



**Universidad
Norbert Wiener**

**FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA
ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE FARMACIA
Y BIOQUÍMICA**

**“DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO, CADMIO, PLOMO Y
MERCURIO EN QUINUA (*CHENOPODIUM QUINOA*)
EXPENDIDA EN LOS MERCADOS DE LA VICTORIA,
DURANTE EL PERÍODO DE ENERO DEL 2018”.**

Tesis para optar el Título Profesional de Químico Farmacéutico

Presentado por:

Bach. Alcocer Santivañez Eneth Elizabeth

Bach. Huamán Huamán Edith Cindy

Asesor:

Mg. Lizano Gutiérrez Jesús Víctor

Lima – Perú

2018

DEDICATORIA

A, Dios por darme salud y fortaleza. A, mis padres que me enseñaron que, con esfuerzo, dedicación se logra todo y por su apoyo incondicional siempre. A, mi hijo por haberle quitado muchas horas de tranquilidad para acompañarme a clases y por darme fuerzas con cada sonrisa para conseguir este logro profesional. Y a toda mi familia, amigas y compañeros que de alguna u otra manera me apoyaron.

ELIZABETH ALCOCER

Llena de regocijo, amor y esperanza dedico esta tesis:

A Dios por ayudarme en todo tiempo y mostrarme que con ÉL todo es posible.

A mis padres, por mostrarme el camino a la superación y ser mi mayor inspiración.

A mis hermanos quienes con sus palabras de aliento me instaron a seguir adelante, a ser siempre perseverante hasta cumplir mis metas.

EDITH HUAMÁN

AGRADECIMIENTO

A nuestra alma mater Universidad Norbert Wiener, nuestro segundo hogar, donde nos formamos profesionalmente con ética y moral.

Un gran agradecimiento a nuestro asesor:

M.g. Q.F. Tox. Jesús Víctor Lizano Gutiérrez

Por brindarnos su apoyo incondicional, sus aportes, comentarios y sugerencias quien fue nuestra guía para la realización de esta Tesis

A los miembros del jurado

Dra. Alvarado Chávez Britt.

Q.F. Guevara Ortega Fredy Alberto.

Q.F. López Parra Ronal Rosendo.

A nuestros familiares, por su gran apoyo, comprensión y amor a lo largo de nuestra vida y carrera profesional.

ÍNDICE

RESUMEN.....	08
ABSTRACT.....	09
INTRODUCCION.....	10
CAPITULO I: PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	11
1.1. Planteamiento del Problema.....	11
1.2. Formulación del Problema.....	11
1.3. Justificación.....	11
1.4. Objetivos de la Investigación.....	12
1.4.1. Objetivo General.....	12
1.4.2. Objetivos Específicos.....	12
1.5. Hipótesis.....	13
1.5.1. Hipótesis General.....	13
1.5.2. Hipótesis Específicas.....	13
CAPITULO II: MARCO TEÓRICO.....	14
2.1. Antecedentes de la Investigación.....	14
2.2. Bases Teóricas.....	15
2.2.1. Quinoa.....	15
2.2.1.1. Requerimiento de Cultivo.....	17
2.2.1.2. Importancia Nutricional.....	18
2.3. Metales Pesados.....	19
2.3.1. Arsénico (As).....	20
2.3.2. Cadmio (Cd).....	21
2.3.3. Plomo (Pb).....	23
2.3.4. Mercurio (Hg).....	24
2.3.5. Contaminación de la planta por metales pesados.....	25
2.3.6. Normas Internacionales que establecen los Límites Máximos Permisibles (LMP).....	25
CAPITULO III: METODOLOGÍA.....	26
3.1. Tipo de Investigación.....	26
3.2. Población.....	26
3.3. Muestra.....	26

3.4. Variables.....	26
3.4.1. Variable Independiente.....	26
3.4.2. Variable Dependiente.....	26
3.5. Técnicas, Instrumentos y Procedimientos de Recolección de Datos.....	27
3.5.1. Técnica Operativa.....	27
3.5.2. Espectrometría de Absorción Atómica.....	27
3.5.2.1. Espectrometría de Absorción Atómica Horno de Grafito.....	28
3.5.2.2. Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros.....	29
3.5.3. Procesamiento de la Muestra.....	30
3.5.3.1. Digestión Asistida por Microondas.....	30
3.5.3.2. Parte Experimental.....	30
3.5.3.3. Determinación de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio.....	30
3.6. Materiales.....	31
3.7. Equipos.....	31
3.8. Reactivos.....	32
3.9. Curvas de Calibración.....	33
3.9.1. Parámetros de Lectura para Plomo.....	33
3.9.2. Parámetros de Lectura para Cadmio.....	36
3.9.3. Parámetros de Lectura para Mercurio.....	39
3.9.4. Parámetros de Lectura para Arsénico.....	42
CAPITULO IV: PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.....	45
4.1. Resultados.....	45
CAPITULO V: DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	56
5.1. Discusión de Resultados.....	56
CAPITULO VI: CONCLUSIONES.....	58
6.1. Conclusiones.....	58
CAPITULO VII: RECOMENDACIONES.....	59
CAPITULO VIII: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	60
CAPITULO IX: ANEXOS.....	63

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Producción de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>) Nacional y Regional	17
Tabla 2. Perú, Comportamiento de la Producción de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>) (2008-2016)	17
Tabla 3. Concentraciones de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en las muestras de quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>) expendidas en los mercados de La Victoria – Enero 2018.....	45
Tabla 4. Concentración promedio de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en muestras de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>) y Límites Máximos Permisibles según MERCOSUR, Unión Europea y Legislación Brasileña.....	46
Tabla 5. Datos estadísticos de los valores de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio hallados en las muestras de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>) expendidas en los mercados de La Victoria	46
Tabla 6. Cuadro resumen de correlación entre las concentraciones de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en las muestras de la Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>)	55
Tabla 7. Resumen de los resultados de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en muestras de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>) expendida en los mercados de La Victoria.....	55

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Curva de Calibración de Plomo	33
Gráfico 2. Curva de Calibración de Cadmio	36
Gráfico 3. Curva de Calibración de Mercurio	39
Gráfico 4. Curva de Calibración de Arsénico	42
Gráfico 5. Resultados de valor promedio de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en las muestras de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>) y comparación con los Límites Máximos Permisibles según MERCOSUR. Legislación Brasileña y Unión Europea ..	47
Gráfico 6. Resultados de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en muestras de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>) expendidas en los mercados de La Victoria vs Límites Máximos Permisibles según MERCOSUR. Legislación Brasileña y Unión Europea	47
Gráfico 7. Resultados de Arsénico en Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>) vs Límite Permisible según MERCOSUR	48
Gráfico 8. Porcentaje de muestras que superan el Límite Máximo Permisible de Arsénico según MERCOSUR.....	48
Gráfico 9. Resultados de Cadmio en Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>) vs Límite Máximo Permisible según MERCOSUR.....	49
Gráfico 10. Porcentaje de muestras que superan el Límite Máximo Permisible de Cadmio según MERCOSUR y Unión Europea	49
Gráfico 11. Resultados de Mercurio en Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>) vs Límite Máximo Permisible según la Legislación Brasileña	50
Gráfico 12. Porcentaje de muestras que superan el Límite Máximo Permisible de Mercurio según Legislación Brasileña	50
Gráfico 13. Resultados de Plomo en Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>) vs Límite Máximo Permisible según MERCOSUR y Unión Europea	51
Gráfico 14. Porcentaje de muestras que superan el Límite Máximo Permisible de Plomo según MERCOSUR y Unión Europea	51
Gráfico 15. Correlación entre las concentraciones de Arsénico y Cadmio en las muestras de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>)	52
Gráfico 16. Correlación entre las concentraciones de Arsénico y Plomo en las muestras de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>)	52
Gráfico 17. Correlación entre las concentraciones de Arsénico y Mercurio en las muestras de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>)	53

Gráfico 18. Correlación entre las concentraciones de Plomo y Mercurio en las muestras de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>)	53
Gráfico 19. Correlación entre las concentraciones de Plomo y Cadmio en las muestras de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>)	54
Gráfico 20. Correlación entre las concentraciones de Mercurio y Cadmio en las muestras de Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>),.....	54

RESUMEN

En esta investigación se determinó las concentraciones de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en muestras de quinua (*Chenopodium quinoa*) expendidas en los mercados de La Victoria y se estableció si éstas se encontraban en concentraciones permisibles según los parámetros establecidos por MERCOSUR, Unión Europea y la Legislación Brasileña.

La técnica que se utilizó fue la Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito y con generador de Hidruros.

El valor promedio de Arsénico en las muestras fue de 0.35 ppm con cifras extremas de 0.16 y 0.59, siendo el 55% que sobrepasaron el límite máximo permisible (LMP) dado por MERCOSUR.

El valor promedio de Cadmio en las muestras fue de 0.18 ppm con cifras extremas de 0.08 y 0.33, siendo el 73% que sobrepasaron el LMP dados por MERCOSUR y Unión Europea.

El valor promedio de Mercurio en las muestras fue de 0.005 ppm con cifras extremas de 0.01 y 0.011, siendo el 9% que sobrepasaron el LMP dado por la Legislación Brasileña.

El valor promedio de Plomo en las muestras fue de 0.20 ppm con cifras extremas de 0.11 y 0.36, siendo el 45% que sobrepasaron el LMP dados por MERCOSUR y Unión Europea.

Lo que nos indicó que existe alta contaminación de Arsénico, Cadmio y Plomo en la quinua que se expenden en los mercados de La Victoria – Enero 2018.

Palabras Clave: Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio, Espectrofotometría de Absorción atómica, quinua.

ABSTRACT

In this investigation the concentrations of Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury were determined in samples of quinoa (*Chenopodium quinoa*) sold in the markets of La Victoria and it was established if these were in permissible concentrations according to the parameters established by MERCOSUR, the European Union and Brazilian Legislation

The technique that was used was the Atomic Absorption Spectrophotometry with Graphite Furnace and with Hydride generator.

The average value of Arsenic in the samples was 0.35 ppm with extreme figures of 0.16 and 0.59, with 55% exceeding the maximum permissible limit (LMP) given by MERCOSUR.

The average value of Cadmium in the samples was 0.18 ppm with extreme figures of 0.08 and 0.33, with 73% exceeding the LMP given by MERCOSUR and the European Union.

The average value of Mercury in the samples was 0.005 ppm with extreme figures of 0.01 and 0.011, being 9% that surpassed the MPL given by the Brazilian Legislation.

The average value of Lead in the samples was 0.20 ppm with extreme figures of 0.11 and 0.36, with 45% surpassing the LMP given by MERCOSUR and the European Union.

What indicated that there is high contamination of Arsenic, Cadmium and Lead in the quinoa sold in the markets of La Victoria - January 2018

Keywords: Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury, Atomic Absorption Spectrophotometry, quinoa.

INTRODUCCIÓN

La quinua es una semilla vegetal y se consume como los cereales. Tiene un prominente valor nutritivo, ya que tiene más proteínas que la mayor parte de otros nutrientes vegetales.

Se le denomina como "el grano de oro de los Andes" porque se cultiva primordialmente en esa zona latinoamericana. Su gusto es descrito como semejante a las nueces, es rápida y simple de digerir.

En el contexto del cambio climático, sus nutrientes hacen a la quinua perfecta para alimentar a la población mundial. La contaminación es uno de los inconvenientes ambientales más destacables que alteran a nuestro mundo y aparece cuando se produce un desequilibrio, como producto de la adición de alguna sustancia al medio ambiente, gracias a los distintos procesos productivos del hombre (fuentes antropogénicas) y ocupaciones de la vida día tras día, causando efectos adversos en el hombre, animales y vegetales; circunstancia a la que el Perú no es ajeno.

En nuestro país entre los principales agentes contaminantes en el grano de la quinua tenemos identificados: el plomo, mercurio, aluminio, arsénico y cadmio ya que en las zonas de mayor producción hay actividad minera.

La presente investigación se desarrolló debido a que la quinua es un grano de alto consumo, por sus valores nutricionales, y se tiene como finalidad comparar las concentraciones de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio con los niveles establecidos por MERCOSUR, Unión Europea y Legislación Brasileña, con el fin de informar si nuestro producto cumple con estos estándares que lo hacen seguro e inocuo para el consumidor. Es importante indicar que en nuestro país no existen las normas de los LMP para estos metales en quinua.

CAPÍTULO I: PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1. Planteamiento del Problema:

La cadena productiva de quinua, en los últimos cinco años ha tenido un crecimiento sustancial en producción y exportación, con una rentabilidad competitiva mayor que otros cultivos tradicionales de la sierra. Este crecimiento, ha generado siembras extensivas en la sierra y siembras intensivas y extensivas en costa, empleando tecnologías y herramientas que en algunas zonas (sobre todo en costa) han ocasionado el descuido de determinados estándares de calidad en cuanto al uso de plaguicidas. ⁽¹⁾

Las plantas cultivadas en suelos contaminados absorben más oligoelementos y la concentración de estos en los tejidos vegetales está a menudo directamente relacionada con su abundancia en los suelos, especialmente en la solución húmeda que adsorbe la planta. ⁽²⁾

La presente investigación tiene como finalidad comparar las concentraciones de Arsénico, Cadmio, Mercurio y Plomo en las muestras de quinua con los niveles establecidos por MERCOSUR, Unión Europea y Legislación Brasileña, con el fin de informar si nuestro producto cumple con estos estándares que lo garanticen como un producto seguro para el consumidor.

1.2. Formulación del Problema:

¿Superarán las concentraciones de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en Quinua (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria durante el período de Enero del 2018?

1.3. Justificación:

Las excesivas concentraciones de metales pesados en el suelo podrían impactar la calidad de los alimentos, la seguridad de la producción de cultivos y la salud, debido a que éstos se mueven a través de la cadena alimenticia. Los metales acumulados en los suelos se reducen lentamente mediante la lixiviación, el consumo por las plantas, la erosión y la deflación. Sin embargo, los niveles de contaminación y su impacto en algunas áreas requieren de alternativas que en periodos relativamente cortos reduzcan los niveles de contaminación. ⁽³⁾

La fitorremediación aprovecha la capacidad de ciertas plantas para absorber, acumular, metabolizar, volatilizar o estabilizar contaminantes presentes en el suelo, agua o sedimentos como: metales pesados, metales radiactivos, compuestos orgánicos y derivados del petróleo. ⁽³⁾

La venta de quinua en los mercados es un proceso que reviste gran importancia sanitaria, económica y sociocultural, principalmente en las zonas urbanas de las ciudades, siendo un alimento de amplio consumo y a menudo, representan una parte importante de la ingesta diaria de alimentos de niños y adultos y si estas no se rigen a un control de calidad, generan factores de riesgos potenciales para la salud pública.

Es importante realizar estudios que permitan conocer las concentraciones reales de metales pesados a las que estamos expuestos los consumidores, en especial de los productos alimenticios de mayor consumo y producción en el país. Actualmente en el país no existe normativas que regulen las concentraciones de estos metales en este producto; es así que el presente estudio tiene por finalidad, determinar la concentración de metales pesados como el Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en Quinua expandidas en los mercados de La Victoria, los cuáles serán comparados con los parámetros establecidos en la Unión Europea, MERCOSUR y Legislación Brasileña; para evaluar si superan las concentraciones límites establecidas en estos países.

A su vez el impacto está en que los resultados obtenidos más adelante servirían de base para que se puedan desarrollar normativas en el país en base a datos reales hallados, con el fin de proteger la salud del ser humano que lo consume.

1.4. Objetivos de la Investigación:

1.4.1. Objetivo General:

Determinar la concentración de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en Quinua (*Chenopodium quinoa*) expandida en los mercados de La Victoria – Enero 2018.

1.4.2. Objetivos Específicos:

1. Comparar la concentración de Arsénico en Quinua (*Chenopodium quinoa*) expandida en los mercados de La Victoria con los parámetros establecidos en MERCOSUR.

2. Comparar la concentración de Cadmio en Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en mercados de La Victoria con los parámetros establecidos en MERCOSUR y la Unión Europea.
3. Comparar la concentración de Plomo en Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria con los parámetros establecidos en MERCOSUR y la Unión Europea.
4. Comparar la concentración de Mercurio en Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria con los parámetros establecidos en la Legislación Brasileña.
5. Determinar si existe correlación entre los niveles de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria.

1.5. Hipótesis.

1.5.1. Hipótesis General.

La Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria presenta Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en elevadas concentraciones.

