

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E AGRÍCOLA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL  
DE CAMPINAS. Tese para obtenção de Título de MESTRE. Junho de 1976.

ESTUDO COMPARATIVO DA COMPOSIÇÃO E  
DOS EFEITOS DO TRATAMENTO TÉRMICO  
EM QUATRO VARIEDADES DE QUÍNUA  
(Chenopodium quinoa, Willd)

Mario Luís Telleria Rios

ORIENTADOR

Valdemiro Carlos Sgarbieri

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

A MI MADRE

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Valdemiro C. Sgarbieri, pela amizade e orientação brindada na realização deste trabalho.

A "Corporación de las Fuerzas Armadas para el Desarrollo Nacional",  
La Paz, Bolivia.

À "Organização dos Estados Americanos".

Ao pessoal docente, técnico e de serviço de Laboratorio de Bioquímica  
e da Faculdade de Tecnologia de Alimentos.

À Nair Odete de Campos, pela sua colaboração na redação e tradução  
deste trabalho.

## ÍNDICE GERAL

|   | Página |
|---|--------|
| ÍNDICE DE QUADROS. . . . .                                | v      |
| ÍNDICE DE FIGURAS. . . . .                                | vi     |
| RESUMO . . . . .  | vii    |
| SUMMARY. . . . .  | ix     |
| INTRODUÇÃO . . . . .                                      | 1      |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA                                     |        |
| 1. Características Botânicas e Agrícolas. . . . .         | 3      |
| 2. Formas de Uso da Quínoa como Alimento Humano . . . . . | 5      |
| 3. Propriedades Físicas e Químicas. . . . .               | 6      |
| 4. Fatores Tóxicos e sua Eliminação . . . . .             | 11     |
| MATERIAL E MÉTODOS  |        |
| 1. Material . . . . .                                     | 12     |
| 1.1. Matéria Prima . . . . .                              | 12     |
| 1.2. Reativos. . . . .                                    | 12     |
| 1.3. Aparelhos e Equipamentos. . . . .                    | 12     |
| 1.4. Ingredientes da Ração para Ratos. . . . .            | 13     |
| 1.5. Animais Usados nos Ensaio Biológicos . . . . .       | 14     |
| 2. Métodos  |        |
| 2.1. Análises Físicas e Químicas . . . . .                | 14     |
| 2.2. Tratamento Térmico. . . . .                          | 16     |
| 2.3. Determinação da Curva de Solubilidade . . . . .      | 17     |
| 2.4. Extração Fracionada . . . . .                        | 17     |
| 2.5. Ensaio Biológicos. . . . .                           | 18     |

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 1. Composição Aproximada. . . . .   | 20 |
| 2. Extração das Saponinas . . . . . | 22 |
| 3. Análise de Aminoácidos . . . . . | 23 |
| 4. Ensaio Biológico . . . . .       | 26 |
| 5. Curvas de Solubilidade . . . . . | 30 |
| 6. Extração Fracionada. . . . .     | 34 |
| CONCLUSÕES . . . . .                | 37 |
| BIBLIOGRAFIA . . . . .              | 39 |

## ÍNDICE DE QUADROS

|  | Página |
|--|--------|
| 1. Análise aproximada das sementes de quí <span style="font-variant: small-caps;">n</span> ua com valores máximos e mínimos. . . . .   | 7      |
| 2. Análise das cinzas e vitaminas (8 e 4). Valores médios para três variedades . . . . .   | 8      |
| 3. Composição em aminoácidos, com valores máximos e mínimos. . . . .   | 9      |
| 4. Composição da mistura vitamínica . . . . .  | 13     |
| 5. Composição da mistura salina . . . . .  | 14     |
| 6. Composição porcentual das rações usadas nos ensaios Biológicos . . . . .  | 18     |
| 7. Composição aproximada das sementes de quí <span style="font-variant: small-caps;">n</span> ua, variedade de Amarilla. . . . .   | 20     |
| 8. Composição aproximada das sementes de quí <span style="font-variant: small-caps;">n</span> ua, variedade de Blanca. . . . .   | 20     |
| 9. Composição aproximada das sementes de quí <span style="font-variant: small-caps;">n</span> ua, variedade de Colorada . . . . .  | 21     |
| 10. Composição aproximada das sementes de quí <span style="font-variant: small-caps;">n</span> ua, variedade de Sajama. . . . .  | 21     |
| 11. Porcentagem de saponinas em variedades de quí <span style="font-variant: small-caps;">n</span> ua não tratadas e após a lavagem a diferentes temperaturas. . . . .   | 23     |
| 12. Análise da composição de aminoácidos das farinhas integrais e lavadas a 87°C . . . . .   | 24     |
| 13. Índice Protéico (Protein Score) e aminoácidos limitantes para as diversas amostras, em relação aos padrões caseína e da FAO (1965). . . . .  | 25     |
| 14. Peso inicial, ganho de peso, proteína consumida e PER para ratos alimentados com 4 variedades de quí <span style="font-variant: small-caps;">n</span> ua lavadas com água a diferentes temperaturas, e 2 em sua forma integral . . . . . | 26     |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   | Página |
|---|--------|
| 1. Estrutura do grão de quí <u>nua</u> . . . . .  | 7      |
| 2. Curva padrão de <u>Digitonina</u> , para a dosagem das <u>Sapo</u><br><u>ninas</u> . . . . .   | 16     |
| 3. Curvas de velocidade de crescimento para grupos de <u>ra</u><br><u>tos</u> com ração de quí <u>nua</u> natural e tratada a <u>diferen</u><br><u>tes</u> temperaturas . . . . .       | 29     |
| 4. Curva de solubilidade em diferentes pH's para a <u>varie</u><br><u>dade</u> <u>Amarilla</u> . . . . .  | 30     |
| 5. Curva de solubilidade em diferentes pH's para a <u>varie</u><br><u>dade</u> <u>Blanca</u> . . . . .  | 31     |
| 6. Curva de solubilidade em diferentes pH's para a <u>varie</u><br><u>dade</u> <u>Colorada</u> . . . . .  | 32     |
| 7. Curva de solubilidade em diferentes pH's para a <u>varie</u><br><u>dade</u> <u>Sajama</u> . . . . .  | 33     |
| 8. Diagrama das frações <u>protêicas</u> extraídas de quatro <u>va</u><br><u>riedades</u> de quí <u>nua</u> (%) em relação ao conteúdo total<br>de <u>proteína</u> na amostra . . . . . | 34     |

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de estudar o efeito da temperatura na extração de saponinas, na composição e no valor biológico de quatro variedades bolivianas de quínoa (Chenopodium quínoa, Willd).

Realizou-se a lavagem ou extração das saponinas em condições padronizadas a 50, 70 e 87°C, observando-se numa das variedades um aumento no conteúdo de proteína bruta (%N x 6,25) em relação direta com a temperatura usada, enquanto que nas outras restantes obteve-se a máxima porcentagem de proteína a 70°C.

O maior valor encontrado para saponinas pelo método do "Índice Afrosimétrico", foi de 2,8% em base seca, para a variedade Colorada e o mínimo de 1,7% em base seca para a variedade Sajama nas amostras integrais, observando-se ainda uma pequena porcentagem residual nas tratadas a 50°C. Nas amostras tratadas a 70 e 87, verificou-se completa eliminação das saponinas.

Observou-se um aumento na porcentagem de aminoácidos em três das amostras lavadas a 87°C, que poderia ser explicado pela extração de compostos nitrogenados que não contêm aminoácidos, o que aumentaria a concentração de proteína verdadeira na amostra.

Pelo Índice Protéico (Protein Score) observou-se que em 7 das 8 amostras analisadas, os aminoácidos limitantes são os sulfurados, e na restante o triptofânio, tomando como referência o padrão da FAO (1965). Em comparação aos aminoácidos da caseína os limitantes são a isoleucina, o triptofânio e a valina.

O PER máximo foi obtido para a variedade Blanca tratada a 87°C com um valor de 2,99, seguida da Sajama, também a 87°C, com 2,72, contra 3,21 da caseína, demonstrando a semelhança com qualidades nu

tricionais dessas proteínas. As curvas de crescimento dos ratos que receberam quínea tratada a 87°C foram também muito semelhantes à da caseína.

Nas curvas de solubilidade em função de pH, observou-se a semelhança só para duas variedades, enquanto que para as outras foram verificadas grandes diferenças. A análise das curvas de solubilidade permite concluir pela existência de duas ou mais frações protêicas com pontos isoelétricos bem diferentes.

A extração fracionada mostrou que as globulinas constituem a principal fração em todas as amostras estudadas variando de 26 a 45% da proteína bruta, seguidas das albuminas que têm de 4,5 a 20% e prolaminas, como a menor fração variando de 0,5 a 8%. As proteínas residuais (não extraídas) foram tidas como glutelinas e proteínas insolúveis, calculadas por diferença, representando 12 a 51% das proteínas totais.

## SUMMARY

The purpose of this work was to study the temperature dependence of the (1) saponins extraction, (2) the composition and (3) the biological value of four Bolivian varieties of quinoa (Chenopodium quinoa, Willd.).

Extraction or washing of the saponins was routinely accomplished at temperatures of 50, 70 and 87°C. The concentration of protein in the washed samples was affected by the temperature. The increase in concentration was maximum for three samples washed at 70°C, while a fourth one showed maximum concentration at 87°C.

Saponins, as measured by their foaming activity ranged from 2.8% (dry basis) in the untreated Colorada Flour to 1.7% for the untreated Sajama flour. Although complete removal was accomplished at 70 and 87°C a small residual activity remained in the samples treated at 50°C.

An increase in amino acid content was observed in three of the samples washed at 87°C, which could be explained by the simultaneous extraction of nitrogenous components lacking in amino acids.

In general the sulfur amino acids were limiting (Protein Score, FAO pattern 1965) in both washed and unwashed samples. By comparing with amino acid pattern of casein, limiting amino acids were isoleucine, tryptophan and valine.

Highest PER values were obtained for the varieties Blanca (2.99) and Sajama (2.72) both treated at 87°C, as compared with casein (3.21).

Solubility curves a function of pH, were determined and suggested the presence of two or more proteins fractions which differ

substantially in their isoelectric properties.

Differential extraction showed that the globulins (the main fraction in all varieties studied) varied from 26 to 45% of the crude protein. These were followed by albumins (4.5 to 20%) and the prolamins (0.5 to 8%). Glutelins and insoluble proteins calculated by difference accounted for 12 to 51% of total proteins.

## INTRODUÇÃO

A quínuma é conhecida na América há quase 2.500 anos, tendo sido antes da chegada dos Espanhóis a cultura mais importante, como o demonstra a cerimônia durante o Império dos Incas onde, no primeiro dia da sementeira, o Inca, portando um arado de ouro, iniciava a tarefa.

Suas propriedades altamente nutritivas já eram conhecidas e seu cultivo estendia-se por quase todo o continente americano, sendo usada na Colombia pelos Chibchas e os Arawak, sob o nome de Suba (32). Na Argentina, em escavações realizadas, encontrou-se sementes e desenhos de cultura da quínuma (30).

A grande resistência deste grão a temperaturas extremas e geadas, assim como seu fácil cultivo em regiões acidentadas e semi-áridas, tornam-na um produto ideal em regiões onde outras culturas são difíceis ou impossíveis.

