

## **ANÁLISIS ELEMENTAL EN SEMILLAS DE AMARANTO, CHÍA, SÉSAMO, LINO Y QUINOA. CLASIFICACIÓN POR QUIMIOMETRÍA.**

Daniela Bolaños<sup>1</sup>, Eduardo J. Marchevsky<sup>1</sup>, José M. Camiña<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química San Luis (INQUISAL), Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Mendoza 109, 6300 Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

<sup>3</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UNLPam), Av. Uruguay 151,6300 Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

E-mail: [dani\\_bls@hotmail.com](mailto:dani_bls@hotmail.com)

### **Introducción**

Alrededor del mundo hay una gran variedad de cultivos antiguos, algunos de ellos han quedado olvidados y hoy en día han resurgido para formar parte de nuestra alimentación. Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) es un cultivo nativo de los Andes, tiene alto contenido de carbohidratos (71%), proteínas (13%) y lípidos (6%) (Comai et al. 2007). La quinoa fue declarada como el cultivo del año en 2013 por la FAO (Food and Agricultural Organization). Aunque la quinoa tiene excelentes propiedades como alimento, se ha detectado la presencia de elementos tóxicos (Konishi et al. 2004; Ruales y Nair 1993).

El Amaranto (*Amaranthus sp.*) ha sido consumido en América desde antes de la llegada de los españoles. Es, tal vez, el cultivo antiguo más estudiado. Presenta alto contenido proteico (16 %), almidón (60%) y lípidos (5-8%) (Mendonça et al. 2009; Duarte Correa et al. 1986). Se ha estudiado el fenómeno de bioacumulación en la planta en suelos contaminados: se observó presencia de Cd (Abe et al. 2008).

El Lino (*Linum usitatissimum*) se ha utilizado como alimento y fuente de fibra desde hace mucho tiempo en Asia, Norte de África y Europa. Hoy en día ya se ha esparcido a casi 50 países. El lino tiene alto contenido de proteína (22-33%), lípidos (35-43%) y fibra (30%) y bajo contenido de carbohidratos (1-2%) (USDA 2002).

El sésamo (*Sesamum indicum* Dc.) es nativo de África e India, fue introducido en América luego de la conquista española. La composición incluye proteína (17%), lípidos (50%), carbohidratos (26%) y fibra (16%). (USDA 2002).

La chía (*Salvia hispánica* L.) es una planta originaria de América Central que posee una gran diversidad genética (Cahill 2004). Desde el punto de vista de la alimentación la chía posee excelentes propiedades nutricionales, incluyendo un alto contenido proteico (19-23%), lípidos (30-33 %), carbohidratos (9-41%) y fibra (18-30%) (Inoue et al, 2010).

Basándonos en la falta de información sobre la composición elemental de dichas semillas y las ventajas que ofrece la utilización de la quimiometría como herramienta de clasificación, en este trabajo se analizaron 26 elementos (Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Fe, K, Mg, Na, P, Pb, Rb, Se, Si, Ti, V y Zn) mediante espectroscopía óptica asociado a plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), se realizó una clasificación por Análisis de Componentes Principales (PCA), Análisis de Cluster (CA) y Análisis discriminante por mínimos cuadrados parciales (PLS-DA)

### **Materiales y Métodos**

Se utilizó un sistema de microondas Anton Paar MW3000 (Graz, Austria). Todos los elementos fueron determinados utilizando un equipo ICP-OES Varian modelo ICP-OES Vista Pro (Palo Alto, CA, USA), con un monocromador Czerny-Turner, rejilla de difracción holográfica, detector de red de dispositivo de carga acoplada Vista Chip.

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos Merck de grado espectroscópico (Darmstadt, Germany). El agua ultrapura (18.2 MΩ cm) fue obtenida utilizando un sistema Millipore Synergy (Billerica, MA, USA).

