

# Evaluación de la Disponibilidad de Minerales en Harinas de Frijol y en Mezclas de Maíz/Frijol Extrudidas

Silvina R. Drago (1), Rolando J. González (1), Luis Chel-Guerrero (2) y Mirta E. Valencia (3)

(1) Instituto de Tecnología de Alimentos, Fac. de Ingeniería Química, Univ. Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, Paraje El Pozo s/n, CP 3000, Santa Fe-Argentina.

(2) Universidad Autónoma de Yucatán, Avda. Juárez 421, Cd. Industrial, CP 97288, Mérida-México

(3) Fac. de Farmacia y Bioquímica, Univ. de Buenos Aires, Junín 956, CP 1113, Ciudad de Buenos Aires-Argentina.

---

## Resumen

En el presente trabajo, se analizaron los efectos de la extrusión sobre la disponibilidad de minerales, utilizando mezclas de maíz y frijol (con y sin tratamiento previo de inactivación). Al formular alimentos destinados a programas alimentarios se debe considerar el contenido y la calidad proteica y la bio-disponibilidad de nutrientes. Una alternativa explorada en este trabajo es utilizar harinas de frijol, asegurando la calidad organoléptica del producto mediante tratamientos de inactivación de lipooxigenasa. La disponibilidad de los minerales se estimó a través del porcentaje dializado tras la digestión in vitro. Los resultados mostraron que las mezclas maíz/frijol presentaron una mejora significativa de la cantidad y calidad proteica, con respecto al maíz. La inactivación no afectó la dializabilidad de hierro en la harina de frijol, mientras que la extrusión la mejoró. Si bien ambos procesos tuvieron un ligero efecto desfavorable en la dializabilidad del zinc, el valor de ésta fue bastante alto.

*Palabras claves: disponibilidad de minerales, extrusión, tratamiento de inactivación, maíz, frijol*

## Evaluation of Mineral Availability in Cowpea Flour and in Maize/Cowpea Extruded Mixtures

### Abstract

In the present work the effects of extrusion on mineral availability of extruded mixtures based on maize and cowpea (with and without previous inactivation treatment) were analyzed. In the formulation of foods aimed to food programs the amount and the quality of protein and bioavailability of the nutrients must be considered. One alternative, explored in this work, is to use bean flours, assuring the organoleptic quality, by lipoxigenase inactivation treatments. Mineral availability was estimated as the percentage of dialyzed mineral after in vitro digestion. Results showed that maize/cowpea mixture had a significant improvement in the amount of protein and its quality in comparison with maize. The inactivation treatment did not affect iron dialyzability of the cowpea flour while extrusion increased it. Although both process moderately impaired zinc dialyzability, the values were still high.

*Keywords: mineral availability, extrusion, inactivation treatment, maize, cowpea*

## INTRODUCCIÓN

Desde hace varias décadas el Gobierno Argentino viene implementando, a través de diversos organismos, una diversidad de programas de intervención relacionados con la asistencia alimentaria a grupos vulnerables (plan materno Infantil, copa de leche en comedores escolares, asistencia a la tercera edad (programa ASOMA), etc). El agravamiento de la situación alimentaria de los sectores de menores ingresos de la sociedad, iniciado a partir de los 90' y profundizado luego de la crisis del 2001 (aparición de casos de niños con desnutrición extrema), ha obligado tanto a las autoridades nacionales y provinciales, como a numerosas organizaciones no gubernamentales, a intensificar los programas de ayuda alimentaria. Estos programas alimentarios, salvo algunas excepciones, están basados en la distribución de alimentos básicos a los sectores indigentes y en la atención de comedores institucionales. Sin embargo, la utilización de Alimentos de Interés Social, es decir alimentos de consumo masivo pero con valor nutricional mejorado y de bajo costo, en esos programas, ha sido escasa (González, 2003).

