

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE PEIXES DE ÁGUA DOCE
DA REGIÃO AMAZÔNICA BRASILEIRA.

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Antonio José Inhamuns da Silva, aprovada pela Comissão Julgadora em 04 de agosto de 2000.

Campinas, 04 de agosto de 2000.


Prof.ª. Dra. **Maria Regina B. Franco**
Presidente da Banca

Antonio José Inhamuns

Engenheiro de Pesca

Mestre em Tecnologia de Alimentos

Prof.ª. Maria Regina Bueno Franco

Orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Título de Doutor em Ciência de Alimentos.

Campinas – SP

2000

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

SEÇÃO CIRCULANTE

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

2000/3328

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	I/UNICAMP
	In4c
V.	Ex.
TOMBO BC	42209
PROC.	16-278100
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	22/09/00
N.º CPD	

CM-00144794-5

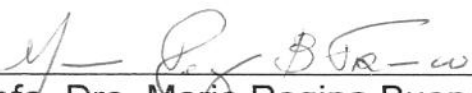
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

In4c Inhamuns, Antonio José
Composição de ácidos graxos de peixes de água doce da região amazônica brasileira / Antonio José Inhamuns. – Campinas, SP: [s.n.], 2000.

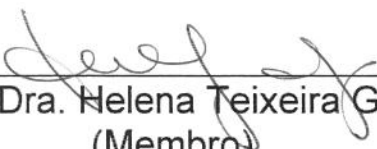
Orientador: Maria Regina Bueno Franco
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Peixes de água doce (Amazônia). 2. Ácidos Graxos – Composição. 3. Ácidos graxos ômega-3. I. Franco, Maria Regina Bueno. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

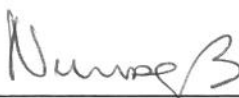
Membros da Banca Examinadora



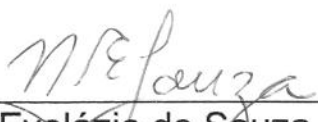
Profa. Dra. Maria Regina Bueno Franco
(Orientadora)



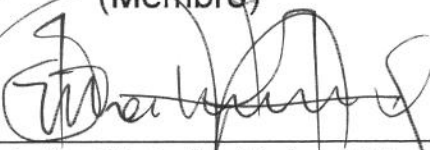
Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy
(Membro)



Dra. Neura Bragagnolo
(Membro)



Prof. Dr. Nilson Evelázio de Souza
(Membro)



Prof. Dr. Makoto Matsushita
(Membro)

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
(Membro)

Profa. Dra. Délia Rodrigez-Amaya
(Membro)

Campinas, de agosto de 2000

AGRADECIMENTOS

Ao **Sr.** meu **Deus** que sempre esteve presente no sucesso e na dificuldade.

À paciência, compreensão e aos conhecimentos sempre presentes da **Prof^a. Dr^a. Maria Regina Bueno Franco**, que de forma ímpar, contribuíram para o produto final deste trabalho; agradeço também pela oportunidade de crescimento profissional através da orientação que me foi dada.

Ao Departamento de Ciências Pesqueiras da Universidade Federal do Amazonas, em especial ao **Prof. Msc. Pedro Roberto de Oliveira**, que assumiu bravamente as disciplinas do curso de Engenharia de Pesca e os projetos da área de Tecnologia do Pescado durante a realização deste curso.

Ao **Pof. Dr. José Raimundo Pereira**, em virtude das análises estatísticas realizadas e por sua amizade.

À Coordenação de Pesquisas em Aquicultura do INPA, na pessoa do **Prof. Dr. Manoel Pereira Filho** e da **Auxiliar Técnica Sr^a Maria Inês**, devido a grande contribuição na preparação das amostras para o transporte até Campinas/SP.

Ao acadêmico de Engenharia de Pesca **Sebastião Batalha**, pelo auxílio na recepção e processamento das amostras de pescado.

Agradeço a valiosa colaboração da Técnica de Laboratório, **Sr^a Cristina Boccato Ferreira**, na determinação do teor de lipídios das amostras analisadas.

À **Sr^a Natália Janzantti**, pela obtenção dos espectros de massas dos ácidos graxos.

À equipe do Laboratório de Óleos e Gorduras/DTA/FEA, em especial aos Professores **Dr. Daniel Barrela-Arelano** e **Dr^a Lireny Gonçalves**, pela oportunidade dada para a realização de trabalhos de pesquisa e pelos conhecimentos adquiridos.

Agradecer é pouco, mas aos colegas pós-graduandos e pós-graduados do Laboratório de Análise de Alimentos/DCA/FEA, e aos amigos da “embaixada amazonense” em Campinas (Nilton & Marluce, Cardoso & Líbia, José Raimundo & Terezinha) serei eternamente grato pelo apoio e pela saudável convivência durante estes anos de labuta.

*À minha querida família
Romilda, Marília, Saulo e Felipe,
com todo amor e carinho.*

“...Aqui a gente merenda, almoça e janta peixe.”

Ribeirinho de Iranduba/AM

SUMÁRIO

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
Resumo Geral	x
General Abstract	xii

CAPÍTULO I

ÁCIDOS GRAXOS EM PESCADO - PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS E COMPOSIÇÃO EM PEIXES DE ÁGUA DOCE DO BRASIL

RESUMO	2
SUMMARY	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	8
3. COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE PEIXES DE ÁGUA DOCE DO BRASIL ..	11
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13

CAPÍTULO II

Composição dos Lipídios Totais, Neutros e Fosfolipídios de Mapará (*Hypophthalmus* sp.) da Região Amazônica Brasileira

RESUMO	20
INTRODUÇÃO	20
MATERIAIS E MÉTODOS	22
Amostragem	22
Extração e Determinação de Umidade e Lipídios Totais	22
Separação das Classes de Lipídios	22
Análise de Ácidos Graxos	23

Identificação e Quantificação de Ácidos Graxos	24
Análise Estatística	24
RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
Teores de Umidade e Lipídios Totais	24
Composição de Ácidos Graxos de Mapará	25
Fração de Lipídios Totais	26
Fração de Lipídios Neutros	33
Fração de Fosfolipídios	37
LITERATURA CITADA	42

CAPÍTULO III

Composição de Ácidos Graxos de Tucunaré (*Cichla ocellaris*) da Região Norte do Brasil

RESUMO	47
INTRODUÇÃO	47
MATERIAIS E MÉTODOS	49
<i>Amostragem</i>	49
<i>Extração e determinação de umidade e lipídios totais</i>	49
<i>Separação das classes de lipídios</i>	49
<i>Análise de ácidos graxos</i>	50
<i>Identificação de ácidos graxos</i>	51
<i>Análise estatística</i>	51
RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
<i>Teores de umidade e lipídios da espécie estudada</i>	51
<i>Composição de ácidos graxos de tucunaré</i>	52
<i>Fração de lipídios totais</i>	52
<i>Fração de lipídios neutros</i>	60
<i>Fração de fosfolipídios</i>	64
REFERÊNCIAS	70

CAPÍTULO IV

Composição de Ácidos Graxos de Lipídios Totais, Neutros e Fosfolipídios de Curimatã (*Prochilodus nigricans*) Oriundo do Estado do Amazonas, Brasil

RESUMO	74
INTRODUÇÃO	74
MATERIAIS E MÉTODOS	76
<i>Amostragem</i>	76
<i>Extração e determinação de umidade e lipídios totais</i>	76
<i>Separação das classes de lipídios</i>	77
<i>Análise de ácidos graxos</i>	77
<i>Identificação de ácidos graxos</i>	77
<i>Análise estatística</i>	77
RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
<i>Teores de umidade e lipídios totais</i>	79
<i>Fração de lipídios totais</i>	80
<i>Fração de lipídios neutros</i>	85
<i>Fração de fosfolipídios</i>	90
REFERÊNCIAS	98

CAPÍTULO V

Quantificação de EPA e DHA em Duas Espécies de Peixes de Água Doce da Amazônia Central

RESUMO	102
INTRODUÇÃO	102
MATERIAIS E MÉTODOS	104

<i>Amostragem</i>	104
<i>Extração e determinação de umidade e lipídios totais</i>	104
<i>Extração dos lipídios</i>	104
<i>Análise dos ácidos graxos</i>	105
<i>Derivação dos ácidos graxos para ésteres metílicos</i>	106
<i>Análise da amostra por cromatografia gasosa</i>	106
<i>Quantificação dos ácidos graxos poliinsaturados EPA e DHA</i>	107
<i>Testes de recuperação e de precisão analítica</i>	107
<i>Análise estatística</i>	107
RESULTADOS E DISCUSSÃO	108
<i>Fator de Resposta para EPA e DHA</i>	108
<i>Recuperação e precisão analítica</i>	109
<i>Quantificação dos ácidos graxos EPA e DHA</i>	109
REFERÊNCIAS	115
 CAPÍTULO VI	
Conclusões Gerais	118
 ANEXOS	
 ANEXO I. Valores de comprimento equivalente de cadeia (ECL') de ésteres metílicos de ácidos graxos padrões e de amostras de peixes	
	120
 ANEXO II. Espectros de massas de ésteres metílicos de ácidos graxos de peixes, obtidos por Impacto de Elétrons a 70 eV e por Ionização Química	
	124

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II - Composição dos lipídios totais, neutros e fosfolipídios de mapará (*Hypophthalmus* sp.) da região amazônica brasileira

Figura 1: Cromatograma de ésteres metílicos de lipídios totais de mapará (*Hypophthalmus* sp.) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C/min.}}$ 210°C)27

Figura 2: Cromatograma de ésteres metílicos de lipídios neutros de mapará (*Hypophthalmus* sp.) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C/min.}}$ 210°C)28

Figura 3: Cromatograma de ésteres metílicos de fosfolipídios de mapará (*Hypophthalmus* sp.) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C/min.}}$ 210°C)29

CAPÍTULO III - Determinação da composição de ácidos graxos de tucunaré (*Cichla ocellaris*) da Região Norte do Brasil

Figura 1: Cromatograma de ésteres metílicos de lipídios totais de tucunaré (*Cichla ocellaris*) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C/min.}}$ 210°C)54

Figura 2: Cromatograma de ésteres metílicos de lipídios neutros de tucunaré (*Cichla ocellaris*) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C/min.}}$ 210°C)55

Figura 3: Cromatograma de ésteres metílicos de fosfolipídios de tucunaré (*Cichla ocellaris*) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C/min.}}$ 210°C)56

CAPÍTULO IV - Composição de ácidos graxos de lipídios totais, neutros e fosfolipídios de curimatã (*Prochilodus nigricans*) oriundo do Estado do Amazonas, Brasil

Figura 1: Cromatograma de ésteres metílicos de lipídios totais de curimatã (*Prochilodus nigricans*) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C) 81

Figura 2: Cromatograma de ésteres metílicos de lipídios neutros de curimatã (*Prochilodus nigricans*) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C) 86

Figura 3: Cromatograma de ésteres metílicos de fosfolipídios de curimatã (*Prochilodus nigricans*) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C) 91

CAPÍTULO V - Quantificação de ácidos graxos poliinsaturados EPA e DHA em peixes de água doce da Amazônia Central

Figura 1: Cromatograma de ésteres metílicos de lipídios totais de mapará (*Hypophthalmus* sp.) com padrão interno 23:0 para quantificação de EPA e DHA em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C) 110

Figura 2: Cromatograma de ésteres metílicos de lipídios totais tucunaré (*Cichla ocellaris*) com padrão interno 23:0 para quantificação de EPA e DHA em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C) 111

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO II - Composição dos lipídios totais, neutros e fosfolipídios de mapará (*Hypophthalmus* sp.) da região amazônica brasileira

Tabela 1: Dados sobre amostragens de mapará (*Hypophthalmus* sp.) em diferentes períodos sazonais 23

Tabela 2: Teores de umidade e de lipídios totais de mapará (*Hypophthalmus* sp.) em diferentes períodos sazonais 25

Tabela 3: Composição de ácidos graxos (% área) de lipídios totais de mapará (*Hypophthalmus* sp.) da região amazônica, em diferentes períodos sazonais 30

Tabela 4: Composição de ácidos graxos (% área) de lipídios neutros de mapará (*Hypophthalmus* sp.) da região amazônica, em diferentes períodos sazonais 34

Tabela 5: Composição de ácidos graxos (% área) de fosfolipídios de mapará (*Hypophthalmus* sp.) da região amazônica, em diferentes períodos sazonais 38

Tabela 6: Porcentagem relativa dos ácidos graxos de lipídios totais (LT), lipídios neutros (LN) e fosfolipídios (FL) de mapará (*Hypophthalmus* sp.) em Diferentes períodos sazonais 40

CAPÍTULO III - Determinação da composição de ácidos graxos de tucunaré (*Cichla ocelaris*) da Região Norte do Brasil

Tabela 1: Dados sobre amostragens de tucunaré (*Cichla ocelaris*) em diferentes períodos sazonais 50

Tabela 2: Teores de umidade e de lipídios totais de tucunaré (*Cichla ocelaris*) em diferentes períodos sazonais 52

Tabela 3: Composição de ácidos graxos (% área) de lipídios de tucunaré (*Cichla ocelaris*) da região amazônica, em diferentes períodos sazonais 57

Tabela 4: Composição de ácidos graxos (% área) de lipídios neutros de tucunaré (*Cichla ocellaris*) da região amazônica, em diferentes períodos sazonais 61

Tabela 5: Composição de ácidos graxos (% área) de fosfolipídios de tucunaré (*Cichla ocellaris*) da região amazônica, em diferentes períodos sazonais 65

Tabela 6: Porcentagem relativa dos ácidos graxos de lipídios totais (LT), lipídios neutros (LN) e fosfolipídios (FL) de tucunaré (*Cichla ocellaris*) em Diferentes períodos sazonais 68

CAPÍTULO IV - Composição de ácidos graxos de lipídios totais, neutros e fosfolipídios de curimatã (*Prochilodus nigricans*) oriundo do Estado do Amazonas, Brasil

Tabela 1: Dados sobre amostragens de curimatã (*Prochilodus nigricans*) em diferentes períodos sazonais 77

Tabela 2: Teores de umidade e de lipídios totais de curimatã (*Prochilodus nigricans*) em diferentes períodos sazonais 79

Tabela 3: Composição de ácidos graxos (% área) de lipídios totais de curimatã (*Prochilodus nigricans*) da região amazônica, em diferentes períodos sazonais .. 82

Tabela 4: Composição de ácidos graxos (% área) de lipídios neutros curimatã (*Prochilodus nigricans*) da região amazônica, em diferentes períodos sazonais .. 87

Tabela 5: Composição de ácidos graxos (% área) de fosfolipídios de curimatã (*Prochilodus nigricans*) da região amazônica, em diferentes períodos sazonais .. 92

Tabela 6: Porcentagem relativa dos ácidos graxos de lipídios totais (LT), lipídios neutros (LN) e fosfolipídios (FL) de curimatã (*Prochilodus nigricans*) em Diferentes períodos sazonais 95

CAPÍTULO V - Quantificação de ácidos graxos poliinsaturados EPA e DHA em peixes de água doce da Amazônia Central

Tabela 1: Dados de médias amostrais, teores de umidade (g/100g) e lipídios totais (g/100g) de mapará (*Hypophthalmus* sp.) e tucunaré (*Cichla ocellaris*) em diferentes períodos sazonais 105

Tabela 2: Ácidos graxos poliinsaturados EPA e DHA (mg/g de óleo) no músculo e na cavidade orbital do globo ocular de mapará (*Hypophthalmus* sp.) e tucunaré (*Cichla ocellaris*) em diferentes períodos sazonais no Estado do Amazonas 112

RESUMO GERAL

Os ácidos graxos poliinsaturados (AGPIs) de pescado estão associados com a produção de eicosanóides, diretamente ligados a fatores bioquímicos associados a doenças cardiovasculares e imuno-inflamatórias, além de atuarem diretamente no processo de crescimento e desenvolvimento humano.

Pouco se conhece da composição em ácidos graxos de peixes brasileiros, apesar do potencial pesqueiro nacional, refletido pela extensa costa litorânea e pelas diversas bacias hidrográficas em seu território.

Neste trabalho, foram determinadas as composições em ácidos graxos de três espécies de peixes amazônicos, no tecido muscular e na gordura da cavidade orbital do globo ocular do tucunaré (*Cichla ocellaris*), mapará (*Hypophthalmus* sp.) e curimatã (*Prochilodus nigricans*). Procedeu-se ainda, no mapará e no tucunaré, a quantificação (mg/g) dos AGPIs ω 3 EPA (ácido eicosapentaenóico) e DHA (ácido docosahexaenóico), importantes na formulação de dietas terapêuticas.

Amostras liofilizadas de pescado foram transportadas para Campinas e submetidas à extração de lipídios totais, e a seguir fracionados a lipídios neutros e fosfolipídios em coluna clássica. As frações foram esterificadas e analisadas através de cromatografia gasosa, em coluna capilar de sílica fundida DB-WAX-20M, de 30m x 0,25 mm x 0,25 μ m, mantida à 170°C por 16 minutos, programada à 2°C por minuto até 210°C mantida por 25 minutos, com injetor à 250°C e detetor à 280°C, utilizando hidrogênio como gás de arraste a 1 mL/min. Para a quantificação de EPA e DHA, o éster metílico do ácido tricosanóico foi utilizado como padrão interno.

As espécies estudadas revelaram altas porcentagens relativas de ácidos graxos saturados e monoinsaturados, sendo que os majoritários foram palmítico, oléico, esteárico e palmitoléico. Os diinsaturados e poliinsaturados foram detectados em menor quantidade e dentre estes, os majoritários foram linolênico, linoléico, araquidônico, docosahexaenóico e eicosapentaenóico. Os poliinsaturados apresentaram maior proporção no tecido muscular, em período de cheia para o tucunaré, na seca para o curimatã, mas não apresentaram variação

para o mapará. Não foi detectada variação significativa para os saturados, monoinsaturados e diinsaturados neste trabalho. As concentrações de EPA e DHA (mg/g de óleo), foram maiores no tecido muscular, no período de cheia, com 5 ± 1 mg/g de EPA e 55 ± 9 mg/g de DHA para o tucunaré, enquanto o mapará apresentou 20 ± 3 mg/g de EPA e 18 ± 3 mg/g de DHA.

Os estudos revelaram que o tucunaré e o mapará constituem-se em excelentes fontes de AGPIs $\omega 3$ EPA e DHA, principalmente no tecido muscular, no período de cheia, e o curimatã, em ácidos graxos poliinsaturados no período de seca da bacia amazônica.

GENERAL ABSTRACT

The polyunsaturated fatty acids (PUFAs) of fish are associated with the production of eicosanoids, which in their turn are directly related to biochemical factors associated with cardiovascular diseases and autoimmune and inflammatory disorders, as well as acting directly in the growth process and human development.

Little is known about the fatty acid composition of the many species of Brazilian fish despite the national fishing potential, resulting from the extensive coastline of the country and the several hydrographic basins within its territory.

In this study the fatty acid compositions of three species of Amazonian fish, were determined in the muscle tissue and in the fat of the orbital cavity of the ocular globe of the tucunaré (*Cichla ocellaris*), mapará (*Hypophthalmus* sp.) and curimatã (*Prochilodus nigricans*). The quantification (mg/g of oil) of the two ω 3 PUFAs, EPA (eicosapentaenoic acid) and DHA (docosahexaenoic acid), was carried out since they are important fatty acids in the formulation of therapeutic diets.

Freeze-dried fish samples were transported to Campinas and submitted to a total lipid extraction and the neutral lipids and phospholipids then separated in a classic column. The fractions were esterified and analyzed by gas liquid chromatography, using a fused silica capillary column DB-WAX-20M (30m x 0.25 mm x 0.25 μ m). The column temperature was maintained at 170°C for 16 minutes, then programmed to 210°C at 2°C per minute, and held at this temperature for 25 minutes. The injector and detector temperatures were 250°C and 280°C, respectively. Hydrogen was used as the carrier gas, at 1 mL/min. For the quantification of EPA and DHA, the methyl ester of the tricosanoic acid was used as an internal standard.

The species studied showed high relative percentages of saturated and monounsaturated fatty acids. The main fatty acids present were palmitic, oleic, stearic and palmitoleic acids. The diunsaturated and polyunsaturated acids were detected in smaller amounts, and amongst them, the main fatty acids were linolenic, linoleic, araquidonic, docosahexaenoic and eicosapentaenoic acids.

Polyunsaturated fatty acids were present in greater proportion in the muscle tissue during the wet season for the tucunaré, during periods of drought for the curimatã, but was not variation for mapará. Saturated, monounsaturated and diunsaturated fatty acids did not show variation in their relative percentages. The concentrations of EPA and DHA (mg/g), were higher in the muscle tissue during the wet season with 5 ± 1 mg/g of EPA and 55 ± 9 mg/g of DHA for the tucunaré, while the mapará presented 20 ± 3 mg/g of EPA and 18 ± 3 mg/g of DHA.

These studies revealed that the tucunaré and mapará species of the amazon basin may constitute an excellent source of the PUFAs $\omega 3$ EPA and DHA, during the wet season, mainly from the muscle tissue, and the curimatã, in polyunsaturated fatty acids during periods of drought.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ÁCIDOS GRAXOS EM PESCADO – PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS E COMPOSIÇÃO EM PEIXES DE ÁGUA DOCE DO BRASIL

Trabalho a ser enviado à Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos

ÁCIDOS GRAXOS EM PESCADO – PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS E COMPOSIÇÃO EM PEIXES DE ÁGUA DOCE DO BRASIL

Antonio José Inhamuns¹ e Maria Regina Bueno Franco²

RESUMO

Os ácidos graxos poliinsaturados da série $\omega 3$ têm despertado grande interesse em todo o mundo por estarem associados, principalmente, à prevenção e/ou cura de doenças cardiovasculares e inflamatórias. Sendo o peixe a principal fonte destes ácidos graxos, é importante que se conheça a composição de ácidos graxos das espécies consumidas pela população. No Brasil, apesar do elevado potencial pesqueiro, poucos trabalhos foram realizados neste sentido. Neste trabalho são revisados os efeitos fisiológicos dos ácidos graxos, os procedimentos analíticos atuais e os resultados publicados nos últimos anos sobre a composição de ácidos graxos em peixes de água doce do Brasil.

Palavras-chave: Ácidos graxos essenciais (AGE), ácidos graxos poliinsaturados (AGPI) $\omega 3$ e $\omega 6$, análise de ácidos graxos em peixes.

SUMMARY

FISH FATTY ACIDS – ANALYTICAL PROCEDURES AND COMPOSITION IN BRAZILIAN FRESHWATER FISH. The polyunsaturated fatty acids of the $\omega 3$ series have been studied all over the world in the last years due to their association with the prevention or cure of cardiovascular and inflammatory diseases. Fish being the main source of these fatty acids, it is important to know the fatty acid composition of the species consumed by the population. In Brazil, in spite of the high potential for fishing, few studies of this nature have been undertaken. In this study, the physiological effects of the fatty acids, the current analytical procedures and the results published in the last years about the fatty acid composition of Brazilian freshwater fish, are revised.

Key words: Freshwater fish, essential fatty acids (EFA), polyunsaturated fatty acids (PUFA) $\omega 3$ and $\omega 6$, analysis of fatty acids in fish.

1 Deptº de Ciências Pesqueiras, FCA/Universidade do Amazonas, 69070-000, Manaus-AM

2 Deptº de Ciência de Alimentos, FEA/UNICAMP, Caixa Postal 6121, 13083-970, Campinas-SP

1 - INTRODUÇÃO

Os ácidos graxos, presentes em alimentos, podem ser totalmente saturados ou conter duplas ligações em número variável de 1 a 6. As duplas ligações nos ácidos graxos ocorrem na configuração *cis* na natureza.

Os ácidos graxos insaturados, portanto, compreendem tanto os ácidos graxos monoinsaturados quanto os poliinsaturados (AGPI), que por sua vez, são formados por duas classes de ácidos graxos: $\omega 3$ e $\omega 6$. A distinção entre eles é baseada na localização da primeira dupla ligação, contando a partir do último grupo metil da molécula de ácido graxo. Os ácidos graxos monoinsaturados são representados pelo ácido oléico (18:1 $\omega 9$), que pode ser sintetizado por todos os mamíferos, incluindo humanos. Ácidos graxos $\omega 3$ e $\omega 6$ são considerados essenciais (AGE), porque os humanos, assim como todos os mamíferos, não podem sintetizá-los e têm que retirá-los de sua dieta. O ácido linoléico (AL = C18:2 $\omega 6$) representa os ácidos graxos $\omega 6$ e o ácido linolênico (ALN = C18:3 $\omega 3$), os ácidos graxos $\omega 3$.

O ácido linoléico, dentre os ácidos graxos insaturados, é o mais comum, encontrado com abundância na natureza em sementes de muitos vegetais, exceto em coco, cacau e dendê, enquanto que o ácido linolênico está presente no cloroplasto de vegetais folhosos verdes [47]. Considerado essencial na dieta de animais, o ácido linoléico é o precursor de uma família de outros ácidos graxos, que são produzidos por desaturação e alongamento de cadeia [15]. O ácido linoléico, em humanos, pode ser convertido para ácido araquidônico (AA = 20:4 $\omega 6$) e o ácido linolênico, para ácido timnodônico (EPA = 20:5 $\omega 3$) e ácido cervônico (DHA = 22:6 $\omega 3$), através de enzimas $\Delta 6$, $\Delta 5$ e $\Delta 4$ -desaturases. Há evidências de que a $\Delta 6$ -desaturase decresce com a idade, e estudos afirmam que prematuros, hipertensos e diabéticos têm limitações na conversão de ácido linolênico para EPA e DHA [13, 20].

Os ácidos graxos têm importante papel no tecido biológico, pois como constituintes lipídicos das membranas celulares, influenciam diretamente certas propriedades tais como, integridade, fluidificação, permeabilidade e atividades de ligação enzima-membrana. De acordo com o tipo de ácido graxo consumido, importantes implicações para o coração humano podem ser geradas, principalmente no que se refere às concentrações de lipídios no plasma e ao risco de doenças

cardiovasculares [21]. Numerosos estudos em animais, investigações epidemiológicas e triagens clínicas têm mostrado que os AGPI ω 3 são importantes para as funções biológicas normais, além de regular o metabolismo das prostaglandinas e reduzir o nível de triacilgliceróis [25, 47, 50].

Ácidos graxos poliinsaturados (como o araquidônico, eicosapentaenóico ou dihomog- γ -linolênico), localizados nas membranas celulares, são precursores de diferentes eicosanóides, cujas funções específicas são particularmente de grande interesse no estudo de doenças cardiovasculares [21]. Além deste fator, os benefícios de seu uso estão associados à sua performance na manutenção da integridade da membrana celular e sua capacidade em diminuir a quantidade de lipídios séricos [8].

Os ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa são precursores de eicosanóides (prostaglandinas, tromboxanos e leucotrienos), que atuam como mensageiros da célula e reguladores metabólicos [38]. Recentemente, Okuyama *et al.* [40], associaram a redução da produção de fatores bioquímicos de risco associados ao câncer, à suplementação alimentar com EPA e DHA, que diminui os níveis de prostaglandinas do grupo E₂, originárias do ácido araquidônico (AA) e associadas à produção de células cancerígenas, pois estimulam a produção do fator de necrose tumoral, suprimindo a carcinogênese.

Os efeitos do uso de ácidos graxos poliinsaturados de pescado são bem característicos nas populações que apresentam um elevado conteúdo desses ácidos em sua dieta, como os esquimós e japoneses que residem em áreas de pesca [31]. Com isso, o potencial terapêutico dos lipídios marinhos renovou o interesse, em nível mundial, sobre a composição de lipídios e ácidos graxos de diversas espécies de pescado.

Estudos foram dirigidos para a determinação acurada dos ácidos graxos marinhos de interesse [45]. O ácido eicosapentaenóico (20:5 ω 3 ou EPA) é o princípio ativo, e em óleos e lipídios marinhos, esse ácido graxo é encontrado em proporção rigorosamente igual ao ácido docosahexaenóico (22:6 ω 3 ou DHA). EPA e DHA, no entanto, compreendem 25-45% de muitos lipídios marinhos e 15-25% de óleos comerciais [41]. Devido a relação direta entre os ácidos graxos ω 3 e os óleos

de peixe, os peixes como um todo, são considerados fontes ricas destes componentes.

Devido ao aumento da quantidade de AGPI $\omega 6$ em nossa dieta, os produtos metabólicos de eicosanóides produzidos a partir do ácido araquidônico (prostaglandinas, tromboxanos, leucotrienos, ácidos graxos hidrolisados e lipoxinas), são formados em quantidades maiores do que aqueles produzidos a partir de AGPI $\omega 3$, especificamente EPA. Os eicosanóides de ácido araquidônico são biologicamente ativos em pequena quantidade e caso sejam formados em grande quantidade, contribuem para a formação de trombose e ateroma, desordens alérgicas e inflamatórias, além de proliferações de células [47].

Emken *et al.* [23], a partir da análise do plasma sanguíneo de humanos que receberam quantidades pré-determinadas de ácidos linolênico e linoléico, concluíram que a conversão de 18:3 $\omega 3$ para 20:5 $\omega 3$ foi três a quatro vezes maior que a conversão de 18:2 $\omega 6$ para 20:4 $\omega 6$. Entretanto, a quantidade total de metabólitos de 18:3 $\omega 3$ produzidos a partir de uma dieta com 3,5 g/dia de 18:3 $\omega 3$ foi muito baixa (0,35 g/dia), e uma dosagem significativamente maior de 18:3 $\omega 3$ (21 a 29 g/dia) seria necessária para surtir o efeito equivalente de 2 a 2,5 g/dia ácidos graxos $\omega 3$ de origem marinha.

Em alguns países, particularmente da Europa e América do Norte, há controvérsias sobre qual seria a fonte de $\omega 3$ mais adequada. Alguns estudos apontam para óleos vegetais, considerando que são ricos em ácido α -linolênico, precursor dos ácidos graxos $\omega 3$ de interesse, que são o EPA e o DHA.

Rice [42] contesta tal hipótese, argumentando com base em estudos com dietas modificadas, que os ácidos EPA e DHA convertidos no organismo humano a partir de vegetais, são insuficientes para suprir a quantidade diária necessária a um indivíduo.

Desta forma, indicou o peixe ou o óleo de peixe como as melhores fontes de $\omega 3$, capazes de proporcionar uma quantidade balanceada de EPA e DHA. Um estudo comparativo com dietas de óleo vegetal e óleo de peixe em voluntários, mostrou que a ingestão de óleo de linhaça, rico em C18:3 $\omega 3$, também não produziu quantidade suficiente de ácidos graxos $\omega 3$ de cadeia longa [33].

Nutricionistas acreditam que a taxa de $\omega 6/\omega 3$ deveria mudar na dieta ocidental de 15:1 para 5:1 e que a adição de AGPI $\omega 3$ poderia melhorar o quadro nutricional e assim, ajudar na prevenção de doenças. Muitos autores sugerem quantidades de EPA e DHA a serem ingeridas diariamente. Na opinião geral, essa quantidade deve ficar na faixa de 200 a 1000 mg [38, 42]. Simopoulos [47], recomenda a ingestão diária de 800 a 1100 mg de $18:3\omega 3$, e de 300 a 400 mg de PUFA $\omega 3$ de cadeia longa.

Em seres humanos, EPA está presente em colesterol ésteres, triglicerídios e fosfolipídios e desempenha importante papel na regulação das reações imuno-inflamatórias e pressão sanguínea.

O ácido docosahexaenóico, é encontrado em altas concentrações em células do córtex cerebral, retina e órgãos reprodutores; é importante durante o desenvolvimento cerebral no útero e na vida pós-natal, durante o desenvolvimento das funções cognitivas do indivíduo [39, 50]. Em estudo realizado com indivíduos vegetarianos e onívoros, Conquer & Holub [16], concluíram que, durante um determinado período de ingestão de um concentrado de DHA livre de EPA, houve retroconversão de DHA para EPA, estimada em 9,4%, sem diferença significativa entre onívoros e vegetarianos.

Estudos em animais indicaram que a eficácia dos ácidos graxos $\omega 3$ na redução dos níveis de triacilgliceróis, colesterol e araquidonato no plasma, depende da quantidade relativa de ácido linoléico e ácidos graxos saturados na dieta. Como os atributos dos ácidos graxos $\omega 3$ estão limitados às moléculas de cadeias longas, torna-se importante que ocorra a conversão do $18:3\omega 3$ em $20:5\omega 3$ e $22:6\omega 3$. Layne *et al.* [33] obtiveram reduções significativas de triacilgliceróis no plasma através de uma dieta à base de óleo de peixe em pessoas com baixa taxa de ácidos graxos poliinsaturados:saturados em sua dieta.

Em geral, óleos de pescado e lipídios marinhos, têm diversificada composição de ácidos graxos, tipicamente extensas cadeias de carbono de 14 a 22 e com 0 a 6 duplas ligações metilênicas conjugadas [52]. Os ácidos graxos de cadeia ramificada são constituintes comuns de lipídios de bactérias, mas podem entrar na cadeia alimentar de animais e aparecer em seus tecidos. Os mais comuns são aqueles com um único grupo metil no penúltimo átomo de carbono,

designados como iso, ou antepenúltimo átomo, designados como anteiso [14]. Segundo Henderson & Tocher [28], os lipídios de peixes de água doce contém elevada proporção de ácidos graxos saturados e poliinsaturados com 18 átomos de carbono mas, baixos níveis de insaturados com 20 e 22, quando comparados aos lipídios de peixes de origem marinha.

O principal componente da carne, o músculo, tem 1,5 a 13 % de conteúdo lipídico constituído por lipídios de depósito e estruturais. Os depósitos são formados por ésteres de glicerol com ácidos graxos, onde os triglicerídios predominam. Além dos lipídios de depósito, as membranas celulares apresentam outros tipos de lipídios, os estruturais, constituídos por fosfolipídios, onde se encontram a maior parte dos ácidos graxos poliinsaturados e o colesterol.

Os ácidos graxos que compõem os lipídios do pescado na natureza, refletem a variabilidade de ácidos graxos presentes na cadeia alimentar aquática [28]. Certas espécies de água doce têm nas algas sua principal fonte de alimentação em alguma fase de sua vida, enquanto que, para muitos peixes, os insetos aquáticos, larvas ou ninfas constituem-se na maior fonte de alimentação. Os lipídios de algas de água doce e insetos contém altos níveis de ácidos graxos poliinsaturados, tornando-se a principal fonte de tais compostos para os peixes. Os lipídios de peixes predadores têm sua composição de ácidos graxos diretamente influenciada pelas pequenas espécies de pescado que integram sua cadeia alimentar. Em geral, os lipídios de diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar de peixes de água doce são caracterizados por 18:2 ω 6, 18:3 ω 3 e 20:3 ω 3 [21, 32].

Em algumas espécies de atum, o teor de DHA nos lipídios do músculo foram elevados. No entanto, diferentemente de outras espécies de peixes, o conteúdo de DHA na gordura do atum, é independente da variação sazonal, estando diretamente relacionado a sua dieta [9, 43].

