

CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS, PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DE LOS ACEITES DE *Chenopodium quinoa Willd* y *Amaranthus caudatus* EXTRAÍDOS POR FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Carla del Carpio-Jiménez^a, Profeta Tapia Delgado^b, Ruth Sara Molleda Gutierrez^b

RESUMEN

Los aceites vegetales han experimentado un notable aumento en su consumo y se ha intensificado la búsqueda de nuevas fuentes de aceites funcionales, que son aquellos que presentan sustancias activas con importantes actividades biológicas que brindan protección de la salud y previenen enfermedades, por lo que pueden ser útiles tanto en el ámbito alimentario como dermatocósmico. El objetivo de la presente investigación fue cuantificar los principales ácidos grasos presentes en los aceites de las semillas de *Chenopodium quinoa Willd* y *Amaranthus caudatus* extraídos por fluidos supercríticos, asimismo, establecer sus principales propiedades fisicoquímicas y compararlas con las de otros aceites comúnmente usados y determinar su potencial actividad antioxidante. Se pudo establecer que en ambas muestras de aceite el contenido de ácidos grasos insaturados es alto, 65,73 % y 79,95 % para *Amaranthus caudatus* y *Chenopodium quinoa* respectivamente. Los ácidos grasos más abundantes fueron el ácido linoleico en 38,09 % y 50,99 % y el ácido oleico en 27,64 % y 28,96 % para *Amaranthus caudatus* y *Chenopodium quinoa* respectivamente. Las propiedades fisicoquímicas de ambos aceites son muy parecidas a las de otros aceites comúnmente utilizados y los valores de los índices de yodo y de saponificación son indicativos de su alta calidad y demuestran su potencial uso tanto en el ámbito alimentario como dermatocósmico. La actividad antioxidante usando el método de DPPH demostró un EC₅₀ de 337,92 µg/mL para el aceite de *Chenopodium quinoa* y de 433,94 µg/mL para el aceite de *Amaranthus caudatus*.

Palabras clave: Ácidos grasos, fluidos supercríticos, ácido linoleico, aceites funcionales, antioxidantes.

^a Laboratorio de Tecnología Farmacéutica, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Av. de la Cultura 733, Cusco 80101, Perú delcarpiojc_daqf@unsaac.edu.pe

^b Escuela Profesional de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco

FATTY ACID CONTENT, PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF SUPERCRITICAL FLUID-EXTRACTED *Chenopodium quinoa* Willd and *Amaranthus caudatus* OILS

ABSTRACT

Vegetable oils have experienced a notable increase in their consumption and the search for new sources of functional oils has intensified because those present active substances with important biological activities that provide health protection and prevent diseases and can be useful both in the food and dermo-cosmetic fields. The objective of this research was to quantify the main fatty acids present in *Chenopodium quinoa* Willd and *Amaranthus caudatus* seed oils extracted by supercritical fluids, establish their main physicochemical properties, compare them with those of other commonly used oils, and determine their potential antioxidant activity. It was possible to establish that in both oil samples the content of unsaturated fatty acids is high, 65,73 % and 79,95 % for *Amaranthus caudatus* and *Chenopodium quinoa*, respectively. The most abundant fatty acids were linoleic acid at 38,09 %, and 50,99 % and oleic acid at 27,64 %, and 28,96 % for *Amaranthus caudatus* and *Chenopodium quinoa* respectively. The physicochemical properties of both oils are very similar to other commonly used oils and the values of iodine and saponification indices are indicative of their high quality and demonstrate their potential use in both food and dermo-cosmetic fields. Antioxidant activity using the DPPH method showed an EC_{50} of 337,92 $\mu\text{g/mL}$ for *Chenopodium quinoa* oil and 433,94 $\mu\text{g/mL}$ for *Amaranthus caudatus* oil.

Keywords: Fatty acids, supercritical fluids, linoleic acid, functional oils, antioxidants.

INTRODUCCIÓN

Los aceites vegetales pueden proporcionar fuentes renovables de ácidos grasos de alto valor y aunque se utilizan principalmente para aplicaciones nutricionales, en las últimas décadas ha aumentado su uso en las industrias química, farmacéutica y cosmética, así como para la producción de biocombustibles, y últimamente se ha desarrollado un marcado interés por la investigación sobre aceites vegetales funcionales, es decir aquellos que pueden tener efectos beneficiosos sobre la salud de las personas, previniendo la obesidad y las enfermedades crónicas como las cardiovasculares y muchos cánceres, debido especialmente a que presentan buenos perfiles nutricionales y bioactivos antioxidantes que pueden ser usados como sustancias capaces de reducir el riesgo de estrés oxidativo y prevenir ciertas enfermedades neurodegenerativas, así como el envejecimiento. Los aceites vegetales son componentes indispensables de la dieta humana, sobre todo aquellos que son una fuente importante de ácidos grasos esenciales. Con el crecimiento de la población y el desarrollo económico, los aceites vegetales comestibles han experimentado un notable aumento en su consumo y se ha

intensificado la búsqueda de nuevas fuentes de aceites funcionales debido a su importante papel en la protección de la salud y la prevención de enfermedades.