1.5.2. Hipótesis Específicas.

1. La concentración de Arsénico en Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria, superan los valores establecidos en el MERCOSUR.
2. La concentración de Cadmio en Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria, superan los parámetros establecidos en MERCOSUR y la Unión Europea.
3. La concentración de Plomo en Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria, superan los parámetros establecidos en MERCOSUR y la Unión Europea.
4. La concentración de Mercurio en Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria, superan los parámetros establecidos en la Legislación Brasileña.
5. Existe relación entre las concentraciones de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en la Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes de la Investigación.

En Perú en el año 2014, el Servicio Nacional de Sanidad Agraria realizó un monitoreo de residuos químicos y otros contaminantes en granos de Quinoa, incluyendo el estudio de elementos metálicos como Cadmio, Plomo y Arsénico. Los resultados indicaron que, de las 32 muestras no conformes, se registró en 21 muestras (65.68%) la presencia de metales pesados; distribuyéndose en la región de la Costa norte y sur el 47.62% (10 muestras) y en la región de la Sierra el 52.38% (11 muestras). Lambayeque y Piura registraron, la mayor presencia de metales pesados, en la primera región con 04 muestras con Pb y; Piura con 3 muestras con Cd y 01 muestra combinada con Cd, As y Pb; seguido de Arequipa con 02 muestras, una con Pb y As y la otra con Cd y Pb. En la región de Ayacucho no se registraron muestras de granos de quinoa con presencia de metales pesados (Pb, Cd, As). En la Sierra, Junín reportó la mayor cantidad de muestras con metales pesados en 04 muestras; seguidos por Puno y Huancavelica con 2 muestras cada una con Pb; Cusco con 02 muestras con Cd y Pb y; Apurímac 01 muestra con Pb. El Plomo (Pb), es el metal pesado con mayor registro y su presencia se detectó en 16 de las 50 muestras evaluadas de granos de quinoa, con mayor presencia en Lambayeque (04) y Junín (03); seguido por el Cadmio (Cd) en 09 muestras de las 50 evaluadas y, mayor presencia en Piura y Junín y; Arsénico (As) con 02 registros en muestras de Piura y Lambayeque. En Ayacucho, no se reportaron muestras de granos de quinoa con presencia de metales pesados. ⁽⁴⁾

En la ciudad de Puno en el año 2010, un grupo de científicos de la Universidad Nacional del Altiplano, valoró el contenido de plomo total en cereales y comestibles expandidos procesados en expansores tipo batch recurrentes y un prototipo rediseñado libre de plomo, se comparó con el Límite máximo (LM) del Codex Alimentarius para cereales (0.2 mg kg⁻¹). Los informes de laboratorio señalan que los cereales contienen valores inferiores a 0.1 mg kg⁻¹ de plomo total. Los alimentos expandidos procesados en expansores tipo batch comunes provenientes de las provincias de Yunguyo, El Collao, Puno, San Román, Huancané, Melgar y Cusco, presentan valores promedios de 2.59 mg kg⁻¹ para expandido de quinoa, 3.07 mg kg⁻¹ para expandido de maíz, 6.02 mg kg⁻¹ para expandido de arroz y 2.82 mg kg⁻¹ para expandido de trigo. Los alimentos expandidos con el prototipo rediseñado tuvieron valores promedios de 0.15 mg kg⁻¹ para expandido de quinoa; 0.48 mg kg⁻¹ para expandido de maíz; menor a 0.10 mg kg⁻¹ para expandido de arroz y 0.23 mg kg⁻¹ para expandido de trigo. Los

materiales y partes de contacto con los alimentos del prototipo rediseñado fueron: Teflón (tapa) y acero inoxidable calidad 304-2b (cámara) los que disminuyeron el valor de plomo en los alimentos expandidos. ⁽⁵⁾

En Brasil en el año 2011 se realizó un estudio dentro de la Universidad de Sao Pablo, analizando muestras de fresas, tomate y quinua. Manifestando que los usos de pesticidas son beneficiosos para la sociedad aumentando la disponibilidad de alimentos, pero aspectos negativos como la contaminación del suelo, el agua y los alimentos están asociados con el mal uso. En el caso de la quinua, debido al escaso conocimiento de este cereal, no existen datos científicos publicados sobre los residuos de plaguicidas. Por lo tanto, el objetivo es la cuantificación de residuos de diferentes clases de productos químicos en fresa, tomate y quinua, utilizando el método de preparación de muestras QuEChERS y la determinación de niveles de residuo en muestras comerciales de fresa, tomate y 25 variedades de quinua de Perú. La detección se llevó a cabo utilizando GC-MS y LC-MS / MS. (AU). Se realizó una investigación de residuos químicos en el cultivo de Quinua. Existe un gran interés por los contaminantes ambientales en relación con la seguridad alimentaria; estudios previos muestran contaminantes orgánicos. Los resultados demuestran la susceptibilidad de los granos de quinua a acumular sustancias tóxicas y muestran la necesidad de establecer nuevos criterios para la certificación orgánica. ⁽⁶⁾

2.2. Bases Teóricas.

2.2.1. Quinua

La quinua tiene la siguiente clasificación taxonómica:

Reino: Plantae

División: Magonoliophyta

Clase: Magnoliopsida

Orden: Caryophyllales

Familia: Chenopodiaceae

Género: *Chenopodium*

Sección: *Chenopodia*

Subsección: *Cellulata*

Especie: *Chenopodium quinoa*

Los nombres más usados de la quinua son: kinua, quinua, parca, quiuna (idioma quechua); supha, jopa, jupha, jiura, aara, ccallapi y vocali (aymara); suba y pasca (chibcha); quingua (mapuche); quinoa, quinua dulce, dacha, dawé (araucana); jupa, jara, jupa lukhi, candonga, licsa, quiñoa. La quinua (*Chenopodium quinoa*) se cultiva en todos los Andes, primordialmente del Perú y Bolivia, de hace aproximadamente 7.000 años atrás, por culturas pre incas e incas. Históricamente la quinua se ha cultivado principalmente desde el norte de Colombia hasta el sur de Chile hasta los 4.000 msnm, pero su mejor producción se consigue en el rango de 2.500-3.800 msnm con una precipitación pluvial anual entre 250 y 500 L/m² y una temperatura media de 5-14 °C. En Latinoamérica, Bolivia es el país con más grande exportación de quinua orgánica a USA y países de Europa. La importancia de la quinua reside en su elevado valor nutricional como alimento, la utilización completa de la planta y su amplia adaptación a condiciones agroecológicas. Su empleo racional está orientada a rescatar el sistema tradicional del cultivo de quinua, que es el manejo ecológico de suelos, plagas y enfermedades con la perseverancia en el sistema tradicional de los agricultores de este cultivo. ⁽⁷⁾

La quinua está considerada como el alimento más completo para la nutrición humana basada en proteínas de la mejor calidad en el reino vegetal por el balance ideal de sus aminoácidos esenciales, ácidos grasos como omega 3, 6 y 9, en forma equilibrada, vitaminas, y minerales como el calcio y el hierro. ⁽⁸⁾

En cuanto a Puno, primera región productora a nivel nacional también se ha expandido su cultivo, aunque en niveles moderados, pero le han permitido mantener su supremacía productora. (Ver tabla 1)

En los últimos años, la puesta en vitrina mundial de este antiguo grano andino y la elevada presión de su demanda, permitió la mejora de sus precios y el incentivo para sembrar mayores áreas de quinua en especial en ciertas regiones de la costa donde antes no se había producido; tales como Arequipa (parte costa), Lambayeque, La Libertad, Tacna, Lima e Ica. Asimismo, se amplió y consolidó su producción en regiones serranas como Ayacucho, Junín y Huánuco. (Ver tabla 2)

Tabla 1. Producción de Quinua (*Chenopodium quinoa*) Nacional y Regional



Fuente: DGESEP - MINAGRI

Elaboración: DGPA-DEEIA

Tabla 2. Perú, Comportamiento de la Producción de Quinua (*Chenopodium quinoa*)

	Nacional	Puno	Ayacucho	Junín	Cusco	Apurímac	Arequipa	La Libertad	Lambayeque
2008	29 867	22 691	1 721	1 145	1 776	892	264	364	0
2009	39 397	31 160	1 771	1 454	2 028	933	473	415	0
2010	41 079	31 951	2 368	1 586	1 890	1 212	650	430	0
2011	41 182	32 740	1 444	1 448	1 796	1 190	1 013	354	0
2012	44 213	30 179	4 188	1 882	2 231	1 981	1 683	505	0
2013	52 130	29 331	4 925	3 852	2 818	2 010	5 326	1 146	427
2014	114 725	36 158	10 323	10 551	3 020	2 690	33 193	4 155	3 262
2015	105 666	38 221	14 630	8 518	4 290	5 785	22 379	3 187	778
2016	77 652	35 166	16 657	3 802	3 937	4 805	6 157	2 900	28

Fuente: MINAGRI-DGSEP-DE

Elaboración: MINAGRI-DGPA-DEEIA

(2008-2016) - (En toneladas)

En el 2016 también todas las regiones de la Sierra, declinan su producción; así Puno produce -8%, Cusco -8%, Apurímac -16,9%. Solo la segunda mayor región productora de quinua, Ayacucho, incrementa su producción en 13,8%.

2.2.1.1. Requerimiento de Cultivo

Las condiciones climáticas y la calidad de la tierra tienen influencias muy marcadas en la producción y productividad de la quinua. El factor climatológico está precisado por una secuencia de factores tales como altitud, precipitación, temperatura, latitud, vientos, iluminación, etc. Dado a su cultivo en zonas marginales de los andes altos, la quinua se enfrenta con peligrosos riesgos ambientales como heladas, sequías prolongadas, granizo, vientos fuertes, tierras de calidad pobre y ácidos. ^(7, 8)

Suelo. - En lo referente al suelo la quinua se desarrolla en un suelo franco arenoso a franco arcilloso, con buen drenaje, con pendientes moderadas, con profundidad promedio y un contenido promedio de nutrientes, ya que la planta depende de los nutrientes aplicados al cultivo anterior que es principalmente papa. La quinua se adecua perfectamente a varios tipos de suelos. ⁽⁸⁾

pH. - La quinua tiene un extenso rango de desarrollo y producción a diferentes pH del suelo de 6.5- 8.5, y con 12 mhos/cm. de C.E. ⁽⁸⁾

Agua. -En relación a la precipitación: - Optimo: 300 – 500 mm - Máximo: 600 – 800 mm. Con respecto al agua, la quinua es un organismo eficaz en la utilización, a pesar de ser una planta C3, puesto que posee mecanismos morfológicos, anatómicos, fenológicos y bioquímicos que le permiten no solo escapar al déficit de humedad, sino tolerar y soportar la carencia de humedad del suelo en temporadas más o menos seco de 300 – 500 mm de agua, pero sin temperaturas bajas se logra una producción mayor. ⁽⁸⁾

Temperatura. - La temperatura óptima para la quinua este alrededor de 8 – 15 °C, puede soportar hasta –4°C, en ciertas etapas fenológicas, siendo más tolerante en la ramificación y las más sensible la etapa de floración y llenado de grano. La temperatura está dada por la altura, la inclinación y exposición del campo y por la densidad del cultivo. La única posibilidad del productor de influir sobre la temperatura es mediante la selección de un campo bien ubicado y de la densidad de la siembra. Para una germinación aceptable la temperatura mínima para la quinua es de 5° C. Temperaturas mayores a 15°C, causan pérdidas por respiración, traen el riesgo de ataques de insectos (sí las condiciones son secas) u hongos (sí las condiciones son húmedas). La presencia de veranillos prolongados, con altas temperaturas diurnas forza la formación de la panoja y su maduración, lo que repercute en bajos rendimientos. ⁽⁸⁾

2.2.1.2. Importancia Nutricional

El mayor valor de la quinua radica en el contenido de aminoácidos que forman parte de su proteína (Lisina y Metionina), no siendo excepcionalmente alta en proteínas, aunque sobrepase a este nutriente a otros cereales. Las leguminosas tienen un elevado contenido de proteínas, pero de menor calidad. Siendo la quinua un grano de elevado valor biológico. ⁽⁸⁾

Los valores nutricionales en 100g. de granos de quinua, fluctúan en:

Humedad 10.2% a 12%

Proteínas 12.5% a 14%

Grasas 5.1% a 6.4%
Cenizas 3.3% a 3.4%
Carbohidratos 59.7% a 67.6%
Fibra 3.1% a 4.1%

El grano de quinua además tiene un mayor contenido en Fósforo y Calcio. Los valores nutricionales del grano de quinua, están en relación a la variedad. Asimismo, el grano de quinua en el pericarpio presenta un glucósido de sabor amargo llamado saponina, el que se halla en un rango de 0.015% en variedades dulces a 0.178% en variedades amargas. ⁽⁸⁾

La quinua, exclusivo alimento vegetal que presenta a todos los aminoácidos esenciales, oligoelementos y vitaminas y no contiene gluten. Los aminoácidos esenciales se hallan en el núcleo del grano, a diferencia de otros cereales que los tienen en el exosperma o cáscara, como el arroz o trigo. Este cultivo tiene una extraordinaria adaptabilidad a diferentes pisos agroecológicos. Puede crecer con humedades relativas desde 40% hasta 88%, y soporta temperaturas desde -4°C hasta 38°C.

Es una planta eficaz en la utilización de agua, es tolerante y resistente a la deficiencia de humedad del suelo, y facilita producción aceptable con precipitaciones de 100 a 200 mm. Esta planta cuenta con más de tres mil variedades o ecotipos tanto cultivadas como silvestres que se resumen en cinco categorías básicas según el gradiente altitudinal: ecotipos sobre el nivel del mar altiplano, de valles interandinos, de los salares y de los Yungas.

Más allá de que los principales productores son Bolivia, Perú y Estados Unidos, el cultivo se está expandiendo a otros continentes y en la actualidad se está cultivando en diversos países de europeos y de Asia con altos valores de rendimiento. Mediante este informe, contribuimos a mejorar el conocimiento y difusión de este milenario cultivo, el cual acarrea un importante valor estratégico para la Seguridad Alimentaria y sobre nutrición para la raza humana. ⁽¹⁰⁾

2.3. Metales pesados.

Los elementos como los metales son constituyentes naturales de la corteza terrestre. Tienen un rol importante en los organismos al ser parte fundamental de sus funciones bioquímicas y fisiológicas. ^(11,12) Algunos son oligoelementos imprescindibles para el mantenimiento de los sistemas bioquímicos de los seres vivos, como, por ejemplo, el cobre, el manganeso o el zinc, que son esenciales en el metabolismo de los mamíferos.

