DEPARTAMENTO DE INDÚSTRIA, INSPEÇÃO E CONSERVAÇÃO DE PRODUTOS ALIMENTÍCIOS DE ORIGEM ANIMAL Diretor: Prof. Dr. Paschoal Mucciolo

TEOR DE VITAMINA A E CAROTENO EM MANTEIGAS CONSUMIDAS EM SÃO PAULO

(VITAMIN A AND CAROTENE CONTENT OF MARKET BUTTER CONSUMED IN S. PAULO)

P. Mucciolo O. Barbuto M. M. Campos
Tecnologista Químico

Nosso objetivo, ao empreendermos êste trabalho, era o de conhecer a riqueza em vitamina A e caroteno das manteigas produzidas no Estado de São Paulo.

Inquéritos dessa natureza têm sido efetuados em muitos países, conforme se verifica pela literatura existente, e sua importância dispensa maiores comentários.

Entre nós, entretanto, a pesquisa bibliográfica aponta apenas um trabalho, realizado em 1946 por CECY MELLO TEIXEIRA, apresentando a média de 61 análises efetuadas em manteigas coletadas no mercado de São Paulo.

Desejando estender essa indagação e, sobretudo, conhecer das variações ligadas à procedência das amostras durante período que pudesse surpreender a influência das estações do ano, esbarramos com dificuldades que reputamos intransponíveis porque não dependia de nós contorná-las como se impunha.

É que o fornecimento de amostras, apesar da insistência com que eram solicitadas, foi absolutamente irregular e defeituoso, originando, para o período do estudo, distribuição que não ofereceu os elementos necessários e de confiança imprescindíveis à análise estatística dos resultados. Nessas condições, apesar de trabalhar com apreciável volume de material em que figuram amostras provenientes de quase todos os centros de produção de manteiga do Estado de São Paulo e de alguns de Minas Gerais que abastecem a Capital paulista, não nos é lícito generalizar os resultados do presente inquérito.

Oferecemos, por isso, resultados referentes a um contingente de manteiga que vem ao mercado consumidor, não podendo inferir sôbre a produção geral do Estado.

MATERIAL E MÉTODO

Foram analisadas 189 amostras de manteiga, cuja distribuição mensal é assinalada no quadro nº 1, no período compreendido entre junho de 1954 a maio do ano seguinte e cuja procedência conhecida foi catalogada, arbitràriamente, no seguinte esquema:

Zona nº 1 — Paulo de Faria, Nova Granada, Olímpia, Ibirá, São José do Rio Preto, Poloni, Bebedouro, Pitangueiras, Guaíra, Pirangí, Orlândia, Ibitinga e Araraquara.

Zona nº 2 — Avaí, Duartina, Araras, Laranjal e Jundiai.

Zona nº 3 — Mococa, São José do Rio Pardo, Itobí, Guaxupé e São Gonçalo do Sapucaí.

Zona nº 4 — Vale do Paraíba (São José dos Campos, Taubaté, Pindamonhangaba, Cachoeira Paulista, Barreiro), Paraisópolis.

Zona nº 5 — Cerqueira César, Angatuba, Tatuí.

Zona nº 6 — Assis.

O fato de não ter sido possível receber amostras da totalidade das fontes produtoras do Estado, a par da irregularidade com que nos foram remetidas, de modo geral, e mesmo a insuficiência numérica no caso de algumas procedências, impediram a obtenção de elementos seguros para uma inferência estatística.

A extração da vitamina A e do caroteno foi realizada de acôrdo com a técnica preconizada por McDowell: 8 g de gordura de manteiga são saponificadas em banho-maria por 15 minutos com 5 a 6 ml de KOH a 70% e 10 ml de álcool etílico purificado. Terminada a saponificação, adicionam-se 50 ml de água distilada, esfria-se e, com diversas porções de éter etílico isento de peróxidos, fazem-se diversas extrações. Os extratos etéricos, reunidos, são lavados quatro vêzes, utilizando-se 50 ml de água distilada para cada lavagem e, em seguida, sêcos com sulfato de sódio anidro. Distila-se o éter em banho-maria a 60°C, sob fluxo de gás carbônico, e o resíduo é dissolvido em clorofórmio distilado, isento de fosgeno, completando-se, finalmente, o volume de 25 ml.

