíces mexicanos de diferentes pigmentaciones y en granos de maíces morados provenientes de Bolivia, respectivamente; mientras que Zilíc *et al.* (2012) (118,89 a 407,41 mg/100 g bs) y González *et al.* (2013) (126,1 a 268,5 mg/100 g bs) encontraron rangos mayores de ácido ferúlico en granos de maíces de diferentes pigmentaciones. Asimismo, Das y Singh (2015) reportaron valores mayores de ácido ferúlico (308,55 a 415,32 mg/100 g bs) en granos de maíz provenientes de la India. En relación al contenido de ácido *p*-cumárico en la fracción ligada, el resultado obtenido en el presente estudio (19,01 a 35,51 mg/100 g bs) es comparable con los reportados por Zilíc *et al.* (2012) (15,34 a 43,92 mg/100 g bs), González *et al.* (2013) (10,64 a 36,37 mg/100 g bs) y Das y Singh (2015) (19,15 a 38,37 mg/100 g bs), aunque Cuevas *et al.* (2011) reportaron rangos superiores de ácido *p*-cumárico (251,8 a 573,4 mg/100 g bs) en granos de maíces morados procedentes de Bolivia.

El contenido de ácido ferúlico total (libre + ligada) osciló entre 72,33 a 156,30 mg/100 g bs en el presente trabajo, este rango es similar con el reportado por De la Parra *et al.* (2007) (101,5 a 129,04 mg/100 g bs) y Lopez-Martinez *et al.* (2009) (140 a 164 mg/ 100 g bs) cuando evaluaron maíces mexicanos, pero inferior comparado con lo reportado por Zilic *et al.* (2012) (119,44 a 408,17 mg/100 g bs), González *et al.* (2013) (127 a 269,5 mg/100 g bs) y Cuevas *et al.* (2011) (132,9 a 298,4 mg/100 g bs). Los contenidos de ácidos fenólicos totales (libre + ligada) determinados en el presente estudio (109,32 a 215,65 mg/100 g bs), son comparables con los reportados por Del Pozo *et al.* (2006) (45,1 a 489,9 mg/100 g bs) en granos de maíz de color blanco y azul, y González *et al.* (2013) (147,08 a 309,02 mg/100 g bs) en granos de maíces de diferentes pigmentaciones provenientes de Chile. Otros autores como Cuevas *et al.* (2011) (499,6 a 759,7 mg/100 g bs) y Das y Singh (2015) (752,86 a 867,29 mg/100 g bs) encontraron valores superiores de ácidos fenólicos totales cuando analizaron granos de maíces morados provenientes de Bolivia y granos de maíz dentado y duro provenientes de la India, respectivamente.

Las diferencias encontradas en el contenido de ácidos fenólicos totales (libre + ligada) en el presente trabajo respecto a los resultados reportados por otros autores podrían estar relacionadas con las diferencias en raza, variedad, origen geográfico, condiciones agroclimáticas de cultivo y los tratamientos post cosecha aplicados. En ese sentido, serían necesarios más estudios para explorar mejor el efecto de cada una de estas variables. Sin embargo, esta es la primera vez que las accesiones de maíz nativas de la región Arequipa se han caracterizado con respecto a sus perfiles de compuestos fenólicos presentes en la fracción libre y ligada.

Los ácidos fenólicos de la fracción ligada contribuyeron significativamente (~ 96 por ciento) al contenido total de ácidos fenólicos (libre + ligada) y se obtuvo una correlación positiva significativa ( $p < 0,05$ ) entre el contenido de ácido ferúlico de la fracción ligada y el contenido de ácidos fenólicos totales ( $r = 0,9782$  y  $r = 0,9884$ , para el caso de las muestras provistas por el banco de semillas y las recolectadas de la región, respectivamente) (Anexo 8), indicando que los ácidos fenólicos totales de las muestras de maíz analizados estarían constituidos principalmente por ácido ferúlico. González *et al.* (2013) también determinaron que los ácidos fenólicos ligados contribuyeron en un 98,5 por ciento respecto al contenido de ácidos fenólicos totales. Alrededor del 94 – 98 por ciento de los compuestos fenólicos presentes en los cereales están vinculados a los polisacáridos

de la pared celular, principalmente dentro de las paredes celulares de la capa aleurona (Adom y Liu, 2002 y Lozovaya *et al.*, 2000).

El análisis de correlación de Pearson (Anexo 8) evidenció una correlación negativa significativa ( $p < 0,05$ ) entre el contenido de ácido *p*-cumárico de la fracción ligada con el parámetro de color  $L^*$  (luminosidad) ( $r = -0,7554$  y  $r = -0,7161$ , para el caso de las muestras provistas por el banco de semillas y las recolectadas de la región, respectivamente), lo que indicaría que las muestras de maíz con granos de color oscuro (morados) estarían asociados a mayores valores de ácido *p*-cumárico. Solo en el grupo de las muestras procedentes del banco de semillas se observó una correlación negativa significativa entre el contenido de ácido ferúlico de la fracción ligada y el parámetro de color  $b^*$  ( $r = -0,6201$ ;  $p < 0,05$ ), y también entre este parámetro de color con el contenido de ácidos fenólicos totales (libre + ligada) ( $r = -0,6245$ ;  $p < 0,05$ ), lo cual podría indicar que los granos de maíz de coloraciones oscuras presentan mayor cantidad de ácido ferúlico en la fracción ligada y de ácidos fenólicos totales.

En general, el contenido total de ácidos fenólicos detectados por UPLC-PDA en la fracción libre osciló de 4,17 a 8,86 mg/ 100 g bs. Estos valores son más bajos que los valores de fenólicos totales de la fracción libre determinados por el método de Folin-Ciocalteu (21,01 a 378,49 mg EAG/100 g bs), esto indicaría la presencia de otros compuestos fenólicos solubles o libres que no fueron cuantificados por cromatografía líquida, como en el caso de las antocianinas y posiblemente otros fenólicos no identificados. En los cereales, los fenólicos solubles no sólo existen en su forma libre, sino también en formas glucosiladas y esterificados, dentro de este grupo están los ácidos fenólicos que se encuentran unidos a moléculas de carbohidratos o amidas mediante enlaces glicosídico y éster, respectivamente (Sen *et al.*, 1994). Cabrera *et al.* (2009) determinaron los compuestos fenólicos solubles (libres, glucosilados y esterificados) en granos de maíz mexicano de color blanco. En el caso del contenido de ácidos fenólicos detectados en la fracción ligada, el rango osciló de 104,22 a 208,57 mg/ 100 g bs, estos valores son similares a los rangos de fenólicos totales de la fracción ligada analizada por el método de Folin-Ciocalteu (104,43 a 206,60 mg EAG/100 g bs), por lo que se confirmaría que esta fracción está constituida principalmente por ácidos fenólicos del tipo hidroxicinámico.

En el Perú, el consumo de maíz se realiza aún de forma directa en diferentes preparaciones tradicionales, por lo que su caracterización respecto a sus compuestos bioactivos como los compuestos fenólicos tanto en las fracciones libre y ligada (que también presentan efectos saludables asociados) proporcionaría la base científica para revalorizar estos cereales, especialmente de razas de maíz poco consumidas o desconocidas, generando mayores alternativas naturales para una alimentación más saludable en base a la biodiversidad del maíz peruano. Este es el primer estudio que se realiza al maíz procedente de la región Arequipa respecto a la caracterización de los compuestos fenólicos por lo que los resultados del presente trabajo estarían contribuyendo preliminarmente a la caracterización de la biodiversidad del maíz peruano, aunque serán necesarios más estudios a futuro para la investigación completa de la diversidad del maíz nacional en todos los niveles (nutricional, bioactivo, molecular y agronómico). Con lo anterior, se generaría información clave para un adecuado aprovechamiento de la biodiversidad del maíz con potencial impacto en la salud, la seguridad alimentaria, y fomento de la conservación de la diversidad genética del maíz *in situ*. Asimismo, esta investigación constituye la base para continuar con estudios relacionados a las propiedades bioactivas a nivel *in vitro* e *in vivo* especialmente de las razas más promisorias respecto a sus contenidos y perfiles de compuestos fenólicos, y que a futuro podrían resultar fuentes interesantes de compuestos bioactivos con potencial aplicación industrial para el diseño de alimentos funcionales.

## V. CONCLUSIONES

1. Todas las muestras de maíz analizadas constituyen fuentes potenciales de compuestos fenólicos tanto en sus fracciones libre y ligada, siendo que la raza y accesión/muestra son los factores que presentaron en general mayores efectos sobre las variables respuesta.
2. Considerando las 22 muestras de maíz analizadas, el contenido de fenólicos totales en la fracción libre varió de 21,01 a 378,49 mg EAG/100 g bs y en la fracción ligada 104,43 a 206,60 mg EAG/100 g bs. La fracción ligada representó un rango de 76,7 – 86,4 por ciento respecto al contenido de fenólicos totales (libre + ligada) en las razas Arequipeño, Cabanita, Coruca y Granada mientras que en las muestras de maíz de la raza Kculli fue menor (31,04 – 62,47 por ciento).
3. Se detectaron principalmente ácidos fenólicos del tipo hidroxicinámico por UPLC-PDA, los cuales de mayor a menor concentración en la fracción libre fueron derivados de ácido *p*-cumárico (2,55 a 6,96 mg/100 g bs), derivados de ácido cafeico (0,70 a 2,18 mg/100 g bs) y derivados de ácido ferúlico (0,21 a 1,89 mg/100 g bs), mientras que en el caso de la fracción ligada, se detectaron ácido ferúlico (72,33 a 156,30 mg/100 g bs), ácido *p*-cumárico (19,01 a 33,49 mg/100 g bs) y un derivado de ácido ferúlico (11,71 a 23,07 mg/100 g bs). También se detectaron flavonoles (derivados de quercetina) en la fracción libre de algunas muestras de la raza Kculli pero en bajas concentraciones (0,27 a 0,58 mg/100 g bs).
4. Las antocianinas totales variaron entre 3,28 a 510,51 mg EC3G/100 g bs, constituyendo los principales compuestos fenólicos de la fracción libre en las muestras de la raza Kculli, mientras que el ácido ferúlico fue el ácido fenólico mayoritario de la fracción ligada en todas las razas evaluadas.



