

Determinación de elementos micronutrientes y tóxicos en alimentos de la población infantil de Lima metropolitana.

Parte I: determinación mediante análisis por activación neutrónica instrumental de Ca, Cl, K, Mg y Na en muestras de leche y preparaciones de leche con cereal, consumidos por la población infantil en edad de destete *

E. Montoya¹, P. Bedregal¹, Alfredo Díaz¹,
N. Zavalta² y R. Berlanga²

- (1) Instituto Peruano de Energía Nuclear, Apt. 1687, Lima
(2) Instituto de Investigaciones Nutricionales

Received 4 June 1993

Accepted 6 July 1993

Abstract

The contents of Ca, Cl, K, Mg and Na, in milk and milk with cereal, consumed by the peruvian children were determined by short irradiation INNA using RP-10 reactor, with a thermal flux of 10^{13} $\text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$, and a pneumatical system. The comparative method with solutions of primary standards of each element determined was used. The IAEA-A11-milk powder, IAEA-II4-Animal muscle and IAEA-V10-HAY powder, reference materials were periodically analyzed, together with the samples, in order to check the quality of analytical results.

*El proyecto es auspiciado parcialmente por el Organismo Internacional de Energía Atómica, a través del Contrato de Investigación PER 4845/RB, dentro del marco de los Acuerdos Regionales de Cooperación para la Promoción y Desarrollo de la Ciencia y Tecnología Nucleares en América Latina - Técnicas Analíticas Nucleares (ARCALIV). Así como por el CONCYTEC, el Instituto de Investigaciones Nutricionales y el Instituto Peruano de Energía Nuclear.

1 Introducción

El análisis exacto de diversos elementos nutrientes en los alimentos es imprescindible para determinar las tasas de ingesta de la población que los consume. En el caso de infantes en edad de destete, dicha determinación es de la mayor importancia, dado que el aspecto nutricional en el período infantil deja una huella indeleble que repercute en el desarrollo de la persona, tanto en el aspecto fisiológico como intelectual.

El análisis por activación neutrónica es una técnica particularmente poderosa para realizar, en forma exacta, la cuantificación simultánea de los elementos Ca, Cl, Mg, Na y K en los alimentos. Su principal ventaja es la ausencia de tratamiento previo de las muestras con ácidos u otras sustancias químicas, lo que elimina los problemas de contaminación por impurezas en los reactivos, o pérdidas del analito por ataque incompleto, precipitaciones u otras causas.

El presente trabajo es parte de un proyecto más amplio, dirigido a determinar las tasas de ingesta de elementos micronutrientes y tóxicos por parte de la población infantil peruana, con el objeto de diagnosticar la situación nutricional de dicha población, proponer eventuales medidas correctivas, y contribuir a establecer un sistema de vigilancia alimentaria en el país.

2 Parte experimental

Facilidades de irradiación y conteo: Todas las irradiaciones se realizaron en el reactor RP-10 del Centro Nuclear RACSO, mediante el sistema de transferencia neumática RABBIT, de fabricación finlandesa, a un flujo de $1 \times 10^{13} n/cm^2 s$. Las muestras y patrones irradiados se contaron por espectrometría gamma, empleando un detector de Ge(HP) Canberra 1518 con una resolución de 1,87 keV para el fotopico a 1332,5 keV del Co60 y una eficiencia relativa nominal de 15 %. Las condiciones de irradiación, decaimiento y conteo fueron tales que el tiempo muerto de las muestras y patrones fue de 2,6 %. El detector estuvo acoplado a un analizador multicanal Canberra S85, mediante un amplificador Canberra 2020. El multicanal estuvo conectado a una computadora 386 SX. Los espectros se procesaron mediante un programa escrito en turbobasic.

Preparación de patrones: Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico. Como patrón de trabajo de potasio se utilizó bifalato de potasio sólido. La solución patrón de calcio se preparó disolviendo carbonato de calcio en la mínima cantidad de ácido nítrico diluido y enrasando con agua destilada hasta obtener una concentración de 1000 μg de Ca en 50 μl . La solución patrón de magnesio se preparó a partir de sulfato de magnesio heptahidrato, con una concentración de 1000 μg en 50 μl . La solución patrón de sodio y cloro se preparó disolviendo cloruro de sodio en agua destilada, obteniéndose concentraciones de 958 y 1477 $\mu g / 50 \mu l$, de Na y Cl respectivamente.