Atualmente seu cultivo acha-se reduzido a algumas regiões do Equador, Chile e Argentina, sendo que no Peru e na Bolívia, os volumes de produção e a área cultivada a situa entre os produtos mais importantes. No Peru (33) em 1971, tinha-se uma produção de 6.405 t.m. em uma área de 15.035 hectares, enquanto estimativas para 1974 estabelecem cifras de 17.460 t.m. em uma área de 24.250 hectares (39) para a Bolívia e de 10.000 t.m. para o Peru.

O principal problema no beneficiamento e industrialização deste produto reside na presença de glucosídeos denominados saponinas, e ao que parece, de outros princípios antinutricionais que tornam necessária uma prévia extração, que em condições normais tornam o pro

cesso anti-econômico. Esse fato ocasionou a procura de outros métodos visando o processamento de maiores volumes e a minimização do tempo empregado. Entre estes têm-se: a mutação genética com o fim de obter-se variedades sem saponinas ou "doces", de ótimos resultados mas sem ampla difusão nas áreas rurais, e a utilização de agitação mecânica em meio aquoso a diversas temperaturas, método em que se fundamenta o presente trabalho, comparando-se o seu efeito sobre a composição aproximada, a dos aminoácidos e o valor biológico de quatro variedades de quínuia boliviana.

Este produto, pelas poucas pesquisas até agora realizadas e as diversas aplicações na alimentação humana, parece estar destinado a um futuro promissor, não somente nas regiões tradicionais de produção e consumo, como também para outras, carentes de culturas semelhantes e necessitadas de alimentos de alto valor nutricional.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1. Características Botânicas e Agrícolas

Considera-se como origem de uma espécie botânica, a região geográfica onde se encontra naturalmente seu maior número de variedades. É o caso da bacia do lago Titicaca, onde floresceram as civilizações Aymara e Quíchua, e se originaram culturas tais como a da batata (*Solanum tuberosum*) e as Chenopodaceas entre as quais se encontra a quí nua (38).

Otto Kuntze em "Revisio Genera Plantarum", (39) dá a seguinte classificação da quí nua:

*Chenopodium quí nua* L.

Variedade quí noa (Willd.) O.K.

Sub-variedade purpurasens (Jacq.) O.K.

Sub-variedade lencospermum (Schr.) O.K.

Forma sub-espontanea. O.K.

Martin Cardenas (8) a descreve como: "Chenopodium quí nua Willd, planta anual rústica, ereta, toscamente ramificada quase desde a base, um metro ou mais de altura. Galhos e folhagem de diversos tons de verde ou vermelho escuro, folhas cobertas de um tomento farinhoso, com pecíolo delgado, lâmina ampla, rômbo-triangular, sinuado-dentado, claramente denteada ou com lóbulos arredondados na base. Inflo rescências especificiformes ou glomerulatas, eretas, grossas, compactas e providas de folhas elípticas, estreitas e de bordas quase inteiras. Fruto tipo noz com sementes de diversas cores, de 1 a 2 mm. de diâmetro, mais ou menos achatadas, com o embrião envolvendo completamente o endosperma".

Seu cultivo pode ser realizado isoladamente, ou intercalado ao da batata ou do milho, servindo de proteção contra o vento e as geadas.

Existem três sistemas de semeadura deste produto (39):

a - O primeiro se realiza por abertura de covas, com a ajuda de um instrumento manual de ponta de ferro, penetrando até o nível úmido, a uma profundidade de 10 a 20 cm. As covas são distanciadas de 40 a 100 cm., usando-se 15 a 20 sementes por cova e de 4 a 6 kilos por hectare;

b - sistema de sulco, distribuindo-se a semente de modo contínuo, usando-se de 4 a 20 kilos por hectare;

c - sistema que consiste em distribuir a semente sobre a superfície já preparada, jogando-a em todas as direções e cobrindo-as a seguir ligeiramente, usando-se de 7 a 30 kilos por hectare.

Seu período vegetativo é de cerca de 180 dias, sendo a semeadura feita entre outubro e dezembro, e a colheita em abril ou maio, antes das geadas, procedendo-se o corte dos talos quando estes apresentarem uma cor branco-amarelada. Esta tarefa é realizada nas primeiras horas da manhã para aproveitamento da umidade do rocío, evitando-se a queda das sementes. Os talos são juntados em feixes, para secagem e separação mecânica das sementes. Esta separação é feita por fricção e socagem. Uma posterior limpeza permite a utilização do talo como complemento na alimentação animal.

Os rendimentos de produção variam entre os 800 e 5.000 kilos por hectare, dependendo da variedade e das condições climáticas e geográficas.

## 2. Formas de Uso da Quínuia como Alimento Humano

O consumo deste produto na atualidade está lamentavelmente reduzido à população rural, que a produz para consumo próprio, comercializando apenas o excesso. Entre os usos mais comuns e conhecidos se têm: elaboração de pães e bolachas, usando-se farinha de quínuia lavada, pura ou em mistura com farinha de trigo; sopas e comidas feitas de semente cozida em água até a separação do endosperma que a envolve em forma de anel, além de bebidas fermentadas e refrigerantes.

Diversas experiências foram realizadas com o fim de se obter produtos industrializados, entre os quais se podem citar: fabricação de pão (25) com misturas de farinhas de trigo e quínuia em diversas proporções, demonstrando-se que o uso da farinha de quínuia provoca a diminuição da qualidade, do volume e da textura e uma mudança da cor, que poderá chegar ao marrom escuro. A porcentagem ideal na mistura é de 10%, enquanto que a exigida pelo governo da Bolívia é de 5%.

Na elaboração de massas (26) obtiveram-se bons resultados com 30 e 40%, e na de bolachas (27) com 60%, melhorando-se grandemente o valor nutricional das mesmas.

Com as experiências na elaboração de flocos (4) obtiveram-se produtos de boa aparência e sabor, os quais após algum tempo tornavam-se rançosos e amargos, sem razão aparente.

Outro produto já comercializado é a pipoca de quínuia de sabor bastante doce que dispensa o uso de açúcar, fato provavelmente explicado pela degradação das saponinas e consequente produção de monossacarídeos.

Encontra-se ainda uso na alimentação de animais, (9, 10 e 14) havendo-se provado que 10% de quínuia na ração melhora notavelmente a

velocidade de engorda e crescimento, comparada a outras misturas.

Uma aplicação importante e de muito interesse refere-se à elaboração de misturas de alto valor nutricional, destinadas às faixas de população com problemas carenciais, conhecendo-se trabalhos no Peru (Peruvita) e no INCAP (Incaparina) que contêm a quínoa como um dos ingredientes.

### 3. Propriedades Físicas e Químicas

Na estrutura do grão (Figura 1) notam-se as seguintes partes:

a.- Episperma, constituído por quatro camadas, sendo a primeira uma membrana rugosa, quebradiça e seca, que pode ser desprendida com facilidade e que determina a cor do grão. Tem estrutura semelhante ao favo de abelhas, com unidades hexagonais que contêm uma substância branca, opaca e amarga, supostamente as saponinas. Em continuação tem-se uma camada lisa, lustrosa, sem poros, que conserva sinais da rugosidade da anterior, sem a cor do grão e de difícil separação. Finalmente, duas camadas, uma amarela opaca e outra delgada, translúcida, diretamente unidas ao perisperma;

b - Perisperma, que ocupa a parte central da semente e contém grânulos de amido de cerca de dois microns de diâmetro;

c - Endosperma, constituído pelo embrião, em forma de anel, que envolve o perisperma, no qual se distinguem os cotilédones e a radícula, composto de substâncias albuminosas e oleosas.

A composição aproximada varia grandemente devido ao elevado número de variedades, razão pela qual daremos apenas os limites, segundo vários autores.

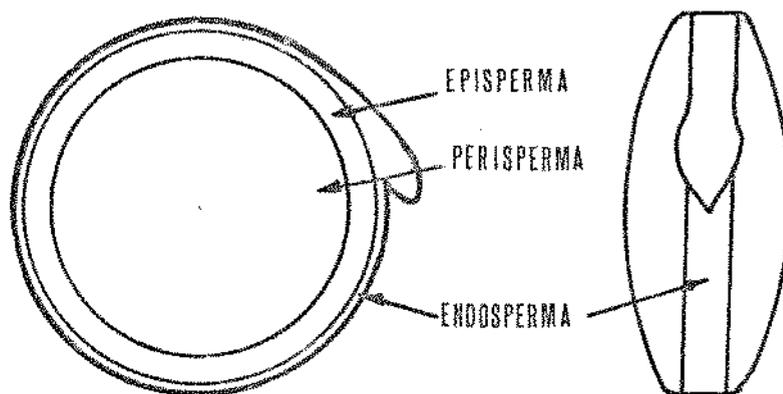


Figura 1. Estrutura do grão de quínoa.

Quadro 1. Análise aproximada das sementes de quínoa com valores máximos e mínimos.

|                           | Base úmida<br>% |
|---------------------------|-----------------|
| Umidade                   | 9,4 a 13,4      |
| Proteína bruta (N x 6,25) | 11,0 a 21,3     |
| Extrato etéreo            | 5,3 a 8,4       |
| Carboidratos              | 53,5 a 74,3     |
| Cinzas                    | 3,0 a 3,6       |
| Fibra crua                | 2,1 a 4,0       |

A comparação cronológica das análises realizadas por diversos pesquisadores num espaço de 40 anos, mostra uma diminuição gradativa no conteúdo total de proteínas, fato até agora sem explicação satisfatória (19). A análise das cinzas (12) demonstra ser, em quase 65%

formada por potássio e fósforo, além de um alto teor de cálcio.

Quadro 2. Análise das cinzas e vitaminas (8 e 4). Valores médios para três variedades.

---

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| Potássio        | 1.040 mg. (§) |
| Cálcio          | 140 mg.       |
| Fósforo         | 470 mg.       |
| Magnésio        | 310 mg.       |
| Sódio           | 22 mg.        |
| Cloro           | 110 mg.       |
| Enxôfre         | 150 mg.       |
| Ferro           | 10 mg.        |
| Caroteno        | 5,3 ppm. (§§) |
| Tiamina         | 1,9 ppm.      |
| Niacina         | 5,9 ppm.      |
| Tocoferol       | 52,0 ppm.     |
| Ácido ascórbico | 8,5 mg.       |

---

(§) Miligramas por grama de amostra em base seca.

(§§) Partes por milhão em base seca.

A não detecção do ácido ascórbico em muitas análises parece de ver-se ao tempo de armazenamento das sementes.

O valor excepcional desta semente é dado pela composição em aminoácidos de suas proteínas. A seguir (Quadro 3) damos os valores máximos e mínimos, segundo vários autores e diferentes variedades.

Quadro 3. Composição em aminoácidos, com valores máximos e mínimos. (Gramas de aminoácido por 100 gramas de proteínas)

| Aminoácido      | Valor máximo | Valor mínimo |
|-----------------|--------------|--------------|
| Histidina       | 4,6          | 2,7          |
| Isoleucina      | 6,9          | 4,7          |
| Leucina         | 7,2          | 5,1          |
| Lisina          | 8,1          | 5,5          |
| Metionina       | 5,5          | 1,2          |
| Fenilalanina    | 5,3          | 3,5          |
| Treonina        | 5,7          | 2,8          |
| Triptofânio     | 1,1          | 0,7          |
| Valina          | 7,5          | 4,0          |
| Ácido Aspártico | 8,5          | 3,0          |
| Ácido Glutâmico | 14,2         | 4,3          |
| Cisteína        | 6,9          | 5,0          |
| Serina          | 4,3          | 2,5          |
| Tirosina        | 6,6          | 2,7          |
| Prolina         | 3,7          | 2,2          |
| Arginina        | 7,4          | 3,3          |

A determinação do valor nutricional dessas proteínas tem sido feita através de diversos trabalhos. Um deles, realizado em 1955 (45), apresenta valores de eficiência de nitrogênio para 6 a 9% de proteína de quínoa, obtendo-se 10,38 e 9,77, respectivamente, comparados com 9,12 e 10,02 do leite, para idênticos níveis de proteína, o que permite postular a semelhança desses produtos. Nesse mesmo trabalho confirmou-se essa observação com uma segunda experiência de "Retirada-Reposição" (Depletion-Repletion), onde se obtêm um maior ganho de

peso dos ratos com 9% de proteína de quínua, comparado com a mesma porcentagem de caseína.

