

Artículo de divulgación

# La dureza del grano de maíz afecta su color independientemente de su concentración de carotenoides.

Ezequiel Saenz, Lucas J. Abdala, Lucas Borrás y José A. Gerde

Facultad de Cs. Agrarias  
Campo Exp. Villarino SN, S2125ZAA  
Zavalla, Santa Fe, Argentina

## INTRODUCCIÓN

El maíz (*Zea mays* L.) es uno de los cultivos más producidos en el mundo. Sus granos forman parte central de la dieta de millones de personas en países, especialmente en Latinoamérica, Asia y África. Es utilizado como materia prima para la producción de harinas, copos de cereales, snack, tortillas, entre otros productos. No es sólo fuente de macronutrientes, tales como proteínas, hidratos de carbono y lípidos. Sus granos son también una fuente relevante de micronutrientes, como por ejemplo zinc, hierro, compuestos fenólicos, fitoesteroides y carotenoides (Nuss and Tanumihardjo, 2010).

Los carotenoides son pigmentos orgánicos presentes en gran parte de nuestros ecosistemas, y brindan coloraciones rojizas, amarillas y anaranjadas a las estructuras en las que se encuentran. Los carotenoides son reductores de radicales libres, y algunos de ellos son precursores de vitamina A (betacaroteno, alfacaroteno y betacriptoxantina; Zilic et al., 2012). La concentración de carotenoides en los granos de maíz varía desde 0 a 30 mg kg<sup>-1</sup> (granos con coloración blanca y amarilla/anaranjada, respectivamente). Más del 70% de los carotenoides totales se encuentran alojados en el endosperma duro (vítreo) y el resto se distribuye en el endosperma harinoso, el germen y el pericarpio (Blessin et al., 1963).

Los carotenoides tienen un rol central en la pigmentación amarilla y anaranjada de los granos de maíz. Trabajos previos relacionan su concentración en los granos con su color (Klijak et al., 2014). El color de los granos de maíz como también el de los productos derivados de su procesamiento (harinas, grits, etc) pueden ser medidos objetivamente mediante colorímetros. Estos instrumentos simulan los procesos de detección de colores del ojo humano y arroja el resultado de los mismos expresados como tres coordenadas rectangulares. Esta meto-

dología es conocida como espacio de color HunterLab y es ampliamente utilizada por la industria alimentaria (Mathias-Rettig y Ah-Hen, 2014).

Además de estar relacionada con la concentración de pigmentos, la percepción óptica del color de un objeto es modificada por la geometría del mismo. La intensidad y tonalidad (cromaticidad) de un color pueden ser modificadas de manera diferente dependiendo si un objeto es opaco o translúcido. Las diferencias en la estructura física del mismo impactan en la manera en que la luz es descompuesta en su interior (Little, 1964).

Los granos de maíz pueden ser más o menos translúcidos dependiendo de la proporción de endosperma vítreo y harinoso que posean. Los granos más duros presentan altas proporciones de endosperma córneo, y se caracterizan por tener alta vitreosidad, alta densidad, alto peso hectolítrico y bajo índice de flotación. El endosperma vítreo es translúcido por su compacidad, producto de que los gránulos de almidón en esta porción del grano se encuentran compactados firmemente por una matriz proteica de gran espesor. En cambio, en el endosperma harinoso (donde la matriz proteica es más fina) se generan numerosos espacios con aire en su interior que dificultan el paso de la luz y resultan en una apariencia opaca (Robutti et al., 1974). Nosotros hipotetizamos que el color de los granos de maíz es una resultante no solo de su concentración de carotenoides, sino también de su dureza.

El objetivo del presente trabajo fue evaluar cómo la dureza de grano y en la concentración total de carotenoides impactan en el color de los granos de maíz. No existe información acerca del efecto de la dureza de los granos sobre el color de los mismos.