Los metales pesados de mayor riesgo para la salud son el cadmio, mercurio, plomo, arsénico. ⁽¹³⁾

El aire, el agua y el suelo constituyen las principales vías de entrada de metales a los vegetales. La importancia de estas vías de distribución de metales depende del elemento en cuestión, de la localización y tipo de suelo, de la especie vegetal y de las prácticas agrícolas aplicadas. Asimismo, la capacidad de absorber y acumular metales difiere notablemente, teniendo en cuenta la variedad del vegetal. La absorción de metales por los vegetales es el primer paso para la entrada de éstos en la cadena alimentaria. ⁽¹³⁾

La absorción y posterior acumulación de los metales en los vegetales es debida principalmente al movimiento desde el suelo a las raíces de las mismas. En general, la composición mineral de los suelos puede influir en la composición metálica de los tubérculos pudiéndose acumular altas concentraciones de elementos metálicos en los mismos. ⁽¹³⁾

Diversas líneas de investigación han demostrado que variando las propiedades del suelo (pH, materia orgánica, potencial redox y capacidad de cambio catiónico), como consecuencia de los procesos agrícolas, se pueden producir cambios en la movilidad y disponibilidad de metales. ⁽¹³⁾

Los alimentos son el principal medio de traslocación de los metales para llegar a los seres vivos. ⁽¹³⁾

2.3.1. Arsénico (As).

Es un elemento metaloide que suele presentarse en tres estados alotrópicos: de colores: gris, negro y amarillo. El más estable es el gris, como una masa cristalina, de aspecto metálico, brillante y frágil. El estado de color negro es un polvo amorfo que a 360° se convierte al estado color gris. El arsénico color amarillo es una forma cristalina meta estable que sufre oxidación a temperatura ambiente por la acción del aire y revierte al estado gris por la acción de la luz. Las formas más empleadas en la industria son el anhídrido arsénico, arseniato de calcio, tricloruro de arsénico y los arsenitos. El arsénico es insoluble agua, pero sí en los ácidos fuertes. ⁽¹⁴⁾

El metaloide arsénico sufre oxidación rápida en presencia de humedad, recubriéndose de una capa de anhídrido arsenioso. Su combustión genera humos de anhídrido arsenioso, muy tóxicos. Presenta reacción con los halógenos, formando trihalogenuros; y con el azufre, formando los sulfuros de arsénico. Algún estado alotrópico es sensible a la acción de la luz, de esta forma algún trihalogenuro. El producto es atacado por los ácidos fuertes (nítrico, sulfúrico) que lo disuelven. Con los siguientes compuestos puede originar reacciones violentas; con peligro de explosión o inflamación: con los cloratos, bromatos o iodatos de calcio, bario, magnesio, sodio, potasio y zinc, cloro, flúor, trióxido de cromo, monóxido de cloro, trifluoruro de cloro, litio, ácido hipocloroso, tricloruro de nitrógeno, tribromuro de nitrógeno, nitrato potásico, permanganato potásico, nitrato de plata, peróxidos de sodio y potasio, etc. ⁽¹⁴⁾

La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) ha usado un BMDL01 (límite de seguridad inferior al 5% de la dosis diaria que produce un aumento del 1% en la aparición de cánceres de pulmón, piel y vejiga, de esta forma como de lesiones cutáneas en relación a los controles, derivado del ajuste de un modelo matemático a los datos experimentales) de arsénico de 0,3-8 µg por kg de peso corporal y día (EFSA, 2009a). Tomando el límite más conservador, esto se traduce, en una persona de 60 kg, en un límite diario de ingesta de 18 µg. La exposición al arsénico por otras fuentes, incluidos los alimentos, es de hasta 1,22 µg por kg de peso corporal y día (EFSA, 2009a) y, por consiguiente, se cree que el valor de 0,3 µg es suficientemente conservador, por lo que se obtiene una concentración de partida para el estudio del límite más alto de migración de arsénico desde materiales cerámicos de 18 µg/kg de alimento. ⁽¹⁵⁾

2.3.2. Cadmio (Cd).

El cadmio (Cd, número atómico 48, masa atómica 111,40) es un elemento metálico que está presente en la naturaleza asociado a varios minerales. Este elemento forma parte del grupo II B de la tabla periódica y se halla en el subgrupo que incluye también al zinc y al mercurio. Se obtiene como subproducto del proceso metalúrgico del zinc y del plomo, a partir de sulfuro de cadmio; en el proceso hay formación de óxido de cadmio, molécula de alto grado de toxicidad. Su número de valencia es + 2. ⁽¹⁶⁾ La solubilidad de las sales de cadmio en agua es muy variable, puesto que los halogenuros, el sulfato y el nitrato son poco solubles mientras que el óxido, el hidróxido y el carbonato son básicamente insolubles en agua. ⁽¹⁶⁾

El cadmio tiene una presión de vapor elevada por lo cual, a lo largo de su refinación y fundición, se produce óxido de cadmio, que constituye un elevado riesgo para la salud. Pertenece a los mayores agentes tóxicos asociados a contaminación ambiental e industrial, pues reúne cuatro de las características más temidas de un tóxico: ⁽¹⁷⁾

- Efectos no deseados para el ser humano y su ambiente.
- Bioacumulación.
- Permanencia en el medio ambiente.
- Recorra distancias largas con el viento y en los cursos de agua.

El cadmio es un elemento relativamente raro que algunas actividades humanas liberan en la atmósfera, la tierra y el agua. En general, las dos fuentes principales de contaminación son la producción y utilización de cadmio, y la eliminación de desechos que contienen cadmio. El aumento del contenido de cadmio en los suelos incrementa la absorción de cadmio en las plantas; de esta manera, la exposición humana a través de cultivos agrícolas es susceptible al incremento del cadmio presente en el suelo. Las plantas absorben una mayor cantidad de cadmio del suelo cuando el pH del suelo es bajo. Los organismos alimentarios comestibles que viven en libertad, como los crustáceos y los hongos, acumulan cadmio naturalmente. Como en los seres humanos, en los caballos y en algunos animales terrestres salvajes aumenta la concentración de cadmio en el hígado y los riñones. El consumo regular de estos productos puede incrementar la exposición. ⁽¹⁸⁾

EFSA ha predeterminado una ingesta semanal tolerable (tolerable weekly intake, TWI) de cadmio de 2,5 µg por kg de peso corporal (EFSA, 2009b, 2011). Esto quiere decir que, en un individuo 60 kg, en una TDI de 21,4 µg. La exposición al cadmio medio de los alimentos oscila entre 2,04 y 3,66 µg/kg de peso corporal por semana (EFSA, 2012).

Ya que esta exposición es algo superior a la TWI y estableciendo el criterio para proponer una concentración inicial para la discusión del límite de la revista del comité científico de migración de cadmio desde materiales cerámicos, este podría quedar establecido en un 10% de la TDI: 2 µg/kg de alimento. No obstante, teniendo en cuenta que el límite predeterminado para algunas aguas envasadas es de 5 µg/L (UE, 1998), y que probablemente valores más restrictivos sean difíciles de cumplir, se obtiene un valor de 5 µg/kg de alimento como valor límite para la discusión. ⁽¹⁹⁾

2.3.3. Plomo (Pb).

El plomo, puede aparecer en elevadas cantidades en los alimentos, asociado por ejemplo al empleo de componentes galvanizados (los materiales elaborados a base de zinc pueden contener plomo), de tal manera que las soldaduras de un envase pueden llegar a presentar hasta 3 mg de este elemento por kg, liberándose hacia los alimentos especialmente en medios ácidos. A esta posible fuente de contaminación generada durante el procesado, conviene añadir la procedente directamente de los niveles medioambientales de este metal, con lo cual puede ser fácilmente absorbido y retenido por los animales y plantas, pudiendo llegar a constituir una importante fuente de contaminación de los alimentos.⁽²⁰⁾ En este sentido el plomo ha sido y es empleado por el ser humano en multitud de productos y fines, industriales o no, cuya importancia toxicológica es evidente. Es por ello que la WHO/FAO ha establecido provisionalmente como nivel de ingesta semanal tolerable para este metal la cantidad de 25 µg/kg de peso corporal.⁽²⁰⁾

Durante los últimos años fuentes de contaminación ambiental por plomo han disminuido ya sea aboliendo su uso en la gasolina, pero también porque están prohibidos soldaduras en el envasado de alimentos y bebidas. Los nutrientes, así como como frutas, verduras, carne, vísceras (hígado), los frijoles, mariscos, vinos y gaseosas tienen la posibilidad de contener plomo, esto debido a que estas plantas son regadas con aguas contaminadas y los animales criados en sitios contaminados. Estos contaminantes tienen la posibilidad de acumularse en la cadena alimentaria y pueden ser ingeridos por los animales y los seres humanos. Muchas verduras, granos y carnes presentes en los alimentos para animales de compañía (mascotas) tienen la probabilidad de estar contaminados por este elemento químico y ocasionar serios problemas de salud.⁽²⁰⁾

EFSA ha considerado que es imposible establecer una ingesta semanal tolerable para el plomo, pero se ha establecido una BMDL01 de plomo cuyo menor valor es de 0,5 µg por kg de peso corporal y día (EFSA, 2010). Esto quiere decir que un 1% de la población podría verse afectada negativamente por este nivel. Visto que no existe aún un NOAEL (no observable adverse effect level) y que se considera que el BMDL01 es suficientemente conservador, se toma un valor de 30 µg diarios para una persona de 60 kg como sustituto de la TDI. La exposición al plomo por medio de los alimentos es de hasta 2,43 µg por kg de peso corporal y día (146 µg por día en una persona de 60 kg) (EFSA, 2010). Visto que esta exposición es superior a dos veces el BMDL01, para proponer un valor de partida para la discusión del límite máximo de migración de plomo

desde materiales cerámicos, esta debería quedar fijada en un 5% de la exposición: 7,3 µg/kg de alimento. Sin embargo, teniendo en cuenta que el valor límite determinado para agua envasada es de 10 µg/L (a partir de 2014) (UE, 1998) y que la ingesta de agua envasada es comúnmente al de los alimentos en contacto con cerámica, se propone este límite de 10 µg/kg de alimento. ⁽²¹⁾

2.3.4. Mercurio (Hg).

El mercurio es un metal pesado y su presencia en el cuerpo humano resulta tóxica a partir de ciertos niveles críticos que dependen fundamentalmente, de un conocimiento de las relaciones dosis-efecto y dosis-respuesta. Asimismo, depende del conocimiento de las variaciones en la exposición, absorción, metabolización y excreción en cualquier situación dada. ⁽²¹⁾ Las diferentes formas y compuestos de mercurio tienen peculiaridades toxicocinéticas específicas. En este aspecto las propiedades químicas e interacciones biológicas de importancia son las siguientes: ⁽²¹⁾

El mercurio elemental (e-Hg) es soluble en los lípidos, altamente difusible a través de las biomembranas y bio-oxidado intracelularmente a mercurio inorgánico (i-Hg). ⁽²²⁾

El mercurio inorgánico (i-Hg) es soluble en agua y menos difusible a través de las biomembranas que el e-Hg. Induce a la síntesis de proteínas del tipo metalotioneína en el riñón, siendo la unión principal del mercurio a las proteínas, no estructural. ⁽²²⁾ Los compuestos de alquil-mercurio (al-Hg), principalmente el metilmercurio (me-Hg), son solubles en los lípidos, altamente difusibles a través de las biomembranas y es biotransformado muy lentamente en i-Hg. ⁽²²⁾ Los compuestos mercuriales orgánicos (or-Hg) y (alox-Hg) son solubles en los lípidos y rápidamente degradables en el organismo a i-Hg. ⁽²²⁾ EFSA (2004) establece la ingesta semanal tolerable provisional (provisional tolerable weekly intake, PTWI) de mercurio de 1,6 µg por kg de peso corporal y semana, asumida por el Comité Mixto FAO/ OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA, 2003). Esto implica que, en una persona de 60 kg, en una TWI de 96 µg. La exposición al mercurio por medio de distintas fuentes, incluyendo los alimentos, es de 1,5 µg por kg de peso corporal (EFSA, 2004). Ya que esta exposición es parecida a la PTWI, para proponer una concentración de partida para la discusión del límite máximo de migración de mercurio desde materiales cerámicos, esta estaría establecida en un 10% de la TWI: 9,6 µg/kg de alimento. ⁽²³⁾

2.3.5. Contaminación de la planta por metales pesados.

La actividad industrial y minera arroja al ambiente metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, arsénico y cromo, muy dañinos para la salud humana y para la mayoría de formas de vida, cuando se abandonan metales tóxicos en el ambiente, contaminan el suelo y se acumulan en las plantas y los tejidos orgánicos.

La absorción de metales pesados por las plantas es generalmente el primer paso de su entrada en la cadena alimentaria. La absorción y posterior acumulación dependen de:

- El movimiento de los metales desde la solución suelo a la raíz de la planta.
 - El paso de los metales por las membranas de las células corticales de la raíz.
 - El transporte de los metales desde las células corticales a la xilema desde donde la solución con metales se transporta de la raíz a los tallos.
 - La posible movilización de los metales desde las hojas hacia los tejidos de almacenamiento usados como alimento (semillas, tubérculos y frutos) por el floema.
- después de la absorción por los vegetales los metales están disponibles para herbívoros y humanos directamente o a través de la cadena alimentaria. ⁽²⁸⁾

2.3.6. Normas Internacionales que establecen los Límites Máximos Permisibles (LMP)

Concentración de Arsénico	MERCOSUR (Mercado Común del Sur) = 0,30 mg/kg.
Concentración de Cadmio	MERCOSUR (Mercado Común del Sur) y Unión Europea = 0,10 mg/kg.
Concentración de Plomo	MERCOSUR (Mercado Común del Sur) y Unión Europea = 0,20 mg/kg.
Concentración de Mercurio	Legislación Brasileña= 0.01 mg/Kg

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

3.1. Tipo de Investigación:

- **Descriptiva:** El estudio permitirá conocer la situación real de las concentraciones de metales pesados en la Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria
- **Transversal:** Las variables del estudio en la evaluación de los elementos metálicos mencionados se medirá en un solo momento y en un tiempo definido.

3.2. Población:

Quinoa (*Chenopodium quinoa*) a granel expendida en los mercados de La Victoria.

3.3. Muestra:

Se recolectará aleatoriamente 11 muestras a granel en bolsas de plástico inerte conteniendo 250g de quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendidas en los mercados de La Victoria – Enero 2018.

3.4. Variables:

3.4.1. Variable Independiente.

Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria – Enero 2018.

3.4.2. Variable Dependiente.

Concentración de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en quinoa (*Chenopodium quinoa*) de los mercados de La Victoria – Enero 2018.

3.5. Técnicas, instrumentos y procedimientos de recolección de datos:

3.5.1. Técnica Operativa.

La cuantificación de los niveles de concentración de Cadmio y Plomo en muestras de Quinoa (*Chenopodium quinoa*) se hará por medio el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica acoplado con Horno de grafito y la de Arsénico y Mercurio con Generador de Hidruros.

Los datos obtenidos serán procesados y comparados con los valores máximos establecidos por la Unión Europea, MERCOSUR y Legislación Brasileña, mediante el programa Excel ya que es un estudio comparativo estadístico.

3.5.2. Espectrofotometría de Absorción Atómica.

En química analítica, la espectrometría de absorción atómica es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra. Puede utilizarse para analizar la concentración de más de 62 metales diferentes en una solución.

El método analítico hace uso de la espectrometría de absorción para determinar la concentración de un analito en una muestra. Se fundamenta principalmente en la ley de Beer-Lambert. Resumiendo, los electrones de los átomos en el atomizador tienen la posibilidad de ser promovidos a orbitales más altos por un momento por medio de la absorción de una cantidad de energía (esto quiere decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta proporción de energía (o longitud de onda) tiene relación especialmente a una transición de electrones en un elemento particular, y generalmente, cada longitud de onda se ajusta a un solo elemento.

Como la proporción de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad que sobra en el otro lado (el detector) se puede medir, es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y de esta forma conseguir una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide. Para investigar los constituyentes atómicos de una muestra es necesario atomizarla. La muestra debe ser iluminada por la luz. Por último, la luz es transmitida y medida por un detector. Con el objeto de reducir el efecto de emisión del atomizador (por ejemplo, la radiación de cuerpo negro) o del ambiente, comúnmente se usa un espectrómetro entre el atomizador y el detector. ⁽²⁴⁾

3.5.2.1. Espectrometría de Absorción Atómica Horno de Grafito.

El fundamento del método se basa en la absorción de luz por parte de un elemento en estado atómico. La longitud de onda a la cual la luz es absorbida es única y específica de cada elemento. Se mide la disminución de la intensidad de la luz como resultado de la absorción, como consecuencia la cantidad de radiación absorbida proporcional a la cantidad de átomos del elemento presente.

Una cantidad pequeña de muestra, usualmente entre 2 a 20 μL , es introducido directamente en el tubo de grafito revestido pirrolíticamente. Este revestimiento lo vuelve resistente a los procesos de oxidación que suceden dentro del tubo, prolongando así su vida útil y haciéndolo impermeable a líquidos, para evitar su ingreso al interior. Todo esto aumenta la sensibilidad y reproducibilidad de las medidas en GFAAS. Este tubo es calentado por el pasaje de una corriente eléctrica controlada por medio de una serie de pasos programados para eliminar el solvente y la mayor parte de componentes de la matriz. Luego se atomiza la muestra para generar vapores atómicos. Todo el analito que se introduce en el tubo de grafito es atomizado; los átomos son retenidos en el tubo, y encaminados por el camino óptico por un período de tiempo mayor que en el caso del método que utiliza llama (FAAS), para lograr la atomización. Como consecuencia de esto, la sensibilidad y el límite de detección son muy bajos, del orden de partes por billón. Esto puede atribuirse principalmente al hecho de que el solvente no está presente al mismo tiempo que el analito, y a la ausencia de dilución que ocurre en FAAS por el gas portador. Aunque el estado atómico está sujeto a interferencias, éstas son de una naturaleza distinta a las encontradas en la atomización por llama, y pueden ser controladas básicamente cambiando las condiciones analíticas y mediante la adición de modificadores de matriz, lo que minimiza la etapa de preparación de muestra y la introducción de errores.

El procedimiento implica fundamentalmente 2 procesos: la atomización de la muestra y la absorción de radiación que llega de una fuente por los átomos libres. El tratamiento de la muestra hasta la atomización comprende las siguientes etapas:

Secado. Cuando la muestra ha sido inyectada en el tubo de grafito, se calienta a una temperatura algo inferior al punto de ebullición del solvente (usualmente entre 80 a 180 $^{\circ}\text{C}$). El propósito de esta etapa es la evaporación del solvente. La muestra inyectada (2-20 μL) en el horno de grafito es sometida a una temperatura algo inferior al punto de ebullición del solvente (80-180 $^{\circ}\text{C}$). Aquí se evaporan el solvente y los elementos volátiles de la matriz.

