

Estudio molecular y de bioaccesibilidad en harinas de *Oxalis tuberosa* obtenidas mediante diferentes condiciones de secado.

González Cervantes M. E.^{*a}; Vargas Torres A.^a; Hernández Uribe J. P.^a; Guzmán Ortiz F. A.^b; Román Gutiérrez A. D.^b

^aInstituto de Ciencias Agropecuarias Rancho Universitario perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Av. Universidad Km. 1. Ex-Hda. de Aquetzalpa AP 32 CP 43600. *maruglecer@gmail.com. ^bInstituto de Ciencias Básicas e Ingeniería perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad del Conocimiento Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5 Colonia Carboneras Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184.

RESUMEN:

Para conocer los principales cambios fisicoquímicos de la harina elaborada con *Oxalis tuberosa* mediante dos condiciones de secado: liofilización y secado con calor. Se realizaron los siguientes estudios: la microscopía electrónica de barrido mostró formas ovoide y elíptica en los gránulos de almidón. Con difracción de rayos láser el tamaño de partícula al 50% (D_v50) de la harina obtenida por liofilización (HL) fue: 48.5 µm y para la harina obtenida por secado con calor de convección (HS) de 75.92 µm, presentando una distribución bimodal las harinas. Los estudios con difracción de rayos X reportaron diferencias en el porcentaje de cristalinidad obteniéndose valores de 55.97% para HL y de 43.49 % para HS. Los valores de luminosidad (L) fueron de 65.35 y 68.23 para HS y HL respectivamente. Los valores rojo/verde (*a**) y amarillo/azul (*b**) mostraron la mayor rojez en HL y la mayor amarillez en HS. Las viscosidades pico fueron en HL de 2976 cP y HS de 2776.25 cP. La actividad antioxidante mediante 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-cido 6-sulfónico) ABTS con el extracto metanólico mostró valores en HL de 3628.70 mMol de trolox/100 g de muestra base seca fue la más alta entre todos los extractos elaborados con las harinas..

ABSTRACT:

*To know the main physicochemical changes of flour made with Oxalis tuberosa by means of two drying conditions: freeze drying and heat drying. The following studies were carried out: the scanning electron microscopy showed ovoid and elliptical shapes in the starch granules. The particle size at 50% (D_v50) of the flour obtained by freezing drying (HL) was 48.5 µm and for the flour obtained by heat drying (HS) was 75.92 µm, both HL and HS flour samples showed bimodal particle size distributions as demonstrated by laser diffraction analysis. Studies with X-ray diffraction reported differences in the percentage of crystallinity obtaining values of 55.97% for HL and 43.49% for HS. The values of lightness (L) were 65.35 and 68.23 for HS and HL respectively. The values red / green (*a* *) and yellow / blue (*b* *) showed the highest redness in HL and the highest yellowness in HS. The peak viscosities were 2976 cP in HL and 2776.25 cP in HS. The antioxidant activity by 2, 2'-azinobis (3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid) ABTS with the methanolic extract showed values in HL of 3628.70 mMol of trolox / 100 g of dry base sample was the highest among all the extracts made with the flours..*

Palabras clave: *Oxalis tuberosa*; obtención de harinas, propiedades fisicoquímicas, cambios moleculares.

Key words: *Oxalis tuberosa*; obtaining flour, physicochemical properties, molecular changes.

Area: Microbiología y Biotecnología

INTRODUCCION:

La *Oxalis tuberosa* es un tubérculo endémico de los Andes que doscientos años atrás fue introducido en México (Cortella y Pochettino, 1995). La elaboración de harina a partir de este tubérculo es una de las mejores formas de conservar su vida útil debido a que es un producto de temporada que se cosecha entre los meses de noviembre y marzo en el centro de nuestro país.

La fabricación de harinas de tubérculos es una forma fácil y sencilla de obtener altos rendimientos en poco tiempo comparada con la extracción de almidón. Dependiendo del método de secado utilizado, las ventajas de las harinas entre otras son: ampliar el tiempo de conservación de algunos componentes bioactivos así como las propiedades funcionales relacionadas con el almidón y sus propiedades nutricionales.

