

## Caracterización elemental en granos de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.) mediante la técnica de fluorescencia de rayos X

Paula Olivera de Lescano<sup>1,\*</sup>, Diego Nieto Aco<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

<sup>2</sup> E. P. A. de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima 25, Perú

### Resumen

Con el objeto de caracterizar, mediante la técnica de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, los granos de quinua de consumo humano se analizaron 8 muestras de distintas marcas comerciales de quinua, que son distribuidas en el mercado local; las muestras se analizaron junto con un material referencia certificado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA). Los resultados obtenidos muestran la presencia de elementos como K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb y Sr, los mismos que se comparan con datos reportados en diversos estudios realizados en países vecinos como Ecuador, Chile y Bolivia.

Palabras Claves: *Chenopodium quinoa*, Caracterización elemental, Fluorescencia de Rayos X

### Elemental Characterization of minerals in *Chenopodium quinoa* grains by the X-ray fluorescence technique

#### Abstract

In order to characterize by the technique of X-ray fluorescence energy dispersive quinoa grain for human consumption, 8 samples of different trademarks of quinoa, which are distributed in the local market were analyzed; together one reference materials certified by the International Atomic Energy Agency (IAEA) was analyzed. The results show the presence of elements such as K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb and Sr, the same as compared to data reported in various studies in neighboring countries like Ecuador, Chile and Bolivia.

Keywords: *Chenopodium quinoa*, elemental characterization, X-ray fluorescence

#### 1. Introducción

Los granos de quinua son altamente nutritivos debido a la calidad de sus proteínas y lípidos y la gran variedad de minerales y las vitaminas que almacenan [1].

La quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.) es un pseudo cereal que se cultivó en forma tradicional en el área andina desde la época incaica. Fue ampliamente usada en la alimentación de los pueblos antiguos de Sudamérica como uno de los alimentos básicos. Recientemente ha surgido un gran interés por la quinua debido al reconocimiento de su potencial agrícola y nutritivo. Aunque la quinua supera a los cereales más importantes en algunos nutrientes, es más notable en el contenido y calidad de sus proteínas (respecto al contenido de aminoácidos esenciales). El verdadero valor de la quinua no es como un reemplazo de algunos alimentos, sino más

bien como un complemento de ellos para que alcance un valor nutritivo alto [2].

Los granos de quinua también son ricos en nutrientes minerales. Estudios previos [3] han resumido que los contenidos de K, Ca, Mg, P, S, Fe y Zn en los granos de quinua son mucho más altos que en otros cereales como el arroz o el trigo.

De acuerdo con la Norma Técnica Peruana [4] sobre los requisitos que debe reunir los granos de quinua para su comercialización, los granos de quinua deben estar exentos de metales pesados (Hg, As, Cd, etc.) en cantidades que puedan representar un peligro para la salud humana [5].

La técnica de análisis por fluorescencia de rayos X ha demostrado ser un excelente método analítico, para determinar la composición química elemental de diversos

---

\*Correspondencia autor: polivera@ipen.gob.pe

materiales, porque es una técnica directa y no destructiva que permite las determinaciones multielementales [6] garantizando la no pérdida de los elementos presentes al no ser muy manipulado en la preparación de las muestras.

## 2. Procedimiento Experimental

### 2.1 Selección y preparación de muestras

Se analizó 8 muestras de las marcas de quinua de mayor distribución en el mercado local, los mismos que se expende embolsados y debidamente sellados. También se analizó una muestra de quinua no envasada (a granel, quinua sin marca). Para efectos de este estudio las muestras fueron identificadas por las letras iniciales de cada marca de quinua. Junto a nuestras muestras se utilizó un material de referencia certificado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) para determinar el error relativo a los resultados. Se dispuso aproximadamente unos 20 g de granos de quinua por muestra sobre una luna de reloj que luego se dejó secar a 50 °C por 24 horas. Luego, las muestras fueron pulverizadas utilizando un mortero de ágata. Cada una de las muestras fue colocada en una matriz de 25 mm de diámetro donde se realizó el pastillado utilizando una prensa hidráulica a una presión de 10 t por 2 minutos, para obtener pastillas de aproximadamente 1g por triplicado.

