

Determinación espectrométrica de las concentraciones totales de cobre, hierro, manganeso, potasio y sodio en pimentones (*Capsicum annuum* L) cultivados en la Región Zuliana, Venezuela

Aracelis del C. Vásquez, Ana M. Ocando, Julio C. Torres, Minerva C. Rodríguez
y Víctor A. Granadillo*

Laboratorio de Instrumentación Analítica, Departamento de Química
Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia.
Maracaibo 4011, Venezuela

Recibido: 03-09-98 Aceptado: 23-02-00

Resumen

Se presentan los métodos analíticos optimizados para la determinación de Cu, Fe, Mn, K y Na en pimentones cultivados en la Región Zuliana (Venezuela), empleando las espectrometrías de absorción (para Cu, Fe y Mn) y de emisión (para K y Na) atómica con llama. Se recolectaron 6 Kg de pimentones en cada una de las 3 zonas de la Región Zuliana consideradas: El Moján, la Sierra de Perijá y Carrasquero. Las muestras se secaron por liofilización, se homogeneizaron y mineralizaron. Aproximadamente, 100 mg de muestra liofilizada y 10 mL de HNO₃ concentrado se transfirieron a un recipiente de digestión por microondas con válvula de liberación de presión, irradiando por 9 min (3 etapas de 3 min c/u) al 100% de potencia. La exactitud de los métodos analíticos desarrollados se evaluó utilizando el material certificado: NIES N° 10-b "Rice Flour" (Instituto Nacional para Estudios Ambientales, Japón), obteniendo una exactitud promedio para los elementos estudiados del 102 ± 1%. Este parámetro también se evaluó mediante estudios de recuperación, obteniendo porcentajes de recuperación promedios de 99, 102, 100, 98 y 99% para el Cu, Fe, Mn, K y Na, respectivamente. La precisión promedio estuvo en los intervalos analíticos aceptados (ca. 2,0 ± 0,6%). Los límites de detección (3σ, en mg/L) fueron 0,0017, 0,0020, 0,0017, 0,0020 y 0,0100 para el Cu, Fe, Mn, K y Na, respectivamente; y las concentraciones características (en mg/L) fueron 0,065, 0,105 y 0,049 para el Cu, Fe y Mn, respectivamente. Los métodos propuestos se emplearon para determinar las concentraciones metálicas promedio (± una DE, µg/g) en los pimentones cultivados en 3 zonas de la Región Zuliana (El Moján [M], la Sierra de Perijá [S] y Carrasquero [C]): Cu, 11,33 ± 0,02 [M]; 5,75 ± 0,01 [S] y 38,30 ± 0,54 [C]; Fe, 63,00 ± 0,86 [M]; 92,00 ± 0,92 [S] y 582 ± 1 [C]; Mn, N.D. [M]; N.D. [S] y N.D. [C]; K, 40609 ± 1 [M]; 35014 ± 1 [S] y 39419 ± 1 [C]; y Na, 263 ± 1 [M]; 204 ± 1 [S] y 466 ± 1 [C]. Los métodos desarrollados basados en las técnicas espectrométricas de absorción y emisión atómicas para la determinación analítica de Cu, Fe, Mn, K y Na en muestras de pimentones fueron exactos, precisos y libres de interferencias.

Palabras clave: Cobre; espectrometrías de absorción y emisión atómica con llama; hierro; manganeso; pimentones; potasio; sodio.

* Autor para la correspondencia.