Devido a conhecida associação do grupo ω 3 à prevenção de doenças cardiovasculares, alguns pesquisadores têm proposto que os ácidos graxos poliinsaturados poderiam ser utilizados pelas indústrias de alimentos e farmacêuticas no enriquecimento de produtos cárneos, óleos, preparação de medicamentos, concentrados, etc. [26, 37]. Já em março de 1990, durante a Segunda Conferência Internacional sobre os Efeitos à Saúde dos Ácidos Graxos

Poliinsaturados $\omega 3$ de Origem Marinha, houve a recomendação de que em toda fórmula infantil e dietas para seres humanos, deveriam estar incluídos ácidos graxos $\omega 3$ [47].

2 – PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.

O objetivo de uma análise cromatográfica de lipídios é a completa separação das classes de lipídios e espécies moleculares com o propósito de quantificar seus componentes e permitir a identificação por uma técnica adequada. Considerando que extratos de solventes orgânicos contém misturas complexas de lipídios, diferindo em peso molecular, insaturação e em número e tipos de grupos funcionais, não há um método analítico isolado que seja capaz de identificar e quantificar todas as espécies de lipídios [32, 51]. Comumente, os ácidos graxos em alimentos são analisados através de cromatografia gasosa de seus ésteres metílicos (FAMES), detectados por ionização em chama [21].

A metodologia proposta por Metcalfe *et al.* [38] ainda hoje é adotada por muitos laboratórios na preparação de metil ésteres de ácidos graxos de óleos comerciais, e envolve duas etapas. Inicialmente, o óleo recebe tratamento alcalino e aquecimento no qual é utilizado NaOH em metanol. Nesta etapa, de acordo com Metcalfe *et al* [38] as moléculas de triacilglicerídeos em meio alcalino são quebradas, formando glicerol e ácidos graxos livres em poucos minutos (~ 5 min.) de aquecimento à 100°C. Então, os ácidos graxos livres são esterificados com BF₃ metanólico por 2 minutos à 100°C.

Com o passar dos anos essa metodologia sofreu modificações e atualmente existem métodos de metilação de ácidos graxos baseados nos de Metcalfe *et al* [38], onde são utilizadas outras bases e ácidos metanólicos, com diferentes tempos de aquecimento à 100°C [14, 17, 27, 48].

Ackman [1], criticou o termo “saponificação” utilizado na etapa de solubilização do óleo. Segundo o autor, o processo de saponificação deveria ser a ultima coisa almejada, pois sob condições anidras, a transesterificação de gorduras, catalisada por álcali em metanol, pode ser muito rápida mesmo à temperatura ambiente, produzindo ésteres metílicos em 2 a 3 minutos. Portanto, com o tempo, ou calor, a base iniciará a saponificação dos ésteres já formados, e

parte da amostra se converterá em ácido graxo livre. Gutnikov [26] havia relatado que a transmetilação, reversível, e a saponificação, irreversível, acontecem simultaneamente nesta etapa, porém, o primeiro processo é muito mais rápido que o segundo. Os ácidos graxos livres, originalmente presentes, ou produzidos na saponificação, não são convertidos a ésteres metílicos nesta etapa.

A segunda etapa do método, o aquecimento com BF_3 -metanol, também foi criticada por Ackman [1]. O autor comprovou que o tempo de 2 a 5 minutos é muito reduzido, pois somente 85 a 90% dos ácidos graxos livres são esterificados, e demonstrou que seria necessário pelo menos 20 minutos para esterificação de 99% dos ácidos graxos. O tratamento alcalino seguido de derivatização com BF_3 -MeOH é adotado nos métodos oficiais propostos pela AOAC [6], AOCS [7] e IUPAC [29] na metilação de ácidos graxos de pescado. Joseph & Ackman [30] e Ackman [1], no entanto, recomendaram o uso do BF_3 -MeOH na análise de ésteres metílicos de ácidos graxos de pescado. Um estudo colaborativo para identificar erros instrumentais e químicos na análise de ácidos graxos por cromatografia gasosa [17], apontou os métodos de metilação que utilizam BF_3/MeOH entre os que apresentaram melhor resultado. No entanto, Gutnikov [26], alertou que o uso de BF_3/MeOH muito concentrado ou antigo, pode resultar na perda de ácidos graxos polinsaturados e na produção de artefatos, como dimetilacetais (DMAs).

A análise dos ésteres metílicos requer alta resolução, para separação dos isômeros posicionais e configuracionais, presentes em grande número nos lipídios de peixes. As colunas capilares de sílica fundida, tipicamente utilizadas na análise de ácidos graxos, variam geralmente de 25 a 60 m, com diâmetro interno de 0,25 mm. Em fases estacionárias apolares, os ésteres metílicos dos ácidos graxos insaturados, são geralmente eluídos antes dos homólogos saturados, e podem estar inadequadamente resolvidos, desde que a separação é baseada primeiramente na volatilidade. Fases polares, tais como as de polietilenoglicóis (PEG), eluem os compostos insaturados depois dos saturados. Por apresentarem melhor resolução para este tipo de composto, geralmente PEG é a fase estacionária utilizada na separação de ácidos graxos poliinsaturados [26].

Em geral, a identificação de misturas de ácidos graxos presentes nos alimentos, é feita através da comparação dos tempos de retenção dos ésteres metílicos da amostra, com os dos padrões. Para os compostos que permanecem

sem identificação, alguns trabalhos utilizam valores de comprimento equivalente de cadeia (ECL), calculados a partir dos tempos de retenção relativos, baseados na relação linear entre os logaritmos do tempo de retenção corrigido de uma série homóloga de compostos saturados [5, 15, 24, 49].

A combinação de parâmetros de tempo de retenção determinados por cromatografia gasosa (GC) com a informação estrutural proveniente do espectrômetro de massas (MS), constitui-se num dos mais decisivos métodos para identificação de complexos compostos orgânicos [26, 32, 34, 52].

Maia [35] otimizou a metodologia para caracterizar os constituintes lipídicos e determinar a composição de ácidos graxos de peixes de água doce. O autor avaliou criteriosamente os vários parâmetros para identificação dos ácidos graxos descritos pela literatura e concluiu que os valores de ECL, e os espectros de massa demonstraram ser os mais confiáveis, quando utilizados em conjunto.

Na quantificação dos AGPI EPA e DHA em óleos de peixes, comumente se utiliza padrão interno, que deve ser homólogo dos compostos a serem determinados e estar bem separado dos mesmos [48]. O ácido behênico (22:0), foi utilizado por Ahlgren *et al.* [3] como padrão interno na quantificação de ácidos graxos de peixes de água doce. No entanto, o ácido nervônico (24:1 ω 9) e o ácido tricosanóico (23:0), são os mais utilizados como padrão interno, devido a resposta similar que ambos apresentam no detetor de ionização de chama e ao tempo de retenção em coluna capilar de sílica fundida à base de polietileno glicol. O ácido nervônico tem a vantagem da alta solubilidade, mas tem a inconveniência de ser um composto instável, podendo sofrer perdas por auto-oxidação durante a preparação da amostra ou injeção, além de conter impurezas, na forma de isômeros de posição, que são encontradas nos padrões comerciais [46]. Em contra partida, o ácido tricosanóico é estável mas, possui baixa solubilidade [30, 46]. Porém, a suscetibilidade à oxidação do ácido nervônico aproxima-o mais de uma amostra rica em insaturados, tendo em vista que está sujeito às mesmas condições que a amostra no momento da transesterificação, metilação e injeção.

Quando a determinação de metil ésteres de ácidos graxos requer grande acuidade, há necessidade de aplicação de fatores de correção para compensar a não ionização do carbono carboxílico durante a combustão [44]. Na análise

quantitativa de ácidos graxos, os fatores de correção são calculados a partir do padrão interno em uso.

Craske & Bannon [19], definiram dois tipos de fator de resposta para correção das áreas dos picos obtidos da análise de metil ésteres de ácidos graxos por cromatografia gasosa. Fator de Resposta Teórico Relativo (TRF), é o fator de resposta encontrado de acordo com o conceito teórico proposto por Ackman & Sipos [2], onde o cálculo é baseado no peso proporcional de carbonos ativos na molécula de ácido graxo, e Fator de Correção Empírico (EFC), cujo fator de resposta é calculado a partir dos resultados da análise entre padrão e amostra. Craske & Bannon [18], sugerem que a diferença entre TRF e EFC revela as condições de execução da análise, ou seja, quanto maior a diferença, menor a otimização do equipamento ou maior a falha na técnica utilizada.

Os autores que trabalharam com quantificação de ácidos graxos, recomendaram o uso do TRF à correção das respostas diferenciadas do detetor de ionização em chama em relação ao padrão selecionado. Mas, para que este fator possa ser empregado, é necessário que o método e o equipamento utilizados estejam otimizados, ou seja, que o valor de EFC seja o mais próximo possível do valor de TRF [10, 11, 12, 18, 22].

Por esse motivo, *Bannon et al.* [11], sugeriram que o Fator de Correção Empírico (EFC) seja calculado utilizando-se metil ésteres de ácidos graxos saturados localizados próximos aos compostos de interesse, tendo em vista que é “virtualmente impossível obter e manter padrões insaturados de alta pureza livres da autoxidação”. Para validarem os Fatores de Resposta Teóricos Relativos (TRF) dos ácidos graxos insaturados, os autores procederam a hidrogenação dos compostos na presença de um padrão interno saturado (metil estearato) para, desta forma, confirmarem os valores teóricos propostos para ácidos graxos insaturados.

3 – COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM PEIXES DE ÁGUA DOCE DO BRASIL

Poucos trabalhos foram realizados para identificação e quantificação de ácidos graxos em peixes de água de águas interiores no Brasil. Destes, três

merecem destaque, pelo uso de modernos equipamentos associados a colunas capilares de sílica fundida, que proporcionam melhores resultados, devido à separação de isômeros de posição e de ácidos graxos ramificados.

Maia [35], utilizando coluna capilar de sílica fundida (Carbowax 20M), caracterizou os lipídios de quatro espécies de peixes de água doce, oriundos da região sudeste, sendo três de cativeiro, pacu (*Piaractus mesopotamicus*), tambaqui (*Colossoma macropomum*) e tilápia (*Oreochromis niloticus*), e uma de ambiente natural, curimatá (*Prochilodus scrofa*). Tendo como base principalmente os valores de ECL e dados estruturais obtidos por espectrometria de massas, identificou até 71 ácidos graxos, e encontrou valores muito baixos da razão de poliinsaturados $\omega 3/\omega 6$ para os peixes cultivados: pacu, 0,13; tilápia, 0,13 e tambaqui, 0,18. Para o curimatá não cultivado, a razão encontrada foi de 1,6, valor dentro da média esperada para peixes de água doce.

Nesse trabalho, os lipídios totais foram fracionados em duas classes, lipídios neutros e fosfolipídios. Sete ácidos graxos majoritários foram detectados para as quatro espécies estudadas nas frações de lipídios totais e lipídios neutros: os ácidos mirístico, palmítico, palmitoléico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico. Para o curimatá, níveis significativos de ácidos timnodônico (EPA) e araquidônico (AA) também foram detectados. A fração de fosfolipídios apresentou os ácidos palmítico, esteárico, oléico e araquidônico como majoritários e os ácidos cervônico (DHA) e linoléico foram abundantes no pacu e tambaqui, enquanto que no curimatá foram os ácidos timnodônico (EPA) e cervônico (DHA), e linoléico e clupanodônico (DPA) na tilápia.

Andrade *et al.* [4], realizaram estudos em lipídios de peixes de água doce da região sul do Brasil, utilizando coluna capilar de sílica fundida (Carbowax 20M). Foram analisados os lipídios de dezessete espécies: barbado (*Pinirampus pinirampu*), carpa (*Cyprinus carpio*), cascudo abacaxi (*Megaloancistrus aculeatus*), cascudo cachorro (*Pterodoras granulosus*), corvina (*Plagioscion squamosissimus*), curimba (*Prochilodus lineatus*), dourado (*Salminus maxillosus*), jurupoca (*Hemisorubim platyrhynchos*), mandi (*Pimelodus maculatus*), pacu (*Colossoma mitrei*), piapara (*Leporinus elongatus*), piauí (*Leporinus friderici*), pintado (*Pseudoplatystoma corruscans*), piranha (*Serrasalmus marginatus*), tilápia (*Oreochromis niloticus*), traíra (*Hoplias malabaricus*) e truta (*Salmo* sp.). Porém

os ácidos graxos foram identificados apenas pela comparação dos tempos de retenção de padrões com os das amostras. Ácidos graxos majoritários foram palmítico, palmitoléico, esteárico, oléico e linoléico, com taxas de $\omega 3/\omega 6$ que variaram de 0,22 (carpa) a 26,30 (truta). Somente 23 ácidos graxos foram detectados e apenas 14 foram identificados e, portanto, alguns ácidos PUFA $\omega 3$ e $\omega 6$ de menor percentual ficaram sem identificação.

Maia *et al* [36], determinaram a composição dos ácidos graxos de espécies do Rio Amazonas, utilizando coluna capilar de sílica fundida, Supelcowax 10. Analisaram onze espécies: acará-açu (*Astronodus* sp.), matrinhã (*Brycon* sp.), tucunaré (*Cichla* sp.), branquinha (*Psectrogaster amazonica*), aracu (*Leporinus* sp.), apapá amarelo (*Pellona castelnaena*), acari-bodó (*Liposarcus pardalis*), peixe cachorro (*Rhaphilodon vulpinus*), jaraqui de escama grossa (*Semaprochilodus insignis*), jaraqui de escama fina (*Semaprochilodus tachniurus*) e sardinha (*Triportheus elongatus*). Dos quarenta e um ácidos graxos encontrados, quarenta foram identificados somente através de ECL, e um ácido desconhecido, presente em todas as espécies analisadas (4,2% na sardinha a 10,9% no peixe cachorro) que eluiu no final da corrida após o ácido 23:5 $\omega 3$, não foi identificado. Os ácidos graxos majoritários foram palmítico, esteárico, oléico, linoléico e o desconhecido, presentes em todas as espécies. O ácido linolênico destacou-se no matrinhã (19,2%), branquinha (6,32%) e aracu (8,1%). O ácido cervônico (DHA), apresentou altas proporções no tucunaré (7,2%) e no apapá amarelo (19,3%). O ácido oléico foi significativo no jaraqui de escama fina (10,1%) e na sardinha (51,8%), enquanto o ácido araquidônico (AA) destacou-se no acará açu (7,6%), tucunaré (6,5%), apapá amarelo (9,6%), acari bobó (9,2%) e jaraqui escama grossa (6,38%).

4 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ACKMAN, R. G. Remarks on official methods employing boron trifluoride in the preparation of methyl esters of the fatty acids of fish oils. **JAACS**, Vol.75, no. 4, 1998.

- [2] ACKMAN, R. G.; SIPOS, J. C. Application of specific response factors in the gas chromatographic analysis of methyl esters of fatty acids with flame ionization detectors. **JAOCS**, v.41, p.377-378, 1964.
- [3] AHLGREN, G.; BLOMQVIST, P.; BOBERG, M.; GUSTAFSSON, B. Fatty acid content of the dorsal muscle-an indicator of fat quality in freshwater fish. **Journal of Fish Biology**, v.45, p.131-157, 1994.
- [4] ANDRADE, A. D.; RUBIRA, A. F.; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N. E. ω 3 fatty acids in freshwater fish from south Brazil. **JAOCS**, v.72, n.10, p.1207-1210, 1995.
- [5] ANTONIOSI FILHO, N. R.; LANÇAS, F. M. Identification of FAMES using ECL values and a three-dimensional Kováts retention index system. **J. High Resol.Chromatography**, v.18, p.167-170, 1995.
- [6] A.O.A.C. **Official Methods of Analysis of AOAC international**. 16th edn., Vol. 2, AOAC International, Arlington, 1995, Official Method 969.33.
- [7] A.O.C.S. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**, 4th ed., edited by D. Firestone, American Oil Chemists' Society, Champaign, 1989, Official Method Ce 1b-89.
- [8] BADOLATO, E. S. G.; CARVALHO, J. B.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Determination of eicosapentanoic (EPA) and docosahexanoic (DHA) acids in Brazilian sardine (*Sardinella brasiliensis*) oil and in encapsulated sardine oil supplements. In: Proceedings International Meeting on Fats & Oils Technology. p.189-192, 1991.
- [9] BANDARRA, N. M.; BATISTA, I.; NUNES, M. L.; EMPIS, J. M.; CHRISTIE, W. W. Seasonal changes in lipid composition of sardine (*Sardina pilchardus*). **Journal of Food Science**. v.62, n.1, p.40-42, 1997.
- [10] BANNON, C. D.; CRASKE, J. D.; HILLIKER, A. E. Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability. IV. Fats with fatty acids containing four or more carbon atoms. **JAOCS**, 62, p.1501-1507, 1985.
- [11] BANNON, C. D.; CRASKE, J. D.; HILLIKER, A. E. Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability. V. validation of theoretical relative response factors of unsaturated esters in the flame ionization detector. **JAOCS**, 63, p.105-110, 1986.

- [12] BANNON, C. D.; CRASKE, J. D.; NORMAN, L. M. Effect of overload of capillary gas-liquid chromatographic columns on the equivalent chain lengths of C₁₈ unsaturated fatty acid methyl esters. **Chrom.** 20, 558, p. 44-52, 1988.
- [13] CARLSON, S. E.; RHODES, P. G.; FERGUSON, M. G. Docosahexaenoic acid status of preterm infants at birth and following feeding with human milk or formula. **Am. J. Clin. Nutr.**, V.44, p.798-804, 1986.
- [14] CHRISTIE, W. W. **Lipid Analysis**. 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford, 207 pp., 1982.
- [15] CHRISTIE, W. W. Equivalent chain-lengths of methyl esters derivatives of fatty acids on gas chromatography. **J. Chromatography**, n.447, p.305-314, 1988.
- [16] CONQUER, J. A.; HOLUB, B. J. Dietary docosahexaenoic acid as a source of eicosapentaenoic acid in vegetarians and omnivores. **Lipids**, v.32, n.3, p.341-345, 1997.
- [17] CRASKE, J. D. Separation of instrumental and chemical errors in the analysis of oils by gas chromatography – a collaborative evaluation. **JAACS**. 70, p.325-334, 1993.
- [18] CRASKE, J. D.; BANNON, C. D. Gas liquid chromatography analysis of the fatty acid composition of fats and oils: a total system for high accuracy. **JAACS**, 64, p.1413-1417, 1987.
- [19] CRASKE, J. D.; BANNON, C. D. **JAACS**. v.65, n.7, p.1190-1191, 1988.
- [20] de GOMEZ DUMM, I. N. T.; BRENNER, R. R. Oxidative desaturation of alpha-linolenic, linoleic, and stearic acids by human liver microsomes. **Lipids**, v.10, p.315-317, 1975.
- [21] EDER, K. Gas chromatographic analysis of fatty acid methyl esters, **J. Chromatography B**, n.671, p. 113-131, 1995.
- [22] EINIG, R. G.; ACKMAN, R. G. Omega-3 PUFA in marine oil products. **JAACS**, n.64, p.499-502, 1987.
- [23] EMKEN, E. A.; RAKOFF, H.; ADLOF, R. O.; ROHWEDDER, W.K.; GULLEY, R. M. Comparison of linolenic and linoleic acid metabolism in man: influence of dietary linoleic acid (1993). *Apud* LAYNE, K. S.; GOH, Y. K.; JUMPSSEN, J. A.; RYAN, E. A.; CHOW, P.; CANDININ, M. T. Normal

- subjects consuming physiological levels of 18:3(n-3) and 20:5(n-3) from flaxseed or fish oils have characteristic differences in plasma lipid and lipoprotein fatty acid levels. **J. Nutr.**, n.126, p.2130-2140, 1996.
- [24] FLANZY, J.; BOUDON, M.; LEGER, C.; PIHET, J. Application of carbowax 20M as an open-tubular liquid phase in analyses of nutritionally important fats and oils. **J. Chromatography Sci.**, v.14, p.17-24, 1976.
- [25] GREENE, D. H. S.; SELIVONCHICK, D. P. Lipid metabolism in fish. **Prog. Fish Res.** v.26, p.53-85, 1987.
- [26] GUTNIKOV, G. Fatty acid profiles of lipids samples. **J. Chromatography B**, 671, p.71-89, 1995.
- [27] HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Lab. Pract.** v.494, n.22, p.475-476, 1973.
- [28] HENDERSON, R. J; TOCHER, D. R. The lipid composition and biochemistry of freshwater fish. **J. Prog. Lipid Res.** v.20, n.4, p.281-346, 1987.
- [29] I.U.P.A.C. *International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, Applied Chemistry Division, Commission on Oils, Fats and Derivatives, Part 1* (Sections 1 and 2), Pergamon Prees, Oxford, 6th ed., 1979, Method 2.301, Section 3.
- [30] JOSEPH, J. D.; ACKMAN, R. G. Capillary column gas chromatographic method for analysis of encapsulated fish oils and fish oil ethyl esters: collaborative study. **Journal of AOAC International**, v.75, n.3, p.488-506, 1992.
- [31] KINSELLA, J. E. Food components with potential therapeutic benefits: the n-3 polyunsaturated fatty acids of fish oils. **Food Technol.**, v.40, n.2, p.89-97, 1986.
- [32] KUKSIS, A.; MYHER, J. J. Application of tandem mass spectrometry for the analysis of long-chain carboxylic acids. **J. Chromatography B**, 671, p.35-70, 1995.
- [33] LAYNE, K. S.; GOH, Y. K.; JUMPSSEN, J. A.; RYAN, E. A.; CHOW, P.; CANDININ, M. T. Normal subjects consuming physiological levels of 18:3(n-3) and 20:5(n-3) from flaxseed or fish oils have characteristic

- differences in plasma lipid and lipoprotein fatty acid levels. **J. Nutr.**, v.126, p.2130-2140, 1996.
- [34] LIE KEN JIE, M. S. F., CHOI, Y. C. Gas chromatography-mass spectrometry of the picolinyl ester derivatives of deuterated acetylenic fatty acids. **J.Chromatography**, 625, p.271-276, 1992.
- [35] 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.** Tese de doutorado. UNICAMP, Campinas-SP, 1992.
- [36] MAIA, E. L., CARVALHO, N. L., OGAWA, N. B. P., UEDA, B., YAMASHI, T., WATANABE, E., OGAWA, M. Composição de ácidos graxos constituintes de peixes do Rio Amazonas. In: XVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. **Anais**. Rio de Janeiro, p.1154-1157, 1998.
- [37] MARUYAMA, K. Process for producing docosahexaenoic acid-enriched fish meat food - Taiyo Fishery Co. *European Patent Application*. EP 0 581 267 A1 1994.
- [38] METCALFE, L. D.; SCHMITZ, A. A., PELKA, J. R. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. **Anal. Chem.**, v.38, p.514-515, 1966.
- [39] MUGGLI, R. Nutritional aspects of omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids. **Agro-Food-Industry Hi-Tech**, Jan/Feb, p. 35-36, 1997.
- [40] OKUYAMA, H.; KOBAYASHI, T.; WATANABE, S. Dietary fatty acids - the n-6/n-3 balance and chronic elderly diseases. Excess linoleic acid and relative n-3 deficiency syndrome seen in Japan. **Prog. Lipid Res.** v. 35, n.4, p.409-457, 1997.
- [41] REZANKA, T., PODOJIL, M. Preparative separation of algal polar lipids and of individual molecular species by high-performance liquid chromatography and their identification by gas chromatography-mass spectrometry. **J. Chromatography**, 364, p.397-480, 1989.
- [42] RICE, R. Linseed or fish? Dietary sources of omega-3 fatty acids assessed. **Lipid technology**, v.8, n.2, p.34-37, 1996.
- [43] SAITO, H.; WATANABE, T.; MURASE, T. The fatty acid composition characteristic of a highly migratory fish, with seasonal variation of

- docosahexaenoic acid content in lipid of bonito (*Euthynnus pelamis*). **Biosci. Biotech. Biochem.**, v.59, n.11, p.2186-2188, 1995.
- [44] SHANTA, N. C. Gas chromatography of fatty acids. **J. Chromatography**, 624, p.37-51. 1992.
- [45] SHANTHA, N. C., ACKMAN, R. G. Fish oil tetracosanoic acid isomers and GLC analyses of polyunsaturated fatty acids. **Lipids**, v.26, n.3, p.237-239, 1991
- [46] SHANTHA, N. C., ACKMAN, R. G. Nervonic acids versus tricosanoic acid as internal standards in quantitative gas chromatographic analysis of fish oil longer-chain n-3 polyunsaturated acid methyl esters. **J. Chromatography B**, 533, p.1-10, 1990.
- [47] SIMOPOULOS, A. P. Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 54, p.438-463, 1991.
- [48] SLOVER, H. T.; LANZA, E. Quantitative analysis of food fatty acids by capillary gas chromatography. **JAACS**, 56, p.933-943, 1979.
- [49] STRÁNSKY, K.; JURSIK, T.; VITEK, A. Standard equivalent chain length values of monoenoic and polyenoic (methylene interrupted) fatty acids. **J. High Resol. Chromatogr.**, v.20, p.143-158, 1997.
- [50] WEAVER, B. J.; HOLOB, B. J. Health effects and metabolism of dietary eicosapentaenoic acid. **Progress in Food and Nutrition Science**, v.12, p.111-150, 1988.
- [51] WOLFF, R., SEBEDIO, J. L., GRANDGIRARD, A. Separation of 20:4n-6 and 20:4n-7 by capillary gas-liquid chromatography. **Lipids**, v. 25, n.12, p.859-862, 1990.
- [52] WOOLLARD, P. M., MALLET, A. I. A novel gas chromatography-mass spectrometric assay for monohydroxy fatty acids. **J.Chromatography**, 306, p.1-21, 1984.

CAPÍTULO II

COMPOSIÇÃO DOS LIPÍDIOS TOTAIS, NEUTROS E FOSFOLÍPIDIOS DE MAPARÁ (*Hypophthalmus* sp.) DA REGIÃO AMAZÔNICA BRASILEIRA

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO ACULANTF

Artigo será traduzido para o inglês e enviado à revista Journal of Agricultural and Food Chemistry

Composição de Lipídios Totais, Neutros e Fosfolipídios de Mapará (*Hypophthalmus* sp.) da Região Amazônica Brasileira

Antonio José Inhamuns¹ e Maria Regina Bueno Franco²

¹ Deptº de Ciências Pesqueiras, FCA/Universidade do Amazonas, 69070-000, Manaus, AM., Brasil

² Deptº de Ciência de Alimentos, FEA/UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP., Brasil

As frações de lipídios totais, neutros e fosfolipídios do tecido muscular e da cavidade orbital de dez lotes de mapará (*Hypophthalmus* sp), oriundos da bacia hidrográfica do rio Amazonas em diferentes períodos sazonais, foram caracterizados quanto a sua composição de ácidos graxos através de cromatografia gasosa em coluna capilar, Carbowax 20M. A identificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos foi feita através de valores de ECL e espectrometria de massas. Nos dois períodos sazonais foram detectados 82 ácidos graxos nas frações de lipídios totais e lipídios neutros, com níveis elevados de saturados e monoinsaturados, tendo como majoritários 16:0, 18:1 ω 9, 18:0, 16:1 ω 7, 14:0, 18:3 ω 3 e 18:1 ω 7. Na fração de fosfolipídios foram detectados 61 ácidos graxos, com altos níveis de poliinsaturados e os majoritários foram 16:0, 18:1 ω 9, 18:0, 16:1 ω 7, 22:6 ω 3, 20:4 ω 6, 18:3 ω 3 e 20:5 ω 3. A razão ω 3/ ω 6 foi igual no tecido muscular e na cavidade orbital, nos dois períodos sazonais da bacia amazônica.

Palavras-chave: Peixe de água doce; ácidos graxos; variação sazonal

INTRODUÇÃO

Encontra-se bem estabelecido na comunidade científica, que um aumento na ingestão de ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa (LC-PUFAs), particularmente da série ω 3 (EPA e DHA), em uma dieta, reduz o risco de doenças cardíacas. Além disso, estudos realizados com base em intervenções de dietas comprovam que o consumo de LC-PUFAs e óleos de pescado reduz fatores bioquímicos associados a artrite, psoríase e câncer, e atuam diretamente no processo de crescimento e desenvolvimento humano (Siguel, 1996; Simopoulos, 1991; Weaver & Holob, 1988). A suplementação alimentar com EPA e DHA diminui os níveis de prostaglandinas do grupo E₂, originárias do ácido araquidônico (AA) e associadas à produção de células cancerígenas, pois

estimulam a produção do fator de necrose tumoral, suprimindo a carcinogênese (Okuyama et al., 1997).

Os ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa têm importante função estrutural e são precursores das prostaglandinas, tromboxanos e leucotrienos, um grupo de hormônios conhecido coletivamente como eicosanóides. Os eicosanóides atuam como mensageiros da célula e reguladores metabólicos. Como esses compostos estão envolvidos em diversas fisiopatologias como trombozes, arteriosclerose, inflamações, desordem na resposta imune e desde que os eicosanóides são derivados de PUFA's, por sua vez provenientes da dieta, mudanças quantitativas e qualitativas nos alimentos ingeridos podem provocar profundas repercussões na saúde (Muggli, 1997).

Simopoulos (1991), observou que os eicosanóides produzidos a partir do ácido araquidônico (AA), são formados em quantidades maiores do que aqueles produzidos a partir de PUFA's $\omega 3$, especificamente EPA, e por sua alta atividade, podem tornar-se nocivos à saúde. Sendo EPA e DHA encontrados em óleos de peixes, principalmente, na gordura de pescados e AA encontrado predominantemente em fosfolipídios de animais alimentados de grãos, acentua-se a importância do consumo de pescado.

Estudos confirmaram que a aquicultura moderna, devido a alimentação à base de grãos, produz peixes com menos ácidos graxos $\omega 3$ do que os peixes que crescem naturalmente nos oceanos, rios e lagos (van Vliet & Katan, 1990; Simopoulos & Salem, 1989). Henderson & Tocher em 1987, já afirmavam que a dieta do peixe tem uma grande influência sobre a sua composição química geral, e em especial, sobre a composição em ácidos graxos.

O mapará (*Hypophthalmus* sp.) é uma espécie de bagre nativa da região amazônica, com pouca aceitação para consumo pela população local, porém bastante aceita no mercado externo. Segundo Batista (1998), em 1996 a produção média foi de 84 toneladas mensais de mapará no Estado do Amazonas e quase a totalidade foi destinada à exportação.

O conhecimento da composição lipídica nas diversas espécies comerciais é essencial, tanto de um ponto de vista tecnológico quanto nutricional. A variação sazonal que ocorre nos lipídios do pescado afeta diretamente o sabor e a

estabilidade à oxidação da gordura, parâmetros tecnológicos de grande importância na indústria.

Estudos realizados no Japão demonstraram que, na gordura existente em volta do globo ocular em peixes de dorso azulado (como o atum e o bonito), há uma alta concentração de DHA (Yazawa, 1991). Assim, foi possível extrair um óleo rico em DHA, proveniente do globo ocular de atum (Maruyama, 1994).

Este trabalho teve como objetivo caracterizar os constituintes lipídicos em porcentagem relativa de ácidos graxos, no tecido muscular e na cavidade orbital de Mapará (*Hypophthalmus* sp.) em diferentes períodos sazonais da bacia do rio Amazonas, ao Norte do Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem. Foram realizadas duas amostragens em épocas sazonais diferentes da bacia amazônica, ou seja, uma no período da seca (vazante) e outra no período de cheia (enchente). Coletaram-se cinco lotes constituídos de 2 a 6 peixes cada um, dependendo do tamanho dos indivíduos (**Tabela 1**). Para cada indivíduo aferiu-se peso e comprimento total e a seguir, os músculos dorsais e o tecido adiposo da cavidade do globo ocular foram retirados, liofilizados, estocados à -18°C sob atmosfera de N₂ e posteriormente transportados de Manaus para o Laboratório de Análise de Alimentos/FEA/UNICAMP, onde procederam-se as extrações e análises. Cada lote foi constituído em uma amostra, analisada posteriormente em duplicata.

Extração e Determinação de Umidade e Lipídios Totais. A umidade no músculo dos peixes foi extraída e determinada através de liofilização, de acordo com Pitombo (1989). O método de Bligh & Dyer (1959) foi utilizado na determinação de lipídios totais presentes no tecido muscular, bem como na extração dos lipídios totais do músculo dorsal e do tecido adiposo da região orbital do globo ocular.

Separação das Classes de Lipídios. Os lipídios extraídos do tecido muscular e dos olhos foram fracionados em lipídios neutros e fosfolipídios por cromatografia em coluna clássica (Johnston et al., 1983).

Tabela 1. Dados Sobre Amostragens de Mapará (*Hypophthalmus* sp.) em Diferentes Períodos Sazonais.

ÉPOCA SAZONAL*								
Cheia					Seca			
Lote	n°	Data	Comprim. (cm)±d.p.	Peso (g)±d.p.	n°	Data	Comprim. (cm)±d.p.	Peso (g)±d.p.
1	2	2/5/97	48±1	588±3	5	21/10/97	35±5	200±86
2	3		48±0	580±71	5		34±2	166±40
3	2		48±0	525±32	6		45±3	533±114
4	2		48±0	564±30	6		43±2	515±88
5	3		45±1	440±27	7		41±4	370±145
Total	12		47±2	539±61	29		40±5	357±171

*Época sazonal refere-se aos períodos de enchente (cheia) e vazante (seca) da bacia amazônica, que vão de janeiro a junho e julho a dezembro, respectivamente;

Análise de Ácidos Graxos. A transesterificação e reesterificação dos ácidos graxos de lipídios totais, lipídios neutros e fosfolipídios das amostras foram realizadas segundo o procedimento de Joseph & Ackman (1992).

A análise cromatográfica foi desenvolvida em um cromatógrafo a gás VARIAN, Mod. 3300, equipado com detetor de ionização em chama, injetor split e coluna capilar de sílica fundida DB-WAX 20M (30m x 0,247mm x 0,25 µm) (WCOT, SGE, Austrália), com os seguintes parâmetros de operação: temperatura do detetor 280°C; temperatura do injetor 250°C; temperatura da coluna 170°C por 16 minutos e programada a 2°C por minuto até 210°C, permanecendo estável por 25 minutos; hidrogênio foi utilizado como gás de arraste a 1 mL/min, velocidade linear de 38 cm/s com filtro de oxigênio acoplado à linha do gás; nitrogênio foi utilizado como gás de make up a 30 mL/min, e ar sintético 300 mL/min; técnica de injeção split 1:100. Todas as etapas, da transesterificação às injeções, foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio. Tempo de retenção e área dos picos foram registrados através de um integrador Varian Mod. 4290.

Identificação e Quantificação de Ácidos Graxos. Para identificação dos ácidos graxos foram comparados os tempos de retenção (t_r) dos picos nos cromatogramas das amostras, aos tempos de retenção de padrões de ésteres metílicos de marca Sigma com 99% de pureza. Valores de comprimento equivalente de cadeia (ECL) também foram utilizados, e calculados a partir dos tempos de retenção corrigidos (t_r') dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (Maia, 1992; Stránsky et al, 1997; Thompson, 1996).

