

Determinación preliminar de Caudatósido a partir de Pterosina A en *Hypolepis parallelogramma* (Kuntze) C. Presl, un helecho consumido en Napo, Ecuador

Preliminary determination of Caudatoside from Pterosin A in Hypolepis parallelogramma (Kuntze) C. Presl, a fern consumed in Napo, Ecuador

Kevin Stewart Tulcanaza Ruiz¹, Noroska Mogollón², Melany Ochoa³, Silvia Alejandra Llerena Gordillo⁴, María Cristina Peñuela⁵

1 Universidad Regional Amazónica Ikiam. <https://orcid.org/0009-0008-9953-645X>

2 Universidad Regional Amazónica Ikiam. <https://orcid.org/0000-0002-0756-6184>

3 Universidad Regional Amazónica Ikiam. <https://orcid.org/0009-0002-8575-5738>

4 Universidad Regional Amazónica Ikiam. <https://orcid.org/0000-0002-0491-530X>

5 Universidad Regional Amazónica Ikiam. <https://orcid.org/0000-0002-9611-1359>

Autor de correspondencia: kevintulcanaza1975@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.63804/CIBEN.25.sioh.e4>

Resumen

El helecho *Hypolepis parallelogramma* (Garabato-yuyo) característico de la Amazonía ecuatoriana, es considerado un alimento complementario de los platos tradicionales consumidos por comunidades en Napo. Helechos del mismo orden han presentado compuestos tóxicos como Caudatósido en concentraciones desde 2 hasta 1302 ug/g en peso seco, las cuales pueden producir carcinogénesis. El objetivo de esta investigación fue determinar la posible presencia y concentración de Caudatósido, a través de la detección de Pterosina A, en tres estadios de crecimiento del helecho bajo preparaciones tradicionales y su estado natural (Maito, crudo y cocido). Se recolectaron frondes en tres comunidades de Napo (Lushian, El Calvario y Puma Yaku) obteniendo 310 g por estadio. Para la determinación de terpenoides en general se aplicó el ensayo de Salkowski y para la detección de Pterosina A cromatografía líquida de ultra alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas en tándem. Los resultados confirmaron la presencia de terpenoides, pero no de Pterosina A. Esto descartó la presencia de Caudatósido en todas las muestras y preparaciones. Sin embargo, se logró identificar el compuesto 12',8-Diapocaroteno-12',8-dial con una masa molecular de 230,1306 Da. En conclusión, el helecho carece de pterosina A y contiene un producto de la oxidación de carotenoides que no presenta riesgo al ser consumido, lo que se podría garantizar un consumo seguro del helecho..

Palabras clave: Amazonía ecuatoriana; helecho comestible; metabolómica; toxicidad; norsesquiterpenos.

Abstract

The fern *Hypolepis parallelogramma* (known locally as Garabato-yuyo), characteristic of the Ecuadorian Amazon, is considered a complementary food in traditional dishes consumed by communities in Napo. Ferns of the same order have been reported to contain toxic compounds such as Caudatoside, in concentrations ranging from 2 to 1302 $\mu\text{g/g}$ dry weight, which may induce carcinogenesis. The aim of this study was to determine the possible presence and concentration of Caudatoside through the detection of Pterosin A in three growth stages of the fern, under traditional preparations and in its natural state (Maito, raw, and cooked). Fronds were collected from three communities in Napo (Lushian, El Calvario, and Puma Yaku), obtaining 310 g per stage. The Salkowski test was applied for general terpenoid detection, and ultra-high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (UHPLC–MS/MS) was used for Pterosin A detection. The results confirmed the presence of terpenoids but not of Pterosin A, ruling out the presence of Caudatoside in all samples and preparations. However, the compound 12',8-Diapocarotene-12',8-dial was identified, with a molecular mass of 230.1306 Da. In conclusion, the fern lacks Pterosin A and contains a carotenoid oxidation product that poses no risk upon consumption, indicating that its consumption can be considered safe..