En recientes décadas el proceso natural de secado ha sido remplazado por otros métodos de deshidratación o combinación de los mismos, tales como secado solar, aire caliente, microondas, liofilización, atomización, deshidratación osmótica, entre otros. Elegir el método de secado es todo un reto. El secado por calor de convección

es uno de los mejores métodos de preservación que puede extender la vida de anaquel de este tubérculo sin embargo la calidad de los productos puede cambiar. Por otro lado la liofilización es uno de los métodos de deshidratación más avanzados del que se obtienen productos de más alta calidad (Ahmed y Al-Attar, (2015).

El objetivo de esta investigación es evaluar el efecto del método de secado en la obtención de harina de *Oxalis tuberosa* en sus propiedades moleculares, morfológicas, fisicoquímicas, de viscosidad y de bioaccesibilidad de compuestos bioactivos.

MATERIALES Y METODOS:

Obtención de las harinas

Se adquirió papa roja *Oxalis tuberosa* del tianguis local de Tulancingo de Bravo Hidalgo. La cual se lavó y cortó en rodajas de aproximadamente 2-3 mm de grosor y las rodajas se colocaron en una estufa secadora a 45°C por 48 h para su secado. Otra parte se colocó en la liofilizadora Labconco modelo Freezone 2.5 a -41°C por 42 h. Las hojuelas secadas y liofilizadas se molieron por separado en UDY ciclone sample mill para la obtención de las harinas.

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para determinar la morfología de las harinas se utilizó el método reportado por Paredes-López *et al.*, (1989). La muestra de harina se espolvorea sobre una cinta conductora de cobre de doble adhesión la cual se fija previamente en un soporte de aluminio del microscopio electrónico de barrido LEO 1525 (LEO electron Microscopy, Oberkochen, Germany). La muestra se cubrió con una capa de carbón de 30 nm. Las muestras se colocaron en el ionizador de metales JEOL y se recubrió con una capa de oro.

Difracción de rayos X

Los patrones de cristalinidad de las dos harinas se estudiaron mediante difracción de rayos X. Las muestras se equilibraron en una cámara de humedad relativa al 100% y a temperatura ambiente (25°C) durante 24 h. Los patrones de difracción de rayos x de las harinas se obtuvieron mediante un difractómetro (D-500, Siemens, Madison, W). El difractómetro se operó a 27 mV y 50 kV. La región de barrido con ángulo 2θ fue de 4° a 40° con un tamaño de paso de 0.05°, con un tiempo de conteo de 2 segundos. El porcentaje de cristalinidad se calculó utilizando la siguiente ecuación (Palma-Rodriguez H. M., *et al.*, 2013):

Ec. (1). Cristalinidad

$$\text{Cristalinidad (\%)} = \frac{Ac}{Ac+Aa} * 100$$

Donde:

Ac= área cristalina sobre el difractograma de rayos X

Aa= área amorfa sobre el difractograma de rayos X

Distribución de tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula se determinó con Malvern Mastersizer 2000. Las muestras de harina se secaron en horno de aire caliente para reducir el contenido de humedad de 8-11% antes del análisis del tamaño de partícula). Las harinas fueron analizadas usando un módulo Sirocco 2000. Las mediciones se llevaron a cabo por triplicado a temperatura ambiente. El tamaño de partícula se expresó como diámetro mediano D[v,0.5], el cual es el diámetro volumen equivalente a un valor de la frecuencia acumulada de 50% y distribución de volumen (Malvern Instruments Lid., 1990) (Palma-Rodriguez *et al.*, 2013).

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

El análisis se realizó como lo describe Chen *et al.*, (2017). Las harinas de *Oxalis tuberosa* se mezclaron y se trituraron con KBr con una proporción de 1: 100. Después, se prensaron 60 mg de la mezcla en una tableta. Los espectros de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) se registraron utilizando un espectrómetro y el espectro

de absorbancia se recogió entre 4000-400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 exploraciones. Los espectros obtenidos fueron suavizados y las líneas de base fueron corregidas utilizando un software y exportados a otro software para la representación gráfica.

Viscosidad

Se determinó usando un analizador rápido de viscosidad (Rapid Visco Analyzer RVA 4500 Perten Instruments). Se pesaron 3.5 g de la muestra (14% base de húmeda) y 25 ml de agua destilada. Una calefacción programada y ciclo de enfriamiento a una velocidad de cizallamiento constante, la suspensión se mantuvo a 50°C durante 1 min, se calentó a 95°C en 4.42 min, y se mantuvo a 95 ° C durante 2.5 min. Posteriormente enfriada a 50°C en 4.0 min manteniendo una velocidad de rotación de 160 rpm. El tiempo total del ciclo fue de 13 min.