A porcentagem relativa de área, foi obtida através da equação:

$$\text{Área (\%)} \text{ do ácido graxo } x = [A_x / A_T] \times 100$$

Onde A_x – Área do metil éster X;

A_T – Valor de área total do cromatograma;

Como parâmetro decisivo à identificação, os ésteres metílicos de lipídios totais das amostras de pescado foram analisados através de um sistema acoplado de cromatógrafo gasoso-espectrômetro de massas Shimadzu QP 5000. Os analitos foram fragmentados por impacto de elétrons a 70 eV. Vários compostos foram ainda submetidos à ionização química com metano como gás reagente. Compostos identificados apenas por GC-MS foram considerados tentativamente identificados.

Análise Estatística. Os dados de ácidos graxos obtidos foram trabalhados no pacote estatístico SAS, submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo procedimento de modelos lineares generalizados (PROC GLM - Duncan's test ao nível de 5% de significância), com um fator (estação do ano ou parte do corpo) e dois níveis (seca/cheia ou músculo/olhos).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teores de Umidade e Lipídios Totais. Os valores encontrados no tecido muscular para umidade e lipídios totais de mapará (*Hypophthalmus* sp.) em diferentes períodos sazonais da bacia amazônica, estão apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Teores de Umidade e de Lipídios Totais de Mapará (*Hypophthalmus* sp.) em Diferentes Períodos Sazonais.

ÉPOCA SAZONAL*				
Cheia			Seca	
Lote	Umidade **m±d.p.	Lipídios totais m±d.p.	Umidade m±d.p.	Lipídios totais m±d.p.
1	60±1	21,5±0,4	67±1	13,5±0,1
2	61±1	21,0±0	65±1	16,0±0,0
3	66±5	17,4±0,3	66±2	15,0±0
4	65±5	17,3±0,2	64±2	15,6±0,2
5	67±6	18±1	65±1	15,1±0,1
Total	64±3	19±2	65±1	15±1

*Época sazonal refere-se aos períodos de enchente (cheia) e vazante (seca) da bacia amazônica, que vão de janeiro a junho e julho a dezembro, respectivamente.

**Média ± estimativa de desvio padrão de amostras em duplicata.

Ackman (1989), dividiu os peixes em quatro categorias quanto a sua composição de lipídios: magro (<2% de gordura), baixo teor de gordura (2-4% de gordura); medianamente gordo (4-8% de gordura) e altamente gordo (>8% de gordura). O mapará é um peixe planctófago, e assim sendo apresentou elevado teor médio de lipídios (15%±1 a 19%±2) no tecido muscular, sendo classificado como uma espécie altamente gorda, e conseqüentemente, apresentou um reduzido teor médio de umidade (64%±3 a 65%±1), considerando que em geral os peixes contém 70% a 85% de umidade (Ogawa & Koike, 1987). Esse comportamento foi observado nos distintos períodos sazonais.

Contreras-Guzman (1994), publicou uma revisão de estudos sobre variação química da composição de peixes marinhos brasileiros, e em todos eles a relação umidade x lipídios foi inversamente proporcional ao longo do ano; o autor coloca a idade, o desenvolvimento gonadal e a sazonalidade como os fatores responsáveis por este comportamento.

Composição de Ácidos Graxos de Mapará. Os cromatogramas dos ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos dos lipídios totais, lipídios neutros e

fosfolipídios de mapará estão apresentados nas **Figuras 1, 2 e 3**, respectivamente.

Fração de Lipídios Totais. Foram encontrados 82 ácidos graxos e um dimetilacetal nos lipídios totais de mapará. Os principais ácidos, nos dois períodos sazonais e nas diferentes partes estudadas, em ordem decrescente, foram 16:0, 18:1 ω 9, 18:0, 16:1 ω 7, 14:0, 18:3 ω 3 e 18:1 ω 7 (**Tabela 3**). Andrade et al. (1995), analisando a composição lipídica de diversos peixes de água doce, consumidos na Região Sul do Brasil, encontraram tendências semelhantes de ácidos graxos majoritários em algumas das espécies estudadas. No entanto, em algumas espécies, o ácido 18:1 ω 9 foi majoritário, seguido pelo 16:0, e em uma delas, o majoritário foi o ácido graxo 20:0, seguido por um ácido não identificado. Em trutas (*Salmo gairdneri*) originárias de três países diferentes, o ácido oléico também foi majoritário, seguido do palmítico e do clupanodônico (Üstün et al., 1996).

As frações de lipídios totais no tecido muscular e nos olhos, tanto no período de cheia como de seca, apresentaram maiores proporções de saturados, seguidos de monoinsaturados, poliinsaturados e diinsaturados (**Tabela 6**).

No **período de cheia**, os ácidos graxos que apresentaram diferença significativa ao nível de 5%, foram os saturados 17:0 e 18:0, o moninsaturado 18:1 ω 11 e o diinsaturado 20:2 ω 6, com predominância na gordura da cavidade orbital dos olhos, enquanto os poliinsaturados 18:3 ω 3, 18:4 ω 3, 20:4 ω 6, 20:4 ω 3 e 20:5 ω 3, predominaram no músculo. No entanto, 18:0, 18:1 ω 11, 18:3 ω 3, 20:2 ω 6, foram iguais a 1% de significância. No **período de seca**, os ácidos graxos apresentaram bastante equilíbrio quantitativo entre as partes do corpo estudadas. Somente EPA (20:5 ω 3) foi superior no músculo ao nível de 5% de significância, porém sem diferença a 1% de significância.

Analisando os resultados obtidos **entre estações sazonais**, encontrou-se diferença significativa entre alguns ácidos graxos **no músculo** do mapará. Apresentaram diferença ao nível de 5% os ácidos graxos saturados 13:0 e i-19:0, os monoinsaturados 16:1 ω 9 e 16:1 ω 5, e o diinsaturado 16:2 ω 7 superiores durante a cheia, enquanto ai-17:0, 22:0, 24:0, 18:1 ω 11 e 20:2 ω 6, foram superiores na

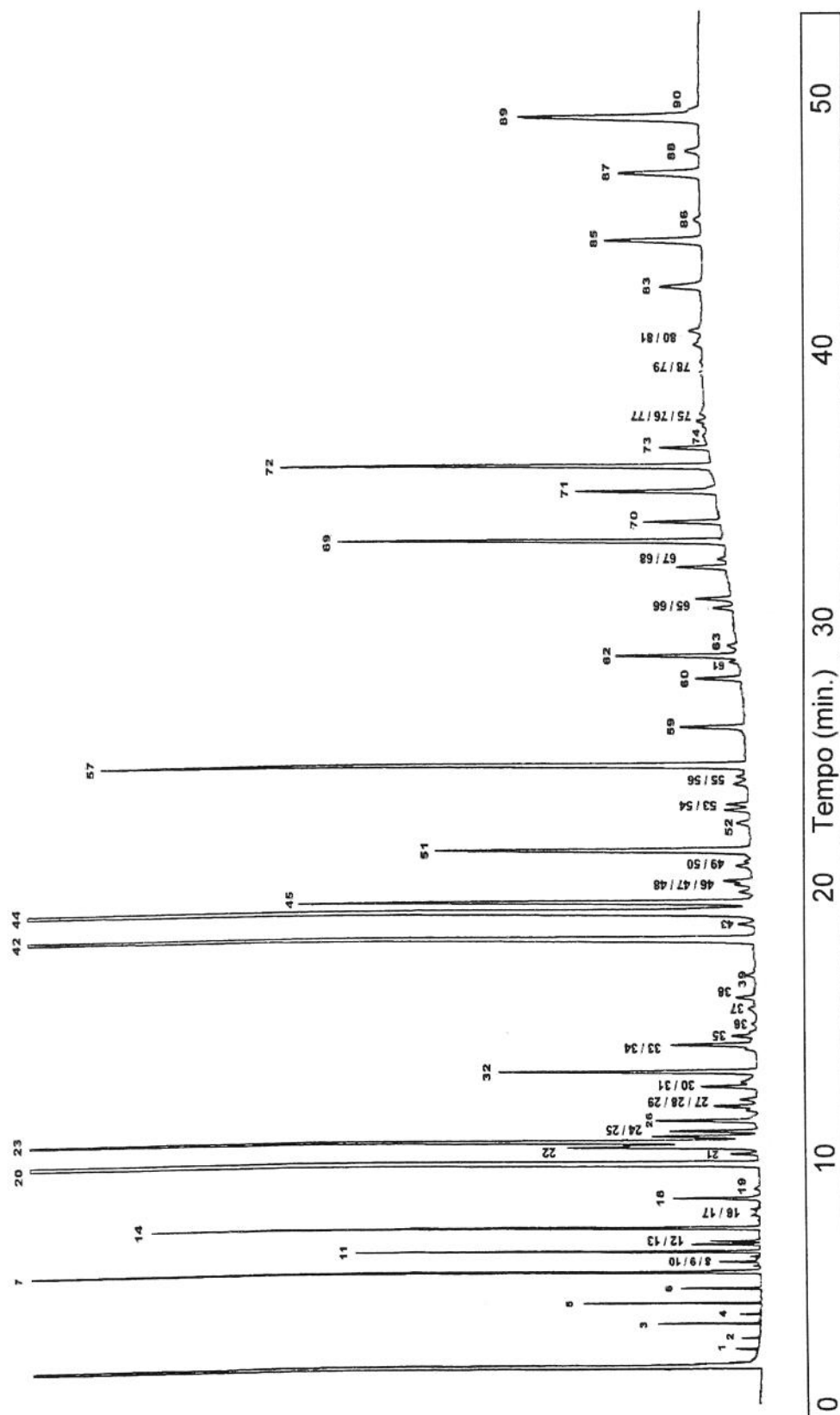


Figura 1. Cromatograma de ésteres metílicos de lipídios totais de mapará (*Hypophthalmus* sp.) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C).

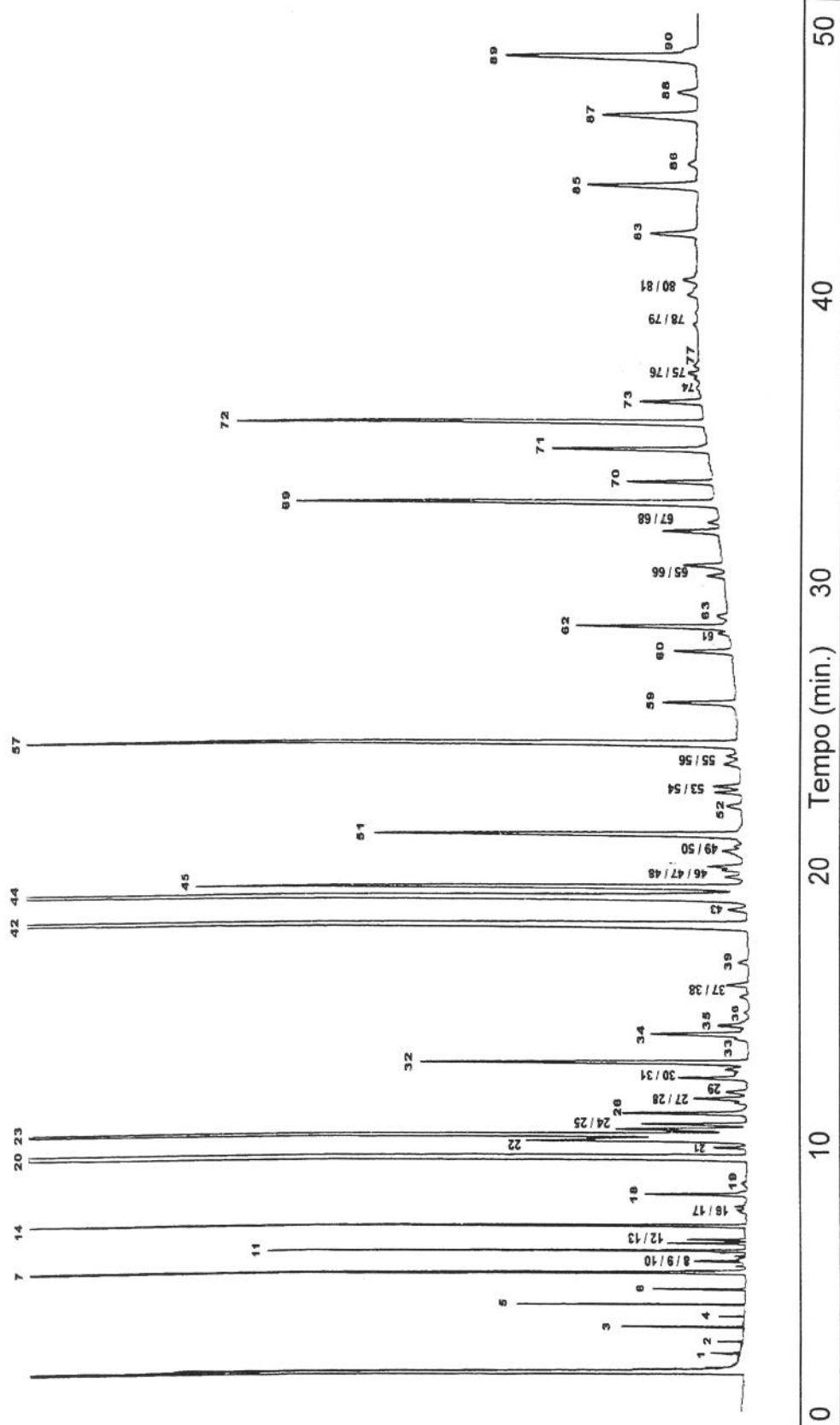


Figura 2. Cromatograma de ésteres metílicos de lipídios neutros de mapará (*Hypophthalmus* sp.) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C).

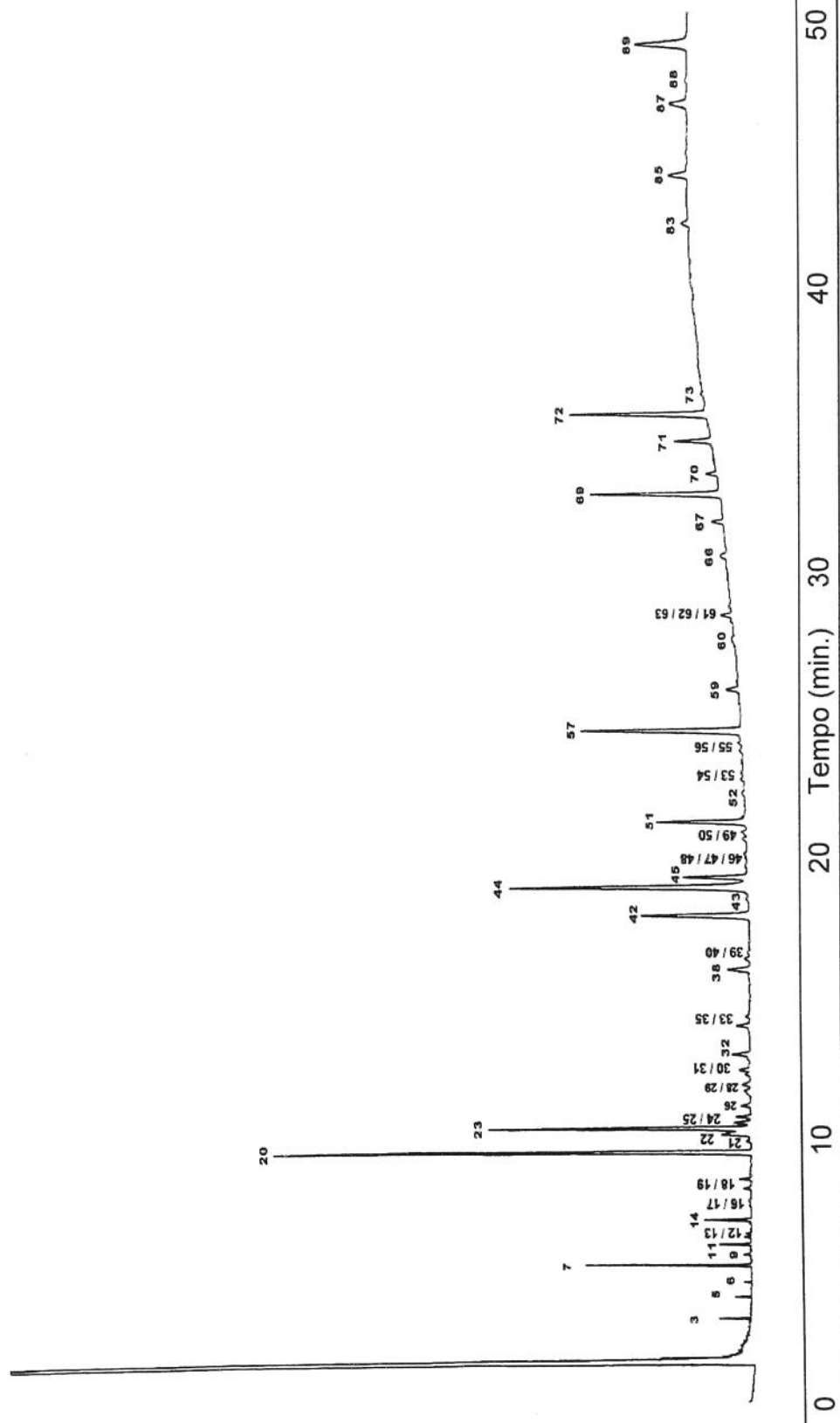


Figura 3. Cromatograma de ésteres metílicos de fosfolípidos de mapará (*Hypophthalmus* sp.) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C).

Tabela 3. Composição de Ácidos Graxos (% área) de Lipídios Totais de Mapará (*Hypophthalmus* sp.) da Região Amazônica, em Diferentes Períodos Sazonais.

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
1	10:0	tr	Tr	tr	tr
2	11:0	tr	Tr	tr	tr
3	12:0	0,14±0,01	0,14±0,02	0,12±0,01	0,11±0,00
4	i 13:0	tr	nd	tr	nd
5	13:0	0,24±0,06 ^a	0,25±0,06	0,13±0,01 ^a	0,18±0,02
6	i 14:0	0,15±0,02	0,18±0,02	0,25±0,01	0,22±0,02
7	14:0	4,4±0,1	4,5±0,2	4,7±0,2	5,8±0,6
8	14:1ω9	Tr	nd	tr	tr
9	14:1ω7	0,14±0,01	0,14±0,01	0,12±0,01	0,14±0,01
10	14:1ω5	tr	nd	nd	nd
11	i 15:0	1,1±0,2	1,10±0,06	1,4±0,1	1,5±0,1
12	ai 15:0	0,2±0,0	0,23±0,00	0,26±0,01	0,30±0,03
13	X₁	0,15±0,02	0,16±0,00	0,16±0,01	0,15±0,00
14	15:0	1,4±0,2	1,5±0,2 ^a	1,1±0,2	1,34±0,01 ^a
16	15:1ω9	0,11±0,02	tr	tr	tr
17	15:1ω7	tr	nd	tr	nd
18	i 16:0	0,35±0,04	0,4±0,0	0,42±0,03	0,5±0,0
19	16:0DMA	nd	nd	0,13±0,00	0,13±0,01
20	16:0	30,1±0,1	31,6±0,7	30,0±1,0	31,0±0,9
21	X₃	0,15±0,04	0,16±0,00	0,23±0,01	0,24±0,02
22	16:1ω9	1,31±0,06 ^a	1,27±0,07	1,23±0,07 ^a	1,32±0,03
23	16:1ω7	9,0±1,0	8,7±0,8	7,1±0,2	8,1±0,4
24	X₄	0,20±0,08	nd	nd	tr
25	16:1ω5	0,41±0,05 ^a	0,42±0,01	0,37±0,01 ^a	0,41±0,03
26	i 17:0	0,66±0,06	0,7±0,0	0,74±0,02	0,7±0,0
27	16:2ω7	0,26±0,02 ^a	nd	tr ^a	tr
28	ai 17:0	0,14±0,02 ^{aa}	0,3±0,0 ^{bb}	0,5±0,0 ^{aa}	0,6±0,0 ^{bb}
29	X₅	0,11±0,01	0,11±0,00	tr	0,11±0,00
30	16:2ω4	0,12±0,01	0,15±0,01	0,16±0,01	0,2±0,0
31	16:3ω6	0,54±0,03	0,5±0,1	0,4±0,0	0,5±0,0
32	17:0	1,3±0,1 ^a	1,5±0,1 ^a	1,4±0,1	1,6±0,1
33	17:1ω11	tr	nd	0,13±0,01	0,15±0,01
34	17:1ω9	0,7±0,1	0,8±0,2	0,5±0,0	0,5±0,0

Tabela 3. Continuação

Pico Nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
35	16:4ω6 ^C	0,23±0,01	0,2±0,0	0,25±0,01	0,24±0,01
36	17:1ω6	tr	nd	tr	nd
37	i-18:0	tr	0,10±0,01	0,13±0,01	0,1±0,01
38	16:4ω3	0,15±0,01	0,11±0,01	0,19±0,01	0,1±0,01
39	17:2ω5	tr	0,12±0,01	nd	0,14±0,01
42	18:0	8,9±0,4 ^a	9,4±0,3 ^a	8,6±0,6	8,5±0,3a
43	18:1ω11	0,17±0,01 ^a	0,19±0,01a	0,4±0,0a	0,39±0,03
44	18:1ω9	11,4±0,8	11,0±1,0	12,0±0,7	11,0±0,7
45	18:1ω7	3,5±0,2	3,7±0,2	3,3±0,2	3,7±0,2
46	18:1ω6	0,18±0,06	0,15±0,03	tr	0,13±0,00
47	18:1ω5	0,15±0,02	0,15±0,01	0,14±0,01	0,15±0,01
48	i 19:0	0,36±0,06 ^a	0,31±0,02	0,29±0,01a	0,27±0,01
49	18:1ω3	0,2±0,1	0,18±0,02a	0,19±0,00a	tra
50	X ₆	nd	tr	nd	tr
51	18:2ω6	2,2±0,2	2,4±0,2	3,0±0,2	2,9±0,1
52	18:2ω4	0,11±0,03	tr	tr	tr
53	19:0	0,16±0,01	0,15±0,03	0,19±0,01	0,19±0,1
54	18:3ω6	0,17±0,02	0,16±0,01	0,26±0,02	0,21±0,02
55	18:3ω4 ^C	tr	nd	tr	tr
56	19:1ω7	0,16±0,04	0,2±0,1	0,15±0,01	0,13±0,01
57	18:3ω3	4,1±0,4 ^a	3,5±0,1a	3,83±0,04	3,6±0,2
59	18:4ω3	0,42±0,04 ^a	0,30±0,02a	0,56±0,07	0,38±0,03
60	20:0	0,30±0,02	0,33±0,03	0,39±0,01	0,37±0,04
61	20:1ω11	tr	tr	0,12±0,01	0,12±0,00
62	20:1ω9	0,83±0,03	0,83±0,07	0,81±0,02	0,76±0,07
63	20:1ω7	tr	tr	tr	tr
65	X ₇	tr	nd	0,12±0,00	nd
66	20:2ω6	0,20±0,02 ^a	0,24±0,02a	0,25±0,03a	0,27±0,03
67	20:3ω6	0,39±0,03	0,39±0,02	0,51±0,03	0,41±0,02
68	21:0	tr	tr	tr	tr
69	20:4ω6	2,4±0,2 ^a	2,06±0,07a	2,5±0,1	1,91±0,01
70	20:3ω3	0,45±0,03	0,48±0,02	0,59±0,05	0,51±0,04
71	20:4ω3	0,83±0,06 ^a	0,72±0,02a	1,1±0,1	0,7±0,0
72	20:5ω3	2,5±0,2 ^a	1,8±0,1a	2,4±0,2b	1,6±0,0b

Tabela 3. Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
73	22:0	0,32±0,02 ^{aa}	0,35±0,02 ^{bb}	0,50±0,02 ^{aa}	0,50±0,04 ^{bb}
74	22:1ω11	tr	nd	tr	nd
75	22:1ω9	tr	nd	tr	tr
76	X₈	tr	tr	tr	tr
77	21:3ω3	tr	nd	nd	nd
78	21:4ω3	tr	0,10±0,01	tr	tr
79	22:2ω6	tr	nd	nd	nd
80	21:5ω3	0,11±0,01	0,12±0,01	0,13±0,01	0,13±0,01
81	22:3ω6	tr	tr	tr	tr
83	22:4ω6	0,37±0,05	0,40±0,02	0,45±0,02	0,39±0,03
85	22:5ω6	0,93±0,05	0,8±0,1	0,83±0,06	0,79±0,03
86	22:4ω3	tr	tr	tr	tr
87	22:5ω3	0,85±0,05	0,78±0,07	1,1±0,1	0,78±0,06
88	24:0	0,16±0,03 ^{aa}	0,18±0,01 ^{bb}	0,2±0,3 ^{aa}	0,20±0,02 ^{bb}
89	22:6ω3	2,4±0,3	2,0±0,4	2,4±0,2	1,74±0,13
90	24:1ω9	tr	tr	tr	tr
ΣAGω3		11,7	9,9	12,3	9,6
ΣAGω6		7,4	7,3	8,4	7,4
Σω3 / Σω6		1,6	1,4	1,5	1,3

d.p. – desvio padrão;

i – iso;

ai – anteiso;

X – não identificado;

nd – não detectado;

tr – traço: valor médio inferior a 0,1%

DMA – dimetilacetil;

C – tentativamente identificado;

ΣAGω3 – somatório de ácidos graxos da série ω3;

ΣAGω6 – somatório de ácidos graxos da série ω6.

*Coluna DB-WAX 20M – 30m x 0,247mm x 0,25μm; 170°C/16min. 2°C/min. 210°C /25 min.

a e b – Diferença significativa ao nível de 5%. **Letras** em uma mesma estação indicam diferença significativa entre músculo e olhos. **Letras iguais** em estações diferentes indicam diferença significativa na referida parte do corpo. **Letras dobradas** (aa ou bb) indicam diferença significativa somente entre estações.

= - Indica diferença não significativa na referida estação, mesmo com a presença das letras **a** ou **b**.

A ausência de letras indica diferença **não significativa** entre as observações.

seca; mas ao nível de 1% somente houve diferença para 13:0, 16:2 ω 7 e ai-17:0. Observando-se os teores de ácidos graxos **nos lipídios da cavidade do globo ocular**, constatou-se diferença a 5% de significância para um menor número de ácidos graxos, com teores maiores para os saturados 15:0 e 18:0, e monoinsaturado 18:1 ω 3 na cheia, e os saturados ai-17:0, 22:0 e 24:0, na seca; porém, ao nível de 1% de significância, somente o 18:0 foi diferente.

Os resultados revelaram que os ácidos graxos poliinsaturados nos lipídios totais não sofreram modificação significativa entre as diferentes partes do corpo estudadas em períodos sazonais distintos. Devido a isso, não houve diferença significativa para os somatórios de AG ω 3 e ω 6, bem como para a razão ω 3/ ω 6. A razão ω 3/ ω 6 foi maior no tecido muscular, nas duas estações, estando os valores dentro do esperado para peixes de água doce, que normalmente variam entre 0,5 a 3,8 (Henderson & Tocher, 1987).

Nas duas estações, não houve diferença significativa entre os grupos de ácidos de lipídios totais na cavidade orbital e no tecido muscular do mapará (**Tabela 6**).

Fração de Lipídios Neutros. Os ácidos graxos dos lipídios neutros seguiram a mesma tendência dos lipídios totais, apresentando como majoritários em ambos os períodos e nas partes estudadas, em ordem decrescente, 16:0, 18:1 ω 9, 18:0, 16:1 ω 7, 14:0, 18:3 ω 3 e 18:1 ω 7 (**Tabela 4**). Houve inversão em termos percentuais entre os ácidos graxos 18:3 ω 3 e 18:1 ω 7, na cavidade orbital na seca e na cheia. Um grande número de ácidos graxos apresentou diferença significativa ao nível de 5% entre os lipídios neutros do tecido muscular e gordura da cavidade orbital dos olhos de mapará, em cada período sazonal.

Comparando os dois períodos sazonais, não houve diferença significativa entre os grupos de ácidos graxos nos lipídios neutros, do tecido muscular e da cavidade orbital do mapará (**Tabela 6**). Semelhante aos lipídios totais, o grupo de ácidos graxos saturados predominaram nas duas estações e nas partes estudadas nos lipídios neutros, seguido pelos grupos de monoinsaturados, poliinsaturados e diinsaturados.

Tabela 4. Composição de Ácidos Graxos (% de área) de Lipídios Neutros de Mapará (*Hypophthalmus* sp.) da Região Amazônica, em Diferentes Períodos Sazonais.

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
1	10:0	tr	tr	tr	tr
2	11:0	tr	tr	tr	tr
3	12:0	0,14±0,01	0,14±0,00	0,13±0,01	0,13±0,01
4	i 13:0	tr	nd	tr	nd
5	13:0	0,27±0,06 ^a	0,29±0,03	0,16±0,02 ^a	0,23±0,02
6	i 14:0	0,16±0,02 ^a	0,21±0,00	0,26±0,01 ^a	0,23±0,01
7	14:0	4,43±0,01 ^a	4,8±0,2 ^a	5,4±0,2 ^a	5,13±0,05
8	14:1ω9	tr	nd	tr	tr
9	14:1ω7	0,15±0,00	0,15±0,01	0,12±0,01	0,15±0,01
10	14:1ω5	tr	nd	nd	nd
11	i 15:0	1,1±0,2	1,41±0,05	1,67±0,07	1,6±0,1
12	ai 15:0	0,20±0,02	0,24±0,01	0,29±0,01	0,26±0,02
13	X₁	0,14±0,00	0,17±0,02	0,15±0,01	0,17±0,01
14	15:0	1,8±0,1	2,0±0,0 ^a	1,5±0,1	1,7±0,1 ^a
16	15:1ω9	tr	tr	tr	tr
17	15:1ω7	tr	nd	tr	nd
18	i 16:0	0,36±0,00 ^{aa}	0,38±0,02 ^{bb}	0,45±0,03 ^{aa}	0,44±0,02 ^{bb}
19	16:0DMA	nd	nd	tr	tr
20	16:0	30,0±1,4	31,0±0,7 ^a	31,0±1,0 ^a	30,9±0,8 ^a
21	X₃	0,16±0,00	0,16±0,01	0,24±0,00	0,18±0,02
22	16:1ω9	1,4±0,1	1,3±0,1	1,23±0,05	1,1±0,1
23	16: 1ω7	8,5±1,0 ^a	9,9±0,7 ^a	6,8±0,3 ^a	8,5±0,7 ^b
24	X₄	0,35±0,05	nd	nd	0,7±0,0
25	16:1ω5	0,45±0,00	0,44±0,04	0,39±0,01	0,41±0,03
26	i 17:0	0,7±0,1	0,70±0,05	0,76±0,01	0,75±0,05
27	16:2ω7	0,34±0,00 ^a	tr ^a	tr ^a	tr
28	ai 17:0	0,15±0,00	0,4±0,0	0,75±0,06	0,44±0,02
29	X₅	tr	0,12±0,01	tr	0,11±0,01
30	16:2ω4	0,15±0,01	nd	0,2±0,01	0,19±0,01
31	16:3ω6	0,53±0,00	0,6±0,1	0,44±0,01	0,46±0,03
32	17:0	1,7±0,1 ^a	1,82±0,07 ^a	1,83±0,08 ^a	1,79±0,07
33	17:1ω11	tr	nd	0,13±0,01	tr
34	17:1ω9	0,7±0,1 ^{aa}	0,71±0,01 ^{bb}	0,62±0,01 ^{aa}	0,64±0,04 ^{bb}

Tabela 4. Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
35	16:4 ω6 ^C	0,23±0,00	0,20±0,01	0,27±0,01	0,22±0,02
36	17:1 ω6	tr	nd	tr	nd
37	i-18:0	0,18±0,20 ^a	tr ^a	0,12±0,01	0,10±0,01
38	16:4 ω3	0,17±0,02 ^a	0,11±0,01 ^a	0,23±0,01 ^a	0,16±0,01 ^b
39	17:2 ω5	tr	tr	nd	tr
42	18:0	8,9±0,5 ^a	9,1±0,3 ^a	8,6±0,3 ^b	9,0±0,2 ^b
43	18:1 ω11	0,12±0,00 ^a	0,2±0,0	0,37±0,02 ^a	0,23±0,02
44	18:1 ω9	11,0±0,3 ^a	10,4±0,1 ^a	9,8±0,4 ^a	11,0±0,8 ^b
45	18:1 ω7	3,5±0,3	3,6±0,2	3,4±0,1	3,6±0,2
46	18:1 ω6	0,2±0,0 ^a	0,16±0,02	tr ^a	0,13±0,01
47	18:1 ω5	0,16±0,00	0,17±0,01	0,16±0,01	0,16±0,01
48	i 19:0	0,3±0,2	0,35±0,02	0,30±0,01	0,30±0,02
49	18:1 ω3	0,22±0,00 ^a	0,3±0,0	tr ^a	0,2±0,0 ^a
50	X₆	nd	tr	nd	tr
51	18:2 ω6	2,3±0,4 ^a	2,4±0,1 ^a	3,1±0,2 ^a	2,67±0,02 ^b
52	18:2 ω4	tr ^a	0,16±0,02 ^a	0,16±0,00 ^a	0,12±0,01
53	19:0	0,13±0,00	0,17±0,01	0,20±0,01	0,18±0,00
54	18:3 ω6	0,2±0,1 ^a	0,20±0,01	0,28±0,03 ^a	0,18±0,02
55	18:3 ω4 ^C	0,2±0,1 ^a	nd	tr ^a	tr
56	19:1 ω7	0,16±0,00	0,14±0,01	0,15±0,01	0,14±0,01
57	18:3 ω3	4,0±0,4 ^a	3,41±0,01 ^a	4,6±0,3 ^b	3,3±0,2 ^b
59	18:4 ω3	0,42±0,00 ^a	0,30±0,01 ^a	0,54±0,05 ^b	0,32±0,01 ^b
60	20:0	0,31±0,00 ^a	0,3±0,0	0,39±0,00 ^a	0,33±0,01 ^b
61	20:1 ω11	tr	tr	tr	tr
62	20:1 ω9	0,87±0,00 ^a	0,78±0,04 ^a	0,71±0,01 ^a	0,76±0,02
63	20:1 ω7	tr	tr	tr	nd
65	X₇	0,11±0,00	nd	0,12±0,01	nd
66	20:2 ω6	0,22±0,00 ^a	0,25±0,02	0,33±0,02 ^a	0,30±0,01
67	20:3 ω6	0,33±0,10 ^a	0,38±0,02	0,51±0,02 ^a	0,37±0,02 ^a
68	21:0	tr	tr	tr	tr
69	20:4 ω6	2,3±0,1 ^a	1,84±0,04 ^a	2,4±0,1 ^b	1,7±0,1 ^a
70	20:3 ω3	0,45±0,03 ^a	0,47±0,02	0,56±0,08 ^a	0,47±0,02 ^b
71	20:4 ω3	0,8±0,05 ^a	0,67±0,03 ^a	1,1±0,1 ^a	0,69±0,02 ^b

Tabela 4. Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
72	20:5ω3	2,5±0,2 ^a	1,7±0,2 ^a	2,3±0,2 ^a	1,55±0,05 ^b
73	22:0	0,33±0,00 ^a	0,35±0,02	0,49±0,02 ^a	0,37±0,01 ^b
74	22:1ω11	tr	nd	tr	nd
75	22:1ω9	tr	nd	tr	tr
76	X ₈	tr	tr	tr	tr
77	21:3ω3	tr	nd	nd	nd
78	21:4ω3	tr	tr	tr	tr
79	22:2ω6	tr	nd	nd	nd
80	21:5ω3	tr	tr	tr	tr
81	22:3ω6	0,11±0,01	tr	0,10±0,01	tr
83	22:4ω6	0,34±0,04 ^a	0,34±0,02	0,44±0,03 ^a	0,33±0,01 ^b
85	22:5ω6	0,91±0,06 ^a	0,73±0,05 ^a	0,9±0,1 ^b	0,65±0,06 ^b
86	22:4ω3	tr	tr	tr	tr
97	22:5ω3	0,85±0,03 ^a	0,72±0,06 ^a	0,90±0,08 ^b	0,70±0,03 ^b
88	24:0	0,19±0,05 ^a	0,16±0,01	0,21±0,01 ^a	0,18±0,02 ^b
89	22:6ω3	2,2±0,3 ^a	1,6±0,1 ^a	1,9±0,1	1,4±0,1
90	24:1ω9	0,10±0,03	tr	tr	tr

d.p. - Desvio padrão;

i - Iso;

ai - Anteiso;

X - Não identificado;

nd - Não detectado;

tr - Valor médio inferior a 0,1%;

DMA - Dimetilacetato;

^c - Tentativamente identificado.