## MATERIALES Y METODOS

Los experimentos fueron llevados a cabo en el Campo Experimental Villarino, ubicado en Zavalla, Santa Fe, Argentina durante la campaña 2017/2018. Trece genotipos de dureza contrastantes fueron sembrados en dos fechas de siembra típicas de la zona (5 de octubre y 27 de diciembre de 2017). Los genotipos fueron elegidos por su relevancia comercial, su dureza contrastante y por poseer una amplia variación en la coloración de sus granos (amarillo y anaranjado). Se sembraron en parcelas de cuatro surcos de seis metros de largo con 0,52 m de distanciamiento entre ellos. Se utilizó una densidad de ocho plantas m<sup>-2</sup>. El experimento fue fertilizado con 160 kg ha<sup>-1</sup> de urea y 80 kg ha<sup>-1</sup> de MAP. En madurez comercial los dos surcos centrales de cada parcela fueron cosechados manualmente y pesados para la determinación del rendimiento. El mismo fue calculado y presentado con base 14,5% de humedad. Las muestras de cada parcela fueron almacenadas a -22°C en la oscuridad hasta efectuar las mediciones de color y carotenoides. De esta manera se evitaron posibles pérdidas de carotenoides por degradación oxidativa.

Para la extracción de los carotenoides se utilizó la metodología de Kurilich y Juvik (1999). Para esto, las muestras se molieron con una moladora FOSS CT 293 Cyclotec™ a un tamaño de partícula menor a 0,5mm. La concentración total de carotenoides la determinamos espectrofotométricamente mediante el uso de la metodología reportada por Biehler et al. (2010). Los resultados se presentan como mg kg<sup>-1</sup> en base seca.

Los atributos de dureza del grano los medimos siguiendo lo establecido en la Norma Flint (MAGyP, 2015), vitreosidad, peso hectolítrico e índice de flotación. Además, se determinó el porcentaje de retención en zaranda de 8 mm. La vitreosidad se determinó cortando longitudinalmente por la

mitad 200 granos e inspeccionados visualmente. El porcentaje de granos que no presentaron hendidura en la parte superior del grano, que la parte harinosa estuvo rodeada por una parte córnea y que esta última representó el 50% o más de su endosperma, se informó como vitreosidad. El peso hectolítrico se determinó utilizando una balanza de Schopper (Cuenca, Rosario, Argentina), y los resultados se expresaron en kg hL<sup>-1</sup>. El índice de flotación se determinó como el porcentaje de granos que flotaron en una solución de NaNO<sub>3</sub> (con una densidad conocida de 1,25 g cm<sup>-3</sup>) a 35°C. La retención en zaranda de 8 mm fue determinada utilizando un agitador (Zonytest, Rey & Ronzoni, Argentina). Durante esta medición 100 g de grano se colocaron sobre una zaranda de 8 mm ajustada al agitador. La

fracción de granos retenidos por la zaranda luego de una agitación de 8 minutos fue pesada y se reportó como porcentaje.

El color de los granos y de las harinas obtenidas de su molienda fue determinado mediante el uso de un colorímetro Konica Minolta CR-400 (Minolta Co., Osaka, Japan) configurado con el iluminante D65 y el observador de 2°. Se determinaron coordenadas de color HunterLab: la coordenada L (hace referencia a la luminosidad) donde 0 es el negro y 100 es el blanco; la coordenada a (eje rojo-verde) donde los valores positivos hacen referencia a colores más rojizos y los negativos a colores más verdosos y 0 es el neutro; y, por último, la coordenada b (eje amarillo-azul) donde valores positivos son colores más amarillentos, y

los negativos son colores más azulados, siendo el 0 el neutro (Mathias-Rettig y Ah-Hen, 2014). Además, la intensidad del color conocida como croma (C) puede ser calculada como (a<sup>2</sup> + b<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>. También, el ángulo de la tonalidad (h) puede ser calculado como el arco tangente de (b/a), donde 0° o 360° = rojo, 90° = amarillo, 180° = verde y 270° = azul (Bao et al., 2005).

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto del genotipo fue significativo para todas las variables en estudio (p < 0.05; Tabla 1). El rendimiento medio de los genotipos varió entre 8.434 y 12.221 kg ha<sup>-1</sup>, y las diferencias entre los genotipos más dentados y más duros fue acorde a resultados anteriores del grupo de trabajo (Tammagno et al., 2016; Abdala et al., 2018).

**Tabla 1.** Efecto del genotipo y del ambiente sobre el rendimiento, zaranda 8 mm, peso hectolítrico, vitreosidad, índice de flotación, concentración total de carotenoides, color de grano y harina.

