

UNIVERSIDAD CATOLICA DE CORDOBA
Facultad de Ciencias Químicas

**Composición mineral del maní producido
en la provincia de Córdoba digeridos por los métodos pirolítico y microondas.
Caracterización de las variedades *runner* común y alto oleico.
Denominación de origen**

**Trabajo Final de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Católica
de Córdoba conforme a los requisitos para obtener el título de Magíster en
Tecnología de los Alimentos**

por

María Victoria Poliotti

**Córdoba
2013**

Firma

Director del trabajo final: Raúl G. Badini. CEPROCOR Santa María de Punilla

Firma

Co-Director del trabajo final: María José Martínez. INTA MANFREDI

Lugar de realización: Laboratorio de Espectroquímica. CEPROCOR- Ministerio de
Ciencia y Tecnología. Santa María de Punilla- Córdoba
INTA Manfredi

AGRADECIMIENTOS

A mi director de Tesis, Raúl Badini y codirectora, María José Martínez, por su ayuda y paciencia.

A las personas del laboratorio de Espectroquímica: Gabriel Spahn, Carolina Hernández y Marcela Inga que me han ayudado de uno u otro modo en la realización de la tesis y al CEPROCOR (Centro de excelencia en Productos y Procesos de Córdoba) por permitirme realizar este trabajo

A mi esposo Carlos e hija Martina por dejarme crecer, aunque tuve que descuidarlos en algunos momentos.

A todos ellos agradezco y dedico este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

Índice de abreviaturas	viii
Índice de figuras	ix
Índice de tablas	x
Resumen	xi
Summary	xii
1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	2
2. Maní: Características generales	
2.1 Cultivo de maní	
2.1.1 Producción primaria	4
2.1.2 Cultivares de maní	5
2.1.3 Fertilidad del suelo	6
2.2 Mercado del maní	
2.2.1 Actividad exportadora	8
2.3 El maní como alimento	9
2.3.1 Requerimientos de minerales	10
2.3.2 Funciones de los principales minerales esenciales	10
2.3.2.1 Contenido de Sodio en maní	13
2.3.3 Ingesta diaria recomendada	
2.3.4 Elementos tóxicos: consideraciones generales	14
2.3.4.1 Determinación de elementos tóxicos en maní	15
2.3.4.2 Contenido de Cadmio en maní blanchado	16
3. Objetivos	
3.1 Objetivo general	17
3.2 Objetivos específicos	17
4. Materiales y métodos	
4.1 Muestras	18
4.1.1 Características del material de referencia	18
4.2 Tratamiento de muestras	19
4.2.1 Microondas	
4.2.1.1 Orígenes de la técnica	20
4.2.1.2 Digestiones de muestras en microondas	21
4.2.2 Tratamiento pirolítico en mufla	23
4.3 Espectroscopia de Absorción atómica: Características generales	24
4.3.1 Perfiles de temperatura de la llama	25
4.3.2 Fuentes de radiación	26

4.3.3 Interferencias	27
4.3.3.1-Efecto matriz	29
4.4 Desarrollo experimental	
4.4.1 Consideraciones analíticas	30
4.4.2 Equipamiento	30
4.4.2.1 Parámetros de operación	31
5 Resultados y Discusión	
5.1 Propiedades analíticas	
5.1.1 Sensibilidad	32
5.1.2 Precisión	33
5.1.3 Exactitud	33
5.2 Resultados de muestras	34
5.2.1 Aportes del maní a la ingesta diaria recomendada	36
5.3 Análisis estadístico	
5.3.1 Estadística descriptiva	37
5.3.2 Prueba t para muestras independientes	
5.3.2.1 Comparación de tratamientos	37
5.3.2.2 Comparación de variedades	38
5.3.3 Prueba t para muestra de referencia	39
6. Conclusiones	
6.1 Conclusiones generales	41
6.2 Investigación futura	42
7. Anexos	
7.1 Anexo A	43
7.2 Anexo B	48
8. Glosario	52
9. Bibliografía	53

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

μ : micro

AO: variedad de maní alto oleico

ASTM: Acrónimo en inglés de Sociedad Americana de Test y Materiales

CCT: Acrónimo en inglés de celda de colisión-reacción.

CEPROCOR: Centro de Excelencia en Productos y Procesos de Córdoba

CV: Coeficiente de variación

DE: desviación estándar

FAAS Acrónimo en inglés de Espectroscopía de Absorción Atómica de Llama

FNB: Comité de Nutrición y alimentos del Instituto de Medicina de Estados Unidos.

HCL: Acrónimo en inglés de lámpara de cátodo hueco.

ICP-MS Acrónimo en inglés de Espectrometría de Masas con Ionización por Plasma de Acoplamiento Inductivo.

IDR: Ingesta diaria recomendada

INTA: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria

n: nano

NC: No cuantificable

ND: No detectable

NIST: Acrónimo en inglés de Instituto Nacional de Estándares y Tecnología

NOAEL: Acrónimo en inglés de Nivel sin Efectos Adversos Observables.

OMS: Organización Mundial de la Salud

ppb: partes por billón

ppm: partes por millón

RC: variedad de maní *runner* común

SAGyPA: Secretaría de Agricultura Ganadería, Pesca y Alimentos

SD: Acrónimo en inglés de desviación estándar

SENASA: Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria

USDA: Departamento de Agricultura de Estados Unidos

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura n°1: Maní tipo *runner*

Figura n°2: Planta de *Arachis Hypogaea L.*

Figura n°3: Estación de microondas ETHOS 1600 Miles tone.

Figura n°4: Espectrómetro de absorción atómica Shim adzu 6501

Figura n°5: Lámpara de cátodo hueco

Figura n°6: Desdoblamiento de la señal por efecto Z eeman

Figura n°7: Perfiles de emisión en lámparas de cáto do hueco funcionando con altas y bajas intensidades de corriente.

Figura n°8: Comparación de tratamientos de muestras para los elementos K, Mg, Ca.

Figura n°9: Comparación de tratamientos de muestras para los elementos Fe, Cu, Zn.

Figura n°10: Comparación de genotipos para los elem entos K, Mg y Ca.

Figura n°11: Comparación de genotipos para los elem entos Fe, Cu, Zn.

Figura n°12: Diferencia entre valores obtenidos y v alores teóricos para muestra de referencia digerida por microondas.

Figura n°13: Diferencia entre valores obtenidos y v alores teóricos para muestra de referencia digerida por tratamiento pirolítico

Figura n°1-B: Curva de calibración de potasio

Figura n°2-B: Curva de calibración de magnesio

Figura n°3-B: Curva de calibración de cobre

Figura n°4-B: Curva de calibración de zinc

Figura n°5-B: Curva de calibración de calcio

Figura n°6-B: Curva de calibración de hierro

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla I: Recomendaciones del *Codex alimentarius* sobre la ingesta diaria recomendada de minerales.
- Tabla II: Valores certificados de la muestra de referencia SRM NIST 2387
- Tabla III: Programa de predigestión
- Tabla IV: Programa de digestión
- Tabla V: Parámetros de operación para la medición por FAAS
- Tabla VI: Límites de detección para la medición por FAAS
- Tabla VII: Coeficiente de variación (CV) entre duplicados para cada método de tratamiento
- Tabla VIII: Composición mineral de la muestra de referencia PEANUT BUTTER NIST 2387 digerida por microondas
- Tabla IX: Composición mineral de la muestra de referencia PEANUT BUTTER NIST 2387 digerida por tratamiento pirolítico.
- Tabla X: Composición mineral de las muestras para cada tratamiento
- Tabla XI: Aporte de las variedades de maní a la IDR
- Tabla XII: Composición mineral en maní tipo “runner”
- Tabla XIII: Composición mineral en maní alto oleico
- Tabla A-I: Condiciones de medición por ICP-MS
- Tabla A-II: Composición de Fósforo medido por ICP-MS para los dos genotipos
- Tabla A-III: Comparación entre ICP-MS y FAAS
- Tabla A-IV: Composición mineral del Material de referencia certificado NIST SRM 2387 medido por ICP-MS
- Tabla A-V: Valores promedios de elementos tóxicos medidos por ICP-MS para dos variedades de maní.
- Tabla A-VI: Resultados de la muestra de referencia NIST RM 8414 Bovine muscle powder

Resumen

La caracterización química de productos alimenticios es de gran importancia en el etiquetado de alimentos y en estudios de denominación de origen.

El maní (*Arachis hypogaea*) es una legumbre anual, cuyas semillas son una fuente natural de minerales.

El maní argentino es muy reconocido en el mercado internacional, la provincia de Córdoba es el principal productor nacional concentrando la totalidad de las exportaciones.

El objetivo principal de este trabajo fue determinar el contenido de nutrientes en maní para lo cual se tomaron muestras de la cosecha 2009 (previéndose un lote de muestras suficientemente representativo de la producción originada en la provincia de Córdoba).

Las muestras de maní fueron digeridas por tratamiento en microondas y pirolítico, luego fueron analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica con Atomización en Llama (FAAS). Se incluyó en las mediciones, la muestra certificada de referencia NIST SRM PEANUTS BUTTER 2387 a los fines de validar los análisis. Para la determinación de Fósforo (P), que merece ser mencionado por su importancia como nutriente esencial fue necesario desarrollar una metodología por ICP-MS (Espectrometría de Masas con ionización por plasma de acoplamiento inductivo). Se caracterizaron por separado las variedades principales de maní *runner* común (RC) y alto oleico (AO) sembradas en la provincia de Córdoba, no se observan diferencias significativas entre el contenido de minerales entre las dos variedades de maní estudiadas a excepción del Fósforo. Se compararon los resultados de dos tratamientos de muestras y no presentan diferencias significativas con un 95% de confianza.

Palabras clave: *Arachis hypogaea*, nutrientes, FAAS, denominación de origen.

Summary

**Mineral composition of peanuts produced in the province of Córdoba digested by pyrolytic methods and microwave.
Characterization of varieties high oleic and common runner.
Denomination of origin**

The chemical characterization of food products is of great importance in food labeling and studies appellation.

A peanut (*Arachis hypogaea*) is an annual legume whose seeds are a natural source of minerals.

The Argentine peanut is widely recognized in the international market, the province of Cordoba is the leading domestic producer concentrating all exports.

The main objective of this work was to determine the nutrient content in peanuts for which samples were taken from the 2009 harvest (foreseeing a sufficiently representative sample batch production originated in the province of Córdoba).

Peanut samples were digested by microwave and pyrolytic treatment, then were analyzed by atomic absorption spectrophotometry with flame atomization (FAAS). It was included in the measurements, certified reference sample NIST SRM BUTTER PEANUTS late 2387 to validate the analysis. For determination of phosphorus (P), that deserves mention because of its importance as an essential nutrient was necessary to develop a methodology by ICP-MS (mass spectrometry with ionization by inductively coupled plasma). Were characterized separately main peanut varieties common runner (RC) and high oleic (AO) planted in the province of Cordoba, no significant differences between the mineral content between the two peanut varieties studied except phosphorus. We compared the results of two sample treatments and no significant differences with 95% confidence.

Keywords: *Arachis hypogaea*, nutrients, FAAS, Denomination of origin.

1. INTRODUCCIÓN

Existe una creciente necesidad mundial de caracterizar nutricionalmente un producto a fin de establecer adecuadamente su importancia e impacto dentro de la pirámide alimentaria, así como también establecer diferencias y similitudes debido al origen o procedencia del mismo (1,2). Esto resulta en un beneficio al consumidor debido a que se brinda información detallada y un beneficio directo al productor de alimentos ya que la denominación de origen agrega valor al producto.

El maní (*Arachis hypogaea* L.) es una legumbre originaria de Sudamérica, actualmente difundida en todo el mundo. Es una planta herbácea, de porte erecto, semierecto o rastrero que da frutos anuales. A pesar de ser una legumbre, en la legislación alimentaria internacional es considerada una nuez (3).

El maní argentino y sus productos derivados han ganado reconocimiento en los mercados más exigentes del mundo. Argentina es uno de los tres exportadores mundiales de maní, liderando el mercado junto con Estados Unidos y China. La provincia de Córdoba representa más del 90 % del total de las exportaciones (4).

El 95 % del maní sembrado en Argentina es de tipo Virginia “*runner*”. De la producción total, aproximadamente el 70 % se destina a maní confitería, que se exporta para consumo humano, el 10% se exporta como grano (maní partido que se usa para cobertura en repostería o como pasta en la elaboración de manteca) y el 20% restante para la extracción de aceite (5).

Los análisis de composición elemental aportan información relevante a fin de clasificar los alimentos según su lugar de origen (6,7). En general se espera que exista una correlación entre el contenido mineral del maní y la composición del suelo. Esa correlación puede ser afectada por la genética de la planta y factores ambientales (condiciones climáticas, acción de hombre, etc.).

En cuanto a la información nutricional, los minerales, de acuerdo a su rol biológico, pueden ser divididos en elementos esenciales, si su remoción de la dieta origina un deterioro de la función fisiológica, en no esenciales y en elementos tóxicos. Si la

ingesta de los minerales esenciales, es menor que la recomendada por un periodo de tiempo, se desarrollarán signos de deficiencia y si es mayor puede resultar en efectos tóxicos (8). Otro aspecto de importancia es la potencial contribución de los componentes minerales en las propiedades organolépticas, como es el caso de la “crocantabilidad”. Ésta propiedad es correlacionada con el contenido de Calcio del maní, el cual es mayor en nuestra provincia comparado con los valores reportados por otros países (9,10).

Con el objetivo de aportar a los estudios realizados y mejorar la metodología, en esta investigación se compararán dos sistemas de tratamiento de muestras (hasta la actualidad el método de digestión usado es por tratamiento pirolítico)

Además se caracterizarán por separado las variedades principales de maní (RC y AO) sembradas en la provincia de Córdoba ya que en investigaciones anteriores la información nutricional no se diferenció por genotipo.

1.1 ANTECEDENTES

Los estudios desarrollados hasta la actualidad, constituyen la columna vertebral de la certificación de origen y demuestran la composición fitobiológica de nuestro maní, el que por una confluencia específica de clima y suelos tiene mayor contenido de calcio bajo nivel de acidez y una mejor concentración de antioxidantes, mayor “crocantabilidad” y sabor más dulce, comparado con el maní de otros países.

La legislación de seguridad alimentaria internacional exige alimentos de muy alta calidad y óptima condición sanitaria. Los estudios científicos dedicados a calidad nutricional y manejo sustentable del cultivo, realizados durante más de una década por INTA, la Universidad Nacional de Córdoba y CEPROCOR, sirvieron para que en 2007 se impulsara el proyecto de ley que protege la Designación de Origen **Maní de Córdoba** (11). Finalmente en septiembre de 2012 la legislatura provincial aprueba la creación de la denominación de origen del "Maní de Córdoba", con el objetivo de identificar y proteger la calidad del maní que se cultiva en la provincia.

Con la nueva norma el maní cordobés, y sus derivados, deberá identificarse mediante distintivos que hayan sido autorizados previamente por el Ministerio de Agricultura, Ganadería y Alimentos de la provincia de Córdoba, que será el organismo de aplicación.