*Coluna DB-WAX 20M - 30m x 0,247mm x 0,25µm; 170°C/16min. 2°C/min. 210°C /25 min.



a e b – Diferença significativa ao nível de 5%. **Letras** em uma mesma estação indicam diferença significativa entre músculo e olhos. **Letras iguais** em estações diferentes indicam diferença significativa na referida parte do corpo. **Letras dobradas** (aa ou bb) indicam diferença significativa somente entre estações.

= - Indica diferença não significativa na referida estação, mesmo com a presença das letras **a** ou **b**.

A ausência de letras indica diferença **não significativa** entre as observações.

No período de **cheia**, os ácidos graxos majoritários com diferença significativa ($p < 0,05$) foram os monoinsaturado 18:1 ω 9 e os poliinsaturados 18:3 ω 3, 18:4 ω 3, 20:4 ω 6, 20:5 ω 3, 22:6 ω 3 no tecido muscular, enquanto os saturados 14:0, 17:0 e 18:0, o monoinsaturado 16:1 ω 7, e o diinsaturado 18:2 ω 6 o foram na cavidade orbital (**Tabela 4**). Na **seca**, os principais ácidos com diferença significativa que predominaram no tecido muscular foram o diinsaturado 18:2 ω 6 e os poliinsaturados 18:3 ω 3, 20:4 ω 6, 20:5 ω 3 e 22:6 ω 3, sendo que na cavidade orbital foram os saturados 16:0 e 18:0 e os monoinsaturados 16:1 ω 7 e 18:1 ω 9.

Entre as estações, no **tecido muscular**, apresentaram diferença significativa na cheia os ácidos majoritários 18:0, 16:1 ω 7, 18:1 ω 9 e 20:5 ω 3, enquanto os saturados 14:0 e 17:0, e o diinsaturado 18:2 ω 6, foram majoritários na seca. Porém, na **cavidade orbital**, os majoritários predominaram somente no período de cheia, com diferença significativa para os saturados 15:0 e 16:0, e o poliinsaturado 20:4 ω 6.

Fração de Fosfolipídios. Nos fosfolipídios de mapará, os ácidos graxos poliinsaturados ficaram entre os majoritários, ainda que superados quantitativamente pelos saturados e monoinsaturados. Os ácidos graxos mais abundantes foram 16:0, 18:1 ω 9, 18:0, 16:1 ω 7, 22:6 ω 3, 20:4 ω 6, 18:3 ω 3 e 20:5 ω 3 (**Tabela 5**). Houve inversão entre as porcentagens relativas dos ácidos 20:4 ω 6, entre as partes do corpo, com predominância na cavidade orbital, nos dois períodos sazonais. Comportamento semelhante foi observado para o ácido 22:6 ω 3 havendo, no entanto, igualdade entre os percentuais médios, na seca. De maneira inversa, o ácido 16:1 ω 7 apresentou maior proporção no tecido muscular, nos dois períodos sazonais.

Durante a **cheia**, muitos ácidos graxos dos fosfolipídios do mapará foram diferentes ao nível de 5%, quando comparadas as diferentes partes do corpo, em geral com maiores porcentagens relativas no período de cheia, para os majoritários 14:0, 16:1 ω 7, 18:1 ω 7, 18:3 ω 3 e 20:5 ω 3, no tecido muscular e somente 16:4 ω 3 na cavidade orbital (**Tabelas 5**). No período de **seca**, as diferenças significativas foram menores no tecido muscular, com maior proporção para os

Tabela 5. Composição de Ácidos Graxos (% de área) de Fosfolipídios de Mapará (*Hypophthalmus* sp.) da Região Amazônica, em Diferentes Períodos Sazonais.

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
3	12:0	tr ^a	0,18±0,02	0,23±0,01 ^a	0,22±0,05
5	13:0	tr	0,11±0,01	0,10±0,01	0,12±0,02
6	i 14:0	0,15±0,02	0,18±0,02	0,25±0,01	0,14±0,03
7	14:0	3,0±0,1 ^a	2,2±0,2 ^a	4,8±0,3 ^a	3,2±0,5 ^a
9	14:1ω7	tr	0,10±0,01	0,11±0,01	0,14±0,03
11	i 15:0	0,59±0,05	0,52±0,04 ^a	0,48±0,04	0,7±0,1 ^a
12	ai 15:0	0,26±0,00 ^a	0,11±0,01 ^a	0,20±0,01	0,23±0,01 ^a
13	X₁	tr	tr	tr	0,12±0,01
14	15:0	1,3±0,1 ^{aa}	1,28±0,06 ^{bb}	0,93±0,06 ^{aa}	1,1±0,1 ^{bb}
16	15:1ω9	tr	tr	tr	nd
17	15:1ω7	tr	nd	nd	nd
18	i 16:0	0,3±0,1	0,22±0,01	0,22±0,01	0,27±0,03
19	16:0DMA	nd	nd	0,58±0,02	0,62±0,04
20	16:0	21,7±2,1 ^{aa}	22,1±1,5 ^{bb}	24,0±1,0 ^{aa}	24,0±1,4 ^{bb}
21	X₃	0,43±0,00 ^a	0,10±0,01 ^a	0,20±0,01 ^a	0,16±0,02
22	16:1ω9	1,1±0,1 ^a	1,0±0,0	0,77±0,05 ^a	1,1±0,2
23	16: 1ω7	8,5±1,0 ^a	6,9±1,0 ^a	7,8±1,0 ^a	7,1±1,0
24	X₄	0,45±0,10	nd	nd	nd
25	16:1ω5	0,46±0,000 ^a	0,33±0,03 ^a	0,29±0,01 ^a	0,34±0,05
26	i 17:0	0,51±0,00 ^a	0,48±0,03	0,43±0,02 ^a	0,5±0,1
28	ai 17:0	0,31±0,02 ^a	0,22±0,01 ^a	0,20±0,01 ^a	0,3±0,1
29	X₅	tr	0,11±0,01	tr	0,11±0,01
30	16:2ω4	tr	0,22±0,01	0,11±0,01	0,2±0,1
31	16:3ω6	0,6±0,2 ^a	0,25±0,01 ^a	0,49±0,02	0,38±0,04 ^a
32	17:0	1,3±0,1	1,25±0,01	1,1±0,1	1,2±0,2
33	16:3ω4	0,74±0,10 ^{aa}	0,78±0,02 ^{bb}	0,56±0,01 ^{aa}	0,57±0,02 ^{bb}
35	16:4ω6^C	0,29±0,00 ^a	0,15±0,01 ^a	0,11±0,01 ^a	0,20±0,01 ^b
38	16:4ω3	1,31±0,20 ^a	2,3±0,2 ^a	1,8±0,1 ^b	2,4±0,1 ^b
39	17:2ω5	nd	0,14±0,01	nd	nd
40	18:1DMA	nd	nd	nd	0,11±0,01
42	18:0	8,2±0,7	10,5±0,7	8,5±0,5 ^a	9,3±0,0 ^a
43	18:1ω11	tr ^{aa}	0,15±0,01 ^{bb}	0,22±0,01 ^{aa}	0,26±0,05 ^{bb}
44	18:1ω9	10,5±0,5 ^a	11,6±0,5	9,7±0,6 ^a	11,1±0,7 ^a
45	18:1ω7	3,8±0,3 ^a	3,5±0,1 ^a	3,2±0,1 ^a	3,0±0,2 ^a
46	18:1ω6	0,27±0,00 ^a	0,14±0,10 ^a	nd	nd

Tabela 5. Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
47	18:1 ω 5	nd	nd	0,15±0,01	0,22±0,00
48	i 19:0	nd	nd	0,19±0,01 ^a	0,29±0,03 ^a
49	18:1 ω 3	nd	nd	0,10±0,01	0,12±0,01
50	X ₆	nd	0,20±0,01	nd	0,19±0,01
51	18:2 ω 6	2,9±0,3 ^{aa}	3,4±0,3 ^{bb}	3,77±0,03 ^{aa}	3,1±0,5 ^{bb}
52	18:2 ω 4	nd	tr	0,15±0,01	tr
53	19:0	0,34±0,00 ^a	0,11±0,01 ^a	0,17±0,01 ^a	0,2±0,0
54	18:3 ω 6	nd	tr	0,20±0,01	0,16±0,01
55	18:3 ω 4 ^C	tr	nd	tr	nd
56	19:1 ω 7	0,29±0,00 ^a	0,13±0,01 ^a	0,21±0,02 ^a	0,17±0,01
57	18:3 ω 3	5,8±0,8 ^a	3,5±1,0 ^a	3,55±0,04 ^a	3,2±0,4
59	18:4 ω 3	0,4±0,1 ^a	0,22±0,01 ^a	0,31±0,02	0,23±0,00
60	20:0	0,22±0,00	0,20±0,01 ^a	0,21±0,02	0,14±0,00 ^a
61	20:1 ω 11	tr	tr	0,11±0,01	0,20±0,01
62	20:1 ω 9	0,6±0,0 ^a	0,57±0,08	0,52±0,02 ^a	0,59±0,07
63	20:1 ω 7	tr	tr	tr	0,15±0,02
66	20:2 ω 6	0,27±0,05	0,30±0,02 ^a	0,28±0,02	0,37±0,04 ^a
67	20:3 ω 6	0,7±0,1	0,66±0,03	0,54±0,01 ^a	0,70±0,05 ^a
69	20:4 ω 6	5,19±0,05	5,5±0,2 ^a	4,8±0,3	6,1±0,2 ^a
70	20:3 ω 3	0,49±0,00	0,52±0,03	0,42±0,03	0,5±0,1
71	20:4 ω 3	1,3±0,1 ^{aa}	1,4±0,1 ^{bb}	0,88±0,03 ^{aa}	0,7±0,2 ^{bb}
72	20:5 ω 3	5,02±0,05 ^a	3,6±0,2 ^a	3,8±0,3 ^a	2,9±0,1 ^b
73	22:0	tr ^{aa}	0,12±0,01 ^{bb}	0,22±0,02 ^{aa}	0,3±0,1 ^{bb}
83	22:4 ω 6	0,5±0,1 ^a	0,59±0,03 ^a	0,47±0,03	0,4±0,1 ^a
85	22:5 ω 6	1,7±0,2	1,55±0,07	1,6±0,1	1,5±0,1
87	22:5 ω 3	1,6±0,1	1,51±0,07	1,56±0,02	1,6±0,1
88	24:0	0,21±0,00 ^a	0,42±0,13 ^a	0,20±0,02 ^b	0,30±0,04 ^b
89	22:6 ω 3	5,7±1,0	6,59±0,03	6,5±0,05	6,5±0,2

d.p. - Desvio padrão;
i - Iso;
ai - Anteiso;
X - Não identificado;

nd - Não detectado;
tr - Valor médio inferior a 0,1%;
DMA - Dimetilacetato;
^C - Tentativamente identificado.

*Coluna DB-WAX 20M - 30m x 0,247mm x 0,25 μ m; 170°C/16min. 2°C/min. 210°C /25 min.

a e b - Diferença significativa ao nível de 5%. **Letras** em uma mesma estação indicam diferença significativa entre músculo e olhos. **Letras iguais** em estações diferentes indicam diferença significativa na referida parte do corpo. **Letras dobradas** (aa ou bb) indicam diferença significativa somente entre estações.

= - Indica diferença não significativa na referida estação, mesmo com a presença das letras a ou b. A ausência de letras indica diferença **não significativa** entre as observações.

Tabela 6. Porcentagem Relativa dos Ácidos Graxos de Lipídios Totais (LT), Lipídios Neutros (LN) e Fosfolipídios (FL) de Mapará (*Hypophthalmus* sp.) em Diferentes Períodos Sazonais.

Ácidos Graxos em Mapará	Período de Cheia (1º semestre do ano)					
	Músculo (%)			Olhos (%)		
	LT	LN	FL	LT	LN	FL
ΣSaturados	50,4	51,3	38,2	53,1	54,2	40,2
ΣMonoinsaturados	28,2	27,6	25,7	28,0	28,2	24,3
ΣDiinsaturados	3,0	3,0	3,2	3,0	2,8	4,0
ΣPoliinsaturados	16,7	16,4	31,0	14,4	13,3	29,0
ΣOutros	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣNão Identificados	0,6	0,8	0,4	0,4	0,5	0,3
Período de Seca (2º semestre do ano)						
ΣSaturados	51,3	54,2	42,3	53,9	54,0	42,0
ΣMonoinsaturados	26,5	23,8	24,2	27,0	27,1	24,4
ΣDiinsaturados	3,4	3,8	4,3	3,5	3,3	3,8
ΣPoliinsaturados	17,5	17,0	27,5	14,0	12,5	27,8
ΣOutros	0,1	tr	0,6	0,1	tr	0,7
ΣNão Identificados	0,5	0,5	0,2	0,5	1,2	0,6

nd – não detectado

tr – traço (<0,1%)

ácidos 14:0, 18:1 ω 7 e 20:5 ω 3, enquanto nos lipídios da cavidade orbital os ácidos 18:0, 18:1 ω 9, 16:4 ω 3 e 20:4 ω 6, foram majoritários.

O **tecido muscular**, quando analisado entre as estações, apresentou diferença significativa para os ácidos monoinsaturados 16:1 ω 7, 18:1 ω 9 e 18:1 ω 7, e para os poliinsaturados 18:3 ω 3 e 20:5 ω 3, majoritários na cheia, enquanto os saturados 14:0 e 16:0, e o diinsaturado 18:2 ω 6, foram majoritários na seca. Na **cavidade orbital**, os majoritários que predominaram no período de seca, com diferença significativa, foram os saturados 14:0 e 16:0 e o poliinsaturado 20:4 ω 6, com os ácidos 18:0, 18:1 ω 7, 18:2 ω 6 e 20:4 ω 3, predominantes na cheia.

Não foi verificada diferença significativa entre cada grupo de ácidos graxos na fração de fosfolipídios entre as duas estações sazonais e nas partes do corpo estudadas (**Tabela 6**). Porém, nos fosfolipídios, houve maior participação dos ácidos graxos poliinsaturados tanto nos lipídios do músculo quanto nos da cavidade orbital, nos dois períodos sazonais, quando comparados aos lipídios totais e neutros.

A razão ω 3/ ω 6 no mapará não apresentou diferença significativa entre as estações sazonais nem entre as partes estudadas. No período de seca, quando o teor de lipídios totais no músculo foi menor ($15 \pm 1\%$), constatou-se um incremento nos ácidos graxos poliinsaturados, e apesar da maior porcentagem relativa dos ácidos graxos da série ω 3, em relação a cheia, houve uma elevação proporcionalmente maior dos ácidos da série ω 6, mantendo a taxa ω 3/ ω 6 no mesmo nível (**Tabela 3**). Estudando as composições lipídicas do tucunaré (*Cichla ocellaris*), peixe da Região Amazônica, encontrou-se valor elevado para DHA no tecido muscular do tucunaré ($10 \pm 1\%$), no período de cheia da bacia amazônica, porém a taxa de ω 3/ ω 6 foi menor (1,0) devido a elevada proporção relativa dos ácidos graxos da série ω 6, em especial o ácido araquidônico (**CAPÍTULO IV**).

Maia, em 1992, encontrou taxas de ω 3/ ω 6 de 0,42 no tambaqui (*Colossoma macropomum*), capturado do ambiente natural, proveniente do Estado do Amazonas, valor bem inferior ao encontrado neste trabalho para o mapará, nos dois períodos sazonais. Entretanto, Andrade et al (1995), encontraram em peixes de água doce, taxas de ω 3/ ω 6 que variaram de $0,22 \pm 0,01$ a $4,2 \pm 0,1$, dentro da

média esperada, e um valor surpreendente de $26,3 \pm 0,5$ para a truta (*Salmo* sp.), bem superior aos referidos por Henderson & Tocher (1987), para peixes de água doce e marinhos, que podem variar de 0,5 a 3,8 e 4,7 a 14,4, respectivamente. Entretanto, os valores elevados encontrados por Andrade et al. (1995), podem ser justificados pela ausência do ácido araquidônico, não detectado nas amostras.

Segundo Carvalho (1979), no período de cheia, época de engorda do mapará, 90% da dieta é constituída de zooplankton, principal fonte de PUFA $\omega 3$, e o restante é complementado com insetos e algas. Durante a seca, quando inicia o ciclo migratório e reprodutivo, algas e insetos, ovos de peixes e restos de vegetais passam a contribuir com um maior percentual na dieta. Henderson & Tocher (1987), afirmaram que insetos terrestres ou aquáticos possuem elevados níveis de PUFA $\omega 6$, fato que justificaria o aumento destes ácidos nos lipídios de mapará no período de seca.

Os espécimes capturados em qualquer período sazonal podem ser recomendados para prescrição de dietas, quando o objetivo for o aumento da ingestão de ácidos graxos poliinsaturados. Para o processamento tecnológico não há recomendação para um período mais adequado, tendo em vista que não foi detectada diferença significativa entre os grupos de ácidos graxos poliinsaturados entre as estações.

Considerando que o mapará é uma espécie bastante utilizada para exportação pelos frigoríficos de processamento de pescado e que seus resíduos são descartados, o aproveitamento da cabeça do mapará para a produção de óleo de peixe, enriquecido com ácidos graxos $\omega 3$, pode ser uma alternativa economicamente viável para a região.

LITERATURA CITADA

Ackman, R. G. Nutritional composition of fats in seafoods. *Progress in Food and Nutrition Science* **1989**, 13, 161-241.

- Ahlgren, G.; Blomqvist, P.; Boberg, M.; Gustafsson, B. Fatty acid content of the dorsal muscle-an indicator of fat quality in freshwater fish. *Journal of Fish Biology* **1994**, 45, 131-157.
- Andrade, A. D.; Rubira, A. F.; Matsushita, M.; Souza, N. E. ω 3 fatty acids in freshwater fish from south Brazil. *JAACS* **1995**, 72, 1207-1210.
- Batista, V. S., *Distribuição, dinâmica da frota e dos recursos pesqueiros da Amazônia Central* **1998**, Tese (Doutor em Biologia de Água Doce e Pesca Interior) – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Universidade do Amazonas.
- Bligh, E. G.; Dyer, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* **1959**, 37, 911-917.
- Carvalho, F. M. *Estudo da alimentação, desenvolvimento dos ovários e composição química de *Hypophthalmus edentatus* SPIX, 1829 e *Potamorhina pristigaster* (STEINDACHNER, 1878), (PISCES: OSTARIOPHYSI), do lago do Castanho, Am, Brasil.* **1979**. Tese (Mestre em Biologia de Água Doce e Pesca Interior). Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Universidade Federal do Amazonas.
- Contreras-Guzman, E. S. *Bioquímica de pescados e derivados*. Ed. FUNEP 1994 409p.
- Henderson, R. J.; Tocher, D. R. The lipid composition and biochemistry of freshwater fish. *J. Prog. Lipid Res.* **1987**, 20, 281-346.
- Hethelyi, E.; Tetenyi, P.; Dabi, E.; Dános, E. The role of mass spectrometry in medicinal plant research. *Biom. Environ. Mass Spectrom.* **1987**, 14, 627-632.
- Johnston, J. J., Ghanbari, H. A., Wheeler, W. B., Kirk, J. R. Characterization of shrimp lipids, *J. Food Sci.* **1983**, 48, 33-35.
- Joseph, I. D.; Ackman, R.G. Capillary column gas chromatographic method for analysis of encapsulated fish oils and fish oil ethyl esters: collaborative study. *Journal of AOAC International*, 1992, 75, 488-506.
- 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.* **1992**. Tese (Doutor em Ciência de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 242 p.

- Maia, E. L.; Rodriguez-Amaya, D. B.; Bueno Franco, M. R. Fatty acids of the total, neutral, and phospholipids of the Brazilian freshwater fish *Prochilodus scrofa*. *J. Food Comp. Anal.* **1994**, 7, 240-251.
- Maruyama, K. Process for producing docosahexanoic acid-enriched fish meat food. Taiyo Fishery Co. *European Patent Application*. **1994**, EP 0 581 267 A1.
- Muggli, R. Nutritional aspects of omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids. *Agro-Food-Industry Hi-Tech*, **1997**, Jan/Feb, 35-36.
- Ogawa, M.; Koike, J. *Manual de pesca*. Associação dos Engenheiros de Pesca do Estado do Ceará. Fortaleza/CE, 1987, 797p.
- Okuyama, H.; Kobayashi, T.; Watanabe, S. Dietary fatty acids-the n-6/n-3 balance and chronic elderly diseases. Excess linoleic acid and relative n-3 deficiency syndrome seen in Japan. *Prog. Lipid Res.* **1997**, 35, 409-457.
- Pitombo, R. N. M. A liofilização como técnica de conservação de material de pesquisa. *Ciência e Cultura*, **1989**, 41, 427-431.
- Siguel, E. A new relationship between total/high density lipoprotein cholesterol and polyunsaturated fatty acids. *Lipids*, **1996**, 31, 51-56.
- Simopoulos, A. P. Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. *Am. J. Clin. Nutr.*, **1991**, 54, 438-463.
- Simopoulos, A. P.; SALEM N. Jr. Purslane: a terrestrial source of omega-3 fatty acids. *N. Engl. J. Med.*, **1989**, 321, 1412.
- Stránský, K.; Jursík, T.; Vitek, A. Standard equivalent chain length values of monoenic and polyenic (methylene interrupted) fatty acids. *J. High Resol. Chromatogr.*, **1997**, 20, 143-158.
- Thompson, R. H. A simplified fatty acid analyses in multicomponent foods with a standard set of isothermal GLC conditions coupled with ECL determinations. *J. Chrom. Sci.*, **1996**, 34, 495-504.
- Üstün, G.; Akova, A.; Dandik, L. Oil content and fatty acid composition of commercially important Turkish fish species. *JAOCs*, **1996**, 73, 389-391.
- Van Vliet, T.; Katan, M. B. Lower ratio of n-3 to n-6 fatty acids in cultured than in wild fish. *Am. J. Clin. Nutr.*, **1990**, 51, 1-2.
- Weaver, B. J.; Holob, B. J. Health effects and metabolism of dietary eicosapentaenoic acid. *Progress in Food and Nutrition Science*, **1988**, 12, 111-150.

Composição de Ácidos Graxos de Tucunaré (*Cichla ocellaris*) da Região Norte do Brasil

Antonio José Inhamuns¹ e Maria Regina Bueno Franco²

¹ Deptº de Ciências Pesqueiras, FCA/Universidade do Amazonas, 69070-000, Manaus, AM., Brasil

² Deptº de Ciência de Alimentos, FEA/UNICAMP, Caixa Postal 6121, 13083-970, Campinas, SP., Brasil

RESUMO: Em distintos períodos sazonais da bacia amazônica, lipídios totais do tecido muscular e da cavidade orbital do globo ocular do tucunaré (*Cichla ocellaris*), foram fracionados em lipídios neutros e fosfolipídios e caracterizados quanto a composição de ácidos graxos, através de cromatografia gasosa capilar. Foi classificado como magro nos dois períodos: $0,8 \pm 0,2\%$ na cheia e $2,1 \pm 0,2\%$ na seca. Nos lipídios totais e neutros, os ácidos graxos majoritários foram 16:0, 18:1 ω 9, 18:0, 16:1 ω 7, 18:2 ω 6, 18:1 ω 7, 20:4 ω 6 e 22:6 ω 3. Os fosfolipídios apresentaram elevado teor de ácidos graxos poliinsaturados, tendo como majoritários 16:0, 18:0, 22:6 ω 3, 18:1 ω 9, 20:4 ω 6, 16:1 ω 7 e 16:4 ω 3. Os ácidos graxos poliinsaturados predominaram nos lipídios totais do tecido muscular no período de cheia, com destaque para os ácidos 22:6 ω 3 ($10 \pm 1\%$) e 20:4 ω 6 ($7 \pm 1\%$).

PALAVRAS-CHAVE: Peixe de água doce, composição de ácidos graxos, ácidos graxos ω 3.

A importância nutricional do consumo de peixe está estreitamente associada ao teor de ácidos graxos ω 3 de cada espécie (1). A quantidade e a composição de ácidos graxos dos lipídios, além de estarem associadas à espécie, também dependem da dieta, temperatura, sazonalidade, idade, sexo, etc.

O interesse nos ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa, particularmente da série ω 3 (EPA e DHA), reside no fato de que o aumento no nível de consumo, reduz a taxa de triacilglicerídeos total no sangue e fatores bioquímicos de risco associados a doenças cardiovasculares, artrite, psoríase e câncer, além de

atuarem diretamente no processo de crescimento e desenvolvimento humano (18, 19, 22).

Nutricionistas acreditam que a proporção entre $\omega 6:\omega 3$ na alimentação diária deveria ficar em 5:1 e que a adição de PUFA $\omega 3$ poderia melhorar o quadro nutricional e assim, ajudar na prevenção de doenças (15, 17).

O peixe ou o óleo de peixe são considerados como as melhores fontes de PUFA $\omega 3$, capazes de proporcionar uma quantidade balanceada de EPA e DHA. Um estudo comparativo com dietas de óleo vegetal e óleo de peixe em voluntários, mostrou que a ingestão de óleo de linhaça, rico em $18:3\omega 3$, não produziu quantidade suficiente de ácidos graxos $\omega 3$ de cadeia longa, necessários à ingestão diária de seres humanos (12).

No Brasil, a maior diversidade de peixes de água doce ocorre na bacia amazônica, com mais de 1500 espécies ícticas já descritas (11). Em consequência deste fato, o consumo de pescado, per capita, tem sido o maior do Brasil. Somente na cidade de Manaus, o consumo variou entre 55 e 38,5 kg $\text{capita}^{-1} \text{ano}^{-1}$ (7) e no interior do Estado do Amazonas, de 510 a 600 g $\text{capita}^{-1} \text{dia}^{-1}$ (4). Porém, apesar do alto consumo e da grande variedade de espécies, apenas 20, aproximadamente, têm sido exploradas comercialmente em todo o Estado e destas, menos da metade alcançam um bom valor comercial. O tucunaré (*Cichla ocellaris*), é um peixe ictiófago originário da bacia amazônica que está entre as espécies mais procuradas para consumo pela população local, alcançando alto valor comercial, com produção estimada em 1996, de 766,5 toneladas/mês (3).

Na região amazônica, há períodos de safra e entressafra regidos pela oscilação no volume das águas dos rios ao longo do ano. Portanto, essa variação sazonal influi diretamente sobre a dieta e biologia das espécies animais (11). Contreras-Guzman (6), referiu-se à variação climática como causadora da grande variação na dieta e no habitat das espécies ícticas ao longo do ano, que por sua vez provoca variação na composição lipídica do pescado, o que afeta diretamente o sabor e a estabilidade à oxidação da gordura, parâmetros tecnológicos de grande importância na indústria.

O conhecimento da composição lipídica em diferentes períodos sazonais, nas diversas espécies comercializadas, é essencial, pois através da quantificação

dos ácidos graxos presentes nos tecidos, permite a estimativa de formulações de dietas com maior precisão, além de proporcionar o adequado dimensionamento de processamentos, considerando-se o valor nutricional e a alta suscetibilidade à oxidação dos ácidos graxos insaturados.

Considerando sua grande aceitação pela população amazonense, e o descarte de seus resíduos oriundos do processamento nos frigoríficos locais, o objetivo deste trabalho foi caracterizar o tucunaré quanto aos constituintes lipídicos presentes no músculo e cavidade orbital do globo ocular em dois distintos períodos sazonais da bacia amazônica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem. Foram realizadas duas amostragens em épocas sazonais diferentes da bacia amazônica, ou seja, uma no período da seca (vazante) e outra no período de cheia (enchente). Coletaram-se cinco lotes de tucunaré (*Cichla ocellaris*) constituídos de 2 a 4 peixes cada um, dependendo do tamanho dos indivíduos (**Tabela 1**). Para cada indivíduo aferiu-se peso e comprimento total e a seguir, os músculos dorsais e o tecido adiposo orbital do globo ocular foram extraídos, liofilizados, estocados à -18°C sob atmosfera de N₂ e posteriormente transportados de Manaus para o Laboratório de Análise de Alimentos/FEA/UNICAMP, onde procederam-se as análises. Cada lote foi constituído em uma amostra, posteriormente analisada em duplicata.

Extração e determinação de umidade e lipídios totais. A umidade no músculo dos peixes foi extraída e determinada através de liofilização, de acordo com Pitombo (16). O método de Bligh & Dyer (5) foi utilizado na determinação de lipídios totais presentes no tecido muscular, bem como na extração da fração lipídica do músculo dorsal e do tecido adiposo da região orbital do globo ocular.

Separação das classes de lipídios. Os lipídios extraídos do tecido muscular e dos olhos foram fracionados em lipídios neutros e fosfolipídios por cromatografia em coluna clássica (9).

TABELA 1

Dados Sobre Amostragens de Tucunaré (*Cichla ocellaris*) em Diferentes Períodos Sazonais.

Época Sazonal*								
Cheia					Seca			
Lote	nº	Data de Coleta	Comprim. (cm)±d.p.	Peso (g)±d.p.	nº	Data de coleta	Comprim. (cm)±d.p.	Peso (g)±d.p.
1	2	19/5/97	28±2	296±69	4	8/10/97	31±2	526±91
2	3		28±1	288,3±0,3	4		32±2	505±77
3	3		29±2	348±79	4		31±1	482±49
4	4		28±0	333±62	4		31±3	520±146
5	2		28±1	334±17	4		30±2	443±65
Total	14		28±1	320±26	20		31±1	495±34

*Época sazonal refere-se aos períodos de enchente (cheia) e vazante (seca) da bacia amazônica, que vão de janeiro a junho e julho a dezembro, respectivamente.

Análise de ácidos graxos. A transesterificação e metilação dos ácidos graxos de lipídios totais, lipídios neutros e fosfolipídios das amostras foram realizadas segundo o procedimento descrito por Joseph & Ackman (10).

A análise cromatográfica foi desenvolvida em um cromatógrafo à gás VARIAN, Mod 3300, equipado com detetor de ionização em chama, injetor split e coluna capilar de sílica fundida DB-WAX 20M (30m x 0,247mm x 0,25 µm) (WCOT, SGE, Austrália), com os seguintes parâmetros de operação: temperatura do detetor 280°C; temperatura do injetor 250°C; temperatura da coluna 170°C; por 16 minutos e programada a 2°C por minuto até 210°C, permanecendo estável por 25 minutos; hidrogênio foi utilizado como gás de arraste a 1 mL/min, velocidade linear de 38 cm/s com filtro de oxigênio acoplado à linha do gás; nitrogênio foi utilizado como gás de make up a 30 mL/min, e ar sintético 300 mL/min; técnica de injeção split 1:100. Todas as etapas, da transesterificação às injeções, foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio. Tempo de retenção e área dos picos foram registrados através de um integrador Varian Mod 4290.

A quantificação (% relativa de área) foi obtida através da equação:

$$\text{Área (\%)} \text{ do ácido graxo } x = [A_x / A_T] \times 100$$

Onde A_x – Área do metil éster X;

A_T – Valor de área total do cromatograma;

Identificação de ácidos graxos. Para identificação dos ácidos graxos foram comparados os tempos de retenção (t_r) dos picos nos cromatogramas das amostras, aos tempos de retenção de padrões de ésteres metílicos. Todos os padrões eram de marca Sigma com 99% de pureza. Valores de comprimento equivalente de cadeia (ECL) foram utilizados e calculados a partir dos tempos de retenção corrigidos (t_r') dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (13, 20, 21).

Como parâmetro decisivo à identificação, os ésteres metílicos de lipídios totais das amostras de pescado e de padrões individuais de ácidos graxos foram analisados através de um sistema acoplado de cromatógrafo gasoso-espectrômetro de massas Shimadzu QP 5000. Os analitos foram fragmentados por impacto de elétrons a 70 eV. Também foram adquiridos espectros de massas de algumas amostras, por ionização química. Compostos identificados apenas por GC-MS foram considerados tentativamente identificados.

Análise estatística. Os dados de ácidos graxos obtidos foram trabalhados no pacote estatístico SAS, submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo procedimento de modelos lineares generalizados (PROC GLM - Duncan's test ao nível de 5% de significância), com um fator (estação do ano ou parte do corpo) e dois níveis (seca/cheia ou músculo/olhos).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teores de umidade e lipídios. Na **Tabela 2**, estão apresentados os valores encontrados no tecido muscular para umidade e lipídios totais de tucunaré (*Cichla ocellaris*), em diferentes períodos sazonais da bacia amazônica.

O tucunaré apresentou teores médios de umidade que variaram entre 76%±1 a 78%±1 e teor médio de lipídios totais entre 0,8%±0,2 a 2,1%±0,2, nas duas estações sazonais, composição característica de uma espécie magra (1). No

período de cheia o teor de lipídios foi igual ou inferior a 1%, provavelmente, devido ao elevado consumo de energia da espécie piscívora em busca do alimento disperso nas várzeas inundadas dos rios, e ao período de reprodução (8).

Composição dos ácidos graxos de tucunaré. Os cromatogramas de ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos dos lipídios totais, lipídios neutros e fosfolipídios de tucunaré estão apresentados nas **Figuras 1, 2 e 3**.

TABELA 2

Teores de Umidade (g/100g) e de Lipídios Totais (g/100g) de Tucunaré (*Cichla ocellaris*) em Diferentes Períodos Sazonais.