Efecto	Rendimiento kg ha <sup>-1</sup>	Zaranda 8 mm %	Peso hectolítrico kg hL <sup>-1</sup>	Vitreosidad %	Índice flotación %	Carotenoides totales mg kg <sup>-1</sup>	Color de grano					Color de harina								
							L	a	b	C	h	L	a	b	C	h				
<b>Genotipo</b>																				
AX7761VT3P	12.221	50	77.6	2	58	26.9	54.6	7.7	20.2	21.7	69.2	75.4	-1.5	18.2	18.3	94.6				
DK7210VT3P	11.614	40	78.5	1	58	27.9	49.6	10.5	17.3	20.2	58.8	75.0	-0.6	19.1	19.1	91.9				
AX7822VT3P	10.997	47	78.0	8	37	26.2	54.5	6.5	19.2	20.3	71.3	75.3	-1.7	18.3	18.3	95.2				
NT525	10.446	29	80.4	75	3	29.7	50.6	6.8	16.5	17.9	67.6	72.3	-1.5	18.1	18.2	95.0				
NK940TGPLUS	10.415	10	78.9	80	5	29.5	49.3	7.7	15.7	17.5	63.8	72.3	-1.1	17.4	17.5	93.7				
Syn989	10.351	12	78.9	85	3	30.5	49.2	7.0	16.1	17.5	66.4	70.7	-1.7	16.9	17.0	95.7				
NT2610	9.801	47	79.6	97	1	24.7	48.5	7.0	15.0	16.5	65.1	72.6	-1.1	17.2	17.3	94.1				
EXP.PAC0402	9.717	32	78.9	92	1	38.2	51.7	6.6	15.4	16.8	66.9	71.3	-1.5	18.2	18.3	94.6				
ACA514	9.710	36	79.4	93	6	33.1	52.4	6.5	17.4	18.6	69.7	73.8	-1.1	18.3	18.4	93.5				
MILL522	9.610	53	80.4	96	2	38.0	50.7	6.6	15.8	17.1	67.1	72.8	-1.3	19.0	19.1	94.0				
NT426	9.407	10	79.7	97	2	30.9	46.4	9.1	14.7	17.3	58.3	71.5	-0.6	17.9	17.9	91.9				
ACAexp757	9.353	43	79.8	94	4	38.6	50.7	6.5	16.0	17.3	67.9	72.3	-1.5	18.6	18.6	94.8				
ACA530	8.434	48	80.5	97	2	39.4	49.2	7.2	14.8	16.4	63.9	71.7	-1.4	18.1	18.1	94.3				
<b>Ambiente</b>																				
Temprano	11.341	44	79.7	68	13	30.2	50.9	7.6	16.9	18.6	65.6	72.6	-1.2	17.8	17.8	93.9				
Tardío	8.949	27	78.8	73	15	33.4	50.2	7.1	16.0	17.6	66.1	73.0	-1.3	18.4	18.5	94.2				
<b>Ambiente (A)</b>	*** (359)†	***	***	***	n.s.	***	**	***	***	***	*	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.				
<b>Genotipo (G)</b>	*** (916)	***	***	***	*** (9)	***	***	***	***	***	***	(2,1)	***	(1,6)	(1,5)	***				
<b>A x G</b>	n.s.	*** (9)	* (1,4)	*** (7)	n.s.	** (3,6)	** (2,3)	*** (1)	*** (1,2)	*** (1,3)	*** (1,7)	n.s.	(0,4)	n.s.	n.s.	(1,5)				

\*, \*\* y \*\*\* significativo al p ≤ 0,05, 0,01 y 0,001 respectivamente; n.s.: no significativo (p > 0,05)

†Numeros entre paréntesis representan la diferencia mínima significativa de las medias (α = 0,05)

**Tabla 2.** Correlaciones Pearson entre retención zaranda, peso hectolítrico, vitreosidad, índice de flotación, concentración de carotenoides, color de grano y harina. Cada correlación se compone de 26 puntos (13 genotipos en 2 ambientes).

