

ESTUDIO DE ÁCIDO OLEANÓLICO Y SAPONINAS TOTALES EN QUINUA CULTIVADAS EN LA PROVINCIA DE JUJUY

STUDY OF OLEANOLIC ACID AND TOTAL SAPONINS IN QUINOA CULTIVATED IN THE PROVINCE OF JUJUY

Cristina del Valle Castillo^{1*}, Daniela Alejandra Choque¹, Virginia Beatriz Castro¹, Darío Castro², Alejandra Eunice, Romero¹ y Natalia María Elisa Ávila Carreras¹

¹Laboratorio de Investigación de Química Aplicada INQA. Facultad de Ciencias Agrarias UNJu. Alberdi N° 47, San Salvador de Jujuy, Jujuy. CP 4600. Tel: 0388-4221553

²INTA E.E.A: Abra Pampa Ruta Pcial. Nro. 11 Km. 17 - Miraflores de la Candelaria Abra Pampa - Pcia. de Jujuy (4640) Tel. 03887- 491710 - 491714

*Autor para correspondencia:
cristinacastillo@fca.unju.edu.ar

RESUMEN

Período de Publicación:
Diciembre 2023

Historial:
Recibido: 22/09/2023
Aceptado: 21/11/2023

La quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) es uno de los cultivos nativos más antiguos de América del Sur y se destaca por su elevado valor nutricional. Se considera como pseudo-cereal debido a su alto contenido de almidón. Uno de los aspectos toxicológicos y antinutricionales a tener en cuenta en las quinuas, son las saponinas, responsables del sabor amargo, de la capacidad de formación de espumas y de su poder hemolítico. La DL50 según la U.S Environmental Protection Agency es > 5.000 mg/Kg. En el ser humano, cuando se consumen en grandes cantidades el efecto por vía oral puede provocar irritación gástrica, náuseas, vómitos, falta de absorción de nutrientes, entre otros síntomas, aunque según la FAO sigue en discusión estos y otros efectos sobre el ser humano. Son muy tóxicas en animales de sangre fría y de respiración branquial, sin embargo, su efecto dañino en animales superiores es variable, en monogástricos pueden tener un efecto perjudicial sobre el crecimiento y el rendimiento. El objetivo fue clasificar las quinuas en dulces y amargas, a través del estudio de la concentración de ácido oleanólico (AO), saponina mayoritaria, como compuesto tóxico antinutricional en las quinuas más cultivadas en la Provincia de Jujuy, destinada a la alimentación humana y de ganado. Los resultados muestran que las quinuas presentaron valores entre 22,17 a 45,57 mg/Kg de AO y de 37,73 a 111,15 mg/Kg de saponinas totales, sin hallar diferencias significativas entre las distintas poblaciones, clasificando todas como dulces. Los resultados indican que las quinuas seleccionadas en este estudio y cultivadas en la Puna, presentan bajas concentraciones de ácido oleanólico y saponinas totales, sin significar un riesgo toxicológico para el consumo humano ni animal, favoreciendo la absorción de nutrientes y el proceso de escarificado.

Palabras clave: saponinas, quinuas, ácido oleanólico, clasificación

SUMMARY

Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) is one of the oldest native crops in South America and stands out for its high nutritional value. It is considered a pseudocereal due to its high starch content. One of the toxicological and anti-nutritional aspects to take into account in quinoas are saponins, responsible for the bitter taste, the ability to form foam and its hemolytic power. The LD50 according to the US Environmental Protection Agency is > 5,000 mg/Kg. In humans, when consumed in large quantities, the oral effect can cause gastric irritation, nausea, vomiting, lack of absorption of nutrients, among other symptoms, although according to the FAO these and other effects on humans are still under discussion. They are very toxic in cold-blooded and gill-breathing animals, however, their harmful effect in higher animals is variable; in monogastric animals they can have a detrimental effect on growth and performance. The objective was to classify quinoas as sweet and bitter, through the study of the concentration of oleanolic acid (OA), major saponin, as a toxic anti-nutritional compound in the most cultivated quinoas in the Province of Jujuy, intended for human and livestock consumption. The results show that the quinoas presented values between 22.17 to 45.57 mg/Kg of OA and from 37.73 to 111.15 mg/Kg of total saponins, without finding significant differences between the different populations, classifying all as sweet. The results indicate that the quinoas selected in this study and grown in the Puna, have low concentrations of oleanolic acid and total saponins, without posing a toxicological risk for human or animal consumption, favoring the absorption of nutrients and the scarification process.

Keywords: saponins, quinoas, oleanolic acid, classification

INTRODUCCIÓN

La quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) es una planta dicotiledónea perteneciente a la familia Amaranthaceae (García-Parra, Plazas Leguizamón, Carvajal Rodríguez, Ferreira Torrado & Parra, 2018; Medina -Meza, Nicole, Aluwi, Saunders, & Ganjyal, 2016), es uno de los cultivos nativos más antiguos (7000 años) de la región andina de América del Sur. Se ha considerado como un pseudo-cereal al no pertenecer a la familia de las gramíneas, en las que se ubican los cereales tradicionales (trigo, arroz, cebada, maíz, avena entre otros), pero debido a su alto contenido de almidón sus usos típicos (elaboración de panificados y farináceos) (Lin et al., 2019), se asemejan a estos cereales (Ahumada, Ortega, Chito & Benítez, 2016). Es un cultivo originario de Perú, Bolivia y con los años se ha expandido en varios países de América del Sur como Colombia, Ecuador, Chile y Argentina. Sin embargo, su favorable adaptabilidad edafológica y climática (sequía, heladas, granizo, nevadas, vientos, calor, salinidad, entre otras) ha permitido ampliar las zonas de cultivo (Pulido Suárez, Escobar & Rodríguez Molano, 2019; Ahumada et al., 2016) en países potencialmente productivos de Europa, Asia, África y Oceanía. En Argentina se cultiva principalmente en las provincias de Jujuy y Salta y es considerado un excelente alimento para humanos (Choque, Larico, Mamaní & Canaza-Cayo, 2018) y ganado, por su importante valor nutricional debido al alto contenido en proteínas, aminoácidos esenciales tales como lisina y metionina (Ahumada et al., 2016), vitaminas, antioxidantes y minerales (Pulido Suarez et al., 2019), en especial por su excelente digestibilidad y contenido balanceado de los nutrientes.