En los últimos años, han surgido algunos nuevos tipos de aceites vegetales como el aceite de maíz, el aceite de salvado de arroz y el aceite de camelia, que, en comparación con los principales aceites vegetales, como el de soja, tienen cuotas de mercado y producción relativamente pequeñas, por lo que se denominan aceites vegetales menores, sin embargo, presentan sustancias activas muy interesantes y con importantes actividades biológicas por lo que pueden ser útiles en el ámbito alimentario así como dermocosmético.

En este contexto, surgen los granos andinos como la quinua (*Chenopodium quinoa*) y la kiwicha (*Amaranthus caudatus*) cuyo alto valor nutricional está bien reconocido y que investigaciones realizadas en los últimos años han evidenciado la presencia de un aceite de alta calidad en sus semillas, con alto contenido en ácidos grasos poliinsaturados¹.

El valor y la aplicación de un aceite vienen determinados en gran medida por su composición de ácidos grasos, en la naturaleza hay una rica diversidad de ácidos grasos, muchos de los cuales tienen un uso potencial en la industria. Algunas investigaciones han aportado evidencia sobre la compleja influencia del método empleado para extraer el aceite de semillas y frutos secos en la composición fisicoquímica, el valor nutricional y las propiedades sensoriales de los aceites².

Existen diferentes métodos para obtener aceites de semillas, los más populares en los laboratorios y fábricas son las extracciones convencionales con disolventes simples (extracción sólido-líquido, extracción Soxhlet). Actualmente existen métodos más rápidos como la extracción asistida por ultrasonidos (UAE), extracción asistida por microondas (MAE), extracción acelerada con disolventes (ASE) y la extracción por fluidos supercríticos, que presentan ventajas sobre los métodos convencionales porque ahorran tiempo y reducen el uso de disolventes y pueden llevarse a cabo sin oxígeno ni luz, lo que evita la degradación de las sustancias deseadas³.

La extracción por fluidos supercríticos está considerada como una metodología ecológica, y se utiliza para hacer que los lípidos sean más funcionales. La extracción de aceites utilizando fluidos supercríticos es de gran importancia debido a la alta pureza de los compuestos finales, lo que aumenta el valor añadido de los productos finales y su precio en el mercado internacional. El fluido supercrítico suele ser el CO₂ porque no es tóxico, no es inflamable, con bajo costo y condiciones críticas suaves ($P \geq 74$ bar y $T \geq 31$ °C) que permiten la recuperación de compuestos termolábiles⁴.

Por estas razones, la extracción por fluidos supercríticos tiene un enorme número de aplicaciones, y se ha utilizado como una técnica adecuada para los productos naturales y en especial para los aceites con potencial uso como alimentos funcionales.

El objetivo de este estudio fue determinar el contenido de ácidos grasos, las propiedades fisicoquímicas y la actividad antioxidante de los aceites de los granos andinos: *Chenopodium quinoa* Willd. y *Amaranthus caudatus* L., extraídos por CO₂ supercrítico, con la finalidad de proporcionar una base teórica para el desarrollo e investigación de aceites funcionales derivados de los granos andinos más importantes de la región andina.

PARTE EXPERIMENTAL

Material vegetal

Las variedades de granos andinos adquiridas fueron: *Chenopodium quinoa* Willd., var. INIA 420 Negra Collana (quinua negra) de la comunidad de Jasana Kapallino, Huancané - Puno y *Amaranthus caudatus* L., var. Oscar Blanco (kiwicha) del Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA) Cusco.

Extracción del aceite de las semillas de los granos andinos

La extracción de los aceites se realizó en un Sistema de Extracción de Fluidos Supercríticos SFT-100 suministrado por Supercritical Fluid Technologies Inc. (Newark, DE, USA). El gas de operación fue CO₂ de grado industrial con una pureza del 99,9 % suministrado por Praxair, Lima - Perú. La operación del proceso fue: 1) Llenado de la cámara de extracción con 480 - 520 g de semillas de grano deshidratado y molido con un tamaño de 522mm. 2) Cambio de las condiciones de CO₂ en el tanque a condiciones supercríticas. 3) Extracción estática, el CO₂ en condiciones supercríticas entró en la cámara de extracción durante 30 min. (tiempo de remojo). 4) Extracción dinámica cuando el CO₂ en condiciones supercríticas se deja fluir a través del lecho fijo formado por las semillas molidas, el tiempo varía de 180 - 360 min. dependiendo de la velocidad de extracción. El CO₂ con el aceite extraído se dirigió a la cámara de separación donde el gas se expandió hasta presión atmosférica. Las condiciones del proceso de extracción fueron flujo de 4.41 g/min de dióxido de carbono, la temperatura de extracción fue de 45 °C y la presión de extracción fue de 300 bar.