Variable	Concentración carotenoides	Color grano					Color harina					
		L	a	b	C	h	L	a	b	C	h	
Retención zaranda	n.s.	0,54 **	n.s.	0,46 *	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Peso hectolítrico	n.s.	-0,41 *	n.s.	-0,46 *	-0,46 *	n.s.	-0,50 **	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Índice de flotación	-0,43 *	0,49 *	0,44 *	0,74 ***	0,83 ***	n.s.	0,75 ***	n.s.	0,41 *	0,43 *	n.s.	n.s.
Vitreosidad	0,52 **	-0,55 **	-0,41 *	-0,80 ***	-0,88 ***	n.s.	-0,73 ***	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Concentración carotenoides		n.s.	n.s.	-0,49 *	-0,57 **	n.s.	n.s.	n.s.	0,43 *	0,42 *	n.s.	n.s.

\*, \*\* y \*\*\* significativo al p ≤ 0,05, 0,01 y 0,001 respectivamente; n.s.: no significativo (p > 0,05).

Las concentraciones medias de carotenoides de cada genotipo a través de las fechas de siembra variaron entre 24,7 mg kg<sup>-1</sup> y 39,4 mg kg<sup>-1</sup> (Tabla 1). Estas concentraciones fueron más altas que las reportadas por Kljak y Grbesa (2015), donde se encontraron concentraciones de carotenoides totales en el rango de 16 a 30 mg kg<sup>-1</sup>. Tanto en nuestro ensayo como en el de Kljak y Grbesa (2015) las mayores concentraciones de carotenoides fueron observadas en genotipos con mayor dureza de grano.

En cuanto a la dureza de grano, se observaron tres genotipos de baja vitreosidad, alta flotación y bajo peso hectolítrico (AX7761VT3P, DK7210VT3P y AX7822VT3P; Tabla 1), siendo los mismos de granos opacos y de endosperma blando. Los diez genotipos restantes presentaron alta vitreosidad, baja flotación y alto peso hectolítrico. Estos últimos se caracterizaron por presentar granos duros y translúcidos al poseer mayor proporción de endosperma vítreo.

El color fue medido tanto en granos como en harinas para estudiar si al destruir la estructura física del grano mediante la molienda existían cambios significativos en el color. Luego de la molienda, los valores de color HunterLab cambiaron ( $p < 0,01$ ). Las harinas no solo fueron más claras ( $> L$ ) que los granos, sino que también el rango de  $L$  fue más estrecho (de 46,4 a 54,6 y de 70,7 a 75,4 para los granos y las harinas, respectivamente). En la dimensión  $a$  se observó un efecto similar. Las harinas exploraron los valores negativos de esta dimensión, es decir, valores de colores verdosos que oscilaron entre -0,6 y -1,7 (Tabla 1). Los valores de  $C$  y  $h$  cambiaron significativamente luego de la molienda ( $p < 0,05$ ). Comparativamente las harinas presentaron colores de tonalidades más amarillas en comparación al color de los granos. Por otro lado, en comparación con los granos, se observaron aumentos significativos en los valores de  $b$  de la harina en genotipos con alta vitreosidad y alta concentración de carotenoides (Mill522, ACA530, ACAexp757 y EXP.PAC0403;  $p < 0,001$ ). La vitreosidad y el peso hectolítrico estuvieron negativamente correlacionados con las dimensiones de color ( $p < 0,05$ ; Tabla 2). El índice de flota-

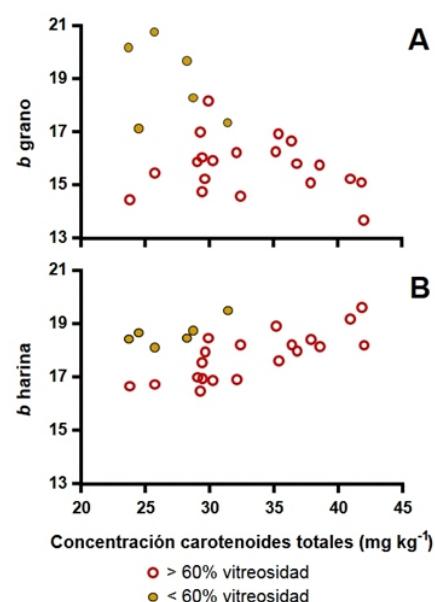
ción se correlacionó positivamente con las dimensiones  $L$ ,  $a$ ,  $b$  y  $C$  ( $p < 0,05$ ; Tabla 2).