### 2.2 Irradiación y medición de rayos X

Las pastillas fueron analizadas tanto en un sistema modular de análisis por Fluorescencia de Rayos X cuya fuente de excitación es una

fente anular de Cd-109, como en un sistema cerrado de espectrometría de Fluorescencia de Rayos X con blancos secundarios y un tubo de rayos X cuyo ánodo es de Gadolinio, Modelo EPSILON 5; ambos sistemas tienen un detector semiconductor de Si(Li) de 167 eV y 140 eV de resolución para 5.89 KeV de energía, respectivamente. Para la toma de datos se utilizó sendos analizadores multicanales.

### 2.3. Evaluación de espectros y determinación cuantitativa

La evaluación de los espectros, la determinación cualitativa de elementos y los cálculos cuantitativos en el equipo modular fue realizada mediante el método de sensibilidad elemental, utilizando el Quantitative X Ray Analysis Software – QXAS, software promovido por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) y un software comercial en el caso del sistema cerrado.

## 3. Resultados y Discusión

Se utilizó como material de referencia el Natural Grass Mixture (PTXRFIAEA 06). La concentración obtenida para cada elemento de este material se muestra en la Tabla 1. Las concentraciones obtenidas en el material analizado, tanto en el sistema modular de espectrometría de rayos X como en el sistema cerrado, son consistentes con los valores certificados, obteniendo un error relativo (ER) entre 0.3 % y 10 % para los elementos determinados.

**Tabla 1.** Concentración de los elementos medidos y la concentración certificada para el material de Referencia PTXRFIAEA 06 Grass Mixture.

Elemento	Valores Certificados		Valores Experimental		Error Relativo (%)
	Conc.(mg/kg)	Desv. Std. (mg/kg)	Conc.(mg/kg)	Desv. Std. (mg/kg)	
<b>K</b>	37769	1237	36819	369	6.6
<b>Ca</b>	5411	237	5922	450	9.4
<b>Mn</b>	81.5	6.7	81.7	1.7	0.3
<b>Fe</b>	497	31	512	36.4	3.0
<b>Cu</b>	14.7	1.57	14.1	0.43	-3.9
<b>Zn</b>	82.1	3.4	82.9	1.9	1.0
<b>Rb</b>	6.3	0.8	5.7	0.6	9.5
<b>Sr</b>	7.9	0.9	8.33	0.8	5.4

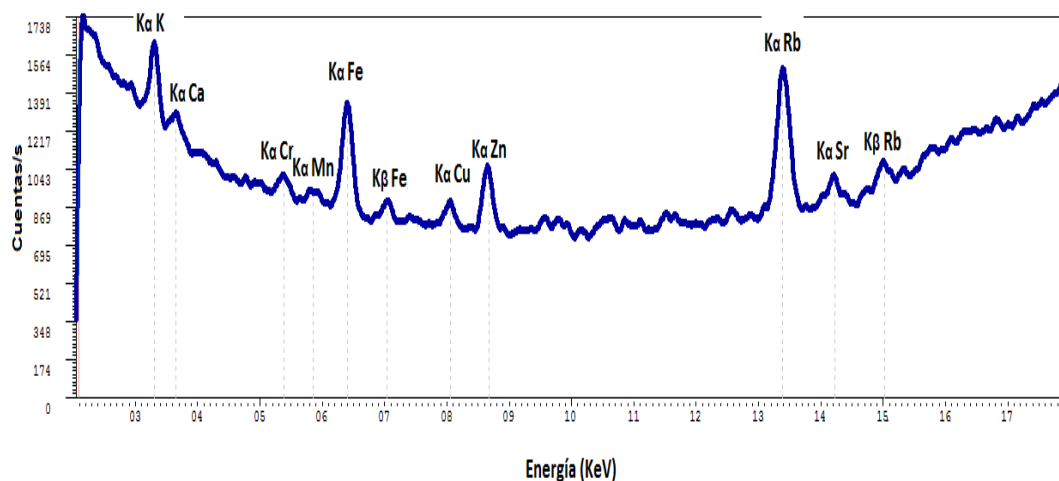
La concentración de los elementos, como potasio (K), calcio (Ca), Manganeseo (Mn), hierro (Fe), cobre (Cu), Zinc (Zn), rubidio (Rb) y estroncio (Sr) en cada una de las muestras irradiadas se muestran en la Tabla 2.