Em outro trabalho realizado em 1957 (34), também com ratos, de terminou-se a velocidade de crescimento associada com a deficiência em aminoácidos lipotrópicos, que provoca a acumulação de gordura no fígado, como sinal de má nutrição proteica. Com vários grupos de ratos, provaram-se rações com 87% de quínua lavada sem mistura em alguns casos, e em outros, suplementadas com aminoácidos puros, caseína e gelatina em diversas proporções. Observou-se que em todos eles, exceto na suplementada com 3% de caseína que atingiu um maior valor, o ganho de peso não sofreu alterações apreciáveis, o que demonstra o bom balanceamento da proteína de quínua associada a um baixo conteúdo de gordura no fígado, em comparação com o arroz e o milho.

Nova pesquisa, em 1973 (29), desta vez com a variedade Sajama, usando ratos recém-desmamados divididos em seis grupos, e rações com 10% de proteína, fornece as seguintes conclusões: a quínua lavada atingiu um PER de 2,09; a mistura com 20% de quínua lavada e 80% de farinha de trigo comercial, 1,48; o pão feito da mistura anterior, 1,20; quínua cozida em água fervente por 30 min., 2,71, enquanto que a caseína e a farinha de trigo atingiram 2,67 e 0,86, respectivamente. Observa-se que o maior valor obtido corresponde ao da quínua cozida, seguida da caseína, notando-se também uma grande diferença entre quínua crua e cozida, fato atribuído à destruição ou total eliminação das saponinas durante a cocção, das quais não são citadas as concentrações.

#### 4. Fatores Tóxicos e sua Eliminação

Entre os compostos tóxicos contidos na quínea destacam-se as saponinas (3, 6, 18, 40 e 41), compostos glucosídicos e caracterizados por possuir núcleo central poli-cíclico, de estrutura terpenoidal ou esteroidal, rodeado de cadeias laterais de polissacarídeos, apresentando propriedades comuns, como sabor amargo, formação de espumas estáveis em solução aquosa, produção de hemólise (ruptura de hemácias), alta toxidez em animais de sangue frio, e a formação de compostos insolúveis com o colesterol e outros hidroxiesteróis.

A forma comum de extração das saponinas é por lavagem com água à temperatura ambiente e fricção. Porém o tempo gasto e as perdas ocorridas na forma rudimentar empregada tornam o processo anti-econômico, fato esse que levou à aplicação de outras formas de extração, visando melhorar o processo e reduzir os custos, como por exemplo o emprego de água quente e agitação mecânica turbulenta (31), a degradação enzimática (24), ou a extração através de soluções alcoólicas.

Em experiências realizadas com coelhos e galinhas (9 e 10), observou-se que uma complementação da ração contendo farinha de quínea, com vitaminas A e D, aumentava o ganho de peso tanto para quíneas com saponinas, como para as lavadas ou cozidas, fato parcialmente explicado pela formação de complexos insolúveis das saponinas com essas vitaminas no caso de quíneas não lavadas, argumento sem validade para os outros dois tipos.

## MATERIAL E MÉTODOS

### 1. Material

#### 1.1. Matéria prima

As sementes usadas pertencem a quatro variedades bolivianas: Blanca Chelina, Amarilla, Colorada e Sajama, colhidas no ano de 1974 e procedentes da região do Planalto Central, com uma altitude de 3.500 a 3.900 m., precipitação pluvial média anual de 200 a 480 mm., e uma temperatura média anual de 13°C.

#### 1.2. Reativos

Para todos os trabalhos foram utilizados reagentes quimicamente puros (p.a.) de diversas procedências.

#### 1.3. Aparelhos e equipamentos

Além da vidraria e utensílios de laboratório, utilizaram-se os seguintes equipamentos:

Potenciômetro "Corning Digital 110"

Potenciômetro "H-5 Horiba"

Centrífuga "Sorval Superspeed RC2-B"

Espectrofotômetro "U.V. - Visible Spectrophotometer Perkin-Elmer 402"

Liofilizador "Virtis, Model No. 10-146 MR-BA"

Evaporador Rotativo "Flash-Evaporator"

Equipamento de extração de gorduras e óleos "Goldfish Lab-Con-Co, Model 35001"

Moinho de martelos "Laboratory Pulverizing Mill, Weber Bros & White Metal Works Inc."

Analizador de Aminoácidos "Beckman Model 120 C"  
Conjunto de gaiolas metálicas para ensaios biológicos  
Equipamento de agitação, com motor de 0,5 cv., 220 v. e 3.470 rpm. em rotação livre

#### 1.4. Ingredientes da ração para ratos

Utilizaram-se os seguintes ingredientes: Caseína comercial, da Indústria e Comércio de Laticínios Tacrigy Ltda.; amido de milho da Bisco-Mil Refinações de Milho Brasil Ltda.; óleo de soja comercial "Primor"; Sacarose "Açúcar Refinado União"; mistura vitamínica "Vitamin Diet Fortification Mixture", da Nutritional Biochemicals Corporation (Quadro 4); e sais minerais (p.a.) de diversas procedências (Quadro 5).

#### Quadro 4. Composição da mistura vitamínica

|                                |             |
|--------------------------------|-------------|
| Vitamina A conc. (200.000 U/g) | 4,50 g.     |
| Vitamina D conc. (400.000 U/g) | 0,25 g.     |
| Alfa Tocoferol                 | 5,00 g.     |
| Ácido Ascórbico                | 45,00 g.    |
| Inositol                       | 5,00 g.     |
| Cloreto de Colina              | 74,00 g.    |
| Menadiona                      | 2,25 g.     |
| Ácido p-aminobenzóico          | 5,00 g.     |
| Niacina                        | 4,50 g.     |
| Riboflavina                    | 1,00 g.     |
| Hidrocloreto de Piridoxina     | 1,00 g.     |
| Pantotenato de Cálcio          | 3,00 g.     |
| Biotina                        | 20,00 mg.   |
| Ácido Fólico                   | 90,00 mg.   |
| Dextrose até completar         | 1.000,00 g. |

Quadro 5. Composição da mistura salina (§)

| Componentes                              | Porcentagem na mistura |
|--|------------------------|
| Molibdato de amônio . 4 H <sub>2</sub> O | 0,003                  |
| Carbonato de Cálcio                      | 29,290                 |
| Fosfato de Cálcio . 2 H <sub>2</sub> O   | 0,430                  |
| Sulfato Cúprico                          | 0,156                  |
| Citrato Férrico . 6 H <sub>2</sub> O     | 0,623                  |
| Sulfato de Magnésio . 7 H <sub>2</sub> O | 9,980                  |
| Sulfato de Manganês . H <sub>2</sub> O   | 0,121                  |
| Iodeto de Potássio                       | 0,0005                 |
| Fosfato de Potássio                      | 34,310                 |
| Cloreto de Sódio                         | 25,060                 |
| Selenito de Sódio . 5 H <sub>2</sub> O   | 0,002                  |
| Cloreto de Zinco                         | 0,020                  |

(§) ROGERS, Q.R., and A.E. HARPER. 1965. J. Nutr., 87: 267.

1.5. Animais usados nos ensaios biológicos

Usaram-se ratos albinos Wistar, com idade de 21 a 24 dias, com pesos de 21 a 59 g., provenientes dos biotérios da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto e Hospital das Clínicas-USP em São Paulo.

2. Métodos

2.1. Análises Físicas e Químicas

Umidade - A umidade das sementes e das farinhas foi determinada colocando-as numa estufa a 110°C. por 72 horas.

Extrato etéreo - Foi determinado pelo método A.O.A.C. 14.018 (1),

usando-se para a extração o aparelho Goldfish, Lab-Con-Co.

Proteína - Para esta determinação usou-se o método micro-Kjeldahl descrito em Villela (44), e como indicador na titulação uma mistura de vermelho de metila e verde de bromocresol, em solução alcoólica, empregando-se o mesmo método nas curvas de solubilidade, extração fracionada e nas rações.

Fibra crua - Para esta determinação usou-se o método de Van de Kamer (42), com o reativo de Scharrer-Kürschner, que consiste em uma mistura de TCA, ácido acético e ácido nítrico.

Cinzas - Foram determinadas pelo método 14.006 da A.O.A.C. (1).

Saponinas - O método usado para se determinar a porcentagem de saponinas foi o proposto por Villacorta (Molina, 31) conhecido como "Índice Afrosimétrico", e que consiste em medir a altura da espuma em mm., produzida por uma determinada quantidade de amostra e compará-la com uma curva padrão de digitonina pura (Figura 2). Esse composto tem as mesmas propriedades que as saponinas, devendo todas as amostras ser agitadas energicamente por 30 seg. e em seguida deixadas em repouso por 30 minutos.

Determinação de aminoácidos - Amostras contendo 25 mg. de proteína foram hidrolizadas com 15 ml. de HCl 6N, pelo método descrito no manual da Beckman (5). Após a filtração, o volume do hidrolizado foi completado a 50 ml. e tomou-se uma alíquota de 20 ml. em que se eliminou o HCl por evaporações sucessivas sob vácuo. O resíduo final foi redissolvido em 10 ml. de tampão citrato pH 2,2, tomando-se uma alíquota de 0,4 ml. que foi colocada na coluna do analisador. As porcentagens dos aminoácidos foram determinadas em relação a uma mistura padrão fornecida pela Beckman.

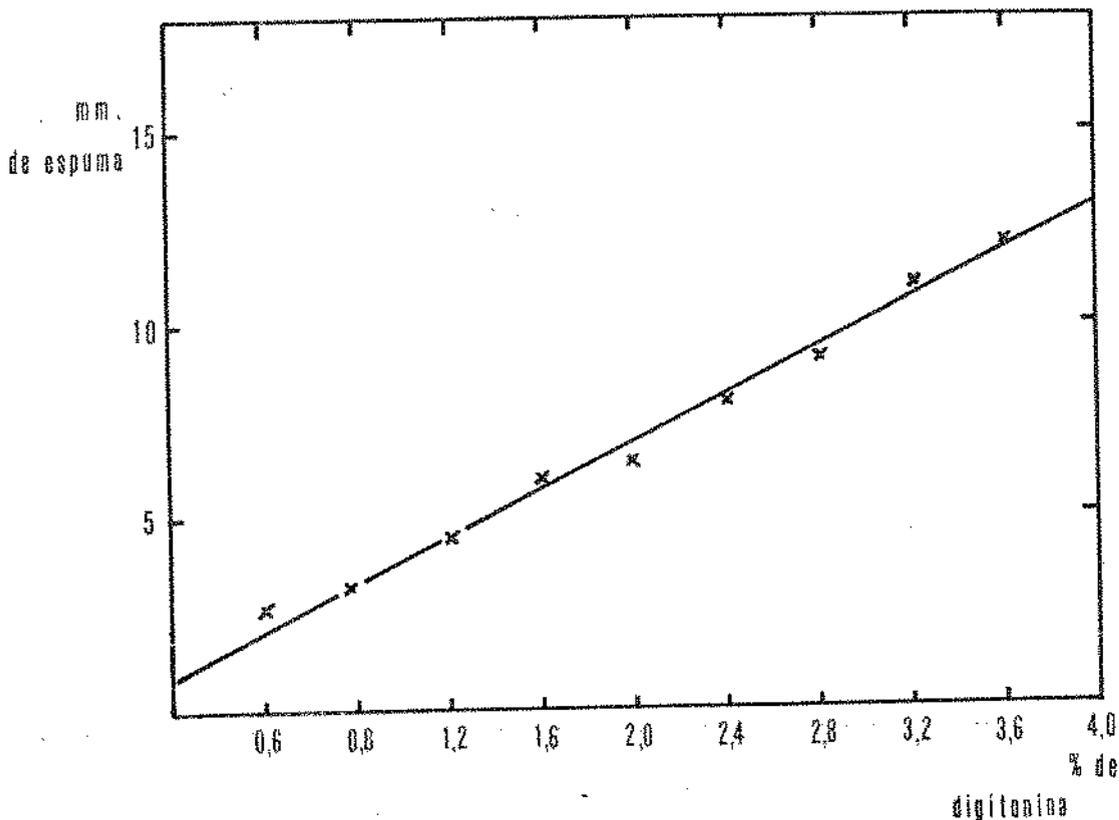


Figura 2. Curva padrão de Digitonina, para a dosagem das Saponinas.