La concentración de carotenoides totales se correlacionó significativamente con la dimensión  $b$  del color de los granos y harinas (Tabla 2). Reducciones en el valor  $b$  de los granos se asociaron con aumentos en la concentración total de carotenoides (Figura 1A y Tabla 2). Sin embargo, la relación lineal entre el  $b$  de las harinas y la concentración total de carotenoides mostró una tendencia positiva. Colores de harinas más amarillos se relacionaron con mayores concentraciones de carotenoides (Figura 1B y Tabla 2). Resultados similares fueron reportados por trabajos anteriores donde la dimensión  $b$  de las harinas pudo ser utilizada en el desarrollo de modelos para la estimación de carotenoides de los granos de maíz a partir de mediciones colorimétricas (Kljak et al., 2014). Las tendencias opuestas encontradas entre los granos y las harinas evidencian la influencia de la estructura física del grano sobre su color.

Altos y bajos valores de  $b$  en los granos fueron observados con concentraciones de carotenoides totales similares, especialmente en genotipos con concentraciones de carotenoides por debajo de 26 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 1A). Los granos más duros (vitreosidad  $> 60\%$ ) resultaron en valores  $b$  significativamente menores que los granos más blandos con concentraciones similares de carotenoides (Figura 1A). Estas diferencias de color desaparecieron cuando los granos fueron molidos y perdieron su estructura vítreo (Figura 1B). Además, los atributos de color de las harinas no mostraron altas correlaciones con las variables de dureza (Tabla 2).

Nuestros resultados se condicen con el concepto reportado por Little (1964) sobre la dificultad de realizar mediciones de color en materiales translúcidos. El endosperma vítreo al ser translúcido entorpece las mediciones de color y dificulta hacer estimaciones eficaces de la concentración de carotenoides mediante esta metodología en granos enteros de maíz. Nuestros resultados demuestran que al destruir la estructura física del grano se observaron correlaciones positivas entre los atributos de color (valores  $b$  y  $C$ ) de las harinas y la concentra-

Figura 1. Relación entre dimensión Hunter  $b$  de grano (Figura 1A) y harina (Figura 1B) con la concentración de carotenoides totales (mg kg<sup>-1</sup>). Adaptado de Seanz et al. (2020).

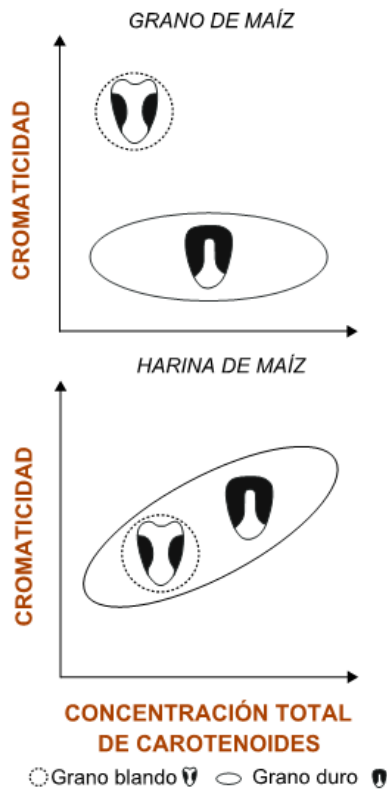


ción total de carotenoides (Tabla 2 y Figura 2). Es por ello que las mediciones de color orientadas a predecir la concentración total de carotenoides deben realizarse sobre harina para evitar obtener resultados erróneos a causa de la estructura física del grano. Esto podría ser de gran interés para la cadena agroindustrial a la hora de una mejor selección de los granos de maíz con alto contenido de carotenoides. Principalmente aquellos eslabones cuyo fin último sea la elaboración de alimentos de mayor valor nutricional para consumo humano y alimentación animal.

## CONCLUSIONES

Nuestros resultados demuestran que la dureza del grano afecta su color más allá de la concentración total de carotenoides. Las dimensiones de color HunterLab en los granos se correlacionaron negativamente con la vitreosidad. Se observaron colores diferentes en granos con similares concentraciones de carotenoides totales pero con dureza contrastante (Figura 2). Esto indica que estimaciones de la concentración de carotenoides únicamente basadas en el color de los granos pueden ser engañosas y poco eficaces. Es necesario considerar el efecto de la estructura física del grano.