Medición calorimétrica de barrido diferencial (DSC)

Se realizó usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) que se emplea para medir el análisis térmico de las harinas como lo describe Chen, *et al.*, (2017) con ligeras modificaciones. La proporción harina/ agua (p/p) fue de 2 mg harina / 7mg agua para la medición de DSC para examinar la plastificación en la harina. El DSC se calibró con indio y zafiro para la calibración de temperatura y calor. Se pasaron las muestras a una rampa de calentamiento/enfriamiento de 10°C/min. En ciclos de calentamiento en una atmósfera de nitrógeno (caudal 50 ml/min). Las muestras se calentaron de 30°C a 120°C para detectar propiedades térmicas: temperatura de transición vítrea (T_g), gelatinización de almidón. Se utilizará una bandeja vacía como referencia. El software del instrumento proporcionó la temperatura de inicio, la temperatura de punto final y el cambio del flujo de calor de la región de transición vítrea y la entalpia de gelatinización (ΔH_g) de las transiciones térmicas.

Medición de color triestímulo

El color visual se midió usando un colorímetro Hunter ColorFlex (Hunter Associates Laboratory, Reston, VA) en términos de *L* (luminosidad), *a** (enrojecimiento y verdor) y *b** (amarillez y azul) como lo describieron Ahmed *et al.*, (2015) para harina de arroz. El instrumento (45° / 0° geometría, 10° observador) se calibró con un azulejo estándar blanco y negro seguido se midieron las muestras. Una celda de vidrio que contuvo las harinas que se colocaron por encima de la fuente de luz y los valores *L*, *a** y *b** fueron registrados. Las mediciones de color se tomaron por triplicado, y se tomaron valores promedio para el cálculo.

Actividad antioxidante.

El contenido de polifenoles totales y la capacidad antioxidante se determinó con la elaboración de tres extractos de las harinas de *Oxalis tuberosa* con acetona 50%; metanol 80% y etanol 80%.

Determinación del contenido total de polifenoles solubles de las muestras.

Se realizó utilizando el método Folin-Ciocalteu descrito por (Suárez *et al.*, 2010) con ligeras modificaciones. Se tomaron 20 μL y se colocaron en tubos eppendorf de 5 mL, 1.58 mL de agua destilada, 100 μL de reactivo de Folin-Ciocalteu diluido en agua 1:2 y 300 μL de carbonato de sodio al 10%, se mezclaron con ayuda de un vortex, posteriormente se resguardaron los tubos de la luz por 2 h, al concluir este periodo se tomó la lectura de las absorbancias a una longitud de onda de 765 nm. Cada uno de los ensayos fue realizado por triplicado. Los cálculos se realizaron con base a la curva de calibración y se expresó como mg equivalente de ácido gálico por cada 100 g de muestra con la siguiente ecuación:

Ec. (2). Contenido de polifenoles totales

$$\frac{\text{mg equivalentes de ácido gálico}}{100\text{g de muestra}} = \frac{\text{mg de ácido gálico}}{\text{mL}} \times \frac{1}{\text{peso de la muestra (g)}} \times 10 \text{ mL} \times 10$$

El ensayo de actividad antirradicalaria por DPPH

Se realizó de acuerdo a la metodología descrita por Brand-Williams *et al.*, (1995) con algunas modificaciones. Se prepara la solución madre del radical DPPH (2,2'-difeníl-1-picrilhidrazilo) (Sigma Aldrich St. Louis MO, USA,

Lote D9132-1G) disolviendo 2.5 mg del radical con 40mL de metanol, posteriormente se afora la solución a 50 mL con metanol y se protege de la luz. Se toma un alícuota y se mide su absorbancia a 520 nm, se ajusta la absorbancia de la solución a 0.5 adicionando metanol puro a la solución diluida o solución madre. Una vez ajustada la absorbancia de la solución se colocan 200µL de las muestras extraídas en tubos previamente protegidos y 2000µL de la solución de DPPH. La lectura se mide a los 30 min. El porcentaje de inhibición se calculó con la siguiente ecuación.

Ec. (3). % Actividad antirradicalaria

$$\% \text{ Actividad antirradicalaria} = \frac{\text{Abs muestra}}{\text{Abs control}} \times 100$$

Se preparó una curva estándar con una solución 4 mM de trolox, posteriormente se realizaron diluciones a partir de la solución de 0-200µM con agua destilada. Los resultados se expresan como mg equivalentes de trolox en 100 g de muestra.