La mineralización se realizó por triplicado de la siguiente manera: se molieron 10 g de cada muestra y se realizó un tamizado (0,50mm de diámetro). Dos gramos del polvo obtenido se colocaron en un vaso del microondas junto con 6 mL de HNO<sub>3</sub>, 1 mL de HCl y 1 mL /100 mg L de solución de Indio ( que se utilizó como estándar interno). La mezcla fue mineralizada a 235°C durante 30 minutos en el microondas, de acuerdo a lo especificado en el manual del equipo. Luego las soluciones obtenidas fueron transferidas a frascos y llevadas a volumen final de 50 mL con agua deionizada.

Todos los análisis quimiométricos (PCA, CA y PLS-DA) fueron realizados utilizando el software The Unscrambler X 10.3 (CAMO AS, Trondheim, Norway).

## **Resultados y discusión**

Se realizó un ensayo de recuperación para la etapa de mineralización mediante la adición de una concentración conocida de Indio (100 mg L<sup>-1</sup>) en cada muestra. Los resultados obtenidos se encontraron entre 94.6 y 103.1 % en todos los casos.

En la **Tabla 1** se muestran los resultados obtenidos para los elementos estudiados en las muestras de semillas.

Del análisis realizado se puede observar que hay gran contenido de Ca, Mg, K y P en todas las muestras, así como también se aprecia la presencia de elementos minoritarios como Ag, Al, B, Ba, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Mn, Na, Rb, Se, Si, Sn, Ti, V y Zn. Los elementos tóxicos encontrados fueron: As (en todas las muestras excepto amaranto), Cd en lino, quinoa y sésamo; Pb fue encontrado solo en lino. La presencia y concentración de dichos elementos tóxicos fue significativamente menor que la reportada en otros trabajos similares (Aguilar et al 2013 a, b; Konishi et al. 2004). Además, Pb, As y Cd se encontraron por debajo del límite permitido en alimentos por la Organización Mundial de la Salud (Pb 10µg/g, As 4µg/g, y Cd 1µg/g).

Los valores de concentración encontrados en todas las semillas fueron usados como matriz para obtener todos los modelos quimiométricos. En primer lugar se realizó un análisis de componentes principales (PCA) como análisis exploratorio para evaluar los modelos de clasificación y la influencia de las variables originales. (**Fig.1**)

Las variables usadas para obtener el modelo final de PCA se muestran en la **figura 2** (loading plot), en la cual se puede ver la influencia de cada variable seleccionada en el modelo: Ca, Mg, K, P y Na.

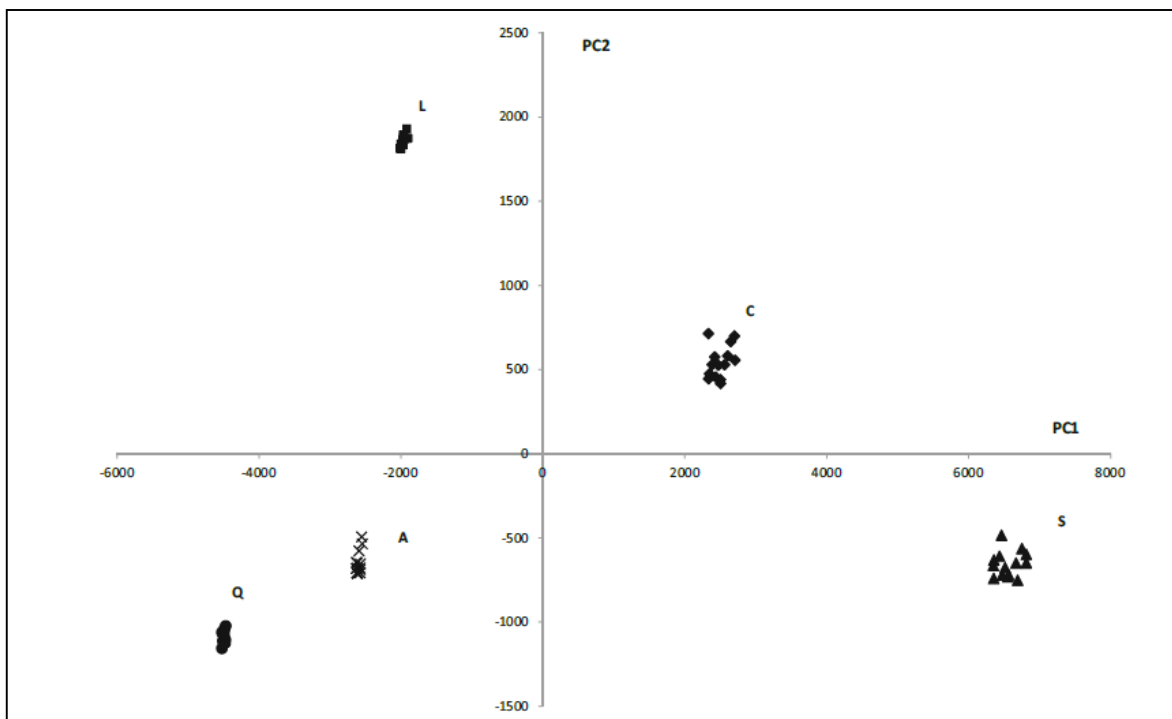
El análisis de cluster fue realizado utilizando las mismas variables que en el PCA obteniendo una segunda clasificación correcta, la cual se muestra en el dendograma de la **figura 3**.