Al formular alimentos de interés social se deben considerar dos aspectos básicos, por un lado la optimización del valor nutricional y por otro, la utilización de tecnologías apropiadas para asegurar el bajo costo. Con respecto al primero, tanto el contenido y la calidad proteica como la biodisponibilidad de nutrientes son importantes y con respecto al segundo, la cocción por extrusión de mezclas a base de cereales, es una tecnología recomendable, ya que no sólo brinda la posibilidad de elaborar una amplia gama de productos (con formas y texturas distintas), tales como bases para sopas cremas, atoles, tortillas y cereales expandidos, sino también, se pueden mejorar algunas características nutricionales (Durán, 1988; González et al, 2002). La mejora de la calidad proteica implica la utilización de fuentes de proteínas disponibles y de bajo costo. Los alimentos de interés social deben asegurar también un adecuado aporte de nutrientes esenciales, con el fin de lograr un buen estado nutricional.

El elevado contenido de proteínas de las leguminosas las convierte en una importante fuente proteica. Adicionalmente, poseen un elevado contenido de minerales (Martínez y

Zulet, 2000), por lo que estas harinas pueden ser utilizadas en la formulación de productos elaborados a base de maíz para aumentar su valor nutricional (Drago et al, 2005).

Sin embargo, los efectos negativos desde el punto de vista organoléptico que producen la lipooxigenasas en las harinas de leguminosas, hacen necesaria la adecuada inactivación de los granos (Fehr et al, 2000). Por otra parte, resulta de interés verificar si la extrusión podría atenuar los efectos negativos de la acción de la lipooxigenasa ya que la formación de nuevos compuestos asociados a aromas y sabores podrían enmascarar los generados por esta enzima (Maga, 1989).

Los tratamientos térmicos, ya sea para inactivar enzimas, como los resultantes de la extrusión, pueden modificar la disponibilidad de minerales (Alonso et al, 2001).

Los objetivos de este trabajo fueron por un lado, evaluar la disponibilidad de hierro y zinc en harinas de frijol con y sin tratamiento térmico de inactivación de lipooxigenasa y en mezclas de maíz/frijol extrudidas, y por el otro, evaluar la composición y digestibilidad proteica de la mezcla extrudida de maíz/frijol que resulte organolépticamente aceptable.

## METODOLOGÍA

Los granos de frijol (*Vigna unguiculata*) y de maíz dentado (Pioner 30R76), fueron reducidos a sémolas, siguiendo los respectivos diagramas de molienda previamente desarrollados, que involucran el descascarado y el degerminado (Robutti et al, 2002). La sémola de maíz obtenida presentó la siguiente composición (en base seca): proteína 7,0%, cenizas 0,8%, extracto etéreo 1,2%.

Antes de la molienda, una parte de los granos de frijol fue sometida a un tratamiento térmico (vapor fluente, 10 min), el cual asegura una temperatura de 100 °C, en la muestra, para inactivar la lipooxigenasa, obteniéndose posteriormente harinas de frijol nativo (FN) e inactivo (FI).

Se prepararon mezclas de sémolas maíz /frijol sin y con tratamiento de inactivación (MFN y MFI), en relación 85/15 y acondicionadas a 17% de humedad ya que niveles superiores de reemplazo conducían a características sensoriales no aceptables (Fritz et al, 2006).

La extrusión se llevó a cabo con un equipo Brabender 20 DN, con tornillo de relación de compresión 4:1, velocidad de rotación 150 rpm, boquilla 3.5x20mm y una temperatura de 165°C, tanto en el cilindro como en el cabezal de la boquilla.

El contenido de proteínas (utilizando el factor 6,25 para transformar N en proteína), lípidos (extracto etéreo), cenizas, humedad, la fibra dietaria total y el contenido de minerales (por espectroscopía de absorción atómica, previa mineralización por vía seca) se determinaron de acuerdo a los métodos de la AOAC (1995). El contenido de almidón total se determinó según la técnica de Tobar et al, (1990).