La denominación de "Maní de Córdoba" implica la creación de un sello distintivo de origen, calidad, características y condición que identifica exclusivamente al maní cultivado dentro del territorio de la provincia de Córdoba.

Desde el 2007 la denominación "Maní de Córdoba" ya era utilizada en el mercado internacional por la Cámara Argentina del Maní, en tanto lo que hace ahora la legislación aprobada es establecer la obligatoriedad del uso de la marca cordobesa de origen.

2. MANÍ: CARACTERÍSTICAS GENERALES

2.1- CULTIVO DE MANI

2.1.1-Producción primaria

Los primeros cultivos de maní en nuestro país, con pequeñas superficies, se registraron en la época colonial, en Jujuy, Salta, Corrientes, Misiones, Chaco y Santa Fe. Hacia fines del siglo XIX, comenzó el cultivo en Córdoba.

En la actualidad la nueva región manisera está instalada en el sur de Córdoba y norte de San Luis y La Pampa, lejos quedó de la antigua zona núcleo que comenzaba en los alrededores de Río Segundo.

A su vez, el destino de la producción sufrió importantes cambios, distinguiéndose tres etapas. Durante la primera, se producían pequeñas cantidades para consumo familiar. La segunda, más importante, es para “maní industria”. Esta etapa coincide con la instalación y desarrollo de la industria procesadora de aceites vegetales, que permitió una comercialización segura y sostenida (12). En la última etapa se orienta nuevamente la producción hacia el consumo humano, para “maní confitería”, pero destinada principalmente hacia el mercado externo, de alto poder adquisitivo.

Por sus características de cultivo, el monocultivo de maní implica riesgo de degradación de suelos ya que la planta debe ser arrancada y luego se separan las vainas del resto de la planta. Este aspecto de la cosecha mecánica es agresiva al suelo, y se suma a las enfermedades del suelo cuando se repite el cultivo en el mismo lote. Debido a esto el productor no debe sembrar maní en el mismo lote por tres o cuatro años, rotándolo con maíz, soja o pasturas. En la actualidad, aproximadamente el 80% de la producción se realiza en campos alquilados, ya que pocos productores pueden realizar la rotación de cultivos necesaria. Existen además otros factores que se han combinado para reducir el área sembrada de maní por parte de pequeñas explotaciones (13,14).

Desde las etapas previas del ciclo de cultivo, la preparación de la tierra y la elección de la semilla, se trabaja con Buenas Prácticas Agrícolas. El Maní de Córdoba (11) se realiza en el marco de un sistema de producción sustentable, respetando las rotaciones adecuadas de acuerdo con estudios desarrollados por los INTA (Instituto Nacional de

Tecnología Agropecuaria) de General Cabrera y de Manfredi. Los tratamientos se aplican previa evaluación del tipo de suelo, microclima de la zona, e historial del lote.

El productor manisero argentino es un agricultor de especializado y su habilidad es reconocida en todos los países donde se siembra esta leguminosa.

2.1.2 Cultivares de maní

El maní (*Arachis hypogaea L.*) pertenece a la familia de las Leguminosas y su origen está en Sudamérica, donde el género *Arachis* está ampliamente distribuido (Argentina, Bolivia, Brasil, Paraguay y Uruguay) (3).

Es una planta herbácea, donde el tallo central es erecto y las ramas secundarias pueden ser erectas, rastreras o intermedias. Presenta inflorescencias si es del tipo botánico Valencia y Español y no las tiene si es del tipo botánico Virginia. Es de crecimiento indeterminado ya que el tallo y las ramas continúan creciendo y existe superposición de los estados vegetativos y reproductivos (10). Los factores ambientales afectan el rendimiento del cultivo, se requiere en general de un suelo húmedo y temperatura cálida ya que es sensible a las heladas. La maduración del cultivo no tiene fases claramente delimitadas, por lo cual determinar el momento de arrancado se torna muy importante para maximizar el rendimiento. Se producen una serie de cambios físicos y químicos, los cuales indican la madurez, uno de los métodos tiene en cuenta el cambio de coloración que se produce en la cáscara del maní que cambia de blanca a manchas marrones y negras cuando está maduro (15, 16)

Debido al alto precio internacional del aceite de maní en la década del 70, se reemplaza su demanda por otros de menor valor (palma; soja, etc.) y se comienza a producir maní para consumo humano, desarrollándose nuevas tecnologías para el manejo del cultivo. La Universidad de Florida en EE.UU. otorgó la variedad multilínea Florunner para consumo humano, con el fin de corroborar su adaptación e incluirlos en los programas de mejoramiento genético vegetal. De ese material, se realizó la selección genealógica, llegándose a inscribir el cultivar Florman INTA en el año 1985 (17).

Las variedades comerciales en Argentina son del tipo *runner*. Existen dos tipos de cultivares: de ciclo completo (150-160 días a cosecha) o de ciclo corto (140- 150 días a cosecha). Actualmente se desarrolló un cultivar alto oleico, que presenta una elevada relación oleico/linoleico lo cual permite una mejor conservación de las características organolépticas deseables (18,19).

La calidad del grano está dada por la composición química (Carbohidratos, proteínas, lípidos y cenizas (micro/macro nutrientes) que le confieren al maní, especialmente al genotipo, características especiales de aceptabilidad por parte de los consumidores.



Figura n°1: Maní tipo *runner*

Figura n°2: planta de *Arachis hypogaea* L.

2.1.3 Fertilidad del suelo

El suelo es un sistema dinámico en el que intervienen al mismo tiempo procesos físicos, químicos, geológicos, biológicos y humanos. Todos estos procesos y sus interrelaciones determinan la llamada fertilidad del suelo (20).

Los suelos retienen las sustancias minerales que las plantas necesitan para su nutrición tomándolas de la degradación de los restos orgánicos. Cuando un suelo se encuentra en condiciones adecuadas para cumplir con su función para la producción, se dice que es de buena calidad. El uso irracional del suelo genera una alteración de sus propiedades que puede hacer que pierda parcial o totalmente su capacidad de cumplir

con su función. Este fenómeno de disminución o pérdida de calidad del suelo se denomina degradación.

Los elementos más importantes aportados por el suelo son fósforo, nitrógeno, calcio y potasio, en orden de importancia según la cantidad absorbida por la planta (19).

Calcio: si bien otros cultivos necesitan de mayores concentraciones, este nutriente es limitante en la planta de maní, debido a que es absorbido del suelo por las raíces y transportado hacia las hojas, pero no se traslada a los frutos por lo que éstos lo absorben por un proceso difusivo directamente desde el suelo (20). Es el segundo nutriente que mayor absorbe la planta, la cantidad de calcio absorbida es proporcional a la cantidad de calcio presente en el suelo y de la humedad del suelo.

Las consecuencias de la deficiencia de calcio se ven principalmente en el estadio reproductivo, es determinante de un adecuado llenado de granos y del tamaño de los frutos. El contenido de calcio de los suelos del centro-sur de la provincia de Córdoba es elevado (21,22), el nivel crítico de Ca para los cultivares tipo *runner* es de 200 ppm (15). La concentración de potasio puede afectar la absorción de Ca y por lo tanto afectar el rendimiento. Citan una relación Ca/K de 10 como óptima. Esta relación es menor en el área manisera de Córdoba por el alto contenido de Potasio de los suelos.

Potasio: Es el tercer nutriente mas absorbido por el cultivo, el nivel de K debe ser considerado como ya se mencionó en función del Ca, ya que ellos compiten en la absorción de los frutos en desarrollo. Se consideran valores superiores a 20 ppm como adecuados para una buena disponibilidad de potasio. Se determinaron concentraciones de potasio para el área manisera de Córdoba (20) entre 600-800 ppm aprox., es decir valores muy superiores a los considerados críticos.

Nitrógeno: Es el principal nutriente absorbido, para el crecimiento del maní existen dos fuentes principales de nitrógeno: el mineral proveniente del suelo y el atmosférico del aire fijado a la planta por fijación biológica (23). Las bacterias (rizobios), se encuentran naturalmente en los suelos y forman nódulos en las raíces de las leguminosas a través de los cuales fijan el nitrógeno a la planta. La ausencia de bacterias, sequía o la falta de aireación del suelo afectan la fijación de nitrógeno. En el cultivo se observan hojas de color amarillento ante la deficiencia de N en los estadios reproductivos. En campos donde nunca se ha sembrado maní previamente es

recomendable aplicar inoculantes para favorecer la formación de nódulos por las bacterias.

Fósforo: No se observa deficiencia de fósforo en la zona manisera de Córdoba. Los requerimientos de fósforo en el caso del maní son menores a los requeridos por otros cultivos, como el sorgo o maíz, por lo que si se fertiliza correctamente a los mismos, no es necesario fertilizar el maní (24). El nivel crítico es 10 ppm aproximadamente.

La importancia del estudio del suelo en relación al cultivo de maní radica en que, por lo general se espera que exista una correlación entre el contenido mineral del maní y la composición del suelo (25). Esa correlación puede ser afectada por la genética de la planta y factores ambientales (condiciones climáticas, acción de hombre, etc.). En estudios posteriores a este trabajo se prevé efectuar mediciones de suelo, los cuales permitirán contribuir a la denominación de origen del Maní de Córdoba.

2.2-MERCADO DEL MANI

2.2.1- Actividad exportadora

La actividad manisera se concentra en el centro-sur de la provincia, constituyendo una economía regional dedicada a la exportación.

Actualmente nuestro país es el principal exportador mundial de maní confitería, desplazando a China en los últimos años, siendo éste el principal productor mundial.

La industria manisera exporta el 90% de su producción, Argentina tiene un bajo nivel de consumo doméstico, que permite destinar el 90% de la producción al mercado internacional.

La especialización exportadora argentina se orienta hacia maní confitería. Hoy exporta más de 500.000 toneladas anuales de productos de maní a 75 países. Nuestro país exporta manufacturas (maníes para confitería, pasta y manteca, aceite, harinas y pellets de maní) con alto componente de valor agregado.

Los estudios desarrollados por el INTA que permitieron caracterizar química, nutricional y sensorialmente el producto (26), permitieron dar un valor agregado, sustentado en la ubicación geográfica.

La estadística oficial de la dirección Nacional de Fiscalización Agroalimentaria (SENASA, SAGPyA), para el periodo 2007-2009 indica que Argentina exportó un promedio anual de 421.140 toneladas de maní comestible. (27)

Es importante mencionar que el maní cultivado regionalmente en el área manisera de la provincia de Córdoba, Argentina, posee bajos valores de Cadmio (Cd), metal pesado, que es una de las barreras de aceptación de este producto, siendo la virtual inexistencia de Cd en el maní argentino una eficaz ventaja comparativa para el origen del mismo (28).

Las empresas productoras mantienen relaciones comerciales, suelen intercambiar información y establecer relaciones de compra y venta conjunta. Si sumamos además la cercanía geográfica de las compañías, podemos decir que reúne las características de un clúster ¹(proximidad geográfica red, especialización e innovación) (29,30).

El clúster permite a las empresas desarrollar ventajas competitivas, se potencian los esfuerzos individuales y se tienen mejores posibilidades.

2.3- EL MANI COMO ALIMENTO

El maní no es un oleaginoso como muchos creen, en el reino vegetal, solo la nuez y la almendra pueden compararse al maní en riqueza nutritiva. Botánicamente es una legumbre, pero en la legislación internacional se encuentra en el capítulo de las nueces o frutos secos.

Es una fuente natural de proteínas, contiene grasas insaturadas, sustancias antioxidantes y minerales esenciales. Sus sustancias antioxidantes como los tocoferoles tienen importancia en la prevención del cáncer y enfermedades.

El consumo de maní y derivados de él es un hábito alimentario en muchos países del mundo. Las propiedades nutricionales del maní son muy importantes para las poblaciones interesadas en la alimentación saludable.

¹ Un clúster es un concepto que surge en la década de los 90, provienen del trabajo de Michael Porter, quien define "clúster" como una concentración geográfica de compañías e instituciones en un campo determinado, interconectadas entre sí (31).

2.3.1 Requerimientos de minerales

Los minerales pueden ser divididos en dos categorías; elementos mayoritarios, calcio, potasio, sodio, magnesio (Ca, K, Na, Mg) y elementos traza o minoritarios, hierro, cinc, cobre, manganeso, molibdeno, cromo, etc. (Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, Cr).

De acuerdo a su rol biológico, también pueden ser clasificados en elementos esenciales y en elementos no esenciales.

Para los seres humanos son necesarios seis macroelementos (Na, K, Ca, Mg, P y Cl) en cantidades superiores a 100 mg/día y en cantidades menores son esenciales los microelementos que pueden ser clasificados en dos grupos: los elementos traza (Fe, F, Zn, Mn y Cu) y los elementos ultratraza (Mo, I, Cr, B, Co) (32)

Dentro de los elementos no esenciales se encuentran elementos tóxicos (As, Cd, Pb, Hg, y Tl son los más relevantes), lantánidos y otros elementos traza (Al, B, Ni, Ba, Li, Cs, Rb, etc.).

2.3.2 Funciones de los principales minerales esenciales

Los minerales se requieren en pequeñas cantidades para funciones específicas en el organismo. Así constituyen parte de los líquidos corporales en forma iónica, constituyen algunos tejidos y participan en funciones específicas como la energética muscular, el transporte osmótico a través de la membrana celular, la catalización de procesos enzimáticos, la formación de compuestos vitales como el hierro en la molécula de hemoglobina y el cobalto en la molécula de vitamina B12 y la formación de hormonas como el yodo en la tiroxina y el cinc en la insulina.

Calcio

En el cuerpo humano está presente en el líquido extracelular, en la sangre, en algunos tejidos blandos y principalmente en huesos y dientes. Fisiológicamente ejerce su acción junto con el fósforo. Sus principales funciones son:

Participar en la osteogénesis y en la formación de dientes. Constituir los fosfolípidos, por ello se asocia al funcionamiento del sistema nervioso.

Intervenir en la contracción muscular, cardíaca y en la coagulación sanguínea.

Potasio

Está presente en el líquido extracelular y es el principal catión del líquido intercelular. Participa en la contracción muscular y en la conducción nerviosa.

Cloro

Es el anión más abundante en el líquido extracelular, su función es mantener el equilibrio hídrico corporal.

Sodio

Es el catión más abundante en el líquido extracelular, junto con el cloro es el responsable de regular el equilibrio hídrico corporal. El sodio también participa de la conducción del impulso nervioso.

Magnesio

El magnesio actúa como un co-factor en muchas reacciones enzimáticas y juega un papel importante en la síntesis de ácidos nucleicos y proteínas. También estabiliza el equilibrio fisiológico de calcio, potasio y sodio.

Es constituyente del hueso, músculo, hígado, corazón y glóbulos rojos. Interviene en el funcionamiento de músculos y nervios.

Hierro

Es constituyente de la hemoglobina formando la mioglobina, ésta transporta y almacena el oxígeno que se necesita en la contracción muscular y también transporta el oxígeno hacia todos los tejidos. Forma parte de algunas metaloproteínas que intervienen en el metabolismo energético.