Finalmente, se utilizó PLS-DA (análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales) como método de supervisión para evaluar los errores. En la **figura 4** se muestra la clasificación obtenido por el modelo, en la cual todas las semillas fueron clasificadas de acuerdo a sus respectivas especies: el modelo final discriminante fue construido usando las mismas variables que en el PCA y CA.

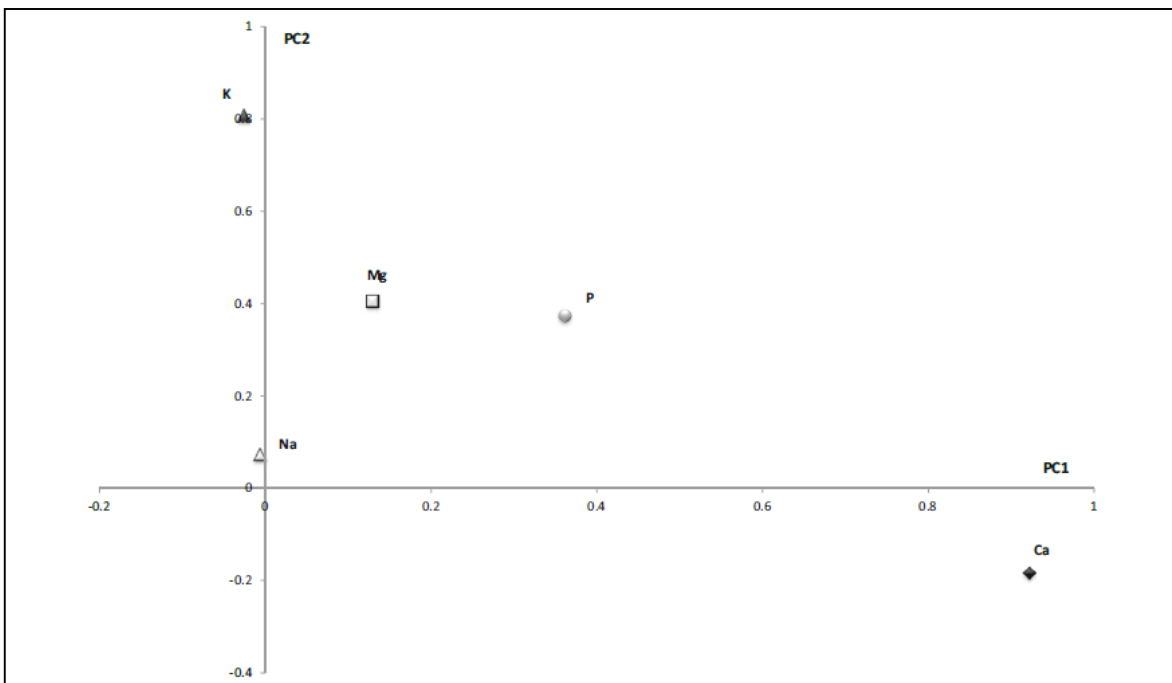
