

# DETERMINAÇÃO DE Na, Cl, Ca, Mg, Mn E K EM AMOSTRAS DE LEITE POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

Carmen S. Kira<sup>1</sup>, Vera A. Maihara<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Seção de Equipamentos Especializados- Divisão de BQ- Adolfo Lutz

Av. Dr. Arnaldo 355, Cerqueira César, CEP 01246-902

<sup>2</sup>IPEN-CNEN/SP, Supervisão de Radioquímica

Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo, SP

## RESUMO

No presente trabalho foram monitoradas amostras de leite distribuídas para entidades assistenciais em São Paulo. Foram determinados os teores de Ca, Na, Cl, Mg, Mn e K em 4 amostras do Programa Viva Leite e em 5 amostras de leite em pó comercializados na cidade de São Paulo. Utilizou-se o método de análise de ativação com nêutrons após irradiações de 2 minutos no Reator IEA-R1m. Para o controle analítico foram analisados os materiais de referência NIST 8435 Whole Milk Powder e NIST 1549 Non Fat Milk Powder. Os resultados obtidos mostram que os teores dos micronutrientes analisados estão dentro dos intervalos normais comparando-se com os valores da literatura.

## I. INTRODUÇÃO

Durante os primeiros anos de vida, as necessidades nutricionais das crianças são parcialmente supridas com o consumo de leite e de produtos lácteos. Estes alimentos fornecem alguns dos principais elementos essenciais necessários para o crescimento saudável de diferentes tecidos, assim como a maturação e funcionamento de muitos sistemas enzimáticos. Esses alimentos são fontes básicos de Ca, P, K e Mg, necessários para os processos bioquímicos do organismo humano [1,2].

A composição mineral do leite pode ser variada, pois depende do tipo de alimentação em que estão sujeitos os animais, o tipo de pastagem, que varia de acordo com a composição do solo e o período de lactação [3,4].

Sendo o leite um dos alimentos de origem animal mais importantes devido ao grande consumo por parte da população infantil, a Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo instituiu o Programa Viva Leite, que distribui leites fortificados e/ou enriquecidos de ferro e vitaminas, fornecidos por várias cooperativas do Estado, para populações carentes em programas institucionais, com o intuito de consolidar ações no combate às carências nutricionais [5].

A qualidade desse alimento não depende somente de seus parâmetros microbiológicos e químicos, mas também da avaliação de seus constituintes minerais. A sua determinação analítica pode ser feita pelas diversas técnicas tradicionais, como gravimetria, potenciometria, como

também por métodos espectrométricos, como ICP e AAS. Essas técnicas normalmente utilizam métodos de dissolução para que a amostra possa ser submetida à análise. Este é um passo considerado crítico, já que é responsável pela possível contribuição de erros sistemáticos, além de ser a etapa mais demorada numa análise [6,7].

O método de análise por ativação também tem sido utilizado para a determinação multielementar em amostras de leite e derivados. A sua grande vantagem, em relação aos demais métodos, é que a amostra não sofre nenhum tratamento prévio para a análise [8].

O presente trabalho tem como objetivo aplicar um método rápido para a determinação dos minerais Ca, Mg, Mn, K, Na, Cl em amostras de leite em pó comerciais e dos leites distribuídos pelo programa Viva Leite. Foi utilizado a metodologia de análise por ativação com nêutrons instrumental, onde as amostras foram submetidas a irradiações de 2 minutos.

A validação da metodologia foi efetuada com os materiais de referência NIST Whole Milk Powder e Non Fat Milk Powder.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### Coleta e preparação das amostras de leite:

#### a) Leite em pó comerciais:

Foram coletados em supermercados da cidade de São Paulo duas marcas de leite em pó de três diferentes tipos: leite em pó semi-desnatado, desnatado e integral. As amostras não sofreram nenhum tratamento prévio antes das análises.