La absorción de hierro a través del consumo de productos de origen animal (hierro hemo) es del 20% y más, mientras que el hierro sólo se reabsorbe a alrededor de 5% a partir de los alimentos de origen vegetal (hierro no hemo). Sustancias como ácido ascórbico o ácido cítrico estimulan la absorción mientras que el consumo de salvado de trigo, las sales de calcio, la leche y los productos de soja inhiben la absorción de hierro. Sólo el 10% de la hemoglobina y hierro mioglobina se excreta, el resto se recicla. La pérdida global es en promedio de 1 mg / día. Las mujeres que menstrúan pierden un 15 mg de hierro por mes.

Fósforo

Está en huesos, dientes, en la membrana celular y en algunos tejidos blandos. Ejerce su acción junto con el calcio. Participa en la osteogénesis y formación de dientes,

constituye los fosfolípidos por lo que participa del funcionamiento del sistema nervioso. Interviene en la contracción muscular y cardíaca e interviene en la coagulación sanguínea.

Flúor

Es componente de huesos y dientes. Le confiere a los dientes resistencia contra las caries y a los huesos contra la osteoporosis. No existen recomendaciones por en el codex alimentario sobre el consumo de flúor.

Zinc

Se encuentra en la mayoría de los tejidos, hígado, corazón, cerebro sangre. Forma parte de muchas enzimas y participa en el metabolismo de los macronutrientes. Influye en el crecimiento y en la maduración sexual, su acción se asocia con la cicatrización de heridas e interviene en el metabolismo del cobre y el hierro.

Manganeso

Está distribuido en los tejidos y especialmente en el pelo, la retina, la piel y los huesos. Es además componente de varias enzimas y participa en el metabolismo de los carbohidratos y en la formación de urea.

El consumidor con una dieta típica occidental consume hasta 10,9 mg de manganeso por día (33). En el caso de las dietas vegetarianas se puede incorporar entre 13 y 20 mg. FNB (Food and Nutrition Board- US) considera una ingesta diaria de manganeso de 11 mg como un NOAEL (nivel sin efecto adverso observable), pero tampoco existen recomendaciones sobre la ingesta diaria recomendada por la OMS.

Cobre

Es esencial en la síntesis de hemoglobina y favorece la utilización del hierro. Es componente de muchas enzimas, por ejemplo en oxidasas actúa como un catalizador en la reducción de oxígeno molecular. El cobre también desempeña un papel importante en la ceruloplasmina, una proteína de plasma que es importante de importancia para la unión del hierro a la transferrina. El cobre se excreta principalmente por la vesícula biliar. Dado que este mecanismo de excreción no desarrolla su plena capacidad hasta los primeros años de vida, los bebés están en mayor riesgo que los adultos en caso de un excedente del cobre.

El cobre debe ser declarado en el etiquetado de alimentos según el codex *alimentarius* pero aún no está establecido los niveles recomendados de consumo.

Tabla I: Recomendaciones del *Codex alimentarius* sobre la ingesta diaria recomendada de minerales (34).

mineral	mg
Calcio	800
Magnesio	300
Hierro	14
Zinc	15
Yodo	1,5
Cobre	no establecido
Selenio	no establecido

De los mencionados nutrientes, se determinaron Fe, Ca, K, Mg, Zn, Cu por FAAS y se desarrolló una metodología para la medición de Fósforo por Espectrometría de Masas con Ionización por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) descrita en el anexo del presente trabajo, debido a las limitaciones de la medición por FAAS². Además se determinó sodio en muestras al azar, para verificar la tendencia de los bajos niveles según antecedentes de muestras medidas en el laboratorio (6). El Mn también se determinó en muestras seleccionadas al azar, por ambas técnicas de medición.

2.3.2.1 Contenido de sodio en maní

El sodio es un elemento ubicuo por lo cual es una fuente de fácil de contaminación, se analizó el contenido de sodio como parámetro de control y para determinar el contenido en el maní.

Se midieron un conjunto de muestras seleccionadas al azar de las variedades RC Y AO. Se obtuvieron valores menores a 10 µg/g, los cuales son bajos comparados con

² La determinación de Fósforo (P) no se puede realizar por FAAS principalmente porque no tiene transiciones electrónicas resonantes en el espectro visible, se denominan líneas resonantes a las líneas que van desde el estado fundamental al excitado (35), además el P forma óxidos estables con el calcio, y otros cationes divalentes es decir presentando una interferencia química. Para la medición de Ca esta interferencia es corregida por la adición de elementos como La o Sr que desplazan el equilibrio de disociación.

valores de referencia de la USDA (180 µg/g) (36) Esto podría verse como una ventaja competitiva en tiempos donde se busca reducir los niveles de sodio en los alimentos.

Se incluyó en la medición la muestra de referencia NIST 2387 PB y se obtuvieron valores acordes a los certificados para sodio.

El análisis se efectuó por FAAS a una longitud de onda de 589 nm ya que es la línea de absorción más sensible para dicho elemento.

2.3.3- Ingesta diaria recomendada (IDR)

La ingesta diaria recomendada (IDR) es definida como el nivel de ingesta de nutrientes esenciales que, en base a los conocimientos científicos, es adecuado para satisfacer las necesidades nutricionales de las personas sanas. Las IDR son establecidas teniendo en cuenta la proporción absorbida de la cantidad ingerida, ajustada por una utilización incompleta y sumándole un factor por la variación entre los individuos, así los valores de IDR son mayores que los requeridos (37).

En el caso del maní, contamos con los antecedentes de las mediciones de minerales efectuadas por lo que se puede inferir que el aporte a la IDR es importante y podemos decir que el maní es un alimento muy nutritivo.

Más adelante se detallan los valores correspondientes a la cosecha estudiada.

2.3.4 Elementos tóxicos: consideraciones generales

“Toxicidad es la capacidad inherente a un agente químico de producir un efecto nocivo sobre los organismos vivos” (38). De acuerdo con la definición de toxicidad, se requiere la interrelación de tres elementos:

1. Un agente químico capaz de producir un efecto.
2. Un sistema biológico con el cual el agente pueda interactuar para producir el efecto.
3. Un medio por el cual el agente y el sistema biológico puedan entrar en contacto e interactuar.

De esta interrelación resulta el efecto nocivo.

La ingesta de alimentos es una de las fuentes a través de las cuales pueden ingresar los minerales tóxicos en el organismo.

Los pesticidas y otros químicos contaminantes que se encuentran en el ambiente han sido estudiados debido a la amenaza que posiblemente representan para nuestra salud. Podemos clasificar las sustancias tóxicas, potenciales causantes de cáncer en tres categorías:

- 1.- Contaminantes: Estos incluyen residuos de pesticidas en los alimentos, trazas de metales y otros contaminantes químicos. Estos aparecen en nuestro medio ambiente ya que son productos secundarios de las actividades humanas.
- 2.- Aditivos: Estos incluyen sustancias tales como nitratos, para la preservación de alimentos, o cloro, para el tratamiento de aguas. Estos son añadidos a nuestra comida y agua para algún propósito beneficioso.
- 3.- Tóxicos de la naturaleza: Estos incluyen numerosos ingredientes naturales de los alimentos. Algunos son parte inevitable del alimento o son producidos por plantas cuando son sometidas a stress o a algún tipo de hongo. Otros son producidos por hongos que contaminan los alimentos, y otros son producidos cuando la comida se cocina, fermenta o se pone rancia.

2.3.4.1 Determinación de elementos tóxicos en maní

El maní como muchas otras plantas pueden absorber y acumular posibles contaminantes del suelo y el agua.

Se desarrolló una metodología analítica por ICP-MS para la estimación de los contenidos máximos de elementos no esenciales (39) en las muestras de maní de la cosecha estudiada en el presente trabajo, la cual se detalla en el anexo.

Se determinó un conjunto de elementos tóxicos: As, Cd, Pb, Hg y Cr, ya que su presencia siempre constituye un potencial riesgo tóxico, aun cuando en este momento hay muy pocos elementos regulados (40).

2.3.4.2 Contenido de Cadmio en maní blanchado

La legislación internacional exige valores límites de Cd en maní. El cadmio es reconocido como un tóxico acumulativo y potencial carcinógeno. Las regulaciones

establecen que los niveles deben ser inferiores a: 100 ng/g (Australia y Nueva Zelanda), o 200 ng/g (Comunidad Europea) (41).

Entre las características del maní de “Origen Argentino” se encuentra la de su bajo contenido de Cd posiblemente debido a factores del suelo, al uso de agroquímicos con niveles bajos de metales pesados, y a la variedad genética (Tipo *runner*) sembrada masivamente. Con frecuencia, el cadmio se presenta como impurezas en los fertilizantes a base de fosfatos (42).

Según estudios realizados por el laboratorio (28), la mayor parte del Cd está presente en el tegumento del maní, sin embargo tanto el maní blanchado como el maní con tegumento, presenta niveles de cadmio inferiores a los valores máximos permitidos para exportación. En los estudios realizados para cosechas anteriores en maní sin piel, más del 50 % de las muestras presentan valores inferiores al valor medio (38,5 ng/g) y el 88% inferiores a 50 ng/g.

3-OBJETIVOS

3.1-OBJETIVO GENERAL

Determinar el contenido de minerales del maní confitería producido de la provincia de Córdoba de las variedades *runner* común y alto oleico a los fines de comparar métodos de digestión para análisis mineral, caracterizar las variedades, y contribuir con valiosa información para la denominación de origen.

3.2-OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar la composición mineral (Fe, Ca, K, Mg, Zn, Cu) de muestras de maní colectadas en las diferentes plantas seleccionadoras productoras de maní confitería.
- Comparar dos sistemas de digestión (pirolítico- microondas) utilizando un material de referencia certificado.
- Establecer si existen diferencias en la composición mineral entre las variedades *runner* común (RC) y alto oleico (AO).
- Utilizar los valores observados para los distintos minerales para contribuir con información para la denominación de origen del maní producido en la provincia de Córdoba, Argentina.

4- MATERIALES Y METODOS

4.1- MUESTRAS

Se tomaron 39 muestras de maní confitería de exportación de la cosecha 2009 (muestreo a cargo INTA Manfredi) previéndose un lote de muestras suficientemente representativo de la producción originada en la provincia de Córdoba, de las variedades RC Y AO.

Las muestras provienen de las principales empresas exportadoras de maní confitería representando más del 80 % de la producción nacional. Cada muestra fue de 1200 kg, que se distribuyen en 24 bolsas de 50 kg cada una, de una de las bolsas se remitió 1kg de grano para la realización de los análisis.

Se incluyó en el análisis la muestra certificada de referencia *NIST SRM 2387 PEANUTS BUTTER* a los fines de validar los análisis.

4.1.1- Características del material de referencia

La muestra de referencia NIST SRM 2387 es manteca de maní, contiene maní tostado(a partir de maní crudo tipo florunner), azúcar, aceites vegetales parcialmente hidrogenados de colza, algodón y de soja y sal.

Este material de referencia está destinado principalmente para su uso en la validación de métodos para la determinación de ácidos grasos, calorías, vitaminas, elementos minerales, aminoácidos y aflatoxinas en mantequilla de maní y matrices similares. Los valores certificados en este material son los valores medios de igual ponderación, de los resultados del NIST y la media de las mediciones realizadas por laboratorios participantes. El estándar muestra los valores certificados de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, K, Na y Zn.

La selección del material de referencia se realizó considerando la similitud con la matriz a trabajar aunque no se tiene información sobre los metales pesados más relevantes como As, Cd, Pb, Hg por lo cual para un estudio de éstos elementos sería necesario incorporar otro material de referencia.

Tabla n°II: Valores certificados de la muestra de referencia SRM NIST 2387

Elemento	Valores de concentraciones certificadas (mg/ kg)
Ca	411 ± 18
Cu	4,93 ± 0,15
Fe	16,4 ± 0,8
Mg	1680 ± 70
Mn	16,0 ± 0,6
P	3378 ± 92
K	6070 ± 200
Na	4890 ± 140
Zn	26,3 ± 1,1

4.2-TRATAMIENTO DE MUESTRAS

La preparación de la muestra es una fase crítica en el análisis de elementos. Los métodos clásicos son digestión húmeda por conducción de calor (plancha de calentamiento, microondas, llama) o por vía seca (horno, mufla).

Uno de los problemas más importantes en la determinación de metales traza en alimentos es el disolución de la materia orgánica.

Las muestras de alimentos están compuestas principalmente de tres componentes básicos: carbohidratos, proteínas y los lípidos. Los carbohidratos son el primer constituyente a descomponerse a aproximadamente 140 °C. A continuación, proteínas se descomponen a aproximadamente 150 °C, seguido por los lípidos en torno a los 160 °C.

Las muestras de maní fueron digeridas por tratamiento pirolítico en mufla según metodología optimizada en el laboratorio y digestión asistida por microondas.

La muestra de referencia NIST SRM 2387, fue tratada igual que las muestras.

4.2.1-Microondas (MW)

4.2.1.1 Orígenes de la técnica

Desde la primera aplicación de la energía microondas como fuente de calor, su uso se ha incrementado para la preparación de muestras. El calentamiento por microondas se basa en la absorción de energía electromagnética por el material a ser calentado. Esta radiación produce movimientos moleculares por migración de iones y rotación de dipolos pero no causa cambios en la estructura molecular.

En los últimos veinte años la velocidad y eficiencia de la instrumentación para el análisis químico ha mejorado notablemente, sin embargo los métodos de preparación de muestra no habían cambiado al mismo ritmo, por lo que este se había convertido en el paso más lento en la metodología de la química analítica.

La tecnología de microondas ha avanzado hasta el punto en que ha revolucionando la preparación química de la muestra. Desde la primera aplicación en 1975, se han desarrollado muchos métodos, que son aplicables a casi cualquier tipo de muestra. En 1975, Abu-Samra y sus colaboradores utilizaron hornos de microondas para el tratamiento de muestras biológicas para análisis elemental. El método demostró un gran potencial, pero los vasos no resultaron adecuados, tenían que ser transparentes a radiación de microondas, químicamente inertes, resistentes al ataque ácido y capaz de soportar altas temperaturas y presiones.

Desde entonces, tanto el horno como el diseño de los vasos han mejorado notablemente. Con esta técnica se observan reducciones en los tiempos de preparación de muestras y la contención de compuestos volátiles. El desarrollo de altas temperaturas y presiones en el interior de los vasos cerrados hacen que la reacción sea mucho más vigorosa y rápida, por eso la mayor velocidad de la técnica.

Como mencionamos anteriormente, las temperaturas de digestión tienen una relación directa con la composición del alimento. Se observa que, aumentos significativos en la presión se registran con muy poco aumento en la temperatura. Así, por razones de seguridad y para determinar la temperatura más eficiente para la descomposición, el analista debe tener algún conocimiento de los constituyentes de una matriz de muestra.

Además se requiere de recipientes con mecanismos de liberación de presión, por seguridad.