Sin embargo, existe un aspecto toxicológico importante a tener en cuenta en la quinua debido a la presencia de saponinas. Estos glucósidos triterpénicos, son considerados el principal factor antinutricional de la quinua, están contenidos en la cáscara, hojas, tallos y raíces (El Hazzam et al., 2020) y son los responsables del sabor amargo (Ahumada et al., 2016), de la capacidad de formación de espumas y de su poder hemolítico, por ello la importancia del escarificado del grano, en donde se concentra la mayor concentración de saponina. La DL50 según la U.S Environmental Protection Agency es mayor de 5.000 mg/Kg, es decir, tienen baja capacidad para producir toxicidad aguda (Gianna, 2013), las saponinas de la alfalfa (*Medicago sativa*) o de las semillas de nequilla (*Agrostem magithago*) son altamente tóxicas; sin embargo, las saponinas de soya son inofensivas (Lindner, 1995). En el ser humano el efecto por vía oral aún está en discusión (Castillo, Choque, Wierna, Ruggeri, Romero & Ávila Carreras Natalia, 2021). Esta toxicidad diferenciada con respecto a diversos organismos, ha permitido su uso como insecticida natural sin efectos adversos sobre animales superiores y humanos (Kozioł, 1991). Su toxicidad está relacionada con su actividad para bajar la tensión superficial haciéndolas altamente tóxicas en animales de sangre fría y de respiración branquial, sin embargo, su efecto dañino en animales superiores es variable (Troisi et al., 2013; Valle Vega et al., 2000). Por ejemplo, pueden tener un efecto perjudicial sobre el crecimiento y el rendimiento de los animales monogástricos que utilizan la quinua como su principal fuente de energía alimentaria (El Hazzam et al., 2020). Existen evidencias que las saponinas estimulan las células epiteliales y modifican el ambiente intestinal en algunos mamíferos monogástricos, provocando daño intestinal, afectando así la función digestiva, esto se puede asociar al desequilibrio de la microbiota intestinal causado por cambios en la metabólica, lo que se requiere seguir siendo estudiado (Zhang et al., 2022). Otros estudios nutricionales *in vivo* realizados en ratas, revelaron que los animales alimentados con dietas que incluyeron quinua no lavada mostraron alteraciones en el crecimiento debido a la digestión de estos alimentos, impidiendo así su completa asimilación (Gianna, 2013). Sin embargo, en animales rumiantes (poligástricos), que la consumen en forma de forraje o ensilaje, la presencia de saponinas ejerce un control de los parásitos internos (García-Zanabria, Dávalos-Merino & Ríos-Rivera, 2021; González, Guillermo, Bruno & Prado, 2016).

Algunas investigaciones indican que la concentración de saponinas se incrementa durante la floración mientras que resulta menor durante la ramificación y panojamiento (Ahumada et al., 2016). Los niveles de saponinas de las semillas de quinua también se han implicado en la reducción de la ganancia de peso y consumo de alimento en animales de granja afectando el rendimiento de producción. Se realizaron ensayos incluyendo semillas enteras de quinua en la alimentación de pollos de engorde (entre 100 y 400 g de semilla/kg peso del animal), los resultados mostraron una significativa disminución en el crecimiento (Ahumada et al., 2016). Jacobsen, Hill & Stølen, 1996 detectaron que la remoción de aproximadamente un 80% de saponinas por descascarillado de la semilla, mejoró la ganancia de peso en estos animales solo entre los días 6 y 13, quedando evidenciada su toxicidad. Este comportamiento se da porque las saponinas inducen un incremento en la conductancia del yeyuno, provocando una disminución en la capacidad de absorber los nutrientes para el crecimiento y desarrollo normal de los animales monogástricos (Ahumada et al., 2016).

El contenido de saponinas en este pseudocereal depende de diversos factores tales como: tipo de cultivo, edad de la planta, estado fisiológico, la localización geográfica o el órgano vegetal (Güçlü-Üstündag & Mazza, 2007). Al ser consideradas como un factor antinutricional para algunos seres vivos las saponinas deben ser eliminadas antes del consumo de la quinua. Con este fin, se mencionan varios métodos para eliminarlas de las semillas, entre estos: métodos húmedos, métodos secos y combinación de ambos (El Hazzam et al., 2020).

Las saponinas en quinua son glucósidos triterpénicos, que consisten en un esqueleto pentacíclico C30 (sapogenina) ver Figura 1. Están presentes en todas las partes de la planta (incluidas las hojas, flores, frutos y cascarilla de semillas) aunque se concentra principalmente en el exterior de las capas del grano, su concentración oscila entre el 2% y el 5% en peso seco (Medina-Meza, Nicole, Aluwi, Saunders & Ganjyal, 2016). Estos glucósidos triterpénicos se derivan de siete agliconas: ácido oleanólico, hederagenina, ácido fitoalcagénico, ácido serjánico, ácido 3 β -hidroxi-23-oxo-olean-12-en-28-oico, ácido 3 β -hidroxi-27-oxo-

olean-12-en-28-oico, y ácido $3\beta,23\alpha,30\beta$ -trihidroxi-olean-12-en-28-oico siendo las estructuras principales las primeras cuatro (Zhu et al., 2002), mientras que los azúcares mejor representados pueden ser la arabinosa, glucosa y galactosa (Kuljanabhadgavad, Thongphasuk, Chamulitrat & Wink, 2008; Madl, Sterk, Mittelbach & Rechberger, 2006). De acuerdo a El Hazzam et al. 2020 existen al menos 40 estructuras de saponinas entre estas la hederagenina, ácido fitoalcagénico, ácido serjánico, ácido 3β -hidroxi-23-oxo-olean-12-en-28-oico, ácido 3β -hidroxi-27-oxo-olean-12-en-28-oico, ácido $3\beta,23\alpha,30\beta$ -trihidroxi-olean-12-en-28-oico entre otras (Zhu et al., 2002), de las cuales el más abundante es el AO (Ujiroghene et al., 2019; Mastebroek, Limburg, Gilles & Marvin, 2000), representando entre un 76 – 86 % del total de las saponinas (Troisi et al., 2013) en quinua.