Determinación del contenido de ácidos grasos

El perfil y contenido de ácidos grasos de las muestras de los aceites se determinó a través de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) que se prepararon de acuerdo con el método 963.33 de la AOAC⁶ y que posteriormente fueron inyectados en un sistema de cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) 6890 N Network GC (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE.UU.) equipado con un detector de ionización de flama de helio y una columna capilar para aceites modelo HP-5 (50m longitud x 0.32 i.d., 1.05 μm de grosor de película), siendo arrastrados por el helio para ser separados de la fase estacionaria de la columna. La temperatura del inyector (Agilent Technologies – 7683B Series), fue de 250 °C, la temperatura del detector fue de 270 °C, el volumen de inyección de la muestra fue 5 μL. Para la identificación de los espectros de masa de los ácidos grasos se hizo la comparación con los espectros de masas brindados por la librería NIST y FAME y por comparación con los espectros de masas de estándares de metilésteres de ácidos grasos. El contenido de los aceites expresó como porcentaje en peso, % p/p (g de AF/100 g de muestra)

Propiedades fisicoquímicas

Las propiedades fisicoquímicas evaluadas fueron la gravedad específica⁵, Índice de acidez, Índice de peróxido, Índice de yodo e Índice de saponificación que fueron determinados según los métodos oficiales de la AOAC 2000⁶.

Actividad antioxidante

El ensayo de DPPH se realizó según el procedimiento descrito por Christodouleas et al.⁷ con ligeras modificaciones. En detalle, las muestras de aceite se mezclaron con una solución 90:10 (v/v) de 1-butanol/etanol, y la mezcla se homogenizó en un baño de ultrasonidos. A continuación, se mezclaron 1,00 mL de la muestra diluida en 1-butanol/etanol y 4,00 mL de solución de DPPH. La actividad de barrido de radicales libres contra el DPPH de las soluciones de aceite se midió utilizando un espectrofotómetro UV/VIS PG Instrument T80+ (Woodway lane, Leicestershire, Reino Unido) a 517 nm. En este experimento, se utilizó Trolox como control positivo y todos los experimentos se repitieron tres veces. La actividad de barrido de radicales DPPH se calculó en términos de porcentaje de reducción de DPPH según la siguiente ecuación:

$$\text{DPPH}[\%]=\frac{(A_0 - A_S)}{A_0} \times 100$$

Donde A₀ representa la absorbancia de la solución blanco y A_s es la absorbancia de la muestra.

Se halló los valores de EC₅₀, que determinan el 50% de inhibición de los radicales libres DPPH, para lo cual se trazó un gráfico con el porcentaje de inhibición y la concentración de los aceites. El cálculo se realizó usando la ecuación lineal.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Extracción del aceite de las semillas de los granos andinos

En la Tabla 1, se muestra el porcentaje de extracción de aceite de cada uno de los granos andinos en estudio, el mayor porcentaje de extracción obtenido fue de 1,97 ± 0,00 g de aceite/100g de semillas de *Amaranthus caudatus* L. var. Oscar Blanco (kiwicha), en tanto que *Chenopodium quinoa* Willd. var. INIA 420 Negra collana presentó un porcentaje de extracción de 1,49 % ± 0,00 g de aceite/100 g de semillas. Cada determinación se realizó por triplicado.

Tabla 1. Porcentaje de rendimiento de extracción de aceites de granos andinos

| Granos andinos | Rendimiento * (g de aceite/g de muestra) |
|--|---|
| <i>Chenopodium quinoa</i> Willd. var. INIA 420 Negra Collana (Quinoa Negra) | 1,49 % ± 0,00 |
| <i>Amaranthus caudatus</i> L. var. Oscar Blanco (Kiwicha) | 1,97 % ± 0,00 |

*Datos por triplicado con media ± desviación estándar

Las condiciones del proceso de extracción fueron un flujo de 4,4 g/min de CO₂, la temperatura de extracción fue de 45 °C y la presión de extracción fue de 4300 psi (aprox. 300 bar).

Koziol⁸ reportó un contenido de aceite en *Chenopodium quinoa* entre 1,8% y 9,5% con una media de 5 % al 7,2 %, que es superior al del maíz (3 % a 4 %), nuestro porcentaje de extracción está por debajo de este rango. En otro estudio realizado por Benito-Román et al. ⁹ se reportó un contenido de aceite en *Chenopodium quinoa* var. Collana de 4,9 ± 0,3 g aceite /g de muestra usando hexano como solvente de extracción, en tanto que para la extracción usando CO₂ supercrítico considerando una temperatura de extracción de 40-60 °C, una presión de 20-40 MPa y un tamaño de partícula de 250-1000 µm, se pudo evidenciar que la extracción resultó ser más rápida cuanto más alta es la presión, en tanto que la temperatura tuvo menos influencia en la cinética de extracción, sin embargo la calidad del aceite en términos de actividad antioxidante, y contenido de tocoferoles fue mayor en el aceite extraído por fluidos supercríticos.