Los patrones de trabajo de NaCl, Ca y Mg se prepararon depositando separadamente, mediante micropipeta Eppendorf, alícuotas de 50,0 μl de cada solución patrón en cuadrados de papel Whatman 42, bajo lámpara infrarroja. Los papeles secos se

doblaron y colocaron juntos en un sobre de polietileno limpio que se selló al calor.

Recolección y preparación de las muestras: Las muestras fueron recolectadas por personal científico del Instituto de Investigaciones Nutricionales, en base a información suministrada por el Instituto Nacional de Estadística e Informática, que permitió establecer un protocolo de muestreo, que será publicado posteriormente. Dicho protocolo incluye una estratificación de la población en niveles socioeconómicos, selección al azar y estadísticamente ponderada de conglomerados humanos de cada nivel en los diferentes distritos de Lima metropolitana, censo de los niños con edades entre 6 meses y un año de edad en cada conglomerado seleccionado, y recolección de las muestras en viales de vidrio de 20 ml, previamente lavados con detergente especial (extran MERCK), agua destilada, ácido nítrico *suprapur* y secados en una estufa limpia. Las muestras líquidas o semisólidas fueron liofilizadas en sus respectivos viales.

Control de calidad de resultados analíticos: Cada 08 determinaciones sobre las muestras problema, se analizó por lo menos dos muestras de materiales certificados de referencia. Estos materiales fueron IAEA-A11-milk powder, IAEA-H4-animal muscle, e IAEA-V10-hay powder. Los resultados analíticos obtenidos para dichos materiales, fueron usados para comprobar la validez de los patrones empleados y de los resultados obtenidos para las muestras problema.

Procedimiento analítico: Alícuotas del orden de 200 mg de las muestras problema o materiales de referencia se envasaron en sobres de polietileno secos, previamente lavados con ácido nítrico *suprapur* y agua destilada. Cada muestra o material de referencia se irradió junto con un patrón, por espacio de 15 s. Después de un decaimiento del orden de 05 minutos se contó a una distancia de 12 cm del detector, sucesivamente, por espacio de 433 s de tiempo real, dos muestras y luego sus patrones correspondientes. Los isótopos empleados y sus respectivos parámetros nucleares se muestran en la tabla 1. Cada muestra problema se analizó por quintuplicado. Para todas las muestras y materiales de referencia se hicieron determinaciones de humedad, en alícuotas separadas, mediante secado a 100°C durante dos horas. Todos los resultados se calcularon en base seca.

Tabla 1. Isótopos y parámetros empleados

Elemento	Isótopo	$T_{1/2}(s)$	Energía (keV)
Calcio	Ca-49	538	3086
Cloro	Cl-38	2237	1643
Potasio	K-42	44496	1526
Magnesio	Mg-27	567	1014

3 Resultados y discusión

Calidad de los resultados: Los resultados obtenidos en el análisis de materiales de referencia se muestran en la tabla 3. En general, los valores obtenidos son aceptables, ya que todos concuerdan con los valores certificados, dentro de los respectivos intervalos de confianza. Las figuras 1 y 2 muestran, la precisión en el tiempo, para dos elementos representativos de los componentes analizados: El Mg con un período de semidesintegración corto y una estadística de conteaje pobre, versus el Na, con un período de semidesintegración relativamente largo y buena estadística de conteaje (fotopico con una desviación estándar pequeña). Por otra parte la tabla 2 contiene las áreas específicas a tiempo de decaimiento cero, para los patrones utilizados durante el trabajo. Asimismo se dan algunos datos para la muestra IAEA-H4. Los resultados indican que en la mayoría de los casos, la dispersión estaría gobernada por la estadística de conteaje. Salvo, quizás en el caso del sodio, en que podría estar contribuyendo, por ejemplo, la propia dispersión de la muestra. Las figuras 1 y 2, muestran que dentro de un rango de $\pm 10\%$, los resultados se han mantenido bajo control durante el análisis de las muestras problema. Los resultados de sodio en la muestra V-10 parecen consistentemente altos, sin embargo el valor dado en el certificado es solo referencial. Condiciones experimentales: Excepto en el caso del sodio, la precisión de los resultados del presente trabajo es comparable a la obtenida por otros investigadores [1]. Una causa importante de dispersión es sin duda que se ha determinado los cinco elementos en base a un solo conteaje por muestra. Esto constituye una desventaja para elementos como el potasio y sodio, que ganarían en precisión con un segundo conteaje de 15 - 20 minutos de duración, después de un decaimiento