En la Figura 1 se muestra un típico espectro de fluorescencia de rayos X de una de las muestras de quinua, en donde se aprecia las líneas características de los elementos K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb y Sr.

Los resultados muestran al K como el metal que se encuentra en mayor cantidad en las semillas de quinua, llegando en algunos casos a formar parte del 1% en masa, esto puede observarse para el caso de la quinua a granel (QG) y la quinua de marca TC. Para las demás muestras de quinua, el contenido de K es menor al 1%; sin embargo, se mantiene en valores entre 0.6% y 0.8% como reportan Palombini *et al.* (2013), Ruales & Baboo M. Nair. (1993), y Konishi *et al.* (2004).

**Tabla 2.** Concentración de elementos determinados en cada una de las muestras analizadas. (\*: % en masa).

Muestra	Composición elemental (mg/kg)							
	K*	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Sr
QG	1.03 ± 0.08	1157 ± 95	94.6 ± 1.3	126 ± 9	12.2 ± 0.8	21.2 ± 3.6	21 ± 2	1 ± 0.1
CO	0.55 ± 0.04	1006 ± 100	97.1 ± 0.	123 ± 9	8.2 ± 0.7	4.3 ± 0.4	17 ± 1	5 ± 0.7
IS	0.73 ± 0.08	524 ± 126	95.2 ± 1.1	125 ± 10	9.8 ± 0.2	22.0 ± 6.3	11 ± 1	2 ± 0.3
ME	0.71 ± 0.09	867 ± 206	95.2 ± 0.5	122 ± 10	9.1 ± 0.3	14.3 ± 2.7	10 ± 1	2 ± 0.5
Mx	0.61 ± 0.06	1463 ± 186	95.1 ± 0.8	135 ± 10	10.6 ± 0.2	21.3 ± 3.4	10 ± 1	4 ± 0.4
PS	0.67 ± 0.05	1228 ± 121	96.0 ± 0.7	140 ± 10	7.9 ± 0.1	11.2 ± 3.7	10 ± 1	6 ± 0.4
SR	0.78 ± 0.06	1108 ± 92	95.5 ± 0.6	139 ± 10	10.4 ± 0.2	17.6 ± 3.4	18 ± 1	3 ± 0.2
TC	1.19 ± 0.08	922 ± 113	97.62 ± 0.2	148 ± 10	10.2 ± 0.3	61.1 ± 4.9	20 ± 1	1 ± 0.2
WN	0.68 ± 0.08	829 ± 131	94.6 ± 0.8	111 ± 9	5.3 ± 1.1	No detectado	11 ± 1	3 ± 0.3



**Figura 1.** Espectro de una muestra SR obtenida mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X de fuente radiactiva de Cd-109.

Todos los valores de Ca y Fe encontrados en las muestras analizadas mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, son ligeramente mayores a los reportados para la variedad de quinua peruana Blanca de Junín por Bravo *et al.* [7] determinados mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica.

También encontramos al Ca como segundo mineral más abundante; sin embargo; para

cada muestra de quinua el contenido es variable (entre 600 y 1200 mg/kg). Estos valores son similares a los hallados en diversas variedades de quinua chilena por Miranda *et al.* [8]. Mientras que en una variedad de quinua boliviana se encontró unos  $1213 \pm 52$  mg/kg de Ca [9] lo cual es un valor cercano a cuatro de las muestras analizadas (Mx, PS, SR, QG, CO).