FRAP (Poder antioxidante reductor del hierro)

El análisis de FRAP (Poder antioxidante reductor del hierro) se realizó de acuerdo al método descrito Benzie y Strain, (1996) con ligeras modificaciones. Éste ensayo mide la capacidad antioxidante de acuerdo con su capacidad para reducir el hierro férrico (Fe+3) presente en un complejo con la 2, 4, 6-tri(2-piridil)-s-triazina (TPTZ) hasta la forma ferrosa (Fe+2). El reactivo de FRAP fue preparado por una mezcla de las siguientes soluciones:

- Solución de TPTZ (2, 4, 6-tripiridil-s-triazina, Sigma Aldrich St. Louis MO, USA, T1253) 10 mM en una solución de ácido clorhídrico 40 mM (la solución de HCl es preparado en agua destilada).
- Solución de FeCl3 0.3 M preparado con agua destilada.
- Buffer de acetato (pH 3.6), se prepara con la mezcla de acetato de sodio y ácido acético en agua destilada, se ajusta el pH hasta llegar al valor deseado.

Posteriormente las soluciones se mezclaron en base a las siguientes proporciones; 83% de la solución buffer, 8.3% de la solución de FeCl3 y 8.3% de la solución de TPTZ. Para la determinación de las muestras, se colocan 250 µL de la extracción de la muestra con 1mL del reactivo de FRAP y se lleva a un volumen de 10 mL con agua destilada en tubos eppendorff, se dejan reaccionar por 30 minutos en un baño maría a una temperatura de 30°C. La absorbancia fue leída en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 593 nm. La curva de calibración para este método se realizó con sulfato ferroso (FeSO4-7H2O) con una concentración de 0 a 5 mM, los resultados son expresados como mmol Fe (II) presentes en 100 g de muestra.

La actividad antirradicalaria mediante 2,2'-azinobis-3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico (ABTS)

El ensayo ABTS se realizó de acuerdo a la metodología descrita por Pastrana-Bonilla *et al.*, (2003). Con ligeras modificaciones. Se prepara la solución de ABTS•+ (Sigma Aldrich St. Louis MO, USA A1888) 7 mM con persulfato de potasio 2.4 mM (KSO8, Sigma Aldrich St. Louis MO, USA, 216224) en 10 mL con agua destilada (solución madre), la solución se deja en reposo por un periodo de 12 h en refrigeración y protegida de la luz, posteriormente se toma una alícuota de 550 µL y se afora a 50 mL con etanol puro (solución 2), ésta solución se protege de la luz y se conserva en hielo durante su uso. Se tomó lectura de la solución 2 a 734 nm, y se ajusta a 0.7 ± 0.02 de absorbancia, la solución fue ajustada con etanol puro o solución madre. Para el análisis de muestras se toman 990 µL de la solución ajustada a 0.7 de absorbancia y se toma lectura de la absorbancia exacta a 734nm (tiempo cero) en seguida se añade 10 µL de la muestra tratando de no introducir aire depositar la muestra sin sacar la celda del espectrofotómetro, por último se toma lectura tras 5 minutos de reacción. Los resultados fueron expresados como mg equivalentes de trolox en 100g de muestra (peso seco). El porcentaje de inhibición se calculó con la siguiente ecuación:

Ec. (4) % de inhibición

$$\% \text{ de inhibición} = \frac{(Abs \text{ muestra } t0 - Abs \text{ muestra } t5)}{Absorbancia \text{ muestra } t0 - \frac{Abs \text{ disolvente } t0 - Abs \text{ disolvente } t5}{Abs \text{ disolvente } t0}} \times 100$$

Se realizó una curva estándar con diferentes concentraciones de Trolox (Sigma Aldrich St. Louis MO, USA, 238813) de 0 a 25 µM, y los resultados fueron expresados como µmol Trolox/g de muestra.

Análisis estadístico

Los datos fueron tratados por un análisis de varianza ANOVA de una sola vía. Las medias fueron comparadas por la prueba de Tukey en un nivel de significancia de 0.05. Programa Sigma Plot 12.5.