Keywords: Biodiversity; Human–wildlife conflict; Cortisol; Large carnivores.

Introducción

Los helechos conforman un grupo diverso de plantas, con unas 14.425 especies en el mundo, de las cuales 1.422 se encuentran en Ecuador, principalmente en bosques nublados y amazónicos (Hassler, 2021; Asanza et al., 2012). Además, de su papel ecológico, muchas especies tienen usos ornamentales, medicinales y alimenticios, por su aporte nutricional (Chettri, 2018). Entre ellas se encuentra *Hypolepis parallelogramma*, conocido como Garabato-yuyo. Este es consumido en Napo en preparaciones como maito y cocido (Guaraca, 2020).

Algunas especies de helechos contienen compuestos tóxicos como los norsesquiterpenos de iludano (NSI). Entre estos se encuentran compuestos como Caudatósido (CAU) y el Ptaquilosido (PTA) que se asocian con cáncer gástrico, esofágico y hematuria enzoótica bovina, por lo que la OMS/IARC los clasifica como “posiblemente cancerígenos” (Rai et al., 2017; Rai et al., 2021). Estas moléculas se han identificado en helechos cercanos al género *Hypolepis*, como *Pteridium* (Vetter, 2022; do Paço Caçador, 2014).

En *H. parallelogramma* se ha descartado la presencia de PTA, aunque se reportó tentativamente Pterosina A, producto de la degradación del Caudatósido (Guaraca, 2020). Estudios señalan que la concentración de estos compuestos varía con la edad de los brotes y el método de preparación, siendo los más jóvenes los de mayor riesgo (Borges, 2014; Rodríguez-Salazar & Chacón-Villalobos, 2022). Dado que el Garabato-yuyo se consume de forma habitual en Napo (Moya, 2010), conocer su perfil fitoquímico es esencial para la seguridad alimentaria. Este estudio buscó determinar cómo influyen el estado de cosecha y la preparación en la presencia de Caudatósido y Pterosina A. Este estudio aporta evidencia clave para garantizar la seguridad alimentaria y, al mismo tiempo, valorar un recurso biocultural de gran importancia para la Amazonía ecuatoriana.

Metodología

El diseño experimental constó de un sistema bifactorial con nueve tratamientos, combinando tres formas de preparación (crudo, cocido y Maito) y tres estadios de desarrollo del helecho (preconsumo, consumo y postconsumo), en tres comunidades de Napo. Las muestras recolectadas se conservaron a -4 °C en fundas Ziploc con papel absorbente y se transportaron a los tratamientos determinados. Inicialmente, se evaluó la presencia de terpenos y terpenoides mediante el ensayo de Salkowski, observando cambios de color: rojo para positivo y verde o amarillo para negativo. Posteriormente, se realizaron análisis cromatográficos UPLC-MS/MS para identificar y cuantificar pterosina A, empleando dos métodos de extracción: 1) el estandarizado por Kisielius et al. (2020) y 2) la metodología usada por Guaraca (2020) para corroboración. Los resultados se compararon con el estándar analítico de Pterosina A, asegurando la fiabilidad de la identificación y cualificación de los compuestos presentes en los helechos.

Resultados y discusión

El ensayo de Salkowski dio resultados positivos en *Hypolepis parallelogramma*, manifestando una coloración marrón rojiza en la interfase de todas las muestras. Este cambio indicó la presencia de terpenoides coincidiendo con estudios previos que señalan la presencia de subtipos de estos metabolitos en helechos (Borges, 2014). Sin embargo, los resultados positivos de esta prueba no indican que exista una molécula del subtipo de los sesquiterpenos caracterizados como tóxicos, ya que la familia de los terpenos es muy grande, abarcando varios subtipos (Das et al., 2014). Al usar un control positivo (linalool) y un control negativo (agua tipo 1), además de un blanco se confirmó la fiabilidad de la reacción, validando la presencia de terpenoides en el Garabato yuyo.