5. Los granos de maíz con coloraciones claras (amarillos) (con valores altos de  $L^*$ ,  $b^*$  y ángulos de tono cercanos a los  $90^\circ$ ) son los que presentaron menores contenidos de fenólicos totales y ácidos fenólicos totales, mientras que los granos de maíz oscuros (rojizos y morados) (con valores bajos de  $L^*$ ,  $b^*$  y ángulos de tono cercanos a los  $0^\circ$  y  $360^\circ$ ) presentaron mayores contenidos de fenólicos totales, antocianinas y ácidos fenólicos totales.
  
6. En el grupo de las muestras provistas por el banco de semillas, la muestra “Areq-084” perteneciente a la raza Kculli se destacó por presentar altos contenidos de antocianinas (310,04 mg EC3G/100 g bs), compuestos fenólicos totales (454,45 mg EAG/100 g bs) y ácidos fenólicos totales (215,65 mg/100 g bs), mientras que en el grupo de las muestras recolectadas en Arequipa, la muestra “4” perteneciente a la raza Kculli también se destacó por presentar altos contenidos de antocianinas (510,51 mg EC3G/100 g bs), compuestos fenólicos totales (548,87 mg EAG/100 g bs) y ácidos fenólicos totales (199,23 mg/100 g bs).
  
7. Los resultados de este estudio permitieron identificar las accesiones y razas de mayor relevancia desde el punto de vista funcional en cuanto a contenidos y perfil de compuestos fenólicos. Esta información contribuye de forma preliminar con la caracterización del germoplasma de maíz del Perú generando una información crítica y base para el estudio posterior de sus propiedades funcionales.

## VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDEL, E. Y HUCL, P. 1999. A rapid method for quantifying total anthocyanins in blue aleurone and purple pericarp wheats. *Cereal Chemistry*. 76(3): 350 - 354.
2. ACOSTA, B.; GUTIÉRREZ, J. Y SERNA, S. 2014. Bound phenolics in foods, a review. *Food Chemistry*. 52: 46 - 55.
3. ADOM, K. Y LIU, R. 2002. Antioxidant activity of grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50: 6182 - 6187.
4. AGAMA, E.; SALINAS, Y.; PACHECO, G. Y BELLO, L. 2011. Características físicas y químicas de dos razas de maíz azul: morfología del almidón. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*. 2(3): 317 - 329.
5. ANDERSON, E. Y CLUTER, H. C. 1942. Races of *Zea mays*. I. Their recognition and classification. *Annals of the Missouri Botanical Garden*. 29: 69 - 88.
6. ANDREASEN, M.; CHRISTENSEN, L.; MEYER, A. Y HANSEN, A. 2000. Ferulic acid dehydrodimers in rye (*Secale cereale* L.). *Journal of Cereal Science* 31: 303 - 307.
7. ANDREASEN, M.; KROON, P.; WILLIAMSON, G. Y GARCIA-CONESA, M. 2001. Intestinal release and uptake of phenolic antioxidant diferulic acids. *Free Radical Biology & Medicine*. 31(3): 304 - 314.
8. A.O.A.C. (Association of Official Analytical Chemist). 2005. *Official Methods of Analysis*. USA. Cap. 4. Pág. 1.
9. AOKI, H.; KUZE, N.; Y KATO, Y. 2002. Anthocyanins isolated from purple corn (*Zea mays* L.). *Foods & Food Ingredients Journal of Japan*. 199: 41 - 45.

10. ARAUJO, J. 1995. Estudio de la extracción del colorante de maíz morado (*Zea mays* L.) con el uso de enzimas. Tesis para optar el grado de Magister Scientiae en Tecnología de Alimentos. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima – Perú. 98 p.
11. ARROYO, J.; RAEZ, E.; RODRÍGUEZ, M.; CHUMPITAZ, V.; BURGA, J.; DE LA CRUZ, W. Y VALENCIA, J. 2007. Reducción del colesterol y aumento de la capacidad antioxidante por el consumo crónico de maíz morado (*Zea mays* L.) en ratas hipercolesterolémicas. Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública. 24(2): 157 - 162.
12. ARROYO, J.; RAEZ, E.; RODRÍGUEZ, M.; CHUMPITAZ, V.; BURGA, J.; DE LA CRUZ, W. Y VALENCIA, J. 2008. Actividad antihipertensiva y antioxidante del extracto hidroalcohólico atomizado de Maíz morado (*Zea mays* L.) en ratas. Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública. 25(2): 195 - 199.
13. BACCHETTI, T.; MASCIANGELO, S.; MICHELETTI, A. Y FERRETTI, G. 2013. Carotenoids, phenolic compounds and antioxidant capacity of five local Italian corn (*Zea mays* L.) kernels. Journal of Nutrition & Food Sciences. 3(6): 1 - 4.
14. BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K. Y SAMMAN, S. 2006. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence and potential uses. Food Chemistry. 99(1): 191 - 203.
15. BILY, A.; REID, L.; TAYLOR, J.; JOHNSTON, D.; MALOUIN, C.; BURT, A.; BAKAN, B.; REGNAULT, C.; PAULS, K.; ARNASON, J. Y PHILOGÉNE, B. 2003. Dehydrodimers of ferulic acid in maize grain pericarp and aleurone: Resistance factors to *Fusarium graminearum*. Genetics and Resistance. 93(6): 712 - 719.
16. CABRERA, L.; SALINAS, Y.; VELÁZQUEZ, G. Y ESPINOSA, E. 2009. Content of soluble and insoluble phenols in the structures of corn grain and their relationship with physical properties. Agrociencia. 43: 827 - 839.
17. CAMARENA, F.; CHURA, J. Y HUMBERTO, R. 2014. Mejoramiento genético y biotecnológico de las plantas. Agrosaber del Banco Agropecuario. Lima. 1 - 286.

18. CIMMYT (International Maize and Wheat Improvement Center). 1999. Latin American maize germplasm conservation: core subset development and regeneration. Proceeding of a workshop held at CIMMYT. México. 38 - 41.
19. CHIRINOS, R.; CAMPOS, D.; COSTA, N.; ARBIZU, C.; PEDRESCHI, R. Y LARONDELLE, Y. 2008. Phenolic profiles of Andean mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) tubers: Identification by HPLC-DAD and evaluation of their antioxidant activity. Food Chemistry. 106: 1285 - 1298.
20. CHOI, Y.E. Y PARK, E. 2015. Ferulic acid in combination with PARP inhibitor sensitizes breast cancer cells as chemotherapeutic strategy. Biochemical and Biophysical Research Communications. 458: 520 - 524.
21. COSSIO, M.; ABELLA, C. Y ARRUDA, M. 2012. Valoración de la adiposidad corporal de escolares en Arequipa, Perú. Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública. 29(4): 477 - 482.
22. CUEVAS, E.; HILLEBRAND, S.; ANTEZANA, A. Y WINTERHALTER, P. 2011. Soluble and bound phenolic compounds in different bolivian purple corn (*Zea mays* L.) cultivars. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 59: 7068 - 7074.
23. DAS, A. Y SINGH, V. 2015. Antioxidative free and bound phenolic constituents in pericarp, germ and endosperm of Indian dent (*Zea mays* var. *indentata*) and flint (*Zea mays* var. *indurata*) maize. Journal of Functional Foods. 13: 363 - 374.
24. DECKER, E.; WARNER, K.; RICHARDS, M. Y SHAHIDI, F. 2005. Measuring antioxidant effectiveness in food. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 53(10): 4303 - 4310.
25. DE LA PARRA, C.; SERNA, S. LIU, R. 2007. Effect of processing on the phytochemical profiles and antioxidant activity of corn for production of masa, tortillas, and tortilla chips. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 55: 4177 - 4183.

26. DEL RIO, D.; RODRIGUEZ, A.; SPENCER, J.; TOGNOLOIN, M.; BORGES, G. Y CROZIER, A. 2013. Dietary polyphenolics in human health: structures, bioavailability, and evidence of protective effects against chronic diseases. *Antioxidants & Redox Signaling*. 18: 1818 - 1892.
27. DEL POZO, D.; BRENES, C.; SERNA, S. Y TALCOTT, S. 2006. Polyphenolic and antioxidant content of white and blue corn (*Zea mays* L.) products. *Food Research International*. 39: 696 - 703.
28. DOBBERSTEIN, D. Y BUNZEL, M. 2010. Separation and detection of cell wall-bound ferulic acid dehydrodimers and dehydrotrimers in cereals and other plant materials by reversed phase high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58: 8927 - 8935.
29. DOROTEO, V.; DÍAZ, C.; TERRY, C. Y ROJAS, R. 2013. Compuestos fenólicos y actividad antioxidante *in vitro* de 6 plantas peruanas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 79(1): 13 - 20.
30. DRAGSTED, L.; KRATH, B.; RAVN-HAREN, G.; VOGEL, U.; VINGGAARD, A.; BO-JENSEN, P.; LOFT, S.; RASMUSSEN, S.; SANDSTROM, T. Y PEDERSEN, A. 2006. Biological effects of fruits and vegetables. *Proceedings of the Nutrition Society*. 65: 61 - 67.
31. EITSUKA, T.; TATEWAKI, N.; NISHIDA, H.; KURATA, T.; NAKAGAWA, K. Y MIYAZAWA, T. 2014. Synergistic inhibition of cancer cell proliferation with a combination of delta-tocotrienol and ferulic acid. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 606 - 611.
32. ESPINOSA, E.; MENDOZA, M.; CASTILLO, F.; ORTIZ, J.; DELGADO, A. Y CARRILLO, A. 2009. Acumulación de antocianinas en pericarpio y aleurona del grano y sus efectos genéticos en poblaciones criollas de maíz pigmentado. *Revista Fitotecnia Mexicana*. 32(4): 303 - 309.