#### b) Leite do Programa Viva Leite:

Foram coletadas algumas amostras líquidas de leite tipo C, distribuídas para as instituições assistenciais, dentro do Programa Viva Leite. Essas amostras foram liofilizadas no liofilizador Edwards, modelo 30P2 por 24 horas. Após a liofilização, as amostras foram homogeneizadas e pesadas para as análises.

**Irradiação das amostras e padrões** - Cerca de 100 mg das amostras de leite foram pesados em sacos de polietileno, previamente limpos, assim como os materiais de referência Whole Milk Powder e Non Fat Milk Powder. As amostras, materiais de referência e padrões foram irradiados por 2 minutos em fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{-4}$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. A primeira contagem foi realizada imediatamente à irradiação por 300 segundos. Os seguintes elementos foram determinados: Ca, Cl e Mg. A segunda contagem foi realizada após 1,5 h de decaimento e um tempo de contagem de 60 minutos. Foram determinados: Na, K e Mn.

**Medidas das atividades gama induzidas** - As medidas das atividades gama induzidas foram feitas com detector de germânio hiperpuro modelo POP TOP da EG&G ORTEC, com uma resolução de 1,90 keV para o pico de 1332,49 keV do <sup>60</sup>Co, acoplado a uma eletrônica associada. As análises dos espectros de raios gama e a quantificação dos elementos determinados foram feitas com os programas VISPECT2 e ESPECTRO, usados para localizar os picos e calcular as concentrações, respectivamente.

**Validação da metodologia de AAN** - A validação da metodologia foi feita pela análise dos materiais de referência NIST RM 8435 Whole Milk Powder e SRM 1549 Non Fat Milk Powder, nas mesmas condições de análise das amostras de leite.

## III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As TABELAS 1 e 2 apresentam os resultados obtidos nas análises das amostras leite em pó de marcas comerciais e do programa Viva Leite para os elementos Ca, Cl, Mg, Mn, Na e K, respectivamente.

TABELA 1- Valores médios dos teores dos minerais determinados em leite em pó comerciais por AANI

| Marcas  | Concentração em peso seco (Média± DP) <sup>n</sup> |             |             |           |                |
|---------|--|-------------|-------------|-----------|----------------|
|         | Tipo de leite                                      |             |             |           |                |
|         | Integral   |             | Desnatado   |           | Semi-Desnatado |
|         | G  | I           | G           | I         | G              |
| Ca %    | 1,07±0,05  | 0,962±0,006 | 1,25±0,02   | 1,46±0,07 | 1,12±0,12      |
| Cl %    | 0,75±0,05  | 0,72±0,03   | 1,20±0,16   | 1,07±0,04 | 0,850±0,00     |
| K %     | 1,17±0,05  | 1,20±0,05   | 1,57±0,09   | 1,56±0,14 | 1,27±0,03      |
| Mg µg/g | 812±36   | 654±12      | 951±86      | 843±9     | 912±118        |
| Mn µg/g | 0,29±0,03  | 0,30±0,06   | 0,57±0,09   | 0,81±0,16 | 0,50±0,02      |
| Na %    | 0,31±0,01  | 0,31±0,02   | 0,456±0,004 | 0,79±0,04 | 0,33±0,02      |

n: média e desvio padrão de 3 determinações individuais

TABELA 2 - Valores médios dos teores dos minerais determinados em leites tipo C do Programa Viva Leite por AANI