Spectrometric determination of the total concentrations of copper, iron, manganese, potassium and sodium present in paprikas (*Capsicum annuum* L) cultivated in the Zuliana Region, Venezuela

Abstract

This work presents the optimized analytical methods for the determination of Cu, Fe, Mn, K and Na in cultivated paprikas in the Zuliana Region (Venezuela), employing the flame atomic absorption (Cu, Fe and Mn) and emission (Na and K) spectrometries. It was collected 6 kg of paprikas in each one of the three zones of Zuliana Region considered: El Moján, La Sierra de Perijá y Carrasquero. Samples were dried by lyophilization, homogenized and mineralized. Approximately, 100 mg of lyophilized sample and 10 mL of concentrated nitric acid were transferred into microwave digestion vessel with pressure relief valve, irradiating for 9 min (3 steps of 3 min each ones) at 100% power. Accuracy of the developed analytical methods was evaluated using a reference standard material: Rice Fluor NIES N° 10-b (National Institute for Environmental Studies, Japan), obtaining a mean accuracy for studied elements of $102 \pm 1\%$. This parameter was also evaluated by recoveries studies, found mean recovery percents of 99, 102, 100, 98 and 99% for Cu, Fe, Mn, K and Na, respectively. Average precision was into the accepted analytical ranges (ca. $2.0 \pm 0.6\%$). Detection limits (3σ , mg/L) were 0.0017, 0.0020, 0.0017, 0.0020 and 0.0100 for Cu, Fe, Mn, K and Na, respectively; and the characteristic concentrations (mg/L) were 0.065, 0.105 and 0.049 for Cu, Fe and Mn, respectively. The proposed methods were employed to determine the mean metal concentrations (\pm one DS, \pm g/g) in cultivated paprikas from three zones of the Zuliana Region (El Moján [M], La Sierra de Perijá [P] and Carrasquero [C]): Cu, 11.33 ± 0.02 [M]; 5.75 ± 0.01 [S] and 38.30 ± 0.54 [C]; Fe, 63.00 ± 0.86 [M]; 92.00 ± 0.92 [S] and 582 ± 1 [C]; Mn, N.D. [M]; N.D. [S] and N.D. [C]; K, 40609 ± 1 [M]; 35014 ± 1 [S] and 39419 ± 1 [C]; y Na, 263 ± 1 [M]; 204 ± 1 [S] and 466 ± 1 [C]. Atomic absorption and emission spectrometry based-methods for the analytical determination of Cu, Fe, Mn, K and Na in paprikas' samples were accuracy, precise and free from interferences.

Key words: Copper; flame atomic absorption and emission spectrometries; iron; manganese; paprikas; potassium; sodium.

Introducción

El pimentón (*Capsicum annuum* L) es una hortaliza de fruto de origen americano, cultivado ampliamente en las regiones cálidas (20 a 30°C) y secas del mundo (1). El fruto contiene 92,4% de agua y su valor alimenticio por cada 100 g de la porción comestible es: proteína: 1,2 g; energía: 29 calorías; Ca: 11 mg; vitamina A: 870 UI; ácido ascórbico: 175 mg; tiamina: 0,06 mg; riboflavina: 0,03 mg y niacina: 0,55 mg (1, 2). Sin embargo,

existe poca información en la literatura científica sobre el contenido metálico del pimentón, particularmente es escasa la bibliografía para nuestro país. En tal sentido, es importante la ejecución de amplias investigaciones sobre el valor nutricional del pimentón debido al elevado consumo humano de esta hortaliza. Metales importantes como el cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), potasio (K) y sodio (Na) no han sido evaluados ni estudiados en trabajos previos con pimentones. Concentraciones elevadas de es-

tos metales pueden producir desórdenes fisiológicos severos en humanos (3), a saber: i) el Cu cumple un papel vital en el metabolismo humano, ya que forma parte de diversas cupro-enzimas (4); ii) cantidades excesivas de Fe en los alimentos y en el agua son tóxicas para el humano; además, se conoce que el hierro (II) es un mediador en la producción del radical hidróxilo, pudiendo participar en el desarrollo de cáncer (4, 5); iii) el Mn es un elemento traza esencial que interviene en los puentes de unión del ATP (Adenosintrifosfato) con el complejo enzimático de las fosfoquinasas y fosfotransferasas (6); iv) el K desempeña un papel importante como catalizador en el metabolismo energético y en la síntesis de glucógeno y proteínas; y en el líquido extracelular sus iones guardan equilibrio osmótico con los de sodio (3); y v) el Na puede provocar hipertensión en individuos sanos debido a la imposibilidad de los riñones de excretarlo, cuando los niveles de este metal son mayores a 100 mg/L (3).

