

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS EM ALIMENTOS DIETÉTICOS PELA TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Murilo V. Siquelli, Vera A. Maihara

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica
Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo, SP
murilo_siquelli@hotmail.com
vmaihara@ipen.br

RESUMO

Consumidores que buscam novos e saudáveis hábitos alimentares têm nos produtos diet e light grandes aliados, seja para controlar doenças ou para manter a boa forma. Nos últimos anos, o consumo desses alimentos vem crescendo muito no Brasil. Apesar de maior popularidade, ainda representam verdadeira incógnita. Na literatura, não há praticamente trabalhos trazendo informações a respeito de sua composição química, principalmente relacionados a concentração dos elementos essenciais e tóxicos. Este trabalho tem o objetivo de determinar a concentração de alguns elementos essenciais em amostras de alimentos dietéticos, diet e light, como adoçantes e gelatinas. São apresentados resultados preliminares deste estudo, onde as concentrações dos elementos constituintes Br, Ca, Cr, Fe, Na e Zn foram determinadas por Análise por Ativação com Nêutrons. A validação da metodologia foi realizada pela análise dos materiais de referência certificados Tea Leaves (INCT-TL-1) e Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2).

1. INTRODUÇÃO

Os alimentos dietéticos, diet e light, vêm ganhando cada vez mais espaço na dieta da população brasileira não somente dos portadores de necessidades especiais, como diabéticos, obesos e outros, mas também das pessoas interessadas em manter a boa forma e ter uma vida saudável.

O mercado dos produtos dietéticos vem se mostrando muito lucrativo, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Alimentos Dietéticos. Os dados mostram que em 2003 as vendas desses produtos cresceram em torno de 30%, levando a um faturamento de aproximadamente US\$ 3 bilhões [1].

De acordo com as portarias nº 27 e nº 29, da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, há uma distinção bem definida entre os alimentos diet e light. Alimentos light devem apresentar redução mínima de 25% em algum nutriente ou componente calórico (açúcar, gordura ou sal) em relação ao alimento convencional. Já o conceito diet é aplicado aos alimentos especialmente formulados para atender às necessidades de pessoas com distúrbios metabólicos ou fisiológicos como diabéticos, celíacos (intolerância permanente ao glúten) ou hipertensos, isso sem a necessidade específica de redução calórica [2].

Apesar de a cada dia estarem mais presentes na dieta brasileira, o consumo de produtos dietéticos (diet e light) ainda provoca grande controvérsia devido às supostas propriedades carcinogênicas, atribuídas a alguns dos componentes desses produtos (aspartame, ciclamato de sódio, sacarina)[3-4].

A análise da composição nutricional neste tipo de alimento, está se tornando imprescindível, uma vez que estes alimentos estão, cada vez mais, substituindo os alimentos tradicionais. Na literatura não há praticamente trabalhos trazendo informações a respeito de sua composição química, principalmente relacionados a concentração dos elementos essenciais e tóxicos.

A análise por ativação com nêutrons (AAN) vem sendo amplamente utilizada na determinação dos elementos essenciais em amostras de alimentos, por ser uma análise multielementar de boa sensibilidade e exatidão, que permite a determinação simultânea de elementos de interesse nutricional, na faixa de $\mu\text{g g}^{-1}$ a ng g^{-1} [5].

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a determinação de elementos essenciais em vários tipos de alimentos diet e light. Aplicou-se a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental e determinou-se a concentração de Br, Ca, Cr, Fe, Na e Zn em amostras de adoçantes e gelatinas diet e light, de diferentes marcas comerciais.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Coleta e preparação das amostras para análise:

Os alimentos diet e light analisados foram: adoçantes em pó (aspartame, ciclamato de sódio, sacarina e natural) e gelatinas em pó (diet e light) de diferentes marcas, adquiridas no comércio da cidade de São Paulo.

Foram pesadas cerca de 200 mg de amostra do produto dietético em invólucro plástico, devidamente limpo e desmineralizado com água deionizada e ácido nítrico PA.