| Amostra | Concentração em peso úmido (Média±DP) <sup>n</sup> |           |           |           |           |
|---------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
|         | Leite Tipo C – Programa Viva Leite                 |           |           |           |           |
|         | VL1  | VL2       | VL3       | VL4       | VL5       |
| Ca %    | 0,90±0,05  | 1,05±0,08 | 1,22±0,14 | 1,09±0,12 | 0,94±0,09 |
| Cl %    | 0,81±0,05  | 0,90±0,02 | 0,86±0,05 | 0,76±0,07 | 0,82±0,04 |
| K %     | 1,16±0,06  | 1,31±0,01 | 1,14±0,03 | 1,11±0,07 | 1,13±0,11 |
| Mg µg/g | 746±82   | 920±84    | 665±28    | 802±64    | 699±64    |
| Mn µg/g | 0,32±0,02  | 0,30±0,04 | <0,10     | <0,10     | 0,62±0,01 |
| Na %    | 0,31±0,02  | 0,38±0,01 | 0,32±0,01 | 0,32±0,03 | 0,34±0,02 |

n: média e desvio padrão de 3 determinações individuais

TABELA: 3 - Valores médios dos teores dos minerais determinados nos materiais de referência certificados por AANI

| Elemento | Concentração em peso seco (Média±DP) <sup>n</sup> |                   |                     |                   |
|----------|---|-------------------|---------------------|-------------------|
|          | Whole Milk Powder-                                |                   | Non Fat Milk Powder |                   |
|          | Valor Experimental                                | Valor Certificado | Valor Experimental  | Valor Certificado |
| Ca %     | 1,006±0,105                                       | 0,922±0,049       | 1,39±0,15           | 1,30±0,05         |
| Cl %     | 0,818±0,048                                       | 0,842±0,044       | 1,09±0,07           | 1,09±0,02         |
| K %      | 1,268±0,093                                       | 1,363±0,047       | 1,67±0,04           | 1,69±0,03         |
| Mg µg/g  | 804±104   | 814±76            | 1172±119            | 1200±30           |
| Mn µg/g  | 0,24±0,04   | 0,17±0,05         | 0,28±0,02           | 0,26±0,06         |
| Na %     | 0,360±0,017                                       | 0,356±0,040       | 0,490±0,027         | 0,497±0,010       |

n: Média e desvio padrão de 6 determinações individuais

As FIGURAS 1 e 2 apresentam os resultados das análises dos materiais de referência obtidos pela técnica de AAN, utilizando-se o critério do Z-score [9].

O cálculo do valor-z foi efetuado de acordo com BODE[9]. Se  $|z| < 3$ , significa que o resultado individual da amostra controle (material de referência) deve estar dentro do intervalo de confiança de 99% do valor verdadeiro (ou aceito). Portanto, pelas Figuras pode-se observar que todos os valores obtidos nos dois materiais de referência analisados encontram-se dentro desse intervalo.

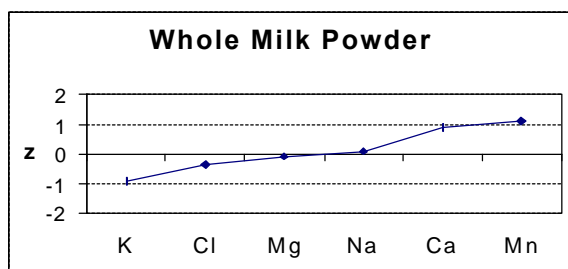


Figura 1: Valores de Z obtidos nas análises do SRM NIST Whole Milk Powder por AANI.

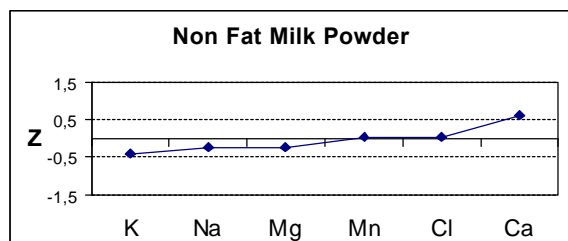


Figura 2: Valores de Z obtidos nas análises do SRM 1549 Non Fat Milk por AANI

A Tabela 4 mostra os valores de limites de detecção para os elementos nas condições de análise, empregando o critério da IUPAC [10].