En el caso del aceite de *Amaranthus caudatus* L, Westerman et al.,¹⁰ determinaron un contenido total de aceite de 8,1 % en peso usando hexano como solvente y la extracción se realizó usando un Soxhlet durante un período de 18 h. Asimismo, reportaron diferentes porcentajes de extracción usando diferentes condiciones de extracción por fluidos supercríticos; a 45 °C y 100 bar, se obtuvo un rendimiento máximo del 2,69 %, a 35 °C y 100 bar, la tasa de extracción fue del 4,58 % y a 50 °C y 200 bar dio un máximo rendimiento del 6,57 %.

La diferencia entre los rendimientos de extracción podría explicarse por los diferentes métodos y condiciones utilizados para la extracción de los aceites, por ello es importante, establecer la necesidad de realizar la optimización del proceso de extracción con fluidos supercríticos de CO₂, principalmente porque se encontró que el rendimiento de extracción varía significativamente con la temperatura y la presión. Muchos estudios, han demostrado que el uso de solventes como el hexano produce extracciones completas, en tanto que, la extracción por fluidos supercríticos representa alrededor del 92 %¹¹. Es importante también tener en cuenta que los aceites obtenidos utilizando disolventes orgánicos presentan propiedades organolépticas insatisfactorias y aunque es un método fácil de desarrollar, está relacionado con la contaminación ambiental y con largos tiempos de extracción. La extracción por fluidos supercríticos es una técnica recomendada para extraer compuestos bioactivos de forma segura y sostenible habiendo obtenido mucha atención últimamente

debido a sus grandes beneficios como su mayor selectividad y ecología¹².

Contenido de ácidos grasos

En la Tabla 2, se puede apreciar que tanto el aceite de *Amaranthus caudatus* y de *Chenopodium quinoa*, presentan un alto contenido de ácido linoleico, 38,09 % y 50,99 % respectivamente. Asimismo, en ambos aceites se aprecia un alto contenido de ácido oleico 27,64 % y 28,96 % respectivamente. Ambos ácidos grasos constituyen el 65,73 % y 79,95 % del contenido de ácidos grasos insaturados en el aceite de *Amaranthus caudatus* y *Chenopodium quinoa* respectivamente, siendo el contenido de los ácidos grasos poliinsaturados el mayor en ambos casos. Estos valores son muy cercanos a los encontrados en otras investigaciones, como se discute líneas más abajo. Los tiempos de retención de los principales ésteres de metilo de ácidos grasos se muestran en las Fig. 1 y 2.

Tabla 2. Principales ácidos grasos presentes en los aceites de los granos andinos.

| N° | Nomenclatura Química | Ácido graso | % ésteres de metilo de ácidos grasos | |
|----|-------------------------|-----------------------|--|---|
| | | | <i>Chenopodium quinoa</i> Willd. var. INIA 420 Negra Collana (Quinoa Negra) | <i>Amaranthus caudatus</i> L. var. Oscar Blanco (Kiwicha) |
| 1 | C _{18:2} | Ácido linoleico (ω-6) | 50,99 | 38,09 |
| | | PUFA | 50,99 | 38,09 |
| 2 | C _{18:1} | Ácido oleico (ω-9) | 28,96 | 27,64 |
| | | MUFA | 28,96 | 27,64 |
| 3 | C _{16:0} | Ácido palmítico | 10,55 | 18,28 |
| 4 | C _{18:0} | Ácido esteárico | -- | 4,47 |
| | | SFA | 10,55 | 22,75 |
| | Ácidos grasos | Saturados | 10,55 | 22,75 |
| | | Insaturados | 79,95 | 65,73 |

- PUFA, Ácidos grasos poliinsaturados; MUFA, Ácidos grasos monoinsaturados; SFA, Ácidos grasos saturados.
- Se reportan los ácidos grasos mayoritarios.

Estudios anteriores reportaron que el contenido de ácidos grasos insaturados en el aceite de quinua es de aproximadamente 82,7 %-85,0 % de la cantidad total de ácidos grasos, siendo los principales ácidos grasos el linoleico (más del 50 %), el oleico (más del 20 %) y el palmítico (8 %)⁸.

Benito-Román et al.,⁹ estudiaron diferentes variedades de quinua, una de ellas fue la Collana, y obtuvieron el aceite usando la extracción por fluidos supercríticos, siendo el ácido linoleico el más abundante (52 ± 3 %), seguido del ácido oleico (26 ± 1 %) y del ácido palmítico (9,4 ± 0.5 %), asimismo, el porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados fue de 56 ± 3 %, el porcentaje de ácidos grasos monoinsaturados fue de 32 ± 2 % y el porcentaje de ácidos

grasos saturados fue de $11,7 \pm 0,6 \%$, resultados muy cercanos a los obtenidos en la presente investigación.