33. FACONE, M.; RIUS, S. Y CASATI, P. 2012. Flavonoids: biosynthesis, biological functions, and biotechnological applications. *Frontiers in Plant Sciences*. 3: 1 - 16.
34. FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). 1993. Maíz en la Nutrición Humana. ISBN: 92-5-303013-5. En línea: <<http://www.fao.org/docrep/t0395s/T0395S00.htm#Contents>> Consultado: 20 de enero del 2016.
35. FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). 2001. El Maíz en los trópicos: mejoramiento y producción. ISBN: 9253044578. 376 p.
36. FERNÁNDEZ, N. 1995. Extracción y pre-purificación de antocianinas de maíz morado (*Zea mays* L.). Tesis para optar el título de Ingeniero en Industrias Alimentarias. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima - Perú. 117 p.
37. GHASEMZADEH, A. Y GHASEMZADEH, N. 2011. Flavonoids and phenolic acids: role and biochemical activity in plants and human. *Journal of Medicinal Plants Research*. 5: 6697 - 6703.
38. GONZÁLEZ, A.; QUESILLE, A.; FUENTEALBA, C.; SHETTY, K. Y GÁLVEZ, L. 2013. Potential of chilean native corn (*Zea mays* L.) accessions as natural sources of phenolic antioxidants and in vitro bioactivity for hyperglycemia and hypertension management. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 61: 10995 - 11007.
39. GORRITI, A.; ARROYO, J.; NEGRON, L.; JURADO, B.; PURIZACA, H.; SANTIAGO, I.; TAYPE, E. Y QUISPE, F. 2009. Antocianinas, fenoles totales y actividad antioxidante de las corontas del maíz morado (*Zea mays* L.): Método de extracción. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas*. 8(6): 509 - 518.
40. GRAA (Gerencia Regional de Agricultura Arequipa). 2014. Área de Información Agraria. Arequipa – Perú. En línea: <<http://www.agroarequipa.gob.pe/>>. Consultado: 15 de septiembre del 2015.

41. GROBMAN, A. 2012. Perú cuna mundial del maíz. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima – Perú. En línea: <<http://www.andina.com.pe/agencia/noticia-peru-es-junto-mexico-cuna-mundial-del-maiz-revela-investigacion-397037.aspx>>. Consultado: 20 de octubre del 2015.
42. GROBMAN, A.; SALHUANA W. Y SEVILLA, R. 1961. Races of maize in Peru, their origins, evolution and classification. Washington D.C. National Academy of Sciences - National Research Council. 374 p.
43. GUO, W. Y BETA, T. 2013. Phenolic acid composition and antioxidant potential of insoluble and soluble dietary fibre extracts derived from select whole grain cereals. *Food Research International*. 51: 518 - 525.
44. HU, Q. Y XU, J. 2011. Profiles of carotenoids, anthocyanins, phenolics, and antioxidant activity of selected color waxy corn grains during maturation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 59(5): 2026 - 2033.
45. HUANG, J.; PRAY, C. Y ROZELLE, S. 2002. Enhancing the crops to feed the poor. *Nature*. 418: 678 - 684.
46. IICA (Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura). 2013. Cadena de valor de maíz en el Perú. Lima - Perú. 107 p.
47. INIEA (Instituto Nacional de Investigación y Extensión Agraria). 2006. Manual para caracterización in situ de cultivos nativos: conceptos y procedimientos. Ministerio de Agricultura. 167 p.
48. JANICKE, B.; HEGARDT, C.; KROGH, M.; ONNING, G.; AKESSON, B.; CIRENAJWIS, H.M. Y OREDSSON, S.M. 2011. The antiproliferative effect of dietary fiber phenolic compounds ferulic acid and p-coumaric acid on the cell cycle of Caco-2 cells. *Nutrition and Cancer*. 63(4): 611 - 622.

49. JING, P. Y GIUSTI, M. 2005. Characterization of anthocyanin-rich waste from purple corn cobs (*Zea mays* L.) and its application to color milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53(22): 8775 - 8781.
50. JING, P.; NORIEGA, V.; SCHWARTZ, S. Y GIUSTI, M. 2007. Effects of growing conditions on purple corn cob (*Zea mays* L.) anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55: 8625 - 8629.
51. JING, P.; BOMSER, J.; SCHWARTZ, S.; HE, J.; MAGNUSON, B. Y GIUSTI, M. 2008. Structure - function relationships of anthocyanins from various anthocyanin-rich extracts on the inhibition of colon cancer cell growth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 56: 9391 - 9398.
52. JUHEL, C.; ARMAND, M.; PAFUMI, Y.; ROSIER, C.; VANDERMANDER, J. Y LAIRON, D. 2000. Green tea extract (AR25) inhibits lipolysis of triglycerides in gastric and duodenal medium *in vitro*. *Journal of Nutritional Biochemistry*. 11(1): 45 - 51.
53. KONG, S. Y LEE, J. 2010. Antioxidants in milling fractions of black rice cultivars. *Food Chemistry*. 120: 278 - 281.
54. KRAVIC, N.; ANDELKOVIC, V.; HADŽI, V. Y VULETIC, M. 2009. Antioxidant activity in seeds of maize genotypes with different percentage of exotic germplasm. *Genetika*. 41(1): 21 - 28.
55. LEE, CH.; GARCÍA, HS. Y PARKIN, KL. 2010. Bioactivities of kernel extracts of 18 strains of maize (*Zea mays*). *Journal of Food Science*. 75(8): 667 - 672.
56. LI, L.; SHEWRY, P. Y WARD, J. 2008. Phenolic acids in wheat varieties in the health grain diversity screen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 56: 9732 - 9739.
57. LI, J.; LIM, SS.; LEE, JY.; KIM, JK.; KANG, SW.; KIM, JL. Y KANG, YH. 2012. Purple corn anthocyanins dampened high-glucose-induced mesangial fibrosis and



- inflammation: possible renoprotective role in diabetic nephropathy. *Journal of Nutritional Biochemistry*. 23(4): 320 - 331.
58. LOPEZ-MARTINEZ, L.; OLIART, R.; VALERIO, G.; LEE, C.; PARKIN, K. Y GARCIA, H. 2009. Antioxidant activity, phenolic compounds and anthocyanins content of eighteen strains of Mexican maize. *Food Science and Technology*. 42: 1187 - 1192.
59. LÓPEZ, L. Y BAEZA, R. 2010. Comparación de la capacidad antioxidante, compuestos fenólicos y antocianinas totales de diferentes variedades de maíz (*Zea mays* L). Universidad de la Cañada. Departamento de Ingeniería de Alimentos. 5(2): 19 - 22.
60. LOZOVAYA, V.; GORSHKOVA, T.; RUMYANTSEVA, N.; ULANOV, A.; VALIEVA, A.; YABLOKOVA, E.; MEI, C. Y WIDHOLM, J. 2000. Cell wall-bound phenolics in cells of maize (*Zea mays*, Gramineae) and buckwheat (*Fagopyrum tataricum*, Polygonaceae) with different plant regeneration abilities. *Plant Science* 152: 79 - 85.
61. MÁLAGA, G.; ZEVALLOS-PALACIOS, C.; LAZO, M. Y HUAYANAY, C. 2010. Elevada frecuencia de dislipidemia y glucemia basal alterada en una población peruana de altura. *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública*. 27(4): 557 - 561.
62. MANACH, C.; MAZUR, A. Y SCALBERT, A. 2005. Polyphenols and prevention of cardiovascular diseases. *Current Opinions in Lipidology*. 16: 77 - 84.
63. MANRIQUE, A. 1990. Manuales para Educación Agropecuaria: Maíz. Editorial Trillas. México. 72 p.
64. MANRIQUE, A. 1997. El Maíz en el Perú. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología- CONCYTEC. Lima - Perú. 374 p.

65. MARTÍNEZ, I.; PERIAGO, M. Y ROS, G. 2000. Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta. Archivos Latinoamericanos de Nutrición. 50 (1): 5 - 18.
66. MASISI, K.; BETA, T. Y MOGHADASIAN, M. 2015. Antioxidant properties of diverse cereal grains: A review on *in vitro* and *in vivo* studies. Food Chemistry. 196: 90 - 97.
67. MEDINA, J.; ZEA, H.; MOREY, O.; BOLAÑOS, J.; MUÑOZ, E.; POSTIGO, M.; CORRALES, F.; VALDIVIA, Z.; CUBA, C.; PAREDES, S.; VILLALOBOS, P.; CHIRINOS, J.; GOLDBERG, R. Y CHIRINOS, J. 2007. Prevalence of the metabolic syndrome in Peruvian Andean Hispanics: The prevention study. Diabetes Research and Clinical Practice. 78(2): 270 - 281.
68. MERCADO, G.; DE LA ROSA, L.; WALL, A.; LÓPEZ, J. Y ÁLVAREZ, E. 2013. Compuestos polifenólicos y capacidad antioxidante de especias típicas consumidas en México. Nutrición Hospitalaria. 28(1): 36 - 46.
69. MERKEN, H. Y BEECHER, G. 2000. Measurement of food flavonoids by high-performance liquid chromatography: a review. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 48(3): 577 - 599.
70. MEX, R.; BOLÍVAR, N.; GARMA, P.; TUT, J.; Y ROMERO, K. 2013. Actividad antioxidante de cinco variedades de maíz cultivadas en Campeche, México. Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas. 12(6): 558 - 571.
71. MIN, B.; GU, L.; MCCLUNG, A.; BERGMAN, C. Y CHEN M. 2012. Free and bound total phenolic concentrations, antioxidant capacities, and profiles of proanthocyanidins and anthocyanins in whole grain rice (*Oryza sativa* L.) of different bran colours. Food Chemistry. 133: 715 - 722.
72. MINAN (Ministerio del Ambiente). 2011. Semana de la Diversidad Biológica: Mapa de Razas de Maíz del Perú. En línea: <<http://sinia.minam.gob.pe/mapas/mapa-razas-maiz-peru>>. Consultado: 12 de enero del 2015.

73. NIELSEN, S. 2010. Food Analysis. Springer US. 4<sup>ta</sup> Edition. 602 p.
74. MOREAU, H.; MOULIN, A.; GARGOURI, Y.; NOËL, J. Y VERGER, R. 1991. Inactivation of gastric and pancreatic lipases by diethyl p-nitrophenyl phosphate. *Biochemistry*. 30(4): 1037 - 1041.
75. MORENO, O. Y PAZ, A. 2010. Efecto vasodilatador mediado por óxido nítrico del extracto hidroalcohólico de *Zea mays* L. (maíz morado) en anillos aórticos de rata. *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública*. 27(4): 527 - 531.
76. MORRIS, C. Y SANDS, D. 2006. The breeder's dilemma-yield or nutrition?. *Nature Biotechnology*. 24: 1078 - 1080.
77. NAKAI, M.; FUKUI, Y.; ASAMI, S.; TOYODA-ONO, Y.; IWASHITA, T.; SHIBATA, H.; MITSUNAGA, T.; HASHIMOTO, F. Y KISO, Y. 2005. Inhibitory effects of oolong tea polyphenols on pancreatic lipase *in vitro*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53(11): 4593 - 4598.
78. NARWAL, S.; THAKUR, V.; SHEORAN, S.; DAHIYA, S.; JASWAL, S. Y GUPTA, R. 2012. Antioxidant activity and phenolic content of the Indian wheat varieties. *Journal of Plant Biochemistry and Biotechnology*. 23(1): 11 - 17.
79. NDOLO, V. Y BETA, T. 2013. Distribution of carotenoids in endosperm, germ, and aleurone fractions of cereal grain kernels. *Food Chemistry*. 139(1-4): 663 - 671.
80. PASCUAL, S.; SANTOS, C. Y RIVAS, J. 2002. LC-MS analysis of anthocyanins from purple corn cob. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 82: 1003 - 1006.
81. PEDRESCHI, R. Y CISNEROS, L. 2007. Phenolic profiles of Andean purple corn (*Zea mays* L.). *Food Chemistry*. 100 (3): 956 - 963.
82. PEÑARRIETA, M.; TEJEDA, L.; MOLLINEDO, P.; VILA, J. Y BRAVO J. 2014. Phenolic compounds in food. *Bolivian Journal of Chemistry*. 31 (2): 68 - 81.

