

Determinación de la concentración de calcio, magnesio y potasio en leche líquida de tres marcas comerciales, empleando la técnica de espectroscopia atómica

Determination of the concentration of calcium, magnesium and potassium in liquid milk of three trademarks, using the atomic spectroscopy technique

Hernán López

quimico2014@hotmail.com

Ismael Oropeza

iroz1616@yahoo.com

Catalina Betancourt

catabetancourt@hotmail.com

Universidad Pedagógica Experimental Libertador. Instituto Pedagógico de Caracas

Artículo recibido en junio 2016 y publicado en enero 2017

RESUMEN

*Se determinaron las concentraciones de calcio, magnesio y potasio en leche líquida de tres marcas comerciales, empleando la técnica de espectroscopia atómica. Se evidencia linealidad de los datos en las tres curvas de calibración, con un valor de $R^2 = 0,9998$ para Ca; $0,9989$ para Mg y $0,9996$ para K. Las concentraciones obtenidas fueron las siguientes: **marca A:** Ca: 126,63; Mg: 14,75 mg; K: 114,78 mg, **marca B:** Ca: 104,77mg; Mg: 11,95 mg; K: 122,37 mg y **marca C:** Ca: 66,80 mg; Mg: 8,46 mg; K: 99,70 mg por cada 100 mL de muestra de leche de cada marca. Al compararlos con los parámetros establecidos por el INN en Venezuela, se encuentran por debajo de lo establecido. Los porcentajes de recuperación de cada metal en la marca A, fueron: Ca: 104,92%, Mg: 97,47% y K: 108,03%. Los cuales están dentro del rango establecido 85%-115%, lo cual reflejan una exactitud aceptable.*

Palabras clave: Leche líquida; calcio; potasio; magnesio; espectroscopia atómica

ABSTRACT

Were determined the calcium, magnesium and potassium concentrations in liquid milk of three commercial brands, using the technique of atomic spectroscopy. Linearity of the data is shown in the three calibration curves for each metal, with a value of $R^2 = 0.9999$ for Ca; 0.9989 for Mg and 0.9996 for K. The concentrations obtained were as follows: **brand A**: Ca: 126.63 mg; Mg: 14.75 mg; K: 114.78 mg, **brand B**: Ca: 104.77 mg; Mg: 11.95 mg; K: 122.37 mg and **brand C**: Ca: 66.80 mg; Mg: 8.46 mg; K: 99.70 mg per 100 mL of milk sample per each brand. When compared with the parameters established by the National Institute of Nutrition, it is appreciated that they are below the established. The recovery percentages of each metal in mark A were: Ca: 104.92%, Mg: 97.47% and K: 108.03%. These percentages of the doped sample are within the established range 85% -115%, which reflect acceptable accuracy.

Key Words: Liquid milk; calcium; potassium; magnesium; atomic spectroscopy

INTRODUCCIÓN

El desarrollo científico y tecnológico ha traído como consecuencia un gran número de estudios dedicados al análisis de la calidad de los alimentos que consumimos, entre ellos, se destacan los estudios de las propiedades nutritivas de los alimentos, y específicamente la leche en cuanto al análisis de sus principales componentes nutritivos como calcio (Ca), magnesio (Mg) y potasio (K), por sus diferentes funciones en el cuerpo humano (Wattiaux, 2011).

Los minerales calcio, magnesio y potasio son esenciales para el cuerpo humano y se encuentran presentes en la leche. El calcio es el principal constituyente de los huesos y dientes, los mantiene fuertes y previene la osteoporosis. El magnesio, es importante en distintas dietas, pues ayuda a prevenir las enfermedades del corazón. El potasio participa en el correcto funcionamiento de algunas células del cuerpo así como a ayuda a mantener el nivel del agua en el cuerpo, así como a regular los problemas asociados al exceso de sodio en el organismo (Valbuena y otros, 2004).

