

POTENCIAL NUTRACEÚTICO DE LOS MAÍCES CRIOLLOS Y CAMBIOS DURANTE EL PROCESAMIENTO TRADICIONAL Y CON EXTRUSIÓN

NUTRACEUTICAL POTENTIAL OF NATIVE MAIZE AND CHANGES DURING TRADITIONAL AND EXTRUSION PROCESSING

Sergio O. Serna-Saldívar¹, Janet A. Gutiérrez-Uribe¹,
Saraid Mora-Rochin² y Silverio García-Lara^{1*}

¹Departamento de Biotecnología e Ingeniería de Alimentos, Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM), Campus Monterrey, Tecnológico de Monterrey. 64849, Monterrey, Nuevo León. Tel.: +52 81 8358 1400; Fax: +52 81 8328 4262. ²Programa Regional de Posgrado en Alimentos, Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sinaloa.

*Autor para correspondencia (sgarcialara@itesm.mx)

RESUMEN

Una de las herencias de las culturas mesoamericanas se refleja en las variedades criollas de maíz (*Zea mays* L.) que se usan en México. Con excepción de la Antártida, hoy en día el maíz se cultiva en todos los continentes del mundo con una producción global que excede los 844 millones de toneladas. Las variedades criollas del maíz contienen genes que le imparten una variabilidad genética de suma importancia. Dentro de estas razas criollas existen accesiones con modificaciones en el color del grano y sus pigmentos, que le confieren propiedades fitoquímicas únicas. Primordialmente existen dos grandes familias de pigmentos asociados al maíz, los de naturaleza fenólica que incluyen a las antocianinas y los carotenoides. Los maíces ricos en carotenoides son ampliamente sembrados en el mundo entero, mientras que los ricos en antocianinas solamente se siembran en áreas muy limitadas. Los maíces ricos en antocianinas pueden ser considerados como nutraceuticos debido al efecto preventivo de estos pigmentos contra el estrés oxidativo, las enfermedades crónico-degenerativas y el cáncer. Otros importantes fitoquímicos son los fitoesteroles y policosanoles por sus probados efectos hipocolesterolémicos. Es importante resaltar que todos los maíces nativos contienen compuestos fenólicos de alto valor, de modo que los criollos constituyen un reservorio y patrimonio genético por explorar. Esta revisión describe a los principales fitoquímicos asociados al maíz, con énfasis en las variedades nativas, y además presenta las propiedades nutraceuticas de maíces criollos transformadas en tortillas mediante el procesamiento tradicional y con tecnologías emergentes como la extrusión, y su implicación en la alimentación y la salud.

Palabras clave: *Zea mays*, maíces criollos, compuestos fenólicos, antocianinas, carotenos, actividad antioxidante, nutraceuticos.

SUMMARY

One of the legacies of Mesoamerican cultures is reflected in maize (*Zea mays* L.) landraces varieties used in México. With the exception of Antarctica, maize is currently grown on all continents of the world, with global production exceeding 844 million tons. Maize landraces contain genes which impart genetic variability of utmost importance. Within these accessions there are maize landraces with modifications in grain color and pigments, which have unique phytochemical properties. There are two main families of pigments associated with corn, phenolic-derived pigments, which include anthocyanins, and carotenoids. The carotenoid-rich maize is widely grown in the world, while the genotypes rich in anthocyanins are planted only in very limited areas. Anthocyanin-rich corn can be considered as nutraceutical because these pigments have preventive effects against oxidative stress, chronic degenerative diseases and cancer. Other important phytochemical are phytosterols and policosanols which have hypocholesterolemic effects. Importantly, all native corn materials contain phenolic compounds of high value, so maize landraces constitute a reservoir and genetic heritage to be explored. This review describes the main phytochemicals associated with corn, with emphasis on native varieties, and also presents the nutraceutical properties of native corn tortillas processed by traditional processing and emerging technologies such as extrusion, and their involvement in food and health.

Index words: *Zea mays*, maize landraces, phenolic compounds, anthocyanins, carotenoids, antioxidant capacity, nutraceuticals.

INTRODUCCIÓN

Un mexicano consume diariamente un promedio de 335 g de maíz (*Zea mays* L.) lo que equivale a 122 kg/año (FAO, 2012). Por tanto, si se considera una dieta de 2000 kcal, la población mexicana obtiene más de la mitad de las calorías y proteínas de alimentos producidos a partir del maíz (FAO, 2012). Las culturas indígenas prehispánicas han reconocido el valor de los maíces criollos desde tiempos remotos. Por ejemplo, la civilización azteca, la maya e inca relacionaron a los maíces pigmentados con el culto a deidades de la alimentación y subsistencia. La base culinaria de la cultura indígena Mesoamericana fue la gama de productos obtenidos principalmente del maíz nixtamalizado (cocido con calcio). Los indígenas aprendieron a cocinar las carióspsides en cenizas de hoguera o hidróxido de calcio o cal obtenida de conchas o de depósitos mineros (Serna-Saldívar, 2009).

Durante la nixtamalización, el almidón del maíz se pregelatiniza, la proteína se desnaturaliza y el pericarpio o salvado se hidroliza parcialmente. Nutrimentalmente, el maíz cocido o nixtamal contiene una alta cantidad de calcio biodisponible y mejor disponibilidad de la niacina. En la mayoría de los casos el nixtamal es lavado y posteriormente molido para obtener una masa que es la columna vertebral para la generación de numerosos alimentos típicos ancestrales, y que todavía son la base de la alimentación de los mexicanos. El icono de los alimentos nixtamalizados es la tortilla, que ha sido producida a partir de numerosos tipos de maíces (blanco, amarillo, azul y morado) (Serna-Saldívar, 2009).

