

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
FACULDADE DE NUTRIÇÃO
MESTRADO EM NUTRIÇÃO

**AVALIAÇÃO DO VALOR NUTRICIONAL E OCORRÊNCIA
DE ÓXIDOS DE COLESTEROL EM PEIXE MANDIM (*Arius
spixii*) COMERCIALIZADO EM MACEIÓ-AL**

FABIANA RODRIGUES DE OLIVEIRA

MACEIÓ
2007

FABIANA RODRIGUES DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO VALOR NUTRICIONAL E OCORRÊNCIA
DE ÓXIDOS DE COLESTEROL EM PEIXE MANDIM (*Arius
spixii*) COMERCIALIZADO EM MACEIÓ-AL**

Dissertação apresentada à Faculdade de Nutrição da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Nutrição.

Orientador: Profa. Dra. Giselda Macena Lira

MACEIÓ

2007

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

O48a Oliveira, Fabiana Rodrigues de.
Avaliação do valor nutricional e ocorrência de óxidos de colesterol em peixe Mandim (*Abios spixii*) comercializado em Maceió-AL / Fabiana Rodrigues de Oliveira. – Maceió, 2007.
70 f: il. tabs., graf.

Orientadora: Giselda Macena Lira.
Dissertação (mestrado em Nutrição) – Universidade Federal de Alagoas. Faculdade de Nutrição. Programa de Pós-Graduação em Nutrição. Maceió, 2007.

Inclui bibliografia.

1. Peixes – Valor nutricional. 2. Mandim. 3. *Arius spixii*. 4. *Arius spixii* – Composição centesimal. 4. Cloretos. 5. Ácidos graxos. 6. Colesterol. I. Título.

CDU: 612.3



MESTRADO EM NUTRIÇÃO
Faculdade de Nutrição
Universidade Federal de Alagoas



Campus A. C. Simões
BR 104 Km 14 Tabuleiro do Martins
Maceió-AL 57072-970
Fone/ fax: 81 3214-1160

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO

**"Avaliação do valor nutricional e ocorrência de óxidos de colesterol em
peixe mandim (*Arius spixii*) comercializado em Maceió – AL"**

por

Fabiana Rodrigues de Oliveira

A Banca Examinadora, reunida aos 20 dias do mês de julho do ano de 2007,
considera a candidata **APROVADA**.

Profa. Dra. Giselda Macena Lira
Faculdade de Nutrição/ UFAL

Profa. Dra. Maria Lúcia Nunes
Departamento de Engenharia Química/ Centro de Ciências Exatas e Tecnologia/
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Mauro Wagner de Oliveira
Centro de Ciências Agrárias/ Universidade Federal de Alagoas

Dedicado aos meus pais José Lourenço de Oliveira e Josefa Rodrigues de Oliveira, com imenso amor.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Giselda Macena Lira, pela confiança, paciência, e constante incentivo ao meu engrandecimento profissional.

À Profa. Dra. Elizabeth Aparecida Ferraz da Silva Torres, e às Dras. Rosana Aparecida Manólio Soares e Simone Mendonça, do Departamento de Nutrição, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, pelo apoio na execução das análises.

Ao Prof. Cyro Rego Cabral Junior, do Departamento de Ciências Exatas e Sociais, Faculdade de Maceió, FAMA, pelo auxílio na análise estatística dos resultados.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação profissional.

Às colegas Tatiana Maria Palmeira dos Santos, Sarah Janaina Gurgel Bechtinger Simon e Kelly Walkyria Barros da Silva, pelo apoio na execução das análises.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO GERAL

O pescado tem sido destacado como alimento de significativo valor nutricional. Mas a presença em sua fração lipídica de ácidos graxos com alto grau de insaturação e de níveis elevados de colesterol em algumas espécies, associada aos procedimentos tecnológicos a que são submetidos, favorece a oxidação do colesterol. Os óxidos de colesterol estão relacionados a efeitos biológicos adversos como citotoxicidade, aterogenicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade. Neste trabalho, foram revisadas questões importantes envolvendo os óxidos de colesterol, sua formação em alimentos e efeitos biológicos, enfocando aspectos da sua ocorrência em pescado. Foram avaliados ainda, considerando a escassez de informações a cerca da composição química do pescado de consumo regional, o valor nutricional e a ocorrência de óxidos de colesterol no peixe mandim (*Arius spixii*) comercializado em Maceió-AL, sendo determinados nas suas formas *in natura* e beneficiada (salgado-seco) a composição centesimal, valor calórico, cloretos, perfil de ácidos graxos, colesterol e óxidos de colesterol. Os resultados obtidos para o mandim *in natura* e beneficiado, respectivamente, de umidade (70,13% e 40,31%), proteínas (51,73% e 38,07%, base seca), carboidratos (4,67% e 2,24%, base seca), calorias (485,61 kcal/100g e 366,89 kcal/100g, base seca), ácidos graxos (ômega-3 8,51% e 6,51%), colesterol (82,66 mg/100g e 61,30 mg/100g) e óxidos (7-cetocolesterol 8,31 µg/g e 17,90 µg/g), permitiram concluir que o mandim é um peixe de significativo valor nutricional, mas que o beneficiamento, procedido sem técnica e critérios, favoreceu a perda de nutrientes e a formação de derivados oxidados do colesterol, indicando a necessidade de avaliação mais completa dos procedimentos de manipulação do pescado consumido e comercializado na região para implantação de medidas que assegurem o controle de sua qualidade.

Palavras-chave: peixe, *Arius spixii*, composição centesimal, cloretos, ácidos graxos, colesterol, óxidos de colesterol.

FULL ABSTRACT

Fish has long been highly regarded for its significant nutritional value. However, the presence of highly unsaturated fatty acids and high levels of cholesterol in some species, associated to the technological procedures employed in the processing, favor the oxidation of cholesterol. Cholesterol oxides are linked to adverse biological effects such as cytotoxicity, atherogenicity, mutagenicity, and carcinogenicity. Important issues related to cholesterol oxides, their formation in food, and their biological effects were revised in this paper, mainly addressing their occurrence in fish. In view of the lack of information regarding the chemical composition of locally consumed fish, an assessment was made of the nutritional value and the occurrence of cholesterol oxides in the mandim fish (*Arius spixii*) marketed in Maceió-AL, Brazil. Centesimal composition, calorie count, chloride, fatty acid and cholesterol profile, and cholesterol oxide levels were determined for both fresh and processed (salted-dried) fish. Respective results for fresh and processed mandim fish were: moisture (70.13% and 40.31%), proteins (51.73% and 38.07%, dried), carbohydrates (4.67% and 2.24%, dried), calories (485.61 kcal/100g and 366.89 kcal/100g, dried), fatty acids (omega-3 8.51% and 6.51%), cholesterol (82.66 mg/100g and 61.30 mg/100g) and oxides (7-ketocholesterol 8.31 µg/g and 17.90 µg/g). These figures led to the conclusion that the mandim fish has significant nutritional value, although the lack of criteria and proper technique in its processing did promote the loss of nutrients and the formation of cholesterol oxides, thus highlighting the need for a thorough assessment of the procedures employed in handling the locally consumed fish in order to implement measures to safeguard its quality.

Keywords: fish, *Arius spixii*, centesimal composition, chloride, fatty acids, cholesterol, cholesterol oxides.

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1a	Cromatograma padrão de colesterol a 206 nm (Pico nº1)	53
Figura 1b	Cromatograma mix de óxidos padrões (1º cromatograma a 206 nm, os picos referem-se aos seguintes compostos: Pico 2 = 25-OH; Pico 3 = 7 α -OH; Pico 4 = 7 β -OH e 2º cromatograma a 233 nm, o pico mostrado refere-se ao composto 7-Ceto)	53
Figura 1c	Cromatograma mix de uma amostra de mandim obtido por CLAE (1º cromatograma a 233 nm, para a detecção de 7-Ceto, e 2º cromatograma a 206 nm, para a detecção de colesterol e outros óxidos).	54

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1	Composição centesimal, valor calórico e teor de cloretos do peixe mandim (<i>Arius spixii</i>) <i>in natura</i> e beneficiado	45
Tabela 2	Ácidos graxos (% de área) do peixe mandim (<i>Arius spixii</i>) <i>in natura</i> e beneficiado	49
Tabela 3	Teor de colesterol e óxido de colesterol (7-Ceto) do peixe mandim (<i>Arius spixii</i>) <i>in natura</i> e beneficiado	52

LISTA DE ABREVIATURAS

- EPA** - ácido eicosapentaenóico
- DHA** - ácido docosahexaenóico
- OsC** - óxidos de colesterol
- 7-Ceto** - 7-cetocolesterol
- 20-OH** - 20-hidroxicolesterol
- 25-OH** - 25-hidroxicolesterol
- 7 α -OH** - 7 α -hidroxicolesterol
- 7 β -OH** - 7 β -hidroxicolesterol
- 5,6 α -epóxido** - colesterol-5,6 α -epóxido
- 5,6 β -epóxido** - colesterol-5,6 β -epóxido
- Triol** - colestanoetriol
- ¹O₂** - oxigênio singlete
- ³O₂** - oxigênio triplete
- CG** - cromatografia gasosa
- CLAE** - cromatografia líquida de alta eficiência
- CG-MS** - cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa
- CLAE-APCI-MS** - cromatografia líquida de alta eficiência associada à espectrometria de massa
- UV** - sistema de detecção por espectrofotometria
- RI** - sistema de detecção por índice refrativo
- MS** - sistema de detecção por espectrometria de massa
- R.I.I.S.P.O.A.** - regulamento da inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	12
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
A OXIDAÇÃO DO COLESTEROL EM PESCADO	16
Resumo	17
Abstract	17
Introdução	18
Colesterol, um composto susceptível à oxidação	19
Formação dos óxidos de colesterol	20
Fatores que afetam a oxidação do colesterol	21
Ocorrência de óxidos de colesterol em pescado	24
Identificação e quantificação dos óxidos de colesterol	26
Efeitos biológicos dos óxidos de colesterol	27
Conclusões	29
Referências Bibliográficas	29
EFEITO DO BENEFICIAMENTO SOBRE O VALOR NUTRICIONAL DO PEIXE MANDIM (<i>Arius spixii</i>) COMERCIALIZADO EM MACEIÓ-AL	37
Resumo	38
Abstract	38
Introdução	39
Material e Métodos	41
Amostragem	41
Preparo das amostras	41
Determinações analíticas	41
Composição centesimal	42
Valor calórico	42
Cloretos	42
Perfil de ácidos graxos	42
Colesterol e óxidos de colesterol livres: 7-Ceto, 7 α -OH, 7 β -OH e 25-OH	43
Planejamento e análise estatística	44
Resultados e Discussão	44

Conclusões	55
Referências Bibliográficas	56
CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

A evolução do conhecimento científico e a influência da mídia sobre o comportamento da sociedade moderna muito têm contribuído para uma maior conscientização das pessoas sobre alimentação. Tal fato se traduz no interesse mais acentuado por alimentos adequados (FERREIRA *et al.*, 1999). Nesse contexto, o pescado tem sido destacado por sua qualidade nutricional (VENUGOPAL, DOKE e THOMAS, 1999).

O pescado abrange animais que vivem em água doce ou salgada e servem à alimentação humana: peixes, crustáceos, moluscos, anfíbios, quelônios e alguns mamíferos (BARUFFALDI e OLIVERA, 1998). É um alimento de fácil digestão, fonte de proteínas, minerais, vitaminas A, D e do complexo B, o que o torna um produto de alto valor nutricional (SIMÕES *et al.*, 1998).

No Brasil, o hábito de consumo do pescado varia de região para região, oscilando entre 21% no norte e nordeste e 2% na região sul (GERMANO, GERMANO e OLIVEIRA, 1998). Porém, nos últimos anos, o consumo tem sido impulsionado por pesquisas que demonstram a associação do pescado com a redução do risco de mortalidade por doenças crônico-degenerativas. Esse significativo efeito benéfico vem sendo atribuído aos ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 (n3), em especial os ácidos eicosapentaenóico (EPA) e docosahexaenóico (DHA), encontrados principalmente em peixes (KOTB, HADEED e AL-BAKER, 1991; SARGENT e HENDERSON, 1995).

É importante salientar, no entanto, que há uma diferença marcante no perfil de ácidos graxos entre diferentes espécies de peixes (STANSBY, 1969; SARGENT, 1997). Entre os fatores que podem contribuir para essa diferenciação, assim como para variações na composição química do pescado, estão: espécie, sexo, tamanho, local de captura, temperatura da água e estação do ano (STANSBY, 1969; COSTA e MACEDO, 1985; CASTRO, 1988; ARMSTRONG, LEACH e WYLLIE, 1991).

MAIA (1992) afirmou que apesar do aumento considerável do consumo do pescado pela população brasileira, pouco se sabe sobre suas características químicas e propriedades nutricionais e tecnológicas, conhecimentos básicos para estudos sobre os efeitos da ingestão desses produtos na saúde humana.

Em Alagoas, a população ribeirinha do Complexo Estuarino das Lagoas Mundaú/Manguaba, de grande importância para o Estado, pois em torno dele encontram-se cinco cidades e dois distritos, sobrevive da extração e exploração do pescado, muitos desses de composição química e valor nutricional desconhecidos, como o peixe mandim (*Arius spixii*) (ALAGOAS, 1980; BRASIL, 2002).

O mandim é um tipo de bagre pequeno, com cerca de 30 cm de comprimento, muito comum em todo Complexo Mundaú/Manguaba, superando em produção as demais espécies da família. Não se trata de um peixe de valor comercial, mas sim de grande valor social, devido ao seu baixo custo. É comercializado logo após a pesca e após beneficiamento, no local de desembarque e nas feiras livres. O beneficiamento consiste em evisceração, salga seca e secagem ao sol (ALAGOAS, 1980).

Por ser altamente perecível quando *in natura*, a cada dia buscam-se tecnologias que objetivem melhor aproveitamento do pescado, diminuindo a possibilidade de contaminação que se estende desde a sua captura até a mesa do consumidor (FEPEAM, 2000).

Pela sua simplicidade, a salga acaba substituindo métodos sofisticados de conservação do pescado, principalmente quando se considera a ausência de uma rede de frio e deficiência dos sistemas de transportes (ETOH, 1975; WATERMAN, 1976). É um método empregado na conservação de carnes e derivados, com certa tradição em algumas regiões brasileiras (FURTADO *et al.*, 1991). Consiste em um processo tecnológico baseado no princípio da desidratação osmótica, controlada por fatores físicos, químicos e bioquímicos (BURGESS *et al.*, 1967). Pode ser procedida de três formas: salga seca, salga úmida e salga mista (BERTULLO, 1966).

A salga seca consiste no acondicionamento da matéria-prima em contato direto com o sal. A úmida é procedida mediante a utilização de salmoura saturada. E a mista consiste no contato direto da matéria com o sal, mas sem drenagem da água formada por exsudação (STANSBY, 1979; OGAWA e KOIKE, 1987).

O pescado submetido a salga tem uma rápida perda de peso nos primeiros dias do processo, ao redor de 25% do peso original, seguida de redução gradual até atingir uma perda em torno de 30% (CORNEJO, NOGUEIRA e PARK,

1997). Sofre ainda alteração de seus constituintes musculares, principalmente proteínas (BURGESS *et al.*, 1967).

Como a salga não assegura totalmente a proteção da matéria-prima contra alterações microbiológicas, torna-se necessária utilização de processos complementares, como secagem e/ou refrigeração, cuja forma de condução pode também provocar alterações nas características do pescado (REALE, 1997).

A secagem pode se efetuada ao sol ou através do uso de secadores industriais, em temperatura superior a 30 °C, e por tempo suficiente para a redução de umidade e atividade de água (BASTOS, 1977). A temperatura de secagem não deve ultrapassar 60 °C.