Triptofânio - Foi determinado pelo método de Madrid (28), usando solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  em ácido acético glacial e ácido sulfúrico 25,8 N.

## 2.2. Tratamento Térmico

Esta operação foi conduzida para a extração das saponinas (desintoxicação) segundo condições padronizadas, propostas por Molina (31). Consistiu na prévia imersão em água por 30 min., agitação mecânica em regime turbulento durante 20 min. e a diversas temperaturas, numa re

lação constante soluto-solvente de 1:5 p/v, seguido de filtração em peneira "20 mesh", lavando-se o sólido restante com água até que esta se apresentasse clara e limpa.

### 2.3. Determinação da curva de solubilidade

Amostras de 5 g. foram suspensas em 100 ml. de água destilada (relação sólido-solvente 1:20 p/v) ajustando-se em seguida com um potenciômetro diferentes valores de pH com HCl ou NaOH seguido de agitação durante uma hora e centrifugação. Dessas amostras tomaram-se alíquotas dos sobrenadantes, determinando-se o nitrogênio solúvel pelo método de Kjeldahl. Resultados de solubilidade em função dos diferentes pH's estão representados nas figuras 4, 5, 6 e 7.

### 2.4. Extração fracionada

Esta determinação consistiu na separação das frações protéicas por extração com diferentes solventes.

Farinha integral (50 g.) foram suspensas em 1.000 ml. de solução de NaCl 5%, agitando-se por duas horas. Obteve-se por centrifugação uma parte insolúvel e um sobrenadante, denominado extrato salino, onde se encontram as albuminas e as globulinas. Utilizam-se 10 ml. desse extrato para a determinação do nitrogênio solúvel pelo método de Kjeldahl.

A separação das albuminas da fração globulínica foi feita pela diálise do extrato salino, precipitando-se as globulinas e determinando-se as albuminas no sobrenadante. O teor de globulina foi determinado pela diferença entre o teor de nitrogênio no extrato salino e o de albuminas no sobrenadante após diálise e centrifugação.

O conteúdo de nitrogênio não protéico foi determinado pela precipitação das proteínas, com TCA (5% final) no extrato salino e de terminação do nitrogênio solúvel (Kjeldahl) no sobrenadante.

O resíduo insolúvel da extração salina foi tratado com etanol 70%, nas mesmas condições da extração salina, obtendo-se no sobrenadante, após centrifugação, as prolaminas. O resíduo foi em seguida tratado com solução 0,5 N de NaOH para obtenção das glutelinas.

O nitrogênio insolúvel após extrações sucessivas com os diferentes solventes irá fornecer o teor de proteína insolúvel.

## 2.5. Ensaio Biológicos

A avaliação da qualidade da proteína por métodos biológicos, foi feita pela determinação do PER (Índice de Eficiência Protéica), segundo Derse (13), empregando-se a caseína como padrão de referência.

Preparo das rações - As rações foram preparadas com a seguinte composição:

Quadro 6. Composição percentual das rações usadas nos ensaios Biológicos.

| Componentes             | Porcentagem |
|-------------------------|-------------|
| Proteína (N x 6,25)     | 10          |
| Óleo vegetal            | 10          |
| Mistura salina (§)      | 4           |
| Mistura vitamínica (§§) | 1           |
| Sacarose                | 26          |
| Amido até completar     | 100         |

(§) Quadro 5.

(§§) Quadro 4.

Procedimento - A determinação do PER para as diferentes amostras foram feitas com 88 ratos, de 21 a 25 dias de idade, divididos em 14 grupos: 10, de 6 e 4, de 7, com pesos totais semelhantes para cada grupo. Cada animal foi colocado em gaiola individual e após pesagem inicial ministrou-se-lhes ração e água durante dois dias, considerados de adaptação, depois dos quais iniciou-se a experiência. Durante 28 dias os ratos foram alimentados com ração e água "ad libitum", tomando-se os pesos da ração consumida de três em três dias e dos animais de sete em sete dias. Calculou-se o PER pela relação ganho de peso e ingestão de proteína.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1. Composição Aproximada

Nos quadros 7, 8, 9 e 10 podem ser observadas as composições das sementes das quatro variedades em suas formas natural e submetidas a extração de saponinas, a diferentes temperaturas.

Quadro 7. Composição aproximada das sementes de quínuia, variedade Amarilla (Porcentagem em base seca).

| Componentes    | (Integral) | Temperatura de extração em °C |       |       |
|----------------|------------|-------------------------------|-------|-------|
|                |            | 50                            | 70    | 87    |
| Proteína       | 14,22      | 10,64                         | 16,22 | 11,45 |
| Fibra crua     | 4,77       | 4,47                          | 3,30  | 2,59  |
| Cinzas         | 2,85       | 2,92                          | 2,47  | 2,69  |
| Extrato etéreo | 6,84       | 7,13                          | 6,97  | 6,75  |
| Carboidratos   | 71,32      | 74,84                         | 71,04 | 76,52 |

Quadro 8. Composição aproximada das sementes de quínuia, variedade Blanca (Porcentagem em base seca).

| Componentes    | (Integral) | Temperatura de extração em °C |       |       |
|----------------|------------|-------------------------------|-------|-------|
|                |            | 50                            | 70    | 87    |
| Proteína       | 14,41      | 12,57                         | 14,06 | 15,92 |
| Fibra crua     | 4,90       | 2,85                          | 4,45  | 3,80  |
| Cinzas         | 3,83       | 2,49                          | 2,51  | 3,75  |
| Extrato etéreo | 6,53       | 10,68                         | 5,48  | 9,56  |
| Carboidratos   | 70,33      | 71,41                         | 73,50 | 66,97 |

Quadro 9. Composição aproximada das sementes de quínoa, variedade Colorada (Porcentagem em base seca).

| Componentes    | (Integral) | Temperatura de extração em °C |       |       |
|----------------|------------|-------------------------------|-------|-------|
|                |            | 50                            | 70    | 87    |
| Proteína       | 12,82      | 9,78                          | 18,37 | 11,11 |
| Fibra crúa     | 7,05       | 6,11                          | 4,56  | 3,33  |
| Cinzas         | 3,02       | 2,64                          | 3,08  | 2,92  |
| Extrato etéreo | 7,12       | 6,23                          | 6,57  | 7,26  |
| Carboidratos   | 69,99      | 75,24                         | 67,42 | 74,38 |

Quadro 10. Composição aproximada das sementes de quínoa, variedade Sajama (Porcentagem em base seca).

| Componentes    | (Integral) | Temperatura de extração em °C |       |       |
|----------------|------------|-------------------------------|-------|-------|
|                |            | 50                            | 70    | 87    |
| Proteína       | 13,11      | 14,79                         | 16,27 | 14,86 |
| Fibra crúa     | 3,43       | 2,20                          | 2,70  | 2,74  |
| Cinzas         | 2,72       | 2,34                          | 1,92  | 2,38  |
| Extrato etéreo | 6,18       | 5,91                          | 6,19  | 7,84  |
| Carboidratos   | 73,56      | 74,76                         | 72,92 | 72,18 |

Os dados da análise química aproximada nos permitem fazer os seguintes comentários: a variedade Blanca apresentou o maior conteúdo em proteína bruta, enquanto que a Colorada o menor, aliada à maior porcentagem de fibra crúa.

Por efeito da lavagem observou-se uma variação no conteúdo de proteína bruta, sendo que a 50°C ocorreu uma diminuição, possivelmente

té devido à extração do nitrogênio da camada superficial. A 70°C as perdas de material não nitrogenado são possivelmente maiores que as de nitrogênio, aumentando com isto o conteúdo de proteína bruta. A 87°C desprende-se o endosperma em forma de anel, do resto da semente, expondo uma maior superfície, ocasionando assim um aumento na extração do nitrogênio em três das quatro variedades estudadas, enquanto que em uma delas, registra-se uma diminuição na extração com o consequente aumento na porcentagem de proteína bruta em relação a amostra lavada a 70°C. Em todos os casos e corroborando o que foi dito anteriormente registrou-se uma gradual, ainda que pequena, diminuição na porcentagem de fibra crua e cinzas. O extrato etéreo aumentou progressivamente à medida que os compostos hidro-solúveis foram extraídos.

A lavagem das saponinas não parece afetar as proteínas, já que a maior porcentagem delas, conforme opinião de diversos autores (4), se concentra no interior da semente.

## 2. Extração das saponinas

A extração das saponinas ou lavagem a temperaturas crescentes e sob agitação, deram os resultados apresentados no quadro 11, observando-se que a variedade Colorada tem o maior conteúdo de saponinas, e a variedade Sajama, o menor. O efeito da temperatura na efetividade do processo de extração mostra que a 50°C encontra-se ainda em todas as variedades uma pequena quantidade residual, que desaparece a 70 e 87°C.

Durante a operação de extração registraram-se perdas de material de até 35% em sólidos solúveis e em partículas de tamanho menor que a peneira usada (20 mesh). Observou-se que as perdas foram tanto.

Quadro 11. Porcentagem de saponinas em variedades de quínea não tratadas e após a lavagem a diferentes temperaturas (Porcentagem em base seca).§

| Variedade | (Integral) | Temperatura de extração em °C |    |    |
|-----------|------------|-------------------------------|----|----|
|           |            | 50                            | 70 | 87 |
| Amarilla  | 2,3        | 0,48                          | -  | -  |
| Blanca    | 1,9        | 0,46                          | -  | -  |
| Colorada  | 2,8        | 0,66                          | -  | -  |
| Sajama    | 1,7        | 0,33                          | -  | -  |

§ Média de determinações em triplicata.

maiores quanto maior a temperatura usada e foram devidas em grande parte às condições e ao equipamento disponível, podendo ser minimizadas no processamento industrial.

Após a extração as sementes foram colocadas num secador de peneiras, com fluxo horizontal de ar, a temperatura de 57°C no termômetro de bulbo seco e 35°C no de bulbo úmido, durante 3 horas.