La digestibilidad proteica se midió siguiendo la técnica de Genovese y Lajolo (1998) y de Hsu et al, (1977). La primera consiste en una doble digestión, con pepsina seguida con pancreatina, con un tiempo de hidrólisis total de 7 horas, determinando los grupos aminos liberados como indicador del grado de hidrólisis. La segunda consiste en una digestión multienzimática utilizando tripsina, quimotripsina y peptidasa, y con el pH medido a los 10 minutos de digestión, se calcula la digestibilidad utilizando un modelo de regresión.

La disponibilidad del hierro (DFe%) y del zinc (DZn%) fue estimada en las muestras molidas, utilizando la técnica de dializabilidad de Miller et al (1981) modificada por Wolfgor et al (2002), que mide el porcentaje de mineral dializado luego de una digestión que simula los procesos gastrointestinales. La muestra se preparó al 10% de sólidos en base seca y se llevó a pH 2 con HCl 4 N. Luego se agregaron 0.8 ml de una solución de pepsina al 16% en HCl 0.1N y se incubaron durante 2 horas a 37°C. Posteriormente se agregó una bolsita de diálisis de 24 cm de longitud de cut-off 6-8 kDa (Spectrapore) conteniendo una solución de buffer PIPES cuya molaridad se calculó según Wolfgor et al (2002) y se incubó 50 min a 37°C. Posteriormente se agregaron 6,25 ml de una solución de bilis- pancreatina (2.5% de bilis y 0.4% de pancreatina en NaHCO<sub>3</sub> 0,1N) y nuevamente se incubó durante 2 horas a 37°C. Al finalizar la digestión, se retiraron las bolsitas, se enjuagaron con agua destilada y el dializado se trasvasó y pesó. El contenido de Fe y Zn se midió por espectroscopía de absorción atómica, utilizando un equipo Instrumentation Laboratory, modelo IL 551 y el contenido de aminos libres se determinó por

la técnica de Nielsen et al (2001). La disponibilidad de hierro y de zinc se calculó como la cantidad de mineral dializado expresada como porcentaje del contenido de hierro o zinc total en la muestra. Los aminos libres dializados (DAL) se expresaron como  $\mu\text{Eq}$  de serina /g proteína.

Para validar las determinaciones de hierro y de zinc por espectroscopía de absorción atómica se utilizó como patrón de referencia externo: SRM Infant Formula 1846 (NIST).

Los resultados fueron analizados usando ANOVA y LSD (least significant differences) para determinar diferencias significativas entre las muestras, a un nivel de confianza de 95%, utilizando el software Statgraphics plus 3.0.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las mezclas extrudidas sólo MFI resultó sensorialmente aceptable, ya que la extrusión fue ineficaz para atenuar los efectos negativos de la acción de la lipooxigenasa en la sémola de frijol sin inactivar. Por tal motivo, se seleccionó MFI, para la evaluación de la composición química y de la digestibilidad.

La composición química y el contenido de minerales en base seca, de la mezcla extrudida de maíz/frijol inactivado y de la harina de frijol nativo se muestran en la Tabla 1.

Si se tiene en cuenta que el contenido de proteínas del maíz es de 7%, el agregado de frijol incrementó el contenido proteico un 47% (7 vs 10,3). Para estimar el mejoramiento en la calidad proteica por efecto de complementación de aminoácidos se tomó como referencia la composición de aminoácidos de la harina de maíz y del frijol (*Vigna unguiculata*) (Wright, 1987; Rangel et al, 2004) y se calculó el contenido de lisina en la mezcla, el cual alcanzó un valor de 4,3 g /100g de proteína. Este valor, prácticamente duplica al valor de 2,3 %, correspondiente a la proteína del endospermo del maíz.

El valor del puntaje químico estimado, considerando que la digestibilidad de la mezcla es 83% (ver próximo párrafo), es 60%, siendo el aminoácido limitante la lisina. Este valor se considera aceptable si se tiene en cuenta que es alrededor del 50% mayor que el del maíz y que se logra con solo 15 % de reemplazo.