Los maíces criollos actuales poseen una gran diversidad genética y potencial para producir alimentos funcionales que ayuden a la población más vulnerable a enfrentar los graves problemas de desnutrición y salud. A través de generaciones los maíces han conservado importantes compuestos fitoquímicos conocidos como nutraceuticos, con probados efectos positivos en nutrición y salud, como: fibra dietética (soluble e insoluble), compuestos fenólicos, carotenoides, xantofilas, triglicéridos ricos en ácidos grasos omega 6, fitoesteroles, policosanoles y micronutrientes como tocoferoles y tocotrienoles, fosfolípidos que proveen colina e inositol, y vitaminas con propiedades nutraceuticas como el ácido fólico, tiamina y niacina. El común denominador de la mayoría de los nutraceuticos es su capacidad antioxidante que contrarresta los radicales libres responsables de causar la oxidación de membranas y daño al ADN, lo que promueve enfermedades como cáncer, fibrosis, problemas cardiovasculares y envejecimiento (Serna-Saldívar, 2009; Serna-Saldívar *et al.*, 2011). El procesamiento del maíz con diferentes perfiles nutraceuticos afecta significativamente la cantidad y biodisponibilidad de estos compuestos. Por

ejemplo, el proceso de nixtamalización propicia que parte de la fibra dietética y muchos compuestos fenólicos simples y antocianinas se pierdan en la cocción alcalina, pero los compuestos que quedan asociados al nixtamal tienen una mejor biodisponibilidad (Serna-Saldívar, 2009). La molienda en seco del maíz generalmente remueve al salvado y al germen para obtener fracciones refinadas del endospermo, remoción que disminuye significativamente el contenido de fitoquímicos, vitaminas y minerales.

EL ALTO VALOR NUTRACÉUTICO DE LOS MAÍCES CRIOLLOS

México es considerado como el centro de origen y diversidad del maíz. Esta diversidad se ha agrupado en al menos 59 razas con base en características morfológicas, bioquímicas, genéticas y moleculares (Warburton *et al.*, 2008). Como variantes dentro de las razas se ha propuesto una clasificación por tipos o por coloración de grano. El color se determina por el contenido de pigmentos encontrados, como los carotenoides en los granos amarillos y las antocianinas y flobafenos en los azules o rojos (Egesel *et al.*, 2003). Estas variedades pigmentadas están presentes en 41 razas, ya sea por su color en el grano o bien por la presencia de antocianinas en hojas, tallo y mazorca (Ortega *et al.*, 1991). Si bien el objetivo primordial del mejoramiento genético del maíz es el rendimiento, recientemente se ha puesto mayor énfasis en el desarrollo de variedades con composiciones químicas nutrimentales diferenciadas y con alta concentración de compuestos nutraceuticos (Serna Saldívar, 2010).

Los compuestos nutraceuticos asociados con el maíz no son necesariamente nutrientes que tradicionalmente han sido asociados con deficiencias en la dieta, sino compuestos cuyo consumo ayuda a prevenir e inclusive tratar a las enfermedades crónico-degenerativas. Estos compuestos se clasifican de acuerdo con sus propiedades químicas y su actividad biológica. Conviene destacar que la diversidad presente entre y dentro de las razas de maíces criollos juega un papel fundamental que incluye la presencia de compuestos nutraceuticos. Aunque aún no se ha determinado por completo qué maíces criollos son mejores, en el Cuadro 1 se presenta un resumen de los principales compuestos nutraceuticos asociados con los diferentes tipos de maíces criollos.

COMPOSICIÓN FITOQUÍMICA Y PROPIEDADES NUTRACÉUTICAS

Las propiedades nutraceuticas del maíz están íntimamente ligadas con su composición fitoquímica, y representan actualmente una línea de investigación de gran interés científico, donde los maíces criollos constituyen una fuente de diversidad fenotípica y genotípica por explorar, porque

Cuadro 1. Principales categorías de nutraceuticos asociados con maíces criollos[†].

Compuesto nutraceutico		Estructura anatomica	Efecto preventivo o terapeutico
Familia	Clase		
Fenolicos	Simplees como el ferulico	Principalmente asociados al pericarpio.	Previenen el estrés oxidativo, cáncer, alto colesterol, arterioesclerosis y envejecimiento.
Antocianinas y flavonoides	Antocianinas, flavonoles, flavan-3-ols	Principalmente asociados a la aleurona.	Previenen el estrés oxidativo, cáncer, alto colesterol, arterioesclerosis y envejecimiento.
	Carotenos	Principalmente asociados al endospermo de maíces amarillos.	Los B-carotenos son convertidos en vitamina A o retinol. Previenen el cáncer, las enfermedades cardiovasculares y refuerzan al sistema inmunológico.
Carotenoides	Xantofilas: luteína, zeaxantina, criptoxantina	Principalmente asociados al endospermo de maíces amarillos.	Previenen a la degradación macular y formación de cataratas (opacidad del cristalino ocular). Retarda aparición de síntomas relacionados con la <i>retinitis</i> . Previenen a las enfermedades cardiovasculares.
Fitoesteroles	Sitosterol, estigmasterol, campesterol	Principalmente asociados al germen, pericarpio y aleurona	Compiten con los sitios de absorción del colesterol y por consiguiente son considerados como hipocolesterolémicos y previsores de enfermedades cardiovasculares.
Fibra	Soluble como arabinosilanos y hemicelulosas solubles.	Principalmente asociada al pericarpio.	Mejora función gastrointestinal, incrementa la viscosidad del bolo alimenticio y reduce el índice glicémico. Reduce el riesgo de diabetes e hipercolesterolemia. Efecto prebiótico generando ácidos grasos volátiles.
	Insoluble como celulosa y lignina	Principalmente asociadas al endospermo de maíces amarillos.	Mejora función gastrointestinal, incrementa el ligado de ácidos biliares y el volumen y peso de las heces, y reduce constipación, hemorroides, diverticulosis y cáncer.
Ácido fítico inositol	Inositol	Principalmente asociado al pericarpio y aleurona.	Considerado como antioxidante y con propiedades anticancerígenas de mama, colon, hígado, leucemia, próstata y sarcomas.
Ácidos grasos polinsaturados	Ácidos linoleico (18:2 ω6) y linolénico (18:3 ω3)	Principalmente asociada al germen.	Ayudan a reducir triglicéridos y colesterol sanguíneo. Estos ácidos grasos son convertidos en prostaglandinas y otros ácidos grasos como EPA y DHA.
Fosfolípidos	Fosfatidil colina, fosfatidil etanolamina, fosfatidil inositol, fosfatidil serina	Principalmente asociados al germen.	Esenciales para el funcionamiento apropiado de las membranas celulares y de las neuronas cerebrales. Previenen el envejecimiento celular y el alto colesterol. La colina es esencial para producir acetil colina considerada como el principal neurotransmisor.
Vitaminas	Tocoferoles	Principalmente asociados al germen.	Los tocoferoles son antioxidantes. El α-tocoferol o vitamina E es considerado como la segunda línea de defensa contra el estrés oxidativo que previene enfermedades cardiovasculares, alto colesterol y todo tipo de cáncer. Además ayudan a mejorar la capacidad mental y función cerebral.
	Ácido fólico	Principalmente asociados a la capa de aleurona.	Previene abortos y los defectos de tubo neural y malformaciones en bebés. Ayuda a reducir los niveles de homocisteína y por ello previene enfermedades cardiovasculares.
Policosanoles o ceras	Octacosanol, tricosanol, hexacosanol, dotriacontanol	Principalmente asociados al germen y pericarpio.	Reducen lípidos séricos, colesterol y la agregación de plaquetas

[†]Modificada de Serna-Saldívar (2010).

contiene gran cantidad de compuestos con relevantes propiedades nutraceuticas (Cuadro 1).