Dadas las bajas concentraciones metálicas que pueden presentarse en los pimentones, las determinaciones de Cu, Fe, Mn, K y Na presentan ciertas dificultades. En consecuencia, es necesario desarrollar métodos analíticos confiables (e.g., exactos y precisos) para el análisis de estas muestras biológicas. Las espectrometrías de absorción y emisión atómica con llama (FAAS y FAES) son las técnicas instrumentales más apropiadas para la evaluación del contenido metálico presente en muestras de pimentones, debido a la alta sensibilidad de estas técnicas, a la rapidez de la determinación espectroquímica y al poco pretratamiento de las muestras para adecuarlas al análisis instrumental (7-11). Sin embargo, la vía convencional para determinar metales trazas en pimentones por medio de las espectrometrías de absorción y emisión atómica (FAAS y FAES) requiere previamente la disolución de las muestras sólidas para destruir y remover la materia orgánica de las mismas (3, 8, 11-14). Esto puede ser problemático cuando se está trabajando a niveles bajos de

concentración, puesto que la prolongada manipulación de la muestra puede llevar a la contaminación o pérdida de la misma, produciendo problemas severos de reproducibilidad (7, 8). Para solucionar este problema y obtener resultados confiables, aumentando la reproducibilidad, se emplea el método de la mineralización ácida a alta presión en recipientes con válvulas de despresurización (11), el cual consiste en la conversión de una muestra sólida a solución, y requiere especial atención para evitar serias subestimaciones del analito bajo estudio (3, 8, 13, 14).

En este trabajo se optimizaron los métodos analíticos para la determinación de Cu, Fe, Mn, K y Na en diversas muestras de pimentones expendidos en la Región Zulia, Venezuela, empleando las espectrometrías de absorción (para Cu, Fe y Mn) y de emisión (para K y Na) atómica con llama.

Parte Experimental

Equipos

Para la determinación de Cu, Fe y Mn se usó un espectrofotómetro de absorción atómica Marca Perkin-Elmer Modelo 460, en el modo instrumental de absorción atómica con llama [FAAS], mientras que el K y el Na se evaluaron empleando el modo de emisión atómica con llama [FAES], usando las condiciones instrumentales para la determinación espectrométrica de cada uno de estos metales recomendadas por el fabricante del equipo (15). Para la liofilización de las muestras de pimentones se utilizó un liofilizador Marca Labconco Modelo 6 L, con cámara de precongelado ("Shell Freezer", a -40°C) Marca Labconco. Los recipientes de microondas con válvulas de despresurización se utilizaron durante la mineralización de las muestras en un horno de microondas Marca CEM Modelo MDS-81D.

Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Las soluciones concentra-

das de cada metal (ca. 1000 mg/L) fueron concentrados comerciales (Titrisol, Merck), preparados a partir de las siguientes sales: CuCl_2 , FeCl_3 , MnCl_2 , KCl y NaCl . Las soluciones patrones de la curva de calibración se prepararon diariamente por dilución directa de la solución concentrada de cada analito en ácido nítrico 0,01 M. El intervalo de concentraciones empleado en la curva de calibración para los metales determinados por FAAS fue para: Cu: 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 y 8,0 mg/L; Fe: 1,0; 3,0; 6,0; 7,5 y 9,0 mg/L; y Mn: 0,2; 0,5; 1,5; 2,5 y; 5,0 mg/L. En la FAES, se cuantificó empleando un patrón acuoso con una concentración inmediatamente superior a la existente en la muestra problema, lo que produce un factor matemático para obtener la concentración real en la porción de prueba analizada debido a la relación lineal existente bajo este criterio. Para el K y el Na, los patrones acuosos empleados fueron 100 y 5,0 mg/L, respectivamente; con lecturas de 48 u.a.E. para ambos elementos. En consecuencia, los factores de cuantificación fueron 2,0833 y 0,1042 mg/L x u.a.E. para el K y el Na, respectivamente. En general, las muestras problemas tuvieron lecturas promedios de 42 y 46 u.a.E. para el K y el Na, respectivamente. Todas las soluciones fueron preparadas con agua grado I ASTM, en balones aforados de polietileno lineal (Nalgene). El ácido nítrico concentrado (Merck) contenía concentraciones de Cu, Fe, Mn, K y Na no detectables por las espectrometrías de absorción y emisión atómica con llama.