A dosagem da vitamina A foi efetuada tomando 1 ml do resíduo em clorofórmio ao qual se adicionam 9 ml do reagente de Carr-Price gelado (solução a 20% de tricloreto de antimônio em clorofórmio). A determinação colorimétrica foi realizada a 620 milimicra com auxílio de um espectrofotômetro Coleman Jr., modêlo 6-A, calculando-se o teor vitamínico por meio de um gráfico "densidade ótica — U.I." de vitamina A traçado com acetato de vitamina A U.S.P. padrão.

Para a dosagem de caroteno as alicotas de 1 ml foram adicionadas de 9 ml de clorofórmio e a leitura no espectrofotômetro realizada a 440 milimicra. O teor de caroteno foi calculado através de um gráfico "densidade ótica — microgramas" de caroteno p.a. de procedência francesa.

Devendo-se, do desenvolvimento total de côr na dosagem do caroteno, descontar a parte corada de que são responsáveis as xantofilas, foram determinados êsses últimos pigmentos em 20% das amostras de manteiga, uma vez que deficiências materiais impediram estender tal verificação ao total de amostras recebidas. Aliás, é de se assinalar que o mesmo critério tem sido adotado por outros autores.

Para a determinação das xantofilas foi utilizado o método de Berl-Peterson com ligeiras modificações a que fomos obrigados por contingências de ordem material. Assim, usamos hexano comercial em lugar de Skellysolve B, álcool etilico substituindo álcool metílico e álcool metílico a 92% em vez de diacetona.

Foram realizadas 40 análises com prévia extração de xantofilas, verificando-se que, em média, 86% da coloração amarela desenvolvida era devida ao caroteno. Tomando essa cifra média como referência, praticamos a correção de todos os valores encontrados para caroteno nas demais análises, eliminando-se, portanto, a parte da côr desenvolvida às custas das xantofilas e que orçou em 14%.

RESULTADOS

Os resultados estão condensados no quadro nº 1, em que os teores de caroteno em microgramas, de vitamina A em U.I. e vitamina A total também em U.I., se referem à quantidade encontrada em uma grama de gordura de manteiga.

Assinalamos êsse particular porque, não havendo padronização, alguns autores dão seus resultados em pêso de manteiga e outros omitem se o valor encontrado se refere à gordura da manteiga ou ao produto total, dificultando, assim, qualquer estudo comparativo que devesse ser efetuado.

Sob o título vitamina A total, que aparece no quadro nº 1, incluimos, depois da necessária transformação da quantidade de caroteno em unidades internacionais, a soma dos valores encontrados para a provitamina e para a vitamina, de vez que o aproveitamento do caroteno no organismo é integral, podendo-se chamar ao conjunto de potencial vitamínico.

Tendo sido tão irregular a chegada de amostras ao laboratório, fato já mencionado no início dêste trabalho e diretamente ligado à incompreensão de alguns industriais, torna-se inútil relatar os resultados de cada amostra, mesmo porque enquanto de algumas procedências recebemos dez amostras em um ano, de outras apenas uma veio para análise. Preferimos, pois, apresentar médias mensais e anual que, se não podem, estatisticamente, nos conduzir a afirmativas categóricas sôbre o valor em vitamina A das manteigas produzidas no Estado de São Paulo, valem para se formar juízo panorâmico no que se refere a manteigas consumidas na Capital para onde converge a quase totalidade da produção do Estado.

Na verdade, o estabelecimento, em bases estatísticas seguras, do teor em vitamina A da manteiga, deve ser tarefa impraticável devido às características próprias de fabricação do produto que tornam difícil obter amostras, com regularidade, no mesmo dia, de tôdas as procedências e em tôdas as épocas do ano. Devem ter esbarrado com idênticas dificuldades os autores consultados por nós, pois subestimaram o fator amostragem na realização de suas experiências. Portanto, como mostra o quadro nº 1 e nas condições em que se desenvolveu nosso trabalho, a média anual das análises de 189 amostras, no período compreendido de junho de 1954 a maio de 1955 foi de 6,2 microgramas de caroteno, 28,7 U.I. de vitamina A e 39,1 U.I. de vitamina A total por grama de gordura de manteiga.

Quadro nº 1 — Médias mensais de caroteno, vitamina A e vitamina A total.