Calcinado. El siguiente paso del programa es el calcinado por aumento de la temperatura, para eliminar la mayor proporción de material (materia orgánica) de la muestra cómo se pueda, sin pérdida del analito. La temperatura de calcinación utilizada varía comúnmente en el rango de 350 a 1600 °C. Durante el calcinado, el material sólido es descompuesto en tanto que los materiales refractarios, como por ejemplo los óxidos, quedan inalterados.

Atomización. En esta etapa, el horno es calentado de manera rápida a altas temperaturas (1800-2800 °C) para vaporizar los residuos del paso de calcinado. Este proceso conlleva a la creación de átomos libres en el camino óptico. Se mide la absorbancia a lo largo de este paso. La temperatura de atomización depende de la volatilidad del elemento. Comúnmente se añade una cuarta etapa para limpieza del horno a una temperatura algo superior a la temperatura de atomización. Cuanto mejor sea la división de los elementos concomitantes del analito, mejor va ser la atomización y la determinación va estar más libre de interferencias.⁽²⁶⁾

3.5.2.2. Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros

La técnica de absorción atómica con generación de hidruros permite cuantificar el orden de ppb o ultratrazas a elementos como As, Hg, Sn, Sb, Ga, Bi, Te, que tienen la propiedad de formar hidruros correspondientes.

La muestra disuelta en ácido diluido se mezcla con un agente reductor, tal como una solución de zinc y ácido clorhídrico, cloruro de estaño o boro hidruro de sodio. Esta reacción produce H atómico que reacciona con el As, Hg, Sn, Sb, Ga, Bi, Te para formar hidruros volátiles. El mecanismo de formación de los hidruros, es complicado. Los hidruros volátiles son llevados por un gas portador como el nitrógeno o argón a unas celdas de cuarzo, que es calentada con una llama de aire-acetileno a una temperatura optimizada de entre 900°C a 1000°C para producir la atomización del analito. Cuando los gases pasan a través del tubo calentado, ocurre una descomposición térmica, y se separan los átomos del elemento. Al pasar la luz producida por la lámpara a través del conjunto de átomos, la absorción crece a medida que estos aumentan, llega a un máximo y cae al consumirse el analito y terminarse los átomos de la celda de absorción. Se puede registrar el máximo de la absorción, que se corresponde a la altura de pico, o al área bajo la curva, para relacionarlas con la concentración del analito.⁽²⁷⁾

3.5.3 Procesamiento de la muestra

3.5.3.1 Digestión asistida por microondas

La digestión por microondas es uno de los procedimientos estándar en la preparación de muestras para el análisis elemental en química analítica. La muestra es calentada en vasos cerrados transparentes a las MW junto con los ácidos recomendados. La temperatura máxima de trabajo normalmente está entre 180-220°C dependiendo del tipo de muestra. A esta temperatura se produce la degradación parcial o completa de la muestra. Los reactivos más utilizados para la mineralización de las muestras en el horno de microondas son: Ácido nítrico, ácido clorhídrico y agua oxigenada. Su elección depende del origen de la muestra. El resultado tras la digestión es una disolución acuosa ácida de la muestra, adecuada para su posterior análisis mediante técnicas espectroscópicas. La gran ventaja de la digestión con horno microondas frente a la digestión en vaso abierto convencional es la posibilidad de controlar de forma precisa parámetros como la presión o la temperatura, o la posibilidad de digerir la muestra en tiempos muy reducidos, ya que la velocidad de calentamiento dentro del horno es muy alta. ⁽²⁸⁾

3.5.3.2. Parte Experimental

Se procedió a pesar 0,5g de muestra de quinua, y se transvasó en un tubo de teflón al que se le agregó 6mL de Ácido Nítrico Ultra puro más 2mL Ácido Clorhídrico Ultra puro y 0,5mL de Agua oxigenada Ultra pura al 30% se selló y llevó al Digestor asistido por Microondas con una potencia de 1600w y 180°C, por espacio de 15 minutos y se dejó enfriar por 30 minutos. Posteriormente se transvasó a fioles de 25mL clase A y enrasados con agua ultra pura tipo I quedando listos para su correspondiente lectura en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

3.5.3.3. Determinación de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio.

- **Arsénico:** se empleará una lámpara de cátodo hueco a una longitud de onda de 193,70 nm por Generador de Hidruros.
- **Cadmio:** se empleará una lámpara de cátodo hueco a una longitud de onda de 228,80 nm con Horno de grafito y tubo de grafito con plataforma de L'vov, con corrección de fondo con Deuterio.

- **Plomo:** se empleará una lámpara de cátodo hueco a una longitud de onda de 283,30 nm con Horno de grafito y tubo de grafito con plataforma de L'vov, con corrección de fondo con Deuterio.
- **Mercurio:** se empleará una lámpara de cátodo hueco a una longitud de onda de 253.7nm con Vapor Frio – Generador de Hidruros.

3.6. Materiales:

- Pipetas de 5 y 10 mL
- Beaker de 1000mL y 500 mL
- Fiola de 25mL y 100 mL
- Papel Whatman 0,45u
- Matraz de 100mL
- Pipetas automáticas de 100uL – 1000uL
- Pipetas automáticas de 500uL – 5000uL
- Tips de 100uL – 1000uL
- Tips de 500uL – 5000UI
- Bolsas de plástico altamente estable.

3.7. Equipos:

- Espectrofotómetro de absorción atómica con sistema de doble Haz – modelo ANALYST 600 PERKIN ELMER para Mercurio y otros hidruros.
- Equipo NANOpure para agua ultra pura.
- Lámpara de Cátodo para Arsénico.
- Lámpara de Cátodo para Cadmio
- Lámpara de Cátodo para Plomo.
- Lámpara de Cátodo para Mercurio.
- Campana extractora.
- Balanza eléctrica analítica
- Digestor Asistido por Microondas

3.8. Reactivos:

- Agua ultra pura Tipo I.
- Ácido nítrico ultra puro 67%
- Ácido clorhídrico ultra puro 35%
- Peróxido de hidrogeno al 30%. Ultra puro.
- Solución estándar de arsénico 1000ug/mL en HNO₃ 1%
- Solución estándar de cadmio 1000ug/mL en HNO₃ 1%
- Solución estándar de Plomo 1000ug/mL en HNO₃ 1%.
- Solución estándar de Mercurio 1000ug/mL en HNO₃ 1%.
- Borohidruro de Sodio Q.P. (NaBH₄)
- Ioduro de Potasio KI Q.P.
- Ácido fosfórico ultra puro 85%.
- Octanol Q.P.

3.9. CURVAS DE CALIBRACION

3.9.1. Parámetros de lectura para Plomo

Método: Determinación de Plomo por Horno de grafito.

PARÁMETROS DE INSTRUMENTO	
Tipo de Sistema	Horno
Elemento	Pb
Matriz	Ácido Fosfórico 0,1%.
Corriente de Lámpara	5.00mA
Longitud de Onda	283.30nm
Ancho de corte	0.50nm
Tamaño de Apertura	Reducido
Modo de Instrumento	Encender Abs. BC

PARÁMETROS DE CALIBRACIÓN	
Modo de Calibración	LS Lineal a través de Cero
Muestra fuera de rango de acción	No
Unidades de Concentración	ppb
Punto decimal de Concentración	2
Falla de Calibración	No
Acción de fallo de cal.	Continuar
Medir muestra en Blanco después de Cal.	No
Auto-guardar método después de cal.	No

PARÁMETROS DE MEDICIÓN DE MUESTRA	
Modo de Medición	Área máxima.
Introducción de Muestras	Automático
Constante de Tiempo	0.00
Replicas	3

➤ **DATOS DE LA CURVA DE CALIBRACION:**

Modo de calibración: LS Lineal a través de Cero, **Error máx.:** 0.6331, **R²:** 0.9998, **R:** 0.9999, **Conc. =** 439.6764*Abs.

Muestra Etiquetada	Concentración Pb (ppb)	Media Absorbancia
Cal Blanco	-----	0.0000
Estándar 1	25.00	0.0567
Estándar 2	50.00	0.1140
Estándar 3	75.00	0.1719
Estándar 4	100.00	0.2260

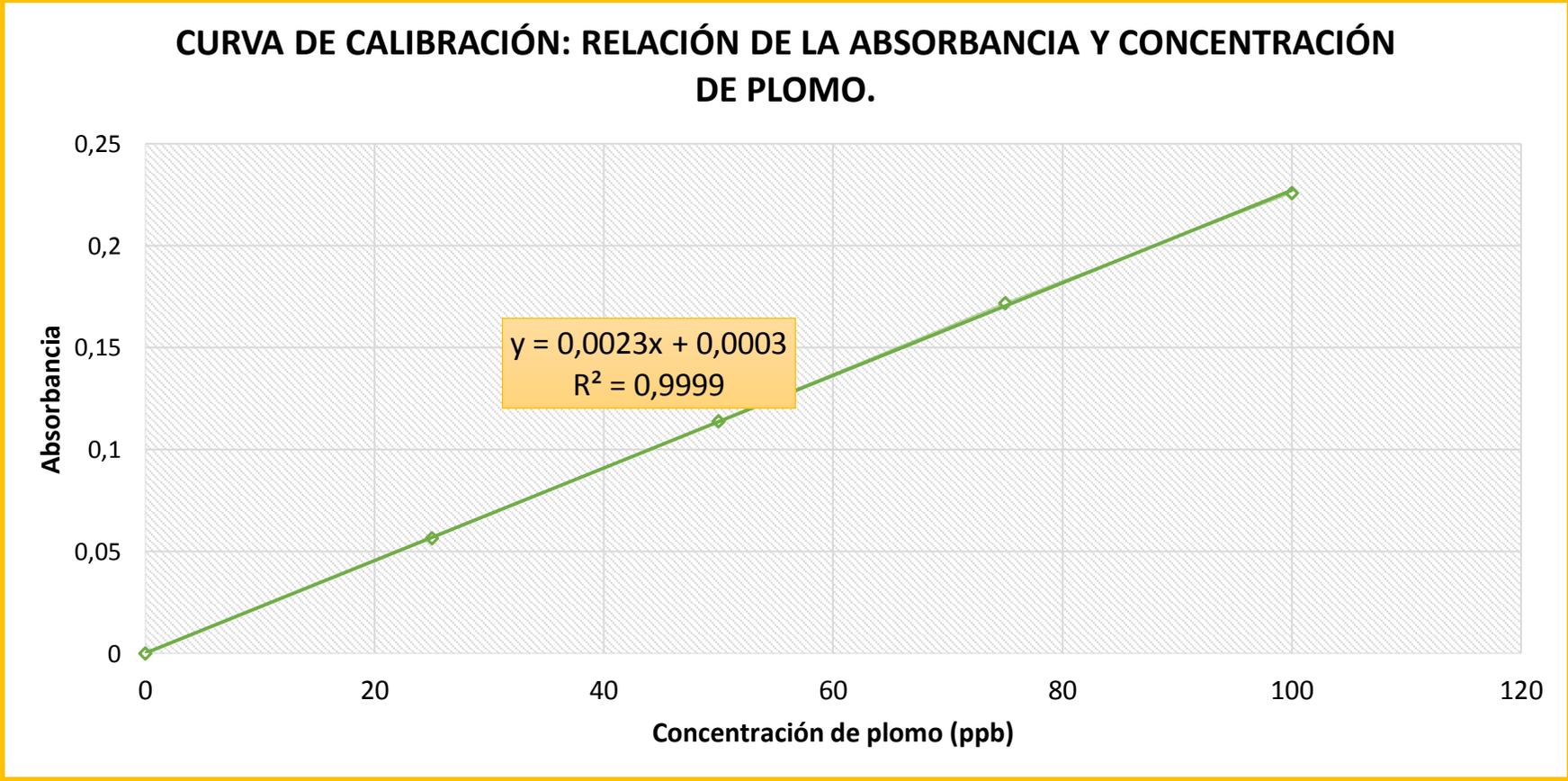


Gráfico 1. Curva de Calibración de Plomo

3.9.2. Parámetros de lectura para Cadmio

Método: Determinación de Cadmio por Horno Grafito.

PARÁMETROS DE INSTRUMENTO	
Tipo de Sistema	Horno
Elemento	Cd
Matriz	Ácido Fosfórico 0,1%.
Corriente de Lámpara	3.00mA
Longitud de Onda	228.80nm
Ancho de corte	2.00 nm
Tamaño de Apertura	Reducido
Modo de Instrumento	Encender Abs. BC

PARÁMETROS DE CALIBRACIÓN	
Modo de Calibración	LS Lineal a través de Cero
Muestra fuera de rango de acción	No
Unidades de Concentración	ppb
Punto decimal de Concentración	2
Falla de Calibración	No
Acción de fallo de cal.	Continuar.
Medir muestra en Blanco después de Cal.	No
Auto-guardar método después de cal.	Si

PARÁMETROS DE MEDICIÓN DE MUESTRA	
Modo de Medición	Área máxima.
Introducción de Muestras	Automático
Constante de Tiempo	0.00
Replicas	3

➤ **DATOS DE LA CURVA DE CALIBRACION:**

Modo de calibración: LS Lineal a través de Cero, **Error máx.:** 0.0087, **R²:** 0.9997, **R:** 0.9999, **Conc. =** 5.4585 *Abs.

Muestra Etiquetada	Concentración Cd (ppb)	Media Absorbancia
Cal. Blanco	-----	0.0000
Estándar 1	0.25	0.0450
Estándar 2	0.50	0.0910
Estándar 3	0.75	0.1390
Estándar 4	1.00	0.1830

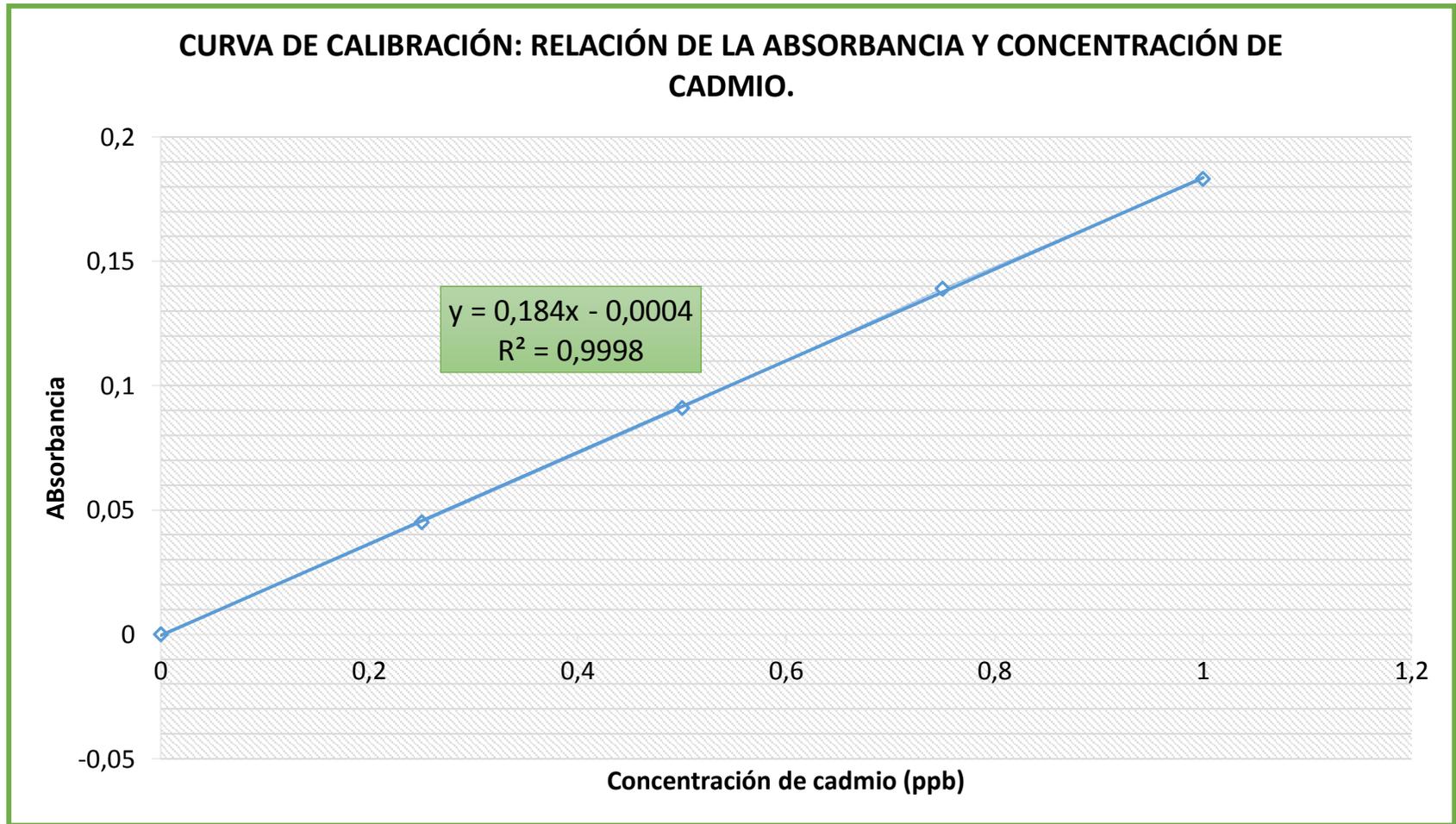


Gráfico 2. Curva de Calibración de Cadmio

3.9.3. Parámetros de lectura para Mercurio

Método: Determinación de Mercurio por Vapor Frío - Generador de Hidruros

PARÁMETROS DE INSTRUMENTO	
Tipo de Sistema	Flama
Elemento	Hg
Matriz	Ácido Clorhídrico 30%
Corriente de Lámpara	3.00mA
Longitud de Onda	253.70nm
Ancho de corte	0.50 nm
Tamaño de Apertura	Normal
Modo de Instrumento	Apagar Abs. BC

PARÁMETROS DE CALIBRACIÓN	
Modo de Calibración	LS Lineal a través de Cero
Muestra fuera de rango de acción	No
Unidades de Concentración	Ppb
Punto decimal de Concentración	2
Falla de Calibración	No
Acción de fallo de cal.	Parar
Medir muestra en Blanco después de Cal.	No
Auto-guardar método después de cal.	Si

PARÁMETROS DE MEDICIÓN DE MUESTRA	
Modo de medición	Integración
Introducción de Muestras	Manual
Constante de tiempo	0.00s
Replicas	3.