## Conclusiones

El análisis elemental realizado en lino, sésamo, amaranto, chía y quinoa mostró en general, altas concentraciones de elementos mayoritarios y bajas concentraciones de elementos tóxicos (por debajo de los límite del la OMS). Por otro lado, un análisis quimiométrico completo permitió la clasificación de las semillas basada en la concentración de 5 elementos mayoritarios, los cuales fueron suficientes para clasificar todas las muestras con un 100% de certeza.

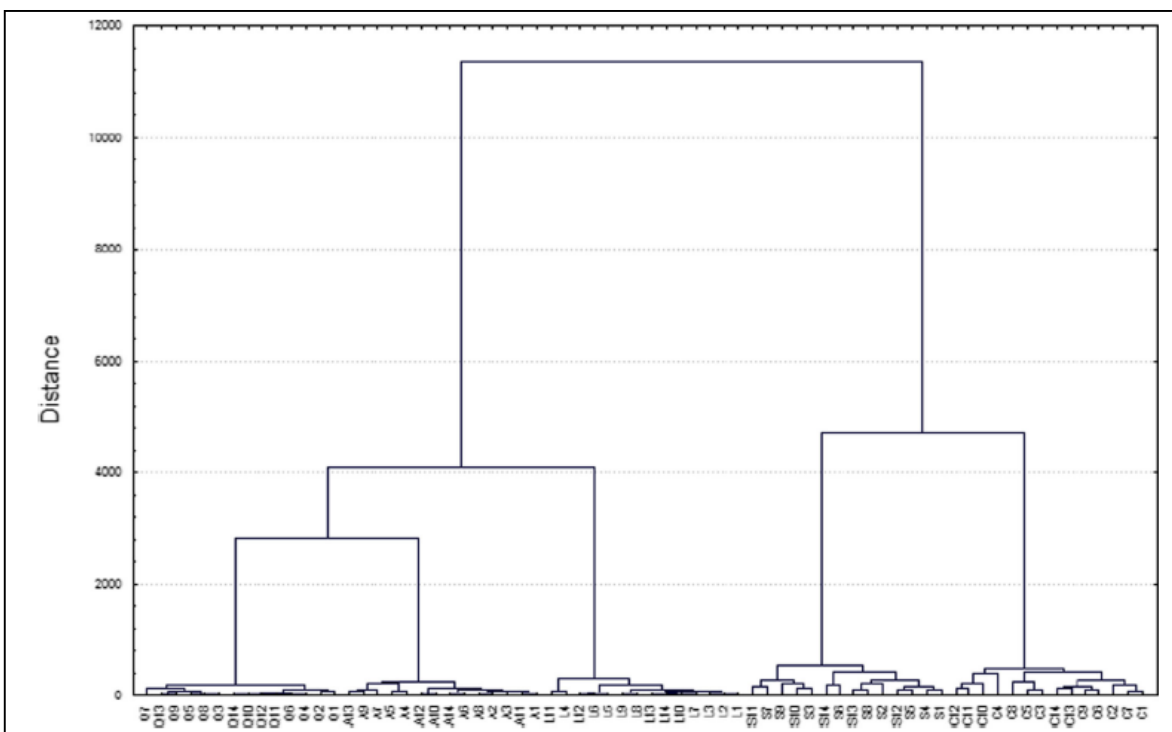
**Figura 1:** Análisis de Cluster.