El grano de maíz produce diversos tipos de compuestos fenólicos que son categorizados como simples, flavonoides y antocianinas. Todos los maíces contienen fenólicos simples, mientras que solamente los maíces pigmentados como el azul o morado contienen cantidades significativas de antocianinas. El ácido ferúlico es el compuesto fenólico presente en mayor cantidad en maíz, donde se le puede encontrar en forma ligada, libre y condensada. Otro importante grupo de antioxidantes son los carotenoides y xantofilas. Adicionalmente, los β -carotenos son convertidos en la forma activa de la vitamina A o retinol, considerada como la de mayor relevancia en nutrición humana porque previene la ceguera total y nocturna, y otras enfermedades como xeroftalmia, cáncer, enfermedades cardiovasculares, y también ayuda a reforzar el sistema inmune. Las xantofilas luteína, zeaxantina y criptoxantina ayudan a prevenir la degeneración macular asociada con la ceguera, especialmente en adultos mayores. El maíz amarillo es rico en carotenos y xantofilas, en contraste con el blanco que contiene cantidades insignificantes de estos importantes nutraceuticos (Serna-Saldívar *et al.*, 1990; Serna-Saldívar, 2009; 2012).

La fibra dietética es uno de los constituyentes más importantes de la dieta debido a que el hombre moderno no la consume en cantidad suficiente, sino aproximadamente la mitad de la dosis recomendada. Los granos integrales, que incluyen al maíz, aportan cantidades significativas de fibra dietética, especialmente la insoluble, que mejora la función gastrointestinal y previene constipación, divertículos, hemorroides, cáncer de colon y diabetes. Adicionalmente, el maíz es rico en fitatos, que si bien tradicionalmente han sido considerados como factores antinutrimientales porque disminuyen la biodisponibilidad de minerales como el hierro, pero que también poseen propiedades anticarcinogénicas (Steer y Gibson, 2002).

El germen del maíz, que contiene más de 85 % de los lípidos asociados con el grano entero, contiene además cantidades importantes de triglicéridos ricos en ácidos linoleico y oleico, y de fosfolípidos como fosfatidil colina, fosfatidil inositol, fosfatidil etanolamina y fosfatidil serina. Los fosfolípidos ayudan a mantener una buena integridad de las membranas celulares y un adecuado funcionamiento cerebral. En adición, el aceite crudo de maíz contiene cantidades relevantes de derivados de tocoles, como tocoferoles y tocotrienoles que son responsables de la actividad de vitamina E (Chung y Ohm, 2000), sustancias consideradas como el segundo más importante mecanismo de defensa contra radicales libres y estrés oxidativo.

Estos potentes antioxidantes previenen la oxidación de lípidos, ácidos grasos poli-insaturados y del colesterol LDL (lipoproteínas de baja densidad, por su siglas en inglés), cuya acumulación exacerba las enfermedades cardiovasculares (Serna-Saldívar, 2010). El maíz contiene de 0.03 a 0.33 % de tocoferoles en su aceite, y sus formas α - y γ -tocoferol son las más abundantes (White y Weber, 2003). La principal función de estos compuestos es prevenir el estrés oxidativo y la oxidación del ácido linoleico (18:2 Δ 9,12). Kornfeldt y Croon (1981) evaluaron el contenido de cuatro tipos de maíz (dos normales –no ricos en aceite ni en lisina-, uno alto en aceite, y uno clasificado como opaco 2 con alto contenido del aminoácido lisina), y concluyeron que entre 70 y 80 % de los tocoferoles se encuentran asociados al germen y de 11 a 27 % al endospermo. Tal como se esperaba, el genotipo rico en aceite presentó las mayores cantidades de tocoferoles α y γ .

El maíz es rico en fitoesteroles como sitoesterol, campesterol y estigmaesterol. De acuerdo con Kornfeldt y Croon (1981), el aceite de maíz contiene 1441, 62 y 54 mg/100 g, de los esteroles 4 desmetilesterol, 4-monometilesterol y 4,4 dimetilesterol, respectivamente. Entre los desmetilesteroles, el sitoesterol es la forma predominante (60 a 70 %), seguido por campesterol (16 a 22 %) y estigmaesterol (4 a 10 %). Debido a que estos compuestos tienen una estructura similar

al colesterol presente en tejidos animales, el consumo de fitoesteroles inhibe la absorción del colesterol en las células epiteliales del intestino.

Por tanto, los fitoesteroles son compuestos hipocolesterolémicos que ayudan a prevenir los padecimientos cardiovasculares. Se ha establecido que el consumo diario de 1 a 3 g de fitoesteroles reduce el colesterol sanguíneo en 5 a 20 %. Cabe mencionar que el consumo promedio diario es entre 200 a 400 mg (White y Weber, 2003). De acuerdo con Raicht *et al.* (1980) y Fiala *et al.* (1985), la suplementación de 0.2 % de β -sitosterol en dietas para animales de laboratorio causó una disminución significativa en la incidencia de tumores cancerígenos de colon inducidos químicamente. Aún no se ha estudiado qué les sucede a los fitoesteroles durante los pasos secuenciales de la nixtamalización para la producción de tortillas. Dado que en este proceso se pierden parcialmente los tejidos del pericarpio y germen, es de esperarse que la nixtamalización afecte significativamente las cantidades y biodisponibilidad de estos importantes compuestos.