83. PCIM (Programa Cooperativo de Investigación en Maíz). 1986. Catálogo del germoplasma de maíz del Perú. Universidad Agraria La Molina. 20 - 25.
84. PODSEDEK, A.; REDZY尼亚, M.; KLEWICKA, E. Y KOZIOŁKIEWICZ, M. 2014. Matrix effects on the stability and antioxidant activity of red cabbage anthocyanins under simulated gastrointestinal digestion. *BioMed Research International*. 1–11.
85. PRICE, R.; WELCH, R.; LEE, A.; BRADBURY, I. Y STRAIN, J. 2008. Total phenolics and antioxidant potential in plasma and urine of humans after consumption of wheat bran. *Cereal Chemistry*. 85(2): 152 - 157.
86. PUUPPONEN, R.; NOHYNEK, L.; MEIER, C.; KAHKONEN, M.; HEINONEN, M.; HOPIA, A. Y OKSMAN, K. 2001. Antimicrobial properties of phenolic compounds from berries. *Journal of Applied Microbiology*. 90: 494 - 507.
87. QINGMING, Y.; XIANHUI, P.; WEIBAO, K.; HONG, Y.; YIDAN, S.; LI, Z.; YANAN, Z.; YULING, Y.; LAN, D. Y GUOAN, L. 2010. Antioxidant activities of malt extract from barley (*Hordeum vulgare* L.) toward various oxidative stress *in vitro* and *in vivo*. *Food Chemistry*. 118: 84 - 89.
88. QUISPE, F.; ARROYO, K. Y GORRITI, A. 2011. Características morfológicas y químicas de 3 cultivares de maíz morado (*Zea mays* L.) en Arequipa-Perú. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 77(3): 205 - 217.
89. RAMOS-ESCUADERO, F.; MUÑOZ, A. Y ALVARADO, C.; ALVARADO, A. Y YÁNEZ, J. 2012. Purple corn (*Zea mays* L.) phenolic compounds profile and its assessment as an agent against oxidative stress in isolated mouse organs. *Journal of Medicinal Food*. 15(2): 206 - 215.
90. RAMFUL, D.; BAHORUN, T.; BOURDON, E.; TARNUS, E. Y ARUOMA, O. I. 2010. Bioactive phenolics and antioxidant propensity of flavedo extracts of Mauritian citrus fruits: Potential prophylactic ingredients for functional foods application. *Toxicology*. 278: 75 - 87.

91. RECHNER, A.; KUHNLE, G.; BREMNER, P.; HUBBARD, G.; MOORE, K. Y RICE, C. 2002. The metabolic fate of dietary polyphenols in humans. *Free Radical Biology & Medicine*. 33(2): 220 - 235.
92. RÍOS, J. 2011. Evaluación de híbridos intervarietales de maíz morado (*Zea mays* L.) en la localidad de la Molina. Tesis para optar el título de Ingeniero Agrónomo. Universidad Agraria la Molina. Lima - Perú. 103 p.
93. RODRÍGUEZ-ROQUE, M.; ROJAS-GRAÜ, M; ELEZ-MARTÍNEZ, P. Y MARTÍN-BELLOSO, O. 2014. In vitro bioaccessibility of health-related compounds as affected by the formulation of fruit juice and milk-based beverages. *Food Research International*. 62: 771 - 778.
94. RUIZ, N.; RINCÓN, F.; HERNÁNDEZ, V.; FIGUEROA, JUAN DE DIOS Y LOARCA, G. 2008. Determinación de compuestos fenólicos y su actividad antioxidante en granos de maíz. *Revista Fitotecnia Mexicana*. 31(3): 29 - 34.
95. RUZAIDI, A.; AMIN, I.; NAWALYAH, A. G.; HAMID, M. Y FAIZUL, H. A. 2005. The effect of Malaysian cocoa extract on glucose levels and lipid profiles in diabetic rats. *Journal of Ethnopharmacology*. 98: 55 - 60.
96. SHAHIDI, F Y YEO, J. 2016. Insoluble-bound phenolics in food. *Molecules*. 21(9): 1 - 22.
97. SALHUANA, W. 2003. Estado actual de las accesiones y plan de regeneración. Proceeding of the regeneration Project PI meeting CIMMYT.
98. SALINAS, Y.; SALAS, G.; RUBIO, D. Y RAMOS, N. 2005. Characterization of anthocyanin extracts from maize kernels. *Journal of Chromatographic Science*. 43: 483 - 487.
99. SAURA, F.; SERRANO, J. Y GOÑI, I. 2007. Intake and bioaccessibility of total polyphenols in a whole diet. *Food Chemistry*. 101: 492 - 501.

100. SCALBERT, A. Y WILLIAMSON, G. 2000. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. *Journal of Nutrition*. 130(8): 2073 - 2085.
101. SEN, A.; BERGVINSON, D.; MILLER, S.; ATKINSON, J.; FULCHER, R. Y ARNASON, J. 1994. Distribution and microchemical detection of phenolic acids, flavonoids and phenolic acid amides in maize kernels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 42: 1879 - 1883.
102. SHAHIDI, F. Y AMBIGAIPALAN, P. 2015. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review. *Journal of Functional Foods*. 78 p.
103. SINGLETON, V. Y ROSI, J. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*. 16: 144 - 158.
104. TAHIRA, S. Y HUSSAIN, F. 2014. Antidiabetic evaluation of *Momordica charantia* L fruit extracts. *West Indian Medical Journal*. 63(4): 294 - 299.
105. URIAS, D.; HEREDIA, J.; SERNA, S.; MUY, M. Y VALDEZ, J. 2015. Total phenolics, total anthocyanins and antioxidant capacity of native and elite blue maize hybrids (*Zea mays* L.). *Journal of Food*. 13(3): 336 - 339.
106. WALDRON, K.; PARR, A.; NG, A. Y RALPH, J. 1996. Cell wall esterified phenolic dimers: identification and quantification by reverse phase high performance liquid chromatography and diode array detection. *Phytochemistry Analysis*. 7: 305 - 312.
107. XU, G.; YE, X.; LIU, D.; MA, Y. Y CHEN, J. 2008. Composition and distribution of phenolic acids in Ponkan (*Citrus poonensis* Hort. ex Tanaka) and Huyou (*Citrus paradisi* Macf.Changshanhuoyou) during maturity. *Journal of Food Composition and Analysis*. 21(5): 382 - 389.

108. YANG, Z.; HAN, Y.; GU, Z.; FAN, G. Y CHEN, Z. 2008. Thermal degradation kinetics of aqueous anthocyanins and visual color of purple corn (*Zea mays* L.) cob. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 9: 341 - 347.
109. YU, J.; VASANTHAN, T. Y TEMELLI, F. 2001. Analysis of phenolic acids in barley by High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49: 4352 - 4358.
110. ZHAO, X.; ZHANG, C.; GUIGAS, C.; MA, Y.; CORRALES, M.; TAUSCHER, B. Y HU, X. 2009. Composition, antimicrobial activity and antiproliferative capacity of anthocyanin extracts of purple corn (*Zea mays* L.) from China. *European Food Research and Technology*. 228: 759 - 765.
111. ZHU, Y.; LING, W.; GUO, H.; SONG, F.; YE, Q.; ZOU, T.; LI, D.; ZHANG, Y.; LI, G.; XIAO, Y.; LIU, F.; LI, Z.; SHI, Z. Y YANG, Y. 2013. Anti-inflammatory effect of purified dietary anthocyanins in adult with hypercholesterolemia: A randomized controlled trial. *Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases*. 23: 843 - 849.
112. ZILÍĆ, S.; SERPEN, A.; AKILLIOGLU, G.; GOKMEN, V. Y VANCETOVIC, J. 2012. Phenolic Compounds, carotenoids, anthocyanins, and antioxidant capacity of colored maize (*Zea mays* L.) kernels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 60: 1224 - 1231.

## VII. ANEXOS

### Anexo 1: Características de las muestras de maíz analizadas

#### A. Provistas por el Programa de Investigación y Proyección Social en Maíz

*RAZA	*ACCESIÓN	COLOR PRINCIPAL	*PROVINCIA DE ORIGEN	*DISTRITO DE ORIGEN	*ALTITUD (msnm)
Arequipeño	Areq-008	Amarillo	Castilla	Corire	450
	Areq-021	Amarillo	Castilla	Corire	450
	Areq-001	Amarillo	Arequipa	Arequipa	2332
	Areq-220	Amarillo	Arequipa	Arequipa	2400
	Areq-007	Amarillo	Arequipa	Vitor	2800
Kculli	Areq-051	Morado	Islay	Cocachacra	80
	Areq-035	Morado	Islay	Mollendo	10
	Areq-084	Morado	Arequipa	La Joya	1600
	Areq-136	Morado	Arequipa	Tiabaya	2280
Cabanita	Areq-072	Amarillo	Caylloma	Cabanaconde	3450
	Areq-126	Amarillo	Caylloma	Huanca	3220
Coruca	Tac-50	Amarillo	Tacna	Calana	800

Fuente: (\*) Programa Cooperativo de Investigación en Maíz (1986)