**Figura 2:** Gráfico de score obtenido por la clasificación de las muestras de semillas.



**Figura 3:**



**Figura 4:** Gráfico de PLS-DA que muestra la clasificación de las semillas estudiadas

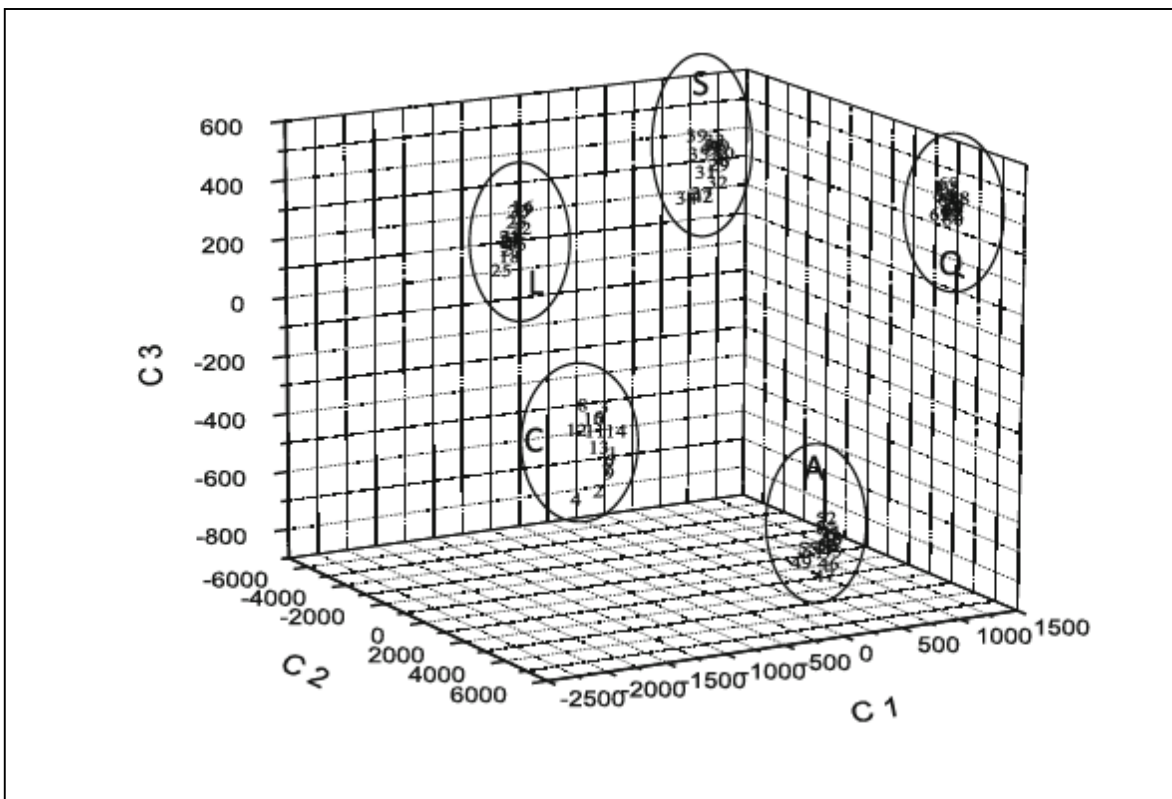
# XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196