El maíz también es fuente importante de compuestos cerosos conocidos como policosanoles, que son ceras principalmente asociadas al epicarpio y germen. Los policosanoles consisten de una mezcla de alcoholes de cadena larga, como hexacosanol (26:0), octacosanol (28:0), triacontanol (30:0) y docotriacontanol (32:0). De acuerdo con Hwang *et al.* (2005), los maíces contienen aproximadamente 10 mg/100 g de policosanoles. Según Arruzazabala *et al.* (1994, 1996), los policosanoles reducen los niveles de lípidos en sangre así como la agregación plaquetaria relacionada con enfermedades cardiovasculares.

Los platillos tradicionales elaborados con granos pigmentados de maíz, como atoles, pinoles, tortillas y frituras pigmentadas, presentan diversas tonalidades de color, desde rosa hasta azul intenso y un contenido adecuado de antocianinas y fenoles, por lo que resultan ser productos funcionales con buen potencial para el mercado (El-Sayed *et al.*, 2006), además de que las tortillas son la principal forma de consumo de maíz en México y Centro América (Serna-Saldívar *et al.*, 1990; 2000).

Todo esto se ve complementado por la alta capacidad antioxidante de los granos de maíz, que es superior a la de otros cereales como el trigo (*Triticum aestivum* L.), avena (*Avena sativa* L.) y arroz (*Oryza sativa* L.) (De la Parra *et al.*, 2007; Adom y Lui, 2002). De manera particular, el maíz pigmentado contiene altos niveles de antocianinas y otros fenólicos con una excelente capacidad antioxidante (Betran *et al.*, 2001; Harrigan *et al.*, 2007). En experimentos con ratones de laboratorio alimentados con antocianinas de maíz morado, particularmente con la cianidina-3-glucósido,

Tsuda *et al.* (2003) encontraron que la dieta hiperlipidémica rica en antocianinas produjo menor ganancia de peso en los ratones y redujo significativamente la aparición de enfermedades como hiperglicemia, hiperinsulinemia (resistencia a la insulina) e hiperleptinemia, en comparación con el grupo alimentado con una dieta hiperlipidémica sin antocianinas; estos autores concluyeron que las antocianinas se pueden considerar como un aditivo funcional que previene la obesidad, la diabetes y el síndrome metabólico.

Actividad antioxidante

La capacidad antioxidante de los cereales es mayoritariamente debida a los compuestos fenólicos. Según De la Parra *et al.* (2007), los diferentes tipos de maíz contienen de 41 a 49.6 moles equivalentes de vitamina C/100 g. El maíz rico en carotenos presentó la mayor actividad antioxidante, ya que la capacidad antioxidante hidrofílica representó 98 % de la capacidad antioxidante total. Sorprendentemente, el maíz azul presentó actividad antioxidante similar a la de los maíces blancos o amarillos, como mostraron Del Pozo-Insfran *et al.* (2006) en dos genotipos de maíces azules cuya actividad (25 a 29 μ mol equivalentes Trolox/g) superó al maíz blanco (17.5 μ mol equivalentes Trolox/g). Recientemente, Mora-Rochín *et al.* (2010) determinaron que la capacidad antioxidante de maíces blancos, amarillos, azules y rojos fue de 19.4, 19.1, 12.4 y 19.2 μ mol equivalentes de Trolox/g, respectivamente.

Las antocianinas tienen la habilidad de capturar radicales libres como el superóxido (O_2^-), oxígeno (O_2), peróxido (ROO^\cdot), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y radicales de hidroxilo (OH^\cdot). La acción antioxidante de las antocianinas es atribuida específicamente a la presencia de grupos hidroxilos en la posición 3 del anillo C y en las posiciones 3', 4' y 5' del anillo B (Cone, 2007). En general, la capacidad antioxidante de las antocianidinas (agliconas) es superior al de antocianinas, capacidad que se incrementa al aumentar el número de azúcares en la molécula.

Los efectos antioxidantes de las antocianinas *in vitro* se han demostrado en varios cultivos celulares de células de colon, endoteliales, hepáticas y leucocitos. En dichos sistemas las antocianinas han exhibido efectos anti-tóxicos y anti-carcinogénicos, como: destrucción de radicales libres, reducción de la capacidad de absorción de radicales libres de las células, estimulación de enzimas de fase II para la desintoxicación, y reducción de varios procesos negativos, como la formación de productos oxidativos en el ADN, peroxidación de lípidos, mutagénesis ocasionada por toxinas ambientales y carcinógenos, y la proliferación celular por medio de la modulación de vías de señalización (Wang y Stoner, 2008).

En sus estudios, Shih *et al.* (2005) demostraron la habilidad de las antocianinas en la inducción de enzimas de fase II en células hepáticas de rata alimentadas con 50 μM de antocianinas, y la formación de células no cancerosas de mama con una dieta de 10 a 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de antocianinas. Las antocianinas ocasionaron un incremento antioxidante mediante la activación de la enzima más importante en el sistema fase II, la quinona reductasa, y activaron a las enzimas glutatión reductasa, glutatión peroxidasa y glutatión S-transferasa.

Actividad antimutagénica

Los granos de maíz contienen una compleja mezcla de componentes, algunos con propiedades antimutagénicas (Pedreschi *et al.*, 2007). Un extracto de maíz azul mostró propiedades antimutagénicas al inhibir la carcinogénesis colo-rectal en ratas macho F344 tratadas con 1,2-dimetilhidrazina (Hagiwara *et al.*, 2001; Pedreschi *et al.*, 2007). La inhibición se atribuyó a las antocianinas presentes en el maíz azul, aunque no se descartó la posible acción de otros compuestos fenólicos y flavonoides en el extracto de maíz. Acciones antimutagénicas contra el mutágeno Trp-P-1 presentaron una respuesta de 96 % para las fracciones de maíz azul a una concentración de 850 $\mu\text{g mL}^{-1}$. La actividad antioxidante probada fue de 0.954 μg equivalentes de Trolox, valor que representa una actividad antioxidante más alta que la de arándano (*Vaccinium corymbosum*). Las fracciones revelaron la presencia de formas glucosidadas de cianidina, peonidina, pelargonidina, y sus contrapartes aciladas. Se ha concluido que el potencial antimutagénico se debió a antocianinas glucosidadas y en menor grado a antocianinas aciladas (Pedreschi *et al.*, 2007).