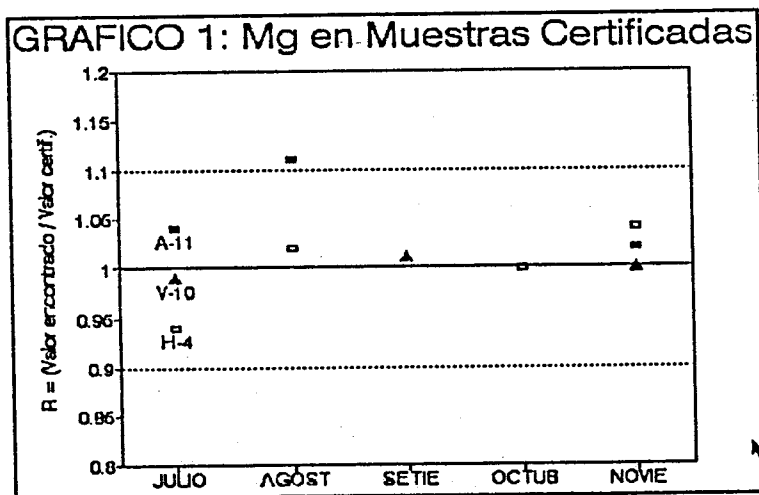


Figura 1. Mg en muestras certificadas

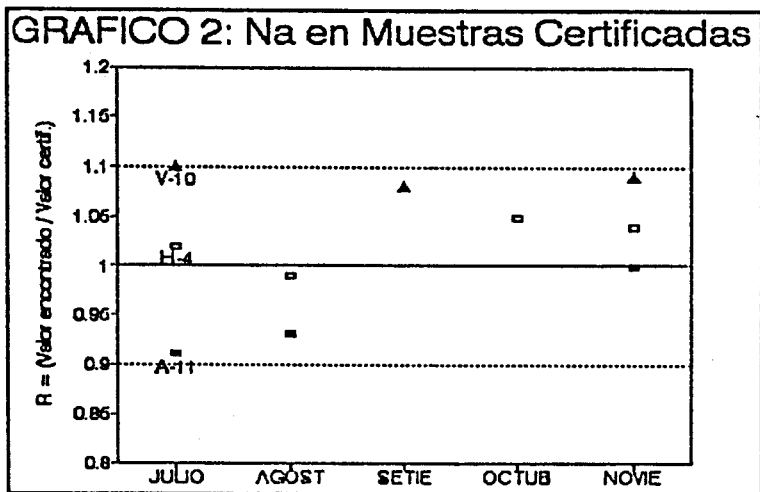


Figura 2. Na en muestras certificadas

Tabla 2. Influencia de la estadística de conteaje en la precisión

Fuente de variación	Area específica a $T_d=0$				
	Ca	Cl	K	Mg	Na
Patrones (ctas/mg)	813	8699	294	6362	10387
($\pm\sigma$)	94	374	9	545	306
CV (%)	12	9	3	9	3
IAEA-H4 (ctas/g)	-	17665	4479	6657	22504
($\pm\sigma$)	-	229	179	711	204
CV (%)	-	1	4	11	1
CV(%) esperado	>12	9	5	14	3

CV (%): Coeficiente de variación.