Meses	Nº de amostras	Caroteno μ g/g de gordura	Vitamina A U.I. por g de gordura	Vit. A total U.I. por g de gordura
Junho (1954)	9	5,5	29,2	38,4
Julho	14	6,3	30,8	41,3 42.4
Agôsto	14 15	5,6 5,2	33,1 30.9	39,7
Outubro	12	6,1	35.6	45.9
Novembro	21	7,1	28.7	40,6
Dezembro	19	7,3	26,8	39,0
Janeiro (1955)	18	7,2	25,7	37,7
Fevereiro	11	6,4	26,2	36,9
Março	14	5,9	24,7	34,4
Abril	21	6,1	25,4	35,5
Maio	21	5,9	27,5	37,4
Total de amostras	189			
Média anual		6,2	28,7	39,1

COMENTÁRIOS

O trabalho de Mello Teixeira, realizado sôbre 61 amostras de manteigas colhidas no mercado varejista de São Paulo, não esclarece se os valores encontrados se referem à vitamina A total, o que parece pouco provável, de vez que não foi feita a determinação do caroteno. Demais, a época de fabricação do produto não foi anotada porque, ao que tudo indica, as amostras foram colhidas ao acaso e sem preocupacão de procedência. Desta forma, não se podem confrontar nossos resultados com aquéles apresentados pela autora citada.

A média anual de vitamina A total por nós obtida não se distancia muito dos valores encontrados em outros países. Entretanto, para fazer qualquer cotejo nesse sentido, convém lembrar que, de todos os fatores responsáveis pelas flutuações no teor de vitamina A da manteiga, cabe às estações do ano influência primordial, como assinalam diversos autores, porque da época do ano depende diretamente a qualidade e quantidade da alimentação dispensada ao gado.

A título ilustrativo organizamos o quadro nº 2, valendo-nos de elementos coligidos na literatura especializada que pudemos compulsar e onde transparece a influência das estações do ano sôbre a riqueza em vitamina A da manteiga.

Quadro nº 2 — Médias anuais de vitamina A total, segundo estações do ano, no estrangeiro.

A A	Em U.I. p/g de gordura de manteiga		
Autor	Verão	Inverno	
Alemanha (Mohr)	60,0	30,0	
Estados Unidos (Agricult. Dep.)	39,7	24,7	
Europa (Neri)	26,0	11,0	
Japão (Nakanishi)	23,2	14,3	
Nova Zelândia (Barnicoat)	33-37	45-53	

O estudo realizado por SARKAR também reconhece para a Índia potencial máximo de vitamina A no verão e mínimo no inverno, o mesmo acontecendo para a Suécia, onde as pesquisas empreendidas pelo Instituto de Saúde durante diversos anos revelaram que, de modo geral, o teor de vitamina no inverno e no verão está na razão de 2:3. Ao que informa LORD, também na Inglaterra o teor de vitamina A da manteiga é, do mesmo modo, influenciado pelas estações do ano, observando-se potencial maior no verão.

Do quadro nº 2 depreende-se, entretanto, que a manteiga da Nova Zelândia faz exceção à regra porque o teor máximo de vitamina A é justamente observado no inverno, como se verifica em alguns trabalhos, acreditando Barnicoat que o comportamento da riqueza vitamínica é inverso nos hemisférios norte e sul. Esta mesma peculiaridade aparece nos nossos resultados, como demonstra o quadro nº 3, confirmando, até certo ponto, as suposições do autor neozelandês quanto ao tipo de variação no teor vitamínico conforme o hemisfério considerado.

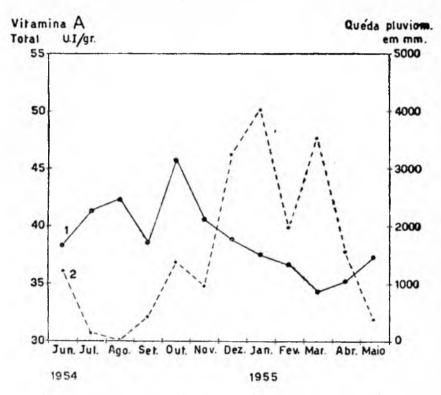
Quadro n^{σ} 3 — Variações dos teores em caroteno, vitamina A e vitamina A total.

Estações	Caroteno μ g/g de gordura	Vitamina A U.I. por g de gordura	Vitamina A total U.I. por g de gordura
Primavera (outubro, no- vembro, dezembro)	6,8	30,4	41,8
Verão (janeiro, fevereiro, março)	6,5	25,5	36,3
Outono (abril, maio, junho)	5,8	27,4	37,1
Inverno (julho, agôsto, setembro)	5,7	31,6	41,1

Obtendo valores mais altos para a vitamina A total na manteiga de inverno e primavera e mais baixos na de verão e outono, nossos resultados seguem aquêles da Nova Zelândia e se colocam em situação oposta aos observados na Europa, América do Norte e Ásia. Entretanto, convém notar que o teor em caroteno não segue essa mesma influência, o que também foi assinalado na Nova Zelândia e atribuido ao grande contingente de vacas Jersey, de um lado e, de outro, ao fato do rebanho ter acesso à pastagem durante tôdas as épocas do ano.