Actividad quimiopreventiva

Los compuestos antioxidantes se pueden clasificar en dos tipos, de acuerdo con su mecanismo de acción celular: inductores bifuncionales y monofuncionales. Los primeros aumentan las enzimas involucradas en la respuesta de enzimas anti-oxidantes en su fase I (glutatión-S-transferasa) y fase II (quinona reductasa, QR). Los segundos afectan la actividad primordial de enzimas fase II, sin efecto significativo en las enzimas de fase I. Las enzimas fase II generan un efecto fundamental de quimio-prevención (Prochaska y Talalay, 1988). Un estudio reciente de López-Martínez *et al.* (2011) demostró que los maíces con altos contenidos de antocianinas inducen actividad de la QR en líneas celulares de *Hepatoma murino* (Hepa 1 c1c7), pero que esta actividad se reduce significativamente cuando el maíz es sometido a nixtamalización.

IMPACTOS DURANTE EL PROCESAMIENTO

Cambios fitoquímicos y nutraceuticos

La población mexicana, con más de 116 millones de personas, consume anualmente más de 11 millones de toneladas de maíz en forma de tortillas y otros productos nixtamalizados. Se estima que de cada diez tortillas, siete son elaboradas mediante procesos tradicionales e industriales de masa fresca, y solamente tres son producidas a partir de harina nixtamalizada. De acuerdo con la Cámara Nacional del Maíz Industrializado, el consumo anual promedio de tortilla para toda la población nacional se mantiene en el orden de 105 kg de maíz por persona. En promedio, los mexicanos obtienen aproximadamente la mitad de la ingesta calórica de los productos nixtamalizados.

La nixtamalización causa cambios relevantes en el perfil nutraceutico del maíz. Del Pozo-Insfran *et al.* (2006, 2007) estudiaron el destino de los polifenoles y compuestos relacionados durante la cocción alcalina para tortillas y frituras de maíces azules. Granos comerciales de color blanco y azul (tanto mexicano como americano) fueron secuencialmente procesados a masa, tortillas y frituras de maíz. El criollo mexicano azul presentó mayor concentración de antocianinas (13.9 mg/100 g), polifenoles (5 mg/100 g) y capacidad antioxidante (3.4 μM equiv. Trolox/mg), que el maíz azul americano. Las pérdidas de antocianinas en los procesos de elaboración de la masa, tortillas y frituras fueron de 39, 53 y 78 %, respectivamente. De la Parra *et al.* (2007) también determinaron la cantidad de fenólicos totales, ácido ferúlico, antocianinas y actividades antioxidantes hidrofílica y lipofílica de cinco tipos de maíz procesados en masa, tortilla y fritura de tipo totopo (Cuadro 2). Sus resultados demostraron que el proceso alcalino redujo significativamente el contenido de fenólicos totales y la capacidad antioxidante; los niveles observados de fenólicos totales en el grano (244 a 320 mg ácido gálico/100 g base seca, bs), masa (125 a 198 mg ácido gálico/100 g bs), tortilla (137 a 207 mg ácido gálico/100 g bs) y totopos (111 a 155 mg ácido gálico/100 g bs), indicaron claramente la reducción significativa en estos importantes fitoquímicos.

El maíz azul sin procesar contuvo las cantidades mayores de antocianinas (36.9 mg equiv. cianidina-3 glucósido/100 g bs), seguido por el maíz rojo (9.8 mg) y el resto de los genotipos estudiados (0.6 a 4.6 mg). Desafortunadamente, aproximadamente 80 % de las antocianinas del maíz azul se perdieron durante la cocción alcalina. De acuerdo con Salinas-Moreno *et al.* (2003), la mayoría de las antocianinas se degradan durante la nixtamalización. Del Pozo-Insfran *et al.* (2006, 2007) también concluyeron que el maíz blanco no contiene cantidades detectables de antocianinas, y confirmaron que el tratamiento alcalino tiene un impacto

Cuadro 2. Efecto de la nixtamalización en los perfiles fitoquímicos de maíces criollos blanco, amarillo, rojo, azul y mejorado alto en carotenos, procesados en tortillas y totopos[†].

Tipo de maíz/producto ^{††}	Fenoles totales		Ácido ferúlico			Antocianinas (mg cianidina-3 glu- cósido/100 g)
	Libre	Ligado	Libre	Conjugado	Ligado	
Grano	(mg equivalentes ácido gálico/100 g)		(µg/100 g)			
Blanco	34.7 a*	226.0 a	495 a	756 a	119 201 a	1.33 a
Amarillo	43.6 ab	242.2 a	645 a	1474 a	100 849 a	0.57 b
Rojo	38.2 ab	205.6 d	588 a	1259 a	128 450 a	9.75 c
Azul	45.5 b	220.7 a	683 a	1451 a	127 851 a	6.87 d
Aca	50.0 b	270.1 f	970 a	1965 a	150 077 e	4.63 f
Masa						
Blanco	39.1 ab	126.1 b	7558 b	14201 b	20 470 b	0.28 b
Amarillo	41.5 ab	140.7 b	12596 d	20747 cb	44 527 cb	0.31 b
Rojo	28.0 c	97.2 c	6224 b	20747 cb	22 865 b	2.21 a
Azul	30.3 ac	128.2 b	10220 bc	19760 cb	23 330 b	2.63 a
Aca	40.3 ab	158.0 b	11170 b	24450 c	40 610 cb	0.56 b
Tortilla						
Blanco	47.2 b	119.0 b	9988 c	23267 c	51 905 c	0.48 b
Amarillo	51.1 b	132.2 b	17462 e	27827 c	69 025 c	0.29 b
Rojo	30.5 ac	106.0 c	8202 bc	15588 b	50 036 c	2.08 a
Azul	39.1 ab	122.7 bc	17 587 e	31746 c	52 030 c	3.80 e
Aca	53.0 b	154.5 b	21 566 f	37743 d	77 307 c	0.68 b
Totopo						
Blanco	46.3 b	97.3 c	6643 b	15989 b	38 070 cb	0.51 b
Amarillo	43.1 ab	102.1 c	13 237 d	25860 c	51 142 c	0.36 b
Rojo	26.4 c	85.3 e	8083 bc	29391 c	37 890 cb	2.41 a
Azul	41.4 ab	95.5 c	14 360 d	28163 c	43 129 cb	3.29 e
Aca	46.4 b	108.6 c	13 963 d	29931 c	62 714 c	0.97 b

Valores con letras distintas dentro de cada hilera son estadísticamente distintos (P < 0.05). [†]Modificado de De la Parra *et al.* (2007). ^{††}Aca = alto en carotenoides.

negativo en la estabilidad de los compuestos fenólicos, antocianinas y capacidad antioxidante.