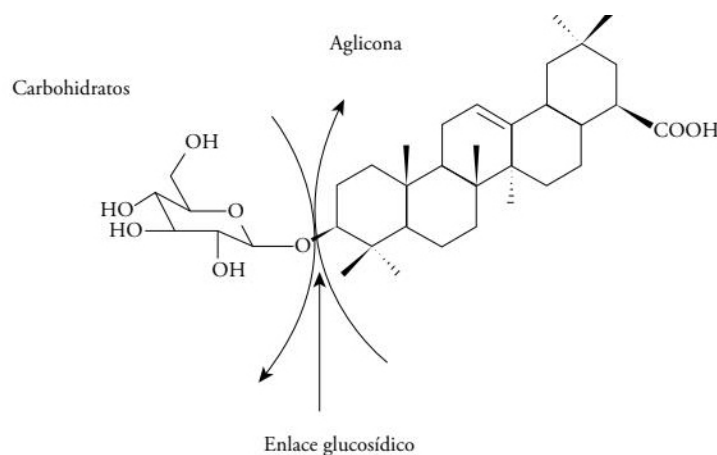


Figura 1: Estructura de Saponina. Enlace aglicona/glucósido.

El contenido de saponinas puede variar dependiendo del genotipo de 0 a 12,0 mg (0 a 1,2 %) (Bacigalupo & Tapia, 2000). Aunque otros lo consideran entre 0,1 y 5 % (Vega-Gálvez, Miranda, Vergara, Uribe, Puente & Martínez, 2010). Estas diferencias se deben principalmente a factores ambientales y genéticos. Su contenido permite clasificar a las variedades de quinua como dulces (<0,11%) o amargas (>0,11%) (Ahumada et al., 2016), clasificación dada por Koziol, 1991.

Es muy escasa la información y estudios publicados sobre la cuantificación de saponinas y más aún de estudios de identificación de las distintas saponinas en los granos de quinuas cultivadas en Jujuy, siendo necesario ampliar estudios a los fines de contribuir no solo con la producción de alimentos ricos en nutrientes, sino también exentos de saponinas que reduce la calidad de la quinua pudiendo tener un efecto tóxico y anti nutricional en animales y el hombre respectivamente. Por ello, este trabajo tiene como objetivo investigar y comparar el contenido de AO en las quinuas más cultivadas en la provincia de Jujuy y clasificarlas en quinuas dulces y amargas según la concentración de AO hallada.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

La descripción informada corresponde a información de muestras de quinuas de la Puna provincia de Jujuy – Argentina, provistas por el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) de Abra Pampa-Miraflores.

Muestras

La descripción corresponde a muestras de quinua obtenidas del banco de germoplasma de Salta, de INTA SALTA, teniendo en cuenta para la selección: 1. granos de ciclos cortos, 2. Tolerancia a plagas (cona cona, lepidóptero y milliums hongo), 3. Adaptabilidad a la zona. Los genotipos seleccionados al azar fueron: SAC-AB, RQ-182, RQ-SAC-18, RQ-252, RQ-420, RQ-435 y Amarilla de Marangani (AMMA). Una vez

seleccionadas fueron identificadas y refrigeradas hasta su análisis.

Reactivos

Se trabajó con un estándar de AO (pureza 99 %, Sigma-Aldrich). El metanol y acetonitrilo grado HPLC y éter de petróleo Sintorgan 35 - 60°C p.a., ácido fosfórico Biopack p.a. (A.S.C).

Curvas de calibración utilizadas

Para la cuantificación se utilizaron dos curvas para mejorar la precisión de los resultados. La primera curva se confeccionó con concentraciones de 40,5; 81; 162; 324 y 810 mg/L ver Gráfico N° 1, mientras que la segunda curva con concentraciones de 10,12; 20,25; 40,5 y 81 mg/L ver Gráfico N° 2. Para ello se pesaron 8,1 mg de patrón y se llevó a volumen final de 10 mL con metanol obteniéndose una solución madre de 810 mg/L. A partir de la solución madre se hicieron las diluciones para los estándares. Las ecuaciones de las curvas obtenidas fueron: 1) $y = 19.057.x + 111.495$ $R^2 = 0,999$; 2) $y = 19.232.x + 16101$ $R^2 = 0,9669$

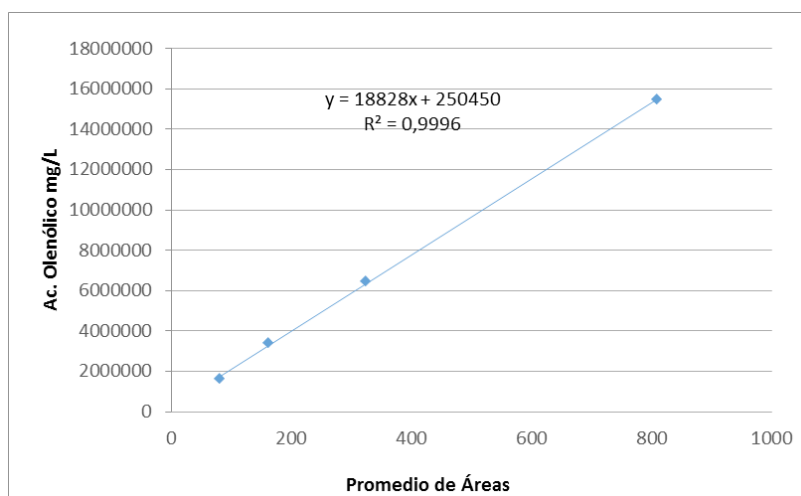


Gráfico 1: Primera curva de calibración rango de concentración de AO entre 40,5 mg/L a 810 mg/L.

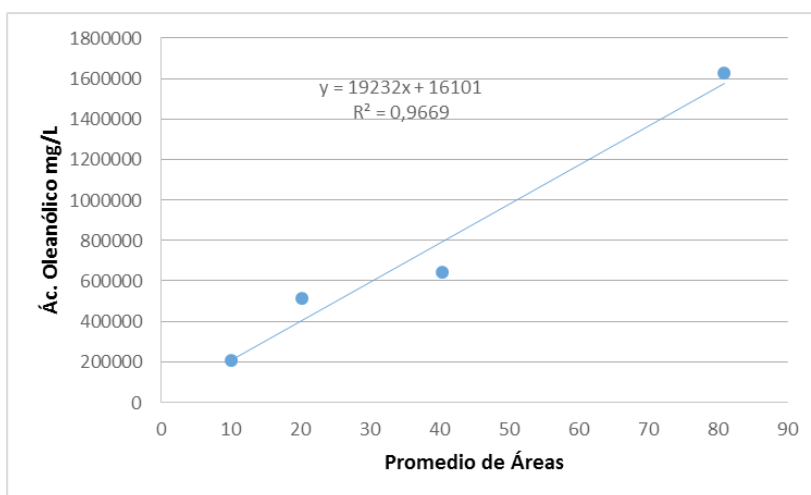


Gráfico 2: Segunda curva de calibración entre 10 mg/L y 81 mg/L de AO.