RESULTADOS:

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB) mostraron la morfología de las harinas con gránulos de almidón de forma ovoide y elíptica. Formas similares fueron reportadas en un estudio realizado sobre almidón de oca (Cruz *et al.*, 2016). También se observan más aglomerados en HS (Fig.1) debido probablemente al proceso de obtención de la harina secada por calor de convección. Leewatchararongjaroen y Anuntagool, (2016) reportaron este comportamiento en harinas de arroz debiéndose a la matriz de proteínas que causa la agregación de los gránulos de almidón. Además se observó que los gránulos de almidón de las harinas parecen estar rodeados por una cantidad notable de otro material como “polvo” probablemente son fibras y proteínas, similares micrografías fueron presentadas en un estudio realizado en un tubérculo de nombre ñamé por Chen *et al.*, (2017)

Difracción de rayos X

De acuerdo con los estudios de difracción de rayos X las harinas mostraron el patrón de cristalinidad de tipo B, característico de los tubérculos y raíces que presenta dobles hélices de amilopectina empaquetadas en forma hexagonal y con 36 moléculas de agua (Buléon *et al.*, 1998). Iniciando en el ángulo 2θ con 5° y presentando en la máxima intensidad relativa en 16.9° con porcentajes de cristalinidad de 55.97% para HL y de 43.49% para HS. Esto probablemente debido a que la estructura cristalina de los gránulos de almidón de la harina elaborada con *Oxalis tuberosa* secada por calor de convección se vio afectada principalmente por la reordenación de las estructuras intermoleculares y de doble hélice durante el tratamiento de calor-humedad (Hung *et al.*, 2017).

Distribución de tamaño de partícula

En cuanto a tamaño de partícula en las muestras HL y HS se obtuvo una distribución de tamaño de partícula bimodal (Fig. 2) comportamiento igual fue reportado en harina de castaño por similares métodos de obtención por Ahmed y Al-Attar, (2015). El tamaño de partícula a 50% (D_v50) de distribución de volumen de HL fue: 48.5 µm y para la harina HS de 75.92 µm. Posiblemente las partículas de menor tamaño se deban a la formación de más partículas porosas obtenidas por la sublimación del agua durante la liofilización (Krokida *et al.*, 1998). Como se mencionó anteriormente la aglomeración en HS hace que se tenga un tamaño de partícula mayor.

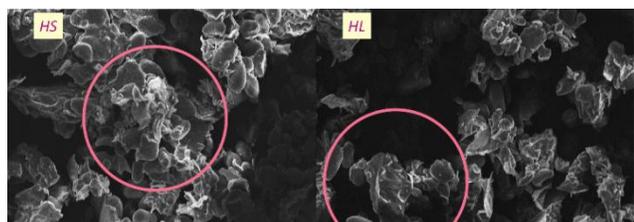


Figura 1. Micrografías de las harinas de *Oxalis tuberosa*.

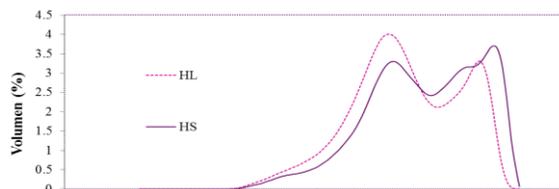


Figura 2. Gráfica de tamaño de partícula de las harinas de *Oxalis tuberosa*.

FT-IR

Con los estudios de espectroscopia FT-IR en las harinas elaboradas con *Oxalis tuberosa* encontramos los espectros característicos de almidón. El almidón es el principal componente de las harinas y como es de esperarse es el responsable de la mayoría de los grupos funcionales característicos de las harinas (Chen *et al.*, 2017). Los picos fueron observados en las regiones debajo de 800 cm^{-1} , la región entre 800 a $1,500\text{ cm}^{-1}$ (C-H región de deformación); la región entre $2,800$ and $3,000\text{ cm}^{-1}$ (C-H región de estiramiento) y finalmente la región entre $3,000$ y $3,600\text{ cm}^{-1}$ (O-H región de estiramiento) (Amir *et al.*, 2013; Mutungi *et al.*, 2011) que posiblemente se deba en parte a la presencia de agua. Además otros grupos funcionales como grupos aromáticos 2800 al 2900 cm^{-1} (C-H región de estiramiento) que posiblemente se deba a los compuestos fenólicos presentes en las harinas; 1700 - 1730 cm^{-1} (ácidos carboxílicos C=O región de tensión), aminas del 1550 - 1640 cm^{-1} (N-H región de deformación), 1250 - 900 cm^{-1} (C-O región de estiramiento).