Recientemente, Gutiérrez-Urbe *et al.* (2010) recuperaron el “nejayote” (residuo líquido de aspecto lechoso derivado de la cocción alcalina del maíz,) generado durante la nixtamalización de diversos maíces. En los sólidos del “nejayote” encontraron concentraciones de 28.2 a 39.5 y de 203.6 a 246.6 mg equivalentes de ácido gálico/100g bs de fenólicos libres y ligados, respectivamente. Los diversos sólidos de “nejayote” tenían de 10 a 100 veces más de ácido ferúlico

libre que los granos originales. Similarmente, los sólidos del “nejayote” presentaron aproximadamente 20 veces más ácido ferúlico ligado, en comparación con los granos originales o la masa.

Las actividades antioxidantes producidas por compuestos ligados a grano, masa y “nejayote” fueron 5, 3.2 y 24 veces más altos que los comparados con la ejercida por los compuestos libres. Las actividades antioxidantes de los compuestos ligados asociados al “nejayote” fueron 193 y 60 veces mayores que los observados en grano crudo y

Cuadro 3. Perfiles de carotenos asociados a maíces criollos blanco, amarillo, rojo, azul, y mejorado alto en carotenos transformados en masas, tortillas y totopos[†].

Tipo de maíz/producto ^{††}	Luteína	Zeaxantina	β - Cryptoxantina	β - Caroteno
	(µg/100 g)			
Grano				
Blanco	5.73 a*	6.01 a	1.27 a	4.92 a
Amarillo	406.21 b	353.21 b	19.10 b	33.61 c
Rojo	121.74 c	111.90 d	13.10 c	20.22 d
Azul	5.17 a	14.25 a	3.41 a	23.11 d
Aca	245.63 f	322.27 b	23.11 d	45.81 f
Masa				
Blanco	8.16 a	7.76 a	1.48 a	nd
Amarillo	129.22 c	132.42 c	3.00 a	20.70 d
Rojo	42.61 e	44.86 e	1.42 a	7.02 a
Azul	4.71 a	8.71 a	1.00 a	12.50 e
Aca	74.91 d	112.61 d	11.50 c	25.92 d
Tortilla				
Blanco	8.61 a	7.50 a	1.57 a	nd
Amarillo	108.21 c	101.60 d	1.81 a	11.14 e
Rojo	41.40 e	42.68 ef	1.32 a	6.39 a
Azul	4.53 a	8.81 a	1.22 a	12.11 e
Aca	72.51 d	105.30 d	12.35 c	14.61 e
Totopos				
Blanco	0.82 a	9.80 a	0.08 a	nd
Amarillo	77.27 d	64.91 e	0.11 a	nd
Rojo	40.91 e	30.16 ef	1.78 a	nd
Azul	4.48 a	8.78 a	0.96 a	nd
Aca	61.12 d	92.46 d	4.71 a	8.39 a

Valores con letras distintas dentro de cada hilera son estadísticamente distintos ($P < 0.05$). [†]Modificado de De la Parra *et al.* (2007). ^{††}Aca, alto en carotenoides.

en masa, respectivamente. Estas dramáticas diferencias se atribuyen a la cocción alcalina y a la lixiviación de los compuestos fenólicos y antioxidantes asociados principalmente al pericarpio y capa de aleurona. Por consiguiente, los sólidos del “nejayote” pueden ser utilizados para la extracción de antioxidantes y compuestos nutraceuticos.

Respecto al grupo de carotenos, es necesario tener en cuenta que hay dos grandes tipos de carotenoides: carotenos y xantofilas, y ambos son responsables de impartir el color amarillo típico al endospermo de los maíces amarillos. Los carotenos son precursores de la vitamina A, y las xanto-

filas luteína, zeaxantina y criptoxantina son nutraceuticos que previenen la degeneración macular, las enfermedades cardiovasculares y el cáncer (Serna-Saldívar, 2010). El grano de maíz contiene de 0.1 a 77 mg de carotenos totales/kg, y los maíces blancos y amarillos contienen 0 y 30 mg/kg de carotenos totales, respectivamente. Aproximadamente 95 % de los carotenos se encuentran en el endospermo. Luteína y zeaxantina son las formas predominantes de las xantofilas (White y Weber, 2003).

Las pérdidas de estos pigmentos durante la nixtamalización fueron primeramente estudiadas por Bressani *et al.*

(1958), quienes reportaron pérdidas de 26 a 34.5 % del total de los carotenoides originalmente encontrados en un maíz amarillo. De la Parra *et al.* (2007) compararon a los carotenos de cinco tipos de maíz y sus productos nixtamalizados (Cuadro 3). La mayor concentración de luteína se observó en el maíz amarillo (406.2 µg/100g bs) y la más baja en los maíces azul y blanco (5.2 y 5.7 µg /100g bs, respectivamente). La cocción alcalina ocasionó importantes pérdidas de luteína en los maíces amarillos, altos en carotenos, y en maíces rojos.

Sin embargo, el procesamiento de la masa en la elaboración de tortillas y totopos no incrementó significativamente las pérdidas. El contenido de zeaxantina fue mayor en los maíces amarillos (353.2 µg/100g bs), y el de carotenos también fue alto (322.3 µg/100g bs). Las cantidades de esta xantofila fueron similares en masa, tortillas y totopos para todos los maíces, excepto para el amarillo que tuvo pérdidas durante los pasos subsiguientes de producción de tortillas y totopos. Los maíces ricos en carotenos (con granos pigmentados de color naranja, amarillo y rojo) presentaron las mayores cantidades de β-criptoxantina (23.1, 19.1 y 13.1 µg/100g bs, respectivamente).

Cambios fitoquímicos y nutraceuticos durante el proceso de extrusión

La extrusión termoplástica de la harina de maíz en presencia de cal permite la producción alterna de masa o harinas nixtamalizadas. La ventaja de esta tecnología es el ahorro en energía, en equipo industrial y en mano de obra. Adicionalmente, esta tecnología permite la elaboración de harinas nixtamalizadas enteras sin producir descargas de “nejayote”.