Estudios realizados en variedades de quinua ecuatoriana [10] muestran resultados muy similares para los contenidos de K (cerca al 1.2 %), Ca (874 mg/kg) y Mn (33 mg/kg), pero también presentan otros metales pesados a nivel traza como Cd, Hg, Se. Mientras que el análisis realizado en variedades de quinua y amaranto brasileras [11] muestra también valores de K (0.9 %), Ca (108.4 mg/kg) y Mn (34.1 mg/kg) en concordancia con los encontrados para los granos de quinua analizados en este trabajo. Sin embargo, el contenido de Fe (102.8 mg/kg) reportado fue ligeramente menor al de nuestras determinaciones.

Investigaciones con semillas maduras [1] permitieron distinguir tres compartimentos en ellas: el embrión, la endosperma y la perisperma. La distribución de las principales reservas de almacenamiento es claramente diferente en esas áreas: el embrión y la endosperma almacenan proteínas, lípidos y minerales, y la perisperma almacena almidón.

Según los trabajos de Konishi *et al.* [12] realizado mediante el estudio por la técnica de Microanálisis por Energía Dispersiva de Rayos X encontraron que la mayor cantidad de K y el Ca se encuentran distribuidos en la superficie (endosperma) de los granos, por lo que al pasar los granos de quinua por los procesos de lavado y escarificación, parte de

estos minerales, podrían ser removidos disminuyendo así la concentración. Esto puede ser observado al comparar los valores de K y Ca de las demás muestras con la muestra QG, los cuales al no ser un producto de marca no han pasado un proceso de escarificación, como las demás muestras.

Además, observamos que los contenidos de K y Ca más altos son los correspondientes a la muestra QG, que contiene quinua sin marca y no es un producto envasado. Un factor importante a considerar es que las semillas de quinua utilizadas en este trabajo fueron obtenidas de productos comerciales envasados y por lo tanto han pasado por procesos de lavado y escarificación, en este proceso los granos son pulidos para perder la saponina que se encuentra en su superficie y que provoca un sabor amargo [13].

Respecto a los minerales Rb y Sr no han sido reportados anteriormente como componentes en los granos de quinua; sin embargo, fueron encontrados a niveles muy bajos. Por tal motivo, se realizó una adquisición del espectro del fondo para descartar la presencia de estos metales como ruido o contaminantes. En la Figura 2 se aprecia los espectros de fondo y de la muestra denominada como SR, en ella se observa que no hay Rb y Sr en el fondo, asegurando así su presencia como contenido en la quinua.

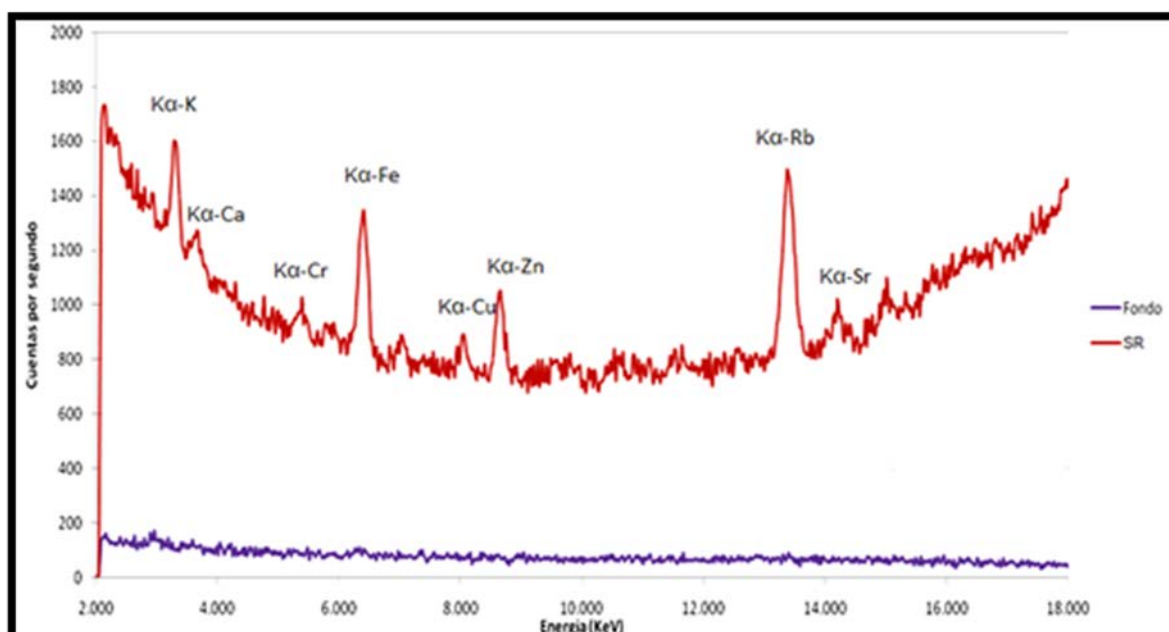


Figura 2. Espectro de la muestra de quinua SR y espectro de fondo.