La alta presión generada usando recipientes cerrados eleva el punto de ebullición del ácido utilizado y aumenta sustancialmente la velocidad de disolución en matrices orgánicas. Por ejemplo, el ácido nítrico normalmente hierve a 120 °C, pero cuando se calienta a 5 atm. en un recipiente cerrado hierve a 176 °C. Esto es 56 °C por encima de su punto de ebullición normal, por lo cual se aceleran las reacciones.

En el calentamiento en plancha, ciertas matrices orgánicas permanecen intactas debido al bajo punto de ebullición del ácido nítrico. Bajo estas circunstancias, reactivos tales como ácido perclórico debería utilizarse para la destrucción completa de la materia orgánica. Incidentalmente, en un recipiente cerrado no se puede utilizar ácido perclórico ya que es potencialmente explosivo a temperaturas elevadas.

La pérdida de analito por volatilización o adsorción sobre las paredes del recipiente es despreciable a pesar de las altas temperaturas y presiones generadas en la técnica.

El efecto de la presión en el punto de ebullición un disolvente es bien conocido y comprendido ampliamente, pero recientemente se ha informado de que muchos disolventes orgánicos, cuando se calientan en un horno de microondas a presión atmosférica, puede hervir a temperaturas 13-36 °C por encima de su punto de ebullición normal (42). La explicación de esto probablemente radica en el hecho de que se produce ebullición convencional a través de transferencia de calor desde las paredes de un vaso, donde hay un gran número de sitios de nucleación.

En calentamiento por microondas sin embargo, la transferencia de calor se lleva a cabo lejos de las paredes, donde el número de sitios de nucleación alrededor de las burbujas es limitado y conduce a efectos de sobrecalentamiento.

4.2.1.2 Digestiones de muestras en microondas

Se molieron aproximadamente 3 g de muestra en mortero de porcelana, luego se digirieron en microondas en recipientes de alta presión con ácido nítrico y peróxido de hidrogeno para lo cual se usó una Estación de Microondas Ethos 1600 marca Milestone.

Se pesaron aprox. 800 mg de muestra en recipientes de alta presión, se agregaron 5 ml de ácido nítrico concentrado y 1 ml de solución de peróxido de hidrógeno al 30%.

La digestión se realiza en dos etapas (44), una predigestión sin presurizar el sistema para que no ocurran reacciones exotérmicas violentas (particularmente, esto corresponde a la descomposición de azúcares) y una digestión con aumento gradual de la temperatura y enfriamiento intermedio. El programa completo de tratamiento de muestra se encuentra en la tabla III y IV.

Tabla III: programa de Predigestión

	t (min)	P (W)	T2 (°C)
1	15	150	50

Tabla IV: programa de Digestión

	t (min)	P (W)	T2 (°C)
1	1	200	80
2	1	0	80
3	4	250	80
4	4	350	80
5	10	0	80
6	4	500	80



Figura n°3: Estación de microondas ETHOS 1600 Miles tone

4.2.2-Tratamiento pirolítico en mufla

La disolución convencional por la técnica de cenizas es un tratamiento más lento, la muestra y un ácido o mezcla de ácidos se someten a calentamiento en una plancha caliente durante largos periodos de tiempo. A menudo la mezcla muestra-ácido debe ser secada, se enfría, y luego volver a calentar con más ácido con el fin de asegurar la disolución.

Esta técnica es susceptible a la pérdida de analitos volátiles y la contaminación cruzada ya que no se puede tener un adecuado control de la presión y la temperatura.

Otros problemas asociados son los peligros debido a la utilización de oxidantes fuertes, digestión incompleta y la necesidad de grandes cantidades de reactivos, la supervisión constante y el uso de campanas especiales de extracción.

Tiene la ventaja que se puede utilizar mayor cantidad de muestra en el tratamiento y esto permite obtener mejores límites de detección. Además el equipamiento usado es simple y de bajo costo.

Para la obtención de cenizas, de acuerdo a las prácticas recomendadas por las Normas AOAC (45) se molieron las muestras en mortero de porcelana y se pesaron dos gramos de muestra. La digestión en mufla, se realizó en dos etapas:

1) En mufla a 550°C durante 4 hs. con elevación gradual de temperatura. Se disolvió la ceniza obtenida con 1 ml de HNO₃ (1+1) y se evaporó en plancha calefactora durante 30 min. 2) posteriormente se llevó nuevamente a mufla durante 4 hs a 550°C. Las cenizas obtenidas fueron disueltas con 1ml de HNO₃ y llevadas a 50ml con agua grado reactivo Tipo I (46).

El porcentaje de cenizas se determinó:

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{P - T}{M} \times 100$$

Siendo:

%. Porcentaje de Ceniza expresado sobre base húmeda.

P: Peso del crisol más muestra antes de digestión en mufla.

T: Peso del crisol después de digestión en mufla.

M: Peso de la muestra molida sobre base húmeda y limpia.

4.3.-ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA: Características Generales

La espectroscopia de absorción atómica con atomización por llama (FAAS) se basa en el principio que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, y corresponde a una transición resonante, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas (47).

La muestra debe convertirse en un vapor atómico a través de un proceso denominado atomización, la solución de la muestra se nebuliza y el aerosol viaja hacia el quemador donde en la llama ocurre desolvatación, volatilización, disociación e ionización de la muestra. Inmediatamente se expone a la radiación de una lámpara que emite a la longitud de onda propia del elemento a determinar. La cantidad de luz absorbida es proporcional a la cantidad de analito vaporizado.

La precisión y exactitud de los métodos atómicos dependen en gran medida de la etapa de atomización. Los atomizadores pueden ser de flujo laminar o de flujo turbulento.

Atomizador de flujo turbulento: el nebulizador y el quemador se encuentran en la misma unidad. La muestra sube a través del capilar y se nebuliza por efecto Venturi, producido por el flujo de gas alrededor de la punta del capilar. Tiene la ventaja de permitir la

entrada a la llama de una cantidad relativamente grande de la muestra, pero la longitud de trayectoria en la llama es corta, el tiempo de residencia de los átomos en la llama es pequeño, por lo cual no tienen uso prácticamente en los instrumentos de absorción.

Atomizadores de flujo laminar: la muestra pasa a través de un capilar y se nebuliza por el flujo oxidante, el aerosol resultante se mezcla con el combustible y pasan por una serie de deflectores que retiran las gotitas que no sean muy finas, el aerosol, el combustible y el oxidante se queman en un quemador en forma de ranura que produce una llama de una altura entre 5-10 cm aproximadamente. Estos quemadores producen una llama relativamente estable y la longitud de la trayectoria es mayor, por lo cual se aumenta la sensibilidad y reproducibilidad del análisis. Entre las desventajas podemos mencionar que la velocidad de introducción de la muestra es menor.

El tipo de llama es muy importante para obtener el número máximo de átomos libres y para minimizar interferencias por emisión, ionización y formación de compuestos estables. Así según las características del elemento a medir se elegirá el tipo de llama y se determinará la relación combustible/ oxidante, haciendo una llama más caliente (oxidante) o más fría (reductora). Para obtener la máxima sensibilidad analítica la llama se debe ajustar con respecto al haz para que se obtenga una absorbancia máxima de acuerdo al perfil de temperatura de la llama. La principal fuente de incertidumbre en las mediciones proviene de las variaciones de la propia llama, en consecuencia es importante comprender las principales características de la llama y las variables que la modifican (48).

Mediante combinaciones de combustibles y oxidantes se logra excitar diferentes elementos, ya que cada una de ellas tiene diferente temperatura. Las llamas más usadas son las de aire- acetileno (Temperatura media: 2125-2400°C) y la de óxido nitroso-acetileno (Temperatura media: 2600-2800°C).



Figura nº4: Espectrómetro de absorción atómica Shim adzu 6501

4.3.1-Perfiles de temperatura de la llama

Existen tres zonas en la llama: Zona de combustión primaria, Región interconal, Cono exterior. La temperatura máxima está localizada un poco encima de la zona de combustión primaria.

La muestra penetra en la base de la llama en forma de pequeñas gotas, en esta región parte del agua se evapora y entra en la zona de combustión primaria en forma de partículas sólidas. Allí se produce la vaporización y la descomposición al estado atómico; también comienzan los procesos de excitación y absorción. Al penetrar en el cono exterior, los átomos se convierten en óxidos y posteriormente son expulsados de la llama (47). No necesariamente todas las gotas siguen este orden, según el tamaño de la gotita y la velocidad de flujo una parte de la muestra puede pasar sin alterarse por la llama.

El perfil de una llama proporciona información acerca de los procesos que ocurren en diferentes partes de la misma según los parámetros, temperatura, composición química y absorbancia.

Para que exista una relación lineal entre la señal analítica (absorbancia) y la concentración, es decir que se cumpla la ley de Lambert- Beer es necesario que la anchura de banda de la fuente sea estrecha respecto a la anchura de un pico de absorción lo cual no ocurre cuando se emplea una fuente de radiación continua con un monocromador ya que solo una fracción de la radiación que emerge es de la misma longitud de onda que se absorbe. Por lo tanto se usa una fuente que emite una línea de la misma longitud de onda usada para la absorción (48).

4.3.2 Fuentes de radiación

La fuente más común utilizada en absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco, construida con el mismo analito a determinar. La ionización del gas se produce cuando se aplica un potencial a través de los electrodos, que da lugar a una corriente a medida que los iones migran hacia los electrodos, si el potencial es suficientemente grande los cationes gaseosos desalojan algunos átomos metálicos del cátodo y se produce una nube atómica, una parte de ellos se encuentran en estado excitado y emiten su radiación característica, al avanzar el proceso los átomos se vuelven a depositar en la superficie del cátodo. En consecuencia, se produce la absorción de luz que corresponde a una transición resonante del elemento a analizar.

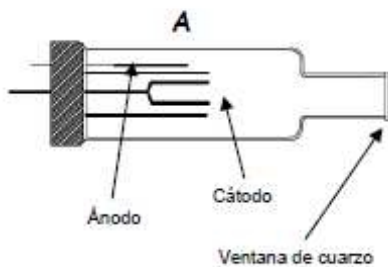


Figura n°5: Lámpara de cátodo hueco

4.3.3-Interferencias

La presencia de otros elementos en la muestra puede causar interferencias en la determinación del analito, afectando a la precisión y la exactitud de los resultados obtenidos. Si no se tienen en cuenta se estarían introduciendo errores considerables en la medida.

En FAAS se encuentran dos tipos de interferencias, la interferencias espectrales se producen cuando la absorción o emisión de una especie que interfiere se solapa o aparece muy próxima a la absorción del analito y también por la dispersión de la radiación ocasionada principalmente por óxidos refractarios. Las interferencias químicas se producen como consecuencia de diversos procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alteran las características de absorción del analito.

Las interferencias espectrales son producidas por la presencia de productos de combustión que poseen bandas de absorción anchas, o de aerosoles que dispersan la radiación. Cuando la única fuente de estos productos es la mezcla de combustible y oxidante, la corrección se puede realizar midiendo la absorbancia de un blanco. Si las interferencias se deben a la matriz de la muestra hay varias técnicas de corrección, se debe discernir entre la señal del ruido y la del analito, para lo cual existen tres sistemas de corrección de fondo: corrección de fondo de fuente continua, corrección basada en el efecto Zeeman y corrección de fondo Smith-Hieftje.

- ***Corrector de fondo de fuente continua***

Consiste básicamente en intercalar una lámpara de deuterio en el sistema óptico del equipo. El sistema electrónico está diseñado de modo que, permite el paso de la radiación proveniente de lámpara de deuterio y la lámpara de cátodo hueco alternamente hacia el sistema atomizador. La luz emitida por la lámpara de cátodo hueco es absorbida por el analito y la matriz, mientras que un instante después, la matriz absorbe la radiación de la lámpara de deuterio. Mediante un dispositivo electrónico se obtienen los valores de absorbancia neta libre de interferencias de matriz.

- ***Corrector de fondo basado en el efecto Zeeman***

Cuando un vapor atómico se expone a un campo magnético intenso se produce un desdoblamiento de los niveles energéticos lo que conducen a la formación de varias

líneas de absorción. Una línea central, denominada π , que coincide con la longitud de onda original y dos líneas satélites σ , situadas simétricamente a ambos lados de la línea original (Figura 6). La suma de las absorbancia de los tres componentes coincide con la absorbancia de la línea de la que proceden.

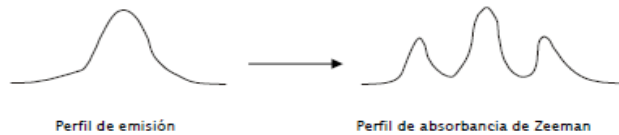


Figura n°6: Desdoblamiento de la señal por efecto Zeeman

Estos dos tipos de líneas responden de modo diferente a la luz polarizada, la línea π absorbe solamente la radiación polarizada en un plano paralelo al campo magnético externo mientras que las líneas σ se polarizan en un plano perpendicular al anterior.

El diseño del corrector de fondo basado en el efecto Zeeman consiste en un potente imán colocado sobre el sistema atomizador y un polarizador rotatorio sincronizado, de modo que al detector llegue alternativamente la señal debida al analito y al fondo, ya que las líneas σ no coinciden con la longitud de onda característica del elemento. Un sistema electrónico se encargará de restar ambas señales corrigiendo así el fondo.

- **Sistema de corrección de fondo Smith-Hieftje**

Posteriormente se ha diseñado un sistema de corrección basado en el fenómeno de autoinversión, comportamiento de las líneas de absorción cuando a las lámparas de cátodo hueco se le aplican corrientes de alta intensidad. La línea de emisión se ensancha y la elevada concentración de átomos no excitados absorbe la radiación emitida por las especies excitadas dando lugar a un mínimo a la longitud de onda característica (Figura 5).



Figura n°7: Perfiles de emisión en lámparas de cátodo hueco funcionando con altas y bajas intensidades de corriente.

La corrección de fondo se obtiene alimentando la lámpara de cátodo hueco alternativamente con corriente de alta y baja intensidad. Cuando la lámpara está sometida a baja intensidad de corriente, la señal que llega al detector corresponde al elemento en condiciones normales más la del fondo. Unos milisegundos más tarde, al alimentarla con alta intensidad, la absorción propia del analito disminuye y mayoritariamente corresponde a la señal de fondo.

Dependiendo del elemento analizado, es decir de la longitud de onda a la que se trabaja, se puede seleccionar la corrección por autorreversión o bien con deuterio.

4.3.3.1-Efecto matriz

Los elementos presentes en la muestra pueden modificar la eficacia de la atomización del analito, lo cual se denomina comúnmente como efecto matriz.

Este tipo de interferencia es más habitual que la interferencia espectral.

Generalmente afectan negativamente a la señal del analito, es decir, la atenúan mediante: la formación de compuestos volátiles que provocan la pérdida del analito, efectos de ionización y equilibrios de disociación.

Con el fin de minimizar las interferencias no espectrales se añaden modificadores de matriz, para suprimir la ionización, desplazar los equilibrios de disociación, etc. En las mediciones efectuadas por FAAS en el presente trabajo, se agregó estroncio en exceso, así se forman sales con los aniones y liberan los cationes como calcio y magnesio para su determinación.