Lote	Época Sazonal*			
	Cheia		Seca	
	Umidade **m±d.p.	Lipídios totais m±d.p.	Umidade m±d.p.	Lipídios totais m±d.p.
1	78±1	0,8±0,0	74±1	2,3±0,0
2	79±1	0,6±0,0	76±0	1,7±0,0
3	78±1	1,0±0,3	76±1	2,2±0,0
4	78±0	0,8±0,0	76±0	2,0±0,0
5	79±0	0,6±0,0	75±1	2,3±0,0
Total	78±1	0,8±0,0	76±1	2,1±0,0

*Época sazonal refere-se aos períodos de enchente (cheia) e vazante (seca) da bacia amazônica, que vão de janeiro a junho e julho a dezembro, respectivamente.

**Média ± estimativa de desvio padrão de amostras em duplicata.

Fração de lipídios totais. Nos lipídios totais de tucunaré foram encontrados 82 ácidos graxos e dois dimetilacetais. Nas duas estações os ácidos graxos predominantes foram 16:0, 18:1ω9, 18:0, 16:1ω7, 18:2ω6, 18:1ω7, 20:4ω6 e 22:6ω3 (**Tabela 3**). Houve variação na sequência dos ácidos graxos majoritários quando comparadas as duas partes do corpo, no mesmo período sazonal e entre períodos sazonais.

No período de **cheia**, na fração de lipídios totais, o ácido 22:6ω3 foi maior no **tecido muscular** do que na gordura da cavidade orbital, com significância ao nível de 5%; o mesmo ocorreu para os ácidos da série ω3, 22:5ω3, 20:5ω3, 20:4ω3,

16:4 ω 3, e para os da série ω 6, 22:5 ω 6, 22:4 ω 6, 20:4 ω 6 e 20:3 ω 6, exceto o ácido 16:4 ω 6, que predominou na cavidade orbital. Também apresentou teor significativamente maior no músculo, o ácido 16:2 ω 7. Na **gordura da cavidade orbital do globo ocular**, predominaram os ácidos graxos saturados e monoinsaturados, sendo que os majoritários com teores significativamente diferentes a 5% foram 18:0, 17:0, 15:0, 18:1 ω 7 e 18:1 ω 9.

No período de **seca**, os ácidos graxos ω 3 e ω 6 também foram mais abundantes no tecido muscular, quando comparados aos da cavidade orbital, porém em porcentagens relativas menores que na cheia. Houve diferença significativa ($p < 0,05$) para os ácidos 22:6 ω 3, 20:4 ω 6, 16:4 ω 6 e 16:4 ω 3, no entanto somente 16:4 ω 3 foi significativamente maior ao nível de 1% (**Tabela 3**). Não houve diferença significativa entre os diinsaturados nas duas partes estudadas, e apesar dos ácidos monoinsaturados apresentarem maior porcentagem relativa na cavidade orbital, somente os ácidos 18:1 ω 5 e 20:1 ω 9 foram significativamente diferentes a 5%, e foram mais abundantes no tecido muscular. Na gordura da cavidade orbital dos olhos, os saturados predominaram com diferença a 5% de significância para os ácidos 15:0, i-16:0, i-17:0, 17:0 e 22:0.

Nos lipídios totais, os ácidos graxos saturados e monoinsaturados foram majoritários na gordura da cavidade orbital do tucunaré, seguidos pelos poliinsaturados e diinsaturados. No enquanto os ácidos graxos poliinsaturados foram significativamente maiores nos lipídios do tecido muscular, nas duas estações sazonais, inclusive superando proporcionalmente os ácidos graxos monoinsaturados no período de cheia (**Tabela 6**). Os ácidos graxos poliinsaturados apresentaram variação entre os períodos sazonais estudados, com diferença significativa para os ácidos graxos do tecido muscular, no período de cheia, com elevada porcentagem relativa, quando comparada ao período de seca.

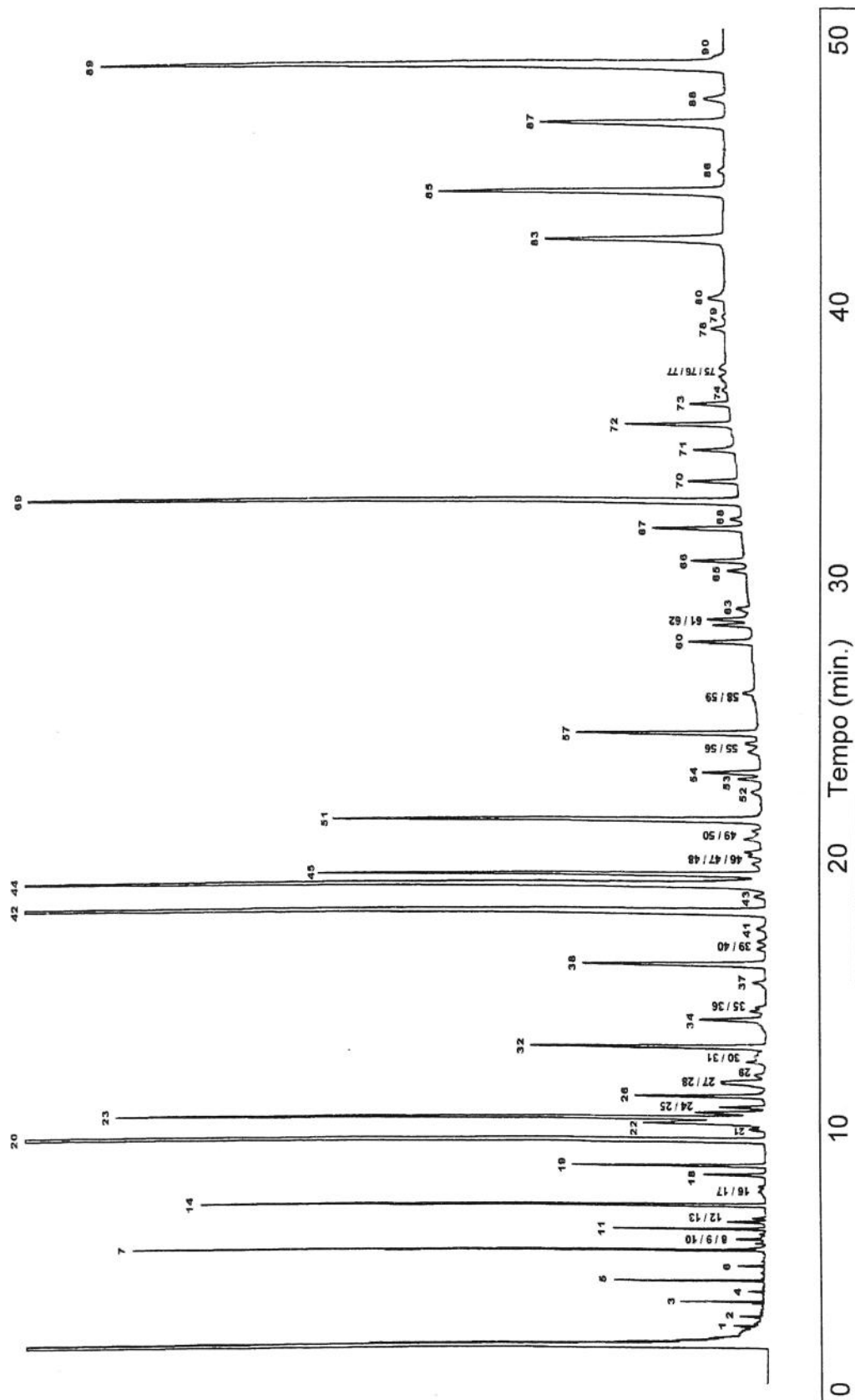


FIG. 1. Cromatograma de ésteres metílicos de lipídios totais de tucunaré (*Cichla ocellaris*) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C).

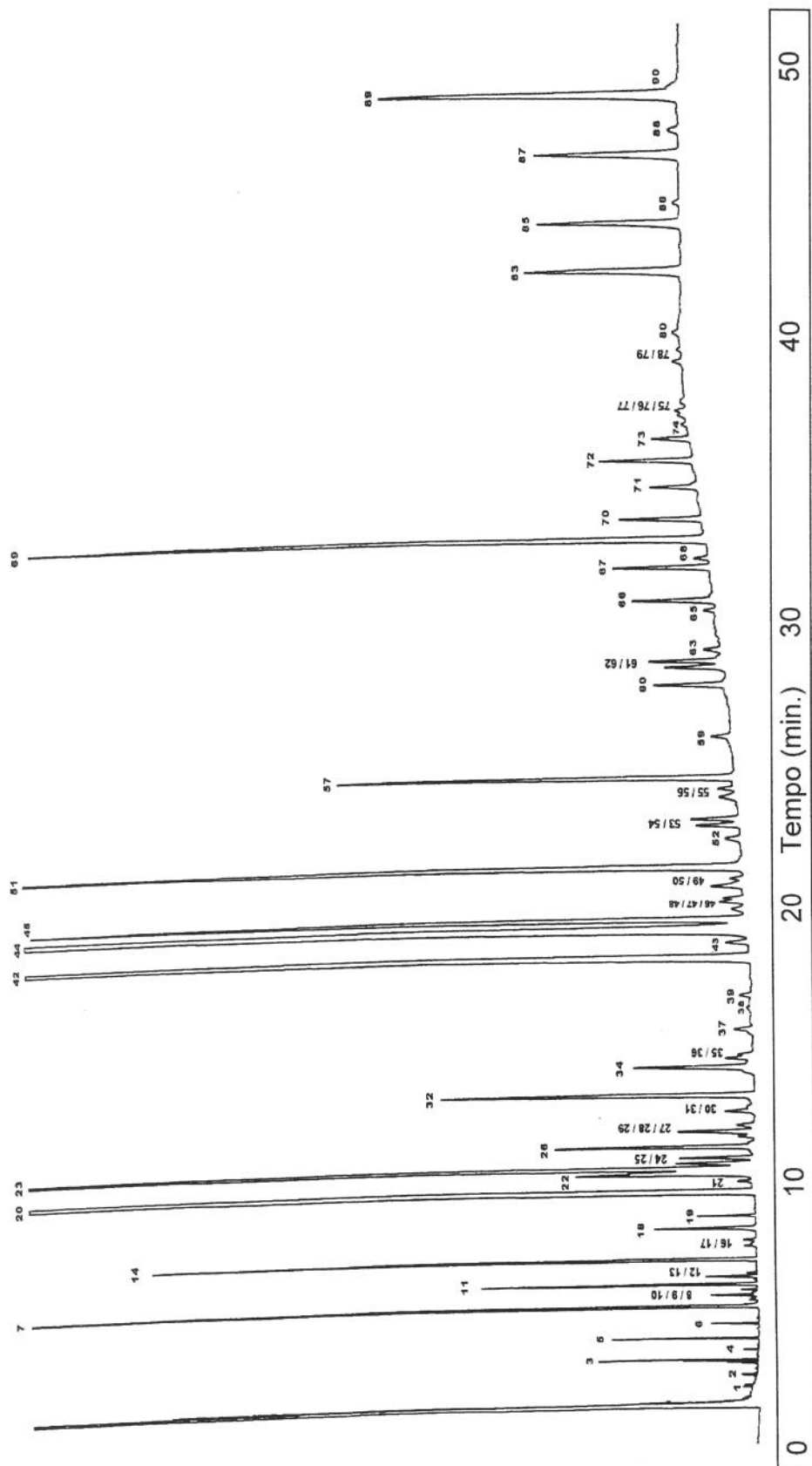


FIG. 2. Cromatograma de ésteres metílicos de lípidos neutros de tucunaré (*Cichla ocellaris*) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C).

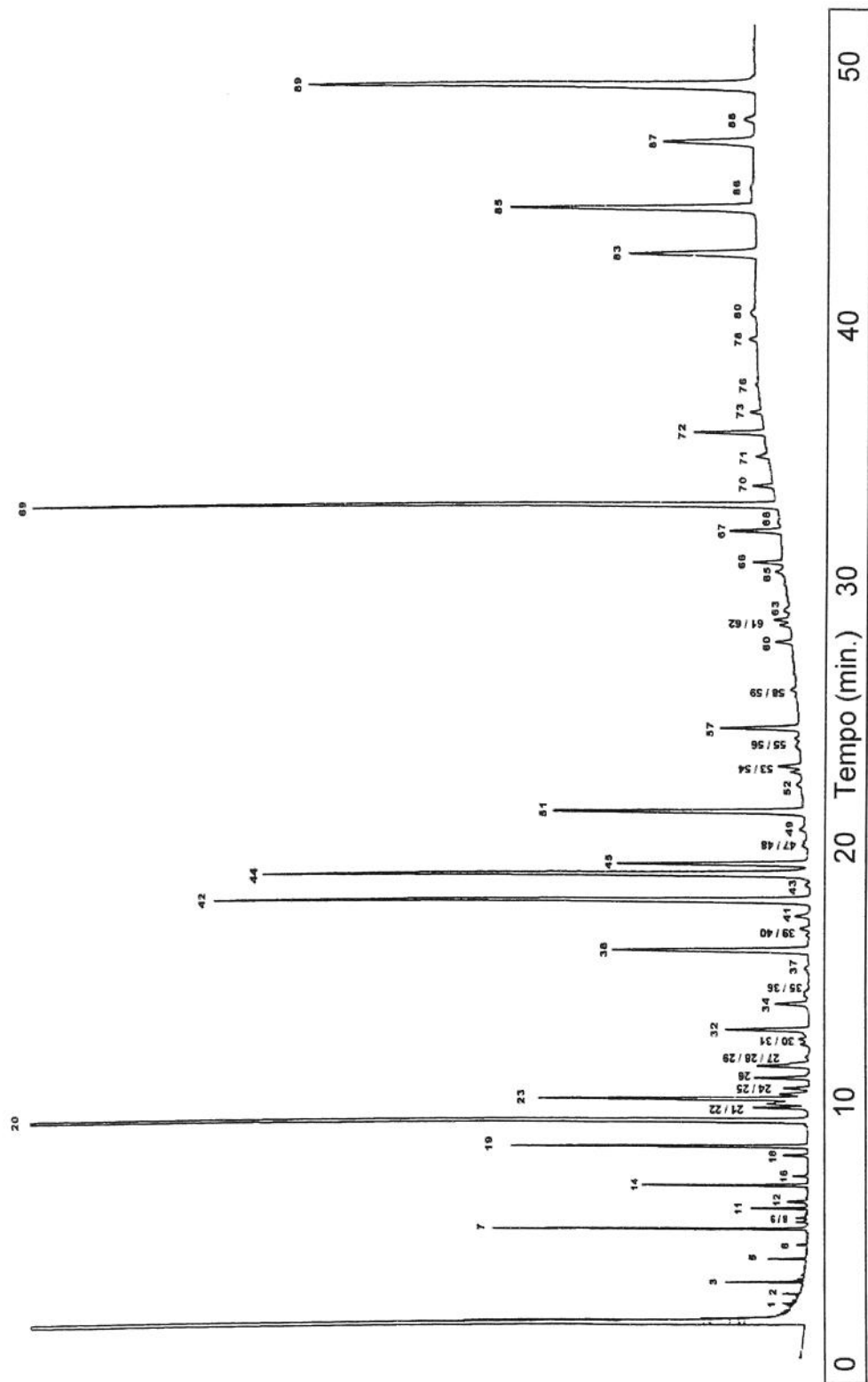


FIG. .3 Cromatograma de ésteres metílicos de fosfolípidos de tucunaré (*Cichla ocellaris*) em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C).

TABELA 3

Composição de Ácidos Graxos (% de área) de Lipídios Totais de Tucunaré (*Cichla ocellaris*) em Diferentes Períodos Sazonais

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
1	10:0	0,1±0,0	tr	tr	tr
2	11:0	tr	tr	0,11±0,03	tr
3	12:0	0,18±0,01 ^a	0,24±0,01 ^a	0,3±0,1 ^a	0,28±0,02
4	i 13:0	tr	tr	tr	nd
5	13:0	0,27±0,03	0,36±0,02	0,26±0,03	0,34±0,02
6	i 14:0	tr	0,10±0,01	tr	0,12±0,00
7	14:0	1,8±0,1 ^{aa}	2,2±0,2 ^{bb}	2,6±0,2 ^{aa}	2,9±0,1 ^{bb}
8	14:1ω9	tr	nd	tr	tr
9	14:1ω7	0,13±0,00	0,16±0,02	0,14±0,03	0,14±0,01
10	14:1ω5	tr	nd	tr	tr
11	i 15:0	0,45±0,04 ^a	0,72±0,03 ^a	0,66±0,08 ^a	0,83±0,05
12	Ai 15:0	0,14±0,01	0,16±0,01	0,15±0,02	0,16±0,01
13	X ₁	tr	tr	tr	nd
14	15:0	1,5±0,2 ^a	2,0±0,2 ^a	1,7±0,1 ^b	1,98±0,06 ^b
16	15:1ω9	tr	tr	nd	tr
17	15:1ω7	tr	tr	tr	nd
18	i 16:0	0,30±0,02 ^a	0,43±0,03 ^a	0,35±0,03 ^a	0,46±0,03 ^b
19	16:0DMA	0,96±0,01 ^a	0,25±0,01 ^a	0,28±0,05 ^a	0,31±0,00
20	16:0	20,0±2,0 ^a	23,0±1,0	23,0±1,0 ^a	24,1±0,6
21	X ₃	0,22±0,02 ^a	0,12±0,01	0,12±0,01 ^b	tr
22	16:1ω9	1,0±0,1	1,17±0,07	1,33±0,07	1,1±0,0
23	16: 1ω7	5,0±1,0 ^a	7,6±1,0 ^a	6,29±0,03 ^a	7,0±0,1
24	X ₄	nd	nd	0,43±0,01	0,49±0,02
25	16:1ω5	0,24±0,01 ^a	0,33±0,01 ^a	0,28±0,03 ^a	0,35±0,02
26	i 17:0	0,8±0,1 ^a	1,04±0,06 ^a	0,95±0,08 ^a	0,98±0,05
27	16:2ω7	0,31±0,03 ^a	tr ^a	0,10±0,01 ^a	tr
28	Ai 17:0	0,29±0,02 ^a	0,43±0,04 ^a	0,4±0,1 ^a	0,49±0,01
29	X ₅	0,12±0,01	0,23±0,01 ^a	0,17±0,05	tr ^a
30	16:2ω4	0,16±0,01	0,13±0,00	tr	0,17±0,01
31	16:3ω6	0,16±0,01 ^a	0,32±0,02 ^a	0,17±0,03	0,15±0,01 ^a
32	17:0	1,64±0,04 ^a	2,1±0,1 ^a	1,74±0,06	2,0±0,05
34	17:1ω9	0,71±0,07 ^a	0,89±0,06 ^a	0,81±0,07 ^a	0,87±0,04

TABELA 3. Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
35	16:4ω6^C	tr ^a	0,26±0,02 ^a	0,24±0,06 ^a	0,17±0,01 ^a
36	17:1ω6	0,19±0,01	nd	tr	0,11±0,00
37	i-18:0	0,16±0,01	0,2±0,0 ^a	0,13±0,01	0,14±0,01 ^a
38	16:4ω3	1,9±0,2 ^a	0,38±0,01 ^a	0,4±0,1 ^a	0,1±0,0 ^a
39	17:2ω5	0,14±0,00	tr	nd	nd
40	18:1DMA	tr	tr	tr	tr
41	17:2ω4^C	0,12±0,00	tr	tr	tr
42	18:0	9,9±0,3 ^a	11,9±0,5 ^b	10,1±0,3 ^a	= 10,6±0,3 ^b
43	18:1ω11	0,15±0,01 ^a	0,29±0,03 ^a	0,19±0,02	0,21±0,00 ^a
44	18:1ω9	10,0±1,0 ^a	13,4±1,0 ^b	15,0±0,4 ^a	= 15,7±0,2 ^b
45	18:1ω7	4,2±0,3 ^a	5,2±0,3 ^a	4,2±0,3	4,8±0,2
46	18:1ω6	0,14±0,01	0,20±0,01	0,10±0,01	0,12±0,01
47	18:1ω5	0,12±0,01 ^a	0,19±0,01 ^a	0,14±0,01	tr ^a
48	1 19:0	0,33±0,03 ^a	0,52±0,04 ^a	0,24±0,06 ^a	0,28±0,01
49	18:1ω3	0,22±0,01	0,23±0,02	0,22±0,06	0,18±0,01
50	X₆	nd	0,21±0,01 ^a	0,12±0,02	0,14±0,00 ^a
51	18:2ω6	3,5±0,4 ^a	4,2±0,4	5,0±0,3 ^a	4,75±0,02
52	18:2ω4	0,11±0,01	0,16±0,02	0,11±0,01	tr
53	19:0	0,43±0,04 ^{aa}	0,47±0,05 ^{bb}	0,32±0,01 ^{aa}	0,25±0,02 ^{bb}
54	18:3ω6	0,15±0,01 ^{aa}	0,18±0,02 ^{bb}	0,33±0,02 ^{aa}	0,32±0,00 ^{bb}
55	18:3ω4^C	0,11±0,00	0,15±0,01	0,13±0,01	0,14±0,00
56	19:1ω7	0,14±0,01	0,16±0,01 ^a	0,15±0,01	tr ^a
57	18:3ω3	1,3±0,1 ^{aa}	1,6±0,1 ^{bb}	2,6±0,2 ^{aa}	2,4±0,1 ^{bb}
58	19:2ω7^C	nd	0,15±0,01	tr	nd
59	18:4ω3	0,15±0,04	0,12±0,02	0,13±0,01	tr
60	20:0	0,51±0,04 ^a	0,70±0,06 ^a	0,56±0,03	0,62±0,01
61	20:1ω11	0,20±0,03 ^a	0,41±0,04 ^a	0,5±0,0 ^a	0,38±0,02
62	20:1ω9	0,29±0,01 ^a	0,48±0,03 ^a	0,43±0,02 ^a	0,32±0,01 ^a
63	20:1ω7	0,12±0,01	0,11±0,00	0,12±0,01	0,13±0,00
65	X₇	tr	tr	0,11±0,01	tr
66	20:2ω6	0,47±0,02	0,37±0,03 ^a	0,47±0,04	0,44±0,02 ^a
67	20:3ω6	0,81±0,04 ^a	0,64±0,05 ^a	0,67±0,03 ^a	0,54±0,01
68	21:0	tr	tr	tr	tr
69	20:4ω6	7,0±1,0 ^a	3,4±0,4 ^a	4,5±0,4 ^a	3,2±0,2 ^b
70	20:3ω3	0,31±0,02 ^{aa}	0,33±0,02 ^{bb}	0,51±0,02 ^{aa}	0,47±0,02 ^{bb}
71	20:4ω3	0,33±0,02 ^a	0,26±0,02 ^a	0,32±0,03	0,29±0,03
72	20:5ω3	0,88±0,06 ^a	0,51±0,05 ^a	0,60±0,02 ^a	0,57±0,03

TABELA 3. Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
73	22:0	0,31±0,03 ^a	0,48±0,03 ^a	0,35±0,02 ^b	0,41±0,04 ^a
74	22:1ω11	tr	tr	tr	tr
75	22:1ω9	tr	nd	tr	tr
76	X ₈	tr	0,10±0,01	tr	tr
77	21:3ω3	nd	tr	tr	tr
78	21:4ω3	tr	tr	tr	tr
79	22:2ω6	0,13±0,00	tr	tr	tr
80	21:5ω3	0,11±0,01	tr	tr	tr
83	22:4ω6	2,3±0,1 ^a	1,38±0,02 ^a	1,5±0,1 ^a	1,4±0,1
85	22:5ω6	3,2±0,2 ^a	1,12±0,03 ^a	1,4±0,1 ^a	1,0±0,2
86	22:4ω3	nd	tr	tr	tr
87	22:5ω3	2,2±0,2 ^a	1,37±0,03 ^a	1,24±0,07 ^a	1,1±0,1
88	24:0	0,26±0,02 ^a	0,4±0,4 ^b	0,20±0,01 ^a =	0,16±0,01 ^b
89	22:6ω3	10,0±1,0 ^a	3,6±0,3 ^a	3,8±0,2 ^a	2,68±0,06 ^b
90	24:1ω9	tr	tr	tr	tr
ΣAGω3		17,3 ^a	8,1 ^a	9,5 ^a	7,7
ΣAGω6		17,7	11,9	14,3	12,0
Σω3 / Σω6		1,0	0,7	0,7	0,6

d.p. – desvio padrão;

i – iso;

ai – anteiso;

X – não identificado;

nd – não detectado;

tr – traço: valor médio inferior a 0,1%

DMA – dimetilacetil;

C – tentativamente identificado

ΣAGω3 – somatório de ácidos graxos da série ω3;

ΣAGω6 – somatório de ácidos graxos da série ω6.

*Coluna DB-WAX 20M – 30m x 0,247mm x 0,25μm; 170°C/16min. 2°C/min. 210°C /25 min.

a e b – Diferença significativa ao nível de 5%. **Letras** em uma mesma estação indicam diferença significativa entre músculo e olhos. **Letras iguais** em estações diferentes indicam diferença significativa na referida parte do corpo. **Letras dobradas** (aa ou bb) indicam diferença significativa somente entre estações.

= - Indica diferença não significativa na referida estação, mesmo com a presença das letras **a** ou **b**.

A ausência de letras indica diferença **não significativa** entre as observações.

Os ácidos graxos da série $\omega 6$ apresentaram proporções maiores que os $\omega 3$ nos dois períodos sazonais, em especial os ácidos linoléico ($18:2\omega 6$) e araquidônico ($20:4\omega 6$), fato que contribuiu para reduzir bastante a taxa de $\omega 3/\omega 6$ no músculo e nos olhos, principalmente no período de seca (**Tabela 3**). Mesmo o elevado teor de DHA ($22:6\omega 3$) detectado no músculo durante a cheia, promovendo uma diferença significativa entre a seca e a cheia para os PUFA's $\omega 3$, não foi suficiente para elevar a um nível considerável a razão $\omega 3/\omega 6$.

Fração de Lipídios Neutros. Nos lipídios neutros do tucunaré, foram detectados 80 ácidos graxos e um dimetilacetil, sendo que os majoritários seguiram a mesma seqüência observada na fração de lipídios totais para os ácidos $16:0$, $18:1\omega 9$, $18:0$, $16:1\omega 7$, $18:1\omega 7$, $18:2\omega 6$, $20:4\omega 6$ e $22:6\omega 3$ tanto no tecido muscular quanto na cavidade orbital dos olhos, nas duas estações sazonais (**Tabela 4**).

Nos lipídios neutros do tecido muscular, na **cheia**, os ácidos graxos da série $\omega 3$ que se destacaram foram DHA ($22:6\omega 3$) e linolênico ($18:3\omega 3$), e os da série $\omega 6$ linoléico ($18:2\omega 6$) e araquidônico ($20:4\omega 6$), que apresentaram diferença significativa ao nível de 5%, quando comparados aos lipídios da cavidade orbital. Outros ácidos graxos poliinsaturados detectados com diferença ao nível de 5%, foram $22:5\omega 3$, $22:5\omega 6$, $22:4\omega 6$, $20:5\omega 3$ e $18:3\omega 6$, mais abundantes no tecido muscular, enquanto $16:3\omega 6$ e $16:3\omega 4$ predominou na cavidade orbital. Os ácidos graxos saturados, monoinsaturados e diinsaturados predominaram na cavidade orbital, no período de cheia, mas os majoritários com diferença significativa a 5% foram os ácidos $14:0$, $15:0$, $16:1\omega 7$, $i-17:0$, $17:0$, $18:1\omega 9$, $18:1\omega 7$ e $18:2\omega 6$, na cavidade orbital, enquanto $16:1\omega 9$ foi proporcionalmente maior no tecido muscular.

No período de **seca**, os poliinsaturados que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) predominaram no tecido muscular, mas com uma diferença bem menor devido ao aumento significativo dos ácidos palmítico, linoléico e cervônico em relação à cheia (**Tabela 4**). Comparando as duas partes estudadas,

TABELA 4

Composição de Ácidos Graxos (% de área) de Lipídios Neutros de Tucunaré (*Cichla ocellaris*) em diferentes períodos

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
1	10:0	tr	tr	tr	tr
2	11:0	tr	tr	tr	tr
3	12:0	0,13±0,01 ^a	0,25±0,01 ^a	0,35±0,01 ^a	0,29±0,03 ^b
4	i 13:0	nd	tr	tr	nd
5	13:0	0,19±0,02 ^a	0,35±0,02 ^a	0,26±0,02 ^a	0,32±0,02 ^b
6	i 14:0	tr	0,10±0,01	tr	0,11±0,01
7	14:0	2,2±0,1 ^a	2,6±0,1 ^a	2,7±0,1 ^a	= 2,8±0,1 ^a
8	14:1ω9	tr	nd	tr	tr
9	14:1ω7	0,13±0,01	0,16±0,01	0,13±0,01	0,15±0,01
10	14:1ω5	tr	nd	tr	tr
11	i 15:0	0,67±0,05 ^a	0,78±0,02 ^a	0,68±0,05 ^b	0,80±0,05 ^b
12	ai 15:0	0,15±0,01	0,16±0,00	0,14±0,02	0,17±0,01
13	X ₁	tr	tr	tr	tr
14	15:0	1,1±0,2 ^a	2,5±0,2 ^a	1,74±0,07 ^a	2,1±0,1 ^a
16	15:1ω9	tr	tr	tr	tr
17	15:1ω7	tr	tr	tr	tr
18	i 16:0	0,39±0,03 ^a	0,46±0,04 ^a	0,36±0,01	0,44±0,02
19	16:0DMA	0,96±0,01 ^a	0,25±0,01 ^a	0,8±0,05 ^a	0,31±0,00
20	16:0	22,0±2,0 ^{aa}	22,0±1,0 ^{bb}	23,5±0,8 ^{aa}	23,8±0,5 ^{bb}
21	X ₃	tr	0,11±0,01	tr	0,10±0,01
22	16:1ω9	1,4±0,2 ^a	1,3±0,1 ^a	1,15±0,04 ^a	1,25±0,05
23	16: 1ω7	5,4±0,5 ^a	7,3±0,5 ^a	6,4±0,4 ^a	7,4±0,7 ^b
24	X ₄	0,5±0,3 ^a	nd	0,35±0,03 ^a	nd
25	16:1ω5	0,27±0,01	0,33±0,03	0,30±0,03	0,32±0,02
26	i 17:0	1,04±0,02 ^a	1,3±0,1 ^a	0,96±0,06 ^b	1,15±0,05 ^a
27	16:2ω7	tr	tr	tr	tr
28	ai 17:0	0,36±0,01 ^a	0,54±0,02 ^a	0,41±0,03 ^a	= 0,41±0,01 ^a
29	X ₅	0,15±0,01	0,14±0,01 ^a	0,12±0,01	0,14±0,01 ^a
30	16:2ω4	0,26±0,01 ^a	tr ^a	0,19±0,02 ^a	tr ^b
31	16:3ω6	0,11±0,01 ^a	0,32±0,02 ^a	tr	0,21±0,02 ^a
32	17:0	2,05±0,02 ^a	2,5±0,2 ^a	1,8±0,1	2,11±0,03 ^a
34	16:3ω4	0,79±0,06 ^a	0,93±0,07 ^a	0,83±0,06 ^b	0,95±0,02 ^b

TABELA 4. Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
35	16:4ω6^C	0,11±0,01	nd	tr	nd
36	17:1ω6	0,17±0,01 ^a	0,26±0,02 ^a	0,26±0,02 ^a	0,30±0,02
37	i-18:0	0,16±0,01	0,21±0,02	0,13±0,01 ^a	0,14±0,01 ^a
38	16:4ω3	nd	0,13±0,01	tr	nd
39	17:2ω5	nd	tr	tr	tr
42	18:0	12,1±0,6 ^{aa}	11,8±0,5 ^{bb}	9,8±0,2 ^{aa}	10,2±0,0 ^{bb}
43	18:1ω11	0,14±0,01 ^a	0,27±0,03 ^a	0,19±0,02 ^b	0,28±0,01 ^b
44	18:1ω9	12,6±1,6 ^a	14,0±1,0 ^a	16,0±0,3 ^a	15,6±0,2 ^a
45	18:1ω7	4,8±0,3 ^a	5,5±0,4 ^a	4,3±0,2 ^a	5,0±0,2 ^a
46	18:1ω6	0,13±0,01	0,22±0,02 ^a	0,14±0,01	0,15±0,01 ^a
47	18:1ω5	tr ^a	0,20±0,01 ^a	0,16±0,01 ^a	0,19±0,02
48	i 19:0	0,26±0,02 ^a	0,5±0,0 ^a	0,26±0,03 ^b	0,42±0,03 ^a
49	18:1ω3	tr ^a	0,19±0,02 ^a	0,17±0,01 ^a	0,21±0,01
50	X₆	nd	0,20±0,01	nd	0,14±0,01
51	18:2ω6	3,5±0,4 ^a	4,3±0,2	5,3±0,3 ^a	4,7±0,2 ^a
52	18:2ω4	0,16±0,01	0,18±0,01	0,12±0,00	0,14±0,01
53	19:0	0,16±0,00 ^a	0,49±0,05 ^a	0,31±0,03 ^a	0,37±0,01 ^a
54	18:3ω6	0,42±0,07 ^a	0,20±0,02 ^a	0,31±0,01 ^a =	0,29±0,02 ^a
55	18:3ω4^C	0,15±0,00	0,16±0,00	0,12±0,01	0,14±0,01
56	19:1ω7	tr ^a	0,20±0,01 ^a	0,14±0,01 ^a	0,15±0,00
57	18:3ω3	1,5±0,1 ^a	1,9±0,1 ^a	2,6±0,2 ^a =	2,4±0,1 ^a
59	18:4ω3	nd	0,14±0,02	0,15±0,01	0,12±0,01
60	20:0	0,62±0,05 ^a =	0,64±0,05 ^a	0,44±0,01 ^a	0,5±0,0 ^a
61	20:1ω11	0,35±0,03 ^a	0,47±0,01 ^a	0,43±0,03 ^a	0,49±0,03
62	20:1ω9	0,36±0,02 ^a	0,56±0,03 ^a	0,44±0,04	0,45±0,01 ^a
63	20:1ω7	0,17±0,01	0,16±0,01	0,11±0,01	0,11±0,00
65	X₇	0,14±0,01	nd	0,10±0,01	tr
66	20:2ω6	0,45±0,05 ^a	0,43±0,04	0,51±0,04 ^a	0,46±0,03 ^a
67	20:3ω6	0,73±0,04 ^a	0,7±0,1	0,62±0,05 ^a	0,64±0,01
68	21:0	0,13±0,00	nd	tr	tr
69	20:4ω6	5,04±0,04 ^a	3,05±0,05 ^a	3,7±0,3 ^a =	3,0±0,1 ^b
70	20:3ω3	0,42±0,03 ^a	0,40±0,04 ^a	0,5±0,0 ^a =	0,49±0,03 ^b

TABELA 4. Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
71	20:4ω3	0,39±0,05 ^a	0,29±0,01 ^a	0,31±0,02 ^a	0,26±0,02
72	20:5ω3	0,71±0,10 ^a	0,60±0,03 ^a	0,55±0,03 ^a	0,47±0,01 ^a
73	22:0	0,38±0,03 ^a	= 0,41±0,04 ^a	0,23±0,01 ^a	0,32±0,03 ^a
74	22:1ω11	0,10±0,01	tr	tr	tr
75	22:1ω9	nd	tr	tr	tr
76	X ₈	0,10±0,00	nd	tr	tr
77	21:3ω3	nd	tr	tr	0,12±0,01
78	21:4ω3	tr	tr	tr	tr
79	22:2ω6	0,19±0,00 ^a	tr ^a	tr ^a	0,11±0,01
80	21:5ω3	tr	tr	tr	tr
83	22:4ω6	1,9±0,2 ^a	1,2±0,1 ^a	1,4±0,1 ^a	1,25±0,08 ^b
85	22:5ω6	1,9±0,2 ^a	1,2±0,1 ^a	1,23±0,07 ^a	1,04±0,07 ^a
86	22:4ω3	tr	tr	tr	tr
87	22:5ω3	2,2±0,3 ^a	1,4±0,2 ^a	1,4±0,0 ^a	1,22±0,04 ^a
88	24:0	0,25±0,03 ^a	0,19±0,01 ^a	0,11±0,01 ^a	= 0,11±0,01 ^a
89	22:6ω3	5,02±0,70 ^a	2,6±0,3 ^a	3,1±0,3 ^a	2,02±0,02 ^a
90	24:1ω9	tr	tr	tr	tr

d.p. - Desvio padrão;

i - Iso;

ai - Anteiso;

X - Não identificado;

nd - Não detectado;

tr - Valor médio inferior a 0,1%;

DMA - Dimetilacetil;

^c - Tentativamente identificado.