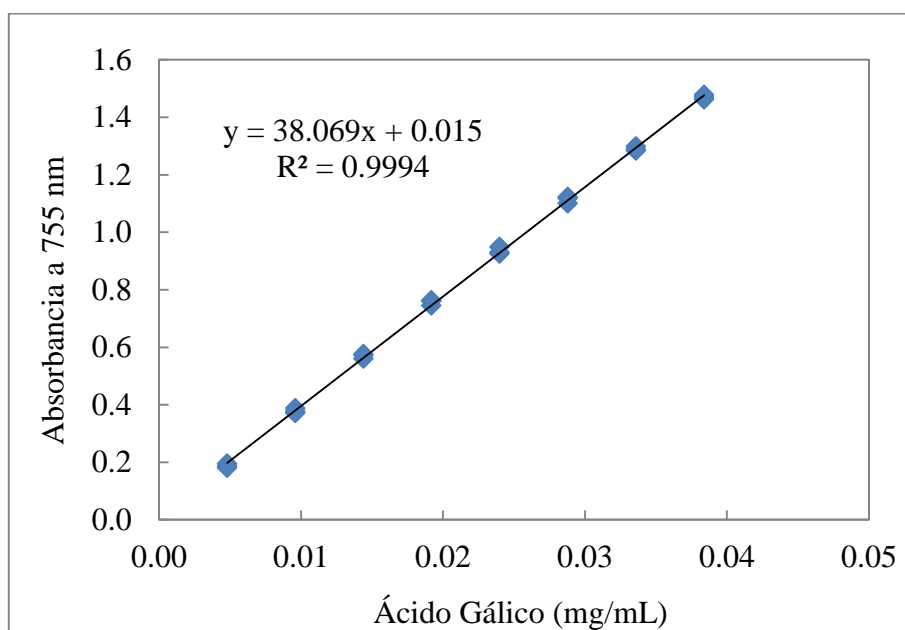
#### B. Recolectadas directamente de diferentes localidades de la región Arequipa

*RAZA	MUESTRA	COLOR PRINCIPAL	*PROVINCIA DE ORIGEN	*DISTRITO DE ORIGEN	*ALTITUD (msnm)
Arequipeño	1	Amarillo	Castilla	Carquirhua-Rituy	2440
	2	Amarillo	Castilla	Huami-Viraco	2439
	3	Amarillo	Castilla	Yaso-Viraco	2808
Kculli	4	Morado	Castilla	Uraca-Corire	476
Cabanita	5	Amarillo	Castilla	Huasicac-Machahuay	3218
	6	Amarillo	Castilla	Andahua	3587
	7	Amarillo	Castilla	Andahua	3587
	8	Amarillo	Caylloma	Cabanaconde	3287
Granada	9	Rojo	Castilla	Viraco	3210
	10	Rojo	Castilla	Andahua	3587

(\*) Información obtenida directamente durante la recolección (2015)



## Anexo 2: Curva estándar para la cuantificación de compuestos fenólicos



**Anexo 3: Curva estándar para la cuantificación de compuestos fenólicos por UPLC-PDA**

COMPUESTOS	ECUACIÓN GENERAL	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN (R <sup>2</sup> )
Ácidos fenólicos		
Ácido ferúlico	$Y=1*10^8X - 10055$	0.999
Ácido cafeico	$Y=1*10^8X - 99250$	0.998
Ácido <i>p</i> -cumárico	$Y=2*10^8X - 186122$	0.999
Flavonoide		
Quercetina	$Y=9*10^7X + 44019$	0.996

X: Concentración de ácido gálico (mg/mL), Y: Absorbancia

**Anexo 4: Análisis estadístico para evaluar los parámetros de color de las muestras provistas por el banco de semillas**

**1. Variable: L\* (luminosidad)**

**Prueba de Kruskal-Wallis por raza**

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Kculli	12	6.5	X
Arequipeño	15	23.1	X
Coruca	3	25.5	X
Cabanita	6	27.5	X

Estadístico = 24.1328 Valor-p = 0.0000234346

**Prueba de Kruskal-Wallis por accesión**

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Areq-084	3	4.0	X
Areq-035	3	5.33333	X
Areq-136	3	5.66667	X
Areq-051	3	11.0	X
Areq-001	3	18.1667	X
Areq-007	3	17.3333	XX
Areq-220	3	23.0	XX
Areq-072	3	21.6667	XXX
Tac-050	3	25.5	XXX
Areq-008	3	26.0	XXX
Areq-021	3	31.0	XX
Areq-126	3	33.3333	X

Estadístico = 30.2156 Valor-p = 0.00146562

**2. Variable: a\* (+rojo, -verde)**

**Prueba de Kruskal-Wallis por raza**

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Cabanita	6	17.8333	X
Kculli	12	15.9167	X
Coruca	3	24.3333	X
Arequipeño	15	19.6667	X

Estadístico = 1.8491 Valor-p = 0.604306

### Prueba de Kruskal-Wallis por accesión

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Areq-084	3	3.0	X
Areq-035	3	6.0	XX
Areq-008	3	9.33333	XX
Areq-021	3	12.6667	XX
Areq-126	3	14.6667	XXX
Areq-072	3	21.0	XXXX
Tac-050	3	24.3333	XXXX
Areq-007	3	23.3333	XXXX
Areq-136	3	21.0	XXX
Areq-220	3	24.6667	XX
Areq-001	3	28.3333	XX
Areq-051	3	33.6667	X

Estadístico = 26.0511 Valor-p = 0.00637735

### 3. Variable: b\* (+amarillo, -azul)

#### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Kculli	12	6.5	X
Cabanita	6	20.3333	X
Arequipeño	15	24.7333	XX
Coruca	3	31.6667	X

Estadístico = 25.6853 Valor-p = 0.0000110997

#### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	5705.37	11	518.67	120.50	0.0000
Intra grupos	103.304	24	4.30431		
Total	5808.67	35			

#### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Areq-084	3	1.00667	X
Areq-035	3	1.74	X
Areq-136	3	2.50333	X
Areq-051	3	5.85	X
Areq-072	3	20.6167	X
Areq-008	3	21.0067	X
Areq-220	3	24.69	XX
Areq-007	3	27.4433	XX
Areq-126	3	28.28	XX
Areq-001	3	30.22	XX
Tac-050	3	33.5	XX
Areq-021	3	36.46	X

#### 4. Variable: C\* (pureza)

##### Análisis de Varianza (ANVA) por razas

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	4213.75	3	1404.58	56.11	0.0000
Intra grupos	800.989	32	25.0309		
Total	5014.74	35			

##### Prueba de Tukey

Razas	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Kculli	12	6.04167	X
Cabanita	6	24.8717	X
Arequipeño	15	28.908	X
Coruca	3	33.92	X

##### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	4894.63	11	444.967	88.91	0.0000
Intra grupos	120.107	24	5.00447		
Total	5014.74	35			

##### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Areq-084	3	1.96333	X
Areq-035	3	3.08667	X
Areq-136	3	6.19667	X
Areq-051	3	10.4767	X
Areq-072	3	21.18	X
Areq-008	3	21.2567	X
Areq-220	3	26.9533	XX
Areq-007	3	28.1467	XX
Areq-126	3	28.5633	XX
Areq-001	3	31.55	XXX
Tac-050	3	33.92	XX
Areq-021	3	36.6333	X

#### 5. Variable: h° (ángulo de tono)

##### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Kculli	12	6.5	X
Arequipeño	15	24.6667	X
Cabanita	6	23.5	X
Coruca	3	25.6667	X

Estadístico = 23.4459 Valor-p = 0.0000325997

### Prueba de Kruskal-Wallis por accesión

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Areq-051	3	2.66667	X
Areq-136	3	4.66667	XX
Areq-084	3	8.33333	XX
Areq-035	3	10.33333	X
Areq-220	3	20.33333	X
Areq-001	3	19.0	XX
Areq-072	3	19.0	XXX
Areq-007	3	20.66667	XXX
Tac-050	3	25.66667	XXX
Areq-008	3	28.33333	XXX
Areq-126	3	28.0	XX
Areq-021	3	35.0	X

Estadístico = 30.5736 Valor-p = 0.00128694

**Anexo 5: Análisis estadístico para evaluar los parámetros de color de las muestras recolectadas en la región Arequipa**

**1. Variable: L\* (luminosidad)**

**Análisis de Varianza (ANVA) por raza**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	6184.5	3	2061.5	107.15	0.0000
Intra grupos	500.222	26	19.2393		
Total	6684.72	29			

**Prueba de Tukey**

Razas	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Kculli	3	28.07	X
Granada	6	52.0467	X
Arequipeño	9	69.1733	X
Cabanita	12	74.0758	X

**Análisis de Varianza (ANVA) por accesión**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	6505.67	9	722.852	80.74	0.0000
Intra grupos	179.047	20	8.95237		
Total	6684.72	29			

**Prueba de Tukey**

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
4	3	28.07	X
9	3	46.7233	X
10	3	57.37	X
3	3	66.43	X
2	3	69.0833	XX
8	3	69.5133	XX
1	3	72.0067	XX
7	3	73.61	XX
5	3	75.8333	X
6	3	77.3467	X

**2. Variable: a\* (+rojo, -verde)**

**Prueba de Kruskal-Wallis por raza**

Razas	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Cabanita	12	7.83333	X
Kculli	3	15.3333	XX
Arequipeño	9	17.7778	X
Granada	6	27.5	X

Estadístico = 20.8577 Valor-p = 0.000112689

### Prueba de Kruskal-Wallis por accesión

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
6	3	2.0	X
7	3	6.66667	XX
5	3	6.33333	XX
1	3	12.6667	XXX
4	3	15.3333	XXX
8	3	16.3333	XX
2	3	20.0	XX
3	3	20.6667	X
10	3	26.8333	X
9	3	28.1667	X

Estadístico = 26.6726 Valor-p = 0.00158419

### 3. Variable: b\* (+amarillo, -azul)

#### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Razas	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Kculli	3	2.0	X
Granada	6	6.5	X
Cabanita	12	15.5	X
Arequipeño	9	26.0	X

Estadístico = 26.129 Valor-p = 0.00000896215

### Prueba de Kruskal-Wallis por accesión

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
4	3	2.0	X
9	3	5.33333	X
10	3	7.66667	X
7	3	11.6667	X
8	3	14.0	X
5	3	17.3333	X
6	3	19.0	X
3	3	24.6667	X
1	3	25.0	X
2	3	28.3333	X

Estadístico = 27.8129 Valor-p = 0.00102499

### 4. Variable: C\* (pureza)

#### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Razas	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Kculli	3	2.0	X
Cabanita	12	11.3333	X
Granada	6	14.8333	X
Arequipeño	9	26.0	X