Recientemente, Aguayo-Rojas *et al.* (2012) estudiaron los perfiles fitoquímicos (fenoles totales y antocianinas) y capacidades antioxidantes (AOX) de cuatro tipos de maíz (blanco, amarillo, rojo y azul) procesados con cal mediante extrusión termoplástica en harinas integrales que luego fueron procesadas en tortillas. La extrusión generó harinas con un contenido mayor ($P < 0.05$) de fenólicos y antioxidantes, comparado con las materias primas molidas. De 76.1 a 84.4 % de los fenólicos asociados a los granos y sus tortillas fueron de naturaleza ligada. Las tortillas preparadas con las harinas extrudidas retuvieron de 68.8 a 80.9 % de los fenólicos determinados en los granos enteros. Como se esperaba, el maíz azul presentó las mayores cantidades de antocianinas (27.52 mg cianidina 3-glucósido/100 g bs), cantidad que es 29 veces mayor que en los maíces amarillos, 30 más que en los blancos y 35 más que en los rojos.

Sin embargo, el maíz azul perdió 65 % de sus antocianinas cuando se sometió al proceso de extrusión en presencia

de cal. La mayor parte de la capacidad antioxidante de los granos crudos (65 a 73 % de la actividad antioxidante) se debió a compuestos ligados. Las tortillas producidas con las harinas extrudidas retuvieron de 67.8 a 75.4 % de sus capacidades antioxidantes determinadas en los granos sin cocer. Los resultados de esta investigación indican claramente que la tecnología de extrusión permite retener a importantes compuestos nutraceuticos que se pierden en el proceso tradicional de producción de tortillas.

USO POTENCIAL DE LOS MAÍCES CRIOLLOS

Las razas nativas de maíz en México siguen siendo procesadas mediante la nixtamalización, lo cual conlleva a numerosos efectos positivos en la liberación de componentes nutraceuticos, pero también a la degradación y modificación química de otros compuestos nutraceuticos. Esto tiene implicaciones serias en los modelos actuales de mejoramiento de maíces criollos, así como en la producción y procesamiento de alimentos, aspectos que deben considerarse para evitar pérdidas en su valor nutrimental y en su valor benéfico para la salud de los consumidores. En este sentido, las nuevas tecnologías -como la extrusión- que evitan el proceso tradicional de nixtamalización, ayudan a mitigar y salvaguardar el valor nutraceutico de los maíces criollos (de granos azules y rojos), condición que también se observa en las nuevas formas de productos para consumo (granos amarillos) y en la reutilización de algunos productos secundarios con valor agregado, como el “nejayote”.

Algunas recomendaciones generadas a partir de este análisis: 1) Promover a nivel del público general las características de interés nutraceutico que los maíces criollos pueden proveer en beneficio de la salud; 2) Hacer que la información generada en diversos centros de investigación sea de conocimiento de la industria, y retroalimentar a la academia con las necesidades de ésta; 3) Proponer de manera puntual esquemas sustentables de cómo potenciar su uso regional y nacional; 4) Difundir la información de la tecnologías de extrusión, sus requisitos técnicos y de adopción del proceso.

Finalmente, debe enfatizarse que las razas nativas en México tienen un potencial enorme aún por descubrir, por lo que se requiere de investigación para salvaguardar la diversidad de germoplasma, que incluye la diversidad nutraceutica y la riqueza culinaria que da origen a una parte fundamental de la alimentación de los mexicanos.

AGRADECIMIENTOS

A la SAGARPA-CIMMYT, bajo el proyecto “MASAGRO: Modernización Sustentable de la Agricultura Tradicional” y el sub-proyecto “Calidad en Maíces Criollos Mexicanos”.

por el soporte financiero para la publicación de este manuscrito.