Preparación de las muestras

Para el análisis las muestras fueron homogeneizadas y cuarteadas, luego se tomó una porción representativa, posteriormente se procedió a su pesaje. Las muestras fueron analizadas por cuadruplicado.

Extracción de grasas

El AO es un compuesto lipofílico, debido a su función aglicona liposoluble y su cadena de sacáridos que, a su vez, tienen la propiedad de ser hidrosoluble. Esto significa que se encuentra principalmente en la fracción lipídica (grasa) de los granos (Troisi et al., 2013), por lo tanto, para cuantificar primero se debe extraer los lípidos de los granos de quinua. Esto se realiza mediante el uso de solventes orgánicos, como hexano o éter de petróleo, que son capaces de disolver las grasas presentes en las semillas.

El desengrasado de las semillas de quinua es un paso importante en la preparación de muestras para la cuantificación del AO u otros compuestos lipofílicos. Al eliminar los lípidos y solventes, se asegura que el análisis sea preciso y que los resultados reflejen con precisión la concentración del compuesto de interés en las semillas.

Se pesó 5 g de quinua y se molió en mortero hasta obtener una harina. Se colocó en una caja de petri tarada y se llevó a sequedad a 60 °C por 1 h. Se puso en desecador por 10 min y se tomó el peso seco (m) para el cálculo posterior. Se procedió a secar el balón de extracción a 100°C por 10 min, se llevó al desecador y se registró el peso. Posteriormente se agregó 150 mL de éter de petróleo al balón y se colocó el cartucho de celulosa con muestra en el sifón. Se conectó todo el equipo y se inició la extracción durante 4 horas. Una vez terminada la extracción, se eliminó el solvente del balón por evaporación en manta de arena a 100°C bajo campana. Se secó el balón con grasa en estufa a 100°C por 30 min, se enfrió en desecador hasta peso constante. Posteriormente se secó la muestra sin grasa en estufa por 15 min a 60°C.

Extracción de AO

Se colocó la muestra sin grasa en el sifón y 150 mL de metanol grado HPLC en el balón, se conectó al soxhlet. Se inició la extracción durante 6 h. En este caso no es necesario tomar el peso del balón ya que el mismo solo se utiliza para el cálculo de grasas. Una vez terminada la extracción se eliminó el metanol del balón por evaporación en plancha calefactora a 50°C bajo campana hasta sequedad.

Cuantificación de AO

El residuo sólido del balón se resuspendió con metanol en matraz de 5 mL para su posterior cuantificación en HPLC (PerkinElmer). Las condiciones de corrida fueron: Fase móvil: acetonitrilo grado HPLC, ácido fosfórico 1,25% (85:15); Flujo: 0,7 mL/min; Columna: Waters XBridge® C18 5.0 µm, 4.6 mm x 150 mm, Detector: arreglo de diodos (DAD); Longitud de onda UV: 206 nm; Inyección de volumen: 20 µL; Tiempo de corrida: 25 min; Temperatura: ambiente.

Se realizó el cálculo del Límite de Detección y Límite de cuantificación del equipo HPLC obteniéndose un LD= 0,215 mg/L y el LQ= 0,652mg/L.

Método de recuperación:

Se realizó con amaranto, con agregado de una concentración conocida de AO. De acuerdo a bibliografía consultada (Cuadrado et al., 1994; Rastrelli, Pizza, Saturnino, Schettino & Dini, 1995) se encuentran ciertas saponinas en el amaranto, pero en cantidades ínfimas.

Estimación de saponinas totales

Para ello se consideró lo citado por Cuadrado et al., 1994, quienes informan que el aporte de AO en quinuas amarillas es del 68 %, mientras que en las blancas representan un 41%.

Análisis estadístico

El análisis de datos se realizó mediante InfoStat versión 2022. La comparación de los resultados se realizó empleando el método no paramétrico de Kruskal Wallis.

RESULTADOS

Método de Recuperación

Se detectó la presencia de AO en el blanco de amaranto de 0,088 mg/g (Tabla 1). El porcentaje de recuperación fue del 87 % que se determinó mediante la diferencia entre el valor obtenido del amaranto con patrón y el blanco, utilizando la ecuación $y = 5.831.x + 34.472$ con $R^2 = 0,9996$. Ver Tabla 1

Tabla 1: Recuperación del método empleando Amaranto (*Amaranthus* spp.)

AMARANTO	Área X	mg/L	Kg/g
s/patrón	549.575,5	88,34	0,088
c/patrón	853.602,0	140,48	0,140

Tabla 2: Extracción de Lípidos expresado en %.

GENOTIPO	PROMEDIO % LÍPIDOS	DS ±
SAC-AB	6,05	0,2
RQ-SAC-18	8,00	0,0
RQ-182	6,05	0,6
RQ-252	7,25	0,9
RQ-435	6,65	0,5
RQ-420	5,70	0,7
AMMA	7,55	0,5

Los resultados obtenidos muestran que todas las quinuas presentaron valores detectables de AO, siendo la RQ-SAC 18 la de mayor concentración de AO y la RQ 252 la que mostró menor cantidad. Los valores encontrados se hallaron entre 22,17 a 45,57 mg/Kg de AO.