*Coluna DB-WAX 20M - 30m x 0,247mm x 0,25µm; 170°C/16min. 2°C/min. 210°C /25 min.

a e b – Diferença significativa ao nível de 5%. **Letras** em uma mesma estação indicam diferença significativa entre músculo e olhos. **Letras iguais** em estações diferentes indicam diferença significativa na referida parte do corpo. **Letras dobradas** (aa ou bb) indicam diferença significativa somente entre estações.

= - Indica diferença não significativa na referida estação, mesmo com a presença das letras **a** ou **b**.

A ausência de letras indica diferença **não significativa** entre as observações.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

na cheia, foram encontrados com maior abundância no tecido muscular e com diferenças significativas, os poliinsaturados 20:4 ω 6, 20:5 ω 3, 22:4 ω 6, 22:5 ω 6, 22:5 ω 3 e 22:6 ω 3, enquanto o ácido 18:3 ω 3 predominou na cavidade orbital. Na seca, houve diferença significativa para os ácidos diinsaturados 16:2 ω 4 e 20:2 ω 6, predominantes no tecido muscular. Ainda durante a seca, diferença significativa foi detectada para os ácidos saturados e monoinsaturados 15:0, i-16:0, 16:1 ω 7, i-17:0, 18:1 ω 7 i-19:0, 19:0, 20:0 e 22:0 com maior porcentagem relativa na cavidade orbital, sendo que 12:0 e 18:1 ω 9 predominaram no tecido muscular (**Tabelas 4**).

A análise entre as estações sazonais, revelou que os ácidos graxos majoritários com diferenças significativas no músculo foram 14:0, 15:0, 16:0, 16:1 ω 7, 18:1 ω 9, 18:2 ω 6 e 18:3 ω 3, com maior proporção na seca, enquanto na cheia os ácidos 16:1 ω 9, 18:0, 18:1 ω 7, 20:4 ω 6, 22:4 ω 6, 22:5 ω 6, 22:5 ω 3 e 22:6 ω 3 foram proporcionalmente maiores (**Tabela 4**).

Fração de fosfolipídios. Foram encontrados 71 ácidos graxos e dois dimetilacetais nos fosfolipídios de tucunaré. Os ácidos graxos majoritários nas duas partes do corpo estudadas e nas distintas estações sazonais foram 16:0, 18:0, 22:6 ω 3, 18:1 ω 9, 20:4 ω 6, 16:1 ω 7 e 16:4 ω 3 (**Tabela 5**).

Na fração de fosfolipídios o teor de ácidos graxos poliinsaturados foi significativamente superior no músculo em relação à cavidade orbital, nas duas estações sazonais e muito superior em relação as demais frações no tecido muscular durante a cheia, devido às elevadas porcentagens relativas dos ácidos araquidônico e DHA (**Tabelas 5 e 6**).

Os fosfolipídios do **tecido muscular**, comparando-os entre as estações sazonais, não apresentaram diferença significativa, revelando proporções muito aproximadas entre saturados, poliinsaturados, monoinsaturados e diinsaturados (**Tabela 6**). Muitos ácidos graxos apresentaram diferença a 5% de significância, porém os que mereceram destaque pela elevada porcentagem relativa, foram 16:0, 18:1 ω 9, 18:2 ω 6 e 22:4 ω 6, que predominaram na seca, e 18:0, 18:1 ω 7, 20:4 ω 6, 22:5 ω 6, 22:5 ω 3 e 22:6 ω 3, com maior proporção na cheia (**Tabela 5**).

TABELA 5

Composição de Ácidos Graxos (% de área) de Fosfolipídios de Tucunaré (*Cichla ocellaris*) em Diferentes Períodos Sazonais

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
1	10:0	tr	tr	tr	tr
2	11:0	tr	tr	tr	tr
3	12:0	0,29±0,01 ^a	0,17±0,01 ^a	0,38±0,04	0,30±0,05 ^a
5	13:0	0,20±0,01	0,18±0,02	0,18±0,03 ^a	0,29±0,04 ^a
6	i 14:0	nd	tr	tr	tr
7	14:0	1,06±0,08 ^a	1,60±0,02 ^a	1,6±0,2 ^a	2,12±0,01 ^b
8	14:1ω9	nd	nd	nd	tr
9	14:1ω7	nd	nd	0,11±0,01	0,14±0,00
11	i 15:0	0,27±0,02 ^a	0,41±0,04 ^a	0,31±0,03 ^a	0,40±0,03 ^b
12	ai 15:0	0,18±0,01 ^a	tr ^a	0,16±0,02	0,10±0,00
14	15:0	0,9±0,1 ^a	1,30±0,08 ^a	1,1±0,1	1,1±0,1
16	15:1ω9	nd	0,13±0,01	tr	0,16±0,01
18	i 16:0	0,19±0,01 ^a	0,27±0,02 ^a	0,18±0,01 ^b	0,24±0,02 ^a
19	16:0DMA	1,8±0,1 ^a	1,1±0,1 ^a	2,3±0,1 ^a	1,11±0,02 ^b
20	16:0	16,7±1,2 ^a	21,0±1,3 ^a	20,8±0,8 ^a	18,0±1,2 ^a
21	X ₃	0,46±0,03 ^a	0,24±0,02 ^a	0,57±0,05 ^b	0,24±0,01 ^b
22	16:1ω9	0,81±0,06 ^a	0,91±0,08	0,55±0,03 ^a	0,99±0,06 ^a
23	16: 1ω7	3,0±0,2 ^a	5,1±0,5 ^a	3,2±0,3 ^b	6,0±0,4 ^b
24	X ₄	0,46±0,04	nd	0,32±0,02 ^a	tr ^a
25	16:1ω5	0,25±0,02	0,20±0,02	0,19±0,02	0,23±0,02
26	i 17:0	0,59±0,04 ^a	0,84±0,07 ^a	0,54±0,02 ^b	0,70±0,07 ^a
27	16:2ω7	nd	0,27±0,01	tr ^a	0,26±0,03 ^a
28	ai 17:0	0,7±0,1 ^a	0,32±0,02 ^a	0,7±0,1 ^b	0,24±0,02 ^b
29	X ₅	0,13±0,01 ^a	0,17±0,01	0,17±0,01 ^a	0,11±0,01
30	16:2ω4	0,14±0,01	0,11±0,01	tr	0,12±0,00
31	16:3ω6	nd	0,16±0,01	0,24±0,02 ^a	0,16±0,01 ^a
32	17:0	1,12±0,04 ^a	1,6±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a	1,3±0,1 ^a
34	17:1ω9	0,48±0,04 ^a	0,83±0,03 ^a	0,21±0,00 ^a	0,94±0,05 ^b

TABELA 5. *Continua*

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
35	16:4ω6 ^C	0,12±0,01 ^a	tr	0,50±0,04 ^a	nd
36	17:1ω5	tr	0,13±0,01	0,14±0,02 ^a	0,27±0,01 ^a
37	i-18:0	0,10±0,01	0,19±0,02	tr	0,12±0,01
38	16:4ω3	3,9±0,5	4,1±0,3	3,4±0,2	3,7±0,2
39	17:2ω5	nd	tr	0,11±0,01	Tr
40	18:1 DMA	0,14±0,01 ^a	0,23±0,01 ^a	0,19±0,01 ^b	0,27±0,02 ^b
41	17:2ω4 ^C	0,22±0,01	0,21±0,02	0,22±0,02	0,21±0,01
42	18:0	11,0±1,2 ^{aa}	11,8±0,5 ^{bb}	9,2±0,6 ^{aa}	9,1±0,4 ^{bb}
43	18:1ω11	tr	0,14±0,01	0,11±0,01	0,23±0,04
44	18:1ω9	7,1±0,1 ^a	14,1±1,1 ^a	8,1±0,2 ^a	16,9±0,7 ^b
45	18:1ω7	3,3±0,3 ^a	4,0±0,3 ^a	2,1±0,1 ^a	3,9±0,2 ^b
47	18:1ω5	nd	nd	nd	0,15±0,01
48	i 19:0	0,14±0,02 ^a	0,26±0,01 ^a	0,22±0,01	0,24±0,02
49	18:1ω3	nd	0,30±0,03	0,16±0,01	0,25±0,03
51	18:2ω6	3,1±0,4 ^a	2,5±0,2 ^a	3,5±0,2	3,6±0,2 ^a
52	18:2ω4	0,11±0,01	0,11±0,02	tr	0,12±0,01
53	19:0	0,11±0,01 ^a	0,37±0,02 ^a	0,15±0,01 ^b	0,24±0,03 ^b
54	18:3ω6	0,43±0,03 ^a	tr ^a	0,33±0,02 ^a	0,13±0,01 ^b
55	18:3ω4 ^C	tr	0,14±0,01	0,14±0,01	0,10±0,01
56	19:1ω7	nd	0,12±0,01	tr	Tr
57	18:3ω3	1,0±0,0 ^a	0,56±0,04 ^a	1,2±0,1 ^a	1,9±0,1 ^a
58	19:2ω7 ^C	nd	tr ^a	0,14±0,01	0,20±0,01 ^a
59	18:4ω3	tr ^a	0,2±0,0 ^a	nd	nd
60	20:0	0,29±0,02 ^a	0,47±0,02 ^a	0,23±0,01 ^a	0,34±0,02 ^a
61	20:1ω11	0,11±0,01 ^a	0,25±0,01 ^a	0,17±0,02 ^b	0,41±0,04 ^a
62	20:1ω9	0,14±0,01 ^a	0,31±0,01 ^a	0,19±0,02 ^a	0,38±0,02 ^b
63	20:1ω7	0,12±0,01	0,15±0,02	tr	0,11±0,01
65	X ₇	0,11±0,01	tr	tr	0,10±0,01
66	20:2ω6	0,32±0,03 ^a	0,25±0,01 ^a	0,44±0,03 ^a	0,29±0,02 ^b

TABELA 5. *Continua*

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
67	20:3ω6	0,70±0,06 ^a	0,52±0,04 ^a	0,67±0,06 ^b	0,51±0,05 ^b
68	21:0	nd	nd	tr	tr
69	20:4ω6	10,2±0,5 ^a	5,3±0,3 ^a	10,0±1,1 ^a	5,5±0,9 ^b
70	20:3ω3	0,28±0,03 ^a	0,22±0,01 ^a	0,27±0,02	0,26±0,01 ^a
71	20:4ω3	0,31±0,03 ^a	0,13±0,01 ^a	0,28±0,03 ^b	0,17±0,02 ^a
72	20:5ω3	1,0±0,1 ^a	0,49±0,02 ^a	0,8±0,1 ^a	0,67±0,04 ^a
73	22:0	0,11±0,01 ^a	0,77±0,03 ^a	0,19±0,01 ^a	0,49±0,03 ^a
76	X ₈	nd	0,2±0,0	nd	nd
78	21:4ω3	0,12±0,01	nd	0,12±0,02	0,16±0,01
80	21:5ω3	nd	nd	0,13±0,03	0,15±0,02
83	22:4ω6	2,25±0,01 ^a	1,42±0,06 ^a	2,6±0,2 ^a	1,5±0,1 ^b
85	22:5ω6	4,7±0,2 ^a	1,9±0,1 ^a	4,5±0,3 ^a	2,0±0,1 ^b
86	22:4ω3	tr	tr	tr	tr
87	22:5ω3	2,6±0,2 ^a	1,2±0,1 ^a	2,0±0,2 ^a	1,2±0,1 ^b
88	24:0	0,16±0,02 ^a	2,2±0,2 ^a	0,25±0,02 ^a	1,6±0,1 ^a
89	22:6ω3	14,9±0,7 ^a	7,0±0,2 ^a	10,8±0,9 ^a	6,7±0,5 ^b

d.p. - Desvio padrão;

i - Iso;

ai - Anteiso;

X - Não identificado;

nd - Não detectado;

tr - Valor médio inferior a 0,1%;

DMA - Dimetilacetato;

^c - Tentativamente identificado.

*Coluna DB-WAX 20M - 30m x 0,247mm x 0,25µm; 170°C/16min. 2°C/min. 210°C /25 min.

a e b – Diferença significativa ao nível de 5%. **Letras** em uma mesma estação indicam diferença significativa entre músculo e olhos. **Letras iguais** em estações diferentes indicam diferença significativa na referida parte do corpo. **Letras dobradas** (aa ou bb) indicam diferença significativa somente entre estações.

= - Indica diferença não significativa na referida estação, mesmo com a presença das letras **a** ou **b**.

A ausência de letras indica diferença **não significativa** entre as observações.

TABELA 6

Porcentagem Relativa dos Ácidos Graxos (%) de Lipídios Totais (LT), Lipídios Neutros (LN) e Fosfolipídios (FL) de Tucunaré (*Cichla ocellaris*) em Diferentes Períodos Sazonais.

Ácidos Graxos em Tucunaré	Período de Cheia (1º semestre do ano)					
	Músculo (%)			Olhos (%)		
	LT	LN	FL	LT	LN	FL
ΣSaturados	38,8	44,8	34,1	47,4	47,7	43,7
ΣMonoinsaturados	22,8	26,0	15,2	29,8	31,2	26,7
ΣDiinsaturados	4,8	4,5	3,9	5,0	4,9	3,3
ΣPoliinsaturados	31,0 ^{aa}	21,4	42,5 ^b	15,3 ^a	15,2	23,3 ^b
ΣOutros	1,0	1,0	1,9	0,3	0,3	1,4
ΣNão Identificados	0,3	0,9	1,2	0,7	0,5	0,6

Período de Seca (2º semestre do ano)						
ΣSaturados	44,5	44,1	37,2	47,1	46,5	36,9
ΣMonoinsaturados	30,0	30,3	15,2	31,3	32,1	31,2
ΣDiinsaturados	5,7	6,1	4,4	5,4	5,3	4,8
ΣPoliinsaturados	18,5 ^{aa}	16,8	38,0 ^b	14,6 ^a	14,6	24,7 ^b
ΣOutros	0,3	0,3	2,5	0,3	0,3	1,4
ΣNão Identificados	1,0	0,6	1,1	0,6	0,3	0,5

nd – não detectado

tr – traço (<0,1%)

^a ou ^b – diferença significativa (p=0,05) na mesma fração em diferentes partes do corpo em um único período sazonal;

^{aa} – diferença significativa na mesma fração somente entre as estações sazonais.

A análise dos fosfolipídios da **cavidade orbital** do tucunaré, entre as estações, não revelou diferença significativa entre os grupos de ácidos graxos mas, individualmente, destacaram-se na cheia os ácidos 16:0, 18:0 e 24:0, com elevadas porcentagens relativas e diferenças significativas a 5% (**Tabelas 5 e 6**). Entre os ácidos graxos diinsaturados e poliinsaturados, destacaram-se na seca os ácidos 18:2 ω 6 e 18:3 ω 3, que foram significativamente diferentes.

Comparando os fosfolipídios do tecido muscular e da cavidade orbital na cheia, notou-se que houve diferença significativa apenas entre os grupos de poliinsaturados, com predominância no tecido muscular, sendo o mesmo comportamento observado no período de seca (**Tabela 6**).

Na **cheia** os ácidos graxos com diferença significativa e com maiores porcentagens relativas na cavidade orbital foram os saturados e monoinsaturados 16:0, 16:1 ω 7, 18:1 ω 9 e 18:1 ω 7, enquanto no tecido muscular o diinsaturado 18:2 ω 6 e os poliinsaturados 20:4 ω 6, 22:4 ω 6, 22:5 ω 6, 22:5 ω 3 e 22:6 ω 3 foram predominantes (**Tabelas 5**).

A mesma análise no período de **seca**, destacou com diferença significativa o ácido saturado 16:0 e os poliinsaturados 20:4 ω 6, 22:4 ω 6, 22:5 ω 6 e 22:6 ω 3, mais abundantes no tecido muscular, e os monoinsaturados 16:1 ω 7, 18:1 ω 9, 18:1 ω 7, com maior proporção na cavidade orbital. Houve inversão na abundância do ácido 16:0 nas diferentes partes estudadas, entre as estações sazonais.

Analisando os ácidos graxos poliinsaturados do tucunaré, constatou-se uma proporção elevada de ácido docosahexaenóico (10 $\pm$ 1%) no músculo durante a cheia, com baixa proporção de ácido eicosapentaenóico (0,9 $\pm$ 0,1%), mas com elevado teor de ácido araquidônico (7 $\pm$ 1%) (**Tabela 3**). Tal resultado contribuiu significativamente para uma reduzida taxa de ω 3/ ω 6 = 1,0. No tecido muscular durante a seca e na cavidade orbital nos dois períodos sazonais, a taxa ω 3/ ω 6 sempre foi menor que 1, com redução nos ácidos docosahexaenóico, eicosapentaenóico e araquidônico, mas com aumento nas proporções dos ácidos linoléico e linolênico.

Resultados semelhantes foram encontrados por Maia *et al* (14), que analisando ácidos graxos em peixes amazônicos, encontraram para o tucunaré

(*Cichla* sp.), altas proporções dos ácidos 22:6 ω 3 (7,2%) e 20:4 ω 6 (6,5%), com valores praticamente iguais para ambos, reduzindo a taxa ω 3/ ω 6 para 1. Observaram ainda, que os peixes mais magros, como é o caso do tucunaré, apresentaram maior teor de ácidos graxos poliinsaturados do que os peixes mais gordos. Andrade *et al.* (2), detectaram elevados percentuais relativos de DHA e EPA em diversos peixes da Região Sul do Brasil, e encontraram taxas de ω 3/ ω 6 que variaram de $0,22 \pm 0,01$ a $26,3 \pm 0,5$, embora não tenham detectado o ácido araquidônico em suas amostras.

A maior proporção de ácidos graxos poliinsaturados na cheia detectados no tucunaré, provavelmente foi devido ao elevado consumo de energia neste período, pois os ácidos graxos saturados e monoinsaturados constituem-se na fonte de energia de uso imediato disponível nos peixes, enquanto os ácidos graxos poliinsaturados são constituintes estruturais, importantes para as funções metabólicas de órgãos e tecidos (6).

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, e mesmo com uma reduzida taxa de ω 3/ ω 6 encontrada nos dois períodos sazonais e nas partes estudadas, o tucunaré pode ser considerado uma fonte rica em ácidos graxos essenciais das séries ω 3 e ω 6, com maior potencial no tecido muscular e no período de cheia da bacia amazônica. O aproveitamento industrial de seus resíduos, no caso a cabeça, para extração e concentração de óleos com elevados teores de ω 3, pode ser uma alternativa viável, considerando as elevadas proporções de poliinsaturados existente na gordura da cavidade orbital.

REFERÊNCIAS

1. Ackman, R. G., Nutritional composition of fats in seafoods, *Progress in Food and Nutrition Science*, 13:161-241 (1989).
2. Andrade, A. D., Rubira, A. F., Matsushita, M., Souza, N. E., ω 3 fatty acids in freshwater fish from south Brazil, *JAOCs*, 72:1207-1210 (1995).

3. Batista, V. S., *Distribuição, dinâmica da frota e dos recursos pesqueiros da Amazônia Central*, Tese (Doutor em Biologia de Água Doce e Pesca Interior), Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Universidade do Amazonas, (1998).
4. Batista, V. S., Inhamuns, A. J., Freitas, C. E. C., Freire-Brasil, D., Characterization of the fishery in river communities in the low-Solimões/high-Amazon region, *Fisheries Management and Ecology*, 5:419-435 (1998).
5. Bligh, E. G., Dyer, W. J., A rapid method of total lipid extraction and purification, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37:911-917 (1959).
6. Contreras-Guzman, E. S., *Bioquímica de pescados e derivados*, Ed. FUNEP, 409 p. (1994).
7. Giugliano, R., Shirimpton, R., Arkcoll, D. B., Giugliano, L. G., Petrere, M. Jr., Diagnóstico da realidade alimentar e nutricional do Estado do Amazonas, *Acta Amazônica*, 8, 54 p. (1978).
8. Goulding, M., *Ecologia da pesca do rio madeira*, INPA, Manaus, 172 p. (1979).
9. Johnston, J. J., Ghanbari, H. A., Wheeler, W. B., Kirk, J. R., Characterization of shrimp lipids, *J. Food Sci.*, 48:33-35 (1983).
10. Joseph, J. D., Ackman, R. G., Capillary column gas chromatographic method for analysis of encapsulated fish oils and fish oil ethyl esters: collaborative study, *Journal of AOAC International*, 75:488-506 (1992).
11. Junk, W. J., Soares, M. G. M., Saint-Paul, U., The fish. In: Junk, W. J. (ed.) The central Amazon Floodplain: Ecology of a pulsing system., *Ecological Studies*, 126:385-408 (1997).
12. Layne, K. S., Goh, Y. K.; Jumpsen, J. A., Ryan, E. A., Chow, P., Candinin, M. T., Normal subjects consuming physiological levels of 18:3(n-3) and 20:5(n-3) from flaxseed or fish oils have characteristic differences in plasma lipid and lipoprotein fatty acid levels, *J. Nutr.*, 126:2130-2140 (1996).
13. 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*, Tese de doutorado. UNICAMP, Campinas-SP (1992).
14. Maia, E. L., Carvalho, N. L., Ogawa, N. B. P., Ueda, B., Yamashi, T., Watanabe, E., Ogawa, M., Composição de ácidos graxos constituintes de

- peixes do rio Amazonas, *XVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, p.1154-1157 (1998).
15. Muggli, R., Nutritional aspects of omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids, *Agro-Food-Industry Hi-Tech*, Jan/Feb, 35-36 (1997).
 16. Pitombo, R. N. M., A liofilização como técnica de conservação de material de pesquisa, *Ciência e Cultura*, 41:427-431 (1989).
 17. Rice, R., Linseed or fish? Dietary sources of omega-3 fatty acids assessed, *Lipid technology*, 8:34-37 (1996).
 18. Siguel, E., A new relationship between total/high density lipoprotein cholesterol and polyunsaturated fatty acids, *Lipids*, 31:51-56 (1996).
 19. Simopoulos, A. P., Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development, *Am. J. Clin. Nutr.*, 54:438-463 (1991).
 20. Stránský, K., Jursík, T.; Vitek, A., Standard equivalent chain length values of monoenic and polyenic (methylene interrupted) fatty acids, *J. High Resol. Chromatogr.*, 20:143-158 (1997).
 21. Thompson, R. H., A simplified fatty acid analyses in multicomponent foods with a standard set of isothermal GLC conditions coupled with ECL determinations, *J. Chrom. Sci.*, 34:495-504 (1996).
 22. Weaver, B. J., Holob, B. J., Health effects and metabolism of dietary eicosapentaenoic acid, *Progress in food and nutrition science*, 12:111-150 (1988).

CAPÍTULO IV

COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DE LIPÍDIOS TOTAIS, NEUTROS E FOSFOLIPÍDIOS DE CURIMATÃ (*Prochilodus nigricans*) ORIUNDO DO ESTADO DO AMAZONAS, BRASIL

Este trabalho será traduzido para o inglês e enviado para a revista Journal of Food Composition and Analysis

Composição de Ácidos Graxos de Lipídios Totais, Neutros e Fosfolipídios de Curimatã (*Prochilodus nigricans*) Oriundo do Estado do Amazonas, Brasil.

ANTONIO JOSÉ INHAMUNS¹ E MARIA REGINA BUENO FRANCO²

¹ Deptº de Ciências Pesqueiras, FCA/Universidade do Amazonas, 69070-000, Manaus, AM., Brasil

² Deptº de Ciência de Alimentos, FEA/UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP., Brasil

Amostras do tecido muscular e da gordura da cavidade orbital de curimatã (*Prochilodus nigricans*) provenientes do Estado do Amazonas, Brasil, obtidas em diferentes períodos sazonais da bacia amazônica (cheia e seca), tiveram seus lipídios analisados quanto a composição de ácidos graxos através de cromatografia gasosa capilar. A identificação foi baseada em valores de ECL e espectros de massas. No período de cheia o curimatã apresentou $6\pm 1\%$ de lipídios enquanto na seca o teor caiu para $4,4\pm 0,5\%$. No tecido muscular e na cavidade orbital houve predominância de ácidos graxos saturados, nos dois períodos sazonais. O músculo apresentou maior teor de poliinsaturados quando comparado à cavidade orbital e ambos apresentaram maiores percentuais no período de seca. Foram detectados 82 ácidos graxos nos lipídios totais sendo que os majoritários foram 16:0, 16:1 ω 7, 18:1 ω 9, 18:0, 18:1 ω 7, 18:3 ω 3 e 18:2 ω 6. Os lipídios neutros apresentaram comportamento semelhante aos lipídios totais. Os fosfolipídios apresentaram altos níveis de ácidos graxos poliinsaturados, principalmente no músculo, tendo como majoritários 16:0, 16:1 ω 7, 18:1 ω 9, 18:0, 20:4 ω 6, 22:6 ω 3 e 18:1 ω 7.

INTRODUÇÃO

A importância da inclusão do pescado e do uso de PUFA ω 3 na dieta, vem sendo bastante divulgada no Brasil, porém poucos trabalhos foram realizados com o objetivo de ampliar o conhecimento da composição e quantificação de ácidos

graxos de peixes brasileiros, mesmo o país contando com um vasto litoral e possuindo abundante ictiofauna de água doce.

O uso de óleos de peixes vem sendo bastante difundido no arraçoamento de animais de corte e em alimentos industrializados, com a intenção de enriquecê-los com os ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa da série $\omega 3$ (EPA e DHA), abundantes nos lipídios de pescados.

As vantagens do consumo de EPA e DHA têm sido reveladas em diversos trabalhos, sendo que a mais divulgada dentre todas é a redução do risco de doenças cardíaco-coronárias, devido a redução dos triacilgliceróis no sangue e agregação plaquetária (Siguel, 1996; Simopoulos, 1991; Weaver & Holob, 1988).

Um agravante nutricional está na prioridade da “produção” pela agropecuária moderna, prática que vem promovendo a diminuição do teor de ácidos graxos $\omega 3$ em muitos alimentos como vegetais folhosos verdes, carnes de animais, ovos e também em peixes. Por outro lado, vegetais silvestres comestíveis contêm ácidos graxos $\omega 6$ e $\omega 3$ corretamente balanceados. Estudos recentes confirmam que também a aquacultura moderna produz peixes com menos ácidos graxos $\omega 3$ do que os peixes que crescem naturalmente nos oceanos, rios e lagos (van Vliet & Katan, 1990; Simopoulos & Salem, 1989).

No Brasil, a maior diversidade de peixes de água doce ocorre na região amazônica, com mais de 1500 espécies já descritas (Junk *et al.*, 1997). Porém, apesar deste grande número, aproximadamente 20 espécies têm algum valor comercial e são capturadas comercialmente no Estado do Amazonas, e destas, poucas foram estudadas quanto a composição de ácidos graxos (Castelo *et al.*, 1980; Maia, 1992 e Maia *et al.*, 1998). Além desse fato, os resíduos de processamento (cabeça, vísceras, pele e carcaça) são descartados pelos frigoríficos, sem nenhum aproveitamento posterior. Estes fatos revelam o potencial pesqueiro da Amazônia e a sub-utilização destes recursos.

O conhecimento da composição lipídica nas diversas espécies comerciais é essencial, tanto de um ponto de vista tecnológico quanto nutricional. A variação sazonal que ocorre nos lipídios do pescado afeta diretamente o sabor e a estabilidade à oxidação da gordura, parâmetros tecnológicos de grande importância na indústria.

Yazawa, em 1991, mostraram que ocorre uma alta concentração de DHA na gordura existente em volta do globo ocular em peixes de dorso azulado (como o atum e o bonito) e um óleo rico em DHA foi extraído do globo ocular de atum, (Maruyama, 1994).

O curimatã (*Prochilodus nigricans*), peixe nativo da Região Amazônica, é uma das espécies mais abundantes no Estado do Amazonas, estando entre as três mais capturadas a cada ano, e entre as de menor valor comercial em época de safra. O ultimo controle estatístico de desembarque divulgado, revelou um total capturado de 5.127 ton./mês, em 1996, somente na cidade de Manaus. A espécie tem boa aceitação pela população local e quase a totalidade da produção é consumida no próprio Estado (Batista, 1998). Portanto, é uma espécie que necessita de um estudo mais detalhado em sua composição de ácidos graxos.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar em diferentes períodos sazonais, os constituintes lipídicos do tecido muscular e da gordura orbital do globo ocular de curimatã (*Prochilodus nigricans*), peixe de água doce capturado no Estado do Amazonas, Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem. Duas amostragens foram realizadas em épocas sazonais diferentes da bacia amazônica, ou seja, uma no período da seca e outra no período de cheia. Foram coletados cinco lotes constituídos de 2 a 6 peixes cada um, dependendo do tamanho dos indivíduos (**Tabela 1**). Para cada indivíduo aferiu-se peso e comprimento total e a seguir, os músculos dorsais e o tecido adiposo da cavidade do globo ocular foram retirados, liofilizados, estocados à -18°C sob atmosfera de N₂ e posteriormente transportados de Manaus para Campinas, SP. Cada lote constituiu-se em uma amostra, analisada posteriormente em duplicata.

Extração e determinação de umidade e lipídios totais. A umidade do músculo dos peixes foi extraída e determinada através de liofilização, de acordo com Pitombo (1989). O método de Bligh & Dyer (1959) foi utilizado na determinação de lipídios totais presentes no tecido muscular liofilizado, bem como na extração dos lipídios

totais do músculo dorsal e do tecido adiposo da região orbital do globo ocular liofilizado.

TABELA 1
DADOS SOBRE AMOSTRAGENS DE CURIMATÃ (*Prochilodus nigricans*) EM
DIFERENTES PERÍODOS SAZONAIS

Época Sazonal*								
Cheia					Seca			
Lote	nº	Data	Comprim. (cm)±d.p.	Peso (g)±d.p.	nº	Data	Comprim. (cm)±d.p.	Peso (g)±d.p.
1	2	26/5/97	39±0	993±106	6	4/10/97	30±1	372±37
2	2		35±1	814±94	6		32±3	445±115
3	3		35±2	811±128	6		30±1	253±49
4	2		35±3	857±118	6		30±1	372±40
5	3		38,4±0,2	980±109	6		31±1	390±51
Total	12		37±2	891±89	30		30±1	366±67

*Época sazonal refere-se aos períodos de enchente e vazante da bacia amazônica, que vão de janeiro a junho e julho a dezembro, respectivamente.

Separação das classes de lipídios. Os lipídios extraídos do tecido muscular e dos olhos foram fracionados em lipídios neutros e fosfolipídios por cromatografia em coluna aberta, segundo Johnston *et al.* (1983)

Análise dos ácidos graxos. A transesterificação e metilação dos ácidos graxos de lipídios totais, lipídios neutros e fosfolipídios das amostras foram realizadas segundo o procedimento de Joseph & Ackman (1992).

A análise cromatográfica foi desenvolvida em um cromatógrafo a gás VARIAN, Mod 3300, equipado com detetor de ionização em chama, injetor split e coluna capilar de sílica fundida DB-WAX 20M (30m X 0,247mm X 0,25 µm) (WCOT, SGE, Austrália), com os seguintes parâmetros de operação: temperatura do detetor 280°C; temperatura do injetor 250°C; temperatura da coluna 170°C; por 16 minutos e programada à 2°C por minuto até 210°C, permanecendo estável por 25 minutos; hidrogênio foi utilizado como gás de

arraste a 1 mL/min, velocidade linear de 38 cm/s com filtro de oxigênio acoplado à linha do gás; nitrogênio foi utilizado como gás de make up a 30 mL/min, e ar sintético 300 mL/min; técnica de injeção split 1:100. Todas as etapas, da transmetilação às injeções, foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio. Tempo de retenção e área dos picos foram registrados através de um integrador Varian Mod 4290.

A porcentagem relativa de área, foi obtida através da equação:

$$\text{Área (\%) do ácido graxo } x = [A_x / A_T] \times 100$$

Onde A_x – Área do metil éster X;

A_T – Valor de área total do cromatograma;

Identificação dos ácidos graxos. Na identificação dos ácidos graxos foram comparados os tempos de retenção dos picos nos cromatogramas das amostras, aos tempos de retenção de padrões de ésteres metílicos. Como padrões primários foram utilizadas misturas de padrões e padrões individuais de ácidos graxos saturados, monoinsaturados, diinsaturados e poliinsaturados, além de Cod liver Oil como padrão secundário. Todos os padrões foram de marca Sigma com 99% de pureza. Valores de comprimento equivalente de cadeia (ECL) foram utilizados, e calculados a partir dos tempos de retenção corrigidos (tr') dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (Maia, 1992; Stránsky *et al.*, 1997; Thompson, 1996).

Os ésteres metílicos de lipídios totais das amostras de pescado e de padrões individuais de ácidos graxos foram analisados através de um sistema acoplado de cromatógrafo gasoso-espectrômetro de massas Shimadzu QP 5000. Os compostos foram fragmentados por impacto de elétrons a 70 eV. Alguns compostos foram analisados por ionização química com metano como gás reagente. A identificação dos ácidos graxos baseada apenas nos dados de GC-MS foi considerada tentativa.

Análise estatística. Os dados obtidos foram trabalhados no pacote estatístico SAS, submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo procedimento de modelos lineares generalizados (PROC GLM - Duncan's test ao nível de 5% de

significância), com um fator (estação do ano ou parte do corpo) e dois níveis (seca/cheia ou músculo/olhos).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teores de umidade e lipídios totais. Os valores encontrados no tecido muscular para umidade e lipídios totais de curimatã, em diferentes períodos sazonais da bacia amazônica, estão apresentados na **Tabela 2**.