A exposição de produtos cárneos salgados ao calor pode provocar alterações na sua composição química (FURTADO *et al.*, 1992). Associado ao calor, o sal torna-se um forte pró-oxidante das gorduras, ativando a lipoxidase do músculo (PARDI *et al.*, 2001). No pescado, essa degradação é proveniente principalmente da oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados (CORNEJO, NOGUEIRA e PARK, 1997). Nesse contexto, pode-se supor que o peixe mandim beneficiado apresenta-se susceptível a alterações químicas, incluindo a oxidação lipídica.

Além dos lipídeos totais, a oxidação lipídica no pescado envolve também o colesterol, que igualmente tem a sua oxidação diretamente ligada à composição de ácidos graxos insaturados (SMITH, 1987; ECHARTE *et al.*, 2005).

Pesquisas têm avaliado a ocorrência de óxidos de colesterol (OsC) no pescado como importante indicador do seu grau de oxidação (SAMPAIO, 2004). Os OsC são biologicamente ativos, capazes de desencadear processos citotóxicos, mutagênicos, aterogênicos e cancerígenos (MORALES-AIZPURÚA e TENUTA-FILHO, 2005).

Com base no exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar o valor nutricional e a ocorrência de OsC no peixe mandim (*Arius spixii*) comercializado em Maceió-AL, contribuindo com a literatura na obtenção de informações sobre os constituintes químicos desse peixe *in natura* e beneficiado, possibilitando a sua inclusão em Tabelas de Composição Química Regionais/Nacionais, e fornecendo aos profissionais de saúde subsídios que auxiliem na melhor estimativa do consumo de nutrientes e maior adequação numa intervenção nutricional.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
A OXIDAÇÃO DO COLESTEROL EM PESCADO

Trabalho enviado à Revista de Nutrição/Brazilian Journal of Nutrition

A OXIDAÇÃO DO COLESTEROL EM PESCADO

Resumo

O pescado apresenta em sua fração lipídica ácidos graxos com alto grau de insaturação juntamente com níveis elevados de colesterol em algumas espécies. Esse fator, associado a procedimentos tecnológicos, favorece a oxidação do colesterol. Os óxidos de colesterol são biologicamente ativos, capazes de desencadear processos citotóxicos, aterogênicos, mutagênicos e cancerígenos. Por essas razões, a preocupação com o fenômeno da oxidação tem aumentado consideravelmente. Neste trabalho de revisão foram abordadas questões relativas aos óxidos de colesterol, sua formação em alimentos e efeitos biológicos, enfocando aspectos da oxidação do colesterol em pescado. O estudo revelou que os óxidos de colesterol mais comuns em alimentos, incluindo os mais citotóxicos e aterogênicos, são também encontrados nesses produtos.

Palavras-chave: colesterol, oxidação, óxidos de colesterol, pescado.

Abstract

The fish presents in their lipid fraction fatty acids with a high degree of unsaturation together with elevated levels of cholesterol in some species. This factor, in associate with technological procedures, favour the oxidation of cholesterol. Cholesterol oxides are biologically active and are capable of inducing cytotoxic, atherogenic, mutagenic and carcinogenic processes. For these reasons, interest in oxidation phenomena has increased considerably. This review paper examined aspects related to cholesterol oxides, their formation in foods and their biological effects, with particular emphasis on the formation of cholesterol oxides in fish. The study revealed that the most common cholesterol oxides found in food, including the most cytotoxic and atherogenic, are also present in these products.

Keywords: cholesterol, oxidation, cholesterol oxides, fish.

Introdução

Estudos demonstram que a oxidação de lipídeos é uma das principais causas da deterioração de alimentos (LUZIA, 2000) e que se constitui em potencial fator de risco para a saúde (BAGGIO, 2004).

A extensão da oxidação lipídica depende de mecanismos reacionais diversos e extremamente complexos, que estão relacionados com o tipo de estrutura dos lipídeos e o meio onde se encontram (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

Os ácidos graxos poliinsaturados são muito susceptíveis à oxidação, sendo facilmente incorporados na reação em cadeia da peroxidação lipídica, com formação de radicais livres e hidroperóxidos (SAMPAIO, 2004). Segundo SMITH (1987), os hidroperóxidos são os compostos que iniciam mais uma importante reação de oxidação, a do colesterol.

O colesterol, amplamente distribuído em alimentos de origem animal, rapidamente submete-se à oxidação na presença do ar e sob diferentes condições (CHEN e CHEN, 1994). Os derivados da sua oxidação são óxidos biologicamente ativos de interesse tanto tecnológico como clínico, pela relação com processos citotóxicos, aterogênicos, mutagênicos e cancerígenos, além de outros efeitos deletérios (MORALES-AIZPURÚA e TENUTA-FILHO, 2005).

Já foram identificados mais de 80 produtos da oxidação do colesterol. Os mais comuns em alimentos são: 7-cetocolesterol (7-Ceto), 20-hidroxicolesterol (20-OH), 25-hidroxicolesterol (25-OH), 7 α -hidroxicolesterol (7 α -OH), 7 β -hidroxicolesterol (7 β -OH), colesterol-5,6 α -epóxido (5,6 α -epóxido), colesterol-5,6 β -epóxido (5,6 β -epóxido) e o colestanoetriol (Triol) (TAI, CHEN e CHEN, 1999).

Dentre os alimentos de origem animal, o pescado está entre os mais propensos à deterioração oxidativa do colesterol, devido à alta proporção de ácidos graxos poliinsaturados em sua fração lipídica e aos níveis relativamente elevados de colesterol de algumas espécies (JOHNSTON *et al.*, 1983). O tipo de processamento tecnológico e as condições de armazenamento também contribuem para que o pescado seja susceptível à presença de quantidades significativas de óxidos de colesterol (OsC) (ECHARTE *et al.*, 2005).

No entanto, apesar do relevante papel na alimentação (MUSTAFA e MEDEIROS, 1985), o pescado tem sido pouco estudado nesse sentido (MOURA e TENUTA-FILHO, 2002).

Com base no exposto, e considerando principalmente a preocupação crescente, nos últimos anos, com o fenômeno da oxidação (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999), neste trabalho de revisão foram abordadas questões relativas aos OsC, sua formação em alimentos e efeitos biológicos, enfocando aspectos da oxidação do colesterol em pescado.

Colesterol, um composto susceptível à oxidação

O colesterol é o mais importante e abundante dos esteróides, lipídeos cíclicos de grandes dimensões. Presente nas células de origem animal, é necessário para a estrutura das membranas celulares e é precursor de substâncias de importância vital como a vitamina D₃, os sais biliares e hormônios (estrógenos, aldosterona e cortisol, entre outros) (HARPER, RODWELL e MAYES, 1982).

É encontrado nos sistemas biológicos e nos alimentos nas formas livre e esterificada. Segundo MASORO (1968), em tecidos e fluidos do fígado, córtex adrenal, plasma e linfa de mamíferos o colesterol está principalmente na forma esterificada, enquanto na massa muscular esquelética encontra-se predominantemente livre.

Como composto heterogêneo, da classe dos chamados terpenóides (CONN e STUMPF, 1975), o colesterol possui um sistema de quatro anéis condensados que formam uma estrutura complexa chamada ciclopentanofenantreno (HOFFMANN, 1989). Por essa estrutura, que contém uma dupla ligação entre os carbonos C-5 e C-6 do anel B (MAERKER, 1987), o colesterol é caracterizado como um lipídeo insaturado susceptível à oxidação (SMITH, 1981 *apud* SMITH, 1996) e origina uma série de produtos oxidados com estruturas semelhantes, os OsC, que apresentam como grupos funcionais

hidroxilas, cetona e epóxido adicionados no núcleo esterol e/ou na cadeia lateral da molécula (BAGGIO, 2004).

A presença do grupo hidroxila na molécula de colesterol, β -orientado ligado ao carbono C-3 do anel A (MAERKER, 1987), lhe confere alguma afinidade pelo meio aquoso. O restante da molécula, no entanto, é formado por anéis de hidrocarboneto, o que a torna praticamente insolúvel em água (SAMPAIO, 2004). Esse caráter anfipático do colesterol permite-lhe interagir com outros lipídeos na interfase óleo-água, o que também facilita a sua oxidação (GUARDIOLA *et al.*, 1995a).

Formação dos óxidos de colesterol

A oxidação do colesterol pode ocorrer por mecanismos enzimáticos e não-enzimáticos (GUARDIOLA *et al.*, 1995a). Em sistemas biológicos, os OsC são formados por via enzimática, basicamente no fígado e nos tecidos geradores de hormônios esteróides (córtex supra-renal, gônadas) (SMITH, 1996). Nos alimentos, a oxidação ocorre por mecanismos não-enzimáticos: autooxidação, peroxidação lipídica e oxidação fotoquímica (MORALES-AIZPURÚA e TENUTA-FILHO, 2002).

A autooxidação é iniciada pela formação de um radical no carbono C-7 do anel B, que reage com o oxigênio molecular triplete ($^3\text{O}_2$), conduzindo à formação de dois 7-hidroperóxidos (α e β) (PENG *et al.*, 1979). Esses hidroperóxidos são termicamente instáveis, decompondo-se em 7 α -OH, 7 β -OH e 7-Ceto. O 7 α -OH e o 7 β -OH encontram-se em equilíbrio, mas com tendência à predominância da forma β (SMITH *apud* CRASTES DE PAULET, DOUSTE-BLAZY e PAOLETTI, 1990), devido à estabilidade da conformação equatorial em relação à axial (SMITH, 1981 *apud* SMITH, 1996). O 7-Ceto pode decompor-se em 3,5-colestadien-7-ona em meio ácido e sob aquecimento (SMITH *apud* CRASTES DE PAULET, DOUSTE-BLAZY e PAOLETTI, 1990). SMITH (1981) *apud* SMITH (1996), relatou que secundariamente à formação dos 7-hidroperóxidos ocorre também a oxidação nos carbonos C-5 e C-6. O 5,6 α -epóxido e o 5,6 β -epóxido são os produtos do ataque à dupla ligação do colesterol (MAERKER, 1987). Sua hidratação leva à formação do Triol, podendo decompor-

se, ainda, em 3 β ,5-di-hidroxi-5 α -colestano-6-ona (SMITH, 1981 *apud* SMITH, 1996).

Por autoxidação do colesterol podem ser formados outros radicais peroxilas e seus correspondentes hidroperóxidos, como os derivados hidroxilados (20-OH, 24-OH, 25-OH, 26-OH e 27-OH) na cadeia lateral, por reações de transferência de radicais, destacando-se os formados nos carbonos 20 e 25 (20-OH e 25-OH) (GUARDIOLA *et al.*, 1995a).

Quando o colesterol está esterificado, a autoxidação envolve o mesmo processo que ocorre no colesterol livre, mas em velocidade diferente (SMITH, 1987). O 7 α -OH, 7 β -OH, 7-Ceto, 5,6 α -epóxido e o 5,6 β -epóxido são os produtos da autoxidação do colesterol éster (KORAHANI, BASCOUL e CRATED DE PAULET, 1982).

Segundo GUARDIOLA *et al.* (1995a), os mesmos OsC da autoxidação no anel B do colesterol formam-se via peroxidação lipídica: 7 α -OH, 7 β -OH, 7-Ceto, 5,6 α -epóxido, 5,6 β -epóxido e Triol. Por esse mecanismo, o colesterol é oxidado por hidroperóxidos ou peróxidos cíclicos, derivados da oxidação (com intervenção enzimática) de outros lipídeos.

Já na oxidação fotoquímica, o responsável pelo início do processo é o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), forma mais ativa do oxigênio, que se origina da transferência da energia absorvida por sensibilizadores (como clorofila e hematoporfirina) para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$) (GUARDIOLA *et al.*, 1995a; NIELSEN *et al.*, 1996). É dessa reação que derivam os hidroperóxidos geradores de 7 α -OH e 7-Ceto (GUARDIOLA *et al.*, 1995a).

Fatores que afetam a oxidação do colesterol

O colesterol é instável sob uma grande variedade de condições, como luz, calor, radiação, presença de radicais livres, oxigênio e metais de transição (PANIANGVAIT *et al.*, 1995), parâmetros que têm sido estudados como fatores influenciadores da sua oxidação em alimentos (SAMPAIO, 2004).

Caracterizada como um sistema dependente (MORALES-AIZPURÚA e TENUTA-FILHO, 2002), a oxidação do colesterol em alimentos depende ainda da atuação isolada ou concomitante de outras variáveis, incluindo as próprias

características do alimento: conteúdo de água, pH, efeito tamponante, concentração e formas física e química do colesterol, tipo de ácido graxo presente, presença de antioxidantes ou pró-oxidantes; e as interações entre seus componentes e produtos de decomposição, durante o processamento e/ou armazenamento (SMITH, 1987; PANIANGVAIT *et al.*, 1995).

No entanto, pesquisas têm comprovado que a formação dos OsC em alimentos é especialmente determinada pela combinação de três fatores: temperatura elevada, disponibilidade de oxigênio e de ácidos graxos poliinsaturados (TAI, CHEN e CHEN, 1999).

Alimentos submetidos a processos tecnológicos que envolvam exposições ao calor apresentam um grande potencial para a oxidação, merecendo, portanto, atenção especial (MOURA, 1999). Em seu processamento, muito pescado é exposto drasticamente a temperaturas elevadas, mas poucos são os dados sobre a ocorrência de OsC nesses produtos (SEBEDIO *et al.*, 1993).

Em estudo com pescado cru, OSADA *et al.* (1993) não encontraram OsC, mas quando os produtos foram submetidos à secagem ao sol, revelaram-se concentrações significativas desses óxidos em sardinhas e lulas, 287 ppm e 146 ppm, respectivamente. Valores menores foram descobertos por KAO e HWANG-SUN (1997), que analisaram OsC em lulas desidratadas, que quando assadas a 200 °C por 10 min apresentaram diminuição do colesterol de 7300 ppm para 6020 ppm, e aumento dos OsC de 12,07 ppm para 43,46 ppm.

A forma de exposição ao calor, segundo MORGAN e ARMSTRONG (1992), se constitui em fator importante na oxidação do colesterol, sendo maior a formação dos OsC em alimentos submetidos a aquecimento direto.

Em pesquisa de OsC em anchovas cozidas e grelhadas, OHSHIMA *et al.* (1996) constataram que os níveis aumentaram durante o grelhar a 220 °C por 6 min. SAMPAIO (2004) também reportaram altas quantidades de OsC em camarão salgado-seco, atribuídas à associação dos níveis elevados de colesterol do camarão, 90 mg/100g a 200 mg/100g (JOHNSTON *et al.*, 1983), com condições inadequadas de armazenamento e processamento, dentre as quais, exposição a alta temperatura durante a secagem ao sol.

Em associação ao calor, o sal torna-se também um forte pró-oxidante das gorduras, ativando a lipoxidase do músculo (PARDI *et al.*, 2001).

Estudando a estabilidade do colesterol durante o aquecimento, OSADA *et al.* (1993) constataram que a oxidação é ainda influenciada pelo tempo de aquecimento: a 100 °C por 24 h foram formados seis tipos de óxidos (7 α -OH, 7 β -OH, 7-Ceto, 5,6 α -epóxido e Triol), mas a 200 °C por 6 h houve destruição completa do colesterol e de todos os óxidos formados.

Investigando o efeito do tempo e da temperatura de processamento sobre a oxidação do colesterol em alimentos, CHEN, WANG e CHEN (1998) comprovaram o mesmo: a influência do binômio tempo/temperatura sobre a oxidação. Porém, observaram que a concentração de OsC diminuiu com a redução do tempo de aquecimento.

Dentre os fatores mais importantes para a oxidação do colesterol em alimentos, a presença de ácidos graxos poliinsaturados é a que possui maior correlação com o perfil dos óxidos formados e suas quantidades relativas (PANIANGVAIT *et al.*, 1995).