### 3. Análise de Aminoácidos e Cálculo dos Índices Protéicos (Protein Score)

No quadro 12 vê-se a composição de aminoácidos encontrada para as quatro variedades pesquisadas em suas formas integral e lavada a 87°C. Os valores foram expressos em gramas de aminoácido por 16 gramas de nitrogênio, juntando-se no mesmo quadro como referência para aminoácidos essenciais o padrão da FAO (1965).

Quadro 12. Análise da composição de aminoácidos das farinhas inte-  
grais e lavadas a 87°C (g de aminoácido/16 g N).

| Aminoácido      | Variedade |       |        |       |          |       |        |       | Padrão<br>de FAO |
|-----------------|-----------|-------|--------|-------|----------|-------|--------|-------|------------------|
|                 | Amarilla  |       | Blanca |       | Colorada |       | Sajama |       |                  |
|                 | Int.      | 87°C  | Int.   | 87°C  | Int.     | 87°C  | Int.   | 87°C  |                  |
| Histidina       | 2,13      | 3,10  | 2,75   | 3,30  | 2,37     | 2,64  | 2,52   | 2,13  |                  |
| Isoleucina      | 2,56      | 4,33  | 3,77   | 4,72  | 3,31     | 4,17  | 6,82   | 2,95  | 4,2              |
| Leucina         | 5,90      | 9,15  | 7,22   | 10,10 | 7,41     | 8,23  | 6,92   | 6,36  | 4,8              |
| Lisina          | 5,15      | 8,00  | 6,76   | 8,77  | 6,36     | 8,26  | 5,96   | 5,13  | 4,2              |
| Metionina       | 1,05      | 1,53  | 1,19   | 1,75  | 1,42     | 1,57  | 1,34   | 1,34  | 2,2              |
| Fenilalanina    | 2,93      | 4,67  | 3,88   | 5,12  | 3,76     | 4,87  | 3,64   | 3,51  | 2,8              |
| Treonina        | 2,92      | 4,59  | 3,72   | 5,21  | 4,11     | 4,23  | 3,57   | 3,31  | 2,8              |
| Triptofânio     | 0,84      | 0,91  | 0,88   | 1,20  | 0,82     | 0,78  | 1,00   | 1,04  | 1,4              |
| Valina          | 3,46      | 5,45  | 4,80   | 5,86  | 4,54     | 4,36  | 3,72   | 4,10  | 4,2              |
| Cisteína        | 0,07      | -     | 0,82   | 1,00  | -        | 0,81  | 0,76   | 1,00  | 2,0              |
| Tirosina        | 1,90      | 2,81  | 2,31   | 3,17  | 2,50     | 3,44  | 2,54   | 2,31  | 2,8              |
| Ácido Aspártico | 7,75      | 12,65 | 10,35  | 13,94 | 10,22    | 10,82 | 10,22  | 8,25  |                  |
| Ácido Glutâmico | 15,27     | 24,54 | 20,49  | 27,26 | 19,53    | 20,23 | 20,75  | 18,94 |                  |
| Serina          | 3,73      | 5,86  | 4,73   | 6,88  | 5,23     | 4,97  | 4,68   | 4,41  |                  |
| Prolina         | 2,97      | 4,20  | 3,74   | 4,66  | 2,43     | 3,77  | 3,54   | 2,79  |                  |
| Arginina        | 5,01      | 8,61  | 7,32   | 9,27  | 5,99     | 7,03  | 7,29   | 5,74  |                  |
| Amoníaco        | 1,07      | 1,59  | 1,55   | 1,86  | 1,30     | 1,45  | 1,45   | 1,12  |                  |
| Glicina         | 4,97      | 7,34  | 6,23   | 8,28  | 6,61     | 7,38  | 6,04   | 5,59  |                  |
| Alanina         | 3,83      | 5,84  | 4,88   | 6,57  | 5,32     | 5,30  | 4,59   | 4,63  |                  |

A análise da composição em aminoácidos (Quadro 13), pelo Índice Protéico (Protein Score), tomando como referência o padrão da FAO, Mostra que em 7 das 8 amostras analisadas, os aminoácidos sulfurados (metionina e cisteína) são os limitantes e na restante, o triptofânio. Para os demais aminoácidos obtiveram-se valores elevados, notadamente acima dos valores tomados como referência. A lisina que é

importante para o crescimento, acha-se em excesso em todas as amostras atingindo o valor de 208% na variedade Blanca lavada a 87°C, mostra esta que apresenta também o maior PER.

Tomando-se como referência a caseína, os aminoácidos limitantes mudam, tendo-se em três amostras os sulfurados, em outras três a isoleucina e nas restantes, o triptofânio como aminoácido mais limitante.

Observa-se uma diferença considerável na composição em aminoácidos entre as amostras integrais e lavadas a 87°C. Obteve-se nestas um aumento da porcentagem em todos os aminoácidos, fato que pode ser explicado pela extração de compostos nitrogenados sem aminoácidos, aumentando a quantidade de proteína verdadeira em relação à proteína bruta.

Quadro 13. Índice Protéico § (Protein Score) e aminoácidos limitantes para as diversas amostras, em relação aos padrões caseína e da FAO (1965).

| Amostra  | Padrão Caseína  |                      | Padrão FAO      |                      |
|----------|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
|          | Índice Protéico | Aminoácido limitante | Índice Protéico | Aminoácido limitante |
| Amarilla |                 |                      |                 |                      |
| Integral | 34              | Sulfurados           | 26              | Sulfurados           |
| 87°C     | 46              | Sulfurados           | 36              | Sulfurados           |
| Blanca   |                 |                      |                 |                      |
| Integral | 59              | Isoleucina           | 47              | Sulfurados           |
| 87°C     | 75              | Isoleucina           | 65              | Sulfurados           |
| Colorada |                 |                      |                 |                      |
| Integral | 44              | Sulfurados           | 33              | Sulfurados           |
| 87°C     | 56              | Triptofânio          | 55              | Triptofânio          |
| Sajama   |                 |                      |                 |                      |
| Integral | 54              | Valina               | 50              | Sulfurados           |
| 87°C     | 46              | Isoleucina           | 31              | Sulfurados           |

§ Índice Protéico - Relação percentual do aminoácido limitante da amostra e do mesmo aminoácido da proteína de referência.

#### 4. Ensaio Biológicos

No quadro 14, apresenta-se os valores de peso inicial, ganho de peso, e PER médios, para 15 grupos de ratos, alimentados com rações contendo 10% de proteína proveniente de 4 variedades de quínoa (Chenopodium quinoa, Willd.) tratadas a diferentes temperaturas tendo como padrão de comparação a caseína. Duas variedades (Blanca e Colorada) foram usadas também na forma integral.

Quadro 14. Peso inicial, ganho de peso, proteína consumida e PER para ratos alimentados com 4 variedades de quínoa lavadas com água a diferentes temperaturas, e 2 em sua forma integral.

| Amostras             | Temp. de lavagem | Peso inicial | Peso ganho | Proteína consumida | PER $\pm$ d.p.  | PER corrigido (caseína 2,5) |
|----------------------|------------------|--------------|------------|--------------------|-----------------|-----------------------------|
| Amarilla             | 50               | 35,6         | 37,4       | 18,22              | 2,05 $\pm$ 0,37 | 1,59                        |
|                      | 70               | 34,5         | 25,4       | 15,43              | 1,64 $\pm$ 0,35 | 1,27                        |
|                      | 87               | 34,7         | 53,1       | 22,48              | 2,36 $\pm$ 0,33 | 1,83                        |
| Blanca<br>Integral   |                  | 29,6         | 24,7       | 17,29              | 1,42 $\pm$ 0,39 | 1,10                        |
|                      | 50               | 43,3         | 64,7       | 29,82              | 2,16 $\pm$ 0,17 | 1,68                        |
|                      | 70               | 43,1         | 67,3       | 27,14              | 2,47 $\pm$ 0,28 | 1,92                        |
|                      | 87               | 29,5         | 70,1       | 23,44              | 2,99 $\pm$ 0,22 | 2,32                        |
| Colorada<br>Integral |                  | 28,5         | 36,1       | 23,63              | 1,52 $\pm$ 0,19 | 1,18                        |
|                      | 50               | 29,8         | 36,6       | 18,62              | 1,75 $\pm$ 0,30 | 1,36                        |
|                      | 70               | 29,5         | 10,5       | 13,89              | 0,75 $\pm$ 0,32 | 0,58                        |
|                      | 87               | 29,8         | 36,0       | 17,96              | 2,00 $\pm$ 0,32 | 1,55                        |
| Sajama               | 50               | 35,3         | 49,9       | 20,83              | 2,39 $\pm$ 0,45 | 1,86                        |
|                      | 70               | 29,9         | 41,6       | 20,40              | 2,04 $\pm$ 0,30 | 1,58                        |
|                      | 87               | 34,6         | 58,4       | 21,50              | 2,72 $\pm$ 0,33 | 2,11                        |
| Padrão de Caseína    |                  | 33,2         | 69,8       | 21,73              | 3,21 $\pm$ 0,38 | 2,50                        |

O PER máximo obtido correspondeu à variedade Blanca com 2,99, seguida da Sajama com 2,72, ambas lavadas a 87°C contra 3,21 da caseína. Os valores de PER encontrados para a quínea são maiores que os reportados por Mahoney (29), com 2,71 para a quínea cozida e 2,67 para a caseína. Ainda que os valores obtidos para a quínea no presente trabalho sejam maiores, o valor obtido para a caseína tomada como referência foi superior, observando-se portanto uma diferença que não permitiu uma conclusão semelhante a do citado trabalho.

Pelos dados anteriores do quadro 14 nota-se que o PER aumenta em relação direta à temperatura usada, atingindo valores máximos a 87°C o que, possivelmente, se deve a uma maior disponibilidade da proteína e ausência de saponinas na amostra a essa temperatura.

Em três variedades, Amarilla, Colorada e Sajama, observou-se uma diminuição no PER nas amostras lavadas a 70°C em relação às lavadas a 50°C. Este comportamento pode ser devido a uma maior solubilidade a 70°C de alguma fração protéica que poderia ter sido extraída durante a lavagem.

As diferenças nas velocidades de crescimento parecem não estar relacionadas com o conteúdo de saponinas das amostras uma vez que o tratamento a 70°C as elimina completamente.

O trabalho realizado por Gestetner (18) com saponinas de soja, usando galinhas, ratos e camundongos, demonstrou que a atividade altamente hemolítica in vitro, não pode ser observada in vivo, já que as saponinas são detectadas intactas no intestino delgado, e degradadas pela flora cecal em sapogeninas, não sendo absorvidas na corrente sanguínea. No caso de serem injetados no sangue, sua atividade hemolítica parece ser bloqueada pela sua interação com as proteínas e os lipídeos do plasma.

Na figura 3 apresentam-se as curvas de velocidade de crescimento dos ratos que receberam diferentes amostras de quínia comparadas com a curva da caseína. Cada grupo de curvas corresponde a uma variedade, com amostras integrais e tratadas a diferentes temperaturas.

Nas curvas da figura 3 não foi considerado o peso inicial dos ratos que variou entre os 28,5 e 43,3 g., tendo-se para todas uma origem comum, representando-se só o ganho de peso em relação ao tempo (dias).

Pela observação da figura 3 as seguintes observações poderão ser feitas:

a. As Amostras com os mais altos valores de PER como a variedade Blanca, lavadas a 50, 70 e 87°C e a variedade Amarilla lavada a 87°C encontram-se quase coincidentes com as curvas da caseína;

b. ao redor do decimo oitavo dia, nas amostras Blanca lavadas a 70 e 87°C, e entre o quarto e o oitavo, na amostra Amarilla lavada a 87°C, obtiveram-se valores maiores que os da caseína;

c. à medida que o PER diminui tem-se um afastamento progressivo da curva da caseína, sendo máximo nas amostras de farinha integral.