2.2. Preparação dos padrões sintéticos

Padrões sintéticos dos elementos Br, Ca, Cr, Fe, Na e Zn foram preparados a partir de soluções padrão dos elementos da Spex, que foram diluídas a concentrações apropriadas. Foram pipetadas cerca de 50 a 100 μL dessas soluções padrão sobre tiras de papel de filtro Whatman 40 e posteriormente secadas sob temperatura ambiente ou sob lâmpada de infravermelho, conforme necessário. Após secas, as tiras de papel foram colocadas em invólucro de plástico previamente limpo e desmineralizado.

2.3 Irradiações das amostras e padrões

As amostras foram irradiadas juntamente com os padrões e os materiais de referência por 8 horas em fluxo da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, no reator de pesquisa nuclear IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.

2.4 - Equipamento de contagem:

As medidas das atividades gama induzidas dos radioisótopos foram realizadas utilizando-se um detector de Ge hiperpuro modelo POP TOP da E&G ORTEC, com resolução de 1,90 keV no pico de 1332 keV do ^{60}Co acoplado a uma eletrônica associada. Os espectros de raios gama foram processados por meio do programa VISPECT 2, que localiza os picos, determina suas energias e calcula suas áreas.

3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após as irradiações de 8 horas, as amostras, os padrões e os materiais de referência Tea Leaves e Mixed Polish Herb foram contados no detector de Ge hiperpuro em dois diferentes períodos de decaimento: após 5 e 15 dias de decaimento. A Tabela 1 mostra os dados dos radioisótopos analisados e as condições de contagem para as amostras. Os padrões pipetados foram contados por 20 minutos e os materiais de referência por 4 horas.

Tabela 1 : Condições experimentais para a determinação dos elementos nas amostras dos alimentos dietéticos

Elemento	Radioisótopo	Energia (keV)	$T_{1/2}$	Tempo de decaimento	Tempo de contagem
Br	^{82}Br	776	35,3 h	5 dias	2 horas
Ca	^{47}Ca	159	3,35 d	20 dias	de10 a 15 horas
Cr	^{51}Cr	320	27,7 d	20 dias	de10 a 15 horas
Fe	^{59}Fe	1099	44,5 d	20 dias	de10 a 15 horas
Na	^{24}Na	1368	14,96 h	5 dias	2 horas
Zn	^{65}Zn	1115	243,9 d	20 dias	de10 a 15 horas

Para a validação da metodologia empregada foram analisados os materiais de referência Tea Leaves (INCT-TL-1) e Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2), do Instituto de Química Nuclear da Polônia [6-7]. Na Tabela 2, encontram-se os valores médios de concentração dos elementos determinados nestes materiais de referência.

Na figura 1 os valores experimentais obtidos nos materiais de referência são comparados com os valores certificados através da representação gráfica de z-score. Quando os valores de $|z| < 2$, os valores obtidos são considerados satisfatórios dentro de um nível de significância de 0,05% do valor recomendado [8]. Neste caso, os valores para Br, Ca, Cr, Na e Zn foram bastante concordantes com os valores certificados. Para o Fe, o valor de z não foi calculado nos materiais de referência, por se tratar apenas de valor de informação.

Tabela 2: Resultados dos elementos determinados nos materiais de referência por AANI

Elemento	Tea Leaves (INCT-TL-1)		Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2)	
	Média ± DP	Valor Certificado	Média ± DP	Valor Certificado
Br	12,7 ± 0,6	12,3 ± 1,0	7,6 ± 0,3	7,71 ± 0,61
Ca	5958 ± 516	5820 ± 520	10388 ± 1193	10800 ± 700
Cr	2106 ± 141	1910 ± 220	1635 ± 241	1690 ± 1300
Fe	530,7 ± 50,9	432 ^a	492 ± 32	460 ^a
Na	22,1 ± 0,6	24,7 ± 3,2	357 ± 19	350 ^a
Zn	34,3 ± 1,8	34,7 ± 2,7	28,7 ± 4,0	33,5 ± 2,1