Muestras

Se recolectaron muestras de pimentones desde el mes de Septiembre de 1997 hasta Marzo de 1998 en 3 zonas diferentes de la Región Zuliana: El Moján, la Sierra de Perijá y Carrasquero. Aproximadamente, se obtuvieron 6 Kg de pimentones por zona. Las muestras se secaron por liofilización, se homogeneizaron y se guardaron a 20° (temperatura ambiental) en bolsas de polietileno hasta el momento de análisis espectrométri-

co. Previo al análisis, se tomaron porciones de prueba y se colocaron en desecadores, llevando a peso constante con el propósito de realizar el procedimiento analítico correspondiente. El trabajo analítico se realizó en peso seco, presentando los resultados en μg de analito por g de muestra. El % de humedad (promedio \pm una DE) calculado para los pimentones zulianos fue $93,7 \pm 2,5$ %.

Procedimientos

Debido a los bajos límites de detección de las técnicas espectrométricas atómicas y a que estos metales pueden encontrarse en el polvo y en el salitre urbano, fue imprescindible realizar una buena limpieza del material analítico. Por estas razones, todo el material de análisis (e.g., balones, etc.) fue de polipropileno o polietileno lineal. Previo al análisis espectrométrico, aproximadamente 100 mg de muestra liofilizada o material certificado y 10 mL de HNO_3 concentrado se transfirieron a un recipiente de digestión por microondas con válvulas de liberación de presión. Los recipientes se colocaron en la base giratoria del microondas y se irradiaron por 9 min (3 etapas de 3 min c/u) al 100% de potencia. Los recipientes se enfriaron por 1 h y luego se liberó presión, aforando a 50 mL. La exactitud de los métodos analíticos empleados se validó utilizando el material certificado: "Rice Flour" (NIES N° 10-b del Instituto Nacional para Estudios Ambientales, Japón). Este material de origen vegetal, se mineralizó siguiendo el procedimiento anteriormente descrito para obtener soluciones acuosas de partida, cuyas concentraciones finales estuvieron dentro del intervalo de las concentraciones metálicas esperadas para las muestras de pimentón mineralizado.

Análisis estadístico

Todas las evaluaciones estadísticas se realizaron por métodos convencionales (e.g., correlación lineal, t de student, test de Mann-Whitney, análisis de varianza, etc.), con la ayuda de programas estadísticos comer-

ciales (e.g., Statistical, SAS, Statgraphics, Excel, etc.), y las diferencias se consideraron significativas a $p < 0,05$.

Resultados y Discusión

La mineralización ácida a alta presión en recipientes con válvulas de despresurización fue el procedimiento empleado para el pretratamiento de todas las muestras consideradas (e.g., material certificado, muestras de pimentón, etc.) (11), favoreciendo la determinación de Cu, Fe, Mn, K y Na mediante el empleo de las técnicas espectrométricas atómicas, ya que permitió eliminar eficientemente los concomitantes y producir soluciones mineralizadas ("cristalinas") que mejoraron la cuantificación espectrométrica; además, permitió evaluar las diferentes muestras independientemente de la matriz.