Estadístico = 22.5907 Valor-p = 0.0000491454



### Prueba de Kruskal-Wallis por accesión

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
4	3	2.0	X
7	3	5.33333	X
8	3	10.0	X
10	3	12.3333	X
5	3	13.6667	X
6	3	16.3333	X
9	3	17.3333	X
3	3	24.6667	X
1	3	25.0	X
2	3	28.3333	X

Estadístico = 26.0352 Valor-p = 0.00201604

### 5. Variable: h° (ángulo de tono)

#### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Razas	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Granada	6	3.5	X
Arequipeño	9	14.1111	X
Cabanita	12	19.1667	X
Kculli	3	29.0	X

Estadístico = 20.5135 Valor-p = 0.000132834

#### Prueba de Kruskal-Wallis por accesión

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
9	3	2.0	X
10	3	5.0	X
8	3	9.33333	X
3	3	10.3333	XX
2	3	13.3333	XX
1	3	18.6667	XX
7	3	19.6667	XX
5	3	21.6667	X
6	3	26.0	X
4	3	29.0	X

Estadístico = 27.8707 Valor-p = 0.00100248

**Anexo 6: Análisis estadístico para evaluar el contenido de compuestos fenólicos de las muestras provistas por el banco de semillas**

**1. Variable: Fenólicos totales de la fracción libre**

**Prueba de Kruskal-Wallis por raza**

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Cabanita	6	12.5	X
Coruca	3	13.3333	X
Arequipeño	15	12.3333	X
Kculli	12	30.5	X

Estadístico = 23.3739 Valor-p = 0.0000337478

**Prueba de Kruskal-Wallis por accesión**

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Areq-021	3	2.66667	X
Areq-072	3	5.0	X
Areq-007	3	9.66667	X
Areq-220	3	13.0	X
Areq-008	3	13.6667	X
Tac-050	3	13.3333	X
Areq-126	3	20.0	X
Areq-001	3	22.6667	X
Areq-051	3	27.0	X
Areq-136	3	28.0	X
Areq-084	3	33.0	X
Areq-035	3	34.0	X

Estadístico = 33.0781 Valor-p = 0.000511051

**2. Variable: Fenólicos totales de la fracción ligada**

**Prueba de Kruskal-Wallis por raza**

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Coruca	3	7.33333	X
Cabanita	6	13.5	X
Arequipeño	15	14.1333	X
Kculli	12	29.25	X

Estadístico = 19.7914 Valor-p = 0.0001875

**Análisis de Varianza (ANVA) por accesión**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	27685.8	11	2516.89	7.55	0.0000
Intra grupos	8003.7	24	333.488		
Total	35689.5	35			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Areq-001	3	106.29	X
Tac-050	3	113.063	X
Areq-072	3	119.333	XX
Areq-021	3	120.107	XX
Areq-126	3	126.413	XX
Areq-220	3	129.48	XX
Areq-007	3	131.54	XX
Areq-008	3	138.633	XX
Areq-051	3	140.59	XX
Areq-136	3	168.723	XX
Areq-035	3	170.343	XX
Areq-084	3	206.6	X

### 3. Variable: Fenólicos totales (libre + ligada)

#### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Coruca	3	6.66667	X
Cabanita	6	12.6667	X
Arequipeño	15	13.6	X
Kculli	12	30.5	X

Estadístico = 24.436 Valor-p = 0.0000202549

#### Prueba de Kruskal-Wallis por accesión

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Areq-001	3	5.66667	X
Tac-050	3	6.66667	X
Areq-021	3	9.66667	X
Areq-072	3	9.0	X
Areq-126	3	16.3333	X
Areq-220	3	17.3333	X
Areq-007	3	14.3333	X
Areq-008	3	21.0	X
Areq-051	3	26.0	X
Areq-136	3	29.0	X
Areq-035	3	33.0	X
Areq-084	3	34.0	X

Estadístico = 30.2613 Valor-p = 0.00144156

**Anexo 7: Análisis estadístico para evaluar el contenido de compuestos fenólicos de las muestras recolectadas en la región Arequipa**

**1. Variable: Fenólicos totales de la fracción libre**

**Análisis de Varianza (ANVA) por raza**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	330108.	3	110036.	7050.99	0.0000
Intra grupos	405.75	26	15.6058		
Total	330514.	29			

**Prueba de Tukey**

Raza	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Cabanita	12	26.8308	X
Arequipeño	9	28.6167	XX
Granada	6	33.5683	X
Kculli	3	378.487	X

**Análisis de Varianza (ANVA) por accesión**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	330402.	9	36711.3	6546.88	0.0000
Intra grupos	112.149	20	5.60745		
Total	330514.	29			

**Prueba de Tukey**

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
5	3	21.0067	X
6	3	23.8867	XX
1	3	25.75	XXX
3	3	28.7133	XXX
8	3	30.5667	XXX
2	3	31.3867	XX
7	3	31.8633	XX
10	3	33.35	X
9	3	33.7867	X
4	3	378.487	X

**2. Variable: Fenólicos totales de la fracción ligada**

**Prueba de Kruskal-Wallis por raza**

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Cabanita	12	11.3333	X
Arequipeño	9	15.1111	X
Granada	6	17.6667	X
Kculli	3	29.0	X

Estadístico = 10.124 Valor-p = 0.0175402

### Prueba de Kruskal-Wallis por accesión

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
3	3	10.0	X
6	3	5.0	X
7	3	8.33333	X
9	3	14.6667	X
8	3	13.3333	X
1	3	15.3333	X
5	3	18.6667	X
2	3	20.0	X
10	3	20.6667	X
4	3	29.0	X

Estadístico = 16.8968 Valor-p = 0.0503573

### 3. Variable: Fenólicos totales (libre + ligada)

#### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Cabanita	12	10.6667	X
Arequipeño	9	14.7778	XX
Granada	6	19.5	X
Kculli	3	29.0	X

Estadístico = 11.9713 Valor-p = 0.0074817

#### Prueba de Kruskal-Wallis por accesión

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
3	3	9.33333	X
6	3	4.0	X
7	3	10.6667	XX
5	3	13.3333	XX
1	3	14.3333	XX
8	3	14.6667	X
9	3	17.3333	X
2	3	20.6667	X
10	3	21.6667	X
4	3	29.0	X

Estadístico = 17.4473 Valor-p = 0.0421549

## Anexo 8: Análisis estadístico para evaluar las correlaciones

### Correlaciones lineales de Pearson\*

	$L^*$	$b^*$	Fenólicos totales (fracción libre)	Ácidos fenólicos totales (libre + ligada)
Muestras provistas por el banco de semillas				
Fenólicos totales (libre)	-0.8337 <sup>a</sup>	-0.8116 <sup>a</sup>	-	-
Fenólicos totales (ligada)	-0.6997 <sup>a</sup>	-0.7389 <sup>a</sup>	-	-
Fenólicos totales (libre + ligada)	-0.8345 <sup>a</sup>	-0.8288 <sup>a</sup>	-	-
Antocianinas totales	-0.5819 <sup>a</sup>	-0.8441 <sup>a</sup>	0.9826 <sup>a</sup>	-
Ácido <i>p</i> -cumárico (ligada)	-0.7554 <sup>a</sup>	-	-	-
Ácido ferúlico (ligada)	-	-0.6324 <sup>a</sup>	-	0.9782 <sup>a</sup>
Ácidos fenólicos totales (libre + ligada)	-	-0.6365 <sup>a</sup>	-	-
Muestras recolectadas en la región Arequipa				
Fenólicos totales (libre)	-0.8077 <sup>a</sup>	-0.6775 <sup>a</sup>	-	-
Fenólicos totales (ligada)	-0.6267 <sup>a</sup>	-0.5049 <sup>a</sup>	-	-
Fenólicos totales (libre + ligada)	-0.8164 <sup>a</sup>	-0.6812 <sup>a</sup>	-	-
Antocianinas totales	-0.5819 <sup>a</sup>	-0.8441 <sup>a</sup>	0.9826 <sup>a</sup>	-
Ácido <i>p</i> -cumárico (ligada)	-0.7161 <sup>a</sup>	-	-	-
Ácido ferúlico (ligada)	-	-	-	0.9884 <sup>a</sup>

\*:<sup>a</sup> Diferencia significativa ( $p < 0.05$ ).  $L^*$ : Luminosidad.  $b^*$ : ( $+b^*$  amarillo,  $-b^*$  azul). La correlación del contenido de antocianinas entre  $L^*$ ,  $b^*$  y fenólicos totales de la fracción libre pertenecen a las 7 muestras que han sido determinadas las antocianinas

## Anexo 9: Análisis estadístico para evaluar el contenido de antocianinas totales

### Prueba T de Student por raza

Contraste	Valor- <i>p</i>	Significación
Kculli – Granada	0.0023	*

\* Diferencia significativa ( $p < 0.05$ )

### Comparaciones por raza

Raza	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Granada	6	7.98403	X
Kculli	15	248.389	X

### Prueba de Kruskal-Wallis por accesión

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
10	3	2.0	X
9	3	5.0	X
Areq-136	3	8.0	X
Areq-51	3	11.0	X
Areq-35	3	14.3333	X
Areq-84	3	16.6667	X
4	3	20.0	X

Estadístico = 19.5105 Valor-*p* = 0.00338297

**Anexo 10: Análisis estadístico para evaluar el contenido de compuestos fenólicos por UPLC-PDA de las muestras provistas por el banco de semillas**

**1. Variable: Ácido *p*-cumárico de la fracción libre**

**Prueba T de Student por accesión**

Contraste	Valor-p	Significación
Areq-008 - Areq-001	0.7276	NS

\* Diferencia significativa ( $p < 0.05$ ).

NS: No significativo.