Estes fatos demonstram que a tendência das curvas de velocidade de crescimento e os valores de PER acham-se bastante relacionados, e que esta proteína além de ter um alto valor de PER, nas amostras tratadas a 70 e 87°C permitiram também um ganho de peso semelhante ao da caseína.

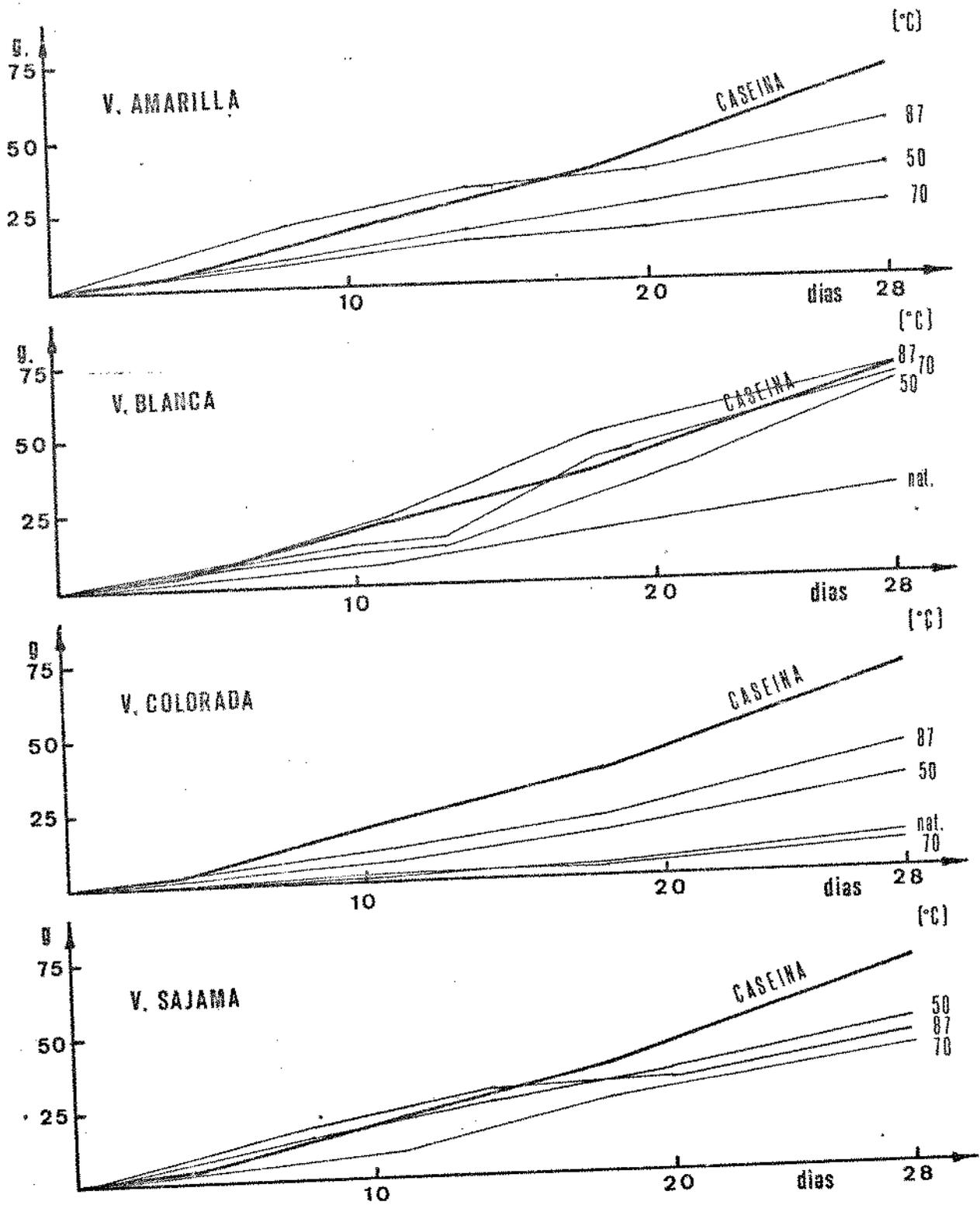


Figura 3. Curvas de velocidade de crescimento para grupos de ratos com ração de quinoa natural e tratada a diferentes temperaturas.

## 5. Curvas de Solubilidade em Função do pH

Nas figuras 4, 5, 6 e 7 encontram-se curvas de solubilidade de quatro variedades de quínoa, em solução aquosa ajustando na suspensão diversos pH's com NaOH e HCl e medindo-se, após agitação de uma hora e centrifugação, a porcentagem de solubilidade no sobrenadante em relação ao conteúdo total de proteína na farinha original. A determinação do nitrogênio dissolvido foi feita pelo método micro-kjeldahl.

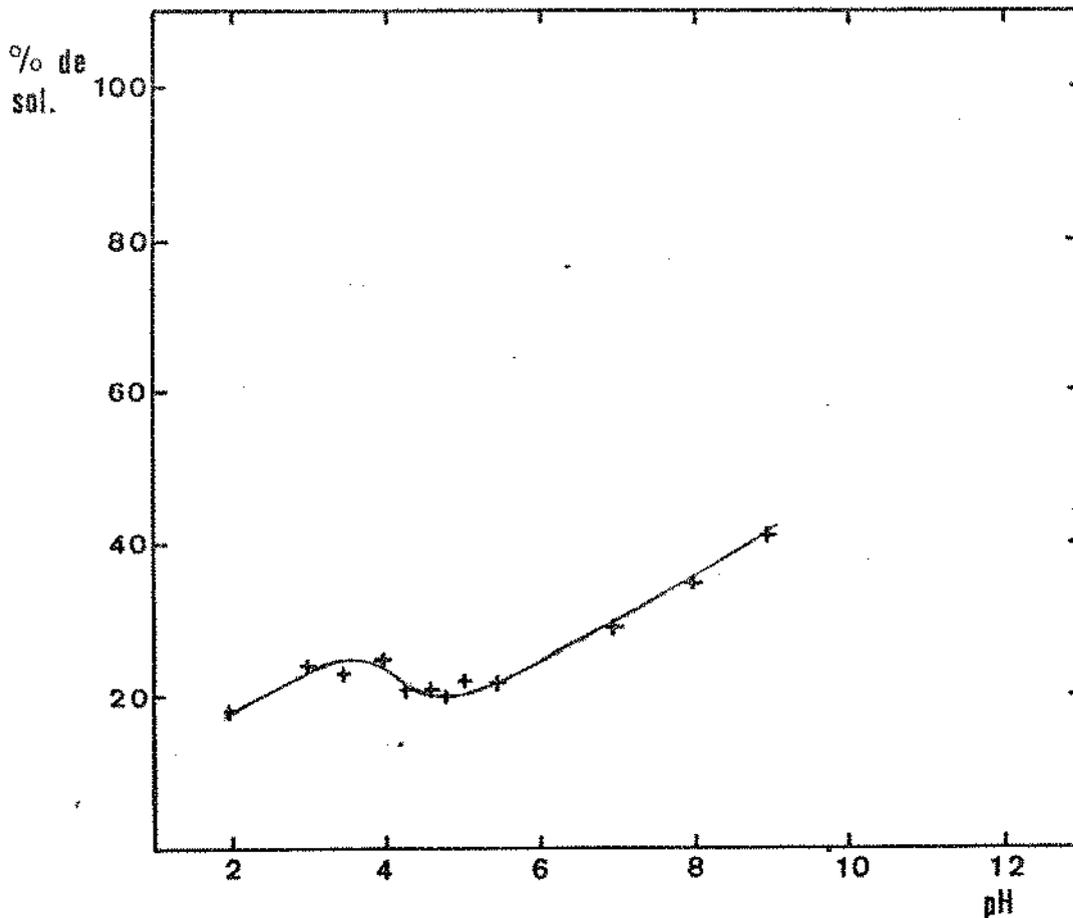


Figura 4. Curva de solubilidade em diferentes pH's para a variedade Amarilla. Relação sólido-solvente, 1:20, p/v.

Na curva da figura 4 observa-se dois pontos de mínima solubilidade, nos pH's 2 e 4,8. Os valores de maior solubilidade acham-se situados nos pH's 3,5 com 25% e 9 com 42%, da proteína total na farinha.

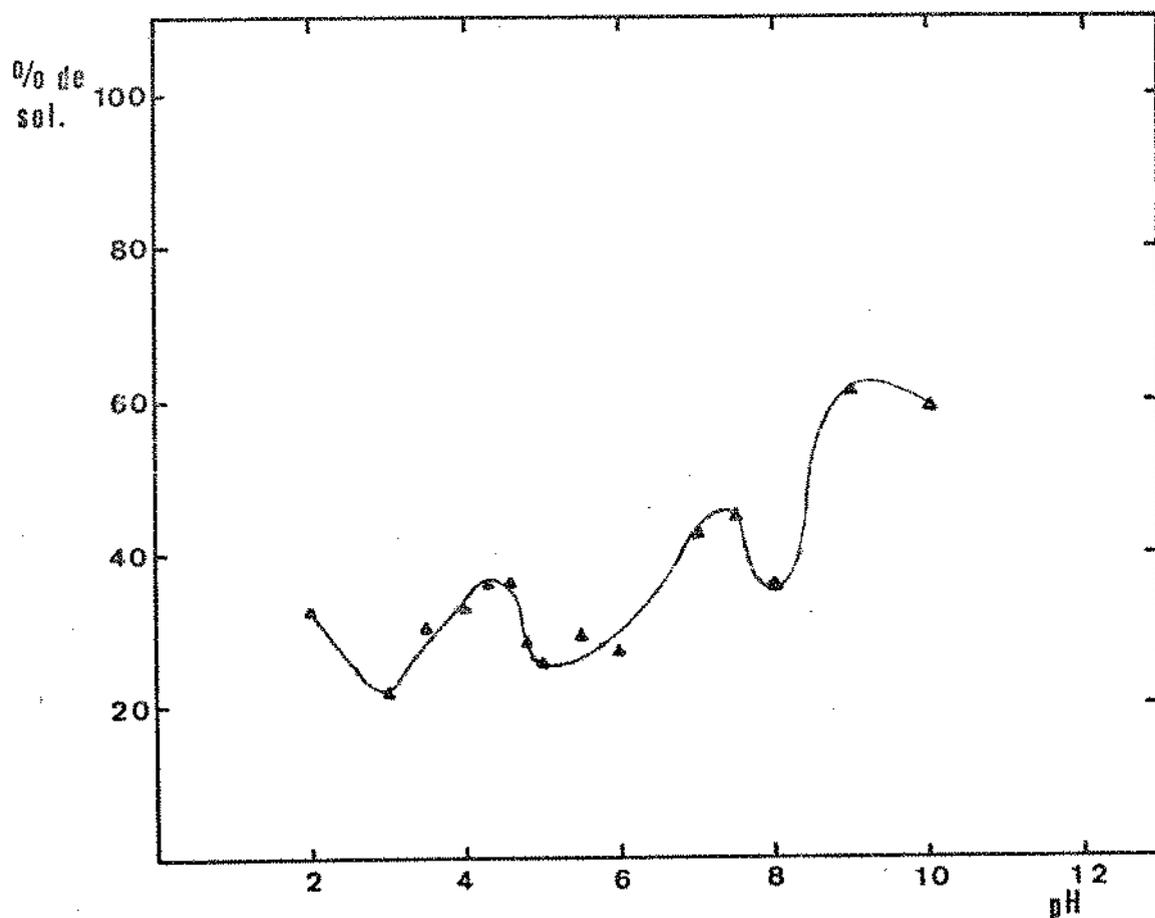


Figura 5. Curva de solubilidade em diferentes pH's para a variedade Blanca. Relação sólido-solvente, 1:20, p/v.