Os ácidos graxos poliinsaturados são mais propensos à peroxidação lipídica, pela maior suscetibilidade dos átomos de hidrogênio bi-aliílicos do grupo metileno à abstração por radicais oxidáveis, em relação aos hidrogênios metilênicos dos lipídeos saturados (DORMANDY *apud* GUTTERIDGE e HALLIWELL, 1994). Da oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados, resultam os hidroperóxidos que iniciam a oxidação do colesterol, podendo aumentá-la sinergicamente (SMITH, 1987).

LI *et al.* (1996), estudando a influência da composição de ácidos graxos sobre a oxidação do colesterol em óleos de pescado, linhaça, girassol e palma, durante estocagem e aquecimento, revelaram que no óleo de peixe formaram-se mais OsC, e que após 35 dias de armazenamento, a concentração era três vezes maior que nos óleos vegetais. Essa maior proporção de OsC no óleo de peixe foi devida aos seus níveis mais elevados de ácidos graxos insaturados, em especial os poliinsaturados ômega-3 (n3). Mas a presença de antioxidantes nos óleos vegetais, como o tocoferol, também pode ter inibido a oxidação do colesterol (NAWAR *apud* FENNEMA, 1996).

Segundo BADOLATO *et al.* (1994), o óleo de peixe contém uma grande variedade de ácidos graxos com 20 a 22 átomos de carbono, altamente

insaturados, destacando-se o eicosapentaenóico (C20:5 - EPA) e o docosahexaenóico (C22:6 - DHA) da série ômega-3, os quais não ocorrem em outros animais além de traços.

Ocorrência de óxidos de colesterol em pescado

Os OsC encontrados em pescado são os derivados predominantemente da oxidação no anel B, com destaque para o 7 α -OH, 7 β -OH e o 7-Ceto (CHEN e CHEN, 1994; OSADA *et al.*, 1993; OHSHIMA, LI e KOIZUMI, 1993). Entretanto, segundo OHSHIMA *et al.* (1996), outros óxidos também são encontrados em menor proporção, como o 25-OH e o Triol.

O 7 β -OH foi o óxido identificado em maior quantidade por SAMPAIO (2004) no camarão salgado-seco, 5,44 $\mu\text{g/g}$ a 42,86 $\mu\text{g/g}$, e por outros autores em trabalhos com pescado (OHSHIMA *et al.*, 1996; OHSHIMA, LI e KOIZUMI, 1993).

Em peixes secos, CHEN e YEH (1994) encontraram o 7 α -OH, 7 β -OH, 7-Ceto e o 5,6 α -epóxido em concentrações de 4,82 ppm a 65,70 ppm, sendo o 7 α -OH o óxido predominante.

Em análise de amostras comerciais de pescado marinho, OHSHIMA, LI e KOIZUMI (1993) detectaram o 7 β -OH e o 7-Ceto como os óxidos mais importantes.

O 7-Ceto é o óxido que tem sido utilizado como indicador da oxidação do colesterol em alimentos, por ser produzido em maior quantidade e nos estágios iniciais do processo oxidativo (RODRIGUEZ-ESTRADA *et al.*, 1997).

Em atum enlatado, ZUNIN, BOGGIA e EVANGELISTI (2001) detectaram 0,3 $\mu\text{g/g}$ a 3,0 $\mu\text{g/g}$ de OsC, sendo o 7-Ceto o óxido de maior formação. Segundo os autores, essa taxa de oxidação poderia ter sido maior se em seu processamento o atum não sofresse uma redução significativa do teor de lipídeos.

O conteúdo de lipídeos dos alimentos tem grande relevância no processo de oxidação do colesterol, sendo menor a produção de óxidos em alimentos com baixo teor de gordura (OHSHIMA, LI e KOIZUMI, 1993). SHOZEN *et al.* (1995) analisaram pescado marinho no Japão e relataram forte correlação ($r^2 = 0,98$) entre as concentrações de OsC e o conteúdo de lipídeos dos peixes.

Peixes de qualquer espécie apresentam diversificação no conteúdo de gordura, dividindo-se em magros e gordos conforme a idade, sexo, estado biológico, alimentação disponível, e também a localização geográfica, estação do ano, temperatura da água e o método de captura (SANCHEZ, 1989).

RODRIGUEZ-ESTRADA *et al.* (1997) também reportaram a presença de 7-Ceto em camarão-rosa e em hambúrguer como indicativo da ocorrência de outros óxidos, produzidos na oxidação do colesterol.

Entre os OsC encontrados em pescado, o 25-OH é um dos que ocorre em maior concentração em alimentos (GUARDIOLA *et al.*, 1995a), sendo considerado, juntamente com o Triol, os mais citotóxicos e aterogênicos (PENG, HU e MORIN, 1991).

KAO e HWANG-SUN (1997), na análise de lulas desidratadas, encontraram o 7 α -OH, 7 β -OH, 7-Ceto, 5,6 α -epóxido, 5,6 β -epóxido, 20-OH, 25-OH e o Triol.

O 25-OH e o Triol também foram detectados por OHSHIMA, LI e KOIZUMI (1993) em espécie de camarão cozido-seco (*Sergetes lucens*). Esses mesmos óxidos foram encontrados por OHSHIMA *et al.* (1996) no estudo em anchovas cozidas e grelhadas.

Recentemente, novos OsC foram descobertos em amostras de peixe, em estudo comparativo de detectores de produtos da oxidação do colesterol, realizado por SALDANHA *et al.* (2006). Foram eles: o 19-hidroxicolesterol, 22 "R"-hidroxicolesterol, 22 "S"-hidroxicolesterol, 24 "S"-hidroxicolesterol e 25 "R"-hidroxicolesterol.

O 19-hidroxicolesterol normalmente não está presente em alimentos, razão pela qual é usado como padrão (amostra branca) na identificação de OsC. Sua presença, como a dos demais óxidos recém-descobertos em peixes, provavelmente está associada ao metabolismo dos animais (SALDANHA *et al.*, 2006).

Identificação e quantificação dos óxidos de colesterol

Os avanços alcançados na identificação e quantificação de OsC em alimentos têm sido possíveis pelo desenvolvimento de técnicas de alta precisão (VALENZUELA, SANHUEZA e NIETO, 2002).

As análises são fortemente influenciadas pela estrutura química complexa desses óxidos, que apresentam grupos funcionais que lhes confere diferentes polaridades e propriedades, e pela complexidade da fração lipídica de certos alimentos (GUARDIOLA *et al.*, 2004; GUARDIOLA *et al.*, 1995b).

A fase mais crítica para o procedimento analítico é a de extração e purificação das frações de OsC, processo que envolve saponificação e/ou cromatografia do extrato lipídico (GUARDIOLA *et al.*, 1995b). Em alimentos com baixos níveis de OsC, a quantificação dos mesmos torna-se um problema analítico, uma vez que a extração e a separação desses compostos sofre freqüentemente a influência de interferentes, como o próprio colesterol e outros esteróis, os triacilgliceróis e os fosfolipídeos (McCLUSKEY e DEVERY, 1993).

A determinação dos OsC pode ser realizada através de várias metodologias, sendo as mais utilizadas a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (McCLUSKEY e DEVERY, 1993).

Apesar de eficiente a CG pode destruir termicamente o colesterol e os hidroperóxidos, levando à formação de artefatos (GUARDIOLA *et al.*, 2004). Isso requer uma derivação adicional, além da saponificação do extrato lipídico e subsequente extração da fração insaponificável que contém os óxidos, e torna a recuperação difícil (CARERI *et al.*, 1998). Associada à espectrometria de massa (CG-MS), a CG tem sido apontada como uma técnica mais eficaz para a confirmação dos OsC (OSADA *et al.*, 1993).

Como conseqüência das limitações da CG, a CLAE tornou-se a técnica escolhida (CHEN e CHEN, 1994; CARERI *et al.*, 1998), principalmente porque simplifica os procedimentos de quantificação e diminui o número de artefatos (BAGGIO, 2004). Por essa técnica, numerosos sistemas de detecção têm sido usados para determinar OsC, destacando-se a espectrofotometria (UV), índice refrativo (RI) e a espectrometria de massa (MS) (GUARDIOLA *et al.*, 2004).

Mas a determinação simultânea dos OsC por CLAE não é fácil, considerando que muitos deles têm estruturas semelhantes, não possuem grupos cromóforos adequados para uma detecção fácil pelos métodos convencionais e, na maioria dos casos, estão em quantidades pequenas para a sensibilidade do detector. O uso da CLAE junto com a espectrometria de massa (CLAE-APCI-MS) é o sistema que tem permitido o aperfeiçoamento das possibilidades analíticas, principalmente dos compostos termolábeis, aumentando a sensibilidade (CARERI *et al.*, 1998).

O detector UV mostra alta sensibilidade e especificidade, mas é limitado devido à absorção fraca e não específica na luz ultravioleta de alguns óxidos, como o 5,6 α -epóxido, 5,6 β -epóxido e o Triol (GUARDIOLA *et al.*, 2004; SMITH, 1993), exigindo determinações mais complexas. O RI, por sua vez, é de uso universal, pode ser usado com qualquer tipo de solvente sob condições isocráticas, e permite a detecção de todos os OsC, mas possui menor sensibilidade que o UV (GUARDIOLA *et al.*, 2004; CHEN, CHIU e CHEN, 1994).

SALDANHA *et al.* (2006), comparando os detectores CLAE (UV, RI e APCI-MS) na determinação simultânea de 12 produtos da oxidação do colesterol em peixes, relataram que não houve diferença significativa na quantificação dos compostos usando os detectores, mas que houve clara identificação de vários tipos de OsC por CLAE-APCI-MS. Os autores também reportaram a descoberta de OsC nunca antes identificados em peixes.

Efeitos biológicos dos óxidos de colesterol

A oxidação do colesterol tem merecido atenção especial em razão das possíveis implicações dos OsC sobre a saúde humana. Estudos realizados em modelos celulares e com animais têm demonstrado o potencial desses compostos na ocorrência de efeitos biológicos adversos (TAYLOR *et al.*, 1979).

Vários OsC têm sido detectados em quantidades significativas em fluidos e tecidos humanos, derivados da ingestão de alimentos contendo colesterol oxidado, da oxidação de lipoproteínas ou ainda do catabolismo intracelular (PINCINATO, 2000).

Os óxidos comumente encontrados em alimentos, como o 7 α -OH, 7 β -OH, 7-Ceto, 5,6 α -epóxido, 5,6 β -epóxido, 25-OH e o Triol são citotóxicos e aterogênicos em diferentes graus (BÖSINGER, LUF e BRANDL, 1993). Dentre eles, o 25-OH e o Triol são considerados os mais citotóxicos, pois podem inibir completamente o crescimento e o desenvolvimento celular (BAGGIO, 2004).

Os OsC, tóxicos ao endotélio, podem destruir a integridade endotelial, resultando em uma alteração da permeabilidade vascular, passo inicial para o desenvolvimento da aterosclerose (PENG, HU e MORIN, 1991).

Há muitas décadas é estimada uma forte correlação positiva entre a hipercolesterolemia e a aterogênese. No entanto, estudos têm sugerido que os OsC apresentam um papel maior na formação de placas ateroscleróticas do que o próprio colesterol (TSAI *et al.*, 1980).

ADDIS *et al.* (1995) *apud* ECHARTE, ZULET e ASTIASARÁN (2001) relataram que ainda não há evidências diretas em humanos de que a oxidação do colesterol contribua para a aterogênese, mas a presença dos seus derivados nas placas ateroscleróticas é um indicativo dessa contribuição.

Dentre os principais efeitos a que os OsC estão associados também estão as alterações das propriedades das membranas celulares, que afetam as funções básicas das mesmas (transporte de nutrientes, atividade de enzimas da membrana e equilíbrio osmótico), a mutagenicidade e a carcinogenicidade (BÖSINGER, LUF e BRANDL, 1993).

Uma correlação positiva entre a formação de 5,6-epoxicolesterol e a incidência de câncer foi evidenciada em experimentos onde se observou o desenvolvimento de células cancerígenas em ovário e pele de ratos (BLACK e DOUGLAS, 1972). Esse efeito mutagênico do 5,6-epoxicolesterol também foi demonstrado em pesquisas *in vitro* (SEVANI e PETERSON, 1984).

A relação dos OsC com processos cancerígenos foi sugerida ainda em estudos epidemiológicos, para pacientes com níveis elevados de Triol no trato gastrointestinal (SEVANI e PETERSON, 1984).

Conclusões

Estudos sobre OsC em pescado são escassos na literatura e os resultados, às vezes, conflitantes. Mas, em geral, foi possível concluir que: as condições inadequadas de processamento e armazenamento a que o pescado é submetido aumentam o seu potencial para a formação de OsC; entre os óxidos formados, o 7 α -OH, 7 β -OH e o 7-Ceto são os de maior predominância; os óxidos mais citotóxicos e aterogênicos, o 25-OH e o Triol, são encontrados em algumas espécies; a descoberta de novos óxidos em peixes, o 19-hidroxicolesterol, 22 “R”-hidroxicolesterol, 22 “S”-hidroxicolesterol, 24 “S”-hidroxicolesterol e o 25 “R”-hidroxicolesterol, sugere a existência de OsC ainda não reportados para pescado.

Enquanto a oxidação do colesterol em pescado não seja devidamente estudada, a potencialidade desses produtos para a formação de OsC continuará sendo mal estimada e favorecida pela falta de procedimentos tecnológicos adequados.

Pesquisas são também necessárias para que quantidades inócuas de consumo possam ser estabelecidas.

Referências Bibliográficas

ADDIS P.B.; CARR T.P.; HASSEL C.A.; HUANG Z.Z.; WARNER G.J. Atherogenic and anti-atherogenic factors in the human diet. 1995. *apud* ECHARTE, M.; ZULET, M.A.; ASTIASARÁN, I. Oxidation process affecting fatty acids and cholesterol in fried and roasted salmon. *J. Agric. Food Chem.*, v.49, n.11, p.5662-67, 2001.

BADOLATO, E.S.G.; CARVALHO, J.B.; AMARAL MELLO, M.R.P.; TAVARES, M.; CAMPOS, N.C.; AUED-PIMENTEL, S.; MORAIS, C. Composição centesimal, de ácidos graxos e valor calórico de cinco espécies de peixes marinhos nas diferentes estações do ano. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v.54, n.1, p.27-35, 1994.

BAGGIO, S.R. *Óxidos de colesterol, lipídios totais e ácidos graxos em produtos cárneos processados*. Campinas, 2004. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas.

BLACK, H.S.; DOUGLAS, D.R. A model system for the evaluation of the role of cholesterol α -oxide in ultraviolet carcinogenesis. *Cancer Res.*, v.32, n.12, p.2630-32, 1972.

BÖSINGER, S.; LUF, W.; BRANDL, E. Oxysterols: their occurrence and biological effects. *Int. Dairy J.*, v.3, p.1-33, 1993.

CARERI, M.; FERRETTI, D.; MANINI, P.; MUSCI, M. Evaluation of particle beam high-performance liquid chromatography-mass spectrometry for analysis of cholesterol oxides. *J. Chrom.*, v.794, n.1-2, p.253-62, 1998.

CHEN, B.H.; CHEN, Y.C. Evaluation of the analysis of cholesterol oxides by liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.*, v.661, n.1-2, p.127-36, 1994.

CHEN, Y.C.; CHIU, C.P.; CHEN, B.H. Determination of cholesterol oxides in heated lard by liquid chromatography. *Food Chem.*, v.50, n.1, p.53-58, 1994.

CHEN, J.; YEH, G. Cholesterol oxidation products in small sun-dried fish. *Food Chem.*, v.50, n.2, p.167-70, 1994.

CHEN, J.T.; WANG, H.C.; CHEN, B.H. Kinetic model of the cholesterol oxidation during heating. *J. Agric. Food Chem.*, v.46, n.7, p.2572-77, 1998.