**Tabla 1:** Concentraciones expresadas en  $\mu\text{g g}^{-1}$

Elemento	Amaranto	Chía	Lino	Quinoa	Sésamo
Ag	0,29±0,03	1,07±0,04	0,97±0,15	0,35±0,02	0,61±0,06
Al	27,68±1,55	248,36±5,53	4,88±0,37	<LD	<LD
As	<LD	0,16±0,01	0,08±0,01	0,15±0,01	0,31±0,01
B	<LD	4,60±0,12	4,83±0,48	<LD	<LD
Ba	0,57±0,02	16,41±0,34	16,91±0,22	1,95±0,11	1,32±0,04
Ca	1588,49±14,57	6240,76±121,10	2121,01±13,43	446,49±5,57	10463,47±153,76
Cd	<LD	<LD	0,21±0,01	0,04±0,01	0,12±0,01
Co	0,10±0,01	0,25±0,03	0,18±0,01	0,11±0,02	0,08±0,01
Cr	1,44±0,02	0,97±0,03	1,38±0,03	0,44±0,04	1,18±0,03
Cs	4,76±0,18	<LD	13,14±0,23	0,05±0,01	12,52±0,26
Cu	<LD	22,66±0,63	<LD	<LD	<LD
Fe	<LD	243,50±4,02	0,08±0,01	<LD	0,30±0,01
Ga	107,12±1,10	0,45±0,02	68,43±0,77	131,77±1,01	148,33±1,34
K	5291,1±65,21	6658,33±112,58	8070,05±20,18	6035,02±52,42	5845,53±77,61
Mg	3188,36±34,71	3694,16±50,15	3681,56±28,91	1770,04±19,38	3743,6±49,42
Mn	37,10±0,56	30,31±0,55	31,23±0,31	24,07±0,23	13,73±0,22
Na	<LD	10,42±1,70	233,88±7,21	<LD	<LD
P	5887,24±73,94	7992,98±116,41	6275,23±83,71	4102,34±38,20	8383,36±114,72

# XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

Pb	<LD	<LD	0,52± 0,03	<LD	<LD
Rb	4,22±0,03	4,39±0,09	2,01±0,04	6,94±0,50	1,39±0,02
Se	0,50±0,02	0,78±0,02	<LD	<LD	0,75±0,02
Si	<LD	279,30±7,93	<LD	<LD	<LD
Sn	7,84±0,12	32,22±0,59	7,66±0,09	2,91±0,18	76,54±0,99
Ti	<LD	2,68±0,17	<LD	<LD	<LD
V	<LD	0,51±0,01	0,26±0,01	0,18±0,01	0,34±0,01
Zn	25,84±0,37	69,79±1,14	48,49±0,93	28,08±0,35	66,06±1,24

## Referencias:

Abe T, Fukami M, Ogasawara M (2008) Cadmium accumulation in the shoots and roots of 93 weed species. *Soil Sci Plant Nutr* 54:566–573

Aguilar EG, Cantarelli MA, Marchevsky EJ, Escudero NL, Camiña JM (2013a) Study and determination of As, Cr, and Pb in amaranth seeds. *J Chem* 138391:1–4

Aguilar EG, Peiretti EG, Uñates MA, Marchevsky EJ, Escudero NL, Camiña JM (2013b) Amaranth seed varieties. A chemometric approach. *J Food Meas Charac* 7:199–206

Cahill JP (2004) Genetic diversity among varieties of chia (*Salvia hispanica* L.). *Genet Resour Crop Evol* 51:773–778

Comai S, Bertazzo A, Bailoni L, Zancato M, Costa C, Allegri G (2007) The content of proteic and nonproteic (free and protein-bound) tryptophan in quinoa and cereal flours. *Food Chem* 100:1350–1355

FAO (2011) Quinoa: an ancient crop to contribute to world food security, 37th FAO conference in support, Regional Office for Latin America and the Caribbean. FAO, Italy.

Inoue T, Ishihara K, Yasumoto K, Niwa M (2010) Comparative analysis of hand properties and compositions of trace elements in linen fabrics produced in different regions. *Int J Cloth Sci Technol* 22:174–186

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

Mendonça S, Saldiva PH, Robison JC, Arêas JAG (2009) Amaranth protein presents cholesterol-lowering effect. *Food Chem* 116:738–742

Ruales J, Nair BM (1993) Content of fat, vitamins and minerals in quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd) seeds. *Food Chem* 48:131–136

USDA (2002) United States Department of Agriculture, Nutrient Database for Standard Reference, Release 15: Nutrient. Data Laboratory Beltsville Research Center, Pennsylvania.