En los últimos diez años, en algunas regiones de Venezuela se han creado nuevas marcas comerciales de leche líquida y en polvo, con el fin

de minimizar su escasez. En este sentido, los estudios en relación a la leche como rubro económico reflejan la gran importancia, que involucra la vigilancia y el control de las actividades agropecuaria y pecuaria, que se ha propagado a nivel nacional para impulsar el desarrollo de la economía (Wattiaux, 2011).

Aunado a esto, Hernández y otros (2006), reflejan que han sido numerosas las investigaciones y trabajos científicos que reportan estudios sobre los parámetros físico-químicos y microbiológicos de la leche que se consumen en diferentes partes del mundo. Sin embargo, pocos han sido los estudios que se centran en la determinación de las concentraciones totales de metales que aporta este alimento de alta importancia en la nutrición humana. Las nuevas marcas comerciales que se han generado en los últimos años, en Venezuela no se escapan de esta realidad y la literatura científica al respecto es escasa.

En los empaques de las marcas de la leche líquida distribuida para Venezuela durante al menos los últimos cinco (5) años proporcionan las concentraciones totales de metales, a pesar de que esta información es de vital importancia para verificar su calidad.

Considerando los planteamientos anteriores, el propósito de esta investigación fue determinar la concentración de los elementos calcio, magnesio y potasio presentes en la leche líquida pasteurizada, de tres marcas comerciales que se producen, expenden y consumen en el estado Miranda, empleando la técnica de espectroscopia atómica.

Para ello se propusieron los siguientes objetivos: (a) Determinar las concentraciones de calcio y magnesio en leche líquida en tres marcas comerciales, empleando la técnica de espectroscopia de absorción atómica; (b) Determinar la concentración de potasio en tres marcas comerciales de leche líquida entera, empleando la espectroscopia de emisión atómica; y (c) Comparar las concentraciones de calcio, magnesio y potasio obtenidas durante el análisis de la leche líquida con los parámetros establecidos por el Instituto Nacional de Nutrición de Venezuela (Abreu, 2012).

El estudio trata de aportar a la salud del colectivo, al proporcionar información al consumidor sobre los alimentos que consume, en particular al contenido de minerales, que debe mostrar las etiquetas en los envases de las leches comerciales.

MÉTODO

Según Hernández, Fernández y Baptista (2006), se define este estudio descriptivo, pues se consideran los hechos tal y como son observados.

El equipo empleado para la determinación de la concentración de los metales Ca, Mg y K fue un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer, Aanalyst 100, según se señala en las condiciones instrumentales recomendadas por el manual del equipo para la determinación de estos tres metales.

En cuanto a los reactivos, los patrones utilizados para realizar la curva de calibración fueron preparados con soluciones estándares de 500 mg/L para Ca y Mg y 1000 mg/L para K; a partir de sal de carbonato de calcio al 100 %, cinta de magnesio al 100 % y sal de cloruro de potasio 99 % de pureza, respectivamente, todos los productos utilizados son de la marca Sigma-Aldrich. En la disolución estándar de ácido tricloroacético (24% V/V) al 98%; disolución de cloruro de lantano al 5% m/V al 99% y ácido clorhídrico al 1% V/V al 37% de pureza, respectivamente, la totalidad de los productos utilizados fueron marca Sigma-Aldrich.

Para la selección de las muestras, se realizó un recorrido por la localidad de Yare, Municipio Simón Bolívar, en el estado Miranda y se seleccionaron las tres marcas comerciales de leche líquida entera, que más se expenden y de mayor consumo en los locales comerciales adyacentes. Las muestras se codificaron e identificaron con las letras A, B y C, evitando el uso del nombre comercial, lo cual pudiera acarrear problemas de índole legal. Durante el muestreo, se consideró la fecha de vencimiento, con la finalidad de realizar el análisis dentro del lapso indicado de vigencia de las mismas.

Preparación de las muestras

Las muestras a tratar fueron almacenadas en refrigerador a una temperatura de 4 °C para preservarla. Los materiales a utilizar fueron lavados con una solución de ácido nítrico al 10 %V/V para evitar posibles contaminantes.