Tabla 1: Composición de la harina de frijol y la mezcla extrudida maíz/frijol inactivado (MFI).  $\bar{x} \pm SD$  (n=3).

(%)	Frijol	Mezcla MFI
Proteína	29.0 $\pm$ 0.20	10.3 $\pm$ 0.25
Lípidos	1.40 $\pm$ 0.05	0.32 $\pm$ 0.01
Almidón	60 $\pm$ 1.5	84.3 $\pm$ 2.0
Cenizas	4.5 $\pm$ 0.1	1.0 $\pm$ 0.1
Fibra dietaria	2.0 $\pm$ 0.2	4.5 $\pm$ 0.5
Fe (ppm)	55.9 $\pm$ 1.8	13.5 $\pm$ 0.6
Zn (ppm)	19.3 $\pm$ 0.9	11.2 $\pm$ 0.3

La digestibilidad proteica de la muestra MFI fue del 70%, de acuerdo a la técnica de Genovese y Lajolo tomando como referencia a la caseína (100%). La curva de digestibilidad se muestra en la Figura 1. Por su parte el valor de la digestibilidad obtenido con la técnica multienzimática fue para esa misma mezcla 83.29%. Este valor es significativamente más alto que el anterior, y está en el mismo orden del determinado por Perez (2004), quien con la misma técnica multienzimática obtuvo un valor de 81,57% para una mezcla de *Zea mays L.* y *Phaseolus lunatus*, extrudida a 160 °C y 15,5 % de humedad. No obstante, estos valores de digestibilidad son todavía inferiores al de las proteínas animales. Esta diferencia puede ser atribuida a varios factores, tales como la estructura proteica más compacta en las leguminosas, la presencia de otros componentes (minerales, hemicelulosa), la formación de complejos de proteína y almidón (Nielsen, 1991) y de enlaces entrecruzados entre proteínas (Baladrán-Quintana et al 1998). Por otra parte, en la Tabla 2 se puede ver que dializaron más grupos aminos libres en las muestras extrudidas a base de maíz/frijol que en las muestras de frijol sin extrudir. Esto confirma que el aumento de la digestibilidad proteica es una de las ventajas que se atribuyen al proceso de cocción por extrusión. (Harper, 1981; Abd El Hady y Habibi, 2003).

La mayor dializabilidad de los grupos aminos libres en la MFN, respecto de la MFI, es difícil de explicar. Durante el tratamiento de inactivación en autoclave, se podrían producir interacciones moleculares que se acentuarían durante la extrusión, afectando negativamente la proteólisis. No obstante estas diferencias "in vitro" pueden no ser significativas cuando se determina la digestibilidad "in vivo".

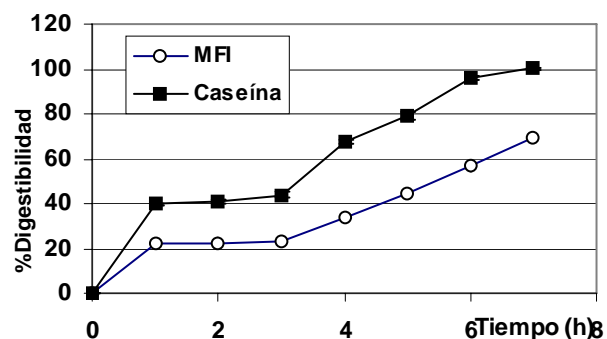


Fig. 1: Digestibilidad proteica

En la Tabla 2 se observa también la disponibilidad de minerales de las muestras de FN y FI y sus respectivas mezclas extrudidas con maíz. Las harinas de frijol con y sin tratamiento de inactivación, presentaron valores semejantes de disponibilidad de Fe. En el caso del Zn, el tratamiento térmico de inactivación produjo una ligera, aunque significativa disminución de la DZn%, lo cual podría atribuirse a interacciones con otros componentes durante el proceso térmico.

Tabla 2: Disponibilidad de minerales (D%) y diálisis de aminos libres (DAL) de las muestras de frijol nativo (FN) e inactivado (FI) y sus respectivas mezclas extrudidas con maíz (MFN y MFI).