**2. Variable: Ácido *p*-cumárico de la fracción ligada**

**Prueba de Kruskal-Wallis por raza**

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Arequipeño	15	9.53333	X
Cabanita	6	16.1667	X
Coruca	3	20.3333	X
Kculli	12	30.4167	X

Estadístico = 26.6023 Valor-p = 0.0000071332

**Análisis de Varianza (ANVA) por accesión**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	651.789	11	59.2535	52.83	0.0000
Intra grupos	26.9197	24	1.12166		
Total	678.708	35			

**Prueba de Tukey**

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Areq-001	3	19.0167	X
Areq-220	3	19.4567	XX
Areq-021	3	19.8267	XX
Areq-007	3	19.8733	XX
Areq-072	3	20.1633	XX
Areq-008	3	21.3633	XXX
Tac-050	3	22.08	XXXX
Areq-126	3	22.49	XXX
Areq-136	3	23.39	XX
Areq-051	3	25.1533	X
Areq-035	3	29.5067	X
Areq-084	3	33.49	X



### 3. Variable: Ácido *p*-cumárico total (libre + ligada)

#### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Arequipeño	15	9.93333	X
Cabanita	6	15.3333	X
Coruca	3	20.0	X
Kculli	12	30.4167	X

Estadístico = 25.8722 Valor-p = 0.0000101433

#### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	634.579	11	57.689	51.44	0.0000
Intra grupos	26.9151	24	1.12146		
Total	661.494	35			

#### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Areq-220	3	19.4567	X
Areq-001	3	19.58	X
Areq-021	3	19.8267	X
Areq-007	3	19.8733	X
Areq-072	3	20.1633	X
Areq-008	3	21.9133	XX
Tac-050	3	22.08	XXX
Areq-126	3	22.49	XXX
Areq-136	3	23.39	XX
Areq-051	3	25.1533	X
Areq-035	3	29.5067	X
Areq-084	3	33.49	X

### 4. Variable: Derivados de ácido *p*-cumárico de la fracción libre

#### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	5.25401	3	1.75134	4.61	0.0086
Intra grupos	12.1635	32	0.380111		
Total	17.4176	35			

#### Prueba de Tukey

Raza	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Coruca	3	3.51	XX
Kculli	12	3.64833	X
Cabanita	6	4.31833	XX
Arequipeño	15	4.41733	X

### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	13.4788	11	1.22534	7.47	0.0000
Intra grupos	3.9388	24	0.164117		
Total	17.4176	35			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Areq-136	3	3.36667	X
Tac-050	3	3.51	X
Areq-051	3	3.53333	X
Areq-008	3	3.62333	X
Areq-072	3	3.70667	XX
Areq-035	3	3.83667	XXX
Areq-084	3	3.85667	XXX
Areq-220	3	3.86333	XXX
Areq-007	3	4.49667	XXXX
Areq-021	3	4.86	XXX
Areq-126	3	4.93	XX
Areq-001	3	5.24333	X

### 5. Variable: Ácido ferúlico de la fracción ligada

#### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	6721.81	3	2240.6	7.95	0.0004
Intra grupos	9017.11	32	281.785		
Total	15738.9	35			

### Prueba de Tukey

Raza	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Coruca	3	110.72	X
Cabanita	6	117.953	X
Arequipeño	15	123.237	X
Kculli	12	148.378	X

#### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	10953.4	11	995.764	4.99	0.0005
Intra grupos	4785.51	24	199.396		
Total	15738.9	35			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Areq-001	3	103.58	X
Areq-072	3	106.93	X
Tac-050	3	110.72	XX
Areq-021	3	119.893	XXX
Areq-007	3	124.677	XXX
Areq-220	3	124.88	XXX
Areq-126	3	128.977	XXX
Areq-051	3	132.027	XXX
Areq-008	3	143.153	XXX
Areq-035	3	151.407	XX
Areq-136	3	153.777	X
Areq-084	3	156.303	X

### 6. Variable: Ácido ferúlico total (libre + ligada)

#### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	6703.29	3	2234.43	7.98	0.0004
Intra grupos	8963.0	32	280.094		
Total	15666.3	35			

### Prueba de Tukey

Raza	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Coruca	3	110.72	X
Cabanita	6	117.953	X
Arequipeño	15	123.333	X
Kculli	12	148.378	X

#### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	10878.8	11	988.985	4.96	0.0005
Intra grupos	4787.46	24	199.477		
Total	15666.3	35			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Areq-001	3	104.06	X
Areq-072	3	106.93	X
Tac-050	3	110.72	XX
Areq-021	3	119.893	XXX
Areq-007	3	124.677	XXX
Areq-220	3	124.88	XXX
Areq-126	3	128.977	XXX
Areq-051	3	132.027	XXX
Areq-008	3	143.153	XXX
Areq-035	3	151.407	XX
Areq-136	3	153.777	X
Areq-084	3	156.303	X

### 7. Variable: Derivados de ácido ferúlico de la fracción libre

#### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	5.39199	3	1.79733	9.38	0.0002
Intra grupos	5.55881	29	0.191683		
Total	10.9508	32			

### Prueba de Tukey

Raza	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Cabanita	6	0.381667	X
Arequipeño	15	0.664667	XX
Kculli	9	1.04222	X
Coruca	3	1.89	X

### Prueba de Kruskal-Wallis por accesión

Accesión	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Areq-072	3	2.66667	X
Areq-021	3	4.33333	XX
Areq-007	3	8.0	XXX
Areq-220	3	12.8333	XX
Areq-126	3	14.6667	XX
Areq-001	3	16.3333	XXX
Areq-136	3	20.3333	XX
Areq-051	3	20.8333	X
Areq-084	3	27.3333	X
Areq-008	3	28.6667	XX
Tac-050	3	31.0	X

Estadístico = 30.0248 Valor-p = 0.00084869

## 8. Variable: Derivados de ácido ferúlico de la fracción ligada

### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	35.7687	3	11.9229	0.72	0.5492
Intra grupos	532.265	32	16.6333		
Total	568.034	35			

### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	54.9327	11	4.99388	0.23	0.9923
Intra grupos	513.101	24	21.3792		
Total	568.034	35			

## 9. Variable: Derivados de ácido ferúlico total (libre + ligada)

### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	23.7054	3	7.9018	0.46	0.7123
Intra grupos	549.893	32	17.1842		
Total	573.599	35			

### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	63.7972	11	5.79974	0.27	0.9855
Intra grupos	509.802	24	21.2417		
Total	573.599	35			

## 10. Variable: Derivados de ácido cafeico de la fracción libre

### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	3.38483	3	1.12828	70.74	0.0000
Intra grupos	0.318972	20	0.0159486		
Total	3.7038	23			

### Prueba de Tukey

Raza	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Coruca	3	0.75	X
Cabanita	6	0.796667	X
Arequipeño	9	0.888889	X
Kculli	6	1.695	X

### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	3.51607	7	0.502295	42.81	0.0000
Intra grupos	0.187733	16	0.0117333		
Total	3.7038	23			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Areq-126	3	0.703333	X
Tac-050	3	0.75	X
Areq-021	3	0.843333	X
Areq-008	3	0.85	X
Areq-072	3	0.89	X
Areq-220	3	0.973333	X
Areq-035	3	1.60667	X
Areq-084	3	1.78333	X

### 11. Variable: Ácidos fenólicos totales de la fracción libre

#### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	3.78297	3	1.26099	1.10	0.3625
Intra grupos	36.6037	32	1.14386		
Total	40.3866	35			

#### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	31.5938	11	2.87216	7.84	0.0000
Intra grupos	8.79287	24	0.366369		
Total	40.3866	35			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Areq-136	3	4.17333	X
Areq-051	3	4.41333	XX
Areq-072	3	4.80667	XX
Areq-007	3	4.82333	XX
Areq-220	3	5.34667	XXX
Areq-035	3	5.44333	XXX
Areq-021	3	5.93667	XXX
Tac-050	3	6.15333	XX
Areq-126	3	6.19	XX
Areq-008	3	6.68667	X
Areq-001	3	6.89	X
Areq-084	3	7.08333	X

## 12. Variable: Ácidos fenólicos totales de la fracción ligada

### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	9472.04	3	3157.35	8.66	0.0002
Intra grupos	11667.6	32	364.613		
Total	21139.7	35			

### Prueba de Tukey

Raza	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Coruca	3	149.82	X
Cabanita	6	158.825	X
Arequipeño	15	162.126	X
Kculli	12	193.464	X

### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	15317.6	11	1392.51	5.74	0.0002
Intra grupos	5822.07	24	242.586		
Total	21139.7	35			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Areq-001	3	140.783	X
Areq-072	3	146.017	X
Tac-050	3	149.82	XX
Areq-021	3	158.317	XXX
Areq-220	3	163.543	XXXX
Areq-007	3	163.81	XXXX
Areq-126	3	171.633	XXXX
Areq-051	3	173.15	XXXX
Areq-008	3	184.177	XXXX
Areq-136	3	194.503	XXX
Areq-035	3	197.633	XX
Areq-084	3	208.57	X

## 13. Variable: Ácidos fenólicos totales (libre + ligada)

### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	9156.98	3	3052.33	7.99	0.0004
Intra grupos	12217.4	32	381.793		
Total	21374.4	35			

### Prueba de Tukey

Raza	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Coruca	3	155.973	X
Cabanita	6	164.323	X
Arequipeño	15	168.064	X
Kculli	12	198.742	X

### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	15363.2	11	1396.66	5.58	0.0002
Intra grupos	6011.13	24	250.464		
Total	21374.4	35			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Areq-001	3	147.673	X
Areq-072	3	150.823	X
Tac-050	3	155.973	XX
Areq-021	3	164.257	XXX
Areq-007	3	168.637	XXX
Areq-220	3	168.89	XXX
Areq-051	3	177.567	XXXX
Areq-126	3	177.823	XXXX
Areq-008	3	190.863	XXXX
Areq-136	3	198.677	XXX
Areq-035	3	203.073	XX
Areq-084	3	215.653	X



**Anexo 11: Análisis estadístico para evaluar el contenido de compuestos fenólicos por UPLC-PDA de las muestras recolectadas en la región Arequipa**

**1. Variable: Ácido *p*-cumárico de la fracción ligada**

**Prueba de Kruskal-Wallis por raza**

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Granada	6	11.0	X
Cabanita	12	13.7917	X
Arequipeño	9	16.2778	X
Kculli	3	29.0	X

Estadístico = 9.14675 Valor-p = 0.0274012

**Análisis de Varianza (ANVA) por accesión**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	609.094	9	67.6771	26.19	0.0000
Intra grupos	51.6826	20	2.58413		
Total	660.777	29			

**Prueba de Tukey**

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
9	3	19.5167	X
6	3	19.5567	X
3	3	20.18	X
5	3	20.7033	X
7	3	20.7567	X
10	3	20.7567	X
8	3	21.3167	X
1	3	21.4967	X
2	3	22.3267	X
4	3	35.5067	X

**2. Variable: Derivados de ácido *p*-cumárico de la fracción libre**

**Análisis de Varianza (ANVA) por raza**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	10.2381	3	3.41269	2.80	0.0595
Intra grupos	31.6362	26	1.21678		
Total	41.8743	29			