CONN, E.E.; STUMPF, P.K. *Introdução à bioquímica*. 3. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1975. 447p.

DORMANDY, T.L. Antioxidant vitamins and nutrients. *apud* GUTTERIDGE, J.M.C.; HALLIWELL, B. *Antioxidants in nutrition, health, and disease*. Oxford University Press, 1994, p.63-81.

ECHARTE, M.; CONCHILLO, A.; ANSORENA, D.; ASTIASARÁN, I. Óxidos de colesterol em langostinos frescos y congelados, crudos y a la plancha. *Nutr. Hosp.*, v.20, n.4, p.293-96, 2005.

GUARDIOLA, J.; CODONY, R.; RAFECAS, M.; BOATELLA, J. Formación de derivados oxidados del colesterol en alimentos. *Grasas y Aceites*, v.46, n.3, p.202-12, 1995a.

GUARDIOLA, F.; CODONY, R.; RAFECAS, M.; BOATELLA, J. Comparison of three methods for the determination of oxysterols in spray-dried egg. *J. Chromatogr.*, v.705, n.2, p.289-304, 1995b.

GUARDIOLA, F.; BOU, R.; BOATELLA, J.; CODONY, R. Analysis of sterol oxidation products in foods. *J. AOAC Int.*, v.87, n.2, p.441-66, 2004.

HARPER, H.A.; RODWELL, W.M.; MAYES, P.A. *Metabolismo dos lipídeos. 1. Ácidos graxos. Manual de Química Fisiológica*. 5. ed. São Paulo: Atheneu, 1982. p.334-56.

HOFFMANN, G. The chemistry and technology of edible oil fats and their high fat products. San Diego, C. A.: Academic Press, 1989. p.14-15.

JOHNSTON, J.J.; GHANBARI, H.A.; WHEELER, W.B.; KIRK, J.R. Characterization of shrimp lipids. *J. Food Sci.*, v.48, n.1, p.33-35, 1983.

KAO, Y.M.; HWANG-SUN, L. Analysis of cholesterol oxidation products in dried squid. *Food Sci.*, v.24, n.2, p.242-57, 1997.

KORAHANI, V.; BASCOUL, J.; CRATED DE PAULET, A. Autoxidation of cholesterol fatty acid esters in solid states and aqueous dispersion. *Lipids*, v.17, n.10, p.703-08, 1982.

LI, S.X.; CHERIAN, G.; AHN, D.U.; HARDIN, R.T.; SIM, J.S. Storage, heating and tocopherols affect cholesterol oxides formation in food oils. *J. Agric. Food Chem.*, v.44, n.12, p.3830-34, 1996.

LUZIA, L.A. *Influência da sazonalidade no valor nutricional e perfil lipídico em cinco espécies populares de pescado*. São Paulo, 2000. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Saúde Pública - Universidade de São Paulo.

MAERKER, G. Cholesterol autoxidation-current status. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.64, n.3, p.388-92, 1987.

MASORO, ED. *Physiological chemistry of lipids in mammals*. Philadelphia: W. B. Saunders Company, 1968. cap.7, p.96.

McCLUSKEY, S.; DEVERY, R. Validation of chromatography analysis of cholesterol oxides in dried foods. *Trends Food Sci. Technol.*, v.4, n.6, p.175-78, 1993.

MORALES-AIZPURÚA, I.C.; TENUTA-FILHO, A. Óxidos de colesterol: ocorrência em alimentos, formação e efeitos biológicos. *Rev. Bras. Ciênc. Farm.*, v.38, n.4, p.431-42, 2002.

MORALES-AIZPURÚA, I.C.; TENUTA-FILHO, A. Colesterol, 7-cetocolesterol e 25-hidroxicolesterol em maionese. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v.25, n.3, p.495-99, 2005.

MORGAN, J.N.; ARMSTRONG, D.J. Quantification of oxidation products in egg yolk powder spray-dried with direct heating. *J. Food Sci.*, v.57, n.1, p.43-45, 1992.

MOURA, A.F.P. *Efeito do processamento térmico sobre a ocorrência do 7-cetocolesterol em camarão-rosa (Penaeus brasiliensis + Penaeus paulensis)*. São Paulo, 1999. Dissertação - Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.

MOURA, A.F.P.; TENUTA-FILHO, A. Efeito do processamento sobre os níveis de colesterol e 7-cetocolesterol em camarão-rosa. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v.22, n.2, p.117-21, 2002.

MUSTAFA, F.A.; MEDEIROS, D.M. Proximate composition, mineral content, and fatty acids of catfish (*Ictalurus punctatus*, Rafinesque) for different seasons and cooking methods. *J. Food Sci.*, v.50, n.3, p.585-88, 1985.

NAWAR, W.W. Lipids. *apud* FENNEMA O.R. *Food Chem.* 3. ed. New York: Marcel Dekker, 1996. p.225-320.

NIELSEN, J.H.; OLSEN, C.E.; JENSEN, C.; SKIBSTED, L.H. Cholesterol oxidation in butter and dairy spread during storage. *J. Dairy Res.*, v.63, n.1, p.159-67, 1996.

OHSHIMA, T.; LI, N.; KOIZUMI, C. Oxidative decomposition of cholesterol in fish products. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.70, n.6, p.595-99, 1993.

OHSHIMA, T.; SHOZEN, K.; USHIO, H.; KOIZUMI, C. Effects of grilling on formation of cholesterol oxides in seafoods products rich in polyunsaturated fatty acids. *Lebensm. Winss. Technol.*, v.70, n.6, p.595-99, 1996.

OSADA, K.; KODAMA, T.; YAMADA, K.; SUGANO, M. Oxidation of cholesterol by heating. *J. Agric. Food Chem.*, v.41, n.8, p.1198-202, 1993.

PANIANGVAIT, P.; KING, A.J.; JONES, A.D.; GERMAN, B.G. A critical review cholesterol oxides in foods of animal origin. *J. Food Sci.*, v.60, n.6, p.1159-74, 1995.

PARDI, M.C.; SANTOS, L.F.; SOUZA, E.R.; PARDI, H.S. *Ciência, higiene e tecnologia da carne*. Goiânia: UFG, 2001. 623p.

PENG, S.K.; THAM, P.; TAYLOR, C.B.; MIKKELSON, B. Cytotoxicity of cholesterol oxidation derivatives on cultured aortic smooth muscle cells and their effect on cholesterol biosynthesis. *Am. J. Clin. Nutr.*, v.32, n.5, p.1033-42, 1979.

PENG, S.; HU, B.; MORIN, R.J. Angiotoxicity and atherogenicity of cholesterol oxides. *J. Clin. Lab. Anal.*, v.5, n.2, p.144-52, 1991.

PINCINATO, E.D.C. *Aterogenicidade dos óxidos de colesterol: estudo da esterificação mediada pela LCAT e da transferência entre lipoproteínas*. São Paulo, 2000. Dissertação - Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.

RODRIGUEZ-ESTRADA, M.T.; PENAZZI, G.; CABONI, M.F.; BERTACCO, G.; LERCKER, G. Effect of different cooking methods on some lipid and protein components of hamburgers. *Meat Sci.*, v.45, n.3, p.365-75, 1997.

SALDANHA, T.; SAWAYA, A.C.H.F.; EBERLIN, M.N.; BRAGAGNOLO, N. HPLC separation and determination of 12 cholesterol oxidation products in fish: comparative study of RI, UV, and APCI-MS detectors. *J. Agric. Food Chem.*, v.54, n.12, p.4107-13, 2006.

SAMPAIO, G.R. *Ocorrência de óxidos de colesterol e análise do perfil lipídico em camarão salgado-seco*. São Paulo, 2004. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo.

SANCHEZ, L. *Pescado: matéria-prima e processamento*. Campinas: Cargil, 1989. p.1-14.

SEBEDIO, J.L.; RATNAYAKE, W.M.N.; ACKMAN, R.G.; PREVOST, J. Stability of polyunsaturated ω -3 fatty acids during deep fat frying of Atlantic mackerel (*Scomber scombrus* L.). *Food Res. International*, v.26, n.3, p.163-72, 1993.

SEVANIAN, A.; PETERSON, A.R. Cholesterol epoxide is a direct acting mutagen. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, v.81, n.13, p.4198-202, 1984.

SHOZEN, K.; OHSHIMA, T.; USHIO, H.; KOIZUMI, C. Formation of cholesterol oxides in marine fish products induced by grilling. *Fish Sci.*, v.61, n.5, p.817-21, 1995.

SILVA, F.A.M.; BORGES, M.F.M.; FERREIRA, M. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Quim. Nova*, v.22, n.1, p.94-103, 1999.

SMITH, L.L. Cholesterol autoxidation. Plenum Press, p.49-123, 1981. *apud* SMITH, L.L. Review of progress in sterol oxidation: 1987-1995. *Lipids*, v.31, n.5, p.453-87, 1996.

SMITH, L.L. Cholesterol autoxidation 1981-1986. *Chem. Phys. Lipids*, v.44, n.2-4, p.87-125, 1987.

SMITH, L.L. Mechanims of formation of oxysterols: a general survey. *apud* CRASTES DE PAULET, A.; DOUSTE-BLAZY, L.; PAOLETTI, R.; eds. Free radicals, lipoproteins membrane lipids. New York: Plenum Press, 1990. p.115-32.

SMITH, L.L. Analysis of oxysterols by liquid chromatography. *J. Liq. Chrom.*, v.16, 1731, 1993.

SMITH, L.L. Review of progress in sterol oxidation: 1987-1995. *Lipids*, v.31, n.5, p.453-87, 1996.

TAI, C.Y.; CHEN, Y.C.; CHEN, B.H. Analysis, formation and inhibition of cholesterol oxidation products in food: an overview (Part I). *J. Food Drug Anal*, v.7, n.4, p.243-57, 1999.

TSAI, L.S.; IJICHI, K.; HUDOSN, C.A; MEEHAN, J.J. A method for the quantitative estimations of cholesterol α -ocide in eggs. *Lipids*, v.15, n.3, p.124-28, 1980.

TAYLOR, CB.; PENG, S.K.; WERTHESSEN, N.T.; THAM, P.; LEE, K.T. Spontaneously occurring angiotoxic derivatives of cholesterol. *Am. J. Clin. Nutr.*, v.32, n.1, p.40-57, 1979.

VALENZUELA, A.B.; SANHUEZA, J.C.; NIETO, S.K. Oxidos del colesterol (oxisteroles): factores que condicionan su formación, efectos biológicos, y su presencia en los alimentos. *Rev. Chil. Nutr.*, v.29, n.2, p.116-24, 2002.

ZUNIN, P.; BOGGIA, R.; EVANGELISTI, F. Identification and quantification of cholesterol oxidation products in canned tuna. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.78, n.10, p.1037-40, 2001.

**EFEITO DO BENEFICIAMENTO SOBRE O VALOR NUTRICIONAL
DO PEIXE MANDIM (*Arius spixii*) COMERCIALIZADO EM
MACEIÓ-AL**

**Trabalho enviado à Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas/Brazilian
Journal of Pharmaceutical Sciences**

EFEITO DO BENEFICIAMENTO SOBRE O VALOR NUTRICIONAL DO PEIXE MANDIM (*Arius spixii*) COMERCIALIZADO EM MACEIÓ-AL

Resumo

Com o objetivo de avaliar o efeito do beneficiamento sobre o valor nutricional do peixe mandim (*Arius spixii*) comercializado em Maceió-AL, determinaram-se nas suas formas *in natura* e beneficiada (salgado-seco) a composição centesimal, valor calórico, cloretos, perfil de ácidos graxos e colesterol, sendo também analisada a ocorrência de óxidos de colesterol. Os resultados obtidos para o mandim *in natura* e beneficiado, respectivamente, de umidade (70,13% e 40,31%), proteínas (51,73% e 38,07%, base seca), carboidratos (4,67% e 2,24%, base seca), calorias (485,61 kcal/100g e 366,89 kcal/100g, base seca), ácidos graxos (ômega-3 8,51% e 6,51%), colesterol (82,66 mg/100g e 61,30 mg/100g) e óxidos (7-cetocolesterol 8,31 µg/g e 17,90 µg/g), permitiram concluir que o beneficiamento favoreceu alterações significativas no valor nutricional do mandim, associadas às condições inadequadas de processamento.

Palavras-chave: peixe, composição centesimal, cloretos, ácidos graxos, óxidos de colesterol.

Abstract

In an attempt to analyze how processing enhances the nutritional value of the mandim fish (*Arius spixii*) marketed in Maceió-AL, Brazil, the following nutritional components were determined in fresh and processed (salted-dried) fish: centesimal composition, calorie count, chloride, fatty acid and cholesterol profile. The presence of cholesterol oxides was also investigated. Respective results for fresh and processed mandim fish were: moisture (70.13% and 40.31%), proteins (51.73% and 38.07%, dried), carbohydrates (4.67% and 2.24%, dried), calories (485.61 kcal/100g and 366.89 kcal/100g, dried), fatty acids (omega-3 8.51% and

6.51%), cholesterol (82.66 mg/100g and 61.30 mg/100g) and oxides (7-ketocholesterol 8.31 µg/g and 17.90 µg/g). These figures clearly showed that adequate processing led to significant improvement in the nutritional value of the mandim fish.

Keywords: fish, centesimal composition, chloride, fatty acids, cholesterol oxides.

Introdução

A conservação de alimentos pelo método da salga é uma técnica que tem sido desenvolvida ao longo de muitos séculos (REALE, 1997). No Brasil, parte do pescado capturado é destinada à elaboração de produtos salgados (MADRID, 1982 *apud* MORAIS e SILVEIRA, 1994). Dentre eles, encontra-se o peixe mandim (*Arius spixii*) beneficiado, cujo consumo é popular na região do entorno do Complexo Estuarino das Lagoas Mundaú/Manguaba, Estado de Alagoas.

O mandim é um tipo de bagre pequeno, com cerca de 30 cm de comprimento, muito comum no Complexo Mundaú/Manguaba. Não se trata de um peixe de valor comercial, mas sim de grande valor social, devido ao seu baixo custo. É comercializado logo após a pesca e após beneficiamento, no local de desembarque e nas feiras livres. O beneficiamento consiste em evisceração, salga seca e secagem ao sol (ALAGOAS, 1980).

A salga é um processo de concentração no qual o sal (cloreto de sódio) é a substância química utilizada e, pelas suas propriedades físicas e físico-químicas de deliquescência e higroscopicidade, é o agente desidratante. Pode ser efetuada por via seca, úmida (com uso de salmoura), ou ainda, por combinação das duas vias (salga mista). Para garantir uma melhor conservação do produto, na finalização da salga costuma-se empregar processos complementares como secagem e/ou refrigeração (BARUFFALDI e OLIVEIRA, 1998).

A secagem pode ser efetuada ao sol ou através do uso de secadores industriais, em temperatura superior a 30 °C, e por tempo suficiente para a redução de umidade e atividade de água (BASTOS, 1977). A temperatura de secagem não deve ultrapassar 60 °C.

Apesar do pescado salgado-seco ser considerado um produto estável, uma vez que a diminuição da concentração de água inibiria a ocorrência de reações químicas e desenvolvimento microbiano, ele não está livre de sofrer deterioração, seja ela química ou microbiológica, principalmente se falhas ao longo do processo ocorrerem (MORAIS e SILVEIRA, 1994).

A exposição de produtos cárneos salgados ao calor pode provocar alterações na sua composição química (FURTADO *et al.*, 1992). Associado ao calor, o sal torna-se um forte pró-oxidante das gorduras, ativando a lipoxidase do músculo (PARDI *et al.*, 2001). No pescado, essa degradação é proveniente principalmente da oxidação de ácidos graxos poliinsaturados (CORNEJO, NOGUEIRA e PARK, 1997).