Las condiciones instrumentales para las mediciones de los metales fueron: las longitudes de ondas para el Ca: 422,7 nm, Mg: 285,2 nm y 766,5 nm para el K. Es importante señalar que la mezcla de gas oxidante empleado para la atomización fue aire-acetileno (4/2), debido a que este alcanza la temperatura característica para obtener la niebla en la atomización de los metales en estudio.

Preparación de curvas de calibración

Se prepararon patrones de los metales involucrados y un blanco, disolución libre de las muestras de las tres marcas de leches analizadas para cada metal.

Para la preparación del patrón de calcio, se midió; en una balanza analítica, 1,249 g de carbonato de calcio. A esta sal se le añadió 50 mL de agua desionizada. Posteriormente, se añadieron 10 mL de ácido clorhídrico al 1% V/V, y se enrasó a 1000 mL con agua desionizada para obtener una concentración 500 ppm. Se midieron alícuotas de 5, 10, 15, 20 y 25 mL de la disolución anterior y enrasó a 50 mL para obtener concentraciones de 1, 2, 3, 4, 5 mg/L respectivamente.

Para el patrón de magnesio, se midió; en una balanza analítica, 0,500 g de cinta de magnesio. La misma es mezclada con un mínimo de volumen de HCl al 37 %V/V y enrasada a 1000 mL con disolución de HCl al 1% V/V, para obtener una concentración de 500 ppm. Se midieron alícuotas de 5, 10, 15, 20 y 25 mL de la disolución anterior y enrasó a 50 mL para obtenerse concentraciones de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 y 0,5 mg/L respectivamente.

Para el patrón de K, se midió; en una balanza analítica, 1,907 g de cloruro de potasio. La misma es disuelta en agua desionizada para luego ser aforada a 1000 mL, para obtener una concentración de 1000 ppm. Se midieron alícuotas de 5, 10, 15 y 20 mL de la disolución anterior y se enrasó a 50 mL, para obtener concentraciones de 0,5, 1, 1,5 y 2 mg/L, respectivamente. Después de preparar todos los patrones, son llevados al equipo de absorción atómica para su posterior medición, por triplicado; de las absorbancias.

Determinación de las concentraciones de los metales

El procedimiento empleado se inició midiendo exactamente 5 mL de una muestra de leche en un matraz erlenmeyer de 100 mL, luego se adiciona 50 mL de ácido tricloroacético al 24% V/V y agua desionizada. Se espera a la precipitación de la caseína por acción del ácido tricloroacético, la cual está asociada a un contenido de calcio, como se muestra en la siguiente reacción:



Posterior a la adición de ácido tricloroacético, se agitó en forma moderada la mezcla obtenida en intervalos de 5 minutos durante 30 minutos, con el fin de que el calcio se solubilizara completamente en forma de cloruro de calcio. La disolución se filtró, el sólido se desechó y la disolución obtenida se recogió en un recipiente adecuado. Se tomó una alícuota de 5 mL de la disolución filtrada a un matraz aforado de 50 mL y posterior a esto se añadió 1 mL de cloruro de lantano a una concentración de 5% m/V.

La interferencia química es cualquier alteración en el número total de átomos libres formados por unidad de volumen debido a la formación de compuestos químicos termoestables (Slavin, 1978). El cloruro de lantano evita las interferencias químicas durante la determinación. Según Slavin (1978), el efecto que produce el fosfato en la determinación de calcio es un ejemplo de este tipo de interferencia. El calcio con el fosfato forman el fosfato de calcio, el cual se transforma en pirofosfato de calcio, que

es relativamente estable en una llama aire/acetileno. Así la cantidad de átomos libres de calcio generados en la llama será menor que la obtenida con una solución de calcio de igual concentración, pero sin presencia de fosfato, provocando una disminución de la señal. Este efecto es corregido con la adición de cloruro de lantano, debido a que la adición del mismo logra suprimir el efecto de fosfato, porque este atrae al lantano por mayor afinidad que al calcio, de forma tal que lo deja libre en solución para ser medido totalmente.

La ecuación química que describe el proceso que corrige el efecto que ocasiona la interferencia por fosfato viene dada por:



Después de preparar todas las muestras, son llevadas al equipo de absorción atómica para su posterior medición, por triplicado; de las absorbancias. Este procedimiento se hizo para cada metal estudiado (Ca, Mg y K).

RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada metal (Ca, Mg y K) en las tres marcas comerciales (A, B y C), con su respectiva discusión.

Curvas de calibración

Posterior a la preparación de las disoluciones patrones se midieron por triplicado las absorbancias de cada patrón, para la elaboración de las curvas de calibración, que se presentan en los gráficos 1, 2 y 3.

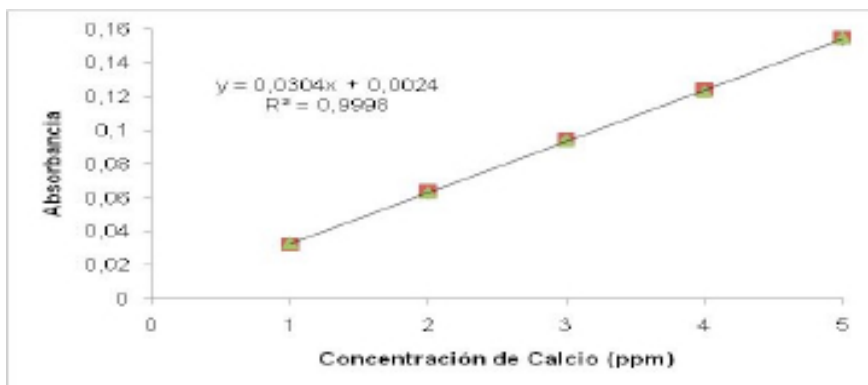


Gráfico 1. Curva de calibración para la determinación de Ca en leche.

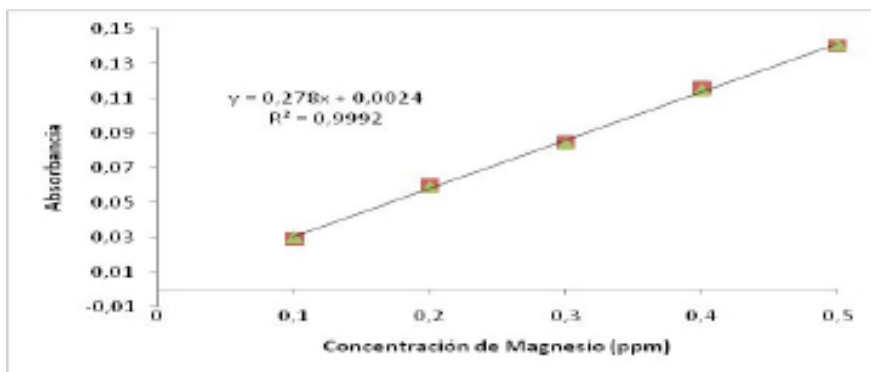


Gráfico 2. Curva de calibración para la determinación de Mg en leche.

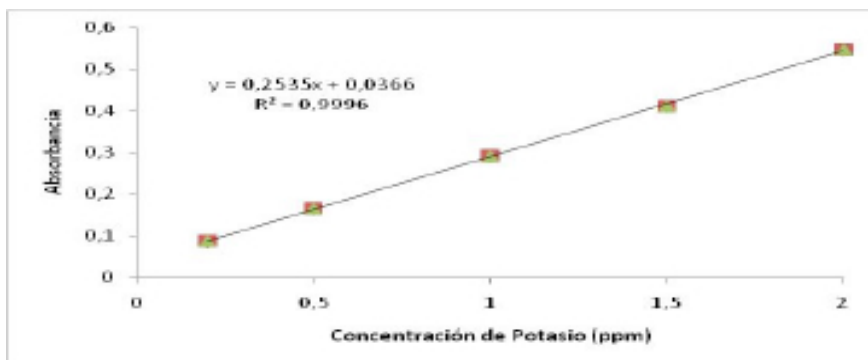


Gráfico 3. Curva de calibración para la determinación de K en leche.