Parámetros analíticos

La exactitud de los métodos espectrométricos empleados para la determinación analítica de los analitos considerados se verificó analizando harina de arroz ("Rice Flour" NIES N° 10-b), material certificado por el Instituto Nacional para Estudios Ambientales del Japón. Los resultados obtenidos en este estudio se presentan en la Tabla 1, observándose similitud entre los valores experimentales y los valores teóricos. En tal sentido, no se encontraron diferencias estadísticamente

significativas ($p < 0,05$). Este parámetro también se evaluó mediante estudios de recuperación de los analitos adicionados a muestras mineralizadas de pimentón, obteniendo porcentajes de recuperación promedios de 99, 102, 100, 98 y 99% para el Cu, Fe, Mn, K y Na, respectivamente. Estos % de recuperación evidencian la adecuada exactitud para los métodos desarrollados.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros estadísticos para las curvas de calibración empleadas en la determinación de las concentraciones totales de Cu, Fe y Mn en pimentones cultivados, expendidos y consumidos en la Región Zuliana por FAAS. En tal sentido, los coeficientes de correlación calculados para el Cu, Fe y Mn justifican el uso de las mismas por la linealidad exhibida, obteniéndose intervalos lineales de 0 - 10, 0 - 12 y 0 - 6 mg/L para Cu, Fe y Mn, respectivamente. Asimismo, se presentan los factores de cuantificación empleados para el K y el Na, los cuales se determinaron en las mismas muestras por FAES. Adicionalmente, la Tabla 2 presenta los parámetros de mérito analítico (e.g., exactitud, precisión, límite de detección y concentración característica); valores que soportan analíticamente las metodologías desarrolladas. La exactitud y la precisión, en promedio, estuvieron en los intervalos analíticos permitidos (ca. $102,0 \pm 0,7\%$ y $2,0 \pm 0,6\%$, respectivamente). Los límites de detección y las concentra-

Tabla 1

Estudio de exactitud para la determinación metálica (media \pm una DE, $\mu\text{g/g}$) utilizando material certificado. Las porciones de prueba se analizaron por pentaplicado y las absorbancias se tomaron por heptaplicado

Material Certificado	Metal	Valor Certificado	Valor Experimental	Error relativo (%)
Harina de Arroz "Rice Flour" NIES N° 10b	Cu	$3,5 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,12$	2,86
	Fe	$13,4 \pm 0,9$	$13,7 \pm 0,4$	2,24
	Mn	$31,5 \pm 1,6$	$31,9 \pm 0,9$	1,27
	K	2800 ± 80	2850 ± 54	1,75
	Na	$17,8 \pm 0,4$	$18,1 \pm 0,5$	1,69

Tabla 2
Parámetros de mérito analítico para la determinación espectrométrica con llama de las concentraciones totales de metales en pimentones cultivados en la Región Zuliana

Metal	Curva de Calibración ^a	r ^b	Intervalo Lineal (mg/L)	Exactitud (%)	Precisión C.V. ^c (%)	L _D ^d (mg/L)	C ₀ ^e (mg/L)
Cu	Y= 0,00096 + 0,0690 X	0,9995	10	103	2,9	0,0017	0,065
Fe	Y= - 0,0025 + 0,0456 X	0,9997	12	102	2,2	0,0020	0,105
Mn	Y= 0,0030 + 0,0786 X	0,9998	6	101	1,3	0,0017	0,049
K	2,0833 ^f	-	-	102	1,8	0,0020	-
Na	0,1042 ^f	-	-	102	1,7	0,0100	-

^a Y y X representan la concentración del analito (en mg/L) y la absorbancia, respectivamente. ^b Coeficiente de correlación lineal. ^c Coeficiente de variación promedio en muestras mineralizadas de pimentón analizadas por pentaplicado y las absorbancias leídas por heptaplicado. ^d Límite de detección, definido como tres veces la desviación estándar del blanco. ^e Concentración característica, definida como la concentración del analito (en mg/L) equivalente a 1% de absorción (ca. 0,0044 unidades de absorbancia). ^f Factor de cuantificación calculado para los análisis por espectrometría de emisión atómica con llama.