O curimatã (*Prochilodus nigricans*) é classificado como uma espécie medianamente gorda (Ackman, 1989) e, quanto ao hábito alimentar, está na classe dos micrófagos, com maior teor de lipídios na cheia ($6\pm 1\%$), enquanto que na seca obteve teor médio de lipídios de $4,4\pm 0,5\%$. A relação umidade:lipídios totais foi inversamente proporcional nas duas estações sazonais, o que pode caracterizar mudança na composição lipídica da espécie. Contreras-Guzman (1994) encontrou semelhante relação sazonal em uma espécie de sardinha capturada no litoral brasileiro.

TABELA 2

TEORES DE UMIDADE E DE LIPÍDIOS TOTAIS DE CURIMATÃ (*Prochilodus nigricans*) EM DIFERENTES PERÍODOS SAZONAIS.

Lote	Época Sazonal*			
	Cheia		Seca	
	Umidade **m±d.p.	Lipídios totais m±d.p.	Umidade m±d.p.	Lipídios totais m±d.p.
1	69±3	6,9±0,1	73,3±0,5	4,3±0,0
2	69±3	4,1±0,0	72±1	5,0±0,1
3	70,6±0,5	6,2±0,0	73±1	4,4±0,1
4	70±1	6,3±0,0	73,6±0,2	4,5±0,0
5	70,3±0,4	6,6±0,1	74,0±1	3,6±0,0
Total	70±1	6,0±1	73±1	4,4±0,5

*Época sazonal refere-se aos períodos de enchente e vazante da bacia amazônica, que vão de janeiro a junho e julho a dezembro, respectivamente.

**Média ± estimativa de desvio padrão de amostras em duplicata.

Fração de lipídios totais. Nos lipídios totais de curimatã foram detectados 82 ácidos graxos e dois dimetilacetais, apresentados na **Figura 1**. Os ácidos 16:0, 16:1 ω 7, 18:1 ω 9, 18:0, 18:1 ω 7, 18:3 ω 3 e 18:2 ω 6, foram majoritários no músculo e na cavidade orbital do globo ocular. No período de seca, nos olhos, o 18:3 ω 3 apresentou maior concentração do que o 18:1 ω 7, enquanto que no músculo, o 18:1 ω 9 foi maior que o 16:1 ω 7 (**Tabela 3**).

Comparando o **tecido muscular** entre as estações, observou-se diferença significativa ao nível de 5% para o ácido saturado 18:0 e para os poliinsaturados 20:4 ω 6, 22:5 ω 3 mais abundantes e majoritários no período de seca. Na **cheia**, não houve predominância de ácidos graxos majoritários, mas apresentaram diferença significativa os ácidos monoinsaturados 16:1 ω 9, 16:2 ω 7, 18:1 ω 6, 19:1 ω 7 e o poliinsaturado 16:4 ω 6.

Nos **lipídios orbitais** do globo ocular, entre as estações, foram significativamente diferentes o ácido graxo saturado ai-17:0, os monoinsaturados 15:1 ω 7, 18:1 ω 9, 18:1 ω 7, 20:1 ω 9 e o poliinsaturado 22:4 ω 6, predominantes na cheia, enquanto que na seca, os ácidos saturados 14:0, 19:0, monoinsaturados 18:1 ω 3, 19:1 ω 7, o diinsaturado 18:2 ω 6 e os poliinsaturados 16:4 ω 3, 18:3 ω 6, 18:3 ω 4, 18:3 ω 3, 20:3 ω 6, 20:3 ω 3, 20:4 ω 3, 20:5 ω 3 e 22:5 ω 6 foram mais abundantes.

No período de **cheia**, entre as partes estudadas, houve predominância dos ácidos graxos poliinsaturados 20:3 ω 6, 20:4 ω 6, 20:4 ω 3, 20:5 ω 3, 22:5 ω 6, 22:5 ω 3, 22:6 ω 3, do diinsaturado 16:2 ω 7, dos monoinsaturados 18:1 ω 9, 19:1 ω 7, 20:1 ω 9 e do saturado 18:0, que apresentaram diferença a 5% de significância, com maior concentração no **tecido muscular**, enquanto que na **cavidade orbital** os ácidos saturados 14:0, i-15:0, 15:0, ai-17:0 e 17:0, os monoinsaturados 16:1 ω 9, 16:1 ω 7 e 18:1 ω 7, e o poliinsaturado 22:4 ω 6 foram os que apresentaram maior concentração (**Tabela 3**).

Analisando os dados da **seca**, as diferenças significativas a 5%, com maior concentração no **tecido muscular**, foram encontradas para os ácidos graxos poliinsaturados, 22:6 ω 3, 22:5 ω 3, 22:5 ω 6, 20:4 ω 6 e 20:3 ω 6, monoinsaturados 18:1 ω 9 e 20:1 ω 9, e saturados 16:0, i-17:0 e 18:0. Na cavidade orbital, dentre os mais

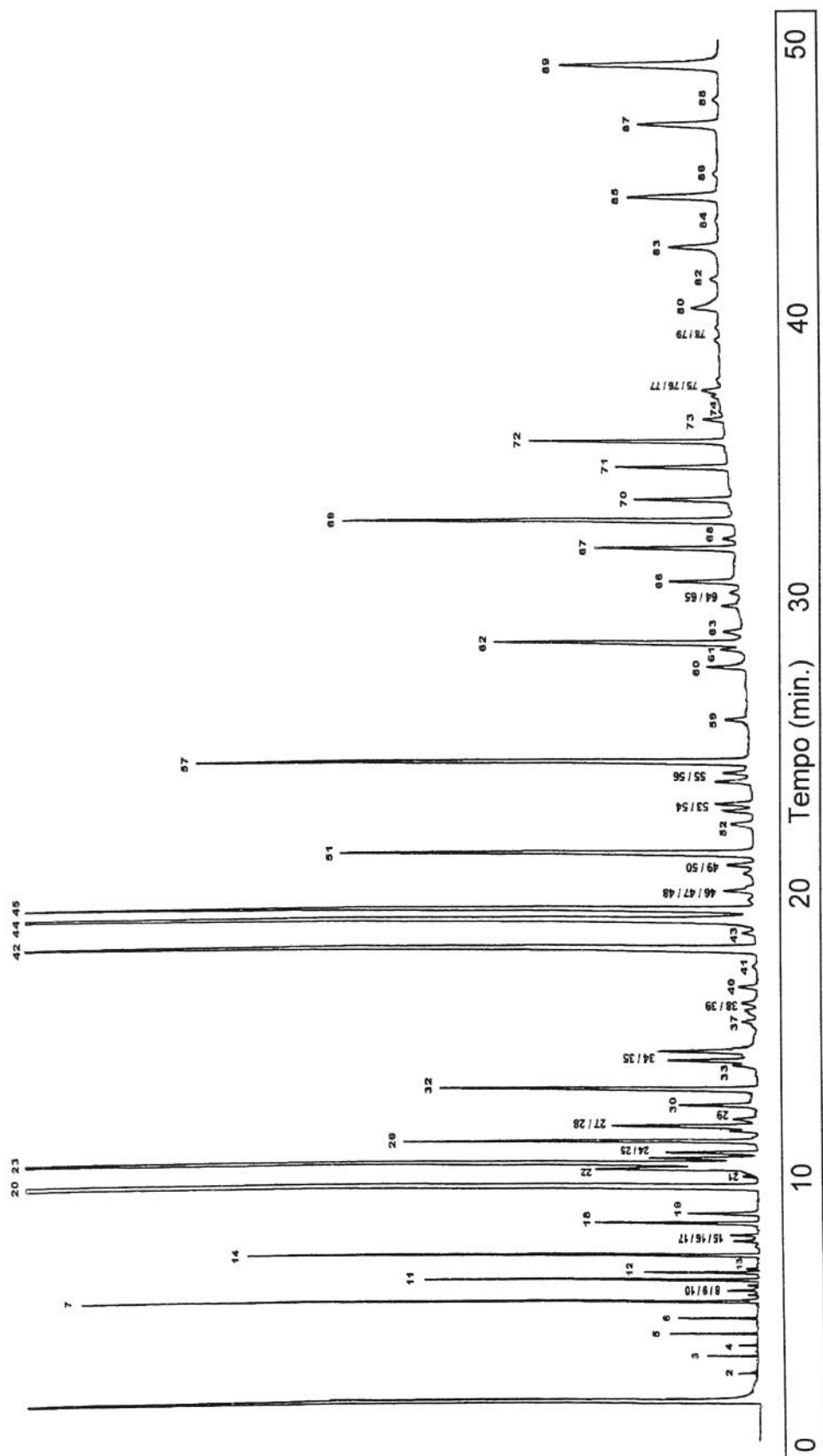


FIGURA 1

CROMATOGRAMA DE ÉSTERES METÍLICOS DE LIPÍDIOS TOTAIS DE CURIMATÃ (*Prochilodus nigricans*) EM

COLUNA DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C) →

TABELA 3

COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS (% DE ÁREA) DE LIPÍDIOS TOTAIS DE CURIMATÃ (*Prochilodus nigricans*) DA REGIÃO AMAZÔNICA, EM DIFERENTES PERÍODOS SAZONAIS

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
2	11:0	tr	tr	tr	tr
3	12:0	0,18±0,01 ^a	0,24±0,01 ^a	0,33±0,11 ^a	0,28±0,02 ^b
4	113:0	tr	0,15±0,06	tr	0,18±0,02
5	13:0	0,17±0,01 ^a	0,33±0,02 ^a	0,19±0,02 ^b	0,40±0,04 ^b
6	114:0	0,16±0,01 ^a	0,24±0,01 ^a	0,16±0,02 ^b	0,26±0,01 ^b
7	14:0	1,9±0,2 ^a	2,6±0,2 ^a	2,2±0,2 ^b	3,1±0,2 ^a
8	14:1ω9	tr	tr	tr	tr
9	14:1ω7	0,11±0,01	0,15±0,00	0,12±0,02	0,16±0,02
10	14:1ω5	tr	tr	tr	tr
11	115:0	0,90±0,08 ^a	1,2±0,1 ^a	0,8±0,1 ^b	1,4±0,1 ^b
12	ai 15:0	0,32±0,02 ^a	0,42±0,04 ^a	0,26±0,03 ^b	0,44±0,03 ^b
13	X ₁	tr	tr	tr	tr
14	15:0	1,6±0,2 ^a	2,3±0,2 ^a	1,6±0,2 ^b	2,1±0,2 ^b
15	X ₂	tr	tr	tr	tr
16	15:1ω9	0,15±0,01	0,15±0,01	0,13±0,01	0,15±0,01
17	15:1ω7	0,13±0,01 ^a	0,2±0,0 ^a	0,11±0,01 ^b	0,14±0,01 ^a
18	116:0	0,61±0,05	0,73±0,06	0,52±0,04 ^a	0,71±0,04 ^a
19	16:0DMA	0,24±0,02 ^a	tr ^a	0,3±0,0 ^b	tr ^b
20	16:0	27,0±1,0	27,0±2,0	28,0±1,0 ^a	26,2±0,5 ^a
21	X ₃	tr ^a	0,12±0,01 ^a	0,15±0,01 ^a	= 0,15±0,01 ^b
22	16:1ω9	1,0±0,1 ^a	1,3±0,1 ^a	0,79±0,06 ^a	= 0,9±0,1 ^b
23	16:1ω7	10,0±0,8 ^a	11,6±0,8 ^a	8,5±0,9 ^b	11,5±0,7 ^b
24	X ₄	0,48±0,03 ^a	0,80±0,04 ^a	0,45±0,03 ^b	0,72±0,03 ^b
25	16:1ω5	0,37±0,04 ^a	0,50±0,04 ^a	0,42±0,02 ^b	0,6±0,1 ^a
26	117:0	1,6±0,2	1,8±0,2	1,4±0,1 ^a	1,3±0,1 ^a
27	16:2ω7	0,58±0,03 ^a	0,1±0,0 ^a	tr ^a	tr
28	Ai 17:0	0,7±0,1 ^a	1,3±0,1 ^a	0,8±0,1 ^b	= 0,84±0,02 ^a
29	X ₅	0,4±0,0 ^a	0,18±0,01 ^a	0,14±0,01 ^a	0,4±0,0 ^a
30	16:2ω4	0,8±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1	0,9±0,1
32	17:0	1,8±0,2 ^a	2,1±0,0 ^a	1,5±0,2 ^b	2,0±0,2 ^b
33	16:3ω4	tr	tr	tr	tr
34	17:1ω9	0,9±0,0 ^a	1,0±0,1	0,8±0,1 ^a	0,9±0,1 ^b

TABELA 3 – Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
35	16:4ω6^C	0,79±0,05 ^a	0,9±0,1	0,61±0,06 ^a	0,88±0,03 ^a
37	i-18:0	0,14±0,00	0,14±0,02	0,14±0,01	0,14±0,05
38	16:4ω3	0,12±0,01 ^a	0,18±0,02 ^a	0,17±0,01 ^a	0,33±0,04 ^a
39	17:2ω5	0,16±0,02	nd	nd	tr
40	18:1DMA	tr ^a	0,2±0,0 ^a	0,13±0,02	0,16±0,01
41	17:2ω4	nd	nd	tr	tr
42	18:0	6,3±0,3 ^a	6,00±0,05 ^a	7,3±0,3 ^a	5,3±0,1 ^b
43	18:1ω11	0,18±0,02 ^a	0,28±0,02 ^a	0,23±0,02 ^a	0,3±0,0 ^b
44	18:1ω9	9,2±0,6 ^a	8,1±0,1 ^a	9,3±0,2 ^b	6,9±0,3 ^a
45	18:1ω7	4,3±0,4	4,9±0,3 ^a	4,3±0,3	4,2±0,1 ^a
46	18:1ω6	0,17±0,01 ^a	0,12±0,01	tr ^a	tr
47	18:1ω5	0,2±0,0 ^a	0,24±0,02 ^a	0,17±0,02 ^b	0,2±0,0 ^b
48	i 19:0	0,2±0,0 ^a	0,27±0,02 ^a	0,2±0,0 ^b	0,3±0,0 ^b
49	18:1ω3	0,33±0,03	0,27±0,01 ^a	0,33±0,02	0,4±0,0 ^a
50	X₆	0,20±0,02 ^a	tr ^a	tr ^a	0,37±0,02 ^a
51	18:2ω6	3,1±0,3	3,0±0,0 ^a	3,0±0,2 ^a	3,4±0,2 ^a
52	18:2ω4	0,23±0,02	0,2±0,0	0,2±0,0	0,16±0,02
53	19:0	0,32±0,02 ^a	0,5±0,0 ^a	0,4±0,0 ^b	0,6±0,1 ^a
54	18:3ω6	0,28±0,03	0,25±0,02 ^a	0,25±0,02 ^a	0,6±0,0 ^a
55	18:3ω4^C	0,33±0,03 ^{aa}	0,27±0,02 ^{bb}	0,55±0,06 ^{aa}	0,45±0,03 ^{bb}
56	19:1ω7	0,51±0,06 ^a	0,27±0,02 ^a	tr ^a	0,5±0,0 ^a
57	18:3ω3	3,7±0,2	3,6±0,3 ^a	3,5±0,3	4,6±0,2 ^a
59	18:4ω3	0,20±0,0	0,2±0,0	0,18±0,01 ^a	0,3±0,0 ^a
60	20:0	0,28±0,02	0,31±0,04	0,31±0,03	0,32±0,01
61	20:1ω11	0,22±0,02	0,25±0,02	0,21±0,02	0,23±0,02
62	20:1ω9	1,7±0,1 ^a	1,4±0,1 ^a	1,5±0,2 ^b	1,1±0,1 ^a
63	20:1ω7	0,15±0,01	0,14±0,01	0,16±0,02	0,15±0,07
64	i-21:0	0,17±0,02	0,17±0,01	0,12±0,00	0,12±0,01
65	X₇	tr	tr	tr	tr
66	20:2ω6	0,5±0,1	0,47±0,03	0,5±0,1	0,52±0,04
67	20:3ω6	1,0±0,1 ^a	0,66±0,06 ^a	1,0±0,1 ^b	0,75±0,05 ^a
68	21:0	tr	tr	0,17±0,01	0,12±0,01
69	20:4ω6	2,5±0,2 ^a	1,4±0,1 ^a	3,22±0,03 ^a	1,9±0,1 ^b
70	20:3ω3	0,64±0,05 ^{aa}	0,51±0,04 ^{bb}	0,70±0,06 ^{aa}	0,61±0,05 ^{bb}
71	20:4ω3	0,73±0,02 ^a	0,54±0,04 ^a	0,74±0,07	0,83±0,03 ^a
72	20:5ω3	1,37±0,02 ^a	0,9±0,1 ^a	1,5±0,1	1,4±0,1 ^a

TABELA 3 – Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
73	22:0	0,15±0,03	0,14±0,01	0,14±0,02	0,15±0,01
74	22:1ω11	tr	tr	tr	nd
75	22:1ω9	tr	tr	0,15±0,01	tr
76	X₈	0,18±0,01	0,13±0,01	0,15±0,01	0,14±0,01
77	21:3ω3	tr	nd	tr	nd
78	21:4ω3	tr	nd	tr	nd
79	22:2ω6	0,13±0,00	tr	tr	tr
80	21:5ω3	2,2±0,2	2,3±0,2	2,3±0,2	2,1±0,1
82	23:0	tr	tr	tr	tr
83	22:4ω6	0,51±0,06 ^a	1,2±0,1 ^a	0,53±0,04 ^b	1,0±0,1 ^a
84	22:3ω3	tr	tr	0,13±0,02	0,13±0,01
85	22:5ω6	0,83±0,07 ^a	0,28±0,01 ^a	1,1±0,1 ^a	0,46±0,02 ^a
86	22:4ω3	tr	tr	tr	tr
87	22:5ω3	0,9±0,1 ^a	0,48±0,05 ^a	0,9±0,1 ^b	0,57±0,04 ^b
88	24:0	tr	tr	tr	tr
89	22:6ω3	1,5±0,2 ^a	0,8±0,1 ^a	1,6±0,1 ^b	0,85±0,05 ^b
ΣAGω3		11,2	9,5	11,8	11,7
ΣAGω6		9,7	7,2	10,2	9,5
Σω3 / Σω6		1,2	1,3	1,2	1,2

d.p. – desvio padrão;

i – iso;

ai – anteiso;

X – não identificado;

nd – não detectado;

tr – traço: valor médio inferior a 0,1%

DMA – dimetilacetal;

^c – tentativamente identificado

ΣAGω3 – somatório de ácidos graxos da série ω3;

ΣAGω6 – somatório de ácidos graxos da série ω6.

*Coluna DB-WAX 20M - 30m x 0,247mm x 0,25μm; 190°C/65 min.

a e b – Diferença significativa ao nível de 5%. **Letras** em uma mesma estação indicam diferença significativa entre músculo e olhos. **Letras iguais** em estações diferentes indicam diferença significativa na referida parte do corpo. **Letras dobradas** (aa ou bb) indicam diferença significativa somente entre estações.

= - Indica diferença não significativa na referida estação, mesmo com a presença das letras **a** ou **b**.

A ausência de letras indica diferença **não significativa** entre as observações.

abundantes, houve predominância dos ácidos graxos saturados 14:0, i-15:0, 15:0, 17:0, dos monoinsaturados 16:1 ω 7, 17:1 ω 9, 18:1 ω 5, do diinsaturado 18:2 ω 6 e dos poliinsaturados 16:4 ω 6, 18:3 ω 6, 18:3 ω 3 e 22:4 ω 6.

Analisando os diferentes grupos de ácidos graxos de lipídios totais, dentro das estações sazonais e entre partes estudadas, não foi encontrada diferença significativa ao nível de 5% (**Tabela 6**). O grupo de ácidos graxos saturados apresentou maior percentual relativo nos lipídios totais, seguido pelos monoinsaturados, poliinsaturados e diinsaturados.

Fração de lipídios neutros. O cromatograma dos ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos dos lipídios neutros de curimatã estão apresentados na **Figura 2**.

Semelhante aos lipídios totais, a fração de lipídios neutros mostrou predominância em ácidos graxos saturados e monoinsaturados, destacando-se os ácidos 16:0, 16:1 ω 7, 18:1 ω 9, 18:0 e 18:1 ω 7. Entre os diinsaturados, o ácido linoléico (18:2 ω 6) foi predominante, enquanto o linolênico (18:3 ω 3) destacou-se entre os poliinsaturados (**Tabela 4**).

No período de **cheia**, não houve diferença significativa ao nível de 5% entre os ácidos graxos poliinsaturados, e todos os ácidos graxos que apresentaram diferença significativa, mostraram maior proporção na gordura da cavidade orbital. Os ácidos graxos com diferença significativa foram i-14:0, i-15:0, ai-15:0, 15:0, i-16:0, i-17:0, ai-17:0, 17:0, 20:0, 16:1 ω 9, 16:1 ω 5, 18:1 ω 11, 18:1 ω 7 e 18:2 ω 6 (**Tabela 4**).

Durante a **seca**, analisando os ácidos graxos do tecido muscular e da cavidade orbital, observou-se o mesmo comportamento do período de cheia, ou seja, pequena variação entre saturados, monoinsaturados, diinsaturados e poliinsaturados. Os ácidos graxos com diferença significativa e predominância no tecido muscular foram 16:0, 18:0, 16:1 ω 9, 18:1 ω 9, 19:1 ω 7, 20:1 ω 9, 16:2 ω 7, 20:3 ω 6, 20:4 ω 6, 20:3 ω 3, 22:4 ω 6, 22:5 ω 6 e 22:5 ω 3, enquanto que os predominantes na cavidade orbital foram 13:0, i-14:0, 14:0, i-15:0, ai-15:0, 15:0, i-16:0, ai-17:0, 17:0, 16:1 ω 7, 16:1 ω 5, 18:1 ω 11, 18:2 ω 6, 16:4 ω 3, 18:3 ω 6, 18:3 ω 3 e 18:4 ω 3.

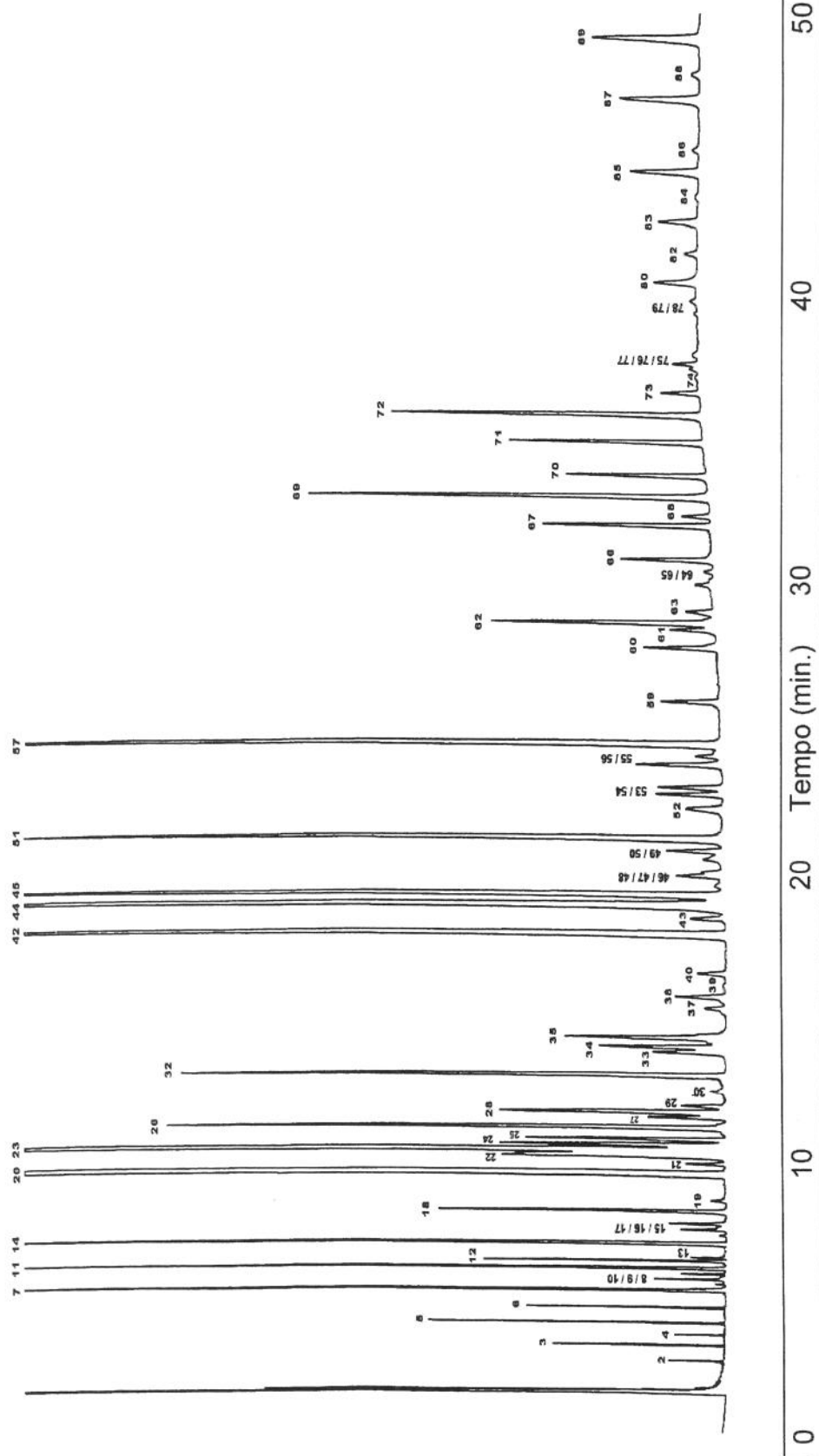


FIGURA 2

CROMATOGRAMA DE ÉSTERES METÍLICOS DE LIPÍDIOS NEUTROS DE CURIMATÃ (*Prochilodus nigricans*) EM

COLUNA DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C) →

TABELA 4

COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS (% DE ÁREA) DE LIPÍDIOS
NEUTROS DE CURIMATÃ (*Prochilodus nigricans*) DA REGIÃO
AMAZÔNICA, EM DIFERENTES PERÍODOS SAZONAIS

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
2	11:0	tr	tr	tr	tr
3	12:0	0,12±0,06	0,17±0,02	tr	0,18±0,01
4	i 13:0	tr	tr	tr	tr
5	13:0	0,22±0,03	0,36±0,03	0,17±0,03 ^a	0,38±0,03 ^a
6	i 14:0	0,19±0,04 ^a	0,24±0,01 ^a	0,16±0,01 ^b	0,27±0,01 ^b
7	14:0	2,4±0,3	2,8±0,3 ^b	2,4±0,2 ^a	3,3±0,1 ^a
8	14:1ω9	tr	tr	tr	tr
9	14:1ω7	0,12±0,01	0,15±0,01	0,1±0,0	0,15±0,08
10	14:1ω5	tr	tr	tr	tr
11	i 15:0	1,0±0,1 ^a	1,2±0,1 ^a	0,9±0,2 ^b	1,4±0,1 ^b
12	ai 15:0	0,35±0,03 ^a	0,44±0,03 ^a	0,26±0,04 ^b	0,44±0,04 ^b
13	X ₁	tr	tr	tr	tr
14	15:0	2,0±0,4 ^a	2,5±0,1 ^a	1,6±0,1 ^b	2,5±0,1 ^b
15	X ₂	tr	tr	tr	tr
16	15:1ω9	0,15±0,01	0,17±0,01	tr	0,15±0,01
17	15:1ω7	0,13±0,01	0,17±0,01	tr	0,13±0,01
18	i 16:0	0,67±0,07 ^a	0,76±0,04 ^a	0,54±0,02 ^b	0,7±0,1 ^b
19	16:0DMA	tr	nd	tr	tr
20	16:0	30,0±3,0	29,0±2,0 ^a	29,0±2,0 ^a	27,0±1,0 ^a
21	X ₃	0,13±0,02	0,13±0,01	0,1±0,0	0,15±0,00
22	16:1ω9	1,0±0,1 ^a	1,2±0,1 ^a	0,7±0,1 ^a	tr ^a
23	16:1ω7	12,0±2,0	13,1±1,0	10,5±1,1 ^a	13,9±0,5 ^a
24	X ₄	0,4±0,0	tr	tr	tr
25	16:1ω5	0,4±0,1 ^a	0,5±0,0 ^a	0,46±0,02 ^b	0,70±0,07 ^a
26	i 17:0	1,73±0,16 ^a	1,85±0,12 ^a	1,5±0,3	1,7±0,1
27	16:2ω7	0,96±0,20 ^a	0,86±0,05 ^b	0,7±0,0 ^a	tr ^b
28	ai 17:0	0,4±0,1 ^a	0,5±0,1 ^a	0,38±0,02 ^b	0,83±0,01 ^a
29	X ₅	0,13±0,01	0,16±0,02	0,14±0,01	0,15±0,02
30	16:2ω4	tr	nd	tr	tr
32	17:0	2,0±0,2 ^a	2,2±0,05 ^a	1,8±0,2 ^b	2,2±0,1 ^b
33	16:3ω4	tr	tr	tr	tr
34	17:1ω9	0,94±0,03	1,0±0,0	0,84±0,00	1,0±0,0
35	16:4ω6 ^C	0,8±0,1	0,9±0,1	0,64±0,06	0,9±0,0

TABELA 4 – Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
37	i-18:0	0,13±0,01	0,14±0,00	0,13±0,01	0,13±0,01
38	16:4ω3	0,15±0,01	0,18±0,02 ^a	0,18±0,01 ^a	0,34±0,04 ^a
39	17:2ω5	0,15±0,01	nd	nd	nd
40	18:1DMA	nd	0,2±0,0	tr	0,16±0,00
42	18:0	6,5±0,6a =	6,0±0,3 ^b	7,4±0,3 ^a	5,5±0,2 ^b
43	18:1ω11	0,2±0,0 ^a	0,29±0,02 ^a	0,23±0,00 ^a	0,29±0,00 ^b
44	18:1ω9	9,7±1,0	8,3±0,8 ^a	9,5±0,1 ^a	7,1±0,2 ^a
45	18:1ω7	4,9±0,3 ^a	5,2±0,4 ^a	4,3±0,5	4,2±0,2 ^a
46	18:1ω6	nd	tr	nd	Nd
47	18:1ω5	0,2±0,0	0,22±0,00	0,2±0,0	0,2±0,0
48	19:0	0,24±0,02	0,27±0,04	0,23±0,01	0,29±0,00
49	18:1ω3	tr	tr	tr	Tr
50	X ₆	0,23±0,02	0,32±0,04	0,37±0,02	0,36±0,02
51	18:2ω6	2,9±0,3 ^a	3,1±0,3 ^a	2,9±0,1 ^a	3,4±0,1 ^b
52	18:2ω4	0,18±0,03	0,16±0,01	0,15±0,01	0,16±0,02
53	19:0	0,28±0,01	0,29±0,00	0,31±0,02	0,29±0,01
54	18:3ω6	0,23±0,03	0,28±0,03 ^a	0,27±0,02 ^a	0,33±0,02 ^a
55	18:3ω4 ^C	0,4±0,1	tr	tr	0,58±0,02
56	19:1ω7	0,3±0,2 ^a =	0,42±0,06 ^b	0,66±0,03 ^a	tr ^b
57	18:3ω3	3,6±0,0	3,7±0,3 ^a	3,4±0,2 ^a	4,5±0,2 ^a
59	18:4ω3	0,19±0,01	0,2±0,0 ^a	0,17±0,01 ^a	0,31±0,02 ^a
60	20:0	0,28±0,02 ^a	0,32±0,02 ^a	0,35±0,02 ^a	0,32±0,01
61	20:1ω11	0,15±0,01	0,25±0,03	0,22±0,02	0,23±0,00
62	20:1ω9	1,6±0,3	1,36±0,06 ^a	1,6±0,2 ^a	1,00±0,05 ^a
63	20:1ω7	0,14±0,01	0,13±0,00	0,13±0,01	0,12±0,01
64	21:0	0,15±0,02	0,13±0,02	0,13±0,01	0,11±0,01
65	X ₇	tr	tr	tr	tr
66	20:2ω6	0,37±0,02 ^{aa}	0,39±0,02 ^{bb}	0,56±0,02 ^{aa}	0,57±0,06 ^{bb}
67	20:3ω6	0,77±0,06 ^a	0,76±0,07	0,94±0,04 ^a	0,82±0,04 ^a
68	21:0	tr	tr	tr	tr
69	20:4ω6	1,6±0,1 ^a =	1,4±0,3 ^b	2,5±0,2 ^a	2,0±0,1 ^b
70	20:3ω3	0,53±0,02 ^a =	0,5±0,1 ^b	0,63±0,03 ^a	0,57±0,03 ^b

TABELA 4 – Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
71	20:4 ω 3	0,56±0,03	0,57±0,03 ^a	0,69±0,04 ^a	0,82±0,04 ^a
72	20:5 ω 3	1,1±0,1	0,9±0,2 ^a	1,3±0,1	1,40±0,05 ^a
73	22:0	0,13±0,02	0,15±0,00	0,17±0,01	0,17±0,00
74	22:1 ω 11	tr	tr	tr	nd
75	22:1 ω 9	tr	tr	tr	tr
76	X ₈	0,1±0,0	tr	0,16±0,01	0,13±0,01
77	21:3 ω 3	tr	nd	tr	nd
78	21:4 ω 3	tr	nd	tr	nd
79	22:2 ω 6	tr	nd	nd	nd
80	21:5 ω 3	0,22±0,01 ^{aa}	0,24±0,02 ^{bb}	1,6±0,1 ^{aa}	2,0±0,0 ^{bb}
82	23:0	tr	tr	tr	tr
83	22:4 ω 6	0,26±0,03 ^a	0,21±0,02	0,43±0,03 ^a	0,25±0,05 ^a
84	22:3 ω 3	tr	tr	tr	tr
85	22:5 ω 6	0,39±0,03 ^a =	0,32±0,04 ^b	0,6±0,0 ^a	0,48±0,03 ^b
86	22:4 ω 3	tr	tr	tr	tr
87	22:5 ω 3	0,6±0,1 ^a	0,4±0,1	0,76±0,03 ^a	0,5±0,1 ^a
88	24:0	tr	tr	tr	tr
89	22:6 ω 3	0,8±0,1	0,7±0,1	0,92±0,07	0,82±0,03

d.p. - Desvio padrão;

i - Iso;

ai - Anteiso;

X - Não identificado;

nd - Não detectado;

tr - Valor médio inferior a 0,1%;

DMA - Dimetilacetil;

^c - Tentativamente identificado.*Coluna DB-WAX 20M - 30m x 0,247mm x 0,25 μ m; 190°C/65 min.

a e b – Diferença significativa ao nível de 5%. **Letras** em uma mesma estação indicam diferença significativa entre músculo e olhos. **Letras iguais** em estações diferentes indicam diferença significativa na referida parte do corpo. **Letras dobradas** (aa ou bb) indicam diferença significativa somente entre estações.