Ligado ao fator estacional e nêle implícito, a precipitação pluviométrica teria influência sôbre os conteúdos em vitamina A e caroteno observados na manteiga. Nossos resultados, cotejados com os da precipitação pluviométrica ocorrida em todo o território estudado, com exceção do mês de outubro, mostram que o valor máximo em vitamina A total corresponde às menores quedas pluviométricas, segundo o gráfico nº 1.

Gráfico nº 1



Relação entre o teòr em vitamina A total de algumas manteigas do Estado de São Paulo e quéda pluviométrica.

(1) Teôr em vitamina A total (caroteno + vitamina A) em U.I. por grama de matéria gorda da manteiga. (2) Quéda pluviométrica.

Embora estivéssemos inclinados a dar — entre outros elementos climáticos — maior realce à incidência solar, como fator de variação nos teores em vitamina A e caroteno encontrados, fugiu-nos, por absoluta falta de dados, a possibilidade de estabelecer tal correlação.

SUMÁRIO E CONCLUSÕES

O objetivo dêste trabalho era o de determinar o teor em caroteno e em vitamina A da manteiga produzida e consumida no Estado de São Paulo (Brasil).

O fato de não ter sido possível receber amostras da totalidade das fontes produtoras do Estado, a par da irregularidade com que nos foram remetidas, de modo geral, e mesmo a insuficiência numérica no

caso de algumas procedências, impediram a obtenção de elementos seguros para uma inferência estatística.

Os A.A. analisaram 189 amostras de manteiga produzida a maior parte no Estado de São Paulo, no período de junho de 1954 a maio de 1955 e tôda consumida na Capital de São Paulo, valendo-se do método de extração preconizado por McDowell e determinação colorimétrica pelo reagente de CARR-PRICE.

As leituras, em espectrofotômetro Coleman Junior, modêlo 6-A, foram feitas a 620 milimicra para a vitamina A e a 440 milimicra para o caroteno.

Com a finalidade de proceder ao desconto da côr desenvolvida pelas xantofilas, os A.A. analisaram 20% das amostras pelo método de Berl-Peterson, a que introduziram algumas modificações. Os resultados atribuiram, em média, 14% da côr como sendo devido às xantofilas e, por isso, nessa base foi realizada a correção para os valores de caroteno.

Nas condições em que se realizou o trabalho os A.A. concluem:

- 1) A média anual das análises de 189 amostras de manteiga consumida na Capital de São Paulo e produzida a maior parte no Estado de São Paulo, no período de junho de 1954 a maio de 1955, foi de 6,2 microgramas de caroteno, 28,7 U.I. de vitamina A e 39,1 U.I. de vitamina A total por grama de gordura de manteiga.
- 2) Para caroteno o teor máximo foi observado em fevereiro (11 μ g/g) e o mínimo em outubro (3,1 μ g/g). Para a vitamina A o conteúdo máximo foi verificado em outubro (40,2 U.I.) e o mínimo em dezembro (20,0 U.I.). Para a vitamina A total o valor máximo foi registrado em outubro (45,9 U.I.) e o mínimo em março (34,4 U.I.).
- 3) Os valores encontrados para a vitamina A total foram mais altos no inverno e primavera e mais baixos no verão e outono.
- 4) Os valores máximos registrados para a vitamina A total coincidiram com a menor queda pluviométrica na região estudada, exceção do mês de outubro.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

The main scope of this work was that of the determination of the carotene and vitamin A of the butter produced and consumed in the State of S. Paulo (Brazil). In spite of having at hand samples from the majority of the producing areas, we could not obtain samples from all sources at regular intervals during the whole period of study. From

some producing areas the samples were in a very limited number. Thus, the statistical analysis of the results became unpracticable and, consequently, from these results we cannot get the necessary statistical inference.

The A.A. analysed 189 samples of the butter produced mostly in the State of S. Paulo in the period of June, 1954 to May, 1955 and consumed in the Capital of S. Paulo. The extraction was done according to the method suggested by McDowell and the colorimetric determination using the CARR-PRICE reagent.

The optical density was measured in a Coleman Junior Spectrophotometer, model 6-A, at 620 milimicra for the vitamin A and at 440 milimicra for the carotene determination.