Tabla 3
Comparación de las concentraciones de Cu, Fe, Mn, K y Na (media ± una DE, µg/g) halladas en pimentones de la Región Zuliana con las concentraciones metálicas en pimentones cultivados en Inglaterra (16) y las establecidas en alimentos por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA) (17)

Metal	Concentración ^a (media ± una desviación estándar, µg/g)					
	El Moján	Sierra de Perijá	Carrasquero	Región Zuliana	Inglaterra	USDA
Cu	11,33±0,02 (11,29-11,36) ^b	5,75±0,01 (5,74-5,76) ^b	38,20±0,54 (37,40-39,30) ^b	5,74-39,30 ^b	14,4±1,3	≤ 50
Fe	63,00±0,86 (62,00-64,00) ^b	92,00±0,92 (90,20-93,40) ^b	582±1 (581-583) ^b	62,0-583,0 ^b	14,0±1,3	1000-1500
Mn	N.D. ^c	N.D. ^c	N.D. ^c	N.D. ^c	86,0±1,6	200-500
K	40609±1 (40608-40610) ^b	35014±1 (35013-35016) ^b	39419±1 (39418-39420) ^b	35013-40610 ^b	36440±340	-
Na	263±1 (262-263) ^b	204±1 (203-204) ^b	466±1 (465-466) ^b	203-466 ^b	688±59	≤ 100000

^a Las porciones de prueba se analizaron por tridecaplicado y las absorbancias se tomaron por heptaplicado. ^b Intervalo experimental de concentraciones (µg/g). ^c N.D.: No detectable, límite de detección: 0,0017 mg/L.

ciones características se adecuaron a los diferentes análisis realizados. En consecuencia, una vez optimizadas las metodologías analíticas se emplearon en la determinación de las concentraciones de Cu, Fe, Mn, K y Na

en muestras de pimentones cultivados en El Moján, la Sierra de Perijá y Carrasquero.

La Tabla 3 muestra la comparación de las concentraciones de Cu, Fe, Mn, K y Na (media ± una DE, µg/g) halladas en los pi-

mentones procedentes de la Región Zuliana con las concentraciones de los elementos estudiados en pimentones cultivados en Inglaterra (16) y las establecidas en alimentos por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA) (17). En tal sentido, los pimentones cultivados en la zona de Carrasquero presentaron concentraciones elevadas de Cu, Fe y Na (ca. 38,30 $\mu\text{g/g}$ Cu; 582 $\mu\text{g/g}$ Fe; y 486 $\mu\text{g/g}$ Na). Sin embargo, estas concentraciones están dentro de los intervalos establecidos por la USDA (ca. ≤ 50 μg Cu; 1000-1500 μg Fe; y ≤ 100000 μg Na). En todas las muestras, las concentraciones de Mn fueron no detectables (ca. $L_D = 0,0017$ mg/L). Los pimentones cultivados en la zona de El Moján presentaron las concentraciones mayores de K (ca. 40609 $\mu\text{g/g}$). En Carrasquero, los pimentones presentaron diferencias significativas ($p < 0,05$) en las concentraciones de Cu, Fe, Mn y Na con respecto a las encontradas en El Moján y la Sierra de Perijá. En general, las concentraciones metálicas estuvieron dentro de los intervalos establecidos por la USDA y las diferencias entre las concentraciones halladas en Inglaterra y en este estudio pueden ser ocasionadas por diversos factores, entre los cuales podemos mencionar el tipo de clima, los suelos de cultivo, el tipo de riego, la calidad de agua, los pH del suelo y del agua, y la fertilización (2).