➤ **DATOS DE LA CURVA DE CALIBRACION:**

Modo de calibración: LS Lineal a través de Cero, **Error máx.:** 0.1377, **R²:** 0.9999, **R:** 1, **Conc. =** 142.7132 *Abs.

Muestra Etiquetada	Concentración Hg (ppb)	Media Absorbancia
Cal. Blanco	-----	0.0000
Estándar 1	5.00	0.036
Estándar 2	10.00	0.071
Estándar 3	20.00	0.140
Estándar 4	40.00	0.280

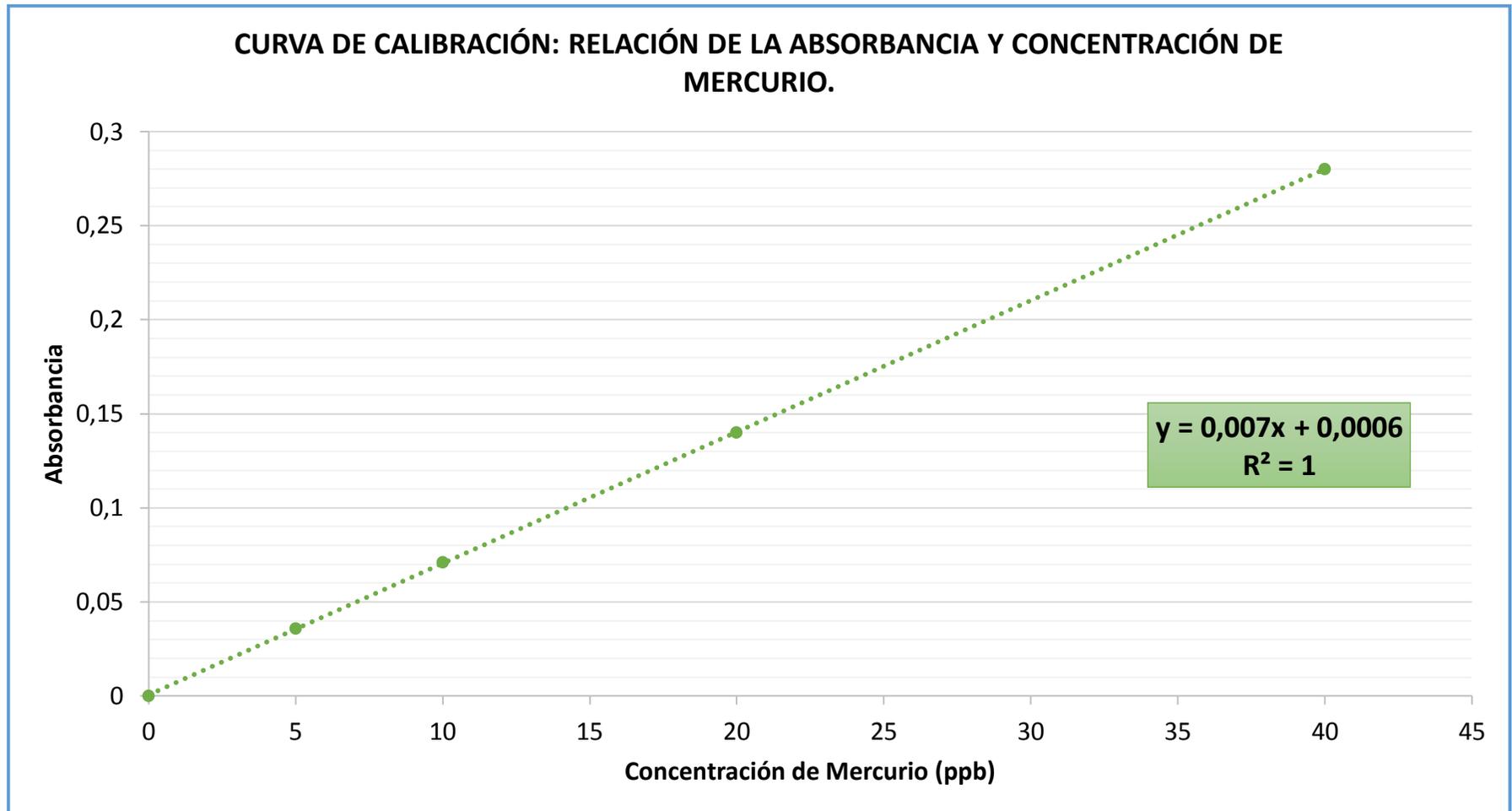


Gráfico 3. Curva de Calibración de Mercurio

3.9.4. Parámetros de lectura para Arsénico

Método: Determinación de Arsénico por Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros (FIAS).

PARÁMETROS DE INSTRUMENTO	
Tipo de Sistema	Generación de Hidruros (FIAS).
Elemento	As
Matriz	HCl 30%
Corriente de Lámpara	8.00mA
Longitud de Onda	193.70nm
Ancho de corte	2.00 nm
Tamaño de Apertura	Reducido
Modo de Instrumento	Apagar Abs. BC

PARÁMETROS DE CALIBRACIÓN	
Modo de Calibración	LS Lineal a través de Cero
Muestra fuera de rango de acción	No
Unidades de Concentración	Ppb
Punto decimal de Concentración	2
Falla de Calibración	No
Acción de fallo de cal.	Parar
Medir muestra en Blanco después de Cal.	No
Auto-guardar método después de cal.	Si

PARÁMETROS DE MEDICIÓN DE MUESTRA	
Modo de Medición	Integración
Introducción de Muestras	Manual.
Constante de Tiempo	0.00 s
Replicas	3

PARÁMETROS CONTROL DE FLAMA	
Tipo de Flama	Aire- Acetileno
Combustible	1.100 l/min
Flujo de Aire	11.10
Angulo de Quemador	0.00 °

➤ **DATOS DE LA CURVA DE CALIBRACION:**

Muestra Etiquetada	Concentración As (ppb)	Media Absorbancia
Cal. Blanco	-----	0.0000
Estándar 1	2.50	0.145
Estándar 2	5.00	0.295
Estándar 3	7.50	0.439
Estándar 4	10.00	0.590

CURVA DE CALIBRACIÓN: RELACIÓN DE LA ABSORBANCIA Y CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO.

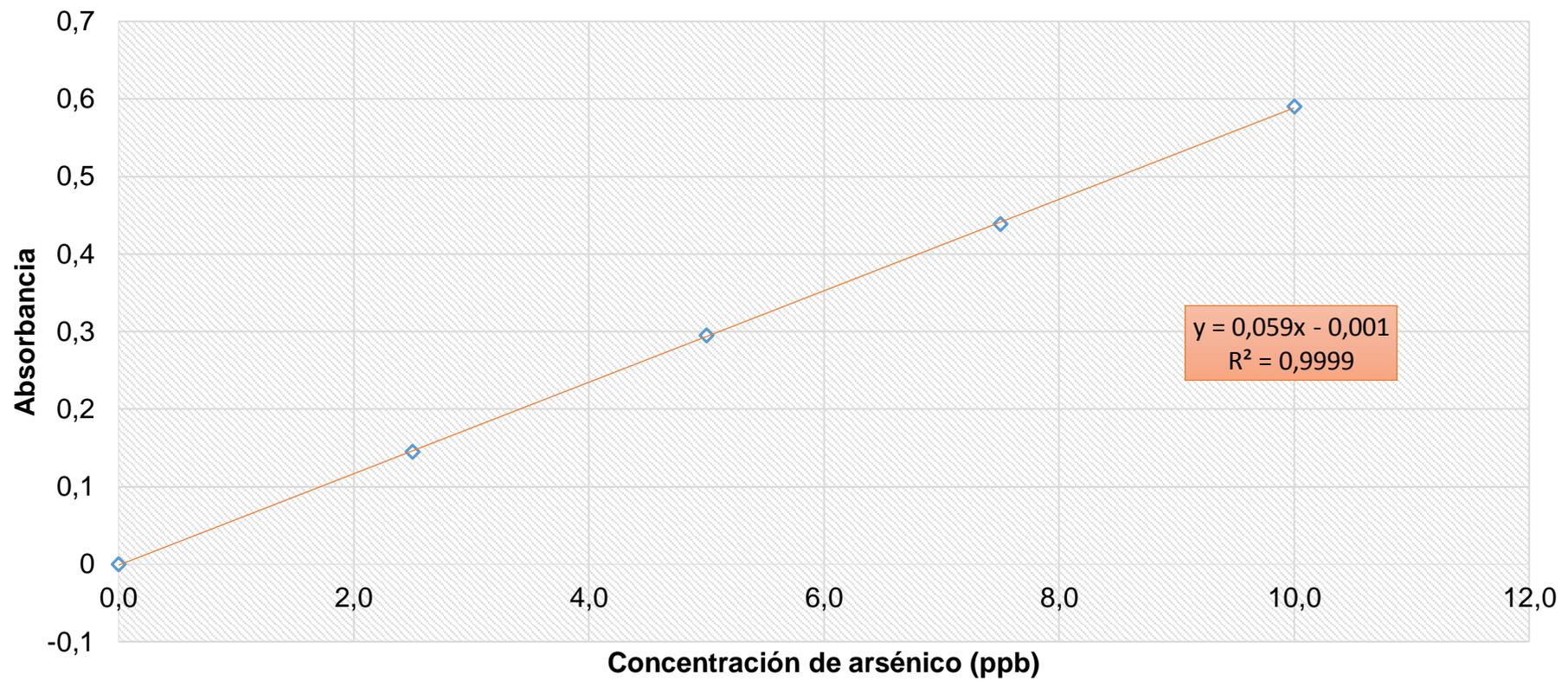


Gráfico 4. Curva de Calibración de Arsénico

CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

4.1. Resultados

Tabla 3. Concentraciones de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en las muestras de quinua (*Chenopodium quinoa*) expendidas en los mercados de La Victoria – Enero 2018.

CODIGO	MUESTRAS	ARSENICO (ppm)	CADMIO (ppm)	MERCURIO (ppm)	PLOMO (ppm)
M-1	QUINUA PERLADA	0.16	0.12	0.008	0.22
M-2	QUINUA	0.23	0.08	0.011	0.36
M-3	QUINUA	0.42	0.06	0.009	0.19
M-4	QUINUA NEGRA	0.39	0.25	0.004	0.17
M-5	QUINUA ROJA	0.59	0.33	0.005	0.21
M-6	QUINUA	0.31	0.16	0.003	0.12
M-7	QUINUA	0.59	0.28	0.002	0.13
M-8	QUINUA	0.25	0.08	0.005	0.09
M-9	QUINUA ROJA	0.16	0.16	0.003	0.28
M-10	QUINUA ROJA	0.47	0.26	0.002	0.26
M-11	QUINUA NEGRA	0.28	0.15	0.001	0.11
PROMEDIO		0.350	0.175	0.005	0.195
D.S.		0.155	0.091	0.003	0.083

Fuente: Elaboración propia

Tabla 4. Concentración promedio de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en muestras de Quinoa (*Chenopodium quinoa*) y Límites Máximos Permisibles, según MERCOSUR, Unión Europea y Legislación Brasileña.

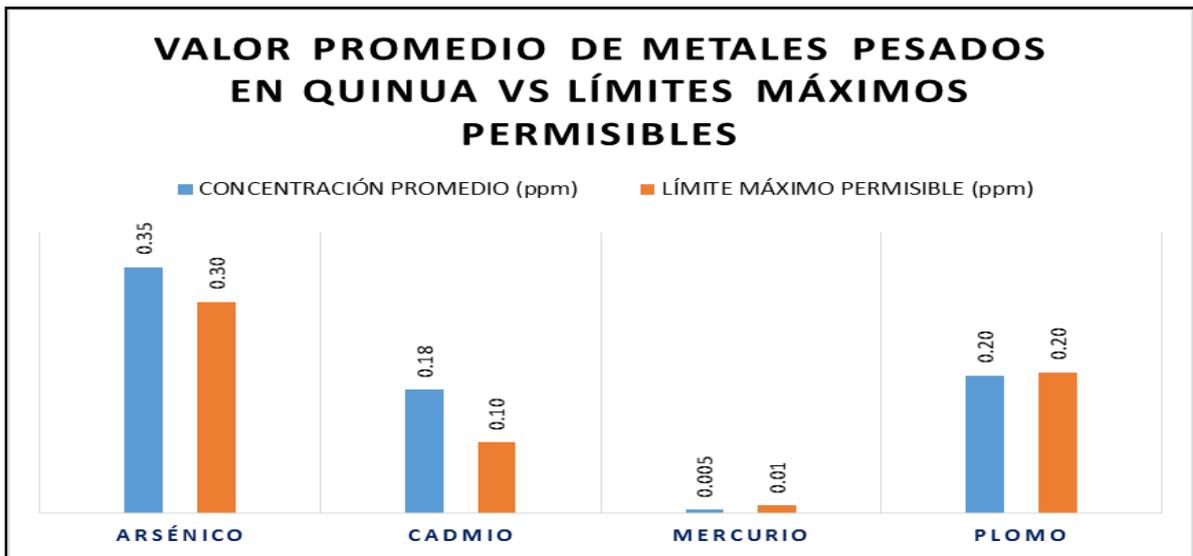
METALES PESADOS	CONCENTRACIÓN PROMEDIO (ppm)	LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE (ppm)	
ARSÉNICO	0.35	0.30	MERCOSUR
CADMIO	0.18	0.10	MERCOSUR Unión Europea
MERCURIO	0.005	0.01	Legislación Brasileña
PLOMO	0.20	0.20	MERCOSUR Unión Europea

Fuente: Elaboración propia

Tabla 5. Datos estadísticos de los valores de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio hallados en las muestras de Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendidas en los mercados de La Victoria.