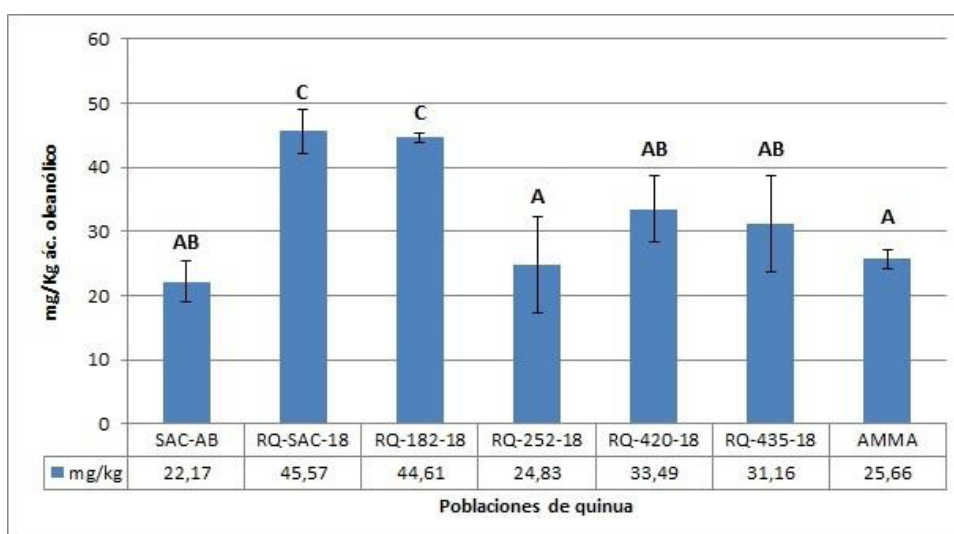


Gráfico 3: Comparación del promedio de AO obtenido en quinuas cultivadas en la provincia de Jujuy.

El análisis estadístico no paramétrico de Kruskal Wallis mostró diferencias significativas entre el genotipo (poblaciones) de quinuas AMMA Y RQ-252 respecto a las RQ-SAC-18 y RQ-182 estudiadas.

Con los resultados obtenidos de AO, se procedió a realizar el cálculo estimado de las saponinas totales, a los fines de clasificar a las quinuas en dulces y amargas ver Tabla N° 3.

Los resultados de saponinas totales se hallaron entre 37,73 a 111,15 mg/Kg respectivamente. Mostrando que la quinua AMMA presentó la menor concentración y RQ-SAC 18 la mayor concentración.

Tabla 3: Clasificación de Quinuas, según concentración de Saponinas totales calculadas a partir de AO.

GENOTIPOS	mg/Kg AO	mg/Kg otras saponinas	mg/Kg de saponinas totales	% de saponinas	Clasificación
SAC-AB	22,17	31,90	54,07	0,005	DULCE
RQ-SAC-18	45,57	65,58	111,15	0,008	DULCE
RQ-182	44,61	64,19	108,08	0,011	DULCE
RQ-252	24,83	35,73	60,56	0,006	DULCE
RQ-420	33,49	48,19	81,68	0,008	DULCE
RQ-435	31,16	44,84	76	0,008	DULCE
AMMA	25,66	12,07	37,73	0,004	DULCE

Tabla 4: Promedio de saponinas presentes en distintos genotipos procedentes de América del Sur estudiado por diferentes autores.

Genotipo	Saponinas				
	Promedio mg/Kg	Rango	Origen	Autor	Cultivadas en:
Apelawa	4.490 ± 0,64	0,91-8,83	Bolivia	Ward, 2000	Colorado
Baer	7.240 ± 0,56	1,39-8,90	Chile	Ward, 2000	Colorado
Cahuil	4.650 ± 0,77	1,33-7,38	Chile	Ward, 2000	Colorado
CQ407	8.130 ± 0,34	2,10-8,95	Chile	Ward, 2000	Colorado
CQ101	8.250 ± 0,26	7,30-9,05	Bolivia	Ward, 2000	Colorado
CQ140	8.050 ± 0,59	3,61-9,52	Bolivia	Ward, 2000	Colorado
Isluga	3.220 ± 0,66	1,12-6,62	Bolivia	Ward, 2000	Colorado
Lirio	1.620 ± 0,07	0,82-1,98	Chile	Ward, 2000	Colorado
Marangani	8.160 ± 0,27	5,81-10,2	Perú	Ward, 2000	Colorado
Tango	5.550 ± 0,76	1,94-7,49	Chile	Ward, 2000	Colorado
-	18.000	-	Chile Norte	García-Parra et al. 2018	Chile Norte

-	33.500	-	Chile Centro	García-Parra et al. 2018	Chile Centro
Regalona	17.500	-	Chile Sur	García-Parra et al. 2018	Chile Sur
Ingapirca Blanca	700	-	Ecuador	García-Parra et al. 2018	Ecuador
Real de Bolivia (Amarga)	26.000	-	Bolivia	García-Parra et al. 2018	Bolivia
PEQPC-461 grano negro	9.100	-	Perú	García-Parra et al. 2018	Perú
Piabiru Amarga.	3,3	-	Brasil	García-Parra et al. 2018	Brasil
Titicaca (KVLQ52)	2.138 ± 7,52	-	-	Troisi et al. 2013	Italia
Regalona Baer (RB)	3.290 ± 6,78	-	-	Troisi et al. 2013	Italia

DISCUSIÓN

Las muestras analizadas en este estudio provinieron de la región Puna de la provincia de Jujuy, la cual se caracteriza por ser una zona árida con bajas precipitaciones anuales. Koziol J. M., 1992 y Alcoba & Chávez, 2015 estudiaron quinuas cultivadas en regiones de poca precipitación y encontraron que presentan concentraciones menores de saponinas respecto a aquellas cultivadas en zonas de mayor precipitación, condición que predispone el ataque de plagas activando el mecanismo de defensa de la planta (formación de saponinas). Esto justifica las bajas concentraciones de AO y saponinas totales encontradas en las muestras analizadas en este trabajo. Los resultados mostraron además, que el contenido de AO presente en los genotipos de quinua: RQ-SAC-18, RQ-182 presentaron mayores concentraciones con diferencias significativas con los genotipos AMMA y RQ-252.

Todas las quinuas estudiadas, clasifican como dulces al tener un porcentaje menor al 0,11% de saponinas totales. Esto muestra que las quinuas presentan concentraciones mucho menores a las reportadas por otros autores como Mora-Ocación, Morillo-Coronado & Manjarres-Hernández, 2022 quienes publicaron concentraciones de saponinas en Colombia que rondan los 4.000 a 4.500 mg/Kg en quinuas blancas y de 37.500 a 49.300 mg/Kg en genotipos amarillos. Por otro lado, Troisi et al., 2013 reportó quinuas adaptadas y cultivadas en Italia con concentraciones de saponinas hasta 30 veces aproximadamente mayores a las informadas, con valores entre 2.138 mg/Kg a 3.290 mg/Kg, las que varían según la época del año en que se cultivan. Otro estudio realizado por Miranda, Vega-Gálvez, Quispe-Fuentes, Rodríguez, Maureira & Martínez, 2012 en distintas regiones de Chile obtuvo los siguientes promedios de saponinas: región sur 17.500 mg/Kg, central 33.500 mg/Kg y norte 18.000 mg/Kg ecotipos de quinuas que superan hasta más de 300 veces los valores hallados en este estudio. Otros investigadores como García-Parra et al., 2018 publicaron concentraciones de saponinas en quinuas amargas cultivadas en Perú de 9.100 mg/Kg, en Bolivia de 26.000 mg/Kg, en Brasil de 33.000 mg/Kg, en Chile (Costa) 22.000 mg/Kg y en Colombia de 5.000 mg/Kg, superando todas estas la DL50. Estas altas concentraciones tienen no solo un impacto negativo desde el aspecto toxicológico, sino también en lo económico, puesto que los productores deben invertir en equipamientos que permitan eliminar o reducir la concentración de saponinas previo a la comercialización.