Los requisitos que debe cumplir el modificador químico ideal son:

- Versatilidad, capaz de estabilizar la mayor cantidad de elementos posibles.
- Químicamente puro, de modo que la señal de blanco sea despreciable.
- No contenga el elemento que se desea determinar.
- Menor contribución posible a la señal de fondo.

4.4- DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.4.1-Consideraciones Analíticas

Para todas las técnicas de análisis de trazas, la prevención de posible contaminación de la muestra, reactivos y equipamiento con los analitos de interés es sumamente importante. Las trazas de elementos contaminantes pueden estar presentes en polvo, reactivos, pelo, sudor y ropa de las personas, por esto es muy importante cumplir con algunas reglas básicas que se detallan a continuación:

- El procedimiento analítico debe ser lo más simple posible, se debe realizar el mínimo de manipulación.
- Los análisis deben realizarse en un ambiente limpio a fin de reducir el riesgo de contaminación.
- Todo el material que entre en contacto con las muestras debe ser en lo posible puro e inerte. Generalmente este requerimiento se cumple con cuarzo, teflón, polietileno y polipropileno.
- El instrumental y los contenedores deberán limpiarse rigurosamente para proporcionar bajos niveles de blanco.
- Deberán utilizarse sólo reactivos purificados y agua de alta pureza.
- Todas las etapas del proceso analítico deben ser efectivamente monitoreadas y probadas mediante el análisis de materiales de referencia estándar apropiados y de blancos químicos.

El material utilizado se lavó con ácido nítrico 10 % y se enjuagó con agua pura tipo ASTM I.

4.4.2- Equipamiento

Las muestras tratadas fueron analizadas en un espectrofotómetro de Absorción Atómica con Atomización en Llama (FAAS) Shimadzu 6501, el tipo de llama seleccionada es de aire/acetileno.

Se determinaron los elementos K, Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, previamente se realizaron las diluciones apropiadas según el ámbito de trabajo de cada elemento.

Para la cuantificación se realizó una curva de calibración con patrones acuosos, contemplando el ámbito de trabajo.

Se utilizó Estroncio (Sr) al 0.1% con los elementos Ca, Mg y K como modificador de matriz, éste cumple la función de formar sales con los aniones y deja liberados los cationes para su cuantificación.

Para determinar la variabilidad del método, las muestras se realizaron por duplicado.

Para corregir el background o radiación de fondo se usó la corrección con lámpara de deuterio (D₂) o la corrección por efecto de autoreversión (SR) de la lámpara según corresponda.

Mn y P fue determinado por ICP-MS en muestras seleccionadas al azar y los resultados se muestran en el Anexo A del trabajo.

4.4.2.1-Parámetros de operación

Tabla V: Parámetros de operación para la medición por FAAS

parámetro	Ca	Mg	K	Cu	Zn	Fe
fuelle	HCL	HCL	HCL	HCL	HCL	HCL
λ (nm)	422,67	285,21	776,49	213,86	324,75	248,33
ancho banda (nm)	0,5	1	1	1	1	0,2
corrección	SR	D ₂	SR	D ₂	D ₂	D ₂
flujo acetileno (L/min)	3	2,6	2,6	2,4	2,6	2,4
flujo aire (L/min)	15	17	17	17	17	17

5. RESULTADOS y DISCUSIÓN

5.1- PROPIEDADES ANALÍTICAS

5.1.1- Sensibilidad

La sensibilidad se ha calculado mediante el límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LC), empleando las siguientes ecuaciones:

$$LD = \frac{(3 \times \sigma_{n-1})}{m}$$

$$LC = 3LD$$

Donde σ_{n-1} es la desviación estándar relativa de medidas de un blanco y m es la pendiente de la recta de calibración.

El límite de detección, definido como la concentración de analito más pequeña que se puede detectar y el límite de cuantificación es la medida a partir de la cual se puede cuantificar la señal.

En las determinaciones efectuadas, el nivel de detección del método es calculado como la concentración correspondiente a tres desvíos estándares de la señal del blanco de análisis.

Tabla VI: Límites de detección para la medición por FAAS

ELEMENTO	LD ppm
K	0,065
Mg	0,006
Cu	0,01
Zn	0,022
Ca	0,28
Fe	0,006

5.1.2 Precisión

Se ha estudiado la precisión del método mediante la reproducibilidad, para lo cual se considera que para cada muestra se realizaron dos submuestras

independientes de cada tratamiento y el coeficiente de variación obtenido se muestra en la tabla VII.

Tabla VII: Coeficiente de variación (CV) entre duplicados para cada método de tratamiento

TRATAMIENTO	PROMEDIO	K	Mg	Ca	Fe	Cu	Zn
pirolítico	CV	2,4	2,5	2,7	3,9	3,9	1,8
microondas	CV	3,1	2,5	4,4	3,6	3,1	3,5

5.1.3- Exactitud

La exactitud del método propuesto se ha estudiado usando el material de referencia certificado NIST SRM 2387, el cual fue tratado (por digestión húmeda y seca) y medido al igual que las muestras.

Tabla VIII: Composición mineral de la muestra de referencia PEANUT BUTTER NIST 2387 digerida por microondas

elemento	Promedio (mg/Kg)	Valor certificado	Incertidumbre	Min.	Máx.
K	6201,4	6070	200	5870	6270
Ca	405,6	411	18	393	429
Mg	1643,4	1680	70	1610	1750
Cu	4,9	4,93	0,15	4,78	5,08
Fe	15,4	16,4	0,8	15,6	17,2
Zn	26,3	26,3	1,1	25,2	27,4

Tabla IX: Composición mineral de la muestra de referencia PEANUT BUTTER NIST 2387 digerida por tratamiento pirolítico

elemento	Promedio (mg/Kg)	Valor certificado	Incertidumbre	min.	Máx.
K	5944,6	6070	200	5870	6270
Ca	410,3	411	18	393	429
Mg	1675,8	1680	70	1610	1750
Cu	4,8	4,93	0,15	4,78	5,08
Fe	16,5	16,4	0,8	15,6	17,2
Zn	26,9	26,3	1,1	25,2	27,4

5.2-RESULTADOS DE MUESTRAS

Cada muestra fue sometida a dos tratamientos de muestras y a su vez cada muestra tiene dos réplicas. El resultado de cada muestra fue expresado como el promedio de las réplicas. Las réplicas son independientes entre sí.

Tabla X: Composición mineral de las muestras para cada tratamiento

N°	tratamiento	variedad	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
693	pirolítico	RC	5428,48	1409,93	369,15	13,67	10,22	24,85
694	pirolítico	RC	5599,81	1401,46	463,00	16,19	11,66	25,89
697	pirolítico	RC	5653,11	1640,14	439,01	13,47	12,01	25,71
698	pirolítico	RC	5349,48	1522,65	438,87	15,00	10,42	26,77
701	pirolítico	RC	5778,05	1467,97	377,13	18,76	11,39	27,43
702	pirolítico	RC	5479,93	1455,95	315,06	17,02	14,33	26,30
705	pirolítico	RC	5373,47	1613,32	448,90	21,02	13,38	26,68
706	pirolítico	RC	5514,04	1513,41	572,77	28,21	13,73	26,96
711	pirolítico	RC	5537,69	1392,44	611,70	14,87	12,39	23,03
712	pirolítico	RC	5543,56	1380,22	681,25	14,13	11,35	23,69
715	pirolítico	RC	5612,26	1551,13	680,29	18,58	13,21	29,59
718	pirolítico	RC	5151,19	1506,39	478,71	14,50	13,45	26,12
719	pirolítico	RC	5327,26	1528,55	533,28	22,27	12,20	28,19
722	pirolítico	RC	6042,14	1854,36	375,13	15,83	16,17	29,09
724	pirolítico	RC	5005,65	1529,41	462,12	29,83	12,45	26,18
725	pirolítico	RC	5014,01	1412,44	526,47	30,97	11,81	25,67
726	pirolítico	RC	5477,77	1517,47	441,44	18,14	12,99	25,93
727	pirolítico	RC	5395,31	1427,40	507,58	22,02	13,34	26,29
728	pirolítico	RC	5540,31	1390,12	504,81	19,88	12,92	25,62
695	pirolítico	AO	5707,52	1398,21	418,31	16,43	11,18	28,29
696	pirolítico	AO	5838,31	1540,89	476,95	14,92	13,29	29,44
699	pirolítico	AO	5573,41	1439,33	328,33	10,16	12,87	25,85
700	pirolítico	AO	5817,17	1475,36	435,61	11,61	11,94	25,92
703	pirolítico	AO	6098,39	1420,27	440,54	14,23	13,13	28,91
704	pirolítico	AO	5532,58	1348,55	555,65	15,99	11,70	36,23
707	pirolítico	AO	5170,58	1430,29	464,71	16,95	12,00	27,48
708	pirolítico	AO	5479,82	1405,44	500,84	18,09	13,52	25,59
709	pirolítico	AO	5911,44	1395,10	349,98	14,20	12,25	30,86
710	pirolítico	AO	5934,31	1368,86	384,79	17,36	12,03	30,56
713	pirolítico	AO	6460,20	1331,22	768,59	17,13	13,79	28,10
714	pirolítico	AO	5969,35	1511,15	776,88	16,00	15,39	27,07
716	pirolítico	AO	5788,17	1333,69	603,31	17,52	15,25	30,51
717	pirolítico	AO	5753,49	1353,10	354,42	15,88	12,26	29,93

720	pirolítico	AO	6339,70	1683,36	460,57	19,20	13,14	31,68
721	pirolítico	AO	5842,73	1642,35	489,71	20,39	12,63	32,61
723	pirolítico	AO	5716,36	1849,46	311,64	14,16	13,04	28,09
729	pirolítico	AO	5435,96	1261,77	440,07	23,68	16,75	26,29
730	pirolítico	AO	5344,86	1135,69	368,55	14,93	15,23	24,58
693	MW	RC	5387,21	1407,11	482,52	14,60	10,63	26,04
694	MW	RC	5377,30	1523,47	473,65	14,89	12,25	24,46
697	MW	RC	5845,79	1644,83	584,19	18,12	15,48	32,00
698	MW	RC	4908,36	1285,91	544,05	17,39	16,22	29,22
701	MW	RC	5432,23	1520,09	437,79	23,25	12,60	28,45
702	MW	RC	5318,25	1539,65	459,53	21,14	12,41	29,49
705	MW	RC	9658,35	2251,15	605,21	21,25	12,69	28,83
706	MW	RC	5142,65	1690,12	596,11	27,42	12,29	28,44
711	MW	RC	4695,29	1318,66	478,34	16,52	12,88	24,40
712	MW	RC	5327,26	1333,61	423,74	15,36	10,35	23,26
715	MW	RC	4916,34	1247,63	453,02	22,19	13,61	30,48
718	MW	RC	4995,72	1249,58	513,81	17,35	14,87	30,86
719	MW	RC	5234,64	1222,23	593,07	17,03	13,42	30,44
722	MW	RC	5713,72	1076,67	536,92	18,88	15,59	32,40
724	MW	RC	5074,87	1144,04	537,49	32,57	13,45	28,46
725	MW	RC	5183,37	1096,85	569,28	28,56	14,02	27,58
726	MW	RC	5567,42	1058,04	535,55	20,37	15,42	32,17
727	MW	RC	5179,96	1026,98	515,09	23,85	14,44	31,38
728	MW	RC	5695,87	1097,52	384,33	20,48	11,81	29,32
695	MW	AO	5807,81	1394,28	450,61	14,56	11,28	30,24
696	MW	AO	6066,92	1654,81	466,43	14,71	12,95	29,05
699	MW	AO	5495,63	1568,76	464,56	12,50	12,42	26,56
700	MW	AO	5398,56	1643,42	468,59	12,88	11,10	26,36
703	MW	AO	5403,81	1451,61	712,98	27,51	9,47	32,23
704	MW	AO	5736,44	1731,67	618,91	25,97	12,98	31,66
707	MW	AO	5148,97	1480,57	498,96	19,11	13,10	28,94
708	MW	AO	5529,78	1515,70	519,72	21,76	12,32	27,69
709	MW	AO	6271,54	1587,37	394,70	15,71	13,21	30,64
710	MW	AO	5824,51	1443,77	403,33	18,42	13,25	29,88
713	MW	AO	5473,96	1314,57	559,54	15,00	13,30	27,38
714	MW	AO	5509,19	1196,96	511,12	18,45	14,45	31,87
716	MW	AO	5247,42	1273,55	403,18	19,21	14,47	29,86
717	MW	AO	5724,25	1514,80	436,31	17,83	15,70	30,37
720	MW	AO	5461,17	1270,54	429,82	18,46	14,36	33,31
721	MW	AO	5500,42	1285,49	467,12	24,85	13,22	31,58
723	MW	AO	5488,59	1156,36	441,16	22,21	12,73	31,45
729	MW	AO	5486,94	952,56	386,74	20,02	16,89	32,18
730	MW	AO	5151,76	908,27	371,82	18,56	15,65	33,17

5.2.1-Aportes del maní a la IDR (Ingesta diaria Recomendada)

Si analizamos el aporte mineral del maní a la dieta diaria considerando una porción de maní de 30 g (cada maní tiene aprox. 1g) para una dieta de 2000 calorías, podemos decir que el maní aporta elementos minerales esenciales, especialmente Mg, tomando como referencia los valores recomendados por el *codex alimentario* (34).

Tabla XI: Aporte de las variedades de maní a la IDR

minerales	RC (mg/Kg)	% IDR	AO (mg/Kg)	% IDR
calcio	498,7	1,9	472,0	1,8
cobre	13,0	-	13,3	-
hierro	19,9	4,3	17,5	3,8
potasio	5486,3	-	5669,5	-
magnesio	1427,6	14,3	1412,4	14,1
zinc	27,6	5,5	29,5	5,9

5.3-ANALISIS ESTADISTICO

Se utilizó estadística descriptiva (49, 50) para estimar los valores de referencia de los elementos K, Ca, Mg, Cu, Fe, Zn para las diferentes variedades de la cosecha 2008. Se calculó el coeficiente de variación promedio entre duplicados para cada método de tratamiento lo cual nos permite evaluar la repetitividad de las réplicas.

La prueba t-Student (50) se usó para determinar si existen diferencias nutricionales significativas entre las variedades RC y AO y para comparar los tratamientos de muestras (pirolítico- microondas).