A curva obtida com a variedade Blanca tem uma tendência bastante diferente das outras, com um máximo de solubilidade em pH 9. (62%) e mínima em pH 3 (23%). É interessante notar que a curva apresenta 3 pontos em que a solubilidade diminui (pH 3, pH 5 e pH 8) sugerindo a

existência de grupos de proteínas com pontos isoelétricos bem diferentes.

A curva de solubilidade para a variedade Colorada assume um comportamento bastante semelhante ao da variedade Amarilla, com faixa de solubilidade a pH's 2 e 5 mostrando maiores valores de solubilidade a pH 3,8 (27%) e a pH 10 (35%).

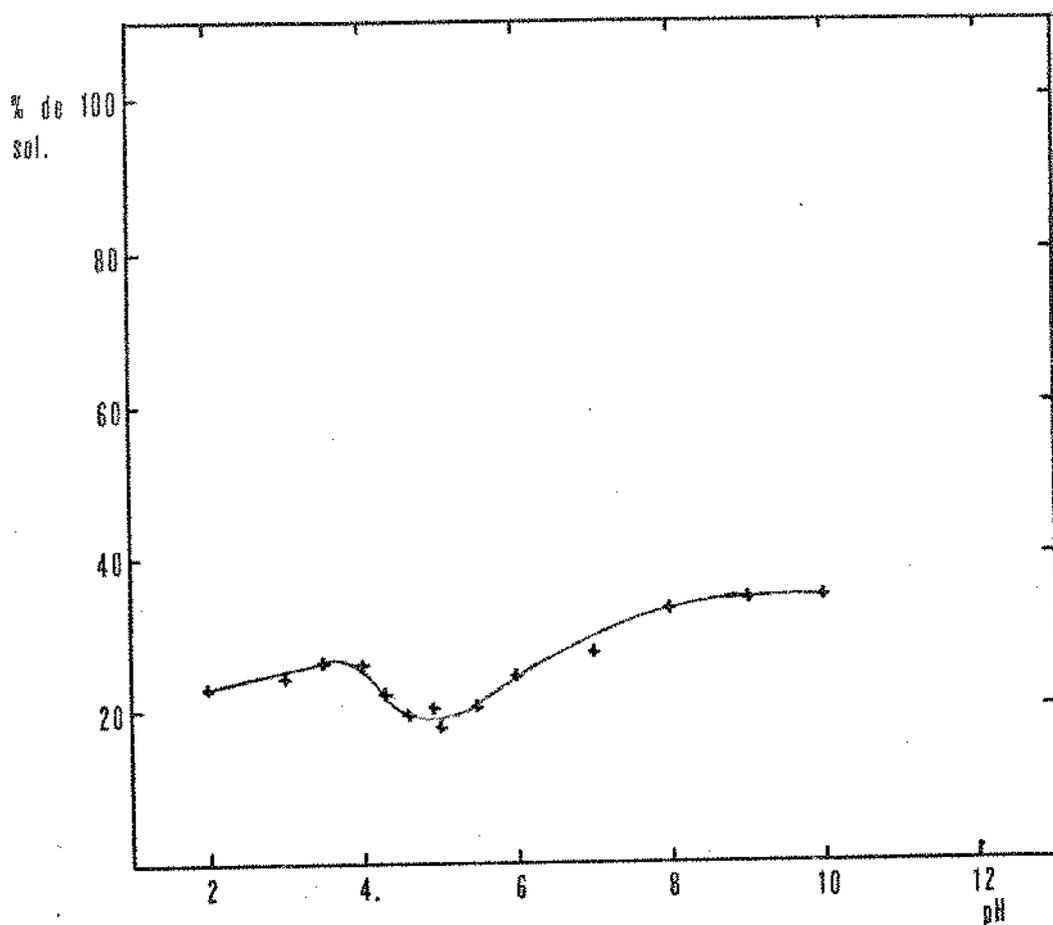


Figura 6. Curva de solubilidade em diferentes pH's para a variedade Colorada. Relação sólido-solvente, 1:20, p/v.

Na variedade Sajama a curva evidenciou dois pH's com solubilidade de mais altas (pH's 3,5 e 6, respectivamente), enquanto que o míni

mo de solubilidade ficou evidenciada para os pH's 2, 5,5 e 10.

Em geral nota-se semelhança entre as duas curvas de solubilidade das amostras Amarilla e Colorada, e uma grande diferença destas com as variedades Blanca e Sajama, bem como destas duas últimas entre si.

A porcentagem máxima de solubilidade dentre as quatro variedades correspondeu a variedade Blanca com 62% a pH 9.

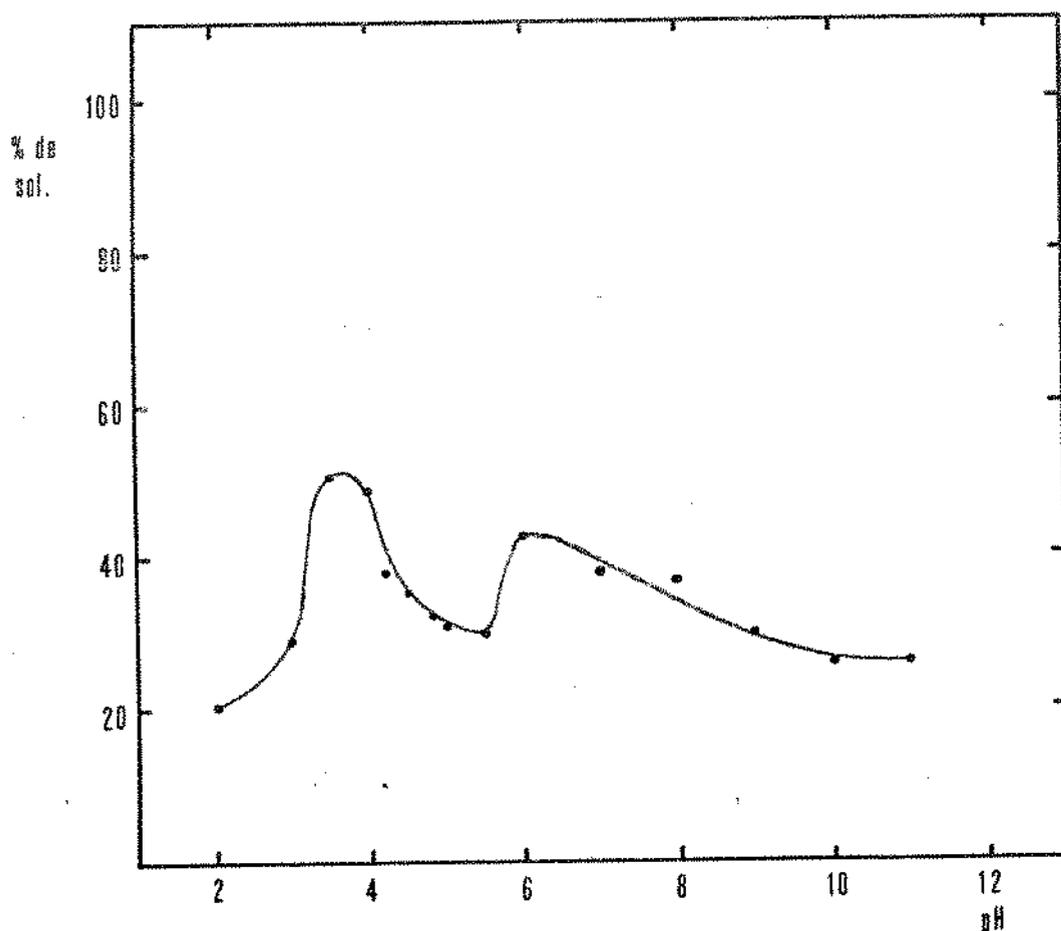


Figura 7. Curva de solubilidade em diferentes pH's para a variedade Sajama. Relação sólido-solvente, 1:20, p/v.

## 6. Extração Fracionada das Proteínas

Na figura 8 apresenta-se o diagrama de Gant (barras) para a frações protéicas de quatro variedades de quínoa, obtidas através da extração com diversos solventes, pelo procedimento descrito em métodos.

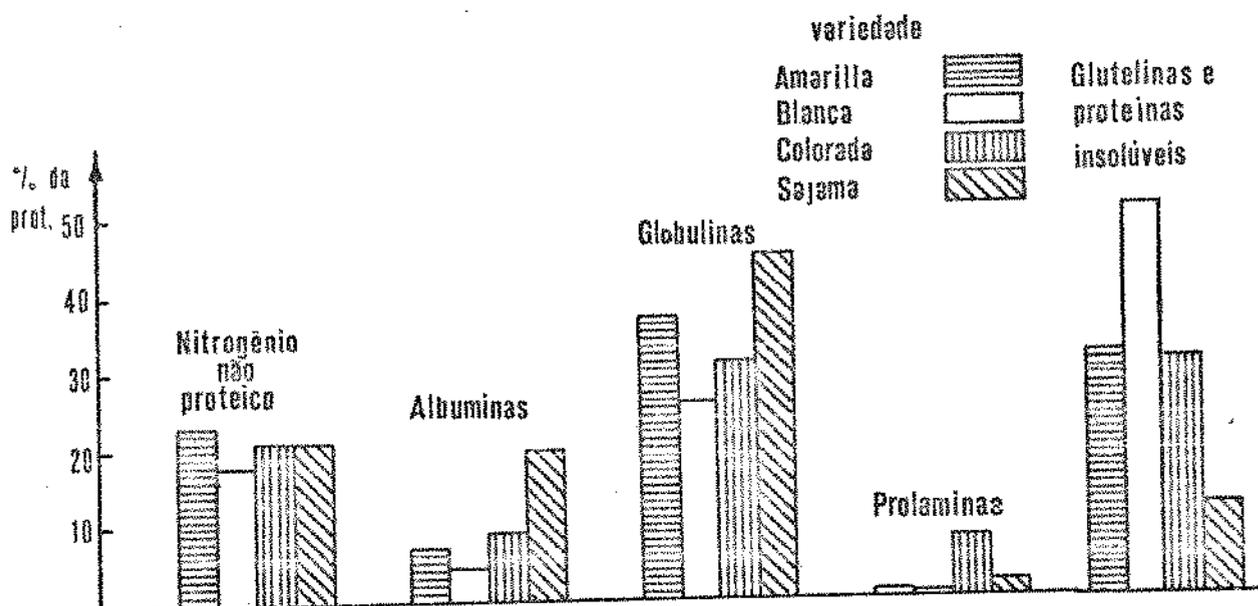


Figura 8. Diagrama das frações protéicas extraídas de quatro variedades de quínoa (%) em relação ao conteúdo total de proteína na amostra.

Pela análise da figura 8 deduz-se que a fração mais importante dentre as proteínas da quínoa é representada pelas globulinas com 37% para a variedade Amarilla, 26% para a Blanca, 32% para a Colorada e 45% para a Sajama.

Para as Albuminas as porcentagens encontradas foram, 7 para a variedade Amarilla, 4,5 para a Blanca, 9 para a Colorada e 20 para a Sajama.

A menor fração em todas as amostras foram as prolaminas com 1% para a variedade Amarilla, 0,5% para a Blanca, 8% para a Colorada e 2% para a Sajama.