Sin embargo, en Perú Cuadrado et al., 1994 informa valores de saponinas totales de 320 mg/Kg en Marangani Amarilla (AO 218 mg/Kg), mientras que en genotipos blancos obtuvo un promedio de 97 mg/Kg (AO 38 mg/Kg), por otro lado en el norte de Chile el genotipo Regalona dio un promedio 20 mg/Kg de saponinas totales (quinuas dulces). Estos valores reportados, resultan similares a los encontrados en las quinuas cultivadas en este trabajo, similitud que puede estar dada por las condiciones geoclimáticas que benefician la baja formación de saponinas en el cultivo, debido a que se encuentran menos expuestas al ataque de plagas (Koziol J. M, 1992; Alcoba & Chávez, 2015).

También, en el proceso de desengrasado de las muestras se hallaron concentraciones de lípidos entre 5,7 a 8,0 %. La bibliografía muestra que el contenido de lípidos en los granos de quinoa puede variar desde 1,80 a 9,30 % con un promedio establecido en 5% (Mufari, 2015). La composición de los lípidos de la quinoa, como producto integral (granos enteros) muestra un porcentaje de 50 a 56% de lípidos neutros (componentes prioritarios) respecto al total, estos son seguidos en concentración por los lípidos polares y por último los Ácidos Grasos Libres (Cervilla, 2016). Los resultados obtenidos muestran que el 57,14% de las muestras estudiadas presentaron entre 5 a 6 % de lípidos, mientras que el 42,86% de ellas dieron valores entre 7 a 8% de lípidos. Se observa que las quinuas estudiadas tienen potencial para ser empleadas para la elaboración de aceites, por presentar concentraciones de lípidos similares a aceites obtenidos de maíz (4,9%) e inferior a la soja (20%) (Campos-Rodríguez, Acosta-Coral & Paucar-Menacho, 2022; Ponce de León Saavedra & Valdez-Arana, 2021; Anaya González, Mamani Aycachi & Cóndor Alarcón, 2019), además se destaca en la presencia de lípidos que favorecen la reducción de LDL (Bergesse et al., 2015). Por todo esto es importante, conocer la concentraciones de saponinas presentes a los efectos de reducir el riesgo de su presencia, lo que puede provocar algunas dolencias al consumirlas, como por ejemplo irritación gástrica, vómitos entre otros, como así también bajar la calidad organoléptica y nutricional.

Estos resultados muestran la importancia de ampliar estos estudios, puesto que existen muchos factores ambientales y de manejo agronómico que pueden llegar a modificar el porcentaje de concentración saponinas. Por otro lado, se debe tener en cuenta que la toxicidad de las saponinas dependerá de varios factores como ser, la naturaleza de las especies, estado fisiológico del consumidor y cantidad consumida, por lo que resulta importante identificar las distintas agliconas presentes en las quinuas cultivadas en la región NOA de Argentina y estimar la toxicidad de cada una de ellas.

Los resultados obtenidos nos permiten inferir que el consumo de granos de quinoa no implicaría grandes riesgos de intoxicación en personas, considerando además que las quinuas deben ser lavadas para extraer las saponinas tal cual lo establece el CAA según el Artículo 682 del CAA (CAA Capítulo IX, 2010; Resolución Conjunta SPReI N°261/2014 y SAGyP N° 228/2.014) que dice: "las semillas de quinoa o quinoa que se industrialicen deberán ser sometidas a un proceso que asegure la eliminación de las saponinas", con esto se evita posibles intoxicaciones en el hombre y se contribuye a mejorar los atributos organolépticos, además de que permite una mejor absorción de los nutrientes propios de este alimento. Por otro lado, los resultados son importantes para el sector agro-ganadero de la Puna, puesto que la planta de quinoa es utilizada para alimento de ganado y muchas veces se enriquecen con sus granos a los fines de mejorar la calidad proteica de la alimentación, lo que implicaría que existe una baja exposición a través de estas poblaciones de quinuas estudiadas.

CONCLUSIÓN

El estudio de AO como la saponina mayoritaria en las quinuas cultivadas en Jujuy, permitieron la estimación de concentración de saponinas totales, mostrando baja concentración comparada con otros estudios, indicando que la producción y comercialización de este pseudocereal tanto para el consumo humano como para ganado no implicaría riesgo de toxicidad.

El estudio también evidencia que estas quinuas dulces no requieren de tratamientos demasiados complejos en comparación con otras para la eliminación de saponinas, favoreciendo la comercialización

y preservando los atributos nutricionales y organolépticos propios de este pseudocereal. Por todo ello, es importante estudiar la toxicidad aportada por las saponinas y el impacto que pueda tener en la calidad nutricional de la quinua, a los fines de brindar información completa a los productores para que cumplan con los requerimientos de la legislación vigente.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al INTA ABRA PAMPA MIRAFLORES por su asistencia asesoramiento y por facilitar el acceso a los granos de quinuas provenientes del banco de germoplasma.