#### 4. Conclusiones

Los granos de *Chenopodium quinoa* de las diferentes marcas comercializadas en el mercado local presentan una amplia variedad de minerales, entre los que se pudo identificar al K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb y Sr.

El K y el Ca son los elementos que se encuentran en mayor cantidad en estos productos y se encontraron dentro de los rangos reportados por las referencias; no obstante, se considera la diferencia en las concentraciones entre las diferentes marcas del producto, hecho que nos incentiva a seguir estudiando a este importante y valioso producto alimenticio. También se ha encontrado que para los Materiales de Referencia del OIEA, los valores de las concentraciones elementales medidos en el laboratorio mediante la Técnica de Fluorescencia por Rayos X, son consistentes con los valores certificados, lo que garantiza la calidad de los resultados obtenidos.

Los elementos Rb y Sr no han sido reportados en la bibliografía como componentes en los granos de quinua; sin embargo, fueron encontrados a niveles muy bajos, corroborándose su presencia mediante la adquisición de un espectro de fondo para descartar la presencia de estos metales como ruido ambiental.

#### 5. Bibliografía

[1] Burrieza HP, López-Fernández MP, Maldonado S. Analogous reserve distribution and tissue characteristics in quinoa and grass seeds suggest convergent evolution. *Frontiers in Plant Science*. 2014; 5: 546.

[2] Wahli C. Quinoa hacia su cultivo comercial. 1ra. Edición. Quito: Latinreco SA; 1990.

[3] Koziol M J. Chemical composition and nutritional evaluation of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd). *J. Food Comp. Anal.* 1992; 5(1): 35–68.

[4] Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual (Indecopi). NTP 205.062. Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd). Requisitos. 1ra. Edición 2009-06-24. Lima: Perú; 2009.

[5] Codex Standard 193-1995. Codex general standard for contaminants and toxins in food and feed. 1995.

[6] Brouwer PN. Principles of X-ray Fluorescence. (ed.). PANalytical BV. 2002.

[7] Bravo M, Reyna J, Gómez I, Huapaya M. Estudio químico y nutricional de granos andinos germinados de quinua (*Chenopodium quinoa*) y kiwicha (*amarantus caudatus*). *Rev. Quím. Ing. Quím.* 2013; 16 (1): 54-60.

[8] Miranda M, Vega-Gálvez A, Quispe-Fuentes I, Rodríguez M, Maureira H. Nutritional aspects of six quinoa (*chenopodium quinoa* willd) ecotypes from three geographical areas of chile. *Chilean J. of Agric. Research* 2012; 72(2): 175-181.

[9] Ando H, Chen Y, Tang H, Shimizu M, Watanabe K. Food Components in Fractions of Quinoa Seed. *Food Sci. Technol. Res.* 2002; 8(1): 80–84.

[10] Ruales J, Nair B. Content of fat, vitamins and minerals in quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd) seeds 48 (1993). *Food Chemistry*. 1993; 48: 131-136.

[11] Palombini S, Claus T, Maruyama A, Gohara A, Pereira A, *et al.* Evaluation of nutritional compounds in new amaranth and quinoa cultivars. *Food Sci. Technol.* 2013; 33(2): 339-344.

[12] Konishi Y, Hirano S, Tsuboi H, Wada M. Distribution of minerals in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Seeds. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2004; 68(1): 231–234.

[13] PROINPA. La quinua: cultivo milenario para contribuir a la seguridad alimentaria mundial. Oficina Regional para América Latina y el Caribe. 2011.