Conclusiones

El procedimiento de mineralización usando recipientes de despresurización irradiados con microondas favoreció la adecuada disolución de la muestra sólida, evitando las pérdidas y contaminación de las mismas; permitiendo la subsecuente determinación de los metales estudiados en las muestras de pimentones y en el material certificado. En consecuencia, se obtuvieron resultados analíticos confiables y reproducibles. Las técnicas espectrométricas empleadas para la evaluación de los contenidos metálicos representan alternativas analíticas confiables para la determinación de Cu,

Fe y Mn por FAAS y del K y Na por FAES en muestras de pimentones. Además, los valores metálicos encontrados en esta investigación pueden ser empleados por el Instituto Nacional de Nutrición para establecer el valor nutricional de los pimentones evaluados.

Agradecimientos

Esta investigación fue parcialmente financiada por el Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) y por el Consejo de Desarrollo Científicos y Humanísticos de la Universidad del Zulia (CONDES). Los autores agradecen a FUNDASARROLLO-LUZ la ampliación de la infraestructura física del L.I.A.

Referencias Bibliográficas

1. AÑEZ B., TAVIRA E. *Rev Fac Agron (LUZ)* 10(1): 3-27, 1993.
2. JARAMILLO V.J., LOBO A.M. *El Cacaotero Colombiano* 13(38): 35-41, 1990.
3. SANCHEZ J.M., CUBILLAN H.S., GRANADILLO V.A., ROMERO R.A. *Ciencia* 1(2): 113-123, 1993.
4. CUBILLAN, H.S. Determinación espectrométrica atómica de metales en alimentos enlatados de origen marino previa mineralización con microondas en sistemas de despresurización (Tesis de Pre-grado), La Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), pp. 6, 1995.
5. NAVARRO, J.A. Estudio sobre la transferencia de hierro y aluminio en procesos de hemodiálisis y durante la quelación con desferrioxamina B (Tesis de Pre-grado), La Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), pp. 12-13, 1989.
6. SMITH K.R., PERSIVAL S.S. *Trace Elem* 9: 234-236, 1997.
7. TAHAN J.E., GRANADILLO V.A., CUBILLAN H.S., ROMERO R.A. *J Agr Food Chem* 43(4): 910-915, 1995.

8. TORRES J.C., GRANADILLO V.A. Determinación espectrométrica de Ca, Mg y K en frutas por los métodos de suspensión y mineralización ácida por microondas. **47^a Convención Anual de la AsoVAC**. Valencia (Venezuela), pp. 352, 1997.
9. TAHAN J.E., GRANADILLO V.A., CUBILLAN H.S., ROMERO R.A. **Ciencia** 1: 47-53, 1993.
10. SANCHEZ J.M., CUBILLAN H.S., HERNANDEZ M., SEMPRUN B.I., GRANADILLO V.A., ROMERO R.A. **Química Analítica** 15: 178-183, 1996.
11. GRANADILLO V.A., CUBILLAN H.S., SANCHEZ J.M., TAHAN J.E., MARQUEZ E.S., ROMERO R.A. **Anal Chim Acta** 306: 139-147, 1995.
12. VIÑAS P., CAMPILLO N., LOPEZ GARCIA I., HERNANDEZ CORDOBA M. **Food Chem** 50: 317-321, 1994.
13. HALLS D.J., TAYLOR A. **J Anal Atom Spectrom** 7(3): 68R-95R, 1992.
14. ALVARADO J., PICON A.R., MANGANARO de VIECCHI C. **Acta Cient Ven** 41(5-6): 306-310, 1990.
15. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin-Elmer: Norwalk, CT (USA), January Review, 1982.
16. AREMU C.Y., UDOESSIEN E.I. **Food Chem** 37: 229-234, 1990.
17. WATT B.K., MERRILL A.L. **Composition of Foods**. USDA Agricultural Handbook N° 8, US Government Printing Office, Washington DC (USA), pp. 253-255, 1963.