Os peixes representam a maior fonte dietética de ácidos graxos poliinsaturados, especialmente os da série ômega-3 (n3) (KOTB, HADEED e AL-BAKER, 1991; SARGENT e HENDERSON, 1995), aos quais se atribuem numerosos benefícios ao organismo humano (HEROLD e KINSELLA, 1986; BURR, 1989; SARGENT, 1997).

A qualidade do produto final, salgado-seco, depende fundamentalmente do estado da matéria-prima e da utilização de técnicas corretas (NORT, 1974 *apud* REALE, 1997). O efeito do processamento pode ser o fator primário, por exemplo, para a oxidação do colesterol em peixes secos (CHEN e YEH, 1994).

Os óxidos de colesterol (OsC) são substâncias biologicamente ativas, associadas a processos citotóxicos, aterogênicos, mutagênicos e cancerígenos (MORALES-AIZPURÚA e TENUTA-FILHO, 2005). Os mais comuns em alimentos são: 7-cetocolesterol (7-Ceto), 20-hidroxicolesterol (20-OH), 25-hidroxicolesterol (25-OH), 7 α -hidroxicolesterol (7 α -OH), 7 β -hidroxicolesterol (7 β -OH), colesterol-5,6 α -epóxido (5,6 α -epóxido), colesterol-5,6 β -epóxido (5,6 β -epóxido) e o colestanoetriol (Triol) (TAI, CHEN e CHEN, 1999).

Considerando que o peixe mandim (*Arius spixii*) comercializado em Maceió-AL é beneficiado de forma totalmente empírica, procedida sem técnica e critérios, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do beneficiamento sobre o seu valor nutricional, visando a inclusão de um alimento nunca antes analisado e de grande valor social em Tabelas de Composição Química Regionais/Nacionais, o conhecimento das implicações para a saúde do seu

consumo, e o fornecimento de subsídios para aperfeiçoamento do processo tecnológico artesanal ao qual ele é submetido.

Material e Métodos

Amostragem

Foram analisadas 30 amostras de peixe mandim (*Arius spixii*), procedentes do Complexo Estuarino das Lagoas Mundaú/Manguaba, distribuídas da seguinte forma: 15 *in natura*, coletadas logo após a pesca, e 15 beneficiadas, coletadas imediatamente após o processamento. As amostras foram adquiridas no local de desembarque da pesca, em Maceió-AL, no período de 30 de abril a 31 de maio de 2006, em lotes de 1,2 kg (mandim *in natura*) e 1,0 kg (mandim beneficiado), com animais com peso médio de 40 g cada.

Preparo das amostras

Imediatamente após a coleta, os lotes foram acondicionados em sacos plásticos esterilizados, dispostos em caixas de isopor com gelo, e conduzidos ao Laboratório de Bromatologia da Faculdade de Nutrição da Universidade Federal de Alagoas. De cada lote, foram tomados, em média, 200 g de peixe para preparo das amostras, havendo previamente evisceração e limpeza dos animais *in natura*. As amostras foram novamente embaladas em sacos plásticos esterilizados, identificadas e congeladas a -17 °C até o momento da realização das análises.

Determinações analíticas

Após homogeneização da amostra, foram realizadas as seguintes determinações em duplicata:

Composição centesimal

Umidade – determinada gravimetricamente em estufa a 105 °C (AOAC, 1990).

Cinzas – obtidas por incineração em mufla a 550 °C (AOAC, 1990).

Proteínas – determinadas pelo método Kjeldahl. O fator de conversão da percentagem de nitrogênio para proteína bruta foi 6,25 (AOAC, 1990).

Lipídeos totais – extraídos a frio pelo método de FOLCH, LEES e SLOANNE STANLEY (1957). Alíquotas foram tomadas para determinações gravimétricas.

Carboidratos – quantificados por diferença, através da subtração dos percentuais de umidade, cinzas, proteínas e lipídeos da percentagem total (100%).

Valor calórico

Calculado a partir dos coeficientes calóricos correspondentes para proteínas, carboidratos e lipídeos: 4, 4 e 9 kcal/g, respectivamente (BRASIL, 1998).

Cloretos

Determinados por volumetria (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1989).

Perfil de ácidos graxos

Os extratos lipídicos obtidos pelo método de FOLCH, LEES e SLOANNE STANLEY (1957) foram esterificados segundo HARTMAN e LAGO (1973), visando à determinação dos ésteres metílicos de ácidos graxos por cromatografia gasosa, e encaminhados ao Laboratório de Bromatologia do Departamento de Nutrição da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. Para a identificação dos ácidos graxos foram utilizados padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (37 FAME Mix 47885, Supelco). Os resultados foram expressos em percentual de área de cada pico sobre o total de ácidos graxos.

Os parâmetros de operação do equipamento estão relatados a seguir: Cromatógrafo a Gás Chrompack CP 9002 (Middelburg, Holanda), equipado com

coluna capilar CiolaWax de 20 metros, diâmetro de 0,32 mm e espessura do filme 0,25 μm . O forno foi operado com temperatura inicial de 60 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min, e a rampa de temperatura foi de 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir 141 $^{\circ}\text{C}$, 3,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 176 $^{\circ}\text{C}$, 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir 186 $^{\circ}\text{C}$, e 3,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura final de 240 $^{\circ}\text{C}$. A temperatura do injetor era de 270 $^{\circ}\text{C}$ e do detector de 300 $^{\circ}\text{C}$. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio, com fluxo de 1,9 mL/min, razão de divisão 1:30. Foi injetado um volume de 1 μL de amostra.

Colesterol e óxidos de colesterol (OsC) livres: 7-Ceto, 7 α -OH, 7 β -OH e 25-OH

Extraídos pelo método de CSALLANY e AYZ (1976), adaptado de FOLCH, LEES e SLOANNE STANLEY (1957), que consiste em homogeneizar a amostra com clorofórmio:metanol (2:1), adicionar água destilada, separar as fases imiscíveis, repetir o procedimento, reservar a fase orgânica e combinar as fases aquosas, adicionando a estas clorofórmio:metanol (2:1), separar as fases imiscíveis, descartar as fases aquosas e combinar as fases orgânicas, filtrá-las em Na_2SO_4 , secar sob fluxo de nitrogênio e ressuspender a amostra em 3 mL de fase móvel (hexano:isopropanol – 97:3 v/v).

A etapa de injeção em cromatógrafo líquido de alta eficiência foi realizada no Laboratório de Bromatologia do Departamento de Nutrição da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, de acordo com VICENTE (2003). A identificação e quantificação dos compostos colesterol e óxidos foram realizadas com detector UV/visível com varredura da empresa Shimadzu (modelo 10A VP), sendo selecionados os comprimentos de onda de absorção máxima 206 nm para colesterol e óxidos 7 α -OH, 7 β -OH e 25-OH e 233 nm para o óxido 7-Ceto. Os padrões dos OsC foram obtidos da empresa Steraloids (Wilton, EUA). Foi realizada corrida isocrática de 25 min, com fluxo de 1,0 mL/min. A fase móvel foi filtrada em membrana de 0,45 μm e degaseificada. Para a separação dos compostos foi utilizada a coluna de fase intermediária Luna CN 5 μ da marca Phenomenex, com 25 cm de comprimento. Foram injetados 20 μL de amostra e de cinco diferentes concentrações de padrão de colesterol (de 0,15 mg/mL a 1,89 mg/mL) e de cada óxido (4,6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ a 230,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$) analisado.

Planejamento e análise estatística

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado. Após a observação das pressuposições da Análise de Variância (ANOVA) paramétrica, optou-se em avaliar a existência ou não de diferenças estatísticas entre os tratamentos através da ANOVA não-paramétrica, utilizando-se o teste de Mann-Whitney ($p < 0,05$).

Resultados e Discussão

Composição centesimal/ Valor calórico/ Cloretos

Os valores da composição centesimal, calorias e cloretos do peixe mandim *in natura* e beneficiado encontram-se na Tabela 1. Para eliminar a influência da umidade, foram calculados também os respectivos teores em base seca.

O mandim beneficiado apresentou teor de umidade de 40,31%, inferior aos 70,13% encontrados no *in natura*; redução esperada, uma vez que a salga baseia-se no princípio da desidratação osmótica, onde os tecidos do peixe atuam como membranas permeáveis, permitindo a entrada do sal por difusão à medida que ocorre sua desidratação (BURGESS *et al.*, 1967), e que o processo de secagem corresponde à redução de umidade (GIOIELLI e PITOMBO, 1998). Mas, de acordo com o Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (R.I.I.S.P.O.A.) (BRASIL, 1997), esse nível de umidade do peixe beneficiado está acima do recomendado: o pescado salgado-seco não deve conter mais que 35,00% de água. Em estudo com camarão salgado e seco, KRAEMER (2000) e SAMPAIO (2004) também encontraram valores de umidade superiores ao permitido pela legislação brasileira, 51,04% e 40,40% a 55,50%, respectivamente, associados a condições inadequadas de secagem e/ou armazenamento. Como são escassos na literatura dados sobre a composição química de peixes beneficiados de forma semelhante ao mandim, foram feitas algumas comparações com outro tipo de pescado.

Tabela 1. Composição centesimal, valor calórico e teor de cloretos do peixe mandim (*Arius spixii*) *in natura* e beneficiado

Peixe Mandim	Composição Centesimal (g/100g)					Calorias (kcal/100g)	Cloretos (g/100g)
	Umidade	Cinzas	Proteínas	Lipídeos	Carboidratos		
<i>In natura</i> (Base Úmida*)	70,13 ^a	4,84	15,30	8,67	1,39	144,79	0,85
Beneficiado (Base Úmida*)	40,31 ^b	23,18	22,63	13,58	1,40	218,34	17,02
<i>In natura</i> (Base Seca**)	-	16,42 ^a	51,73 ^a	28,89 ^a	4,67 ^a	485,61 ^a	2,92 ^a
Beneficiado (Base Seca**)	-	38,84 ^b	38,07 ^b	22,85 ^a	2,24 ^b	366,89 ^b	57,65 ^b

*Média de 15 amostras analisadas em duplicata.

**Obtida através de cálculos.

Na mesma coluna, médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente ($p < 0,05$).

Já SZENTTAMÁSY *et al.* (1993), em análise do peixe pacu (*Piaractus mesopotamicus*), proveniente de reservatórios de piscicultura de Piracicaba-SP, detectaram teores de umidade de 75,54% nas amostras *in natura* e 11,36% nas salgado-secas, devendo-se considerar, no entanto, que os processos de salga e secagem foram realizados em laboratório, sob condições padronizadas.

O mandim, enquanto *in natura*, pode ser classificado dentro da faixa de umidade referida para pescado. Na composição química desses produtos, a água representa o principal componente, na proporção de 64,00% a 90,00% (BADOLATO *et al.*, 1994). Estudando a composição centesimal de peixes do mesmo habitat do mandim (Lagoa Mundaú-AL), MENEZES (2006) referiu para filés frescos de tainha (*Mugil cephalus*) e camurim (*Centropomus undecimalis*) níveis de umidade de 78,40% e 79,62%, respectivamente, coerentes com os valores encontrados no presente estudo.

Em geral, no início do processo de salga ocorre redução de umidade, mas aumento do teor de cinzas, devido ao sal (OGAWA *et al.*, 1999). No mandim, foram encontrados teores de cinzas de 4,84% no *in natura* e 23,18% no beneficiado. No que se refere a esse parâmetro, o peixe beneficiado está em conformidade com a legislação brasileira, que estabelece que o pescado salgado-seco deve apresentar menos que 25,00% de resíduo mineral fixo (BRASIL, 1997). SZENTTAMÁSY *et al.* (1993) detectaram no pacu valores menores, 1,82% no *in*

natura e 17,76% no salgado-seco, semelhante a NATARAJAN e SREENIVASAN (1961), que encontraram em peixes de água doce frescos variação de 0,81% a 1,95% de cinzas, referindo que quando o peixe é analisado inteiro, esse teor pode chegar até 5,14%. O mandim foi analisado apenas sem as vísceras, incluindo a cabeça, pois essa é a forma de consumo usual na região. MENEZES (2006) também detectou nos filés frescos da tainha e do camurim teores menores, 1,06% e 1,09%, respectivamente.

Já os percentuais protéicos encontrados por MENEZES (2006) nos filés frescos da tainha, 20,85%, e do camurim, 18,29%, foram maiores que os 15,30% detectados no mandim *in natura*. Em peixes de água doce, autores também referiram valores um pouco maiores: MAIA *et al.* (1999) detectaram 18,60% no curimatã comum (*Prochilodus cearensis*), SIQUEIRA (2001) encontrou em tilápia (*Oreochromis niloticus*) 18,20% e SZENTTAMÁSY *et al.* (1993) detectaram 19,80% no pacu *in natura*.

No mandim beneficiado, o teor de proteínas foi de 22,63%. Valor maior foi detectado por SZENTTAMÁSY *et al.* (1993) no pacu salgado-seco, 52,53% (base úmida). Quando comparados em base seca, os percentuais protéicos do mandim, 51,73% no *in natura* e 38,07% no beneficiado, mostram que após o beneficiamento houve redução do teor de proteínas.

Na secagem do pescado salgado, podem ocorrer dois tipos de reações relevantes, que implicam em perdas do valor nutricional: destruição parcial dos nutrientes pela exposição à alta temperatura, e interação de compostos produzidos durante o processamento (LABUZA, 1973).

Os dados da Tabela 1 demonstram que o único parâmetro da composição centesimal para o qual não houve diferença significativa entre as formas estudadas ($p \geq 0,05$) foi lipídeos. Os teores de lipídeos detectados foram de 8,67% no mandim *in natura* e 13,58% no beneficiado. No pacu *in natura* e salgado-seco, SZENTTAMÁSY *et al.* (1993) encontraram valores de 3,79% e 18,31%, respectivamente. A salga, apesar de não ter contribuído significativamente para a redução no percentual lipídico, pode favorecer alterações oxidativas, dependendo de fatores como temperatura, intensidade e composição da luz, tempo de ação do sal e tensão parcial do oxigênio (EFFEMBERG e SCHOTTE, 1972).

Para peixes *in natura*, teor menor de lipídeos também foi referido por MENEZES (2006), que detectou 2,50% nos filés da tainha e do camurim. Enumerando 56 espécies de peixes de água doce, HENDERSON e TOCHER (1987) constataram que os filés frescos apresentaram teores maiores, de 0,70% a 25,80%. Variação também maior de lipídeos para peixes frescos foi relatada por NATARAJAN e SREENIVASAN (1961), de 0,17% a 10,10%. KINSELLA *et al.*, (1977) enfatizaram que a variação em teores lipídicos de pescado é influenciada pela idade do animal, fonte de captura, sazonalidade e métodos de análise.

Quanto aos carboidratos, os teores de 1,39% e 1,40% encontrados no mandim *in natura* e beneficiado, respectivamente, foram superiores a alguns dados obtidos na literatura. LUZIA (2000) relatou que níveis de carboidratos baixos ou inexistentes são esperados em pescado. O teor é geralmente inferior a 1,00%. Da mesma forma, OGAWA e MAIA (1999) descreveram que o conteúdo de carboidratos em peixes é de 0,30% a 1,00%, mas que alguns pescados podem estocar parte de sua reserva energética como glicogênio, o qual contribui para o aumento do teor. No camarão salgado-seco, SAMPAIO (2004) encontrou, em base úmida, 2,30% de carboidratos. A diminuição significativa de carboidratos no mandim após o beneficiamento, demonstrada pelos valores, em base seca, de 4,67% no *in natura* e 2,24% no beneficiado, foi determinada pela adição do sal.