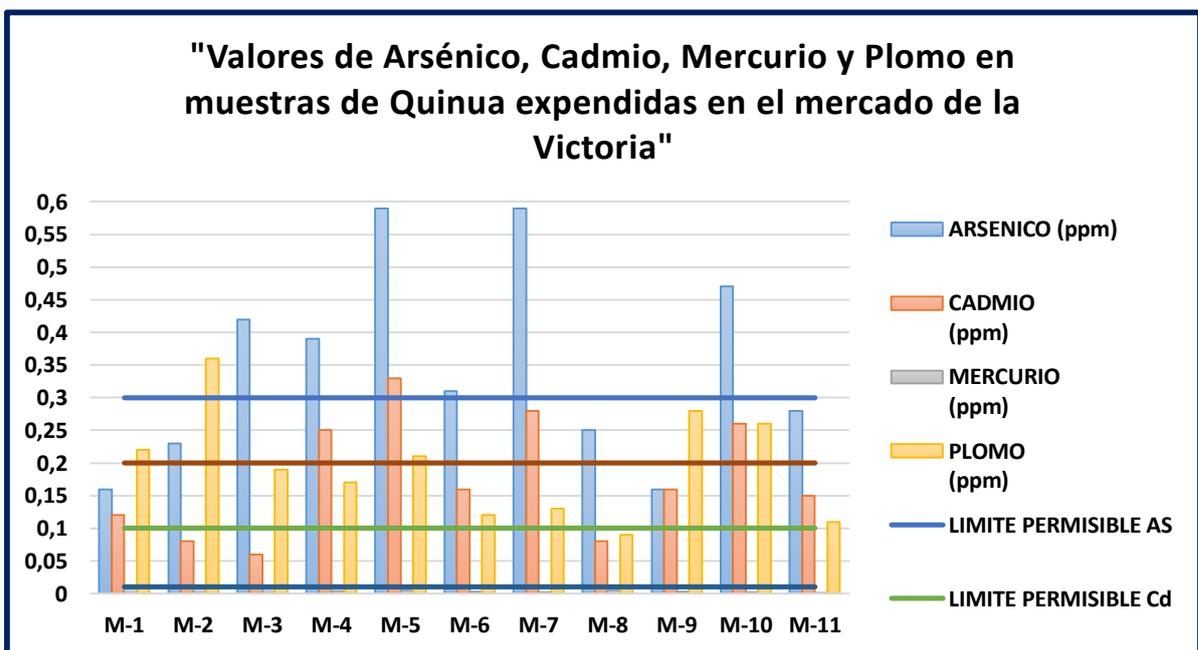
METALES PESADOS EN MUESTRAS DE QUINUA				
DATOS ESTADÍSTICOS	ARSÉNICO	CADMIO	MERCURIO	PLOMO
<i>Media</i>	0.350	0.175	0.005	0.195
<i>Error típico</i>	0.047	0.028	0.001	0.025
<i>Mediana</i>	0.310	0.160	0.004	0.190
<i>Moda</i>	0.160	0.080	0.005	0.000
<i>Desviación estándar</i>	0.155	0.091	0.003	0.083
<i>Varianza de la muestra</i>	0.024	0.008	0.000	0.007
<i>Curtosis</i>	-1.023	-1.191	-0.361	-0.073
<i>Coficiente de asimetría</i>	0.427	0.383	0.837	0.652
<i>Rango</i>	0.430	0.270	0.010	0.270
<i>Mínimo</i>	0.160	0.060	0.001	0.090
<i>Máximo</i>	0.590	0.330	0.011	0.360
<i>Suma</i>	3.850	1.930	0.053	2.140

Fuente: Elaboración propia



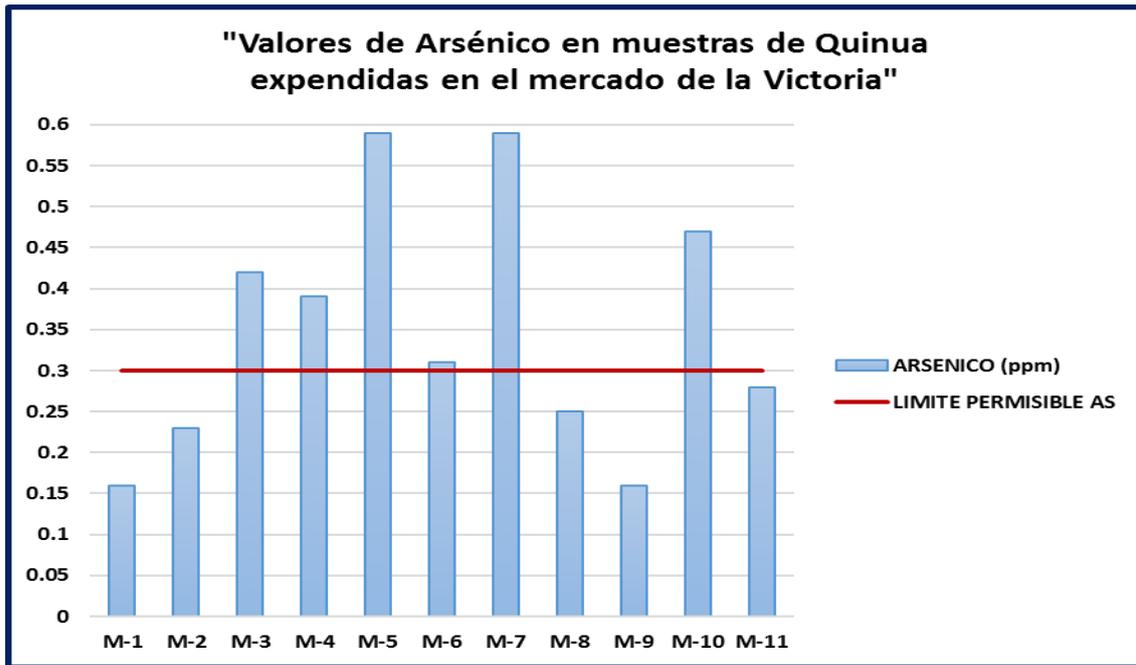
Fuente: Elaboración propia

Gráfico 5. Resultados de valor promedio de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en las muestras de Quinoa (*Chenopodium quinoa*) y comparación con los Límites Máximos Permisibles, según MERCOSUR. Legislación Brasileña y Unión Europea.



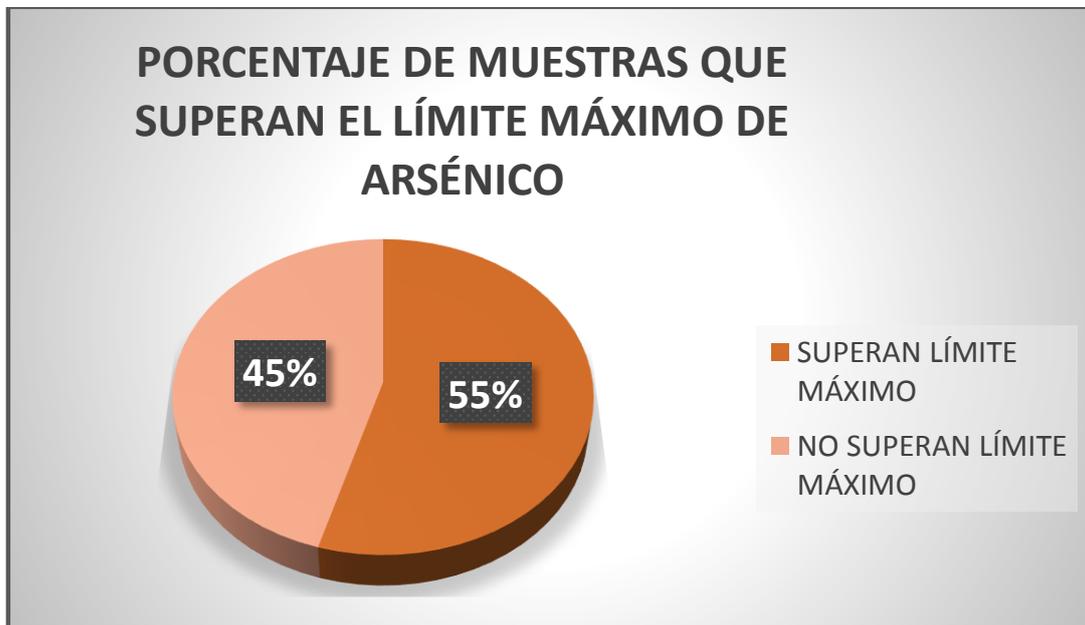
Fuente: Elaboración propia

Gráfico 6. Resultados de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en muestras de Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendidas en el mercado de La Victoria vs Límites Máximos Permisibles según MERCOSUR. Legislación Brasileña y Unión Europea.



Fuente: Elaboración propia

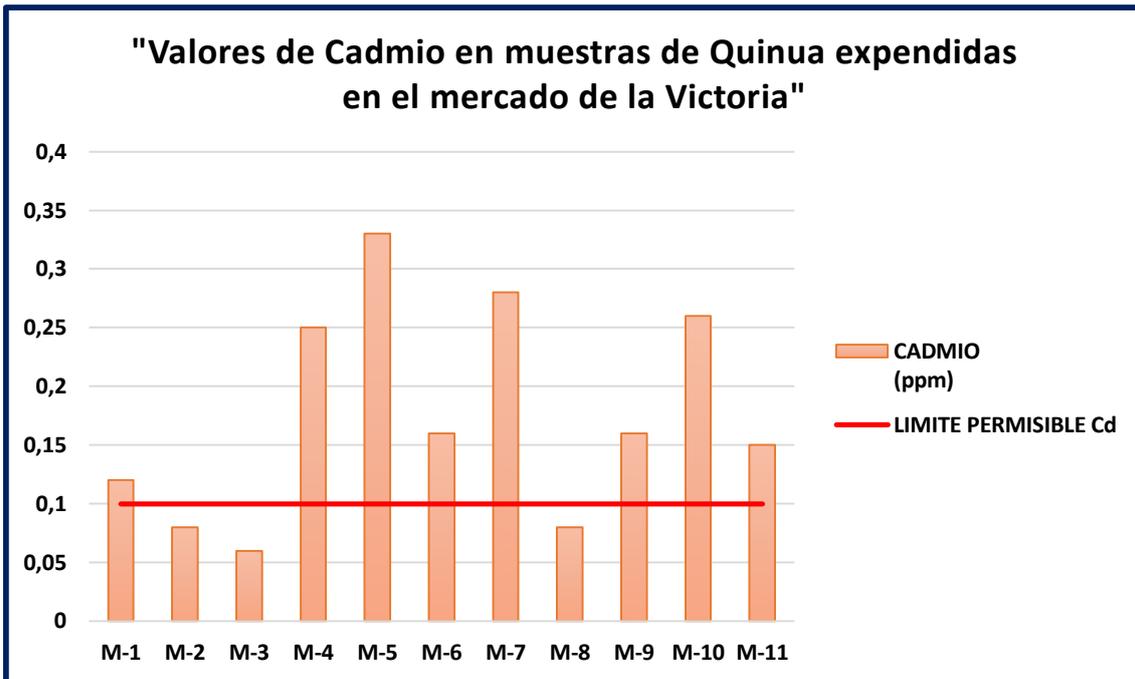
Gráfico 7. Resultados de Arsénico en quinua vs Límite máximo permisible según MERCOSUR



Fuente: Elaboración propia

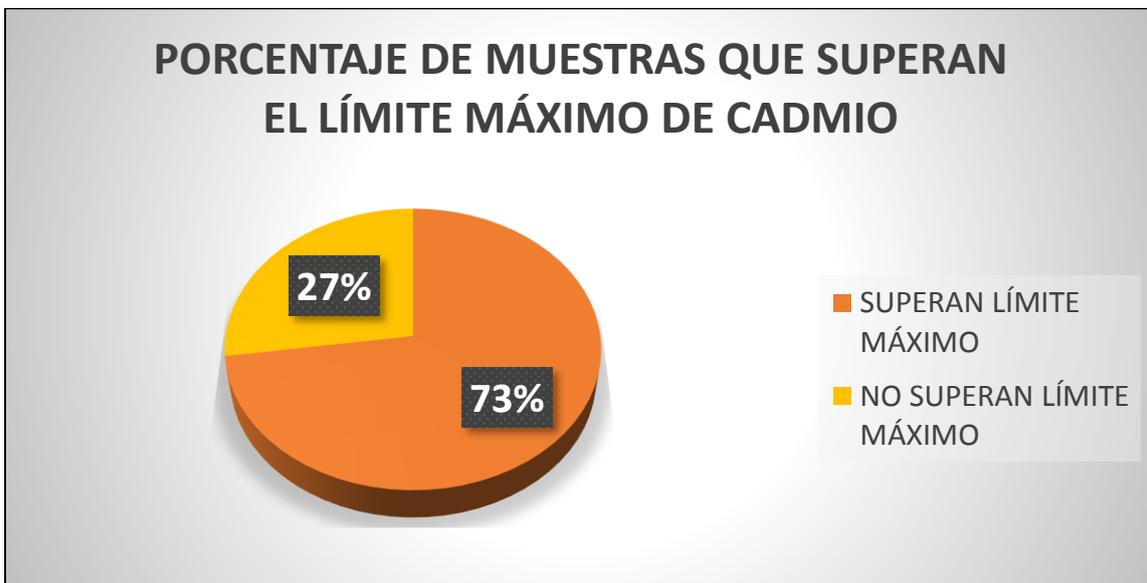
Gráfico 8. Porcentaje de muestras que superan Límite máximo permisible de Arsénico según MERCOSUR

Se observa que el 55% de las muestras de Quinoa supera el Límite Máximo permisible de Arsénico según MERCOSUR.



Fuente: Elaboración propia

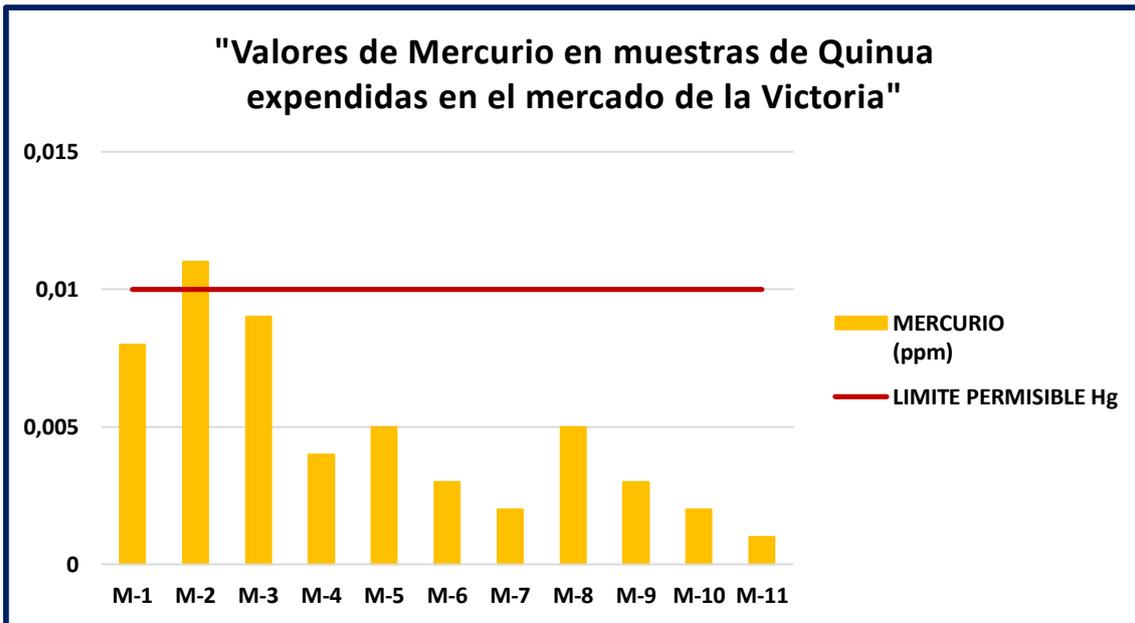
Gráfico 9. Resultados de Cadmio en quinua vs Límite máximo permisible según MERCOSUR



Fuente: Elaboración propia

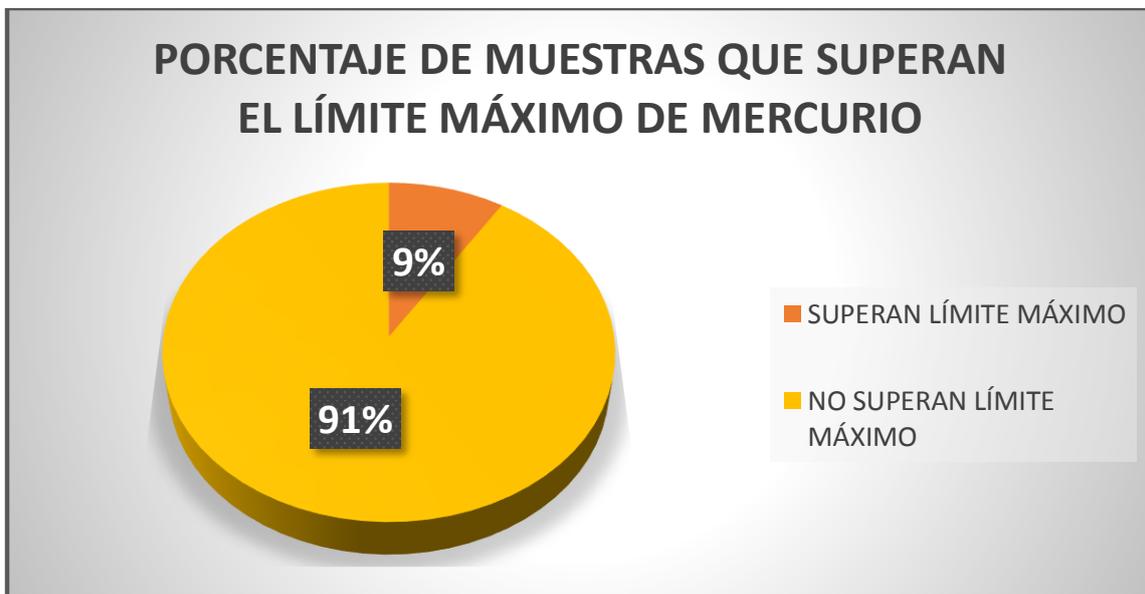
Gráfico 10. Porcentaje de muestras que superan Límite máximo permisible de Cadmio según MERCOSUR y Unión Europea.