BIBLIOGRAFIA

- Ahumada, A., Ortega, A., Chito, D. & Benítez, R. (2016). Saponinas de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.): un subproducto con alto potencial biológico. *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, Vol. 45(3), 438-469.
- Alcoba, L. & Chávez, M. F. (2015). Análisis comparativo de la incorporación del cultivo de quinua como estrategia productiva y comercial, en Valles templados y la Puna jujeña. IPAF NOA-INTA. *V Congreso Mundial Quinoa 2015*. Recuperado de: https://inta.gov.ar/sites/default/files/script-tmp-inta_-anlisis_comparativo_de_la_incorporacin_del_cul.Pdf
- Anaya González, R. B., Mamani Aycachi, R. A. & Córdor, Alarcón R. (2019). Primary Metabolites in Four Accessions of *Chenopodium Quinoa* Willd in Three Districts of Ayacucho- Perú. *Revista Boliviana de Química* ISSN 0250-5460. ISSN 2078-3949 *Rev. boliv. quim.* Electronic edition. RBQ Vol. 36, No.1, pp. 1-9, 2019. DOI: 10.34098/2078-3949.36.1.1.
- Bacigalupo, A. & Tapia, M. 2000. Capítulo V: Agroindustrias. Factor saponina. En: Tapia M. (ed.). Cultivos andinos subexplotados y su aporte en la alimentación. FAO. Santiago de Chile (Chile). Ediciones Gegra S. A., pág. 114-121, 124. Disponible en: http://www.fao.org/tempref/GI/Reserved/FTP_FaoRlc/old/prior/segalim/prodalim/prodveg/cdrom/contenido/libro10/home10.htm
- Bergesse, A. E., Boiocchi, P. N., Calandri, E. L., Cervilla, N. S. Gianna V., Guzmán, C. A., Miranda, V. P., Montoya, P. A. & Mufari, J. R. (2015). APROVECHAMIENTO INTEGRAL DEL GRANO DE QUINOA Aspectos Tecnológicos, Físicoquímicos, Nutricionales y Sensoriales. 1º Edición Eduardo Luis Calandri 2015. ISBN 978-987-33-8871-2
- CAA Capítulo IX (2010) Resolución Conjunta SPReI N°261/2014 y SAGyP N° 228/2.014.
- Campos-Rodríguez, J., Acosta-Coral, K., & Paucar-Menacho, L. M. (2022). Quinoa (*Chenopodium quinoa*): Composición nutricional y Componentes bioactivos del grano y la hoja, e impacto del tratamiento térmico y de la germinación. *Scientia Agropecuaria*. 13(3), 209-220. ISSN: 2550 - 682X. DOI: 10.23857/pc.v6i3.2441
- Castillo, C., Choque, D., Wierna, N., Ruggeri, M. A., Romero, A. E. & Ávila Carreras, N. (2021). Comparación de pruebas de extracción de saponinas (ácido oleanólico) en quinuas cultivadas en dos zonas de la provincia de Jujuy (Valles y Puna). *Agraria* 14 (1): 34-48.
- Cervilla, N.S. (2016). Aspectos Tecnológicos que influyen en las pérdidas nutricionales durante el proceso de obtención de Harinas de Quinoa. Caracterización físico-química. (Tesis Doctoral) Universidad Nacional de Córdoba- Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Córdoba. Disponibles: <https://digesto.unc.edu.ar/handle/123456789/328460>
- Choque, J., Larico, J., Mamani, J. & Canaza-Cayo, A.W. (2018). Producción de forraje y composición química

- de ocho cultivares de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.) Illpa, Puno. *Animal Science, AgroSur; Agrosur* .46(3): 1-7. DOI: 10.4206/agrosur.2018.v46n3.01.
- Cuadrado, C., Ayet, G., Burbano, C., Muzquiz, M., Camacho, L., Cavieres, E., Lovon, M., Osagie, A. & Price, K. R. (1994). Occurrence of Saponins and Sapogenols in Andean crops. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 67, 169- 172. doi.org/10.1002/jsfa.2740670205
- El Hazzam, K., Hafsa, J., Sobeh, M., Mhada, M., Taourirte, M., Kacimi, K. & Yasri, Abdelaziz. (2020). An Insight into Saponins from Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd): A Review. *Molecules*. 25, 1059. doi:10.3390/molecules25051059.
- García-Parra, M., Plazas Leguizamón, N. Z., Carvajal Rodríguez, D. C., Ferreira Torrado, S. K. & Parra, J. D. (2018). Descripción de las saponinas en quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) en relación con el suelo y el clima: una revisión. *Informador Técnico*, 82(2), 241-249. doi: <https://doi.org/10.23850/22565035.1451>
- García-Zanabria, R. O., Dávalos-Merino, G. E. & Ríos-Rivera, A. C. (2021). Uso de paja de quinua como alimento suplementario de ganado de leche. *Pol. Con. (Edición núm. 56) Vol. (6) No 3.*, 1363-1375. ISSN: 2550 - 682X. DOI: 10.23857/pc.v6i3.2441
- Gianna, V. (2013). Extracción, cuantificación y purificación de saponinas de semillas de *Chenopodium quinoa* Willd provenientes del Noroeste Argentino. (Tesis Doctoral) Universidad Nacional de Córdoba- Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Córdoba. Disponible en: <https://rdu.unc.edu.ar/bitstream/handle/11086/1413/Tesis%20Doctoral%20Vicente%20Gianna%202013.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- González, J. A., Guillermo, M. O. (h), Bruno, M. A. & Prado, F. E. (2016). La “quínoa” (*Chenopodium quinoa*) como alternativa forrajera en la zona de los Valles Calchaquíes (Noroeste Argentino). 74 J. A. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/305719420>
- Güçlü-Üstündag, O. & Mazza, G. (2007). Saponins: Properties, Applications and Processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 47, 231-258. doi. org/10.1080/10408390600698197. insight into saponins from Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd): A review.
- Jacobsen, S. E.; Hill, J. & Stølen, O. (1996). Stability of quantitative traits in quinoa (*Chenopodium quinoa*). *Theor Appl Genet*. 1996 Jul;93(1-2):110-6. doi: 10.1007/BF00225735.
- Koziol, M. J. (1991). Afrosimetric Estimation of Threshold Saponin Concentration for Bitterness in Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd). *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 54, 211-219. doi. org/10.1002/ jsfa.2740540206 Koziol, M. J. (1992). Chemical Composition and Nutritional Evaluation of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd). *Journal of Food Composition and Analysis* 5, 35-68. doi. org/10.1016/0889-1575(92)90006-6
- Koziol, M. J. (1992). Chemical Composition and Nutritional Evaluation of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd). *Journal of Food Composition and Analysis*. 5, 35-68. doi. org/10.1016/0889-1575(92)90006-6
- Kuljanabhagavad, T., Thongphasuk, P., Chamulitrat, W., & Wink, M. (2008). Triterpene saponins from *Chenopodium quinoa* Willd. *Journal Phytochemistry*. 69(9), 1919-1926. doi: <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2008.03.001>
- Lin, M., Han, P., Li Y., Wang, W., Lai, D. & Zhou, Li. (2019). Quinoa Secondary Metabolites and Their Biological Activities or Functions. *Molecules* 2019, 24, 2512. pp 1-47. doi:10.3390/molecules24132512