En los análisis cromatográficos mediante UPLC-MS/MS, los espectros de las muestras no

mostraron presencia de Pterosina A en el tiempo de retención (RT) del estándar analítico ni tuvieron coincidencia con el espectro de masas. La comparación directa con el estándar permitió descartar la presencia de la molécula en todos los estadios de desarrollo y las formas de preparación estimadas. Sin embargo, se observaron otros componentes.

Dado que la Pterosina A es el degradado estable del Caudatósido, la ausencia de esta molécula implica la inexistencia del metabolito tóxico en *H. parallelogramma*. Estos resultados son relevantes al constatarlos con estudios de especies cercanas, como *Pteridium aquilinum*, donde sí se ha reportado la presencia de Caudatósido y varios compuestos tóxicos del mismo tipo (Vetter, 2022; Rai et al., 2017; Kisielus et al., 2020). A diferencia de otras especies, el Garabato yuyo se presenta como un recurso alimenticio, hasta ahora sin evidencias contundentes de compuestos asociados a toxicidad en los seres humanos y mamíferos herbívoros.

Del análisis de las muestras cromatográficas y comparar los espectros con bibliotecas públicas se realizó la identificación de una molécula lineal conocida como 12',8-Diapocarotene-12',8-dial con un peso molecular de 230,30 Da, lo cual difiere de la estructura esquelética de Pterosina A. Además, no es un sesquiterpeno sino un apocarotenoide lineal o parcialmente conjugado producido por escisión oxidativa de carotenoides, lo que se traduce en la posible presencia de actividad antioxidante debido a la presencia de carotenoides (Melendez-Martinez et al., 2024; National Center for Biotechnology Information, 2025).

Por ende, estos resultados sugieren que el consumo tradicional de Garabato yuyo en la Amazonía ecuatoriana no representa un riesgo tóxico por exposición a Caudatósido, añadiendo también el hecho de que en una investigación anterior Guaraca (2020) ya había descartado el Ptaquilósido al compararlo con su estándar analítico. Esta investigación aporta evidencia científica que valida un conocimiento biocultural de las comunidades de Napo y fortalece el aprovechamiento de este recurso. Los hallazgos abren la posibilidad de estudiar otros metabolitos no tóxicos presentes en la especie y su potencial como fuente de compuestos bioactivos beneficiosos para las personas, así como también su actividad antioxidante.

Conclusiones

El análisis fitoquímico y cromatográfico confirmó la presencia de terpenoides, pero descartó la de Pterosina A en *Hypolepis parallelogramma*, esto indica la ausencia de Caudatósido en todos los estadios y preparaciones evaluadas. Los resultados obtenidos sugieren que el consumo tradicional del helecho en Napo no representa un riesgo para la salud asociado con este metabolito tóxico, aportando evidencia científica importante para su consumo y valoración biocultural. Se recomienda ampliar la investigación hacia otros compuestos tóxicos y realizar estudios toxicológicos in vitro e in vivo que completen la caracterización de su seguridad

alimentaria, además de investigaciones que potencien el conocimiento sobre los beneficios de su consumo.

Referencias bibliográficas

Asanza M, Reyes D, Carrillo L, Cruz G (2012). Etnobotánica de helechos del nororiente ecuatoriano. *Ciencia y tecnología*. 1(3): 186-209. Asanza M, Reyes D, Carrillo L, Cruz G (2012). Etnobotánica de helechos del nororiente ecuatoriano. *Ciencia y tecnología*. 1(3): 186-209.