Muestra	DFe%	DZn%	DAL (uEq/g prot.)
FN	13.0 $\pm$ 1.3 <sup>a</sup>	52.5 $\pm$ 1.2 <sup>c</sup>	0.21 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup>
FI	11.4 $\pm$ 1.4 <sup>a</sup>	46.9 $\pm$ 3.0 <sup>b</sup>	0.25 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>
MFN	20.3 $\pm$ 1.4 <sup>b</sup>	40.8 $\pm$ 3.0 <sup>a</sup>	1.30 $\pm$ 0.03 <sup>c</sup>
MFI	20.6 $\pm$ 1.2 <sup>b</sup>	43.5 $\pm$ 1.0 <sup>a</sup>	1.08 $\pm$ 0.06 <sup>b</sup>

Por otra parte, la DFe% de las mezclas maíz/frijol extrudidas fue semejante para ambas muestras, siendo mayores que las obtenidas para las harinas de frijol sin extrudir. Este efecto podría atribuirse a dos factores: que la extrusión favorece la DFe% y que la mezcla con maíz disminuye el contenido de inhibidores (dilución) presentes en el frijol (fitatos). Para el Zn, los productos elaborados a base de mezclas presentaron una DZn% semejante, aunque más baja que para las harinas sin extrudir. El efecto favorecedor de la extrusión sobre la DFe% y negativo sobre la DZn% ya fue observado en texturizados de soja (Drago et al, 2004). Las alteraciones químicas inducidas por el calor en componentes de las harinas de legumbres, tales como fibra, ácido fítico y taninos, podrían cambiar sus propie-

dades quelantes y modificar la disponibilidad de minerales (Alonso et al, 2001).

## CONCLUSIONES

Los productos extrudidos elaborados a base de mezclas maíz/frijol presentaron una mejora significativa en la cantidad y calidad proteica. El tratamiento de inactivación de la lipooxigenasa no afectó la DFe%, mientras que la extrusión la mejoró. Si bien ambos procesos tienen un efecto ligeramente desfavorable en la DZn%, el valor de ésta sigue siendo alto. La inactivación térmica es importante desde el punto de vista sensorial ya que los productos elaborados con muestras sin inactivar presentan sabores desagradables, que afectan negativamente a la aceptabilidad.

## AGRADECIMIENTOS

Financiado por Proyecto PICT R- 00110. Se agradece la colaboración de la Bioq. Mariana Cuggino, Odri M. Sosa Moguel, Georgina Verón y Silvina Sancho.

## REFERENCIAS

Abd El-Hady E.A. and R.A Habiba, *Effect of soaking and extrusion conditions on antinutrients and protein digestibility of legume seeds*. Lebensm.-Wiss. U.-Technol. 36, 285-293 (2003)

Alonso, R., L.A. Rubio, M. Muzquiz and F. Marzo, *The effect of extrusion cooking on mineral bioavailability in pea and kidney bean seed meals*. Animal Feed Sci. Tech. 94, 1-13 (2001)

AOAC. *Official Methods of analysis. Association of Official Analytical Chemists*, 16<sup>th</sup> Ed. William Horwitz. Washington, D.C. USA (1995)

Balandrán-Quintana, R.R., G.V. Barbosa-Cánovas, J.J. Zazueta-Morales, A. Anzaldúa-Morales y A. Quintero-Ramos, *Functional and Nutritional Properties of Extruded Whole Pinto Bean Meal (Phaseolus Vulgaris L.)*. J Food Sci. 63(1),113-116 (1998)

Drago, S.R., R.J. González, R. Torres, D. De Greef, M.R. Freyre y M.E. Valencia, *Efecto del agregado de promotores en la disponibilidad de Fe, Zn y Ca de texturizado de soja*. Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología

de los Alimentos, Córdoba, Argentina 24-26/11 (2004)

Drago, S.R., R.J. González and M.E. Valencia, *Strategies to increase nutritional contribution of minerals from snacks products based on corn and from textured soy flour*. Actas de IntraFood 2005. Innovations in traditional foods. Vol 2, 903-906, Valencia, España Oct. 25-28 (2005)

Durán, C., *Una nueva tecnología para la extrusión alcalina de maíz y sorgo*. Monografía de Tecnología N°2. México (1988)

Fehr, W.R., J.M. Narvel and L.C. Weldon, *Analysis of soybean seed lipooxygenase*. Crop Science. 40, 838-840 (2000).