Se obtuvieron tres curvas de calibración, en las cuales se graficaron valores de absorbancia de los patrones en función de la concentración. Con los gráficos obtenidos (1, 2 y 3), evidencian la linealidad de los datos con un valor de $R^2 = 0,9998$ para calcio, $0,9989$ para magnesio y $0,9996$ para potasio en un rango de concentración de X a Y, esto así logrando determinar que hay una alta congruencia sobre los valores obtenidos. Según Miller (2002), un valor superior a $0,99$ de coeficiente de correlación indica una buena correlación sobre los datos numéricos obtenidos.

Concentraciones obtenidas de Ca, Mg y K en las muestras de leche

En los cuadros 1, 2 y 3 se muestran los resultados obtenidos para la concentración de cada metal en las muestras de leche pasteurizada. Estos son: marca A Ca: 126,6302; Mg: 14,7481 y K: 114,7754 mg por cada 100 mL de muestra de leche, marca B Ca: 104,7723; Mg: 11,9473 y K: 122,3667 mg por cada 100 mL de muestra de leche y marca C Ca: 66,7978. Mg: 8,4648; K: 99,6978 mg por cada 100 mL de muestra de leche. En relación a las concentraciones de los metales estudiados pueden considerarse presencia de niveles bajos de Ca y K en las tres marcas comerciales, ya que se encuentran por debajo de los valores recomendados de cada metal de acuerdo a la tabla de composición de los alimentos del Instituto Nacional de Nutrición (Abreu, 2012), y los presentados en el etiquetado de la información nutricional de las tres marcas de leche líquida estudiada. La presencia de Mg en la marca A, se encuentra por encima de lo recomendado por la norma, en la marca B se encuentra ligeramente por debajo y en la marca C está muy por debajo de lo recomendado por la norma ya señalada.

Es importante destacar que la marca C, tal y como se han denominado las marcas comerciales en este estudio (A, B y C), presentó niveles bajos de los tres metales en estudio, la marca A mostró tener niveles mayores de los tres metales estudiados sobre las marcas B y C, pero sin embargo, se encuentran por debajo de los niveles recomendados por el Instituto Nacional de Nutrición (Abreu, 2012). Mediante los gráficos N° 4, 5 y 6, puede evidenciarse los niveles de Ca, Mg y K obtenidos experimentalmente y los recomendados del Instituto Nacional de Nutrición.

Cuadro 1. Concentración de calcio (Ca) de las muestras de leche líquida de tres marcas comerciales en mg por cada 100 mL de disolución con su desviación estándar.

MARCA	Conc (mg/100 mL de leche)		DesvEst
A	126,6302	±	1,2620
B	104,7723	±	1,2620
C	66,7978	±	0,7572

Cuadro 2. Concentración de magnesio (Mg) de las muestras de leche líquida de tres marcas comerciales en mg por cada 100 mL de disolución con su desviación estándar.

MARCA	Conc (mg/100 mL de leche)		DesvEst
A	14,7481	±	0,1386
B	11,9473	±	0,1386
C	8,4648	±	0,0832

Cuadro 3. Concentración de Potasio (K) de las muestras de leche líquida de tres marcas comerciales en mg por cada 100 con su desviación estándar.

MARCA	Conc (mg/100 mL de leche)		DesvEst
A	114,7754	±	2,2044
B	122,3667	±	1,7519
C	99,6978	±	1,0511

Es importante señalar que las concentraciones de Ca, Mg y K realizadas por otros investigadores desarrollados en otras naciones muestran variación en los resultados de cada metal. Al respecto, Agenjo (1956) señala que la composición de la leche ofrece, desde luego, algunas variaciones según los diferentes países, razas de animales, productores, especies de los mismos, circunstancias climatológicas, alimenticias, entre otras.

En una investigación desarrollada por Hernández y otros (2006), se demuestra la variabilidad de las concentraciones de Ca presentes en leches pasteurizadas dentro de un mismo Estado y donde deberían regir

las mismas normativas nutricionales, situación similar se observó para los valores experimentales de Ca hallados en esta investigación.