a: valor de informação

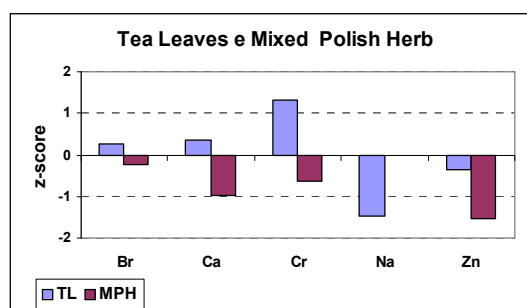


Figura 1: Gráfico de z-score

Foram analisadas 5 marcas comerciais de adoçantes, sendo 2 marcas de aspartame (códigos AZC e AFI); um adoçante natural (Stevia - AST) e 2 marcas de ciclamato de sódio/sacarina sódica (ADM e AAS). A Tabela 3 mostra os resultados obtidos nas análises das amostras de adoçantes por AANI.

Tabela 3 : Concentração de Br, Ca, Cr, Fe, Na e Zn nos adoçantes analisados por AANI ($\mu\text{g g}^{-1}$ em peso seco)

Tipo	Amostra	Br	Ca	Cr	Fe	Na	Zn
aspartame	AZC	< LD	64 ± 4	0,046 ± 0,005	< LD	< LD	1,0 ± 0,3
	AFI	< LD	88 ± 15	< LD	< LD	< LD	1,3 ± 0,1
natural	AST	0,80 ± 0,03	92 ± 6	0,038 ± 0,07	< LD	3119 ± 85	0,7 ± 0,2
ciclamato Na/sacarina	ADM	0,40 ± 0,02	87 ± 6	0,023 ± 0,005	< LD	11853 ± 781	0,82 ± 0,13
	AAS	0,47 ± 0,02	100 ± 4	0,047 ± 0,006	< LD	4562 ± 162	1,1 ± 0,1

média e desvio padrão de 2 determinações individuais

Foram também analisadas amostras de gelatinas diet (GDRa; GDRb GDO e GDF), light (GLF, GLOa; GLOb) e normal (GNR). A Tabela 4 mostra os resultados obtidos nas análises dessas amostras. As amostras GDRa e GDRb são gelatinas diet da mesma marca, porém de sabores diferentes. Assim como GLOa e GLOb são gelatinas light da mesma marca com sabores diferentes.

Tabela 4 : Concentração de Br, Ca, Fe, Na e Zn nas amostras de gelatina diet e light ($\mu\text{g g}^{-1}$ em peso seco)

Tipo	Amostra	Br	Ca	Cr	Fe	Na	Zn
Diet	GDRa	$4,0 \pm 0,4$	1831 ± 198	$0,284 \pm 0,023$	15 ± 1	24159 ± 1564	$1,7 \pm 0,3$
	GDRb	$3,8 \pm 0,2$	1008 ± 104	$0,270 \pm 0,090$	17 ± 1	31170 ± 3848	$1,5 \pm 0,2$
	GDO	$0,46 \pm 0,04$	< LD	$0,429 \pm 0,047$	42 ± 3	5263 ± 258	608 ± 55
	GDF	$4,0 \pm 0,3$	13587 ± 970	$0,505 \pm 0,051$	50 ± 4	27561 ± 653	12 ± 1
Light	GLF	< LD	< LD	$0,097 \pm 0,016$	9 ± 2	3108 ± 165	$1,2 \pm 0,2$
	GLOa	< LD	409 ± 78	$0,124 \pm 0,021$	10 ± 2	2514 ± 133	$1,5 \pm 0,2$
	GLOb	< LD	388 ± 30	$0,183 \pm 0,031$	< LD	2966 ± 596	$1,2 \pm 0,4$
Normal	GNR	$0,75 \pm 0,09$	213 ± 16	$0,041 \pm 0,005$	< LD	4070 ± 371	$0,40 \pm 0,01$

média e desvio padrão de 2 determinações individuais

Os valores de limites de detecção (LD) para cada elemento determinado nos adoçantes e nas gelatinas estão na Tabela 5 e foram calculados segundo o critério da IUPAC[9], nas mesmas condições das análises.