Paucar-Menacho et al.,¹³ indicaron que el aceite de *Amaranthus caudatus* contenía mayoritariamente los siguientes ácidos grasos: ácido linoleico en un $40,76 \pm 0,01 \%$, ácido oleico en un $27,88 \pm 0,01 \%$, ácido palmítico en un $17,16 \pm 0,01 \%$ y ácido esteárico en un $3,64 \pm 0,01 \%$. Finalmente, un estudio reciente¹⁴ ha reportado en el aceite de *Amaranthus caudatus* la presencia del ácido linoleico en un $44,48 \%$, ácido oleico en un $28,82 \pm 0,02 \%$, ácido palmítico en un $19,08 \pm 0,01 \%$ y ácido esteárico en un $4,10 \pm 0,01 \%$, resultados muy cercanos a los obtenidos en la presente investigación. Estos resultados demuestran que tanto *Chenopodium quinoa* Willd. var. INIA 420 Negra collana y *Amaranthus caudatus* L. var. Oscar Blanco, son una fuente atractiva de ácidos grasos insaturados, que pueden ser usados en el ámbito alimentario teniendo en cuenta que con el continuo aumento de la población y el desarrollo económico la demanda de aceites de semillas de alta calidad sigue aumentando en países como China, de hecho, en las últimas décadas muchos aceites comestibles no comerciales (aceites comestibles especiales) que, aunque suelen ser más caros, presentan características nutricionales especiales por lo que se han vuelto cada vez más populares¹⁵. Asimismo, pueden ser usados en el desarrollo de formulaciones dermocosméticas, debido principalmente a que existe una demanda creciente de aceites vegetales para el tratamiento de enfermedades de la piel como la xerosis, dermatitis atópica, afecciones eczematosas y psoriasis¹⁶.

Las principales razones para su uso en la formulación de diferentes tipos de dermocosméticos son la presencia de ácidos grasos esenciales que actúan como emolientes naturales, portadores de otras sustancias activas; pero lo que realmente los hace valiosos son sus propiedades biológicas porque ofrecen numerosos ácidos grasos poliinsaturados (ácido linoleico, ácido γ -linolénico) que participan en la formación de los lípidos de la barrera cutánea¹⁷.

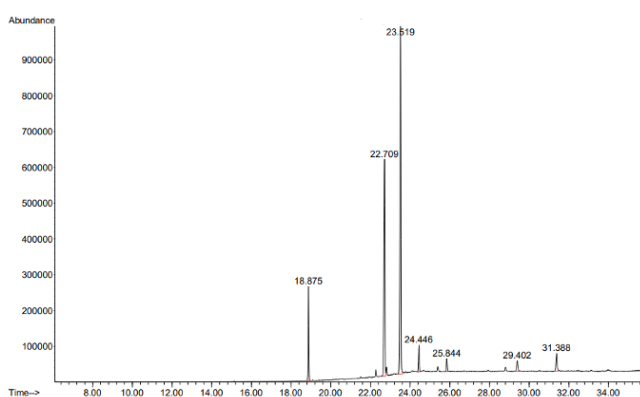


Figura 1. Cromatograma de los ésteres de metilo de los ácidos grasos del aceite de *Chenopodium quinoa* Willd. var. INIA 420 Negra collana extraído por fluidos supercríticos. Picos principales: 18,875 para ácido palmítico (C_{16:0}), 22,709 para ácido oleico (C_{18:1}), 23,519 para ácido linoleico (C_{18:2}).

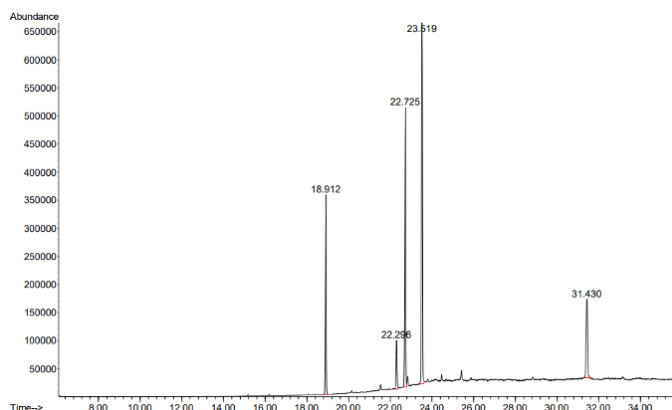


Figura 2. Cromatograma de los ésteres de metilo de los ácidos grasos del aceite de *Amaranthus caudatus* L. var. Oscar Blanco extraído por fluidos supercríticos. Picos principales: 18,912 para ácido palmítico (C_{16:0}), 22,296 para ácido esteárico (C_{18:0}), 22,725 para ácido oleico (C_{18:1}), 23,519 para ácido linoleico (C_{18:2}).