**Análisis de Varianza (ANVA) por accesión**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	36.5413	9	4.06014	15.23	0.0000
Intra grupos	5.33307	20	0.266653		
Total	41.8743	29			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
5	3	2.54333	X
6	3	4.34667	X
10	3	4.51667	XX
3	3	4.82	XX
1	3	5.08333	XX
7	3	5.3	XX
8	3	5.49333	XXX
9	3	5.60333	XXX
4	3	5.97333	XX
2	3	6.96	X

### 3. Variable: Ácido ferúlico de la fracción ligada

#### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Arequipeño	9	12.5556	X
Cabanita	12	13.9167	X
Kculli	3	18.6667	X
Granada	6	21.5	X

Estadístico = 4.57025 Valor-p = 0.206106

#### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	13792.8	9	1532.53	5.70	0.0006
Intra grupos	5381.39	20	269.069		
Total	19174.2	29			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
3	3	72.3367	X
6	3	119.27	XX
7	3	119.597	XX
9	3	135.71	X
1	3	136.293	X
5	3	138.043	X
8	3	138.73	X
4	3	140.92	X
2	3	142.513	X
10	3	153.687	X

#### 4. Variable: Ácido ferúlico total (libre + ligada)

##### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Arequipeño	9	12.4444	X
Cabanita	12	14.0	X
Kculli	3	18.6667	X
Granada	6	21.5	X

Estadístico = 4.60789 Valor-p = 0.202864

##### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	13813.0	9	1534.78	5.70	0.0006
Intra grupos	5381.4	20	269.07		
Total	19194.4	29			

##### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
3	3	72.3367	X
6	3	119.27	XX
7	3	119.597	XX
9	3	135.71	X
1	3	136.293	X
5	3	138.44	X
8	3	138.73	X
4	3	140.92	X
2	3	142.513	X
10	3	153.687	X

#### 5. Variable: Derivados de ácido ferúlico de la fracción libre

##### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	1.9945	2	0.997251	9.77	0.0008
Intra grupos	2.45055	24	0.102106		
Total	4.44505	26			

##### Prueba de Tukey

Razas	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Cabanita	12	0.623333	X
Arequipeño	9	0.66	X
Granada	6	1.29167	X

### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	3.64685	8	0.455856	10.28	0.0000
Intra grupos	0.7982	18	0.0443444		
Total	4.44505	26			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
3	3	0.28	X
6	3	0.406667	XX
5	3	0.436667	XX
1	3	0.7	XXX
8	3	0.736667	XXX
7	3	0.913333	XX
2	3	1.0	XXX
10	3	1.05667	XX
9	3	1.52667	X

### 6. Variable: Derivados de ácido ferúlico de la fracción ligada

#### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	99.8347	3	33.2782	2.31	0.0999
Intra grupos	374.745	26	14.4133		
Total	474.58	29			

#### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	324.797	9	36.0885	4.82	0.0017
Intra grupos	149.784	20	7.48918		
Total	474.58	29			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
3	3	11.71	X
4	3	14.66	XX
8	3	17.0567	XXX
1	3	18.64	XXX
6	3	19.5167	XXX
7	3	20.0533	XX
9	3	21.1	XX
5	3	21.26	XX
10	3	21.2733	XX
2	3	23.0733	X

## 7. Variable: Derivados de ácido ferúlico total (libre + ligada)

### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Kculli	3	5.66667	X
Arequipeño	9	14.0	X
Cabanita	12	16.0833	X
Granada	6	21.5	X

Estadístico = 6.84409 Valor-p = 0.077035

### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	385.91	9	42.8789	6.05	0.0004
Intra grupos	141.725	20	7.08627		
Total	527.635	29			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
3	3	11.9867	X
4	3	14.66	XX
8	3	17.7967	XXX
1	3	19.3433	XXX
6	3	19.9233	XX
7	3	20.9633	XX
5	3	21.7	XX
10	3	22.33	XX
9	3	22.63	X
2	3	24.07	X

## 8. Variable: Derivados de ácido cafeico de la fracción libre

### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	3.98182	3	1.32727	31.85	0.0000
Intra grupos	0.958367	23	0.0416681		
Total	4.94019	26			

### Prueba de Tukey

Razas	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
Arequipeño	6	0.866667	X
Cabanita	12	1.005	XX
Granada	6	1.25667	X
Kculli	3	2.18	X

### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	4.57319	8	0.571648	28.04	0.0000
Intra grupos	0.367	18	0.0203889		
Total	4.94019	26			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
6	3	0.796667	X
5	3	0.81	XX
1	3	0.836667	XX
2	3	0.896667	XXX
7	3	1.08667	XXXX
10	3	1.21333	XXX
9	3	1.3	XX
8	3	1.32667	X
4	3	2.18	X

### 9. Variable: Ácidos fenólicos totales de la fracción libre

#### Análisis de Varianza (ANVA) por raza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	14.4568	3	4.81893	2.09	0.1256
Intra grupos	59.8712	26	2.30274		
Total	74.3279	29			

#### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	62.3707	9	6.93007	11.59	0.0000
Intra grupos	11.9573	20	0.597863		
Total	74.3279	29			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
5	3	4.19667	X
3	3	5.1	XX
6	3	5.54667	XXX
1	3	6.62333	XXX
10	3	6.79	XXX
7	3	7.3	XXX
8	3	7.55667	XX
4	3	8.15333	X
9	3	8.43333	X
2	3	8.85667	X

## 10. Variable: Ácidos fenólicos totales de la fracción ligada

### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Arequipeño	9	12.5556	X
Cabanita	12	13.3333	X
Granada	6	21.0	X
Kculli	3	22.0	X

Estadístico = 5.71111 Valor-p = 0.126541

### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	18623.4	9	2069.27	7.09	0.0001
Intra grupos	5833.14	20	291.657		
Total	24456.6	29			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
3	3	104.22	X
6	3	158.34	X
7	3	160.41	X
9	3	176.33	X
1	3	176.43	X
8	3	177.1	X
5	3	180.007	X
2	3	187.91	X
4	3	191.083	X
10	3	195.717	X

## 11. Variable: Ácidos fenólicos totales (libre + ligada)

### Prueba de Kruskal-Wallis por raza

Raza	Tamaño Muestra	Rango Promedio	Grupos Homogéneos
Arequipeño	9	12.8889	X
Cabanita	12	12.9167	X
Granada	6	21.0	X
Kculli	3	22.6667	X

Estadístico = 6.1552 Valor-p = 0.104297

### Análisis de Varianza (ANVA) por accesión

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
Entre grupos	19732.4	9	2192.48	7.47	0.0001
Intra grupos	5870.53	20	293.527		
Total	25602.9	29			

### Prueba de Tukey

Accesión	Tamaño Muestra	Media	Grupos Homogéneos
3	3	109.323	X
6	3	163.893	X
7	3	167.71	X
1	3	183.057	X
5	3	184.2	X
8	3	184.657	X
9	3	184.76	X
2	3	196.77	X
4	3	199.233	X
10	3	202.503	X



**Anexo 12: Análisis estadístico para evaluar comparaciones entre las muestras provistas por el banco de semillas y recolectadas en la región Arequipa para una misma raza**

**1. Variable: Ácido *p*-cumárico de la fracción ligada**

**Prueba T de Student**

Raza	Contraste	Valor-p	Significación
Arequipeño	Provistas - Recolectadas	0.0275	*
Cabanita	Provistas - Recolectadas	0.2636	NS

\* Diferencia significativa ( $p < 0.05$ ). NS: No significativo

**2. Variable: Derivados de ácido *p*-cumárico de la fracción libre**

**Prueba T de Student**

Raza	Contraste	Valor-p	Significación
Arequipeño	Provistas - Recolectadas	0.0034	*
Cabanita	Provistas - Recolectadas	0.8604	NS

\* Diferencia significativa ( $p < 0.05$ ). NS: No significativo

**3. Variable: Ácido ferúlico de la fracción ligada**

**Prueba T de Student**

Raza	Contraste	Valor-p	Significación
Arequipeño	Provistas - Recolectadas	0.5942	NS
Cabanita	Provistas - Recolectadas	0.2195	NS

\* Diferencia significativa ( $p < 0.05$ ). NS: No significativo

**4. Variable: Derivados de ácido ferúlico de la fracción libre**

**Prueba T de Student**

Raza	Contraste	Valor-p	Significación
Arequipeño	Provistas - Recolectadas	0.9819	NS
Cabanita	Provistas - Recolectadas	0.0697	NS

\* Diferencia significativa ( $p < 0.05$ ). NS: No significativo

**5. Variable: Derivados de ácido ferúlico de la fracción ligada**

**Prueba T de Student**

Raza	Contraste	Valor-p	Significación
Arequipeño	Provistas - Recolectadas	0.5795	NS
Cabanita	Provistas - Recolectadas	0.9589	NS

\* Diferencia significativa ( $p < 0.05$ ). NS: No significativo

## 6. Variable: Derivados de ácido ferúlico total (libre + ligada)

### Prueba T de Student

Raza	Contraste	Valor-p	Significación
Arequipeño	Provistas - Recolectadas	0.5903	NS
Cabanita	Provistas - Recolectadas	0.9008	NS

\* Diferencia significativa ( $p < 0.05$ ). NS: No significativo

## 7. Variable: Derivados de ácido cafeico de la fracción libre

### Prueba T de Student

Raza	Contraste	Valor-p	Significación
Arequipeño	Provistas - Recolectadas	0.6816	NS
Cabanita	Provistas - Recolectadas	0.0816	NS

\* Diferencia significativa ( $p < 0.05$ ). NS: No significativo

## 8. Variable: Ácido fenólicos totales de la fracción libre

### Prueba T de Student

Raza	Contraste	Valor-p	Significación
Arequipeño	Provistas - Recolectadas	0.1013	NS
Cabanita	Provistas - Recolectadas	0.3601	NS

\* Diferencia significativa ( $p < 0.05$ ). NS: No significativo

## 9. Variable: Ácido fenólicos totales de la fracción ligada

### Prueba T de Student

Raza	Contraste	Valor-p	Significación
Arequipeño	Provistas - Recolectadas	0.6538	NS
Cabanita	Provistas - Recolectadas	0.2737	NS

\* Diferencia significativa ( $p < 0.05$ ). NS: No significativo

## 10. Variable: Ácido fenólicos totales (libre + ligada)

### Prueba T de Student

Raza	Contraste	Valor-p	Significación
Arequipeño	Provistas - Recolectadas	0.7109	NS
Cabanita	Provistas - Recolectadas	0.2494	NS

\* Diferencia significativa ( $p < 0.05$ ). NS: No significativo