BIBLIOGRAFÍA

- Adom K K, R H Liu (2002) Antioxidant activity of grains. *J. Agric. Food Chem.* 50:6182-6187.
- Aguayo-Rojas J, S Mora-Rochín, E O Cuevas-Rodríguez, S O Serna-Saldívar, J A Gutiérrez-Urbe, C Reyes-Moreno, J Milán-Carrillo (2012) Phytochemicals and antioxidant capacity of tortillas obtained after lime-cooking extrusion process of whole pigmented Mexican maize. *Plant Foods Human Nutr.* 67:178-185.
- Arruzazabala ML, D Carbajal, R Mas, V Molina, S Valdes, A Laguna (1994) Cholesterol lowering effects of polyicosanol on rabbits. *Biol. Res.* 27:205-208.
- Arruzazabala M L, S Valdes, R Mas, L Fernández, D Carbajal (1996) Effect of polyicosanol successive dose increase on platelet aggregation in healthy volunteers. *Pharmacol. Res.* 34:181-185.
- Betran F J, A J Bockholt, L W Rooney (2001) Blue corn. *In: Specialty Corns.* A R Hallauer (ed). CRC Press, 2nd ed. Boca Raton, FL, USA. pp:145-169.
- Bressani R, R Paz y Paz, N S Scrimshaw (1958) Corn nutrient losses: Chemical changes in corn during preparation of tortillas. *J. Agri. Food Chem.* 6:770-773.
- Chung O K, J B Ohm (2000) Cereal Lipids. *In: Handbook of Cereal Science & Technology.* K Kulp, J Ponte (eds). 2nd ed. Marcel Dekker, Inc. NY, USA. pp:56-78.
- Cone KC (2007) Anthocyanin synthesis in maize aleurone tissue. *Plant Cell Monogr.* 8:121-139.
- De la Parra C, S O Serna-Saldívar, R H Liu (2007) Effect of processing on the phytochemical profiles and antioxidant activity of corn production of masa, tortillas and tortilla chips. *J. Agri. Food Chem.* 55:4177-4183.
- Del Pozo-Insfran D, C H Brenes, S O Serna Saldívar, S T Talcott (2006) Polyphenolic and antioxidant content of white and blue corn (*Zea mays* L.) products. *Food Res. Int.* 39:696-703.
- Del Pozo-Insfran D, S O Serna Saldívar, C H Brenes, S T Talcott (2007) Polyphenolics and antioxidant capacity of white and blue corns processed into tortillas and chips. *Cereal Chem.* 84:162-168.
- Egesel C O, J C Wong, R J Lambert, T R Rocheford (2003) Combining ability of maize inbreds for carotenoids and tocopherols. *Crop Sci.* 43: 818-823.
- El-Sayed M, J Abdel-Aal, C Young, I Rabalski (2006) Anthocyanin composition in black, blue, pink, purple, and red cereal grains. *J. Agri. Food Chem.* 54:4696-4704.
- FAO, Food and Agriculture Organization (2012) FAOSTAT Base de Datos Estadísticos. <http://faostat.fao.org>. Roma, Italia. (Noviembre 2012).
- Fiala E S, B S Reddy, J H Weisburger (1985) Naturally occurring anticarcinogenic substances in foodstuffs. *Annu. Rev. Nutr.* 5:295-321.
- Gutiérrez-Urbe J A, C Rojas-García, S García-Lara, S O Serna-Saldívar (2010) Phyto-chemical analysis of wastewater (nejayote) obtained after lime-cooking of different types of maize kernels processed into masa for tortillas. *J. Cereal Sci.* 52:410-416.
- Hagiwara A, K Miyashita, T Nakanishi, M Sano, S Tamano, T Kado-ta, T Koda, M Nakamura, K Imaida, N Ito, T Shirai (2001) Pronounced inhibition by a natural anthocyanin, purple corn color, of 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine (PhIP)-associated colorectal carcinogenesis in male F344 rats pretreated with 1,2-dimethylhydrazine. *Cancer Lett.* 171:17-25.
- Harrigan G G, L G Stork, S G Riordan, T L Reynolds (2007) Impact of genetics and environment on nutritional and metabolite components of maize grain. *J. Agri. Food Chem.* 55:6177-6185.
- Hwang K T, J E Kim, C L Weller (2005) Policosanol contents and composition in wax like materials extracted from selected cereals of Korean origin. *Cereal Chem.* 82:242-245.
- Kornfeldt A, L B Croon (1981) 4-Demethyl-, 4-monomethyl- and 4,4-di-methylsterols in some vegetable oils. *Lipids* 16:306-314.
- López-Martínez L X, K L Parkin, H S García (2011) Phase II-inducing, polyphenols content and antioxidant capacity of corn (*Zea mays* L.) from phenotypes of white, blue, red and purple colors processed into masa and tortillas. *Plant Foods Human Nutr.* 66:41-47.
- Mora-Rochín S, J A Gutiérrez-Urbe, S O Serna-Saldívar, P Sánchez-Peña, C Reyes-Moreno, J Milán-Carrillo (2010) Phenolic content and antioxidant activity of tortillas produced from pigmented corns processed by conventional nixtamalization or extrusion cooking. *J. Cereal Sci.* 52:502-508.
- Ortega P R A, J J Sánchez G, F Castillo G, J M Hernández C (1991) Estado actual de los estudios sobre maíces nativos en México. *In: Avances en el Estudio de los Recursos Fitogenéticos de México.* P R A Ortega, G Palomino H, F Castillo G, V A González H, M Livera M (eds). SOMEFI. Chapingo, México. pp:161-185.
- Pedreschi R, L Cisneros-Zevallos (2007) Phenolic profiles of Andean purple corn (*Zea mays* L.). *Food Chem.* 100:956-963.
- Prochaska H J, P Talalay (1988) Regulatory mechanism of monofunctional and bifunctional anticarcinogenic enzyme inducers in murine liver. *Cancer Res.* 48:4776-4782.
- Raicht R F, B I Cohen, E P Fazzini, A N Sarwal, M Takahashi (1980) Protective effect of plant sterols against chemically induced colon tumors in rats. *Cancer Res.* 40:403-405.
- Salinas-Moreno Y, F Martínez-Bustos, M Soto-Hernández, R Ortega-Paczka, J L Arellano-Vázquez (2003) Efecto de la nixtamalización sobre las antocianinas del grano de maíces pigmentados. *Agrociencia* 37:617-628.
- Serna-Saldívar S O, S García Lara, J A Gutiérrez Urbe (2011) Perfil fitoquímico y propiedades nutraceuticas de maíces pigmentados y sus tortillas. *In: Amplitud. Mejoramiento, Usos y Riesgos de la Diversidad Genética de Maíz en México.* R E Preciado Ortiz, S Montes Hernández (eds). Sociedad Mexicana de Fitogenética AC, Chapingo, Estado de México, México. pp:75-96.
- Serna-Saldívar S O, M H Gómez, L W Rooney (1990) Technology, chemistry and nutritional value of alkaline cooked corn products. *In: Advances in Cereal Sci. & Technology.* Y Pomeranz (ed). American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, USA. Vol. X. pp: 245-265.
- Serna-Saldívar S O (2009) Research developments in the science, technology and nutritional value of maize-based nixtamalized foods. *In: The ICC Book of Ethnic Cereal-Based Foods Across the Continents.* J Taylor, R Cracknell (eds). Published by the University of Pretoria, Pretoria, South Africa. pp:133-163.
- Serna-Saldívar S O (2010) Cereal Grains: Properties, Processing, and Nutritional Attributes. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. 747 p.
- Shih P H, C T Yeh, G C Yen (2005) Effects of anthocyanidin on the inhibition of proliferation and induction of apoptosis in human gastric adenocarcinoma cells. *Food Chem. Toxicol.* 55:1557-1566.
- Steer T E, G R Gibson (2002) The microbiology of phytic acid metabolism by gut bacteria and relevance for bowel cancer. *Int. J. Food Sci. Technol.* 37:783-790.
- Tsuda T, F Horio, K Uchida, H Aoki, T Osawa (2003) Dietary cyanidin 3-O-β-D-glucoside-rich purple corn color prevents obesity and ameliorates hyperglycemia in mice. *Nutrient-Gene Interact.* 314:2125-2130.
- Wang L S, G D Stoner (2008) Anthocyanins and their role in cancer prevention. *Cancer Lett.* 269:281-290.
- Warburton M L, J C Reif, M Frisch, M Bohn, C Bedoya, X C Xia, J Crossa, J Franco, D Hoisington, K Pixley, S Taba, A E Melchinger (2008) Trends in genetic diversity in CIMMYT non-temperate maize germplasm. *Crop Sci.* 48:617-624.
- White P, E J Weber (2003) Lipids of the kernel. *In: Corn Chemistry and Technology.* P White, L Johnson (eds). American Association of Cereal Chemists, Second Edition. St. Paul, MN, USA. pp:39-48.