Propiedades fisicoquímicas de los aceites extraídos por fluidos supercríticos

Las propiedades fisicoquímicas evaluadas a ambos aceites extraídos por fluidos supercríticos se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de los aceites extraídos por fluidos supercríticos

| Propiedades fisicoquímicas* | <i>Chenopodium quinoa</i> Willd. var. INIA 420 Negra Collana (Quinoa Negra) | <i>Amaranthus caudatus</i> L. var. Oscar Blanco (Kiwicha) |
|--|---|---|
| Aspecto | Líquido oleoso denso de color amarillo | Líquido oleoso de color amarillo |
| Gravedad específica (20°C) | 0,925 ± 0,01 | 0,922 ± 0,03 |
| Índice de acidez (mg KOH/g) | 0,79 ± 0,35 | 0,89 ± 0,14 |
| Índice de yodo (g de I/100g) | 159,98 ± 5,27 | 168,87 ± 13,29 |
| Índice de peróxido (mEqO ₂ /Kg) | 4,8 ± 0,64 | 5,1 ± 0,50 |
| Índice de saponificación (mg KOH/g) | 195 ± 0,02 | 199 ± 0,02 |

*Datos por triplicado con media ± desviación estándar.

El aspecto de líquido amarillo de los aceites de quinua negra y kiwicha se asemeja mucho a otros aceites vegetales utilizados tanto en el ámbito alimentario (aceite de girasol, aceite de soja) como en el ámbito dermocosmético (aceite de avena, aceite de argán).

La gravedad específica de los aceites de quinua negra y kiwicha determinadas fueron: $0,93 \pm 0,01$ y $0,92 \pm 0,03$ respectivamente. Estos valores son muy cercanos a los reportados para otros aceites de uso alimentario como el aceite de soja ($0,919 - 0,925$), aceite de girasol ($0,918 - 0,923$), aceite de oliva ($0,918 - 0,923$)¹⁸, y también son semejantes a los valores de aceites muy usados en el ámbito cosmético como el aceite de avena ($0,914 - 0,932$)¹⁹ y aceite de argán ($0,906 - 0,919$)²⁰.

Los índices de acidez y peróxido son propiedades relacionadas directamente con la calidad del aceite, así, el índice de acidez determina la cantidad de ácidos grasos libres, y el índice de peróxido permite conocer el estado de oxidación y la susceptibilidad a la rancidez. Un índice de peróxido debe ser inferior a 20 meqO₂/kg para evitar el enranciamiento²¹.

El índice de acidez hallado para el aceite de quinua negra y kiwicha fue de $0,79 \pm 0,35$ y $0,89 \pm 0,14$ respectivamente. Estos valores están muy cercanos al del aceite de los frutos de *Olea europaea* (oliva) ($0,24 - 0,78$ mg/KOH), y el índice de peróxido fue de $4,8 \pm 0,64$ mEqO₂/Kg para el aceite de quinua negra y de $5,1 \pm 0,50$ mEqO₂/Kg para el aceite de kiwicha, ambos valores inferiores a 10 mEqO₂/Kg, valor que garantiza un bajo nivel de enranciamiento²¹.

El índice de yodo de los aceites de quinua negra y kiwicha fue de $159,98 \pm 5,27$ y $168,87 \pm 13,29$ respectivamente, estos altos valores indican el grado de insaturación de ambos aceites. El índice de saponificación hallado para el aceite de quinua negra fue de $195 \pm 0,02$ y para el aceite de kiwicha fue de $199 \pm 0,02$, en ambos casos son valores altos que indican un alto contenido de ácidos grasos poliinsaturados, como se muestra en la Tabla 2 y que son muy cercanos a los de aceites de uso alimentario como el de soja ($195,56 \pm 1,35$) y de girasol ($197,14 \pm 0,56$)²².

Los valores de los índices de yodo y de saponificación son indicativos de la alta calidad de estos aceites, y demuestran su potencial uso tanto en el ámbito alimentario como dermocosmético.

Actividad antioxidante

La actividad antioxidante de los aceites de quinua negra y kiwicha se determinó utilizando el método de inhibición del radical DPPH a las concentraciones de 62,5, 125, 250, 500 y 1000 µg/mL como se muestra en la Tabla 4. Los resultados mostraron que todas las concentraciones presentan actividad antioxidante, siendo la concentración de 1000 µg/mL la que presentó la mayor actividad antioxidante para ambos aceites, $57,23 \pm 0,16$ % para el aceite de quinua negra y $61,30 \pm 0,14$ % para el aceite de kiwicha.