Tabla 3. Resultados obtenidos en materiales certificados (julio - noviembre 1992)

Material	n	ppm				
		Ca	Cl	K	Mg	Na
IAEA-A11 reportado ($\pm\sigma$) certificado (\pm IC)	7	12380	9411	16777	1140	4265
		183	522	851	89	367
		12900	9080	17200	1100	4420
		800	1725	998	80	332
IAEA-H4 reportado ($\pm\sigma$) certificado (\pm IC)	7	162	1913	15991	1052	2112
		13	88	505	45	62
		188	1890	15800	1050	2060
		24	83	585	126	59
IAEA-V10 reportado ($\pm\sigma$) certificado (\pm IC)	5	21309	8228	20454	1330	545
		566	577	65	29	22
		21600	n.r.	21000	1360	500
		605	-	ref.	60	ref.

IC : Intervalo de confianza al 95 %.

n.r.: No reportado.

ref: Valor referencial.

de aproximadamente 1,5 horas, como se hace en otros laboratorios de investigación [1, 2]. Asimismo la estadística de conteaje, relativamente pobre, que presentan los patrones de Ca y Mg según la tabla 2, se debe que estos son contados después de tiempos de decaimiento que van entre 15 y 22 minutos, pero este problema se puede superar aumentando el contenido de Ca y Mg en los patrones. La razón de realizar solo un conteaje, nace de la necesidad de procesar grandes números de muestras con facilidades de conteaje limitadas. R. Greenberg [2], del entonces National Bureau of Standards, analizó por activación neutrónica, una muestra de leche en polvo (SRM-1549) con fines de certificación. Irradió muestras de 500 mg, durante 30 segundos, a un flujo neutrónico 5 veces mayor que el del RP - 10, realizando 3 conteajes: el primero de 10 minutos, inmediatamente después de la irradiación, seguido de otro de 15 minutos después de un decaimiento de 30 minutos, ambos a 30 cm de distancia del detector, y finalmente, después de 2-3 horas, un último conteaje de 1-2 horas a 12 cm de distancia. Así se logró determinar Br, Ca, Cl, I, K, Mg, Mn y Na con intervalos de confianza ($\alpha = 0,95$) menores que $\pm 3\%$ para todos los elementos, excepto I y Mn, cuyos contenidos son de 3,2 ppm y 233 ppb respectivamente. Actualmente se trabaja en nuestro laboratorio, para optimizar las condiciones de irradiación y conteaje, de manera que permitan realizar el mayor número de análisis por unidad de tiempo, con el mínimo sacrificio posible de la precisión. Al respecto parece prometedor el uso de compuestos químicos sólidos como patrones, aún teniendo en cuenta la posibilidad de algún grado de inestiquimetría [3]. En tal sentido, los datos de las tablas 2 y 3 revelan que el biftalato de potasio sólido es un buen patrón para el análisis de este elemento.

Se investiga entonces un patrón contituido por biftalato de potasio, carbonato de calcio y sulfato de magnesio heptahidrato sólidos.

Respecto a la determinación de Mg mediante el fotopico a 844 KeV, se anota que aunque dicha señal está fuertemente interferida por el fotopico a 847 keV del Mn-56, su uso es posible en este caso, por el bajo contenido de Mn en las muestras de leche.

Resultados sobre muestras reales: La tabla 4 contiene los resultados preliminares del análisis de 04 marcas de leche en polvo consumidas por los infantes en Lima metropolitana. Así como de muestras de la campaña del vaso de leche y de preparaciones de leche con cereal.

Los datos indican que la leche consumida en el país tiene una composición bastante típica para estos cinco elementos, si bien es interesante notar que el contenido de calcio en la preparación de leche con cereal parece ser marcadamente inferior.

Referencias

- [1] V. A. Maihara, y M.B.A. Vasconcellos, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 122(1) [1988],161-173.
- [2] R. R. Greenberg, *Analytical Chemistry* 58(12), [1986] 2511-2516.
- [3] R.J. Moody, R.R. Greenberg, K.W. Pratt y T.C. Rains, *Analytical Chemistry*, 60(21) [1988], 1203A - 1218A.

Determinación de elementos micronutrientes y tóxicos en alimentos de la población infantil de Lima metropolitana. Parte I: determinación mediante análisis por activación neutrónica instrumental de Ca, Cl, K, Mg y Na en muestras de leche y preparaciones de leche con cereal, consumidos por la población infantil en edad de destete por E. Montoya, P. Bedregal, Alfredo Díaz, N. Zavaleta y R. Berlanga se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.