Fritz, M., R.J. González, C. Carrara, D. De Greef, R. Torres y L. Chel, *Selección de las condiciones de extrusión para una mezcla maíz-frijol: aspectos sensoriales y operativos*, Brazilian Journal of Food Tech. (Edición Especial JIPCA III). Disponible on line (2006)

Genovese, M.I. and F.M. Lajolo, *Influence of naturally acid-soluble proteins from beans (Phaseolus vulgaris L.) on in vitro digestibility determination*. Food Chem 62 (3) 315-323 (1998)

González, R.J., R.L. Torres y D. De Greef, *Extrusión – Coccción de Cereales*. Boletín da Sociedade Brasileira de Ciencia e Tec. de Alimentos (sbCTA) 36(2), 83-136 (2002)

González, R.J. *Alimentos de Interés Social*. Congreso Alimentación en el Siglo XXI. XXVI Reunión Anual de CASLAN, Mendoza. Argentina (2003)

Harper, J.M. *Extrusión of Foods*, Vol II, CRC Press Inc Boca Ratón Fl. USA, pp 141 (1981). Hsu, H., D. Vavak, L. Satterlee and G. Miller, *A multienzime technique for estimating protein digestibility*. J. Food Sci. 42:1269-1279 (1977)

Maga, J, *Flavor formation and retention during extrusion*. En Extrusion Cooking. Ed. Mercier C, Linco P y Harper JM. AACC, MN, USA. 387-398 (1989)

Martínez, J.A. y A. Zulet, *Leguminosas*. En: Alimentos. Composición y propiedades. 2<sup>da</sup>Ed., McGraw-Hill. Interamericana de España SAU, 155-167 Madrid- España (2000)

Miller, D.D., B.R. Schricker, R.R. Rasmussen and D. Van Campen, *An in vitro method for estimation of iron availability from meals*. Am J Clin Nutr. 34: 2248-2256 (1981).

Nielsen, S. *Digestibility of Legume Proteins*. Food Tech. 112-119 (1991)

Nielsen PM, D. Petersen and C. Dambmann, *Improved method for determining food protein degree of hydrolysis*. J Food Sci. 66 (5): 642-646 (2001).

Pérez, N.C. *Efecto de la extrusión sobre la calidad nutrimental de mezcla de harinas de Maíz (Zea mays L.) y Frijol Lima (Phaseolus lunatus L.)*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Yucatán (2004)

Rangel A. y otros 6 autores, *Biological evaluation of protein isolate from cowpea (vigna unguiculata) seeds*. Food Chem. 87:491-499 (2004).

Robutti, J.L., F.S. Borrás, R.J. González, R.L. Torres and D.M. De Greef, *Endosperm properties and extrusion cooking behavior of maize cultivars*. Food Sci. Tech. 35, 663-669 (2002).

Tovar, J., I.M. Björck and N.G. Asp, *Starch content and  $\alpha$ -amylolysis rate in Precooked Legumes Flours*. J. Agric. Food Chem. 38 (9),1818-1823 (1990)

Wolfgor, R., S.R. Drago, V. Rodríguez, N. Pellegrino and M.E. Valencia, *In vitro measurement of available iron in fortified foods*. Food Res. Internat., 35, 85-90 (2002)

Wright K. N. *Nutritional properties and feeding value of corn and its by-products*. In Corn: Chemistry and Technology, Ed. Watson S. and Ramstad P. AACC, St Paul MN. USA, 15, 450 (1987).