As alterações na composição centesimal do mandim beneficiado levaram a perda de cerca de 25% de seu valor calórico. Em base seca, foram detectadas 366,89 kcal/100g, inferiores as 485,61 kcal/100g do *in natura*. Em base úmida, níveis calóricos menores que os 144,79 kcal/100g do mandim *in natura* e os 218,34 kcal/100g do beneficiado foram apontados por MENEZES (2006) para os filés frescos da tainha e do camurim, 105,91 kcal/100g e 95,66 kcal/100g, respectivamente, e por SAMPAIO (2004) para o camarão salgado-seco, de 107,72 kcal/100g a 110,72 kcal/100g. Como o valor calórico está correlacionado ao teor de lipídeos (LUZIA, 2000), essa diferença entre os resultados está dentro do esperado. Para o camarão salgado-seco, SAMPAIO (2004) referiu conteúdo lipídico de apenas 1,12%.

Ainda na Tabela 1, o teor de 17,02% de cloretos do mandim beneficiado, maior em relação a 0,85% do *in natura*, foi resultado da incorporação do sal no processo de salga. A carne dos peixes tem sal em torno de 0,08% a 1,00%, mas eleva-se artificialmente esse conteúdo através da aplicação de

cloreto de sódio (GRECCHI, 1972). A concentração de cloretos do mandim beneficiado é considerada satisfatória. De acordo com o R.I.I.S.P.O.A. (BRASIL, 1997), o teor de cloretos do pescado salgado deve estar compreendido entre 12,00% e 18,00%. Resultado semelhante foi relatado por SZENTTAMÁSY *et al.* (1993) para o pacu salgado-seco, 17,00% de cloretos.

Perfil de ácidos graxos

No peixe mandim *in natura* e beneficiado, os ácidos graxos de maior predominância, dentre os 22 detectados (Tabela 2), foram, respectivamente: palmítico (C16:0), 41,19% e 39,80%; oléico (C18:1n9), 16,72% e 17,60%; esteárico (C18:0), 10,40% e 9,43%; e palmitoléico (C16:1n7), 7,09% e 7,70%.

Dentre os ácidos graxos saturados predominantes no mandim, o palmítico é um dos mais hipercolesterolêmicos e aterogênicos, sendo considerado fator dietético de risco para o desenvolvimento de doença cardiovascular (CURI *et al.*, 2002). MENEZES (2006), nos filés frescos da tainha e do camurim, encontrou valores menores desse ácido, 12,97% e 14,38%, respectivamente. Mas em peixes de água doce, CASTELO, AMAYA e STRONG (1980), MAIA, RODRIGUEZ-AMAYA e AMAYA-FARFÁN (1983) e PEZZATO (1990) detectaram variação maior, 34,00% a 49,00%.

Já o ácido saturado esteárico, por não ter efeito sobre as lipoproteínas sangüíneas, é considerado neutro (KRIS-ETHERTON e YU, 1997). MAIA (1992) referiu para o peixe de água doce tambaqui (*Colossoma macropomum*) 9,80% de esteárico. Valores diferentes foram apontados por MENEZES (2006), que encontrou nos filés frescos da tainha 4,26%, e do camurim 11,93%.

O ácido mirístico (C14:0), detectado em teores pouco expressivos de 2,30% no mandim *in natura* e 2,25% no beneficiado, é o ácido saturado hipercolesterolêmico e aterogênico de maior potencialidade (KRIS-ETHERTON e YU, 1997). Nos filés frescos da tainha e do camurim, MENEZES (2006) detectou valores maiores, 7,66% e 7,09%, respectivamente.

Tabela 2. Ácidos graxos (% de área) do peixe mandim (*Arius spixii*) *in natura* e beneficiado

Ácidos Graxos	Peixe Mandim <i>In natura</i> *	Peixe Mandim Beneficiado*
Capróico (C6:0)	0,38 ^a	1,12 ^a
Mirístico (C14:0)	2,30 ^a	2,25 ^a
Pentadecanóico (C15:0)	1,04 ^a	0,48 ^a
Palmítico (C16:0)	41,19 ^a	39,80 ^a
Palmitoléico (C16:1n7)	7,09 ^a	7,70 ^a
Heptadecanóico (C17:0)	1,19 ^a	1,40 ^b
cis-10-heptadecenóico (C17:1)	0,74 ^a	0,40 ^a
Esteárico (C18:0)	10,40 ^a	9,43 ^a
Oléico (C18:1n9)	16,72 ^a	17,60 ^a
Elaídico(C18:1n9t)	1,10 ^a	1,70 ^a
Linoléico (C18:2n6)	2,55 ^a	1,62 ^a
γ-linolênico (C18:3n6)	0,59 ^a	0,29 ^a
α-linolênico (C18:3n3)	2,09 ^a	1,77 ^a
Eicosenóico (C20:1n9)	0,56 ^a	0,19 ^b
Eicosadienóico (C20:2n6)	0,53 ^a	0,00 ^b
Eicosatrienóico (C20:3n3)	0,98 ^a	0,67 ^a
Eicosapentaenóico (C20:5n3)	1,57 ^a	1,88 ^a
Docosadienóico (C22:2n6)	2,36 ^a	7,07 ^b
Docosaheptaenóico (C22:6n3)	3,87 ^a	2,19 ^a
Tricosanóico (C23:0)	0,80 ^a	1,49 ^a
Lignocérico (C24:0)	1,81 ^a	0,97 ^a
Nervônico (C24:1)	0,13 ^a	0,10 ^a
Σ Saturado	59,11 ^a	56,94 ^a
Σ Monoinsaturado	26,34 ^a	27,69 ^a
Σ Poliinsaturado	14,54 ^a	15,49 ^a
Σ n3	8,51 ^a	6,51 ^b
Σ n6	6,03 ^a	8,98 ^a
Razão n6/n3	0,71:1 ^a	1,38:1 ^a
EPA + DHA	5,44 ^a	4,07 ^b

*Média de 12 amostras analisadas em duplicata. Na mesma linha, médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente ($p < 0,05$).

Em relação aos ácidos graxos monoinsaturados, o oléico, detectado no presente estudo com predominância, tem significativo efeito hipolipidêmico quando substitui gordura saturada na dieta, diminuindo os níveis séricos de colesterol e triacilgliceróis (MAHAN e ESCOTT-STUMP, 2005), o que engrandece o valor nutricional do mandim. Para o tambaqui, MAIA (1992) relatou teor maior desse ácido, 40,10%, mas no curimatá (*Prochilodus scrofa*), peixe de água doce, esse mesmo autor encontrou concentração menor, 15,30%. Teores ainda menores foram detectados por MENEZES (2006), 6,27% nos filés frescos da tainha e 4,88% nos do camurim.

O ácido palmitoléico, segundo principal ácido monoinsaturado do mandim, também foi encontrado por MAIA (1992) no curimatá e no tambaqui, em concentrações de 16,30% e 6,30%, respectivamente.

Dentre os ácidos graxos poliinsaturados, formas importantes de ômega-3 e ômega-6 (n6) foram detectadas no mandim *in natura* e beneficiado, respectivamente: docosahexaenóico (C22:6n3 - DHA), 3,87% e 2,19%; α -linolênico (C18:3n3), 2,09% e 1,77%; eicosapentaenóico (C20:5n3 - EPA), 1,57% e 1,88%; e linoléico (C18:2n6), 2,55% e 1,62%.

Os ácidos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6 possuem funções indispensáveis para o organismo humano, e por esse motivo, são considerados essenciais (ANGELIS, 2000). O impacto dos ácidos ômega-3 na doença cardiovascular, artrite, câncer e outras doenças crônicas, e estados imunológicos e mentais alterados está sendo bastante estudado, assim como a associação da deficiência de ômega-6 com importantes implicações clínicas, inclusive retardo mental, lesões de pele e insuficiência reprodutiva (MAHAN e ESCOTT-STUMP, 2005).

MENEZES (2006) encontrou os seguintes teores de ácidos poliinsaturados: linoléico 6,28%, α -linolênico 5,61%, EPA 5,42%, e DHA 5,05%, nos filés frescos da tainha; EPA 4,28%, linoléico 4,08%, α -linolênico 2,20% e DHA 0,93%, nos do camurim.

A comparação do mandim beneficiado com outros peixes salgado-secos ficou prejudicada pela escassez de trabalhos na literatura que identifiquem e quantifiquem completamente os seus ácidos graxos.

No mandim beneficiado, houve aumento do teor do ácido saturado heptadecanóico (C17:0) de 1,19%, *in natura*, para 1,40%, e do ácido poliinsaturado docosadienóico (C22:2n6) de 2,36%, *in natura*, para 7,07%, porém, em relação aos ácidos monoinsaturado eicosenóico (C20:1n9) e poliinsaturado eicosadienóico (C20:2n6), respectivamente, houve uma diminuição de 0,56%, *in natura*, para 0,19% e de 0,53%, *in natura*, para teor 0. Esses foram os únicos ácidos graxos para os quais, isoladamente, houve diferença significativa entre o peixe *in natura* e o beneficiado ($p < 0,05$).

Na Tabela 2, são também apresentados para o mandim *in natura* e beneficiado, respectivamente, os percentuais totais dos ácidos graxos: saturados, 59,11% e 56,94%; monoinsaturados, 26,34% e 27,69%; poliinsaturados, 14,54%

e 15,49%; EPA + DHA, 5,44% e 4,07%. A redução de ômega-3 (EPA + DHA) ($p < 0,05$) no mandim beneficiado demonstra alteração no perfil de ácidos graxos. MENEZES (2006), nos filés frescos da tainha e do camurim, respectivamente, encontrou teores de 49,77% e 65,71% de saturados, 20,01% e 17,45% de monoinsaturados, 30,12% e 17,88% de poliinsaturados, e 10,47% e 5,21% de EPA + DHA.

O EPA é o ácido graxo essencial mais importante da dieta, por ser precursor dos eicosanóides (CHEN *et al.*, 1995). E o DHA, segundo CHILDS, KING e KNOPP (1990), diminui a concentração sanguínea do LDL-colesterol. Levando em consideração esses e outros benefícios para a saúde, a determinação nesse trabalho da soma desses dois ácidos visou a melhor avaliação nutricional da espécie estudada.

Com o mesmo objetivo, foi determinada a proporção entre os ácidos ômega-6 e ômega-3 (Tabela 2), 0,71:1 no mandim *in natura* e 1,38:1 no beneficiado, não sendo constatada em relação a esse parâmetro diferença significativa entre as formas analisadas ($p \geq 0,05$). A Japan Society of Lipid Nutrition recomenda que a razão n6/n3 seja de no máximo 4:1 para adultos saudáveis e de 2:1 na prevenção de doenças crônicas em idosos (UAUY, MENA e VALENZUELA, 1999). MENEZES (2006) referiu para os filés frescos da tainha e do camurim razão n6/n3 de 1:2.

Os seres humanos podem dessaturar e alongar o ácido α -linolênico em EPA e DHA, porém o excesso de ômega-6 na dieta, acima da proporção ótima n6/n3 de 2:1 a 3:1, satura as enzimas e impede essa conversão (KRIS-ETHERTON, 2000 *apud* MAHAN e ESCOTT-STUMP, 2005).

Colesterol e óxidos de colesterol (OsC)

Na Tabela 3 encontram-se os resultados obtidos para o colesterol e OsC no peixe mandim *in natura* e beneficiado.

Os teores de colesterol do mandim foram de 82,66 mg/100g no *in natura* e 61,30 mg/100g no beneficiado. Essa diferença, estatisticamente significativa ($p < 0,05$), demonstra que o beneficiamento favoreceu a redução do conteúdo total de colesterol.

Tabela 3. Teor de colesterol e óxido de colesterol (7-Ceto) do peixe mandim (*Arius spixii*) *in natura* e beneficiado

Peixe Mandim	Colesterol (mg/100g)	7-Ceto ($\mu\text{g/g}$)
<i>In natura</i> *	82,66 ^a	8,31 ^a
Beneficiado*	61,30 ^b	17,90 ^b

*Média de 15 amostras analisadas em duplicata. Na mesma coluna, médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente ($p < 0,05$).

Valores de colesterol entre 50,00 mg/100g e 90,00 mg/100g foram encontrados por KINSELLA *et al.*, (1977) e SWEENEY e WEIHRAUCH (1977) em peixes de água doce. Níveis maiores foram relatados por MENEZES (2006) para os filés frescos da tainha, 188,00 mg/100g, e do camurim, 187,52 mg/100g. Segundo BRAGAGNOLO (1997), essa variação entre os resultados pode ser atribuída a uma série de fatores, como espécie, idade, sexo, alimentação disponível, estação do ano, condições de criação e métodos de análise.

A diminuição da concentração de colesterol no mandim beneficiado está associada à degradação desse esterol a outros compostos, mais especificamente ao 7-Ceto, único OsC detectado no presente estudo. No mandim *in natura* foram encontrados 8,31 $\mu\text{g/g}$ de 7-Ceto, no beneficiado esse teor aumentou para 17,90 $\mu\text{g/g}$ ($p < 0,05$). As Figuras 1a, 1b e 1c apresentam os cromatogramas da amostra analisada.

O 7-Ceto é o óxido que tem sido utilizado como indicador da oxidação do colesterol em alimentos, por ser produzido em maior quantidade e nos estágios iniciais do processo oxidativo (RODRIGUEZ-ESTRADA *et al.*, 1997).

Os dados existentes na literatura referentes a alimentos frescos demonstram que originalmente não deveriam conter OsC (PANIANGVAIT *et al.*, 1995). Mas, de acordo com MOURA *et al.* (2002), nem sempre é isso que se observa. Os poucos estudos que quantificaram OsC em produtos frescos apresentaram resultados bastante variáveis.

O colesterol é instável sob uma grande variedade de condições, como luz, calor, radiação, presença de radicais livres, oxigênio e metais de transição (PANIANGVAIT *et al.*, 1995), parâmetros que têm sido estudados como fatores influenciadores da sua oxidação (SAMPAIO, 2004).

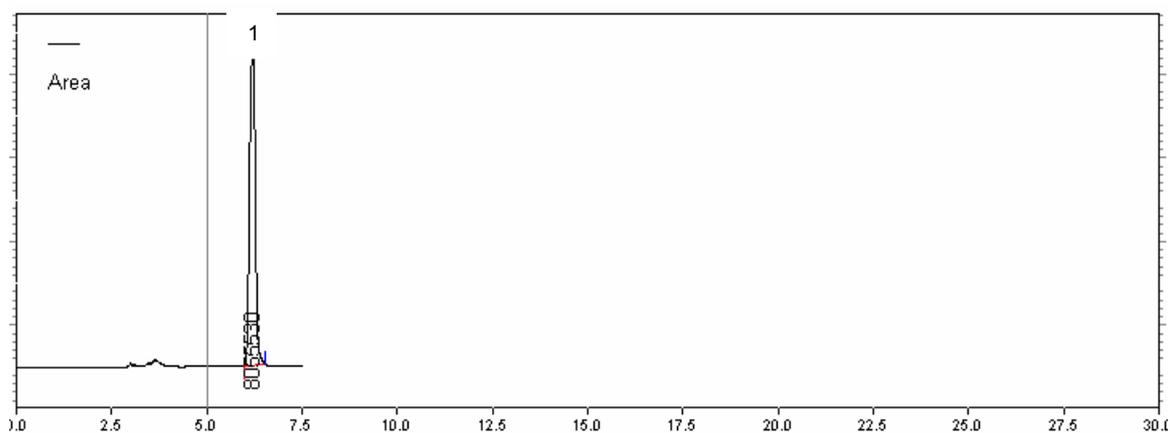


Figura 1a. Cromatograma padrão de colesterol a 206 nm (Pico nº 1).