TABELA : 4 : Valores de Limite de Detecção, calculados segundo critérios da IUPAC

| Elemento | LD ( $\mu\text{g/g}$ ) |
|----------|------------------------|
| Ca       | 180                    |
| Cl       | 45                     |
| K        | 190                    |
| Mg       | 60                     |
| Mn       | 0,10                   |
| Na       | 6                      |

LD:  $3\sqrt{Bg}$

Pela Tabelas apresentadas pode-se observar que o método de ANNI permitiu a determinação simultânea de 5 elementos importantes na nutrição humana, após um período curto de análise.

As concentrações de sódio, cloro e potássio no leite são importantes na alimentação das crianças, porém problemas clínicos podem ocorrer se houver uma ingestão excessiva de sódio, principalmente. O leite contribui pouco para a ingestão de sódio. Os teores variaram de 0,31% a 0,79%, sendo que este último valor foi encontrado no leite desnatado comercial. Os teores maiores foram encontrados no leite em pó desnatado. Nos leites do programa Viva Leite, as concentrações de Cl, Na e K foram praticamente iguais em todas as amostras analisadas.

O leite e seus derivados são ótimas fontes de cálcio. As necessidades dietéticas diárias desse elemento dificilmente serão atingidas na ausência desse alimento na dieta. Por outro lado o leite é considerado fonte pobre de manganês, outro elemento essencial ao organismo humano determinado no presente trabalho. Em duas amostras, VL3 e

VL4, os teores ficaram abaixo do limite de detecção, de 10  $\mu\text{g/g}$ , para o Mn.

O conhecimento do conteúdo de nutrientes em alimentos brasileiros é escasso, portanto, os dados de concentração dos minerais obtidos no presente trabalho poderão contribuir para a elaboração da Tabela nacional de composição de alimentos.

## REFERÊNCIAS

- [1] FLYINN, A. Minerals and trace elements in milk. *Adv. Food Nutr. Res.* 36:209-251, 1992.
- [2] WILLIAMSON, S.R. *Essential of nutrition and diet therapy*. Moby-Year Book Inc., Missouri, 1994.
- [3] FORD, J.E.; SCHOEDERZ, A.; SCOTT, K.J. Keeping quality of milk in relation to the copper content and temperature of pasteurization. *J.Dairy Res.* 53:391-406, 1986.
- [4] ROJAS, R.M.; LOPEZ, M.A.; COSANO, G.Z. Mineral content in Spanish sterilized milk. *Rev. Esp. Cien. Tecno. Alim.* :34(3):323-332, 1994.
- [5] *Decreto Lei nº 44.569* Diário Oficial do Estado de São Paulo, 23/12/1999:109(242):2.
- [6] HOENING, M.; KERSABIEC, A. M. Sample preparation steps for analysis by atomic methods: present status. *Spectr. Acta Part B* 51:1297-1307, 1996.
- [7] CARRIÓN, N.; ITRIAGO, A. A determination of Ca, K, Mg, Fe, Cu and Zn in maternal milk by IVCP-AES. *J. Anal. Atom. Spectr.* 9:205-207, 1994.
- [8] GARG A. N.; WEGINWAR R.G.; CHUTKE, N.L. A comparative study of minor and trace elements in human animal and commercial milk samples by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 172(1): 125-135, 1993.
- [9] BODE, P. *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*, Interfaculty Reactor Institut, Delft University of Technology, Delft, Netherlands, p. 147, 1996.
- [10] LEIGH, G.J. *Nomenclature of inorganic chemistry recommendations*. Issue by the Commission on the Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1990.

## ABSTRACT

In the present work cow milk samples distributed for São Paulo government institutions, by means of the Viva Leite Programme, have been monitored. The concentrations of Ca, Cl, K, Mg, Mn and Na were determined in five milk samples and in three different kinds of commercial powder milk, by instrumental neutron activation. For quality control, the reference materials NIST Whole Milk Powder and Non Fat Milk Powder were analysed. The results obtained are in the range of the concentrations mentioned in the literature for these elements.