**Figura 2.** Representación conceptual del efecto de la dureza sobre el color de grano y la relación de este con la concentración de carotenoides. Adaptado de Saenz et al. (2020).



Los genotipos de mayor dureza de grano tuvieron, en promedio, mayor concentración de carotenoides en comparación con los más blandos. La concentración total de carotenoides se relacionó positivamente con la vitreosidad y se correlacionó negativamente con el índice de flotación.

Este artículo es un resumen de un trabajo más extenso (Saenz et al., 2020), donde se

podrán encontrar mayores detalles relacionados al análisis estadístico y experimental.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a GR Rodriguez por prestarnos el colorímetro. El estudio fue financiado por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de Argentina (PICT 2016-0956) y CONICET (PUE 22920160100043).

#### BIBLIOGRAFIA

Abdala, L.J., Gambin, B.L., Borrás, L. (2018). "Sowing date and maize grain quality for dry milling". *Europ. J. Agron.* 82, 1-8.

Bao, J.S., Cai, Y.Z., Sun, M., Wang, G.Y., Corke, H. (2005). "Anthocyanins, flavonols, and free radical scavenging activity of Chinese bayberry (*Myrica rubra*) extracts and their color properties and stability". *J. Agric. Food Chem.* 53, 2327-2332.

Biehler, E., Mayer, F., Hoffmann, L., Krause, E., Bohn, T. (2010). "Comparison of 3 spectrophotometric methods for carotenoid determination in frequently consumed fruit and vegetables". *J. Food Sci.* 75, 55-61.

Blessin, C.W., Brecher, J.D., Dimler, R.J. (1963). "Carotenoids of corn and sorghum. 5. Distribution of xanthophylls and carotenes in hand-dissected and dry-milled fractions of yellow dent corn". *Cereal Chem.* 40, 582-586.

Kljak, K., Grbesa, D. (2015). "Carotenoid content and antioxidant activity of hexane extracts from selected Croatian corn hybrids". *Food Chem.* 167, 402-408.

Kljak, K., Grbesa, D., Karolyi, D. (2014). "Reflectance colorimetry as a simple method for estimating carotenoid content in corn grain". *J. Cereal Sci.* 59, 109-111.

Kurilich, A.C., Juvik, J.A. (1999). "Quantifica-

tion of carotenoid and tocopherol antioxidants in Zea mays". *J. Agric. Food Chem.* 47, 1948-1955.

Little, A.C. (1964). "Color measurement of translucent food samples". *J. Food Sci.* 29, 782-789.

Mathias-Rettig, K., Ah-Hen, K. (2014). "El color en los alimentos un criterio de calidad medible". *Agro sur*, 42(2), 57-66.

<http://agrarias.uach.cl/wp-content/uploads/2016/04/art07-Mathias.pdf>

MAGyP (2015). Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la República Argentina. Norma XXIX de Resolución Número 757. Boletín Oficial, 17 de Octubre de 1997, p. 17. <http://www.infoleg.gov.ar>

Nuss, E.T., Tanumihardjo, S.A. (2010). "Maize: a paramount staple crop in the context of global nutrition". *Compr. Rev. Food. Sci. Saf.* 9, 417-436.

Robutti, J.L., Hosene, R.C., Deyoe, C.W. (1974). "Modified opaque-2 corn endosperms. I. Protein distribution and amino acid composition". *Cereal Chem.* 51, 163-172.

Saenz, E., Abdala, L.J., Borrás, L., Gerde, J.A. (2020). "Maize kernel color depends on the interaction between hardness and carotenoid concentration". *J Cereal Sci.* 91-102901.

Tamagno, S., Greco, I.A., Almeida, H., Di Paola, J., Martí-Ribes, F., Borrás, L. (2016). "Crop management options for maximizing maize kernel hardness". *Agron. J.* 108, 1561-1570.

Zilic, S., Serpen, A., Akilloglu, G., Gokmen, V., Vancetovic, J. (2012). "Phenolic compounds, carotenoids, anthocyanins, and antioxidant capacity of colored maize (*Zea mays* L.) kernels". *J. Agric. Food Chem.* 60, 1224-1231.