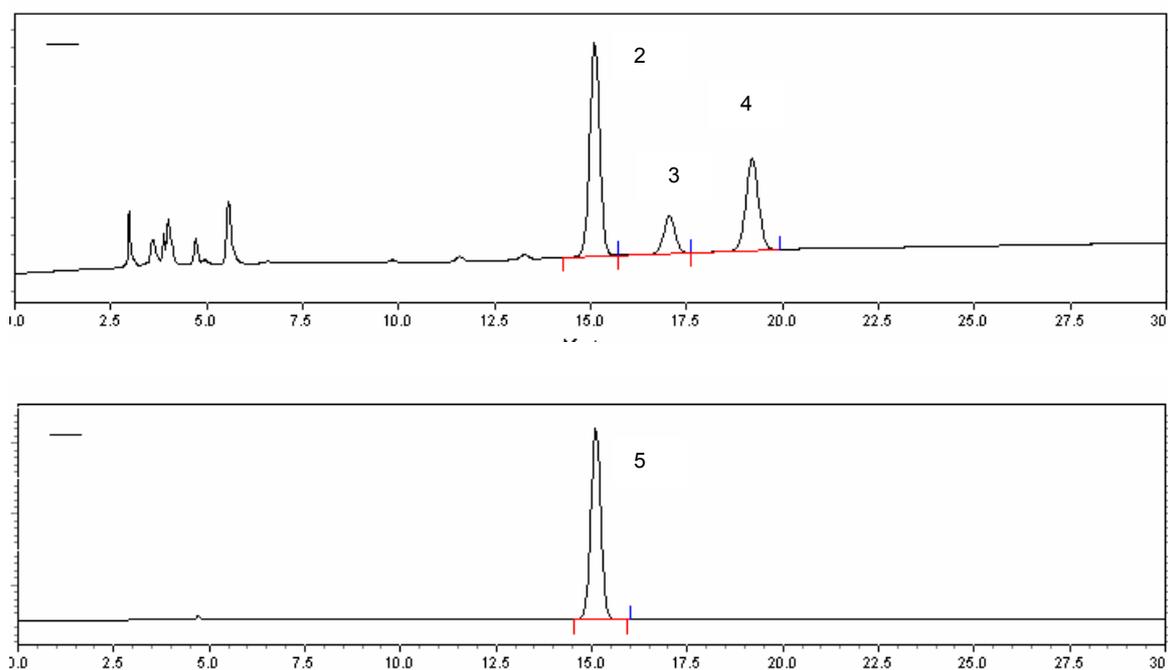


Figura 1b. Cromatograma mix de óxidos padrões (1º cromatograma a 206 nm, os picos referem-se aos seguintes compostos: Pico 2 = 25-OH; Pico 3 = 7 α -OH; Pico 4 = 7 β -OH e 2º cromatograma a 233 nm, o pico mostrado refere-se ao composto 7-Ceto).

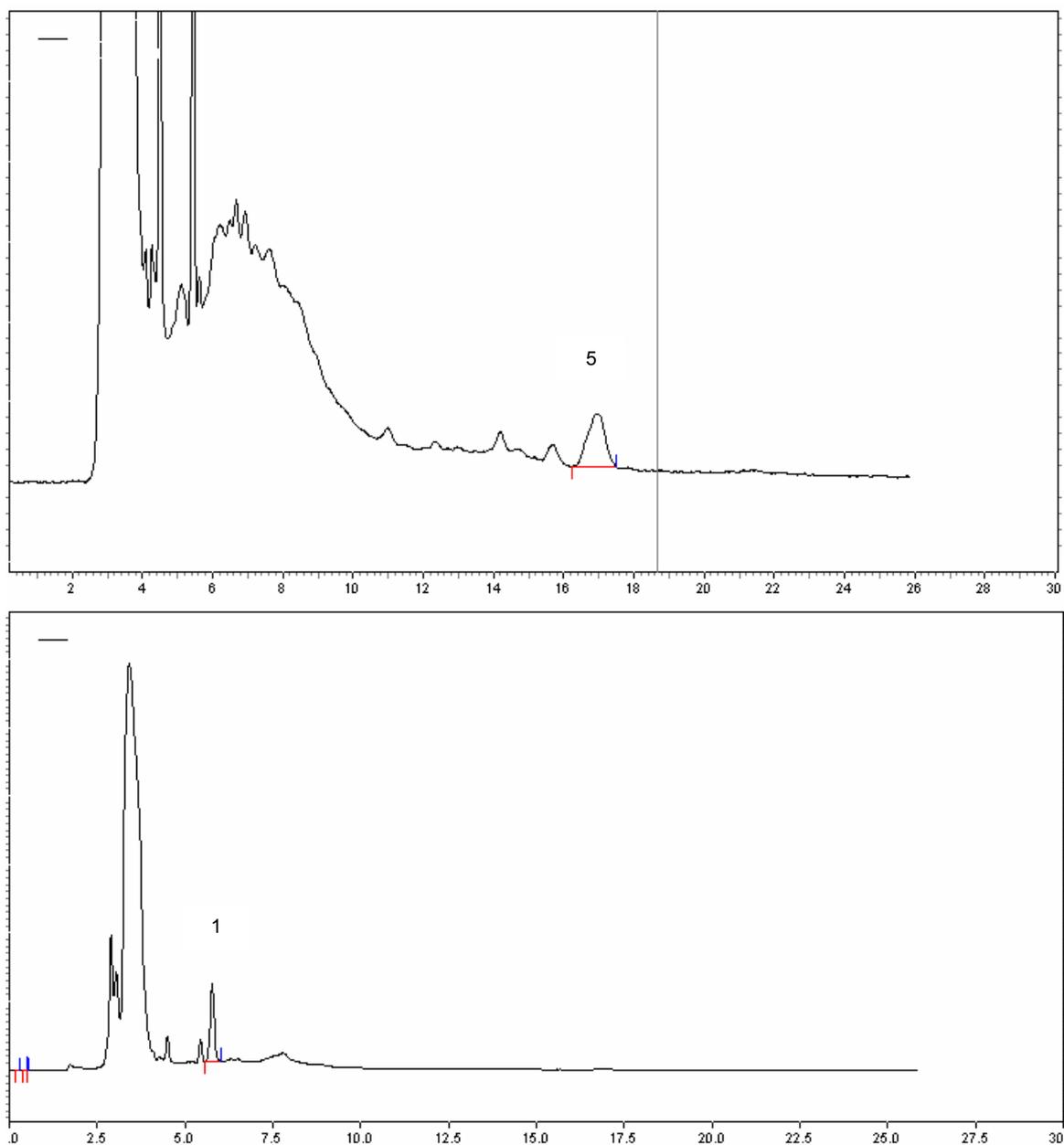


Figura 1c. Cromatograma mix de uma amostra de mandim obtido por CLAE (1° cromatograma a 233 nm, para a detecção de 7-Ceto, e 2° cromatograma a 206 nm, para a detecção de colesterol e outros óxidos).

Pesquisas têm comprovado que a formação dos OsC em alimentos é especialmente determinada pela combinação de três fatores: disponibilidade de oxigênio, presença de ácidos graxos poliinsaturados e temperatura elevada (TAI, CHEN e CHEN, 1999). Os hidroperóxidos que resultam da oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados iniciam a oxidação do colesterol e podem aumentá-la sinergicamente (SMITH, 1987).

O pescado normalmente está sujeito a procedimentos tecnológicos que envolvem exposição a altas temperaturas (SEBEDIO *et al.*, 1993). A forma de exposição ao calor se constitui em fator fundamental na oxidação do colesterol, sendo maior a formação dos OsC em alimentos submetidos a aquecimento direto (MORGAN e ARMSTRONG, 1992).

CHEN e YEH (1994), estudando a presença de OsC em peixes pequenos secos ao sol, encontraram 7α -OH, 7β -OH, 7-Ceto e 5,6 α -epóxido em concentrações que variaram de 4,82 ppm a 65,70 ppm, sendo o 7α -OH o óxido predominante. Os autores referiram que as condições abusivas de processamento e armazenamento foram o fator principal para a formação desses óxidos.

O mandim, como já descrito, é beneficiado sem obediência a nenhum critério, exposto ao ar, umidade relativa não controlada, e seco com direta incidência da luz do sol por tempo indeterminado.

SAMPAIO (2004), no camarão salgado-seco, detectou 7α -OH, 7β -OH (predominante), 7-Ceto e 25-OH em teores de 4,52 $\mu\text{g/g}$ a 77,30 $\mu\text{g/g}$, também associando a sua formação a abusos durante a secagem ao sol e/ou armazenamento.

No pescado salgado-seco, o sal também se constitui em facilitador da oxidação lipídica. Associado ao calor, ele torna-se um forte pró-oxidante das gorduras, através da ativação da lipoxidase no músculo (PARDI *et al.*, 2001).

O perfil dos OsC formados em alimentos e as quantidades correspondentes são definidos pelas características desse alimento e interações entre seus componentes e produtos de decomposição, durante o processamento (MORALES-AIZPURÚA e TENUTA-FILHO, 2002).

Conclusões

Nas condições em que este trabalho foi desenvolvido, considerando os resultados encontrados, foi possível concluir que o beneficiamento favoreceu alterações no valor nutricional do peixe mandim (*Arius spixii*). Observou-se redução do teor de proteínas, carboidratos, calorias e ácidos graxos poliinsaturados ômega-3, além de evolução do processo de oxidação do

colesterol, constatada pelo aumento da concentração do óxido 7-cetocolesterol (7-Ceto), que se iniciou no produto fresco.

A intensidade das alterações está associada às condições inadequadas em que o peixe é salgado e seco. O elevado nível de umidade no peixe beneficiado, acima do recomendado pela legislação brasileira para pescado salgado, foi também um indicativo dessa inadequação.

Referências Bibliográficas

ALAGOAS, SEPLAN (Secretaria de Planejamento), CDT (Coordenação de Desenvolvimento Científico e Tecnológico). *Região das lagoas Mundaú/Manguaba: documentário da ictiofauna*. Projeto de Levantamento Ecológico Cultural (PLEC) - Segunda etapa. Maceió, 1980.

ANGELIS, R.C. A importância fisiológica dos ácidos graxos ômega. *Rev. Nutrição Pauta*, n.40, p.44-56, 2000.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Washington, D. C. *Official methods of analysis*. 15.ed. Washington, 1990. 109p.

BADOLATO, E.S.G.; CARVALHO, J.B.; AMARAL MELLO, M.R.P.; TAVARES, M.; CAMPOS, N.C.; AUED-PIMENTEL, S.; MORAIS, C. Composição centesimal, de ácidos graxos e valor calórico de cinco espécies de peixes marinhos nas diferentes estações do ano. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v.54, n.1, p.27-35, 1994.

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M.N. *Fundamentos de tecnologia de alimentos*. 1.ed. São Paulo: Atheneu, 1998. 317p.

BASTOS, J.R. Influência da secagem sobre algumas propriedades físico-químicas do músculo de cação branco (*Carcharynus porosus*). *Arq. Ciênc. Mar*, v.17, n.2, p.77-78, 1977.

BRAGAGNOLO, N. *Fatores que influenciam o nível de colesterol, lipídios totais e composição de ácidos graxos em camarão e carne*. Campinas, 1997. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal. Regulamento da inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal. Aprovado pelo Decreto n.30.691, 29 mar. 1952, alterado pelos Decretos n.1255, 25 jun. 1962, 1236, 02 set. 1994, 1812, 08 fev. 1996 e 2244, 04 jun. 1997. Brasília, 1997.

BRASIL. Leis, Decretos, etc. Portaria nº33/98 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. *Diário Oficial*, Brasília, 30 mar. 1998. Seção 1, n.60-E, p.5-6. Adota os valores constantes das tabelas do anexo desta portaria como níveis de IDR (Ingestão Diária Recomendada) para as vitaminas, minerais e proteínas.

BURGESS, G.H.O.; CUTTING, C.L.; LOVERN, J.A.; WATERMAN, J.J. *Fish handling & processing*. New York: Chemical Publishing Co. Inc., 1967.

BURR, M.L. Fish and the cardiovascular systems. *Progr. Food Nutr. Sci.*, v.13, n.3-4, p.291-316, 1989.

CASTELO, F.P.; AMAYA, D.R.; STRONG, F.C. Aproveitamento e características da gordura cavitária do tambaqui, *Colossama macropomum* (CURVIER, 1818). *Acta Amazônica*, v.10, n.3, p.557-76, 1980.

CHEN, J.; YEH, G. Cholesterol oxidation products in small sun-dried fish. *Food Chem.*, v.50, n.2, p.167-70, 1994.

CHEN, I-C.; CHAPMAN, F.A.; WEI, C-I.; PORTEIR, K.M.; O' KEEFE, S.F. Differentiation of cultured and wild sturgeon (*Acipenser oxyrinchus desotoi*) based on fatty acid composition. *J. Food Sci.*, v.60, n.3, p.631-35, 1995.

CHILDS, M.T.; KING, I.B.; KNOPP, R.H. Divergent lipoprotein responses to fish oils with various ratios of eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids. *Am. J. Clin. Nutr.*, v.52, n.4, p.632-39, 1990.

CORNEJO, F.E.P.; NOGUEIRA, N.I.; PARK, K.J. *Manual de preservação do pescado salgado-seco*. EMBRAPA, 1997.

CSALLANY, A.S.; AYAZ, K.L. Quantitative determination of organic solvent soluble lipofresin pigments in tissues. *Lipids*, v.11, n.11, p.412-17, 1976.

CURI, R.; POMPÉIA, C.; MIYASAKA, K.; PROCÓPIO, J. *Entendendo as gorduras - os ácidos graxos*. 1.ed. São Paulo, Editora Manole Ltda, 2002.

EFFEMBERGUER, G.; SCHOTTE, K. *Empaquetado de la carne y productos cárnicos*. Zaragoza, Espana: Editorial Acribia, 1972.

FOLCH, J.; LEES, M.; SLOANNE STANLEY, G. H. A simple method for the isolation and purification of total lipide from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, Baltimore, v.226, n.1, p.497-509, 1957.

FURTADO, S.M.B.; ROMANELLI, P.F.; MORAES, M.A.C.; SHIMOKOMAKI, M. Efeito da castração e salga na qualidade da carne de caprinos. *Hig. Aliment.*, v.6, n.22, p.23-26, 1992.

GIOIELLI, L.A.; PITOMBO, R.N.M. Conservação de alimentos pelo controle da umidade. In: BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M.N. Fundamentos de tecnologia de alimentos. 1.ed. São Paulo: Atheneu, 1998. 317p.

GRECCHI, D. Salga de peixe. *Rev. Nac. Pesca.*, v.14, n.120, p.10-13, 1972.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab. Pract.*, v.22, n.8, p.475-76, 1973.

HENDERSON, R.J.; TOCHER, D.R. The lipid composition and biochemistry of freshwater fish. *Progr. Lipid Res.*, v.26, n.4, p.281-347, 1987.

HEROLD, P.M.; KINSELLA, J.E. Fish oil consumption and decreased risk of cardiovascular disease: a comparison of findings from animal and human feeding trials. *Am. J. Clin. Nutr.*, v.43, n.4, p.566-598, 1986.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. 3.ed. São Paulo, 1989.

KINSELLA, J.E.; SHIMP, J.L.; MAI, J.; WEIHRAUCH, J. Sterol, phospholipid, mineral content and proximate composition of filets of select freshwater fish species. *J. Food Bioch.*, v.1, n.2, p.131-40, 1977.

KOTB, A.R.; HADEED, A.F.A.; AL-BAKER, A.A. Omega-3 polyunsaturated fatty acid content of some popular species of Arabian Gulf fish. *Food Chem.*, v.40, n.2, p.185-90, 1991.

KRAEMER, F.B. *Análise microbiológica e determinação físico-química de amostras de camarão salgado-seco comercializadas no Estado do Rio de Janeiro*. 2000. 79p. Dissertação - Universidade Federal Fluminense.

KRIS-ETHERTON, P.M; YU, S. Individual fatty acid effects on plasma lipids and lipoproteins: human studies. *Am. J. Clin. Nutr.*, v.65 (Suppl.1), p.1628-44, 1997.

KRIS-ETHERTON, P.M. *et al.* Polyunsaturated fatty acids in the foodchain in the United States. *Am. J. Clin. Nutr.*, 71, 179, 2000. *apud* MAHAN, L.K.; ESCOTT-STUMP, S. *Krause: alimentos, nutrição e dietoterapia*. 11.ed. São Paulo: ROCA, 2005.