5.3.1-Estadística descriptiva

Tabla XII: Composición mineral en maní tipo *runner*

		K		Mg		Ca		Fe		Cu		Zn	
		PIR	MW	PIR	MW	PIR	MW	PIR	MW	PIR	MW	PIR	MW
RC	MEDIA	5464,4	5277,6	1500,8	1354,4	485,6	511,8	19,2	20,6	12,6	13,4	26,3	28,8
	DE	245,6	305,5	114,3	297,1	100	63,7	5,4	4,9	1,4	1,7	1,6	2,7
	MIN	5005,6	4695,3	1380,2	1027	315,1	384,3	13,5	14,6	10,2	10,4	23	23,3
	MAX	5464,4	5277,6	1500,8	1354,4	485,6	511,8	19,2	20,6	12,6	13,4	26,3	28,8

Tabla XIII: Composición mineral en maní alto oleico

		K		Mg		Ca		Fe		Cu		Zn	
		PIR	MW	PIR	MW	PIR	MW	PIR	MW	PIR	MW	PIR	MW
AO	MEDIA	5774,4	5564,6	1438,1	1386,6	470	474	16,3	18,8	13,2	13,3	28,8	30,2
	DE	320,2	286,2	159,5	227	130,4	84,7	3	4,2	1,5	1,7	2,9	2,1
	MIN	5170,6	5149	1135,7	908,3	311,6	371,8	10,2	12,5	11,2	9,5	24,6	26,4
	MAX	6460,2	6271,5	1849,5	1731,7	776,9	713	23,7	27,5	16,7	16,9	36,2	33,3

5.3.2-Prueba t para muestras independientes

5.3.2.1-Comparación de tratamientos

Se compararon los tratamientos de muestras cenizas y microondas mediante un análisis t Student para una prueba bilateral con un nivel de significancia superior al 95 %. Según la prueba no existen diferencias significativas entre los tratamientos.

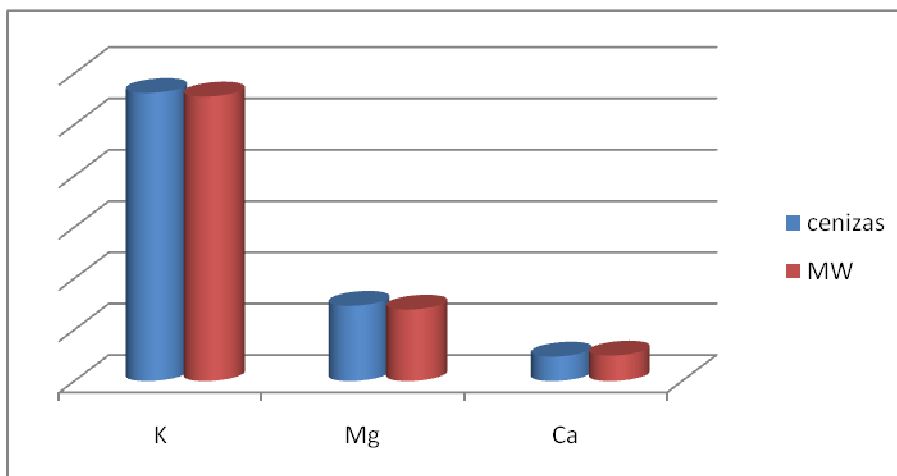


Figura n°8: Comparación de tratamientos de muestras para los elementos K, Mg, Ca.

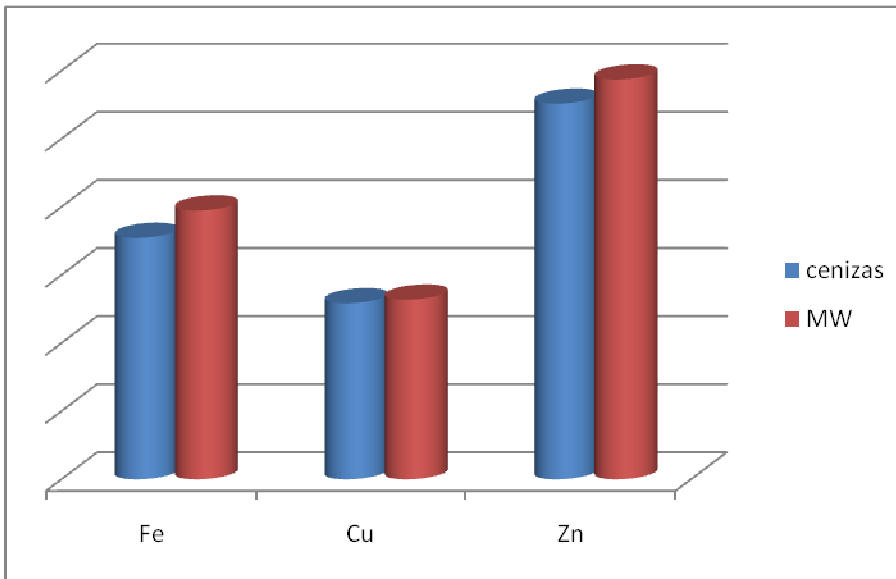
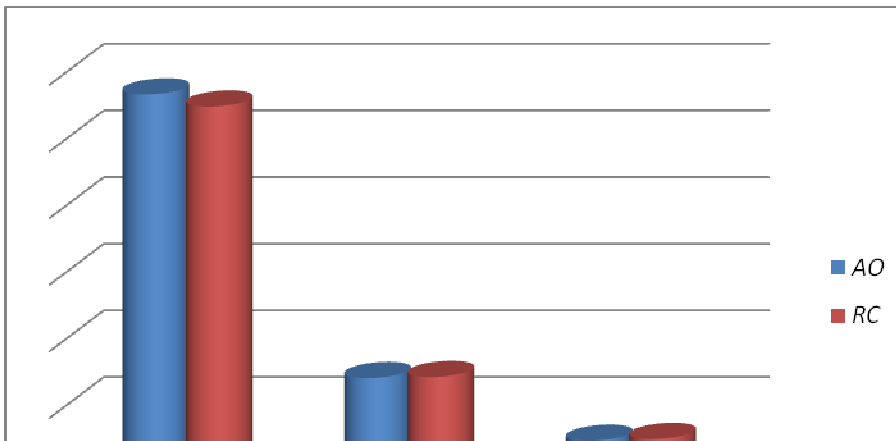


Figura n°9: Comparación de tratamientos de muestras para los elementos Fe, Cu, Zn.

5.3.2.2-Comparación de variedades

Se compararon los genotipos de maní mediante un análisis t-Student para una prueba bilateral con un nivel de significancia superior al 90 %.

Los resultados indican que no existen diferencias significativas entre las variedades RC Y AO.



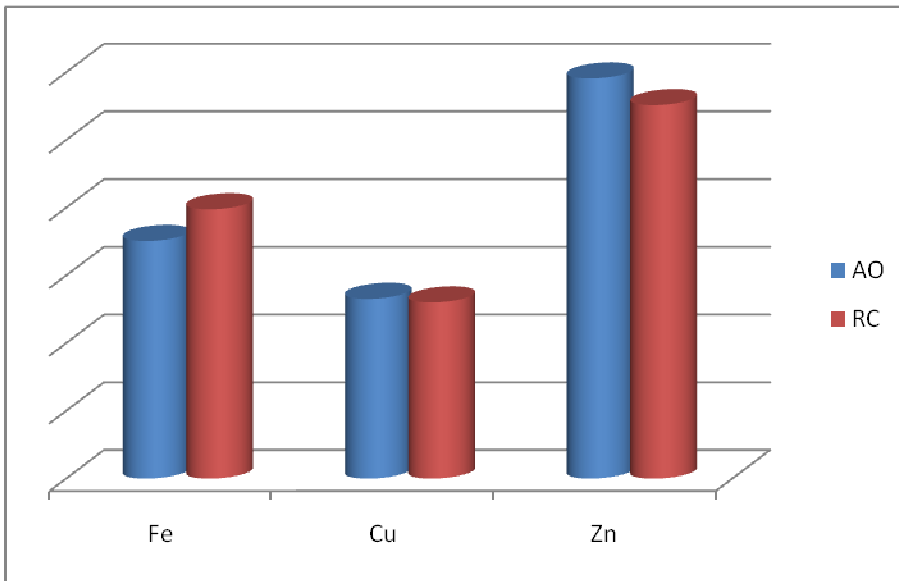


Figura n°11: Comparación de genotipos para los elementos Fe, Cu, Zn.

5.3.3 Prueba t para muestra de referencia

Se estudió la exactitud del método comparando los resultados obtenidos para el material de referencia por ambos métodos de tratamiento, con el valor certificado. No existe una diferencia significativa con un nivel de confianza del 95% entre el valor certificado y la concentración obtenida, para ambos tratamientos al compararlos con un test estadístico, t-Student.

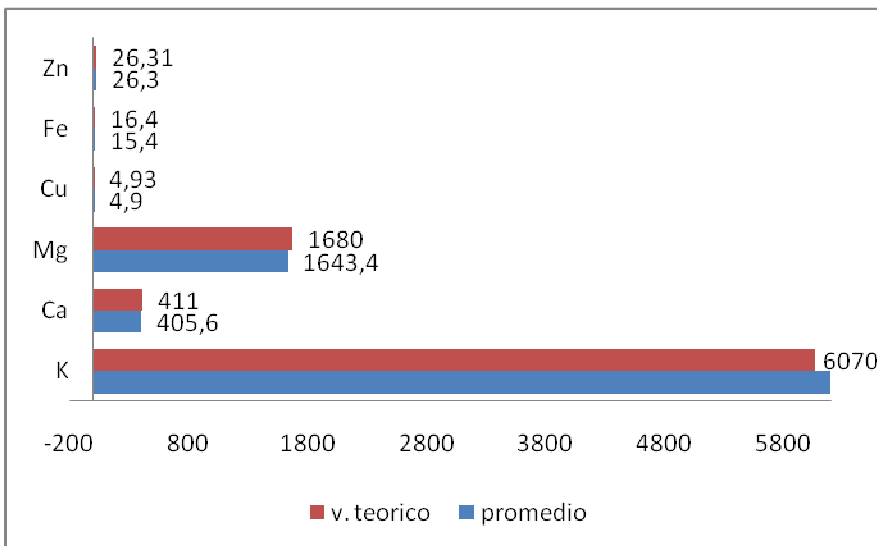


Figura n°12: Diferencia entre valores obtenidos y v alores teóricos para muestra de referencia digerida por microondas

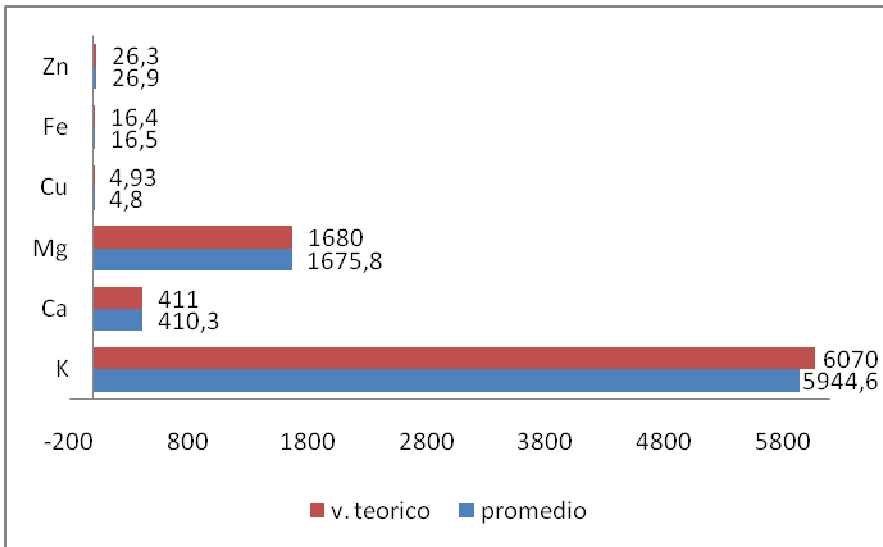


Figura n°13: Diferencia entre valores obtenidos y v alores teóricos para muestra de referencia digerida por tratamiento pirolítico

6. CONCLUSIONES

6.1- CONCLUSIONES GENERALES

Se determinó el contenido mineral (Fe, Ca, K, Mg, Zn, Cu) de dos variedades de maní cultivadas en Córdoba, según los resultados obtenidos, para las variedades *runner* común y alto oleico no existen diferencias significativas en los elementos medidos de acuerdo a la prueba t- Student con un 90 % de confianza. La variedad genética de maní en este caso no influye en el contenido mineral del mismo, el cual se encuentra influenciado por otros factores (suelo, pH, factores ambientales, etc.).

También se evaluaron dos métodos de tratamiento de muestras: pirolisis vs microondas, los resultados obtenidos indican que según la prueba estadística t- Student no existen diferencias significativas entre los tratamientos con un 95% de confianza. La elección de uno u otro método dependerá por lo tanto del equipamiento disponible en el laboratorio en primera medida y luego de la cantidad de muestras a tratar, niveles de detección requeridos, etc.

En ambos tratamientos, pirolítico y microondas, los coeficientes de variación presentaron valores inferiores al 5 %, ello indica una buena precisión al cuantificar los elementos minerales en maní de las variedades *runner* y alto oleico cultivado en Córdoba.

Se utilizó un espectrofotómetro de Absorción Atómica con Atomización en Llama (FAAS) Shimadzu 6501 para realizar las mediciones y de acuerdo a los niveles de detección obtenidos en todos los elementos medidos podemos concluir que la sensibilidad del método, es acorde al propósito de las muestras analizadas.

La exactitud de los resultados fue evaluada utilizando la muestra de referencia NIST SRM 2387. Los valores medidos por FAAS de la muestra para ambos métodos de tratamiento son consistentes con el valor certificado.

Finalmente, con este estudio se aportó a las investigaciones realizadas sobre denominación de origen para lograr el sello distintivo, obtenido en septiembre de 2012.

6.2- INVESTIGACIÓN FUTURA

Se prevé estudiar la relación entre los suelos donde se siembra el maní y el cultivo correspondiente. Como se mencionó anteriormente en este trabajo, se espera que exista una correlación entre los minerales que aporta el suelo y los que se encuentran presentes en el maní.

Existen antecedentes de clasificación de las semillas de maní respecto al departamento de origen (2) donde se relacionan la composición mineral de los mismos y otros parámetros como materia grasa, relación oleico/linoleico, índice de yodo, proteínas y acidez (51). A partir de este antecedente es posible conjeturar una incidencia de la composición del suelo en estos resultados.

Para cumplir con dicho objetivo y determinar el origen del cultivo respecto al suelo , además de analizar la composición mineral será necesario el análisis de otros parámetros, es decir un estudio exhaustivo y en conjunto con otros laboratorios.

7- ANEXOS

7.1 ANEXO A

Espectroscopia de Masas con ionización por plasma de acoplamiento inductivo: Características generales

En virtud del desarrollo de otras técnicas analíticas instrumentales hoy es posible mejorar los límites de cuantificación reportados y hacer extensivo el análisis a otros elementos de interés, como es el caso del P como macronutriente y del Se, Co, Mo, Sr, Rb, Tl, Li, B, lantánidos, etc. La espectrometría de masas con fuente de ionización por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) constituye una herramienta analítica de alta sensibilidad que permite la cuantificación simultánea de una cantidad considerable de elementos de la tabla periódica. De esta manera y con el tratamiento previo adecuado, es posible la identificación y cuantificación de otros elementos químicos a niveles traza y ultratrazo.