Viscosidad

Los resultados de los estudios realizados con el analizador rápido de viscosidad (tabla 1) mostraron una viscosidad pico con diferencias significativas entre las dos harinas en donde los valores de 2976 cP fueron para HL y 2776.25 cP para HS esto probablemente se deba a las diferencias en los tamaños de partícula. En general, un tamaño de partícula fino tiene mayor potencia de hinchamiento y forma una estructura rígida de gel que da como resultado resistencia adicional en comparación con un tamaño de partícula grueso (Chen *et al.*, 2003; Hatcher *et al.*, 2002). También la viscosidad más alta en la muestra HL puede deberse a la cantidad de almidón total y al contenido de amilosa en las muestras (Ahmed y Al-Attar, 2015). Esto debido probablemente a que durante el proceso del análisis de viscosidad en el período de mantenimiento a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, las suspensiones de almidón se sometieron a altas temperaturas y cizallamiento mecánico que causa la disrupción del gránulo de almidón y la lixiviación de amilosa, que condujo a una disminución en la viscosidad y durante el enfriamiento de 95 a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, la viscosidad aumenta debido a una reagrupación molecular, es decir, la liberación de la amilosa forma redes tridimensionales (enmarañamientos) y que interactúan con las moléculas de agua por medio de enlaces de hidrógeno. (Lii *et al.*, 1995). Observando las temperaturas de empastado de HL de 64.18°C y HS de 64.65°C respectivamente.

Propiedades térmicas

En la tabla 1 se presentan los resultados de viscosidad y calorimetría diferencial de barrido obtenidos de las harinas. A través de los estudios de DSC se detectaron las temperaturas de transición vítrea similar para las dos las harinas que oscilaron en HL de 62.91°C para HL y 62.55°C para HS. Las propiedades térmicas mostraron que los procesos de secado no afectaron las temperaturas de gelatinización de las dispersiones de las harinas ni la entalpía de gelatinización (ΔH_g). De acuerdo con los resultados de viscosidad y DSC ambas harinas presentaron temperaturas similares de empastado y gelatinización como se presenta en la tabla 1. Por lo cual se presume que los métodos de obtención de las harinas fueron los adecuados.

Tabla 1. Propiedades térmicas, viscosidad y temperatura de empastado

Muestra	Viscosidad pico cP	Viscosidad final cP	Temperatura de empastado $^{\circ}\text{C}$	T_p $^{\circ}\text{C}$	ΔH_g J/g
HL	2976 ± 76.66^b	1920.75 ± 22.54^a	64.18 ± 0.49^a	62.91	4.165
HS	2776.25 ± 27.21^a	1935.75 ± 59.28^a	64.65 ± 0.40^a	62.55	4.769

Valores mostrados son la media \pm desviación estándar; $n=3$

Medias con diferentes letra sobre la barra diferente significancia ($P<0.05$)

Color

En color los valores oscilaron para *L* entre 65.35 para HS y de 68.23 para HL lo que indica que es más oscura. El menor valor de *a** fue de 7.68 en HS y de 8.80 en HL mostrando mayor rojez este incremento puede estar relacionado con las antocianinas las cuales son unas de las responsables de dar el color rojo a los alimentos. Los valores para *b** presentan un comportamiento inverso en HS de 7.62 y en HL de 5.93 lo que indica que HS presenta más amarillez debido probablemente a las reacciones enzimáticas y no enzimáticas durante el tratamiento térmico en el proceso de secado.

Actividad antioxidante

Se determinó el contenido de compuestos fenólicos con tres solventes acetona al 50%, metanol al 80% y etanol al 80% encontrándose que en los extractos de HL presentaron mayor contenido de compuestos fenólicos en mg equivalentes de ácido gálico/100g de muestra base seca respectivamente (Tabla 2). Se puede observar que el contenido de fenoles solubles decrece con el incremento de la temperatura. Esos fenómenos pueden ser debido a la degradación térmica (autooxidación o degradación). Probablemente a que en el tratamiento de secado las oxidasas así como las polifenoloxidasas y peroxidasa pueden haber permitido la pérdida de complejos fenólicos (vSoes-Vigyázó y Haard, 1981).