- Lindner, E. 1995. Toxicología de los Alimentos. Editorial Acribia, S.A. 2ª. edición pág. 12-14 y 106-112, Zaragoza.
- Madl, T., Sterk, H., Mittelbach M., Rechberger, G.N. (2006). Tandem mass spectrometric analysis of a complex triterpene saponin mixture of *Chenopodium quinoa*. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 17, 795–806. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2006.02.013>.
- Mastebroek, H.D., Limburg, H., Gilles, T. & Marvin, H.J. (2000). Occurrence of saponin in leaves and seeds of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd). *Journal of the Science of Food and Agriculture.* 80, 152–156. [doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000101\)80:1%3C152:AIDJSFA503%3E3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000101)80:1%3C152:AIDJSFA503%3E3.0.CO;2-P)
- Medina-Meza, I. G., Nicole, A., Aluwi, N. A., Saunders, S. R. & Ganjyal, G.M. (2016). GC-MS Profiling of Triterpenoid Saponins from 28 Quinoa Varieties (*Chenopodium quinoa* Willd.) Grown in Washington State. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 64, 8583–8591. doi.org/10.1021/acs.jafc.6b02156.
- Miranda, M., Vega-Gálvez, A., Quispe-Fuentes, I., Rodríguez, M. J., Maureira, H. & Martínez, E. A. (2012). Nutritional aspects of six Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) ecotypes from three geographical areas of Chile. *Chilean Journal of Agricultural Research.* 72(2), 175- 181. Disponible en: <https://scielo.conicyt.cl/pdf/chiljar/v72n2/at02.pdf> *Molecules.* 2020; 25(5):1–22.
- Mora-Ocación, M. S., Morillo-Coronado, A. C. & Manjarres-Hernández, E. H. (2022). Extraction and Quantification of Saponins in Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) Genotypes from Colombia. *Hindawi. International Journal of Food Science.* Vol. 2022, Article ID 7287487, 7 pages. <https://doi.org/10.1155/2022/7287487>
- Mufari, R. (2015). Capítulo 6 ACEITE. Bergesse Antonella E. Boiocchi Paola N. Calandri Edgardo L. Cervilla Natalia S. Gianna Vicente Guzmán Carlos A. Miranda V. Patricia P. Montoya Patricia A. Mufari Jesica R. APROVECHAMIENTO INTEGRAL DEL GRANO DE QUINOA Aspectos Tecnológicos, Físicoquímicos, Nutricionales y Sensoriales. Editora Grasso Florencia. 1º Edición. 119-130. Córdoba. ISBN 978-987-33-8871-2. Disponible en: <https://rdu.unc.edu.ar/bitstream/handle/11086/1846/Aprovechamiento%20integral%20del%20grano%20de%20quinoa.pdf?sequence=7>
- Ponce de León Saavedra, P. & Valdez-Arana, J. (2021). Evaluación nutricional y funcional de 17 accesiones de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) cultivadas en la zona andina del Perú. *Scientia Agropecuaria.* 12(1), 15-23.
- Pulido Suárez, N.J., Escobar, M.I. & Rodríguez Molano, C.E. (2019). Valor nutricional del ensilaje de forraje de quinua (*Chenopodium quinoa* willd) con adición de microorganismos eficientes. *Rev. CES Med. Zootec.* Vol 14(3): 16-28.
- Rastrelli, L., Pizza, C., Saturnino, P., Schettino, O. & Dini, A. (1995). Studies on the Constituents of *Amaranthus caudatus* (Kiwicha) Seeds. Isolation and Characterization of Seven New Triterpene Saponins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 43, 904–909. doi.org/10.1021/jf00052a011
- Troisi, J., Di Fiore, R., Pulvento, C., D'Andria, R., Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Martínez, E. & Lavini A. (2013). Saponinas. Editores: Bazile D, Bertero D & Nieto C. 2013. *Estado del arte de la quinua en el mundo en 2013.* Edición 2014 FAO (Santiago de Chile) y CIRAD, (Montpellier, Francia). 317- 330.
- Ujiroghene, O. J., Lu, L., Zhang, S., Jing, L., Cai, Z. & Pang, X. (2019). Potent α -amylase inhibitory activity of sprouted quinoa-based yoghurt beverages fermented with selected anti-diabetic strains of lactic acid bacteria. *RSC Advances.* 9, 9486–9493. <https://doi.org/10.1039/C8RA10063B>

- Valle Vega, P. & Florentino, B.L. (2000). Agentes tóxicos naturalmente presentes en los alimentos. Introducción a la toxicología de alimentos. En: *Toxicología de alimentos*. México, D.F, Ed. Instituto Nacional de Salud Pública Centro Nacional de Salud Ambiental, 77-80. Disponible en: https://www.fio.unicen.edu.ar/usuario/gmanrique/images/Toxicologia_de_Alimentos_VegaFlorentino.pdf
- Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Vergara, J., Uribe, E., Puente, L. & Martínez, E. A. (2010). Nutrition facts and functional potential of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd), an ancient Andean grain: a review. *Journal of Science Food and Agriculture*. 90, 2541-2547. Disponible en: file:///C:/Users/tom-4/Downloads/Nutrition_facts_and_functional_potential_of_quinoa.pdf
- Ward, S. M. (2000). Response to selection for reduced grain saponin content in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd). *Field Crops Research*. 68. 157-163.
- Zhang, R., Zhai, Q., Yu, Y., Li, X., Zhang, F., Hou, Z., Cao, Y., Feng, J. & Xue, P. (2022). Safety assessment of crude saponins from *Chenopodium quinoa* willd. husks: 90-day oral toxicity and gut microbiota & metabonomics study in rats. *Food Chemistry*. 375 (2022) 131655. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131655>
- Zhu, N., Sheng, S., Sang, S., Jhoo, J., Bai, N., Karwe, M. V., Rose, R. T. & Ho, Ch. (2002). Triterpene Saponins from Debittered Quinoa (*Chenopodium quinoa*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50, 865-867. Doi: 10.1021/jf011002l