No caso das Glutelinas, o resto insolúvel da extração alcoólica ao ser tratado com solução 0,5 N de NaOH, formou um gel de forte consistência que impediu a agitação e extração, observando-se o mesmo comportamento ao variar a relação sólido-solvente de 1:20 a 1:50 p/v.

A diferença em % entre o total das frações extraídas e o conteúdo total de proteína bruta da amostra, foi considerado como glutelinas e proteínas insolúveis perfazendo 32% na variedade Amarilla, 51 na Blanca, 31 na Colorada e 12% na variedade Sajama.

O nitrogênio não protéico registrou porcentagens altas, nas quatro variedades, com 23% para a variedade Amarilla, 18% para a Blanca e 21% nas variedades Colorada e Sajama.

Pelos dados de PER, da análise aproximada e de aminoácidos, vê-se que este produto tem propriedades altamente adequadas para a alimentação humana, contendo proteínas de alto valor biológico e com um ótimo balanceamento em aminoácidos, além de outros componentes tais como vitaminas, minerais, óleos e carboidratos, reportados na literatura em quantidades tais que o torna um alimento quase que completo.

As suas condições de cultivo, sem muitas exigências, sua resistência às variações extremas de temperatura, resistência às condições de baixa umidade e sua fácil adaptação a altitudes próximas aos 5.000 metros, fazem dela uma semente útil em regiões que por suas condições climáticas e geográficas não dispõem de outros alimentos básicos com as mesmas características.

Há porém algumas áreas de conhecimento da quínuia a serem

melhor investigadas a saber:

a. isolamento, purificação e identificação dos compostos anti nutricionais, responsáveis pela diminuição da velocidade de cresci mento e morte em animais de laboratório, determinando-se seus efeit os patológicos e fixando-se os limites toleráveis;

b. desenvolvimento de sistemas de extração destes compostos an tinutricionais, permitindo uma massiva utilização em aplicações in dustriais, diminuindo os custos finais dos produtos;

c. solução dos problemas apresentados nas pesquisas de panifica ção de misturas de farinhas de quínea e trigo, pela diminuição do volume, a qualidade do pão e as mudanças na cor, e determinação das porcentagens ideais do ponto de vista tecnológico e dos benefícios nutricionais comparado com o pão de trigo.

## CONCLUSÕES

1. O uso de água quente na extração de saponinas, melhora grandemente a eficiência do processo, obtendo-se uma extração total das saponinas a 70°C.
2. Com o aumento da temperatura registrou-se um aumento da proteína bruta (N x 6,25) e dos aminoácidos, possivelmente explicado pela extração de compostos hidrosolúveis não protéicos.
3. Os valores de PER aumentam com o aumento da temperatura de lavagem, excetuando-se o abaixamento verificado a 70°C para as variedades Amarilla, Colorada e Sajama.
4. Os efeitos observados nos ensaios biológicos, como a diminuição da velocidade de crescimento, menores valores de PER e a morte de alguns animais pelo uso na ração de farinha integral, demonstra a existência de outros compostos antinutricionais, já que as saponinas parecem não ter influência nutricional quando ingeridas oralmente.
5. Para a obtenção de isolados protéicos, as curvas de solubilidade demonstram a existência de duas ou mais frações protéicas, com pontos isoelétricos bem diferentes.
6. A escolha de uma temperatura ótima para a extração das saponinas ou dos outros compostos antinutricionais, e uma maior disponibilidade da proteína definiria os 87°C como a mais indicada, sujeita ainda a estudos posteriores de custos e de consideração sobre as perdas nos materiais solúveis.

7. A comparação da composição de aminoácidos da quíuia com o paudrão de FAO (1965) mostra a deficiência em aminoácidos sulfurados e triptofânio, enquanto que os demais acham-se em porcentagens acima dos da referência. Com a caseína os limitantes mudam para a isoleucina, o triptofanuio e a valina.

8. A fração protéica mais importante nas quatro variedades estudadas é constituída pelas globulinas.

## REFERÊNCIAS

1. A.O.A.C. 1970. Official methods of analysis of the Association of Analytical Chemists. 11th. ed., Washington, D.C.
2. Alsmeyer, H.R., A.E. Cunningham and M.L. Happich. 1974. Equations predict PER from amino acid analysis. Food Techn. 28:34.
3. Applebaum, W.S., S. Marco and Y. Birk. 1969. Saponins as possible factors of resistance of legume seed to the attack of insects. J. Agr. Food Chem. 17: 618.
4. Bacigalupo, A. 1971. Posibilidades de utilización de la quínoa, Canáhua y otras semillas de uso común. En M. Behar y R. Bressani. Recursos proteícos en America Latina. INCAP, Guatemala.
5. Beckman. (s.d.). Model 120 C amino acid analyzer instruction manual. Spinco Division Beckman Instruments, Inc. San Francisco Industrial Park, Palo Alto, California.
6. Birk, Y. 1969. Saponins. In E.I. Lieber. Toxic constituents of plant foodstuffs. Academic Press Inc. publishers. N.Y.
7. Bressani, R. 1971. Evaluación biológica de las proteínas. En M. Behar y R. Bressani. Recursos proteícos en America Latina. INCAP, Guatemala.
8. Cardenas, M. 1944. Descripción preliminar de las variedades de Chenopodium quínoa de Bolivia. Revista de Agricultura. 2: 13.
9. Cardozo, A. 1959. Estudio comparativo del valor nutritivo de torta de palma africana, quínoa y leche descremada en polvo. IICA, Turrialba, Costa Rica.
10. Cardozo, A. y R. Davalos. 1967. Las vitaminas A y D, y los efectos depresores de la quínoa. Segundas Jornadas Agronomicas; Informe No. 4, La Paz, Bolivia.
11. Cardozo, A. y I.A. de Vizcarra. 1967. Bibliografía sobre la quínoa. Soc. Ing. Agr. de Bolivia. Boletín bibliográfico No.4, La Paz, Bolivia.
12. De Bruin, A. 1964. Investigation of the food value of quínoa and canihua seed. J. Food. Sci. 29: 872.
13. Derse, H.P. 1965. Evaluation of protein quality (Biological Method). J. of the AOAC. 48: 847.
14. Estación Experimental Ganadera de Patacamaya. 1961. Boletín experimental No. 23. La Paz, Bolivia.

15. Flodin, N.W. 1953. Amino acid and proteins, their place in human nutrition problems. J. Agr. Food Chem. 1: 223.
16. Gandarillas, H. 1968. Estudios de herencia de la quíñua. Ministerio de Agricultura, Div. de investigaciones. Boletín No. 35, La Paz, Bolívia.
17. Gandarillas, H. 1974. Genética y origen de la quíñua. Inst. Nal. del trigo, Boletín inf. No. 9, La Paz, Bolívia.
18. Gestetner, B., Y. Birk and Y. Tencer. 1968. Soybean Saponins, fate of ingested soybean saponins and the physiological aspect of their hemolytic activity. J. Agr. Food Chem. 16: 1031.
19. Gorbitz, R.A. y Luna de la Fuente, R. 1957. Estudios sobre la quíñua en el Perú. Estación experimental agrícola de "La Molina", Circular No. 72, Lima, Perú.
20. Hegarty, P.V.J. 1975. Some biological considerations in the nutritional evaluation of foods. J. Food Tech. 29: 52.
21. Heidelbaugh, D.N., C.S. Huber, J.F. Bernarczyk, M.C. Smith, P.C. Rambaut and H.O. Wheeler. 1975. Comparison of three methods for calculating protein content of foods. J. Agr. Food Chem. 23: 611.
22. IICA. 1954. Proyecto quíñua-cañihua. Informe No. 1. Puno, Perú.
23. Ingles de Sousa, J.S. 1954. Quíñua, volta ao cartaz. Cha. e Qui. 89: 591.
24. Junge, I. 1973. Lupine and quíñua. Research and Development in Chile. University of Concepción, Chile.
25. Luna de la Fuente, R. 1957. Ensayo de panificación con mezclas de trigo y quíñua. Estación experimental agrícola de "La Molina". Ministério de Agricultura, Informe mensual No. 358, Lima, Perú.
26. Luna de la Fuente, R. y I. Marchetti. 1957. Ensayo de elaboración de fideos con mezclas de harina de trigo y quíñua. Estación experimental agrícola de "La Molina". Ministério de Agricultura, Inf. mensual No. 364. Lima, Perú.
27. Luna de la Fuente, R. e I. Querzola. 1958. Ensayo de elaboración de galletas con mezclas de harinas de trigo y quíñua. Estación experimental agrícola de "La Molina". Ministério de Agricultura. Inf. mensual No. 374, Lima, Perú.
28. Madrid, C.J. 1975. Rapid and simple method for the determination of tryptophan in cereal grains. Anal. Biochem. 67: 206.
29. Mahoney, W.A., J.G. Lopes and D.G. Hendricks. 1975. An evaluation of the protein quality of quíñua. J. Agr. Food Chem. 23: 190.

30. Mintzer, M.J. 1937. As quínoas, duas plantas de fructo alimentício da região dos andes. A Fazenda. 5: 149.
31. Molina, A.V. Desarrollo de un método de lavado por agitación y turbulencia del grano de quínoa. Tesis de Ingeniero de Industrias alimentarias. Universidad Nacional Agraria de "La Molina". Lima, Perú.
32. Perez, A.E. 1956. Plantas útiles de Colombia. Suc. de Rivadeneira S.A. Madrid.
33. Perú 1971, Estadística Agraria. Oficina de estadística. Lima, Perú.
34. Quiros-Perez, F. and C.A. Elvehjem. 1957. Nutritive value of quínoa proteins. J. Agr. Food Chem. 5: 538.
35. Ramirez, R.A. (s.d.). Cultivo regional de quínoa en el altiplano. Folleto informativo. La Paz, Bolívia.
36. Rivero, C.M. 1941. A quínoa. Cha e Qui. 6: 706.
37. Rogers, Q.R. and A.E. Harper. 1965. Amino acid diets and maximal growth in the rat. J. Nutr. 87: 267.
38. Tapia, E.M. (s.d.). La quínoa, un cultivo en el desarrollo agrícola de los andes altos. Folleto informativo.
39. Tapia, G. (s.d.). Quínoa. Comunicação pessoal.
40. Van Atta, G.R., J. Guggolz and C.R. Thompson. 1961. Determination of saponins in alfalfa. J. Agr. Food Chem. 9: 77.
41. Van Atta, G.R. and J. Guggolz. 1958. Detection of saponins and sapogenins on paper chromatograms by Liebermann-Burchard reagent. J. Agr. Food Chem. 6: 849.
42. Van de Kamer, J.H. and L. Van Ginkel. 1952. Rapid determination of crude fiber in cereals. Cereal Chem. 29: 239.
43. Van Etten, C.H., R.W. Miller and I.A. Wolff. 1963. Amino acid composition of seed from 200 angiospermous plant species. J. Agr. Food Chem. 11: 399.
44. Villela, G.G., M. Bacila e H. Tastaldi. 1973. Técnicas e experimentos de bioquímica. Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro.
45. White, P.L., E. Alvistur, C. Dias, E. Viñas, H.S. White and C. Collazonos. 1955. Nutrient content and protein quality of quínoa and cañihua, edible seed products of the andes mountains. J. Agr. Food Chem. 3: 531.
46. Wolf, M.J., M.M. Mac Masters and C.E. Rist. 1950. Some characteristics of the starches of three south american seed uses for food. Cereal Chem. 27: 219.