Borges J, Domínguez L, Camacaro O, (2014). Heterogeneidad en el contenido de iludanos en *Pteridium aquilinum* subsp. *Caudatum* colectado en el estado Yaracuy, Venezuela. *Rev toxicológica en línea*. 43: 46–57. Available: <https://www.sertox.ar/wp-content/uploads/2020/01/43004.pdf>

Hassler, M. (2021). Checklist of Ferns and Lycophytes of the World. In O. Bánki, Y. Roskov, L. Vandepitte, R. E. DeWalt, D. Remsen, P. Schalk, T. Orrell, M. Keping, J. Miller, R. Aalbu, R. Adlard, E. Adriaenssens, C. Aedo, E. Aesch, N. Akkari, M. A. Alonso-Zarazaga, B. Alvarez, F. Alvarez, G. Anderson, et al., *Catalogue of Life Checklist (Version 2021-08-06)*. <https://doi.org/10.48580/d4sd-3dc>

Chettri S, Manivannan S, Muddarsu VR, (2018). Nutrient and Elemental Composition of Wild Edible Ferns of the Himalaya. *Am Fern J*. 108(3): 95–106. <https://doi.org/10.1640/0002-8444-108.3.95>

Guaraca T., (2020). Identificación de Ptaquilósido y Pterosina A en el helecho *Hypolepis parallelogramma*, una especie consumida en Napo, Ecuador. Tesis para optar por el título de Ingeniería en Biotecnología en la Universidad Regional Amazónica Ikiam.

Das, B. K., Al-Amin, M. M., Russel, S. M., Kabir, S., Bhattacharjee, R., & Hannan, J. M. (2014). Phytochemical Screening and Evaluation of Analgesic Activity of *Oroxylum indicum*. *Indian journal of pharmaceutical sciences*, 76(6), 571–575.

do Paço Caçador J, (2014). Ptaquiloside, a natural compound with toxicological interest: Monitoring and optimization of isolation. M.Sc. Thesis, Universidade do Porto. Available: <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/88684>

Kisielius V, Lindqvist DN, Thygesen MB, Rodamer M, Hansen HCB, Rasmussen LH, (2020). Fast LC-MS quantification of ptesculentoside, caudatoside, ptaquiloside and corresponding

pterins in bracken ferns. *J Chromatogr B Analytical Technol Biomed Life Sci.* 1138: 9. doi:10.1016/j.jchromb.2019.121966

Meléndez-Martínez, Antonio J., Vicario, Isabel M., & Francisco J., Heredia. (2004). Importancia nutricional de los pigmentos carotenoides. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 54(2), 149-155. Recuperado en 03 de octubre de 2025, de http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0004-06222004000200003&lng=es&tlng=es

Moya TA, (2010). Atlas alimentario de los pueblos indígenas y afrodescendientes. Ciencia política (Política y gobierno). ISBN: 978-9978-92-868-4

National Center for Biotechnology Information (2025). PubChem Compound Summary for CID 16129453, 12',8-Diapocarotene-12',8-dial. Retrieved October 3, 2025 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12_8-Diapocarotene-12_8-dial

Rai SK, Sharma R, Kumari A, Rasmussen LH, Patil RD, Bhar R, (2017). Survey of ferns and clinico-pathological studies on the field cases of Enzootic bovine haematuria in Himachal Pradesh, a north-western Himalayan state of India. *Toxicon.* 31-36. <https://doi.org/10.1016/j.TOXICON.2017.08.010>

Rai SK, Sharma R, Kumari A, Rasmussen LH, Patil RD, Bhar R, (2021). Presence of the carcinogen ptaquiloside in fern-based food products and traditional medicine: Four cases of human exposure. *Food Science.* 4: 557-564. <https://doi.org/10.1016/j.crf.2021.08.004>

Rodríguez-Salazar, M., & Chacón-Villalobos, A. (2022). La biotoxina ptaquilósido en helechos del género *Pteridium*. *DOAJ (DOAJ: Directory Of Open Access Journals).* <https://doi.org/10.15517/am.v34i1.49755>

Vetter, J. The Norsesquiterpene Glycoside Ptaquiloside as a Poisonous, Carcinogenic Component of Certain Ferns. *Molecules* 2022, 27, 6662. <https://doi.org/10.3390/molecules27196662>