Se observa que el 73% de las muestras de Quinoa supera el Límite Máximo permisible de Cadmio según MERCOSUR y Unión Europea.



Fuente: Elaboración propia

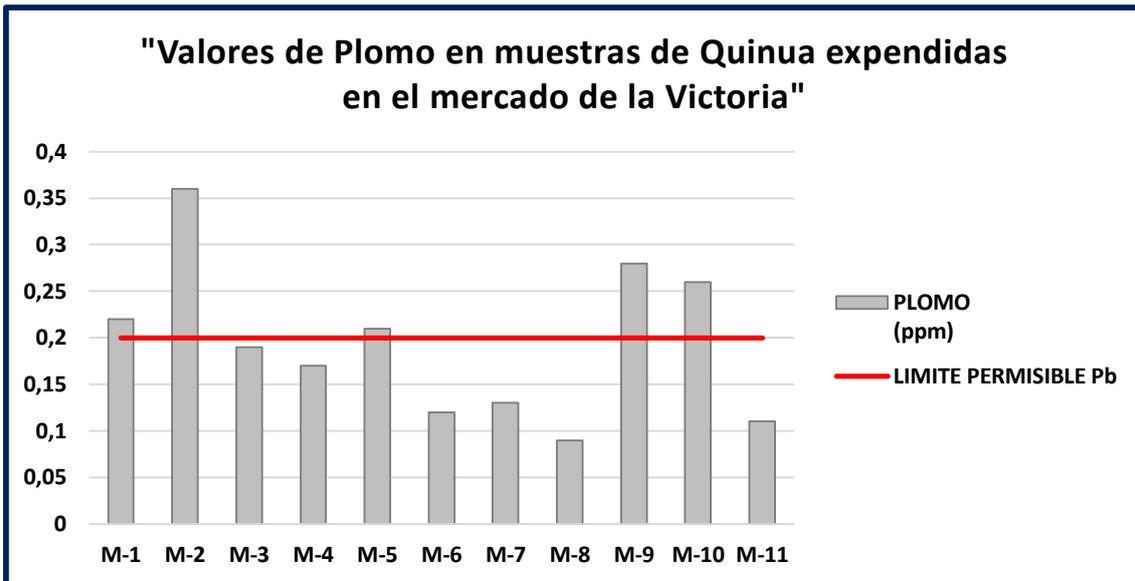
Gráfico 11. Resultados de Mercurio en Quinoa (*Chenopodium quinoa*) vs Límite Máximo Permisible según LEGISLACIÓN BRASILEÑA



Fuente: Elaboración propia

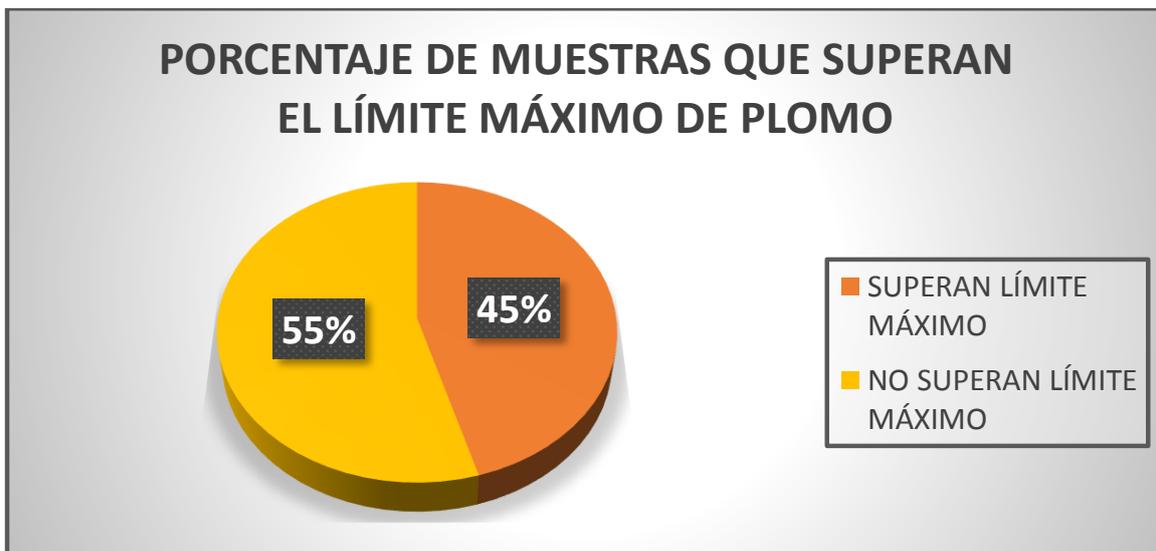
Gráfico 12. Porcentaje de muestras que superan Límite Máximo Permisible de Mercurio según Legislación Brasileña.

Se observa que el 9% de las muestras de Quinoa supera el Límite Máximo permisible de Mercurio según la Legislación Brasileña.



Fuente: Elaboración propia

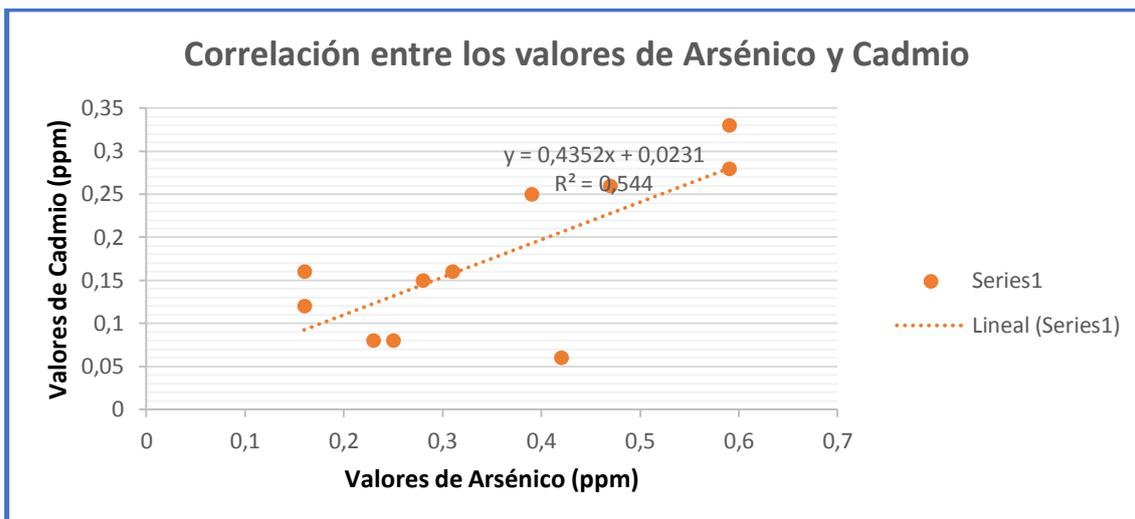
Gráfico 13. Resultados de Plomo en Quinoa (*Chenopodium quinoa*) vs Límite Máximo Permisible según MERCOSUR y Unión Europea.



Fuente: Elaboración propia

Gráfico 14. Porcentaje de muestras que superan el Límite Máximo Permisible de Plomo según MERCOSUR y Unión Europea.

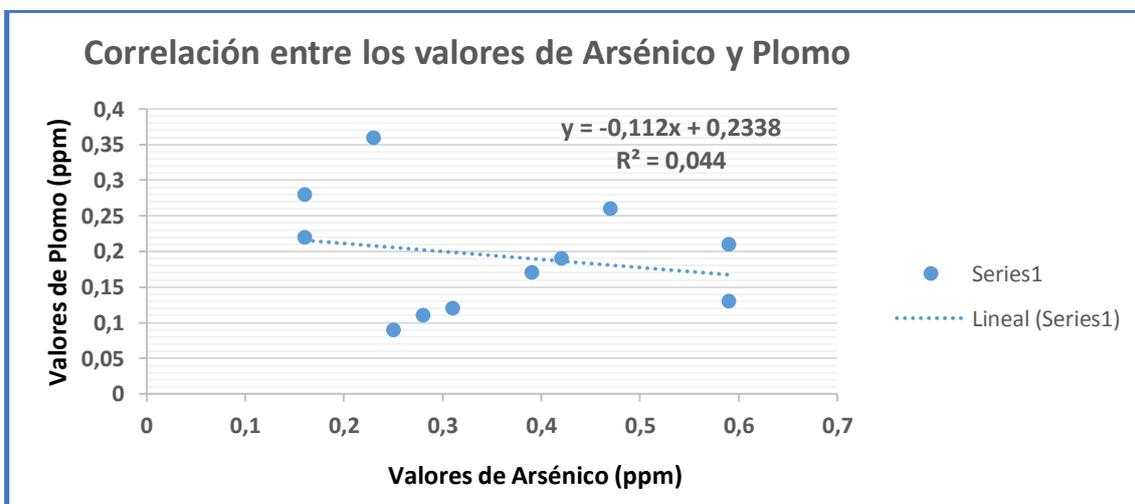
Se observa que el 45% de las muestras de Quinoa supera el Límite Máximo permisible de Plomo según MERCOSUR y Unión Europea.



Fuente: Elaboración propia

Gráfico 15. Correlación entre las concentraciones de Arsénico y Cadmio en las muestras de Quinoa (*Chenopodium quinoa*).

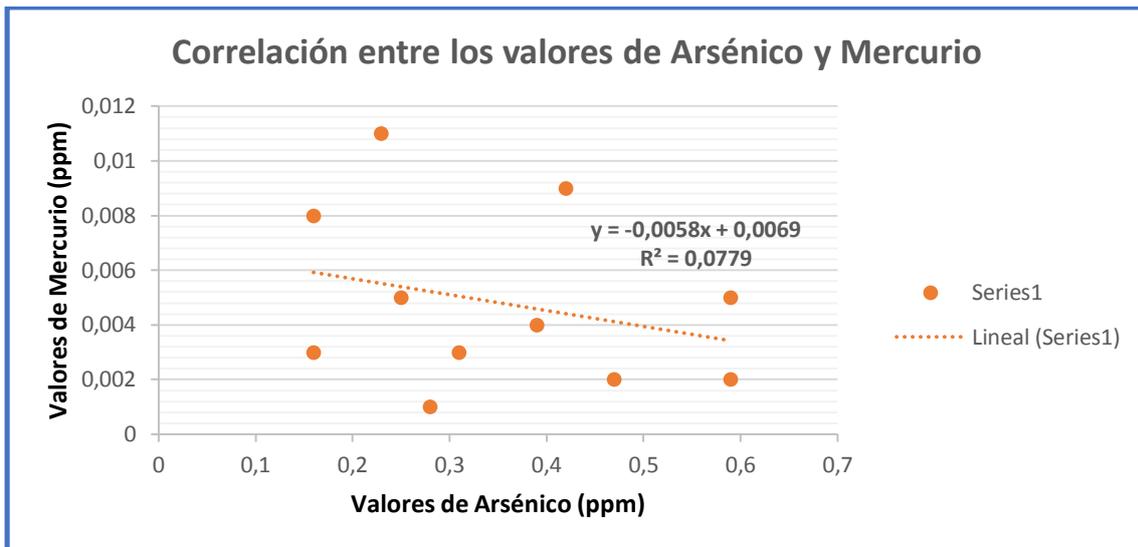
COEFICIENTE DE CORRELACIÓN: 0.7375 (correlación positiva alta, pero no se acepta).



Fuente: Elaboración propia

Gráfico 16. Correlación entre las concentraciones de Arsénico y Plomo en las muestras de Quinoa (*Chenopodium quinoa*).

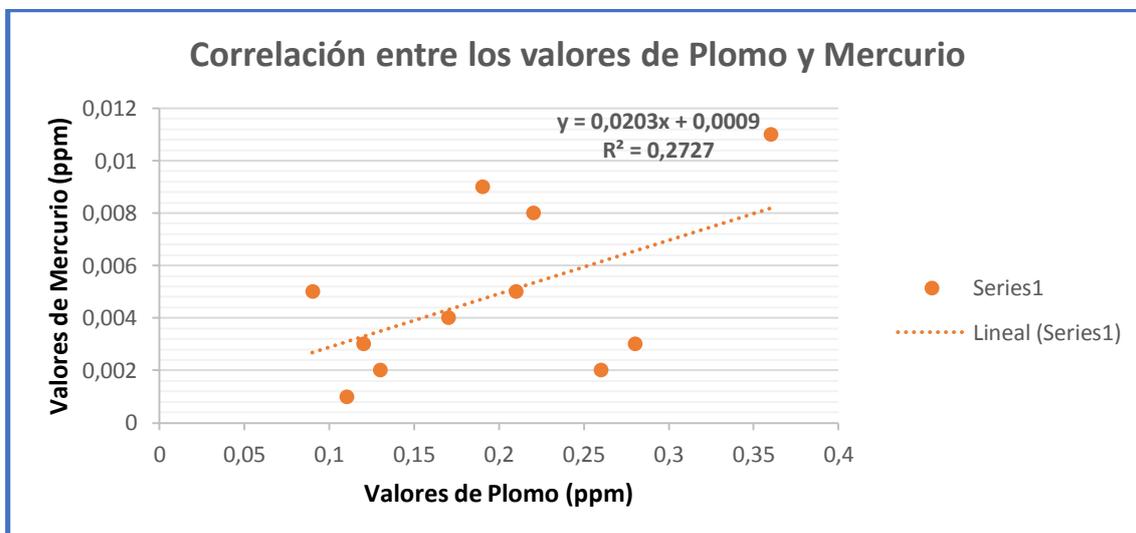
COEFICIENTE DE CORRELACIÓN: -0.2097 (correlación negativa baja y no se acepta).



Fuente: Elaboración propia

Gráfico 17. Correlación entre las concentraciones de Arsénico y Mercurio en las muestras de Quinoa (*Chenopodium quinoa*).

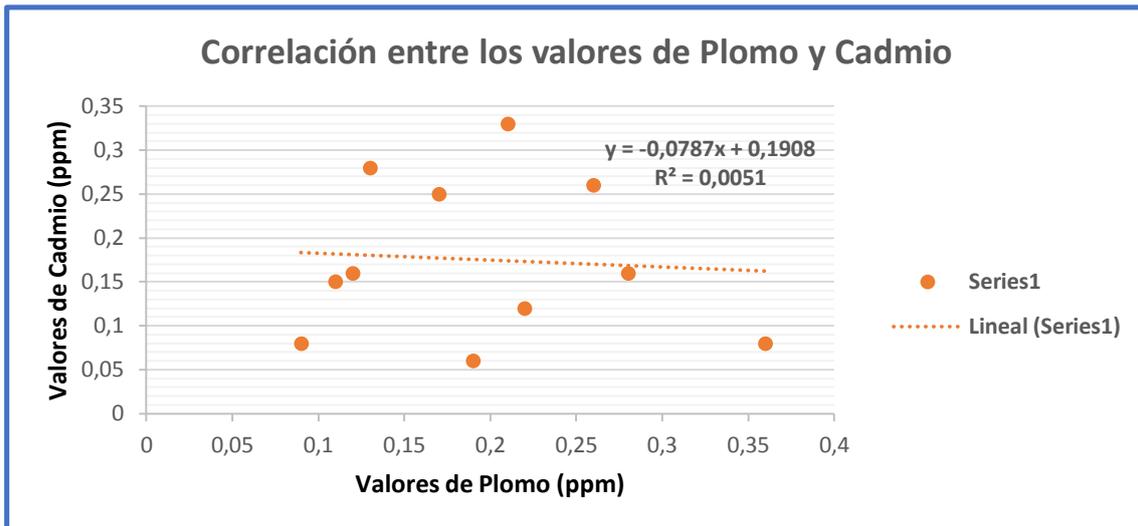
COEFICIENTE DE CORRELACIÓN: -0.2791 (correlación negativa baja y no se acepta).