Tabela 5: Valores de limites de detecção (em $\mu\text{g g}^{-1}$)

Elemento	Adoçantes	Gelatinas
Br	0,04	0,11
Ca	30	50
Cr	0,020	0,084
Fe	0,95	1,7
Na	3,9	16,8
Zn	0,08	0,20

Pelos resultados obtidos, pode-se observar que os adoçantes de aspartame não contém Na, conforme já esperado. Nos outros adoçantes, inclusive o natural, o sódio foi encontrado em níveis elevados por ser um dos componentes principais nesses produtos (ciclato de sódio e sacarina sódica). Em relação aos outros elementos analisados as concentrações não variaram entre os diversos tipos de adoçantes, estando próximos ou abaixo dos valores de limite de detecção.

Já nos casos da gelatinas, as amostras light apresentaram teores de todos os elementos bem menores que as amostras diet. As gelatinas diet apresentaram elevados teores de sódio, pois estas utilizam como adoçante o ciclamato e sacarina sódica, com exceção da amostra GDO, que utiliza aspartame. Esta amostra apresentou um elevado teor de zinco ($608 \mu\text{g g}^{-1}$), que está próximo do valor indicado na embalagem do produto ($750 \mu\text{g g}^{-1}$). Foram encontrados valores elevados de Ca na amostra GDF em relação às outras amostras de gelatina diet, estando em acordo com a indicação de sua embalagem, que o produto é enriquecido neste elemento.

4-CONCLUSÃO

O método de análise por ativação mostrou-se eficiente e sensível para a determinação dos elementos Br, Ca, Cr, Fe, Na e Zn nos adoçantes e nas gelatinas diet e light. Os resultados apresentados são preliminares. Na continuidade do trabalho, pretende-se analisar maior número de elementos essenciais e alguns tóxicos nos adoçantes, gelatinas e em outros tipos de produtos dietéticos, para melhor entendimento desses novos alimentos, que estão cada vez mais presentes nas dietas da população brasileira.

REFERÊNCIAS

- 1- Associação Brasileira da Indústria e Alimentos Dietéticos e para fins especiais. "Mercado Diet&Light". www.abiad.org.br/pdf/mercado_diet_light_novo.(2004).
- 2- Brasil, Ministério da Saúde. Portarias 27 e 29 de 13 de janeiro de 1998. Secretaria de Vigilância Sanitária. (1998).
- 3- M R Weihrauch, V. Diehl. "Artificial sweeteners--do they bear a carcinogenic risk?". *Ann Oncol* , **vol.15**, pp. 1460-1465 (2004).
- 4- G.Thomas, R. Garnier, E. Fournier. "Mutagenicity of urine after ingestion of saccharin in man". *Ann Med Interne.*, **vol.137**, pp. 576 (1986).
- 5- V.A.Maihara, D.T.Fávaro, V.N. Silva, I.B. Gonzaga, V.L. Silva, I.L.Cunha, M.B.A.Vasconcellos, S.M.F.Cozzollino. "Analysis of mineral constituents in duplicate portion diets of two university student groups by instrumental neutron activation analysis." *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **vol.249 (1)**, pp: 21-24 (2001).
- 6- Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Report IchTJ Seria A nr 3/2002 "Preparation and Certificação of the Polish Reference Material: Tea Leaves (INCT-TL-1), for Inorganic Trace Analysis", Varsóvia, (2002).
- 7- Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Report IchTJ Seria A nr 4/2002 "Preparation and Certificação of the Polish Reference Material: Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2 for Inorganic Trace Analysis", Varsóvia, (2002).
- 8- R. Albert, W. Horwitz "A heuristic derivation of the Horwitz curve". *Anal. Chem.*, **69** pp. 789- 790, (1997).
- 9- L.A.Currie. "Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities - International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC Recommendations 1995). *Pure Appl.Chem.*, v.67, n.10, pp. 1669-1723, (1995).