Como ventaja adicional, puede obtenerse y discriminarse información espectral isotópica previo adecuado control de posibles especies interferentes y llevarse a cabo estudio de especiación química, lo que implica desarrollar tratamientos de muestra específicos y/o acoplar técnicas analíticas complementarias.

Para la medición de analitos presentes en bajas concentraciones las condiciones ambientales de trabajo en que se preparan y analizan las muestras debe estar bajo control. De esta manera la pureza de los reactivos empleados, incluyendo agua, ácidos, soluciones de estándares y la limpieza de los materiales que contienen las muestras se tornan críticos.

A.1- Desarrollo experimental: condiciones generales

Las muestras digeridas fueron diluidas en ácido nítrico (HNO_3) 2% y ácido clorhídrico (HCl) 1 % v/v a fin de nivelar la presencia de cloruro como así también para garantizar la presencia en solución de especies como Hg, Ag, etc. y lograr un mejor enjuague del sistema. Se empleó Escandio (Sc), indio (In) y Renio (Re) como estándar interno.

Se trabajó en un Espectrómetro de Masas con ionización por plasma de acoplamiento inductivo marca Thermo X-Series 1.

Se utilizó un nebulizador concéntrico o de microflujo .Se operó a 1350 W de potencia de plasma, con conos para aplicaciones ambientales en dos condiciones (40): A) Modo convencional para los elementos: Li, Be, Al, B, Y, Ag, Cs, Th, Hg, Tl, Bi, U y lantánidos; B) Celda de colisión/reacción (CCT) gas He/ 7% H₂ para: P, Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Rb, Mo, Cd, Ba y Pb.

Tabla A-I: Condiciones de medición por ICP-MS

	Experimento N° 1	Experimento N° 2
Condiciones instrumentales	Uso convencional sin CCT	Uso de CCT
	Conos: Xi_Screen Potencia plasma: 1350W Nebulizador concéntrico o microflujo Modo de adquisición: peak jump	
Blancos y dilución de muestras	HNO ₃ 2% - HCl 1 % v/v	HNO ₃ 2% - HCl 1 % v/v
Uso de conector Y (13 a 17 rpm)	EI: 10 ppb de In y Re, 30 ppb de Sc en BNK.	EI: 50 ppb de In y Re, 150 ppb de Sc en HNO ₃ 2%.

A.1.1- Determinación de Fósforo y otros nutrientes

Esta técnica es conocida por ser una de las técnicas más precisas para análisis de ultratrazas, sin embargo, las interferencias espectrales, provenientes de los iones poliatómicos dificultan el análisis. En el caso de la determinación de P, se presenta la interferencia proveniente del medio N¹⁴O¹⁶H¹, la cual se puede corregir mediante el uso de una celda de colisión, lo cual implica una pérdida de sensibilidad del analito.

Se determinó P (masa=31) para un número de muestras seleccionado al azar de las variedades *runner* y alto oleico. También se midieron Cu, Mn, Fe, Ca y otros elementos ya que es una técnica multielemental y luego se compararon los resultados obtenidos por ambas técnicas (FAAS e ICP-MS).

Se trató igual que las muestras, la muestra de referencia NIST SRM 2387 a los fines de validar el valor obtenido de P, Cu, Mn, Fe, Ca.

A.1.1.1-Resultados

Determinación de Fósforo

En la tabla A-II se muestran los resultados promedios de P para las dos variedades analizadas de maní.

Tabla A-II: Composición de Fósforo medido por ICP-MS para los dos genotipos

P mg/Kg	RC	AO
promedio	4757,60	4936,63
SD	800,76	764,31
CV	0,17	0,15

Comparación de resultados entre técnicas

Se comparó la técnica ICP-MS con la de FAAS para algunos elementos de una selección de muestras (n = 16) al azar, mediante el cálculo de la diferencia relativa entre ambas.

Tabla A-III: Comparación entre ICP-MS y FAAS

		ICP-MS	FAAS		ICP-MS	FAAS		ICP-MS	FAAS		ICP-MS	FAAS	
		Cu			Fe			Mn			Ca		
				$\Delta\%$			$\Delta\%$			$\Delta\%$			$\Delta\%$
Promedio (mg/kg)	RC	13,0	14,0	6,3	22	23,7	6,8	14	15,7	10,4	452,4	491,7	8,2
Promedio (mg/kg)	AO	12,2	12,7	6,5	22	23,7	6,8	12,8	13,9	8,4	430,1	479,5	10

Resultados material de referencia

Tabla A-IV: Composición mineral del Material de referencia certificado NIST SRM 2387 medido por ICP-MS

Elemento	Promedio (mg/Kg)	valor de referencia	incertidumbre	min	máx.
Ca	390,9	411	18	393	429
Cu	5,9	4,93	0,15	4,78	5,08
Fe	17,4	16,4	0,8	15,4	16,6
Mn	15,4	16	0,6	15,4	17,2
P	3453,6	3378	92	3286	3470

A.1.1.2- Conclusiones

- Se establecieron valores de referencia de P para el maní de origen argentino.
- El valor medido de Fósforo por ICP-MS es consistente con el valor certificado por NIST de la muestra de referencia.
- Los valores medidos por ICP-MS de los elementos Cu, Fe, Mn y Ca que permitieron hacer la comparación por FAAS son consistentes con los valores certificados.
- La diferencia relativa entre las técnicas ICP-MS y FAAS es menor que el 10 % para las muestras analizadas.
- Se observan diferencias estadísticamente significativas entre las variedades RC Y AO para el P al ser analizado con un test estadístico t-student con un 95 % de confianza.

A.1.2-Determinación de elementos tóxicos por ICP-MS

Se analizaron el total de las muestras digeridas (n=38) de la cosecha 2009 y se determinaron los elementos Cd, Pb, Cr y As con el uso de la celda de colisión y el Hg en modo convencional por ICP-MS (40). Se incluyó en la medición la muestra de referencia NIST RM 8414 Bovine muscle powder, con el propósito de validar algunos elementos medidos que no están presentes en la muestra NIST SRM 2387.

A.1.2.2 Resultados

Tabla A-V: Valores promedios de elementos tóxicos medidos por ICP-MS para dos variedades de maní

Analito	52Cr	75As	111Cd	208Pb	200Hg
Promedio mg/Kg	0,26	ND	0,042	0,031	ND
SD	0,34	0,006	0,012	0,024	0,038
Min	-0,001	-0,004	0,021	0,002	-0,009
Max	1,44	0,02	0,09	0,10	0,27
LD	0,088	0,052	0,015	0,147	0,047
Valor máx. según Codex	-	0,10	0,10	0,20	0,10

Tabla A-VI: Resultados de la muestra de referencia NIST RM 8414 Bovine muscle powder

Analito	52Cr	111Cd	208Pb
promedio mg/Kg	0,081	0,011	0,40
valor de referencia	0,071	0,013	0,38
Incertidumbre	0,038	0,011	0,24
min	0,033	0,002	0,14
máx	0,109	0,024	0,62

A.1.2.3 Conclusiones

- Los elementos tóxicos medidos se encuentran por debajo del valor recomendado por el Codex.
- Los niveles bajos de elementos tóxicos están en concordancia con estudios de cosechas anteriores.
- Los valores observados para los materiales SRM Peanut Butter 2387 y RM 8414 Bovine Muscle Powder fueron aceptables.

7.2 ANEXO B

7.2.1 Curvas de calibración de los elementos medidos por FAAS

Datos de Calibración:

C: concentración en ppm

S: señal

A: pendiente de la recta de calibración

B: intersección con el eje x

Elemento: K

A: 0,09

B: 0,00034

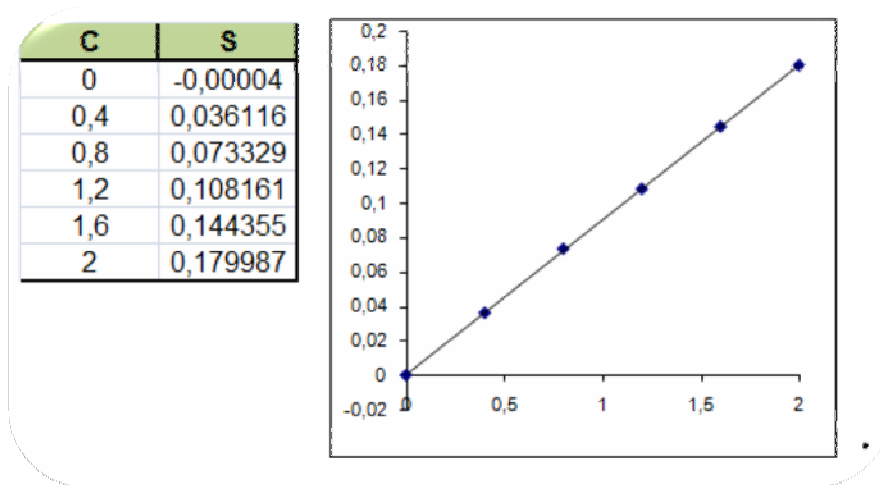


Figura n°1-B: Curva de calibración de potasio

Elemento: Mg

A: 0,99

B: 0,00011

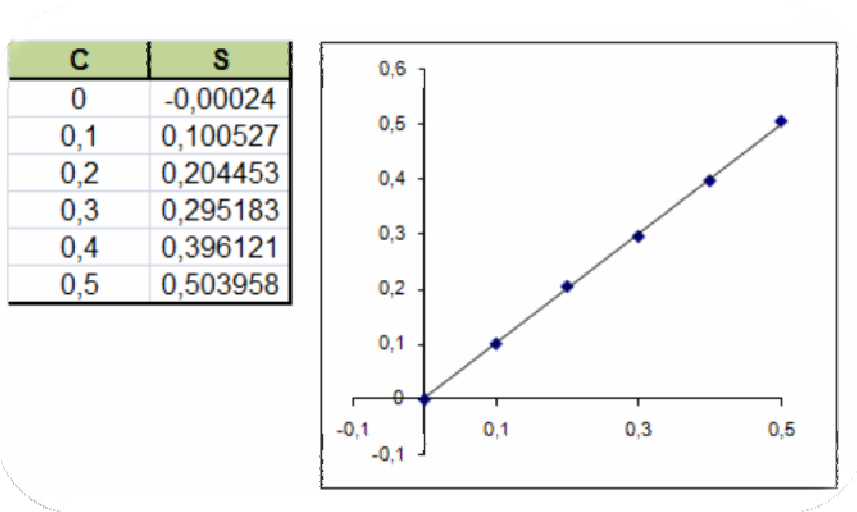


Figura n°2-B: Curva de calibración de magnesio

Elemento: Cu

A: 0,061

B: 0,00021

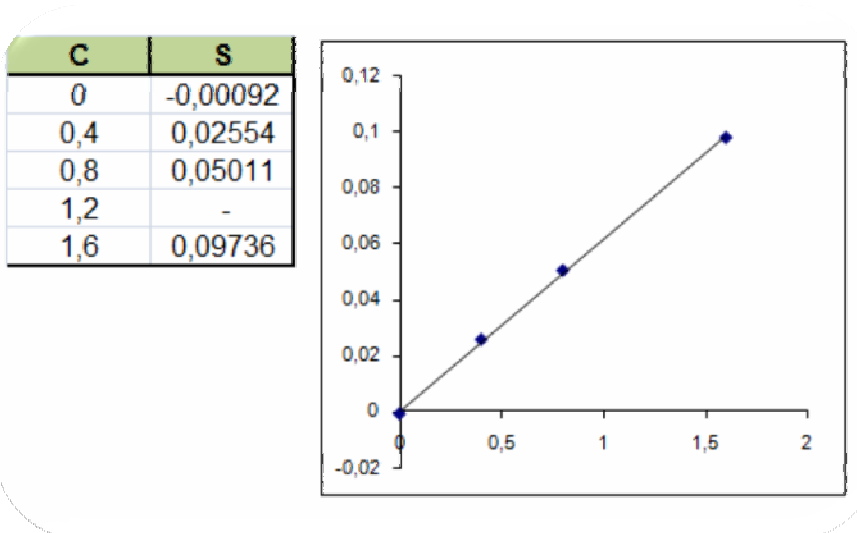


Figura n°3-B: Curva de calibración de cobre

Elemento: Zn

A: 0,27

B: 0,0034

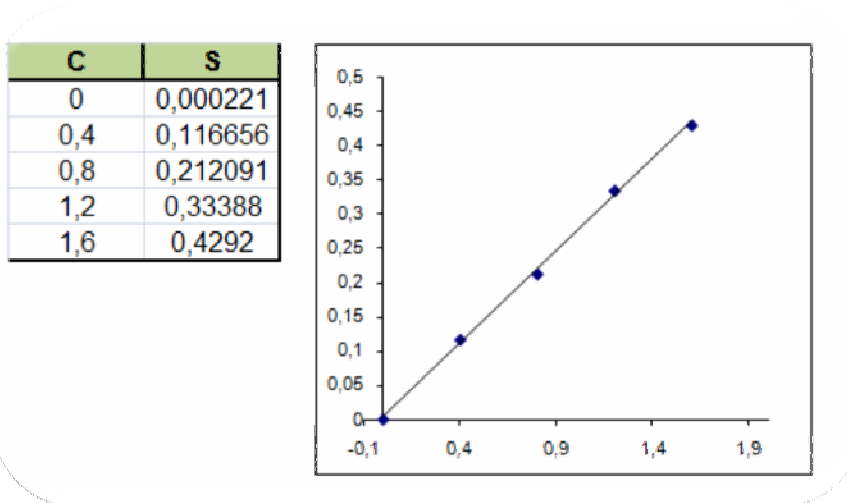


Figura nº4-B: Curva de calibración de zinc

Elemento: Ca

A: 0,021

B: 0,0048

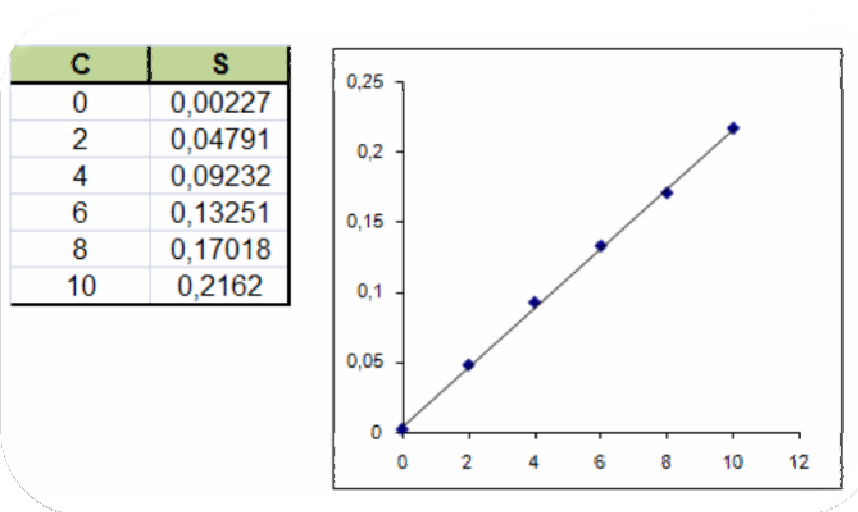


Figura nº5-B: Curva de calibración de calcio

Elemento: Fe

A: 1,0

B: -0,0015

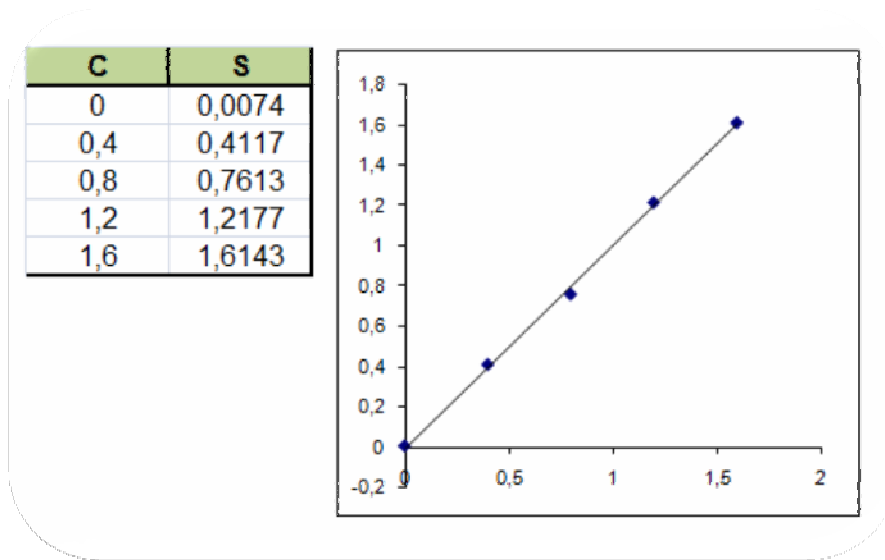


Figura n°B: Curva de calibración de hierro

8. GLOSARIO

Adsorción: Unión de una sustancia a la superficie de otra, mediante fuerzas físicas o químicas débiles.