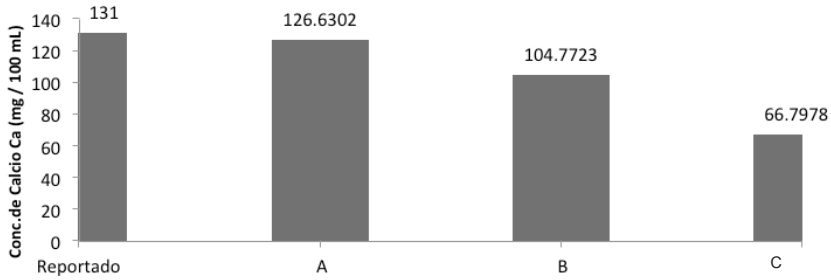


Gráfico 4. Niveles de concentración de calcio (Ca), reportado por el INN (Abreu, 2012), y los obtenidos experimentales de las marcas A, B y C.

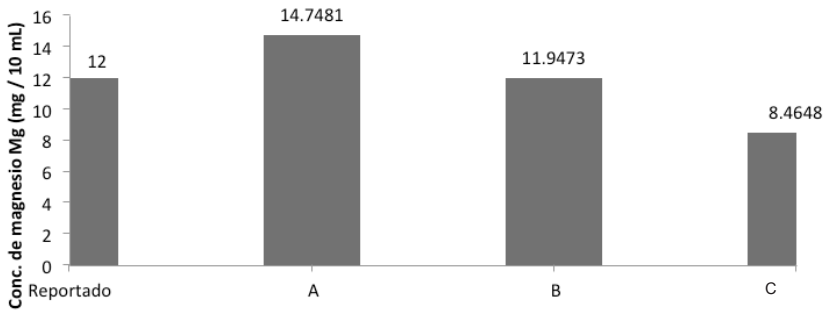


Gráfico 5. Niveles de concentración de magnesio (Mg), reportado por el INN (Abreu, 2012), y los obtenidos experimentales de las marcas A, B y C.

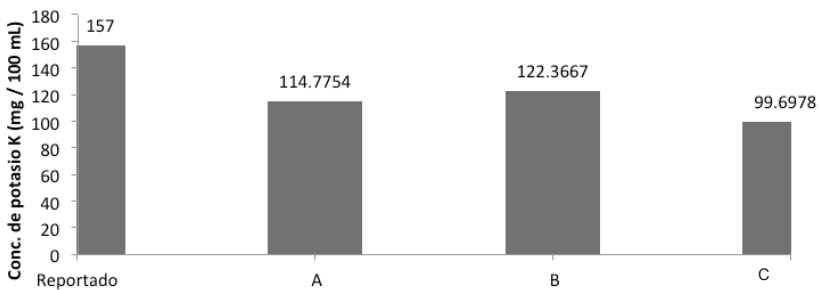


Gráfico 6. Niveles de concentración de potasio (K), reportado por el INN (Abreu, 2012), y los obtenidos experimentales de las marcas A, B y C.

Validación de los métodos analíticos

Se validaron los parámetros de mérito analíticos de los métodos previamente reportados para obtener herramientas confiables de análisis debido a la importancia nutricional de los metales estudiados presentes en la leche pasteurizada. Los cuadros 4 y 5, muestran los parámetros analíticos para la determinación espectrométrica de los 3 metales bajo consideración en muestras de leches pasteurizadas. La exactitud de los métodos espectrométricos empleados para las determinaciones analíticas de Ca, Mg y K se verificó determinando el porcentaje de recuperación de los analitos adicionados a muestras diluidas de leche pasteurizada, debido a que no se contaba con material certificado. Obteniéndose porcentajes promedios de recuperación de valores para el Ca: 104,92%, Mg: 97,47% y K: 108,03%, que están dentro del valor aceptable entre 85% y 115%. Se evaluó la precisión de los datos obtenidos (cuadro 4), a través de la desviación estándar relativa promedio, considerándose el método empleado adecuado para este tipo de estudio, por ser menor del 5% e indica la reproducibilidad en las determinaciones analíticas en muestras de leche diluidas.