Fuente: Elaboración propia

Gráfico 18. Correlación entre las concentraciones de Plomo y Mercurio en las muestras de (*Chenopodium quinoa*).

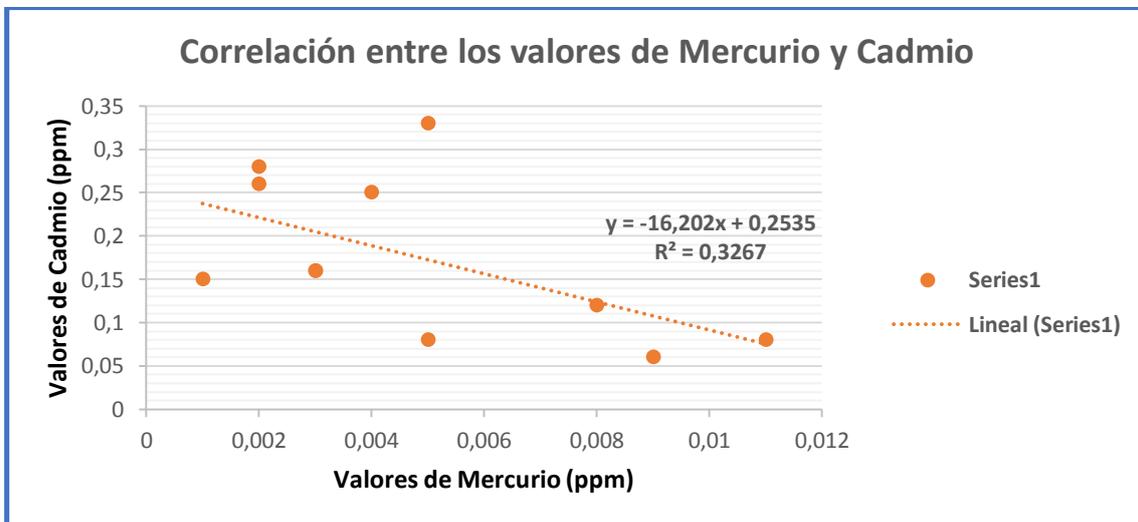
COEFICIENTE DE CORRELACIÓN: 0.5222 (correlación positiva moderada y no se acepta).



Fuente: Elaboración propia

Gráfico 19. Correlación entre las concentraciones de Plomo y Cadmio en las muestras de Quinoa (*Chenopodium quinoa*).

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN: -0.0712 (correlación negativa muy baja y no se acepta).



Fuente: Elaboración propia

Gráfico 20. Correlación entre las concentraciones de Mercurio y Cadmio en las muestras de Quinoa (*Chenopodium quinoa*).

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN: -0.5715 (correlación negativa moderada y no se acepta).

Tabla 6. Cuadro resumen de Correlación entre las concentraciones de Arsénico, Cadmio, Plomo Y Mercurio en las muestras de Quinoa (*Chenopodium quinoa*).

	<i>Arsénico</i>	<i>Cadmio</i>	<i>Mercurio</i>	<i>Plomo</i>
<i>Arsénico</i>	1			
<i>Cadmio</i>	0.73759633	1		
<i>Mercurio</i>	-0.2791760	-0.5715664	1	
<i>Plomo</i>	-0.2097155	-0.071255	0.52221695	1

Fuente: Elaboración propia

Tabla 7. Resumen de los resultados de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en muestras de Quinoa (*Chenopodium quinoa*) expendida en los mercados de La Victoria.

RESUMEN				
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Arsénico	11	3.85	0.35000	0.02392
Cadmio	11	1.93	0.17545	0.00833
Mercurio	11	0.053	0.00482	0.00001
Plomo	11	2.14	0.19455	0.00683

CAPITULO V: DISCUSION DE RESULTADOS

5.1. Discusión de resultados

Los resultados obtenidos de concentración Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en las muestras de quinua expendidas en los mercados de La Victoria fueron comparados con los valores límites establecidos por MERCOSUR, la Unión Europea y Legislación Brasileña, que se expone a continuación:

- La tabla 3 indica que, de las 11 muestras de quinua, para el Arsénico 6 superan el límite establecido; representando el 55%; siendo el promedio obtenido 0.35 ppm, el cual supera el valor límite establecido por Mercosur que es de 0.30 ppm y para el Cadmio 8 superan el límite establecido; representando el 73%; siendo el valor promedio obtenido 0.18 ppm, el cual también supera el valor límite establecido por MERCOSUR y la Unión Europea que es de 0.10 ppm. Así mismo para el Mercurio 1 supera el límite establecido, representando el 9%; siendo el valor promedio obtenido de 0.005 ppm el cual no supera el valor límite establecido por la Legislación Brasileña que es de 0.01 ppm y para el Plomo, se determina que 5 muestras superan el límite establecido, representando el 45%; siendo el valor promedio obtenido 0.20 ppm el cual es igual al valor límite establecido por MERCOSUR y la Unión Europea que es de 0.20 ppm.
- En los gráficos 15 y 18 se evidencia que si existe correlación entre los metales Arsénico y Cadmio (0.7375), Plomo y Mercurio (0.5222) considerando el coeficiente de correlación de Pearson.

- En los gráficos 16,17,19 y 20 según el coeficiente de correlación de Pearson los valores obtenidos nos refieren una correlación negativa ya que los valores fueron: -0.2097, -0.2791, -0.0712 y -0.5715 respectivamente.

- En el estudio realizado en el Perú por la SENASA (Servicio Nacional de Sanidad Agraria), refiere que, de las 50 muestras evaluadas en 10 regiones monitoreadas, en 32 muestras (64%) se registraron presencia de metales pesados (Cadmio, Plomo y Arsénico). El Plomo (Pb), fue el metal pesado con mayor registro y su presencia se detectó en 16 de las 50 muestras evaluadas de granos de quinua, con mayor presencia en Lambayeque y Junín; seguido por el Cadmio (Cd) en 09 muestras de las 50 evaluadas y, mayor presencia en Piura y Junín y; Arsénico (As) con 02 registros en muestras de Piura y Lambayeque. Por el cual dichos resultados difieren de nuestro estudio, ya que de las 11 muestras analizadas de quinua obtuvimos que, para el Plomo 5 muestras superan el LMP, para el Cadmio 8 muestras superan el LMP y para el Arsénico solo 5 muestras superan el LMP (ver tabla N° 3), considerando que la mayoría de nuestras muestras son de la región sierra (Junín, Pasco, Cusco, Puno y Bolivia).

- La presencia de Arsénico, Cadmio, Plomo y Mercurio en la quinua se debe a que en el medio ambiente de estas zonas de la sierra hay actividad minera y se utilizan aguas residuales para el riego agrícola.

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES

6.1. Conclusiones

- La concentración promedio de Arsénico es de 0.35 ppm con cifras extremas de 0.16 y 0.59, superó el 55% de las muestras el LMP dado por MERCOSUR.
- La concentración promedio de Cadmio es de 0.175 ppm con cifras extremas de 0.08 y 0.28, superó el 73% de las muestras el LMP dados por MERCOSUR y Unión Europea.
- La concentración promedio de Plomo es de 0.195 ppm con cifras extremas de 0.11 y 0.36, superó el 45% de las muestras el LMP dados por MERCOSUR y Unión Europea.
- La concentración promedio de Mercurio es de 0.005 ppm con cifras extremas de 0.001 y 0.011, superó el 45% de las muestras el LMP dado por la Legislación Brasileña.
- En cuanto a la correlación entre los metales analizados, se concluye que tienen correlación positiva los metales Arsénico y Cadmio; y Mercurio y Plomo, lo cual indica que la concentración de estos metales se ve influenciados mutuamente, más no se acepta considerando el coeficiente de correlación de Pearson.

CAPITULO VII: RECOMENDACIONES

- En base a los resultados obtenidos se recomienda que se continúen investigaciones adicionales de metales en quinua en otras regiones, los cuales respalden la necesidad de tener parámetros propios que regulen la presencia de estos metales en este producto.
- El Ministerio de Salud y DIGESA deberían crear un ente regulador para la fiscalización, control del expendio de la quinua en los mercados y así establecer normas y leyes; para garantizar su calidad e inocuidad.
- Es importante que las entidades competentes informen a la población sobre la variedad menos tóxica de la quinua para ser consumida; así mismo sugerir al consumidor la higiene adecuada antes de su ingesta

CAPITULO VIII: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Guía de Buenas Prácticas Agrícolas para el Cultivo de Quinoa [En Línea] Perú: 2010. [Fecha de acceso 17 de julio 2017]. Disponible en: <http://www.senasa.gob.pe/senasa/wp-content/uploads/2014/12/GUIA-BPA-QUINUA.pdf>
2. Davis R. Uptake of molybdenum and copper by forage crops growing on sludge-treated soils and its implication for the health of grazing animals. In: Proc. Intl. Conf. on Heavy Metals in the Environment, CEP Consultants, Edinburgh, Scotland. pp. 194-197. 1981.
3. Mejía C. Metales pesados en suelos y plantas: Contaminación y Fitotoxicidad. Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión; 2011.
4. Servicio Nacional de Sanidad Agraria. Informe del monitoreo de residuos químicos y contaminantes en granos de Quinoa (*Chenopodium quinoa*). 2014. [Fecha de acceso 23 de Julio 2017]. Disponible en: <http://www.senasa.gob.pe/senasa/wp-content/uploads/2016/12/Informe-del-Monitoreo-de-Residuos-Qu%C3%ADmicos-y-otros-Contaminantes-en-granos-de-quinoa-Chenopodium-quinoa-a%C3%B1o-2014.pdf>
5. Mayta J., Palao A. Bravo R. Estudio y evaluación del contenido de Plomo total en alimentos procesados en expansores tipo batch tradicionales y prototipo rediseñado. 2010. 2:181-187.
6. Valdemar L, Determination of pesticide residues in food using LC-MS/MS and GC/MS: Agronomical Sciences 2013.
7. Prieto M. Determinación de metales pesados en hortalizas distribuidas en plazas de mercado, centros de abasto e hipermercados de la ciudad de Bogotá d.c. [Tesis de Post Grado]. Costa rica: Universidad Para la Cooperación Internacional; 2011.
8. LEÓN, J. 2003, Cultivo de la Quinoa en Puno-Perú, Descripción, Manejo y Producción [Fecha de acceso 12 enero del 2018]. Disponible en: <http://quinua.pe/wp-content/uploads/2014/07/cultivo-quinua-puno-peru.pdf>
9. Ortega R, Barriga W, Zamalloa A. Determination of organochlorine pesticides in organic quinoa grains (*Chenopodium quinoa* Willd.) by GC- μ ECD, using the QuEChERS method. Altoandin. 2016; (18)1: 19 – 26.

10. Bojanic A. La Quinoa: Cultivo milenario para contribuir a la seguridad alimentaria mundial. Julio 2011. [Fecha de acceso 27 de Julio del 2017]. Disponible en <http://www.fao.org/docrep/017/aq287s/aq287s.pdf>
11. Mujica A, Jacobsen E. La quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.) y sus parientes silvestres: *Botánica Económica de los Andes Centrales* 2006; 449-457.
12. Al-Khashman, O. A. *Atmospheric environment*. 2004 (38): 6803-6812.
13. Tahri, M.; Benyaïch, F.; Bounakhla, M.; Bilal, E.; Gruffat, J. J.; Moutte, J.; García, D. *Environmental monitoring and assessment*. 2005, 102, 405-417
14. EFSA (2009a). European Food Safety Authority. Scientific Opinion on Arsenic in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). *The EFSA Journal*, 7 (10), pp: 1.351.
15. Bengtsson, H.; Alvenas, G.; Nilsson, S.I.; Hultman, B.; Oborn, I. *Agric ecosyst environ*. 2006, 113, 120-138.
16. Miller, J. R.; Hudson-Edwards, K. A.; Lechler, P. J.; Preston, D.; Macklin, M. G. *Science of the total environment*. 2004, 320, 189-209
17. Llobet, J. M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J. L. *Toxicological and environmental chemistry*. 2000, 77, 119-129.
18. EFSA (2009b). European Food Safety Authority. Scientific Opinion on Cadmium in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). *The EFSA Journal*, 980, pp: 1-139.
19. Español C. *Toxicología del Mercurio. Actuaciones Preventivas en Salud Laboral y ambiental. Jornada Internacional sobre el impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica*. 2001. (1): 1 – 66.
20. EFSA (2010). European Food Safety Authority Scientific Opinion on Lead in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). *The EFSA Journal*, 8 (4), pp: 1.570.
21. Gunnar N. *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Metales: propiedades químicas y toxicidad* (63): 63.1 - 63.7
22. EFSA (2004). European Food Safety Authority. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to mercury and methylmercury in food. *The EFSA Journal*, 34, pp: 1-14

23. Espectrometría.com. Espectrometría de absorción atómica [Fecha de acceso 15 de julio de 2017]. Disponible en: https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_absorcin_atmica
24. Gil F. (2007). Departamento de Medicina Legal, Toxicología y Psiquiatría, Universidad de Granada. Determinación de metales por absorción atómica. [Fecha de acceso 15 de julio de 2017]. Disponible en: <http://www.ugr.es/~fgil/proyecto/llama/cuestiones.html>
25. Mañay N., Clavijo G., Díaz L. (2009). Biblioteca de la Facultad de Química de la Universidad de la República de Uruguay. *Absorción atómica con horno de grafito* [Fecha de acceso 15 de julio de 2017]. Disponible en: <http://riquim.fq.edu.uy/archive/files/02ba23e6cc083af03bfc55ac63a98a0c.pdf>
26. Skoog, D., & Holler, J. (1998). *Principios de análisis Instrumental*. Ed. McGraw-Hill, 219-239.
27. Universidad de Alicante. (2012). *Digestión con horno microondas*. [Fecha de acceso 15 de julio de 2017]. Disponible en: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/digestion-con-horno-microondas.html>
28. David J., Leventhal J. (1995). Bioavaliabilidad de Metales [Fecha de acceso 3 de noviembre de 2018]. Disponible en: <https://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAP2.pdf>.

CAPITULO IX. ANEXOS



CENTRO TOXICOLÓGICO S.A.C. - CETOX
SENASA - Ministerio de Agricultura - SENAVE - Dirección General de Agroquímicos /
Dirección de Control de Insumos Agrícolas. LR N° 00148
MINSA - Ministerio de Salud. Resolución N° 211-18-DESP-DISA-II-LS/MINSA

Jr. Pisac 192 – Oficina 102 – Urb. Residencial Higuereeta – Santiago de Surco
Telefax: (511) 273-2318 www.cetox.com.pe servicios@cetox.com.pe

INFORME DE ENSAYO

TIT - 18 - 0157

1. Solicitante : Srta. Eneth Elizabeth Alcocer Santivañez
Srta. Edith Cindy Huamán Huamán
2. Análisis solicitado : Cuantificación de arsénico, cadmio, mercurio y plomo
3. Muestra : Quinua
(muestras proporcionadas por el solicitante)
4. Código interno : 13977
5. Fecha de Recepción : 24/04/2018
6. Fecha de Emisión : 04/05/2018

RESULTADOS

Código	Muestra	ARSENICO (ppm)	CADMIO (ppm)	MERCURIO (ppm)	PLOMO (ppm)
M-1	QUINUA PERLADA JAUJA	0,16	0,12	0,006	0,22
M-2	QUINUA	0,23	0,08	0,011	0,36
M-3	QUINUA BOLIVIA	0,42	0,06	0,009	0,19
M-4	QUINUA NEGRA	0,39	0,25	0,004	0,17
M-5	QUINUA ROJA	0,59	0,33	0,005	0,21
M-6	QUINUA	0,31	0,16	0,003	0,12
M-7	QUINUA	0,59	0,28	0,002	0,13
M-8	QUINUA	0,25	0,08	0,005	0,09
M-9	QUINUA ROJA	0,16	0,16	0,003	0,28
M-10	QUINUA ROJA	0,47	0,26	0,002	0,26
M-11	QUINUA NEGRA	0,28	0,15	0,001	0,11

MÉTODO:

Para arsénico y mercurio: Espectrofotometría de Absorción Atómica con Generador de Hidruros
Para cadmio y plomo: Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de grafito

Rosalía Anaya Rajuela
Dra. Rosalía Anaya Rajuela
Gerente Técnico