LABUZA, T.P. Effects of dehydration and storage. *Food Technol.*, v.27, n.2, p.20-26, 1973.

LUZIA, L.A. *Influência da sazonalidade no valor nutricional e perfil lipídico em cinco espécies populares de pescado*. São Paulo, 2000. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Saúde Pública - Universidade de São Paulo.

MADRID, R.M. O uso de coletor solar com complementação de resistência elétrica na prática de secagem de cação. Campinas, 1982, 86p. Dissertação de Mestrado - Universidade de Campinas. *apud* MORAIS, C.; SILVEIRA, N.F.A. Alguns aspectos da estabilidade química e microbiológica do pescado salgado, prensado e seco. *Colet. Ital*, v.24, n.2, p.129-36,1994.

MAHAN, L.K.; ESCOTT-STUMP, S. *Krause: alimentos, nutrição e dietoterapia*. 11.ed. São Paulo: ROCA, 2005.

MAIA, E.L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; AMAYA-FARFÁN, J. Proximate, fatty acid and amino acid. Composition of the Brazilian freshwater fish *Prochilodus scrofa*. *Food Chem.*, v.12, p.275-86, 1983.

MAIA, E.L. *Otimização da metodologia para caracterização de constituintes lipídicos e determinação da composição em ácidos graxos e aminoácidos de peixes de água doce*. Campinas, 1992. 242p. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas.

MAIA, E.L.; OLIVEIRA, C.C.S.; SANTIAGO, A.P.; CUNHA, F.E.A.; HOLANDA, F.C.A.; SOUSA, J.A. Composição química e classes de lipídeos em peixes de água doce curimatã comum (*Prochilodus cearensis*). *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v.19, n.3, p.433-37, 1999.

MENEZES, M.E.S. *Valor nutricional de espécies de peixe (água salgada e estuário) do Estado de Alagoas*. Maceió, 2006. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - Centro de Ciências Exatas e Naturais - Universidade Federal de Alagoas.

MORAIS, C.; SILVEIRA, N.F.A. Alguns aspectos da estabilidade química e microbiológica do pescado salgado, prensado e seco. *Colet. Ital*, v.24, n.2, p.129-36, 1994.

MORALES-AIZPURÚA, I.C.; TENUTA-FILHO, A. Óxidos de colesterol: ocorrência em alimentos, formação e efeitos biológicos. *Rev. Bras. Ciênc. Farm.*, v.38, n.4, p.431-42, 2002.

MORALES-AIZPURÚA, I.C.; TENUTA-FILHO, A. Colesterol, 7-cetocolesterol e 25-hidroxicolesterol em maionese. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v.25, n.3, p.495-99, 2005.

MORGAN, J.N.; ARMSTRONG, D.J. Quantification of oxidation products in egg yolk powder spray-dried with direct heating. *J. Food Sci.*, v.57, n.1, p.43-45, 1992.

MOURA, A.F.P.; TORRES, R.P.; MANCINI-FILHO, J.; TENUTA-FILHO, A. Caracterização da fração lipídica de amostras comerciais de camarão-rosa. *Arch. Latinoamericanas Nutr.*, v.52, n.2, p.207-11, 2002.

NATARAJAN, U.M.; SREENIVASAN, A. Proximate and mineral composition of freshwater fishes. *Indian Journal of Fisheries*, v.8, n.2, p.422-29, 1961.

NORT, Coletânea de informações práticas a indústria pesqueira. Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Pesqueiro do Brasil. 1974. *apud* REALE, D.G. *Aspectos do pescado salgado: tecnologia e microbiologia*. Belém, 1997. Monografia de Especialização - Faculdade de Ciências Agrárias do Pará.

OGAWA, M.; MAIA, E. Alterações da carne de pescado por processamento e estocagem. In: OGAWA, M.; MAIA, E. *Manual de pesca - Ciência e tecnologia do pescado - Volume I*. São Paulo: Livraria Varela, 1999. Cap.13, p.222-49.

OGAWA, M.; NUNES, M.L.; OGAWA, N.B.P.; DINIZ, F.M.; OETTERER, M.; MARTIN, A.M.; ITÓ, L.S.; MAIA, E. Tecnologia do pescado. In: OGAWA, M.;

MAIA, E. Manual de pesca - Ciência e tecnologia do pescado - Volume I. São Paulo: Livraria Varela, 1999. Cap.16, p.291-388.

PANIANGVAIT, P.; KING, A.J.; JONES, A.D.; GERMAN, B.G. A critical review cholesterol oxides in foods of animal origin. *J. Food Sci.*, v.60, n.6, p.1159-74, 1995.

PARDI, M.C.; SANTOS, I.F.; SOUZA, E.R.; PARDI, H.S. *Ciência, higiene e tecnologia da carne*. Goiânia: UFG, 2001. 623p.

PEZZATO, L.E. *Efeito de diferentes níveis de gordura animal e vegetal sobre o desempenho e deposição de ácidos graxos em pacu (Piaractus mesopotamicus)*. Jaboticabal, 1990. Tese de Doutorado - Faculdade de Ciências Agro-Veterinárias - UNESP.

REALE, D.G. *Aspectos do pescado salgado: tecnologia e microbiologia*. Belém, 1997. Monografia de Especialização - Faculdade de Ciências Agrárias do Pará.

RODRIGUEZ-ESTRADA, M.T.; PENAZZI, G.; CABONI, M.F.; BERTACCO, G.; LERCKER, G. Effect of different cooking methods on some lipid and protein components of hamburgers. *Meat Sci.*, v.45, n.3, p.365-75, 1997.

SAMPAIO, G.R. *Ocorrência de óxidos de colesterol e análise do perfil lipídico em camarão salgado-seco*. São Paulo, 2004. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo.

SARGENT, J.R.; HENDERSON, R.J. Marine (n-3) polyunsaturated fatty acids. In: HAMILTON, R. J. *Developments in oils and fats*. London, 1995.

SARGENT, J.R. Fish oils and human diet. *Br. J. Nutr.*, v.78 (Suppl.1), p.5-13, 1997.

SEBEDIO, J.L.; RATNAYAKE, W.M.N.; ACKMAN, R.G.; PREVOST, J. Stability of polyunsaturated ω -3 fatty acids during deep fat frying of Atlantic mackerel (*Scomber scombrus* L.). *Food Res. International*, v.26, n.3, p.163-72, 1993.

SIQUEIRA, A.A.Z.C. *Efeito da irradiação e refrigeração na qualidade e no valor nutritivo da tilápia (Oreochromis niloticus)*. Piracicaba, 2001.137p. Dissertação de Mestrado - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

SMITH, L.L. Cholesterol autoxidation 1981-1986. *Chem. Phys. Lipids*, v.44, n.2-4, p.87-125, 1987.

SWEENEY, J.P.; WEIHRAUCH, J. Summary of data for cholesterol in foods and methods for its determination. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, v.8, p.131-60, 1977.

SZENTTAMÁSY, E.R.; BARBOSA, S.M.V.B.; OETTERER, M.; MORENO, I.A.M. Tecnologia do pescado de água doce: aproveitamento do pacu (*Piaractus mesopotamicus*). *Sci. Agric.*, v.50, n.2, p.303-10, 1993.

TAI, C.Y.; CHEN, Y.C.; CHEN, B.H. Analysis, formation and inhibition of cholesterol oxidation products in food: an overview (Part I). *J. Food Drug Anal*, v.7, n.4, p.243-57, 1999.

UAUY, R.; MENA, P.; VALENZUELA, A. Essential fatty acids as determinants of lipids requirements in infants, children and adults. *European J. Clin. Nutrition*, v.53, n.1, p.66-67, 1999.

VICENTE, S.J.V. *Formação de óxidos de colesterol em hambúrguer bovino em função do binômio tempo/temperatura de preparação*. 2003. 77p. Dissertação - Faculdade de Saúde Pública - Universidade de São Paulo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O peixe mandim (*Arius spixii*) constitui alimento com teor satisfatório de proteínas, ácidos graxos insaturados e colesterol, o que permite classificá-lo como pescado de significativo valor nutricional. O alto teor de lipídeos, incluindo ácidos graxos saturados, deve ser considerado, no entanto, na elaboração de dietas.

Como alimento de fácil decomposição, o mandim tem no beneficiamento através da salga e secagem uma opção para conservação. Mas a forma como o processo é conduzido, com exposição ao ar, umidade relativa não controlada e direta incidência da luz do sol por tempo indeterminado, compromete a qualidade do produto final.

No mandim beneficiado, foram detectados nível de umidade acima do permitido pela legislação brasileira, redução do teor de proteínas, carboidratos, calorias e ácidos graxos poliinsaturados ômega-3, e também intensificação da oxidação do colesterol, pelo aumento do teor do óxido 7-cetocolesterol (7-Ceto). Essas alterações não apenas representam perda de nutrientes, mas também tornam o mandim fonte considerável de compostos com efeitos adversos para a saúde: os óxidos de colesterol (OsC). O 7-Ceto, na verdade, foi encontrado no mandim ainda *in natura*, mas a oxidação do colesterol foi agravada pelo beneficiamento.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam a necessidade de avaliação dos procedimentos de manipulação do pescado consumido e comercializado pela população ribeirinha do Complexo Estuarino das Lagoas Mundaú/Manguaba, em Alagoas, particularmente dos produtos salgados e secos, como o peixe mandim, incluindo todos os estágios – desde a captura até a comercialização. A identificação dos riscos associados à produção dos alimentos permitirá o estabelecimento de medidas que minimizem perdas e garantam o controle de sua qualidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAGOAS, SEPLAN (Secretaria de Planejamento), CDT (Coordenação de Desenvolvimento Científico e Tecnológico). *Região das lagoas Mundaú/Manguaba: documentário da ictiofauna*. Projeto de Levantamento Ecológico Cultural (PLEC) - Segunda etapa. Maceió, 1980.

ARMSTRONG, S.G.; LEACH, D.N.; WYLLIE, S.G. Nutritional evaluation of lipids in fish from temperate Australian waters. *J. Food Sci.*, v.56, n.4, p.1111-12, 1991.

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M.N. *Fundamentos de tecnologia de alimentos*. 1.ed. São Paulo: Atheneu, 1998. 317p.

BASTOS, J.R. Influência da secagem sobre algumas propriedades físico-químicas do músculo de cação branco (*Carcharynus porosus*). *Arq. Ciênc. Mar*, v.17, n.2, p.77-78, 1977.

BERTULLO, V.H. La tecnologia de los productos de la pesca y la nutrición. *CARPAS. Documentos Ocasionales*, n.3, p.1-5, 1966.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, Centro de Pesquisa e Gestão de Recursos Pesqueiros do Litoral Nordeste. Boletim estatístico da pesca marítima e estuarina do nordeste do Brasil: 2001. Tamandaré, 2002.

BURGESS, G.H.O.; CUTTING, C.L.; LOVERN, J.A.; WATERMAN, J.J. *Fish handling & processing*. New York: Chemical Publishing Co. Inc., 1967.

CASTRO, L.A.B. Bioquímica de pescado. *Bol. Tec. Ins. Pesca*, v.2, n.2, p.1-16, 1988.

CORNEJO, F.E.P.; NOGUEIRA, N.I.; PARK, K.J. *Manual de preservação do pescado salgado-seco*. EMBRAPA, 1997.

COSTA, K.M.P.; MACEDO, S.J. Composição química de algumas espécies de peixes estuarinos capturados no canal de Santa Cruz-Itamaracá (Pernambuco). *Arq. Biol. Tecnol.*, v.28, n.4, p.501-19, 1985.

ECHARTE, M.; CONCHILLO, A.; ANSOARENA, D.; ASTIASARÁN, I. Óxidos de colesterol em langostinos frescos y congelados, crudos y a la plancha. *Nutr. Hosp.*, v.20, n.4, p.293-96, 2005.

ETOH, S. *Approch to dry salt fish processing*. Roma: FAO, 1975.

FEPEAM - FEDERAÇÃO DOS PESCADORES DOS ESTADOS DO AMAZONAS E RORAIMA. *Perfil econômico do setor pesqueiro do estado do Amazonas*. Manaus, 2000. 15p.

FERREIRA, J.M.; SOUSA, R.V.; BRAGA, M.S.; VIEIRA, E.C.; CAMPOS, E.J. Efeito do tipo de óleo adicionado à dieta sobre o teor de colesterol em partes da carcaça de frangos de corte de acordo com sexo e linhagem. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v.19, n.2, p.189-93, 1999.

FURTADO, S.M.B.; SHIMOKOMAKI, S.; ROMANELLI, P.F.; RODRIGUES-AMAYA, D.B. Avaliação da qualidade da carne caprina salgada. *Hig. Aliment.*, v.5, n.18, p.34-38, 1991.

FURTADO, S.M.B.; ROMANELLI, P.F.; MORAES, M.A.C.; SHIMOKOMAKI, M. Efeito da castração e salga na qualidade da carne de caprinos. *Hig. Aliment.*, v.6, n.22, p.23-26, 1992.

GERMANO, P.M.; GERMANO, M.I.; OLIVEIRA, C.A.F. Aspectos da qualidade do pescado de relevância em saúde pública. *Hig. Aliment.*, v.12, n.53, p.30-37, 1998.

KOTB, A.R.; HADEED, A.F.A.; AL-BAKER, A.A. Omega-3 polyunsaturated fatty acid content of some popular species of Arabian Gulf fish. *Food Chem.*, v.40, n.2, p.185-90, 1991.

MAIA, E.L. *Otimização da metodologia para caracterização de constituintes lipídicos e determinação da composição em ácidos graxos e aminoácidos de peixes de água doce*. Campinas, 1992. 242p. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas.

MORALES-AIZPURÚA, I.C.; TENUTA-FILHO, A. Colesterol, 7-cetocolesterol e 25-hidroxicolesterol em maionese. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v.25, n.3, p.495-99, 2005.

OGAWA, M.; KOIKE, J. *Manual de pesca*. Fortaleza: Associação dos Eng. de Pesca do Estado do Ceará, 1987. p.576-80.

PARDI, M.C.; SANTOS, I.F.; SOUZA, E.R.; PARDI, H.S. *Ciência, higiene e tecnologia da carne*. Goiânia: UFG, 2001. 623p.

REALE, D.G. *Aspectos do pescado salgado: tecnologia e microbiologia*. Belém, 1997. Monografia de Especialização - Faculdade de Ciências Agrárias do Pará.

SAMPAIO, G.R. *Ocorrência de óxidos de colesterol e análise do perfil lipídico em camarão salgado-seco*. São Paulo, 2004. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo.

SARGENT, J.R.; HENDERSON, R.J. Marine (n-3) polyunsaturated fatty acids. In: HAMILTON, R. J. *Developments in oils and fats*. London, 1995.

SARGENT, J.R. Fish oils and human diet. *Br. J. Nutr.*, 78 (Suppl.1), p.5-13, 1997.

SIMÕES, D.R.S.; PEDROSO, M.A.; RUIZ, W.A.; ALMEIDA, T.L. Hambúrgueres formulados com base protéica de pescado. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v.18, n.4, p.414-20, 1998.

SMITH, L.L. Cholesterol autoxidation 1981-1986. *Chem. Phys. Lipids*, v.44, n.2-4, p.87-125, 1987.

STANSBY, M.E. Nutritional properties of fish oils. *World Rev. Nutr. Diet.*, 11, p.46-105, 1969.

STANSBY, M.E. *Tecnología de la industria pesqueira*. Zaragoza: Acribia, 1979.

VENUGOPAL, V.; DOKE, S.N.; THOMAS, P. Radiation processing to improve the quality of fishery products. *Crit. Revs. Food Science Nutr.*, v.39, n.5, p.391-440, 1999.

WATERMAN, J.J. *La producción de pescado seco*. Roma: FAO, 1976. 52p.