Aiming to make the discount of the color developed due to the xantophyles, the A.A. analysed 20% of the samples through the BERL-PETERSON method, in which some modifications were introduced. The results showed that an average of 14% of the color was due to the xantophyles and, because of this and in this basis, a correction of the carotene values was done.

Under the conditions the work was run, the A.A. were led to conclude:

- 1) The annual average of the analyses of the 189 samples of the butter consumed in the Capital of S. Paulo and produced mostly in the State of S. Paulo, in the period of June, 1954 to May, 1955, was of 6.2 carotene microgrammes, 28.7 U.I. of vitamin A and 39.1 U.I. of total vitamin A potency per gramme of butter fat.
- 2) The carotene maximum value was observed in February (11 microgrammes) and the minimum in October (3.1 microgrammes). The vitamin A maximum content was registered in October (40.2 U.I.) and the minimum in December (20.0 U.I.). The total vitamin A maximum content was seen in October (45.9 U.I.) and the minimum in March (34.4 U.I.).
- 3) The total vitamin A potency is higher in the winter and lower in the summer.
- The maximum values registered for total vitamin A potency coincided with the minimum rainfall in the studied areas, not counting October value.

AGRADECIMENTOS

Consignamos nossos agradecimentos

- às firmas:

Sociedade União de Laticínios Ltda.,
Laticínios Catupiry Ltda.,
S.A. Fábrica de Produtos Alimentícios Vigor,
Gonçalves Salles S.A. Indústria e Comércio,
Polenghi Ind. Brasileira de Prod. Alimentícios Bertolli-Galbani S.A.,
Laticínios Dalva Ltda.,
Paschoal Lamanna & Irmãos,
Cooperativa Central de Laticínios,
J. Barreto & Irmão,
Laticínios Leco,
Irmãos Moura Leite & Cia. Ltda.,
Alves Azevedo S.A. Comércio e Indústria,
pelas amostras de manteiga fornecidas,

 ao Sr. Guido Troli, pelo auxílio prestado na execução do presente trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- AKERBERG, E. HELLSTRÖM, V. 1954 Milk and butter. Vitamin A content. Livsmedelstelknik. "in" Food Manufacture, 30(4):163, 1955
- Berl, S. Peterson, W. H. 1943 Determinations and content of carotene and vitamin A in Wisconsin butter. *Jour. Nutrition*, 26:527
- BARNICOAT, C. R. 1947 Variations in the carotene and vitamin A contents of certain New Zealand butterfats. Jour. Dairy Res., 15:80-8
- GILLAM, A. E. 1934 A modified spectrophotometric method for the assay of carotene and vitamin A in butter. *Biochem. Jour.*, 28:79
- Institut de Recherches Laitières Néo-Zélandais 1948-9 Teneur en vitamine A du beurre de N.Z. Rapp. annuel 1948-9. "in" Le Lait, 31:155-8, 1951
- LORD, J. W. 1945 Seasonal variations of carotene and vitamin A in butterfat and in serum. *Biochem. Jour.*, 39:372-4
- McDowell, A. K. R. 1943 The estimation of vitamin A in butter. A critical study of methods. *Jour. Dairy Res.*, 16:348-55
- Mohr, W. 1949 Structure and consistency of butter. Süddent Molkerci Ztg., 70:1289-93. "in" Chem. Zentr., 1:2299, 1950

- NAKANISHI, T. 1953 Studies on the improvement of butter making procedure.

 I. Vitamin A potency of Japanese butter. Tohoku Jour. Agric. Res., 4:15-20. "in" Dairy Sci. Absts., 16(11):929, 1954
- NERI, A. 1955 -- Il burro. Il Latte, 29(2):103
- Parrish, D. B. -- Martin, W. H. Atkeson, F. W. Hughes, J. S. 1946 The vitamin A and carotene content of market butter produced in Kansas. Jour. Dairy Sci., 29(2):91-9
- SARKAR, B. C. R. 1948 Effect of season, breed and species of ruminants on the vitamin A potency of butterfat. *Jour. Dairy Sci.*, \$1(3):165-72
- Teixeira, C. Mello 1950 Determinação de vitamina A em manteiga. An. 1º Jornada Brasileira Bromatologia, S. Paulo, 3-13 Abril, 1946, 2:809-13
- U. S. Department of Agriculture 1947 Le beurre comme source de vitamine A dans l'alimentation de la population des États-Unis. Publ. 636. "in" Le Lait, 29:491-2, 1949