De los tres métodos usados la actividad antirradicalaria por el método ABTS fue la que mostró más diferencias entre los extractos elaborados siendo los metanólico y etanólico los de mayor actividad antioxidante en mMol de Trolox (Tabla 2). Esto probablemente a la presencia de los compuestos fenólicos hidrofílicos e hidrosolubles presentes en las harinas como las antocianinas. La actividad antirradicalaria por el método DPPH y la actividad antioxidante por el método FRAP (2, 4, 6-tripiridil-s-triazina) no mostraron gran discrepancia numérica observándose valores desde 2.71 a 2.76 mMol Trolox/100g y 11.13 a 12.60 mMol Fe II/100g respectivamente (Tabla 2).

Tabla 2. Compuestos fenólicos totales y Actividad antioxidante de las harinas de *Oxalis tuberosa*

Muestra	CFT mg equivalentes de ácido Gálico/100g de muestra base seca	AA DPPH mMol Trolox/100g muestra base seca	AA FRAP mMol Fe II/100g muestra base seca	AA ABTS mMol Trolox/100g muestra base seca
HLAC50	587.82 ± 18.15 ^b	2.76 ± 8*10 ^{-4c}	11.64 ± 0.94 ^b	674.88 ± 43.56 ^a
HSAC50	586.57 ± 26.43 ^b	2.71 ± 9*10 ^{-4a}	12.60 ± 0.33 ^d	1127.56 ± 81.58 ^b
HLM80	532.01 ± 25.40 ^a	2.73 ± 34*10 ^{-3b}	11.13 ± 0.07 ^a	3628.70 ± 225.94 ^e
HSM80	509.27 ± 22.89 ^a	2.76 ± 76*10 ^{-3c}	11.58 ± 0.73 ^b	1683.03 ± 60.16 ^c
HLE80	609.90 ± 30.77 ^b	2.73 ± 11*10 ^{-2ab}	11.26 ± 0.02 ^a	2431.02 ± 76.21 ^d
HSE80	534.99 ± 20.98 ^a	2.75 ± 4*10 ^{-3bc}	12.31 ± 0.08 ^c	1597.14 ± 30.16 ^c

CFT: Compuestos fenólicos totales; AA: Actividad antioxidante; DPPH: radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazil; FRAP: Poder de reducción antioxidante del ión férrico. ABTS: 2,2-azinobis-[3 ethylbenzothiazolin-6-sulphoni; HLAC50: Extracto de acetona al 50% de harina de *Oxalis tuberosa* liofilizada; HSAC50: Extracto de acetona al 50% de harina de *Oxalis tuberosa* secada por calor de convección; HLM80: Extracto de metanol al 80% de harina de *Oxalis tuberosa* liofilizada; HSM80: Extracto de metanol al 80% de harina de *Oxalis tuberosa* secada por calor de convección; HLE80: Extracto de etanol al 80% de harina de *Oxalis tuberosa* liofilizada; HSE80: Extracto de etanol al 80% de harina de *Oxalis tuberosa* secada por calor de convección.

Valores mostrados son la media ± desviación estándar; n=3

Medias con diferentes letra sobre la barra diferente significancia (P<0.05)

CONCLUSIONES:

Como se observa en el estudio los métodos de secado: liofilización y calor de convección si afectan las propiedades morfológicas; estructurales y moleculares de las harinas. Hubo un mayor porcentaje de cristalinidad en HL; un tamaño de partícula menor en HL y una reducción del daño al almidón; se observaron más aglomeraciones en las microscopias de HS; una viscosidad mayor en HL; diferencias en actividad antioxidante con ABTS con mayores resultados con los extractos de HL. Este estudio puede ser el inicio para que estas harinas puedan incorporarse a la industria de los alimentos en la elaboración de nuevos productos como componentes o ingredientes de alimentos funcionales. Habiendo obtenido menores diferencias en otras propiedades esta investigación nos brinda conocimiento sobre la estructura de las harinas de *Oxalis tuberosa* obtenidas mediante dos condiciones de secado que puede ayudar a seleccionar el método de obtención y su posible aplicación en la industria alimentaria.

BIBLIOGRAFÍA:

Ahmed J., y Al-Attar H., (2015). Effect of drying method on rheological, thermal, and structural properties of chesnut flour doughs. *Food Hydrocolloids*. No. 51, pp. 76-87,

Ahmed J., Al-Jassar, S., y Thomas, L., (2015). A comparison in rheological, thermal, and structural properties between Indian Basmati and Egyptian Giza rice flour dispersions as influenced by particle size. *Food Hydrocolloids*, No. 48, pp. 72-83

Amir R.M., Anjum F. M., Khan M. I., Rafiq M., Khan M. R., Pasha I, and Nadeem M. Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for the identification of wheat varieties., (2013). *Journal of Food Science and Technology*. No. 50(5), pp. 1018–1023.