Tabla 4. Actividad antioxidante (% Inhibición \pm D.S) del aceite de *Chenopodium quinoa* Willd. var. INIA 420 Negra Collana (Quinua Negra) y *Amaranthus caudatus* L. var. Oscar Blanco (Kiwicha)

| Muestras | Concentración ($\mu\text{g/mL}$) | Inhibición (%) DPPH* |
|---|------------------------------------|----------------------|
| <i>Chenopodium quinoa</i> Willd. var. INIA 420 Negra Collana (Quinua Negra) | 62,5 | -- |
| | 125 | 53,03 \pm 0,09 |
| | 250 | 52,46 \pm 0,09 |
| | 500 | 54,47 \pm 0,14 |
| | 1000 | 57,23 \pm 0,16 |
| y = 0.0053x + 51.792 | | |
| IC ₅₀ = 337,92 $\mu\text{g/mL}$ | | |
| <i>Amaranthus caudatus</i> L. var. Oscar Blanco (Kiwicha) | 62,5 | 49,34 \pm 0,16 |
| | 125 | 47,12 \pm 0,10 |
| | 250 | 39,19 \pm 0,04 |
| | 500 | 49,34 \pm 0,14 |
| | 1000 | 61,30 \pm 0,14 |
| y = 0.016x + 43.055 | | |
| IC ₅₀ = 433,94 $\mu\text{g/mL}$ | | |

*Datos por triplicado con media \pm desviación estándar.

Por otro lado, la concentración de aceite de quinua negra que se necesita para disminuir la concentración de DPPH en un 50% (IC₅₀) fue de 337,92 $\mu\text{g/mL}$ y para el aceite de kiwicha fue de 433,94 $\mu\text{g/mL}$ como se muestra en la Tabla 4.

Estos valores son superiores al de otros aceites como el de jojoba (215 \pm 0,15 $\mu\text{g/mL}$)²³, aceite de semillas de uva (283,3 \pm 0,9 $\mu\text{g/mL}$)²⁴, en tanto que es inferior a aceites como el de aguacate (6200 \pm 0,4 $\mu\text{g/mL}$), salvado de arroz (500 $\mu\text{g/mL}$)²⁵.

Es importante mencionar además que, en investigaciones anteriores como la desarrollada por Benito-Román et al.,⁹ se demostró que el aceite de *Chenopodium quinoa* extraído usando CO₂ supercrítico mostró mayor actividad antioxidante en comparación con el extraído usando como solvente hexano.

CONCLUSIONES

En las muestras de aceite de las semillas de *Amaranthus caudatus* y *Chenopodium quinoa* se ha evidenciado un alto contenido de ácidos grasos insaturados que va de 65,73 a 79,95% respectivamente. Los ácidos grasos más abundantes fueron el ácido linoleico en 38,09 % y 50,99 % y el ácido oleico en 27,64 % y 28,96 % para *Amaranthus caudatus* y *Chenopodium quinoa* respectivamente. Las propiedades fisicoquímicas de ambos aceites son muy parecidas a las de otros aceites comúnmente utilizados y los valores de los índices de yodo y de saponificación son indicativos de su alta calidad demostrando su potencial uso tanto en el ámbito alimentario como dermocosmético. La actividad antioxidante usando el método de DPPH demostró un EC₅₀ de 337,92 $\mu\text{g/mL}$ para el aceite de *Chenopodium quinoa* y de 433,94 $\mu\text{g/mL}$ para el aceite de *Amaranthus caudatus*.

En la presente investigación se ha podido evidenciar que los aceites de quinua negra y kiwicha presentan importantes propiedades fisicoquímicas comparables a muchos de los aceites usados actualmente en alimentación y en dermocosmética. Su alto contenido en ácidos grasos insaturados los convierte en potenciales aceites funcionales que podrían ser producidos industrialmente por los mismos productores de estos fabulosos granos andinos.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo fue apoyado financieramente con recursos de canon, sobre canon y regalías mineras de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco (Resolución Nro. R-0401-2018-UNSAAC).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Repo-Carrasco R. Nutritional Value and Bioactive Compounds in Andean Ancient Grains. *Proceedings*. 2020; 53(1):1. doi: 10.3390/proceedings2020053001.
2. Hilali M, Charrouf Z, Souhli AEA, Hachimi L, Guillaume D. Influence of origin and extraction method on argan oil physico-chemical characteristics and composition. *J. Agric. Food Chem*. 2005; 53(6): 2081–2087.
3. Chemat F, Fabiano-Tixier AS, Vian MA, Allaf T, Vorobier E. Solvent-free extraction of food and natural products. *Trends Anal Chem*. 2015; 71: 157-168.
4. Uribe JAR, Perez JIN, Kauil HC, Rubio GR, Alcocer CG. Extraction of oil from chia seeds with supercritical CO₂. *J Supercrit Fluids*. 2011; 56(2): 174-8.
5. AOAC Official Method. 920.212-1920, Specific gravity (apparent) of oils, pycnometer method. Washington D.C., USA: Association of Official Analytical Chemistry; 2014.
6. Horwitz W, Latimer G. AOAC International Official methods of analysis of AOAC International. 17th ed. Gaithersburg (MD), USA: Association of Official Analytical Chemistry; 2000.
7. Christodouleas DC, Fotakis C, Nikokavoura A, Papadopoulos K, Calokerinos AC. Modified DPPH and ABTS assays to assess the antioxidant profile of untreated oils. *Food Anal Methods*. 2015; 8(5): 1294-1302.
8. Koziol M. Chemical composition and nutritional evaluation of Quinoa. (*Chenopodium quinoa* Willd). *J Food Comp Anal*. 1992; 5(1): 35-68.
9. Benito-Román O, Rodríguez-Perrino M, Sanz MT, Melgosa R, Beltrán S. Supercritical carbon dioxide extraction of quinoa oil: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. *J Supercrit Fluids*. 2018; 139: 62-71.
10. Westerman D, Santos RCD, Bosley JA, Rogers JS, Al-Duri B. Extraction of Amaranth seed oil by supercritical carbon dioxide. *J Supercrit Fluids*. 2006; 37(1): 38-52.
11. Taribak C, Casas L, Mantell C, Elfadli Z, Metni RE, Martínez de la Ossa EJ. Quality of Cosmetic Argan Oil Extracted by Supercritical Fluid Extraction from *Argania spinosa* L. *J Chem*. 2013; 408194. doi:10.1155/2013/408194.
12. Wrona O, Rafińska K, Możeński C, Buszewski B. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds from plant materials. *J AOAC Int*. 2017; 100: 1624-1635.