Cuadro 4. Valor obtenido del porcentaje de recuperación de Ca, Mg y K en la Marca comercial A

Metal	Marca	Abs Muestra	Abs muestra dopada	Conc. promedio (ppm)	DesvEst	% de recuperación
Ca	A	0,0608	0,0668	10,4918	± 1,1574	104,92
		0,0598	0,0668			
		0,0598	0,0678			
Mg	A	0,0608	0,0828	48,7336	± 0,8547	97,47
		0,0698	0,0838			
		0,0598	0,0838			
K	A	0,1648	0,2018	10,8031	± 1,8946	108,03
		0,1698	0,2078			
		0,1668	0,2038			

En referencia a las figuras de mérito analítico puede hacerse referencia al límite de detección (LOD), que es la mínima concentración de metales, presente en las muestras de leche, que puede ser detectada por el equipo y el límite de cuantificación (LOQ), que es la máxima concentración de los metales estudiados, presente en las muestras de leche que se puede cuantificar, valores que se encuentran reportados en el cuadro 5; estos valores indican que el método empleado para el análisis puede ser usado para determinar los metales estudiados en las tres marcas comerciales de leche líquida (Miller, 2002).

Cuadro 5. Figuras de mérito analítico (Limite de detección y cuantificación).

Elemento	m	Sm	Media del Sbl	Desv Sbl	Cm (ppm)	LOQ (ppm)
Ca	0,0305				0,0360	0,1639
Mg	0,2777	0,0023	0,0012	0,0003814	0,0039	0,0180
K	0,2537				0,0043	0,0197

CONCLUSIONES

El estudio permitió determinar las concentraciones de calcio, magnesio y potasio en tres marcas comerciales de leche líquida completa que son expandidas y consumidas en el Estado Miranda.

Los valores de concentración para Ca y K en las marcas comerciales estudiadas muestran niveles bajos de acuerdo a los valores señalados por el Instituto Nacional de Nutrición de Venezuela.

El método analítico empleado se considera de exactitud aceptable, debido a que los porcentajes de recuperación de cada metal adicionado en el enriquecimiento de la muestra A con una concentración conocida de los tres metales en estudio se recuperó en gran porcentaje.

Los resultados de concentraciones obtenidos son confiables, ya que los valores de desviaciones estándar para cada metal muestran congruencia, baja dispersión entre ellos, excelente reproducibilidad debido a que se encuentran por debajo del 5%.

REFERENCIAS

- Abreu, E. (2012). *Tabla de composición de los alimentos*. Caracas: Editorial Fondo de Maíz INN, Colección de Seguridad y Soberanía alimentaria
- Agenjo, C. (1956). *Enciclopedia de la Leche*. Madrid: Espasa-Calpe, SA
- Hernández, M.; Semprum, B.; Archile, A.; Vásquez, A.; Fernández, D. y Granadillo, V. (2006). Concentraciones totales de calcio, hierro, magnesio, potasio y sodio en leches pasteurizadas expandidas en la ciudad de Maracaibo (Venezuela) determinadas espectrométricamente. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Ciencia*, 14(3), 368-377
- Hernández, R.; Fernández, C. y Baptista, M. (2006). *Metodología de la Investigación*. (4ta. ed.). México: McGraw Hill
- Miller, J. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. (4ta ed.). Madrid: Ed. Pearson
- Slavin, M. (1978). *Atomic Absorption Spectroscopy*. (2da. Ed.). New York: Wiley & Sons
- Valbuena, E.; Castro, G.; Lima, K.; Acosta, W.; Briñez, W. y Tovar, A. (2004). *Calidad Microbiológica de las principales marcas de leches pasteurizada distribuida en la Ciudad de Maracaibo, Venezuela*. Facultad de Ciencias Veterinarias. Laboratorio de Ciencia y Tecnología de la Leche. Facultad de Medicina. Universidad del Zulia. Zulia, Maracaibo
- Wattiaux, M, (2011). *Composición de la Leche y Valor Nutricional*. Instituto Babcock para la Investigación y Desarrollo Internacional de la Industria Lechera. Universidad de Wisconsin, Madison