Brand-Williams W., Cuvelier M., Berset C., (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Food Science and Technology*. No. 28(1), pp. 25-30.

Benzie I.F., Strain J.J., (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*. No. 239 (1), pp. 70-6.

Buleon A., Colonna P, Planchot V., and Ball S. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*. No. 23, pp. 85-112

Cortella A., R., y Pochettino M., L., (1995). Comparative morphology of starch of three Andean tubers. *Starch/Stärke*. No. 47, pp. 455-461.

Cruz, G., Ribotta, P., Ferrero C., Iturriaga, L. (2016). Physicochemical and rheological characterization of Andean tuber starches: Potato (*Solanum tuberosum ssp. Andigenum*), Oca (*Oxalis tuberosa Molina*) and Papalisa (*Ullucus tuberosus Caldas*). *Starch/Stärke*. No. 68, pp. 1084-1094.

Chen, Z., Schols, H.A., Voragen, A.G.J., 2003. Starch granule size strongly determines starch noodle processing and noodle quality. *Journal of Food Science: Food Chemistry and Toxicology*. No. 5(68), pp. 1584–1589.

Chen, X., Li, X., Mao, X., Huang., H., Wang, T., Qu, Z., Gao, W., (2017). Effects of drying processes on starch-related physicochemical properties, bioactive and antioxidant properties of yams flour. *Food Chemistry*. No. 224, pp. 224-232.

Hatcher, D.W., Anderson, M.J., Desjardins, R.G., Edwards, N.M., Dexter, J.E., (2002). Effect of flour particle size and starch damage on processing and quality of white salted noodles. *Cereal Chemistry*. No. 79 (1), pp. 64–71.

Hung P. V., Huongb N. T. M., Phic N. T. L., Tiena N. N. T., (2017). Physicochemical characteristics and in vitro digestibility of potato and cassava starches under organic acid and heat-moisture treatments. *International Journal of Biological Macromolecules*. No. 95, pp. 299–305.

Krokida, M. K., Tsami, E., y Maroulis, Z. B., (1998). Kinetics on colour changes during drying of some fruits and vegetables. *Drying Technology*. No. 16(3–5), pp. 667–685.

Leewatchararongjaroen, J. y Anuntagool, J., (2016). Effects of Dry-Milling and Wet-Milling on Chemical, Physical and Gelatinization Properties of Rice Flour. *Rice Science*. No. 23(5), pp. 274–281.

Lii, C. Y., Shao, Y. Y., y Tseng, K. H. (1995). Gelation mechanism and rheological properties of rice starch. *Cereal Chemistry*. No.72, pp. 393-400.

Mutungi, C., Onyango, C., Doert, T., Paasch, S., Thiele, S., Machill, S., Rohm, H., (2011). Long- and short-range structural changes of recrystallised cassava starch subjected to in vitro digestion. *Food Hydrocolloids*. No. 25, pp. 477–485.

Palma-Rodríguez H. M., Agama-Acevedo E., Gonzalez-Soto R. A., Vernon-Carter E. J., Alvarez-Ramirez J. y Bello-Perez L. A., (2013). Ascorbic acid microencapsulation by spray-drying in native and acid-modified starches from different botanical sources. *Starch/Stärke*. No. 65, pp. 584–592.

Paredes-López, O., Schevenin, M. L., Hernández-López, D. and Cárabez-Trejo, A., (1989). Amaranth Starch - Isolation and Partial Characterization. *Starch/Stärke*. No. 41, pp. 205–207.

Pastrana-Bonilla E., Akoh C.C., Sellappan S., Krewer G., (2003) Phenolic content and antioxidant capacity of muscadine grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. No. 51(18), pp. 5497-503.

Suárez, B., Álvarez, Á.L., García, Y.D., del Barrio, G., Lobo, A.P., Parra, F., (2010). Phenolic profiles, antioxidant activity and in vitro antiviral properties of apple pomace. *Food Chemistry*. No. 120 (1), pp. 339-342.

vSoes-Vigyázó, L., y Haard, N. F., (1981). Polyphenol oxidases and peroxidases in fruits and vegetables. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*. No.15, pp. 49–127.