13. Paucar-Menacho LM, Dueñas M, Peñas E, Frias J, Martínez Villaluenga C. Effect of dry heat puffing on nutritional composition, fatty acid, amino acid and phenolic profiles of pseudocereals grains. *Pol J Food Nutr Sci.* 2018; 68(4): 289–297.
14. Martinez-Lopez A, Millian-Linares MC, Rodriguez-Martin NM, Millan F, Montserrat-de la Paz S. Nutraceutical value of kiwicha (*Amaranthus caudatus* L.). *J Funct Foods.* 2020; 65:103735. doi: 10.1016/j.jff.2019.103735.
15. Yang R, Zhang L, Li P, Yu L, Mao J, Wang X, et al. A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China. *Trends Food Sci Technol.* 2018; 74: 26-32.
16. Evangelista MTP, Abad-Casintahan F, Lopez-Villafuerte L. The effect of topical virgin coconut oil on SCORAD index, transepidermal water loss, and skin capacitance in mild to moderate pediatric atopic dermatitis: a randomized, double-blind, clinical trial. *Int J Dermatol.* 2014; 53: 100-108.
17. Augustin M, Wilsmann-Theis D, Körber A, Kerscher M, Itschert G, Dippel M, et al. Diagnosis and treatment of xerosis cutis—a position paper. *J Dtsch Dermatol Ges.* 2019, 17, 3-33.
18. Codex Alimentarius Commission. 1999. Standard for named vegetable oils (Codex stan 210). [Internet]. FAO; 2021. [acesado 10 ene 2022]. Disponible en: <https://www.fao.org/3/y2774e/y2774e04.htm>
19. Ozcan MM, Ozkan G, Topal A. Characteristics of grains and oils of four different oats (*Avena sativa* L.) cultivars growing in Turkey. *Int J Food Sci Nutr.* 2006; 57: 345-352.
20. El Abbassi A, Khalid N, Zbakh H, Ahmad A. Physicochemical characteristics, nutritional properties, and health benefits of argan oil: A review. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2014; 54: 1401-1414.
21. Kong F, Singh RP. 12 - Advances in instrumental methods to determine food quality deterioration. En: Kilcast D, Subramaniam P, editors. *Food and beverage stability and shelf life.* Oxford, Philadelphia: Woodhead Publishing; 2011. pp. 381-404.
22. Mengistie T, Alemu A, Mekonnen A. Comparison of physicochemical properties of edible vegetable oils commercially available in Bahir Dar Ethiopia. *Chem Int.* 2018; 4(2):130-135.
23. Baccouch N, Salah HB, Belhadj S, Hentati O, Abdennabi R, Gharsallah N, et al. Chemical characterization and biological activities of *Simmondsia chinensis* (Link) CK Schneid seeds oil. *Cell Mol Biol (Noisy-le-grand).* 2018;64(4):11-16.
24. Ferreira SM, Santos L. A Potential Valorization Strategy of Wine Industry By-Products and Their Application in Cosmetics—Case Study: Grape Pomace and Grapeseed. *Molecules.* 2022; 27(3): 969. doi: 10.3390/molecules27030969.
25. Xuan TD, Gangqiang G, Minh TN, Quy TN, Khanh TD. An overview of chemical profiles, antioxidant and antimicrobial activities of commercial vegetable edible oils marketed in Japan. *Foods.* 2018; 7(2): 21. doi: 10.3390/foods7020021.