Crocantabilidad: propiedad atribuida al maní argentino haciendo referencia a maní crocante.

Denominación de origen: Denominación de un producto que especifica su procedencia, características y calidad ligadas al medio geográfico.

Maní blanchado: Se lo denomina al maní sin piel.

Maní confitería: Es aquel que por sus características de limpieza, sanidad y homogeneidad, adquiridas a través del proceso de selección, está en condiciones de consumo humano.

Maní industria: Es aquel que se destina a la extracción de aceite y subproductos.

Producción sustentable: es aquella donde se utiliza un sistema de producción que permite producir por muchos años y obtener buena rentabilidad sin dañar el medio ambiente ni los recursos de producción.

9. BIBLIOGRAFIA

- (1) Casini, C.; Martínez, M.J.; Balzarini, M.; Aguilar, R.; Spahn, J.G.; Badini, R.; Inga, C. y Cabrera, J. (2003). “*Calidad del maní argentino: Caracterización según macro y micronutrientes del grano*”. XVIII Jornada Nacional del Maní, Centro de Ingenieros Agrónomos (CIA) INTA, p.44-46.
- (2) Martínez, M. J; Badini, R.; Spahn, G. Aguilar, R.; Silva, M; Tomasoni, M.; Mezquida, G. y C. Casini. (2007). “*Valores de referencia del Maní de Córdoba*”. XXII Jornada Nacional del Maní, Centro de Ingenieros Agrónomos (CIA) INTA, p.58-60.
- (3) Stalker, H.(1997) “*Peanut (Arachis hypogaea L.)*” Field Crops Research, 53: 205-217.
- (4) Ackermann, B. (2006). “*Maní Argentino: Oportunidades y desafíos*” XXI Jornada Nacional de Maní, Centro de Ingenieros Agrónomos (CIA) INTA, p.48-50.
- (5) Maní: Situación y perspectivas [en línea] Abril 2008 N° 38
<http://www.sagpya.mecon.gov.ar/dimeagro> (Consultado: 9 septiembre. 2010).
- (6) Beccaglia A. M., Inga C. M., Spahn G., Cabrera J. y Badini R. (2001)
 “*Determinación de elementos traza en maní pelado de la región*”. XVI Jornada Nacional de Maní, Centro de Ingenieros Agrónomos (CIA) INTA, p.56-57.
- (7) Casini, C.; Martínez, M.J.; Nasetta, M.; Silva, C.; Avalis, D.; Silva, M. y R. Badini. (2004). “*Maní argentino: Calidad Diferenciada*”. XIX Jornada Nacional de Maní, Centro de Ingenieros Agrónomos (CIA) INTA, p.58-61.
- (8) O.R Fennema (1993) “*Química de los Alimentos*” (2ª ed.) Ed. Acribia, S.A. Capitulo 9. p. 745-746.
- (9) Shokunbi, O.S., Fayomi, E.T., Sonuga, O.S., Tayo, G.O., (2012) “Nutrient composition of five varieties of commonly consumed Nigerian groundnut (*Arachis hypogaea L.*)” Grasas y Aceites, 63 (1) enero-marzo, 14-18.
- (10) Salunkhe, D., Chavan, J., Adsule, R., Kadam S.(1992) “world oilseeds: Chemistry, technology and Utilization “ Ed. Van Nostrand Reinhold Capítulo 5 : peanut. P 140-189.
- (11) Martínez, M. J.; Silva, M.; Badini, R.; Aguilar, R.; Inga, M.; Tomasoni, M.; Spahn, G.; Poliotti, M. V.; Ackerman, B.; Brailovsky, V.; Bertinatti, A.; Grosso, N. R.(2010). “*Maní de Córdoba/ Córdoba Peanuts: Denominación de origen certificada*”. XXV Jornada Nacional de Maní, Centro de Ingenieros Agrónomos (CIA) INTA, p.87-88.

- (12) Giayetto O. (2006) Origen, historia y clasificación. In: El cultivo de maní en Córdoba (Fernández, E.M. y Giayetto, O., compiladores) Ed. UNRC, Río Cuarto, Argentina. P 26-35.
- (13) Busso, G.; M. Civitaresi; A. Geymonat; y R. Roig (2004). Situación socioeconómica de la producción de maní y derivados en la región centro-sur de Córdoba. Universidad Nacional de Río Cuarto. p. 166
- (14) Pedelini, R. (2008). Maní. Guía práctica para su cultivo. [en línea]. [http://www.ciacabrera.com.ar/Documentos/Maní Guía Práctica para su Cultivo](http://www.ciacabrera.com.ar/Documentos/Maní_Guía_Práctica_para_su_Cultivo). Publicaciones Regionales INT A. General Cabrera p. 20. (consultado 9 de agosto de 2012).
- (15) Bongiovani, R. (2012) Buenas prácticas agrícolas para la producción de maní. [en línea]. <http://inta.gob.ar/buenaspracticasagricolasparalaproducciondemani>. Programa Nacional Cultivos Industriales. Publicaciones Regionales INT A. General Cabrera. (consultado 30 de octubre de 2012).
- (16) Giambiastiani, G. (2004). Cultivo de Maní. Cátedra de cereales y oleaginosas. Facultad de Ciencias Agropecuarias. U.N.C., (Cba. Argentina).
- (17) Piatrareli, J.R.(1986). MANÍ. Historia, importancia, técnica de cultivo, uso y comercialización. EEA INTA Manfredi. Cuaderno de actualización técnica N° 3.
- (18) Nepote, V., Olmedo, R., Mestrallet, M., Grosso, N. (2009) "A study of the relationships among consumer acceptance, oxidation chemical indicators, and sensory attributes in high-oleic and normal peanuts". Journal of food Science Vol. 74, Nr.1.
- (19) Pedelini, R. (2008). Maní: guía práctica para su cultivo. EEA INTA Manfredi Boletín de divulgación técnica N°2.
- (20) Fernández E.M., Giayetto O., Cholaky Sobari L. Y Cerioni G.A (2006) Ecofisiología y factores ambientales. In: El cultivo de maní en Córdoba (Fernández, E.M. y Giayetto, O., compiladores) Ed. UNRC, Río Cuarto, Argentina. p. 89-112.
- (21) Bonadeo E., Moreno I. (2006) Nutrición mineral. En: El cultivo de maní en Córdoba (Fernández, E.M. y Giayetto, O., compiladores) Ed. UNRC, Río Cuarto, Argentina. p. 113-119.
- (22) Pedelini R. (2006) "El manejo del suelo y la nutrición para maximizar los rendimientos y la sustentabilidad de la producción de maní". XXI Jornada Nacional de Maní. Centro de Ingenieros Agrónomos (CIA) INTA.
- (23) Castro, S. Cerioni, G., Giayetto, O., Fabra, A., (2006) "Contribución relativa del nitrógeno del suelo y del fijado biológicamente a la economía de la nutrición nitrogenada de maní (*Arachis Hypogaea* L.) en diferentes condiciones de fertilidad". Agriscientia, Vol XXIII (2):55-66.

- (24) Bonadeo, E., Moreno I. (1999) "Relación entre el contenido de N, Ca, P y B del suelo y la producción de maní en el área manisera de la provincia de Córdoba "XIV Jornadas Nacional del Maní.
- (25) Greenfield, H., Southgate D. (2006) "Datos de composición de alimentos" 2° edición Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación Capitulo 11 p: 210-221.
- (26) Silva, M.; Spahn, G.; Casini, C.; Badini, R Raúl; Inga, M. y Martínez, M. J. (2006) "Valores de Referencia de Maní de Macro y Micronutrientes del Área de Cultivo de la Provincia de Córdoba". XXI Jornada Nacional del Maní, Centro de Ingenieros Agrónomos (CIA) INTA, p.36-38.
- (27) Oficina de Estadísticas de Comercio Exterior (2011) [en línea] <http://www.senasa.gov.ar/estadistica>. (Consultado 12 de mayo de 2011)
- (28) J. G. Spahn, C. M. Inga, J. Cabrera, R. G. Badini. (2002)"Contribución del tegumento en el contenido total de cadmio en maní pelado de la Región". XVII Jornada Nacional de Maní. Centro de Ingenieros Agrónomos (CIA) INTA.
- (29) Hermida, R. (Dir.) (2006). El Balance de la Economía Argentina. Capítulo 15: Maní. Instituto de Investigaciones Económicas de la Bolsa de Comercio de Córdoba. CD.
- (30) Bongiovani, R., Giletta. M, Barberis, N. (2008). El cluster del maní en Córdoba. En: Economía de los cultivos industriales (Bongiovanni, R.) Ed. Inta Manfredi pp. 45-49.
- (31) Porter, M. (1991) "La ventaja competitiva de las Naciones", Editorial Vergara Bs.As., Argentina p 780-786.
- (32) Gil Hernández, A., Sánchez de Medina Contreras, F. (2010) "Tratado de nutrición: Tomo I. Bases fisiológicas y bioquímicas de la nutrición" (2ª ed.) Ed. Médica Panamericana. Capítulo 2 p 17-26.
- (33) BgVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und veterinärmedizin) (2002) Use of Vitamins and Minerals in Foods. Part I: Minerals (including trace elements) [en línea] [http://www.bfr.bund.de/cm/208/verwendungvonmineralstoffenundvitamineninlebensmitte In.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/208/verwendungvonmineralstoffenundvitamineninlebensmitte%20In.pdf) (Consultado: 30 de noviembre de 2012).
- (34) Codex Alimentarius. Normas Internacionales de los Alimentos (2011) [En línea] www.codexalimentarius.org. CAC/GL 2-1985 REV.2 2011.(consultado: 01 de febrero de 2013.)
- (35) Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J. and NIST ASD team (2012). NIST atomic spectra database [en línea]. <http://physics.nist.gov/asd>. National Institute of standards and Technology, Gaithersburg. MD. (Consultado: 28 de noviembre de 2012).

- (36) National Nutrient Database for Standard Reference (2011) [en línea] <http://ndb.nal.usda.gov/>. United States Department of Agriculture (consultado: 05 de diciembre de 2012.)
- (37) Serra Majem, L., Monserrat del Campo, S. (2006). "De los requerimientos nutricionales a las guías alimentarias". In: Nutrición básica humana (Soriano del Castillo, J. editor) Ed. Universidad de Valencia p 37-48.
- (38) Jiménez, M., Kuhn, G. (2009) "Toxicología Fundamental" Ediciones Diaz de Santos. 4ª edición. Capítulo 2 p: 22-57
- (39) Fraga, C. (2005) "Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health". *Molecular Aspects of Medicine*, 26 (2005) 235-244.
- (40) CODEX General Standard for contaminants and toxins in foods. CODEX STAN 193-1995, Rev. 3-2007.
- (41) K. Wolnik, F. Capar, G. Braude, M. Meyer, R. Satzger, E. Bonnin (1983) "Elements in major raw agricultural crops in the United States. 1. Cadmium and Lead in lettuce, peanuts, potatoes, soybeans, sweet corn, and wheat." *J. of Agric. Food Chem.*, 31, 1240-1244.
- (42) Baird, C. (2001) "Química Ambiental", Editorial Reverté S.A Capítulo 7 p: 419-422
- (43) Smith F. E., Arsenault E.A (1996) "Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry" *Talanta* Volume 43, Issue 8 1207-1268
- (44) Milestone acid digestion cookbook (1996), application notes for Microwave Digestion. Application Note 12.
- (45) AOAC (1995) Official Methods of Analysis (16th ed) USA: Association of Official Analytical Chemist. Official method 972.23 "*Lead in fish*".
- (46) AOAC (1995) Official Methods of Analysis (16th ed) USA: Association of Official Analytical Chemist. Official method 973.24 "*Cadmium in food*"
- (47) D.A Skoog y D.M West (1990) "Análisis Instrumental"(2ª ed.) Ed. Mc Graw- Hill. Capítulo 11. p 317-351
- (48) D.A Skoog, S.R. Crouch y F. J Holler (2008) "Principios de Análisis Instrumental"(6ªed.) Ed. Cengage Learning Editores. Capítulo 9. p 230-253
- (49) Di Rienzo J.A, Casanoves F., Balzarini M.G., González L., Tablada M., Díaz, M, Robledo C.W., Balzarini M (2003) "Estadística para las Ciencias Agropecuarias" (5ªed) Edición electrónica Di Rienzo, J. Casanoves, F. Capítulo 11 p 249-265.

(50) Di Rienzo J.A, Casanoves F., Balzarini M.G., Gonzalez L., Tablada M. y Robledo C.W. InfoStat versión 2011, FCA, universidad Nacional de Córdoba, Argentina. URL <http://www.infostat.com.ar>.

(51) Cassini, C., Martínez M. J., Silva, M., Manzur, M., Lamarque, A., Nassetta, M., Cañas, I., Farrayoli, C., Badini, R., Spahn, G., Inga, M., Torres, A., Barros, G., Chulze, S., Gastaldi, L., Silva, C., Avalis, D., Balzarini, M. (2005) "Caracterización de la calidad del maní argentino: hacia su denominación de origen". Aceites & Grasas N°9, Tomo XV, vol. 2 pp. 330-337.