= - Indica diferença não significativa na referida estação, mesmo com a presença das letras **a** ou **b**.

A ausência de letras indica diferença **não significativa** entre as observações.

Analisando os lipídios neutros do **tecido muscular** entre as estações sazonais, foram encontradas diferenças significativas a 5%, com predominância na cheia, para os ácidos graxos 16:1 ω 9 e 16:2 ω 7, enquanto os ácidos 18:0, 20:0, 18:1 ω 11, 19:1 ω 7, 18:2 ω 6, 20:2 ω 6, 20:3 ω 6, 20:4 ω 6, 20:3 ω 3, 21:5 ω 3, 22:4 ω 6, 22:5 ω 6 e 22:5 ω 3 foram mais abundantes na seca.

Os lipídios neutros da **cavidade orbital**, durante a cheia, alcançaram maiores proporções de ácidos graxos saturados e monoinsaturados, e novamente na seca, os poliinsaturados foram majoritários (**Tabela 4**). Na cheia, predominaram os ácidos 16:0, 18:0, 16:1 ω 9, 18:1 ω 11, 18:1 ω 9, 18:1 ω 7, 19:1 ω 7, 20:1 ω 9 e 16:2 ω 7, enquanto na seca apresentaram maior proporção os ácidos 14:0, ai-17:0, 16:1 ω 5, 20:2 ω 6, 16:4 ω 3, 18:3 ω 6, 18:3 ω 3, 18:4 ω 3, 20:3 ω 6, 20:4 ω 6, 20:3 ω 3, 21:5 ω 3, 22:4 ω 6 e 22:5 ω 6, todos com diferença significativa ao nível de 5%.

Os grupos de ácidos graxos nos lipídios neutros de curimatã, seguiram a mesma seqüência de abundância dos lipídios totais, ou seja, saturados, monoinsaturados, poliinsaturados e diinsaturados (**Tabela 6**). Analisando os grupos de ácidos, encontrou-se diferença significativa ($p < 0,05$) apenas para os poliinsaturados entre as estações sazonais, com maior porcentagem relativa na seca.

Fração de fosfolipídios. O cromatograma dos 67 esteres metílicos dos ácidos graxos e dimetilacetais, encontrados em fosfolipídios de curimatã, está apresentado na **Figura 3**.

Analisando os fosfolipídios do **tecido muscular** entre as estações sazonais, verificou-se a predominância de ácidos graxos poliinsaturados no período de seca, com diferença significativa a 5% para os ácidos 18:3 ω 6, 20:4 ω 6, 20:3 ω 3, 21:5 ω 3, 22:4 ω 6, 22:5 ω 6 e 22:6 ω 3, enquanto os ácidos 18:3 ω 3 e 18:4 ω 3 foram proporcionalmente maiores na cheia (**Tabela 5**). Os ácidos graxos diinsaturados não apresentaram diferença significativa nos fosfolipídios de curimatã no tecido muscular, entre as estações sazonais. Os ácidos graxos saturados e monoinsaturados que apresentaram diferença significativa a 5% foram 17:0, 16:1 ω 9 e 18:1 ω 9, com maiores proporções na cheia, e os ácidos 15:1 ω 9 e 18:0, com maiores percentuais relativos na seca.

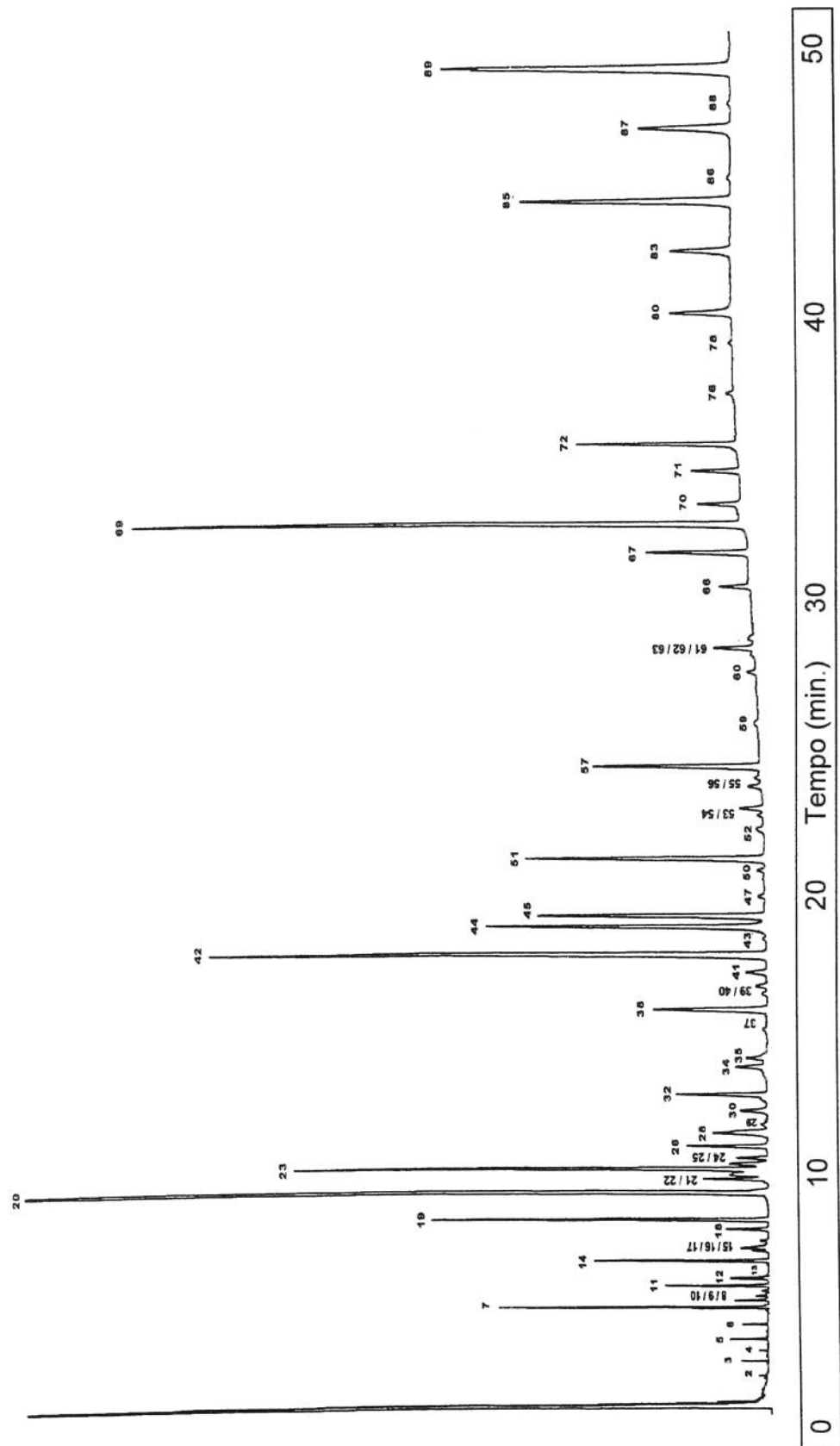


FIGURA 3

CROMATOGRAMA DE ÉSTERES METÍLICOS DE FOSFOLÍPIDIOS DE CURIMATÃ (*Prochilodus nigricans*) EM

COLUNA DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C)

TABELA 5

COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS (% DE ÁREA) DE FOSFOLIPÍDIOS DE CURIMATÃ (*Prochilodus nigricans*) DA REGIÃO AMAZÔNICA, EM DIFERENTES PERÍODOS SAZONAIS

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
2	11:0	tr	0,11±0,01	tr	tr
3	12:0	tr	0,42±0,04	tr	0,17±0,01
4	i 13:0	tr	tr	tr	tr
5	13:0	0,13±0,01 ^a	0,33±0,02 ^a	0,13±0,01	0,21±0,02
6	i 14:0	tr	0,19±0,01	tr	0,15±0,00
7	14:0	1,3±0,2 ^a	2,7±0,2 ^a	1,3±0,1 ^b	2,3±0,1 ^b
8	14:1ω9	0,12±0,00	tr	0,11±0,01	tr
9	14:1ω7	tr	0,16±0,02	tr	0,13±0,00
10	14:1ω5	tr	tr	tr	tr
11	i 15:0	0,47±0,05 ^a	1,2±0,0 ^a	0,35±0,07 ^b	0,82±0,05 ^a
12	ai 15:0	0,19±0,01 ^a	0,44±0,03 ^a	0,13±0,01 ^b	0,27±0,01 ^a
13	X ₁	0,10±0,01	nd	tr	tr
14	15:0	1,1±0,1 ^a	2,4±0,4 ^a	1,0±0,1 ^b	1,73±0,03 ^a
15	X ₂	tr	nd	tr	tr
16	15:1ω9	0,1±0,0 ^a	0,17±0,02 ^a	0,32±0,01 ^a	0,16±0,02 ^b
17	15:1ω7	tr	0,23±0,01	tr	0,23±0,01
18	i 16:0	0,34±0,02 ^a	0,68±0,05 ^a	0,28±0,02 ^b	0,47±0,03 ^a
19	16:0DMA	2,0±0,2 ^a	0,30±0,01 ^a	2,59±0,20 ^b	0,71±0,05 ^a
20	16:0	27,1±1,0	24,1±0,7	21,0±2,0	20,9±0,8
21	X ₃	0,41±0,02	0,12±0,01	0,54±0,03	0,14±0,01
22	16:1ω9	0,7±0,1 ^{aa}	1,0±0,1 ^{bb}	tr ^{aa}	tr ^{bb}
23	16:1ω7	5,9±0,4 ^a	13,5±0,5 ^a	6,4±0,8 ^b	10,8±0,8 ^a
24	X ₄	0,52±0,01	nd	tr	tr
25	16:1ω5	0,32±0,03 ^a	0,53±0,02 ^a	0,34±0,03 ^b	0,5±0,1 ^b
26	i 17:0	1,0±0,1	1,5±0,1 ^a	0,78±0,05 ^a	1,1±0,1 ^a
28	ai 17:0	0,64±0,02 ^a	0,9±0,1 ^a	0,6±0,1	0,7±0,1 ^a
29	X ₅	0,19±0,01	0,51±0,01	nd	nd
30	16:2ω4	0,29±0,00 ^a	0,9±0,1 ^a	0,48±0,02 ^b	0,7±0,1 ^b
32	17:0	1,12±0,05 ^a	1,77±0,26 ^b	1,08±0,10 ^a	1,5±0,1 ^b
34	17:1ω9	0,6±0,1 ^a	0,93±0,04 ^a	0,83±0,04	1,0±0,1

TABELA 5 – Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
35	16:4ω6 ^C	0,5±0,1 ^a	1,0±0,1 ^a	0,37±0,06 ^b	0,62±0,06 ^a
37	i-18:0	tr	0,12±0,00	tr	tr
38	16:4ω3	0,9±0,2	1,08±0,06 ^a	1,34±0,11 ^a	2,34±0,24 ^a
39	17:2ω5	0,25±0,03	nd	nd	tr
40	18:1 DMA	nd	0,26±0,04	0,22±0,01	0,29±0,03
41	17:2ω4	nd	nd	0,35±0,02	0,20±0,01
42	18:0	6,6±0,2 ^a	5,9±0,2 ^a	9,0±0,8 ^a	7,2±0,3 ^a
43	18:1ω11	tr ^a	0,46±0,08 ^a	tr ^a	0,20±0,03 ^a
44	18:1ω9	8,4±0,5 ^a =	8,8±0,7 ^b	5,1±0,4 ^a	11,4±0,8 ^b
45	18:1ω7	3,6±0,3 ^a	4,4±0,2 ^a	3,7±0,2 ^b	3,4±0,2 ^a
47	18:1ω5	tr	0,24±0,01	0,10±0,01	0,17±0,01
50	X ₆	0,14±0,00	0,23±0,02	0,17±0,02	0,26±0,02
51	18:2ω6	3,1±0,2	3,2±0,2	3,4±0,2 ^a	3,0±0,1 ^a
52	18:2ω4	0,12±0,02	0,14±0,01	0,16±0,01	0,13±0,00
53	19:0	0,22±0,01	0,21±0,01	tr	0,24±0,03
54	18:3ω6	0,17±0,01 ^a	0,27±0,02 ^a	0,32±0,03 ^a	0,19±0,02 ^a
55	18:3ω4 ^C	tr	tr	0,38±0,02	0,47±0,02
56	19:1ω7	0,32±0,02	0,44±0,02	tr	tr
57	18:3ω3	3,3±0,3 ^a	4,4±0,2 ^a	2,56±0,15 ^a	3,58±0,37 ^b
59	18:4ω3	0,11±0,00 ^a	0,20±0,01	tr ^a	0,22±0,02 ^a
60	20:0	0,20±0,06	0,23±0,04	0,11±0,00	0,22±0,02
61	20:1ω11	nd	nd	nd	0,16±0,01
62	20:1ω9	0,63±0,07 ^a	0,30±0,01 ^a	0,57±0,02	0,63±0,04 ^a
63	20:1ω7	0,13±0,01	0,9±0,2	tr	nd
66	20:2ω6	0,36±0,04	0,30±0,04	0,51±0,02	0,38±0,02
67	20:3ω6	1,5±0,3 ^a	0,8±0,1 ^a	1,46±0,08 ^b	0,9±0,1 ^b
69	20:4ω6	7,1±1,0 ^a	2,9±0,1 ^a	9,8±1,2 ^a	4,6±0,2 ^a
70	20:3ω3	0,52±0,06 ^a	0,44±0,01	0,63±0,08 ^a	0,50±0,04 ^a
71	20:4ω3	0,8±0,1	0,64±0,02	0,70±0,03	0,73±0,05
72	20:5ω3	3,1±0,2 ^a	1,62±0,08 ^a	2,9±0,1 ^b	2,1±0,1 ^a

TABELA 5 – Continuação

Pico nº	Ácido Graxo*	Período Sazonal			
		Cheia		Seca	
		Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.	Músculo média±d.p.	Olhos média±d.p.
76	X ₈	0,12±0,01	0,11±0,02	0,15±0,01	tr
78	21:4ω3	tr	nd	tr	nd
80	21:5ω3	0,21±0,05 ^{aa}	0,13±0,01 ^{bb}	0,92±0,03 ^{aa}	1,3±0,1 ^{bb}
83	22:4ω6	0,8±0,1 ^a	0,28±0,03 ^a	1,3±0,2 ^a	0,42±0,02 ^b
85	22:5ω6	2,8±1,0 ^a	0,54±0,03 ^a	4,7±0,2 ^a	0,9±0,1 ^a
86	22:4ω3	tr	nd	tr	tr
87	22:5ω3	1,9±0,3 ^a	0,49±0,04 ^a	2,3±0,2 ^b	0,76±0,06 ^a
88	24:0	Tr	0,10±0,01 ^a	tr ^a	0,46±0,03 ^a
89	22:6ω3	6,0±0,5 ^a	2,4±0,5 ^a	7,3±0,3 ^a	5,4±0,4 ^a

d.p. - Desvio padrão;

i - Iso;

ai - Anteiso;

X - Não identificado;

nd - Não detectado;

tr - Valor médio inferior a 0,1%;

DMA - Dimetilacetil;

^c - Tentativamente identificado.

*Coluna DB-WAX 20M - 30m x 0,247mm x 0,25µm; 190°C/65 min.

a e b – Diferença significativa ao nível de 5%. **Letras** em uma mesma estação indicam diferença significativa entre músculo e olhos. **Letras iguais** em estações diferentes indicam diferença significativa na referida parte do corpo. **Letras dobradas** (aa ou bb) indicam diferença significativa somente entre estações.

= - Indica diferença não significativa na referida estação, mesmo com a presença das letras **a** ou **b**.

A ausência de letras indica diferença **não significativa** entre as observações.

TABELA 6

PORCENTAGENS RELATIVAS (%) DE ÁCIDOS GRAXOS DE LIPÍDIOS TOTAIS (LT), LIPÍDIOS NEUTROS (LN) E FOSFOLIPÍDIOS (FL) DE CURIMATÃ (*Prochilodus nigricans*) EM DIFERENTES PERÍODOS SAZONAIS.

Ácidos Graxos em Curimatã	Período de Cheia (1º semestre do ano)					
	Músculo (%)			Olhos (%)		
	LT	LN	FL	LT	LN	FL
ΣSaturados	44,4	48,5	40,4	47,9	49,4	43,3
ΣMonoinsaturados	29,6	31,8	20,8	30,8	32,4	32,1
ΣDiinsaturados	5,6	4,6	3,8	4,6	4,5	3,6
ΣPoliinsaturados	17,4	12,2 ^{aa}	30,1 ^a	14,5	11,4 ^{bb}	18,1 ^a
Outros	0,2	tr	2,0	0,2	0,2	0,6
Não Identificados	1,3	1,0	1,5	1,2	0,6	1,0

Período de Seca (2º semestre do ano)						
ΣSaturados	46,4	47,7	35,9	46,3	47,5	37,6
ΣMonoinsaturados	27,2	29,5	17,5	28,3	29,1	28,7
ΣDiinsaturados	4,5	4,3	4,4	5,0	4,1	3,8
ΣPoliinsaturados	19,0	15,1 ^{aa}	36,9 ^b	17,8	16,7 ^{bb}	25,7 ^b
Outros	0,4	tr	2,8	0,2	0,2	1,0
Não Identificados	0,9	0,8	0,9	1,8	0,8	0,4

tr – traço (<0,1%)

^{aa e bb} – diferença significativa ($p < 0,05$) entre as estações sazonais.

^{a e b} – diferença significativa entre as partes estudadas na mesma estação.

Nos fosfolipídios da **cavidade orbital** do globo ocular, entre as estações sazonais, apresentaram diferença significativa com maior proporção na cheia os ácidos graxos saturados i-15:0, ai-15:0, 15:0, i-16:0, i-17:0, ai-17:0, 17:0 e os monoinsaturados 16:1 ω 9, 16:1 ω 7 e 18:1 ω 7, sendo que os ácidos 18:0, 24:0, 18:1 ω 9 e 20:1 ω 9, foram mais abundantes na seca. Não houve diferença significativa entre os ácidos graxos diinsaturados nos fosfolipídios da cavidade orbital de curimatã, entre as estações sazonais. Os poliinsaturados foram majoritários na seca e os que apresentaram diferença significativa foram 16:4 ω 3, 20:3 ω 6, 20:4 ω 6, 20:5 ω 3, 21:5 ω 3, 22:5 ω 6, 22:5 ω 3 e 22:6 ω 3, enquanto que os ácidos 16:4 ω 6 e 18:3 ω 6 foram superiores na cheia (**Tabela 5**).

No período de **cheia**, a maior proporção de poliinsaturados foi encontrada no tecido muscular, com diferença significativa para os ácidos 20:3 ω 6, 20:4 ω 6, 20:5 ω 3, 22:4 ω 6, 22:5 ω 6, 22:5 ω 3 e 22:6 ω 3, no entanto, os ácidos 16:4 ω 6, 16:4 ω 3, 18:3 ω 6 e 18:3 ω 3, foram maiores na cavidade orbital. Os ácidos graxos saturados e monoinsaturados, com predominância e diferença significativa na cavidade orbital foram 13:0, 14:0, i-15:0, ai-15:0, 15:0, i-16:0, ai-17:0, 17:0, 15:1 ω 9, 16:1 ω 7, 16:1 ω 5, 17:1 ω 9 e 18:1 ω 7, mas no tecido muscular, os ácidos 18:0 e 20:1 ω 9, apresentaram maior proporção. Entre os ácidos graxos diinsaturados só houve diferença significativa para o ácido 16:2 ω 4, com maior proporção na cavidade orbital, em relação ao tecido muscular.

Na estação **seca**, o diinsaturado e os poliinsaturados que predominaram nos fosfolipídios do tecido muscular com diferença significativa a 5%, foram 18:2 ω 6, 18:3 ω 6, 20:3 ω 6, 20:4 ω 6, 20:3 ω 3, 20:5 ω 3, 22:4 ω 6, 22:5 ω 6, 22:5 ω 3 e 22:6 ω 3, enquanto os ácidos 16:2 ω 4, 16:4 ω 6, 16:4 ω 3, 18:3 ω 3 e 18:4 ω 3, apresentaram maior porcentagem relativa na gordura da cavidade orbital. Os saturados e monoinsaturados 14:0, i-15:0, ai-15:0, 15:0, i-16:0, i-17:0, 17:0, 24:0, 16:1 ω 7, 16:1 ω 5 e 18:1 ω 9, apresentaram maior porcentagem relativa na gordura da cavidade orbital, com diferença significativa, enquanto que no tecido muscular, os ácidos 18:0, 15:1 ω 9 e 18:1 ω 7, foram detectados em maior proporção.

Os grupos de ácidos graxos nas frações de fosfolipídios de curimatã, não apresentaram diferença significativa entre as estações sazonais (**Tabela 6**). Quando

foram comparados o tecido muscular e a cavidade orbital do globo ocular, somente os poliinsaturados apresentaram diferença significativa, com maior porcentagem relativa no tecido muscular, nas duas estações sazonais.

O curimatã tem hábito alimentar detritívoro, ou seja, alimenta-se de todo tipo de matéria orgânica que cai na água, associada com matéria inerte, microrganismos e invertebrados (Boischio, 1992). Provavelmente, devido a essa variedade em sua dieta, foram detectados 82 ácidos graxos na composição de seus lipídios totais.

Não foram observadas diferenças significativas nos somatórios de AG ω 3 e ω 6 e conseqüentemente, nas suas razões, entre as estações e partes analisadas do curimatã (**Tabela 3**). Entretanto, observou-se que os ácidos graxos poliinsaturados concentraram-se em maior proporção no período de seca, no tecido muscular com diferenças significativas nos lipídios neutros e fosfolipídios (**Tabela 6**).

No período de seca, o curimatã estava com menor peso e mais baixo teor de lipídios totais, características de uma espécie reofílica (**Tabela 2**). Portanto, a predominância de ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa na seca está diretamente relacionada ao processo migratório da espécie. Considerando que ao longo do período de seca o curimatã alcançou o mais reduzido teor de lipídios totais, isso sugere a utilização dos ácidos graxos saturados e monoinsaturados, altamente calóricos, como fonte imediata de energia, tendo em vista que ambos sofreram redução quando comparados ao período de engorda (cheia). Saito *et al.* (1995), estabeleceram relação semelhante para o bonito (*Euthynnus pelamis*), espécie migradora do Oceano Pacífico, verificando o acúmulo seletivo de DHA ao longo do ano. A sardinha (*Sardina pilchardus*), uma espécie tipicamente pelágica, apresentou comportamento semelhante ao curimatã, concentrando poliinsaturados no período sazonal de migração e saturados e monoinsaturados quando encontrava-se com alto teor de lipídios (Bandarra *et al.*, 1997).

O curimatã apresentou em seus lipídios totais, uma discreta predominância de DHA ($1,5\pm0,2\%$ na cheia e $1,6\pm0,1\%$ na seca) sobre EPA ($1,37\pm0,02\%$ na cheia e $1,5\pm0,1\%$ na seca), no tecido muscular nas duas estações sazonais. Porém na cavidade orbital do globo ocular na seca, EPA ($1,4\pm0,1\%$) obteve maior proporção relativa que o DHA ($0,85\pm0,05\%$). Maia *et al.* (1994) encontraram valores

percentuais mais elevados de EPA ($3,1\pm0,5\%$) e DHA ($2,4\pm0,4\%$) em lipídios totais de curimatã (*Prochilodus scrofa*), espécie do mesmo gênero, oriundo do Rio Mogi Guaçu região Sudeste do Brasil. No entanto, os autores detectaram 74 ácidos graxos no *P. scrofa*, contra 82 encontrados neste trabalho para *P. nigricans* e como se trata de uma quantificação relativa à área de integração de cada composto, provavelmente, os teores de poliinsaturados são equivalentes.

Os resultados deste trabalho revelaram que o curimatã capturado no período de seca da Região Amazônica, pode vir a ser utilizado diretamente em dietas balanceadas como fonte de ácidos graxos poliinsaturados. Quanto a sua utilização em nível industrial para produção de concentrados $\omega 3$, com fins medicinais ou enriquecimento de alimentos, há necessidade de estudos mais aprofundados, direcionados a viabilidade econômica a partir do rendimento do óleo refinado, mesmo considerando sua elevada produtividade e baixo custo comercial.

REFERÊNCIAS

- ACKMAN, R.G. (1989). Nutritional composition of fats in seafoods. *Progress in Food and Nutrition Science*, **13**, 161-241.
- BANDARRA, N. M.; BATISTA, I.; NUNES, M. L.; EMPIS, J. M.; CHRISTIE, W. W. (1997) Seasonal changes in lipid composition of sardine (*Sardina pilchardus*). *Journal of Food Science*, **62**, 40-42.
- BATISTA, V. S. (1998). *Distribuição, dinâmica da frota e dos recursos pesqueiros da Amazônia Central*. Tese (Doutor em Biologia de Água Doce e Pesca Interior) – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Universidade do Amazonas.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol*, **37**, 911-917.

- BOISCHIO, A. A. P. (1992). Produção pesqueira em Porto Velho, Rondônia (1984-89) - alguns aspectos ecológicos das espécies comercialmente relevantes. *Acta Amazonica*, **22**, 63-172.
- CASTELO, F. P.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.; STRONG III, F. C. (1980). Aproveitamento e características da gordura cavitária do tambaqui (*Colossoma macropomum* Cuvier 1818). *Acta Amazonica*, **10**, 557-76.
- CONTRERAS-GUZMAN, E. S. (1994). *Bioquímica de pescados e derivados*. Ed. FUNEP, 409p.
- HENDERSON, R. J.; TOCHER, D. R. (1987). The lipid composition and biochemistry of freshwater fish. *J. Prog. Lipid Res.*, **20**, 281-346.
- JOHNSTON, J. J., GHANBARI, H. A., WHEELER, W. B., KIRK, J. R., (1983). Characterization of shrimp lipids, *J. Food Sci.*, **48**, 33-35.
- JOSEPH, J. D.; ACKMAN, R. G. (1992). Capillary column gas chromatographic method for analysis of encapsulated fish oils and fish oil ethyl esters: collaborative study. *Journal of AOAC International*, **75**, 488-506.
- JUNK, W. J.; SOARES, M. G. M.; SAINT-PAUL, U. (1997). The fish. In: Junk, W.J. (ed.) The central Amazon Floodplain: Ecology of a pulsing system. *Ecological Studies*, **126**, 385-408.
- MAIA, E. L. (1992) *Otimização da metodologia para caracterização de constituintes lipídicos e determinação da composição em ácidos graxos e aminoácidos de peixes de água doce*. Tese (Doutor em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- MAIA, E. L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; BUENO FRANCO, M. R. (1994). Fatty acids of the total, neutral, and phospholipids of the Brazilian freshwater fish *Prochilodus scrofa*. *J. Food Comp. Anal.* **7**, 240-251.
- MAIA, E. L., CARVALHO, N. L., OGAWA, N. B. P., UEDA, B., YAMASHI, T., WATANABE, E., OGAWA, M. (1998). Composição de ácidos graxos constituintes de peixes do Rio Amazonas. In: XVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. **Anais**. Rio de Janeiro, 1154-1157.
- MARUYAMA, K. (1994). Process for producing docosahexanoic acid-enriched fish meat food - Taiyo Fishery Co. *European Patent Application*. EP 0 581 267 A1.
- PITOMBO, R. N. M. (1989). A liofilização como técnica de conservação de material de pesquisa. *Ciência e Cultura*, **41**, 427-431.

- SAITO, H.; WATANABE, T.; MURASE, T. (1995). The fatty acid composition characteristic of a highly migratory fish, with seasonal variation of docosahexaenoic acid content in lipid of bonito (*Euthynnus pelamis*). *Biosci. Biotech. Biochem.*, **59**, 2186-2188.
- SIGUEL, E. (1996). A new relationship between total/high density lipoprotein cholesterol and polyunsaturated fatty acids. *Lipids*, **31**, 51-56.
- SIMOPOULOS, A. P. (1991). Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. *Am. J. Clin. Nutr.*, **54**, 438-463.
- SIMOPOULOS, A. P.; SALEM N. Jr. (1989). Purslane: a terrestrial source of omega-3 fatty acids. *N. Engl. J. Med.*, **321**, 1412.
- STRÁNSKY, K.; JURSIK, T.; VITEK, A. (1997). Standard equivalent chain length values of monoenic and polyenic (methylene interrupted) fatty acids. *J. High Resol. Chromatogr.*, **20**, 143-158.
- THOMPSON, R. H. (1996). A simplified fatty acid analyses in multicomponent foods with a standard set of isothermal GLC conditions coupled with ECL determinations. *J. Chrom. Sci.*, **34**, 495-504.
- Van VLIET, T.; KATAN, M. B. (1990). Lower ratio of n-3 to n-6 fatty acids in cultured than in wild fish. *Am. J. Clin. Nutr.*, **51**, 1-2.
- WEAVER, B. J.; HOLOB, B. J. (1988). Health effects and metabolism of dietary eicosapentaenoic acid. *Progress in food and nutrition science*, **12**, 111-150.
- YAZAWA, K. (1994). Physiological activity of docosahexaenoic acid. *Food Science & Technology Abstracts & Yukagaku*, **40**, 974, 1991. *Apud*: EUROPEAN PATENT APPLICATION, EP 0 581 267 A1, p.2.

CAPÍTULO V

QUANTIFICAÇÃO DE EPA E DHA EM DUAS ESPÉCIES DE PEIXES DE ÁGUA DOCE DA AMAZÔNIA CENTRAL

Este trabalho será traduzido para o inglês para publicação na revista Journal of the American Oil Chemists' Society

Quantificação de EPA e DHA em Duas Espécies de Peixes de Água Doce da Amazônia Central

Antonio José Inhamuns* e Maria Regina Bueno Franco**

*Departamento de Ciências Pesqueiras, Universidade do Amazonas, 69070-000, Manaus-AM, Brasil

**Departamento de Ciência de Alimentos, UNICAMP, 13083-970, Campinas-SP, Brasil

RESUMO: O teor de ácidos graxos EPA e DHA foi determinado para duas espécies de peixes (*Hypophthalmus* sp. e *Cichla ocellaris*), no tecido muscular e na cavidade orbital, em períodos sazonais diferentes da região amazônica brasileira. Quantidades (mg/g de óleo) relativamente altas para peixes de água doce foram encontradas para DHA nas duas espécies. *Hypophthalmus* sp apresentou maior concentração de EPA (20 ± 3 mg/g) e DHA (18 ± 3 mg/g) no período de cheia, no tecido muscular, sem diferença significativa entre os dois ácidos. Foram detectadas elevadas concentrações de DHA no período de cheia, no tecido muscular (55 ± 9 mg/g), para *Cichla ocellaris*, porém reduzidas concentrações de EPA (5 ± 1 mg/g).

PALAVRAS-CHAVE: Ácidos graxos $\omega 3$, quantificação de EPA e DHA, peixes de água doce.

A produção de concentrados de ácidos graxos $\omega 3$ tem atraído a atenção de indústrias farmacêuticas e de alimentos em todo o mundo, devido aos benefícios comprovados à nutrição humana e prevenção de doenças, associados ao consumo de ácidos graxos poliinsaturados (PUFA).

Os PUFAs $\omega 3$ e $\omega 6$ são considerados essenciais ao crescimento e desenvolvimento de crianças, e são precursores de compostos hormonais conhecidos como eicosanóides, envolvidos em vários processos metabólicos de grande importância para o corpo humano, principalmente aos relacionados à atividade cardiovascular (8, 21).

Rice (16) e Simopoulos (21), consideram a dieta ocidental relativamente alta em PUFA $\omega 6$ e baixa em PUFA $\omega 3$, fato que gera um desequilíbrio no balanceamento de PUFA, prejudicando as funções biológicas do organismo.

Acredita-se que o desbalanceamento de ácidos graxos poliinsaturados na dieta é responsável por hipertensão, desordens no sistema imunológico e inflamações, depressão e certos distúrbios nas funções neurológicas (12).

Um aumento no consumo de alimentos de origem marinha, especialmente pescados, tem sido sugerido como alternativa para elevar o teor de PUFA $\omega 3$ na dieta ocidental. Outra alternativa que vem sendo bem aceita pela população é a utilização de suplementos alimentares à base de óleos marinhos, com elevadas concentrações de PUFA $\omega 3$ (19, 1).

A quantificação dos ácidos graxos $\omega 3$ de interesse é necessário para o conhecimento da quantidade ingerida de EPA e DHA e o teor efetivamente presente no tecido, para que a partir de quantidades conhecidas, as formulações de dietas sejam mais precisas. Além disso, a quantificação permite a adequação tecnológica dos diversos processamentos industriais, visando preservar o valor nutricional do produto, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados.

Estudos realizados por Yazawa (23) no Japão, evidenciaram que na gordura existente em volta do globo ocular em peixes de dorso azulado, como o atum e o bonito, ocorre alta concentração de DHA. Maruyama (13), obteve um óleo rico em DHA, extraído do globo ocular de atum. Saito *et al.* (18) e Saito & Ishihara (17), pesquisando EPA e DHA em gordura orbital nos olhos de bonito (*Euthynnus pelamis*), e de duas espécies de mackerel (*Auxis rocheri* e *Auxis thazard*) todos tunídeos, encontraram proporções de $9,3 \pm 1,2\%$ de EPA e $28,3 \pm 2,2\%$ de DHA no bonito, enquanto no *Auxis rocheri* encontraram $8,4 \pm 2,3\%$ de EPA e $23,2 \pm 6,5$ de DHA e no *Auxis thazard*, $9,4 \pm 0,5\%$ de EPA e $26,4 \pm 1,2\%$ de DHA.

Em geral, as cabeças das diversas espécies processadas nos frigoríficos implantados no Estado do Amazonas são descartadas como resíduos pelos frigoríficos. Além disso, na Região Amazônica há centenas de espécies de peixes com baixo ou nenhum valor comercial para consumo humano, que podem ser fontes de ácidos graxos $\omega 3$.

Este trabalho teve como objetivo quantificar os ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa da série $\omega 3$, EPA e DHA, no tecido muscular e na gordura orbital em Mapará (*Hypophthalmus* sp.) e Tucunaré (*Cichla ocellaris*), em diferentes períodos sazonais da Amazônia, ao norte do Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem. Espécimes de mapará (*Hypophthalmus* sp.) e tucunaré (*Cichla ocellaris*), peixes oriundos da Região Amazônica, foram coletadas observando-se algumas variáveis determinantes para a composição dos lipídios totais, como hábito alimentar e habitat. Duas amostragens foram realizadas em épocas sazonais diferentes da bacia amazônica, ou seja, uma no período da seca (vazante) e outra no período de cheia (enchente) (**Tabela 1**). Para cada indivíduo aferiu-se peso e comprimento total e a seguir, os músculos dorsais e o tecido adiposo da cavidade do globo ocular foram retirados, liofilizados, estocados à -18°C sob atmosfera de N₂ e posteriormente transportados de Manaus para o Laboratório de Análise de Alimentos/FEA/UNICAMP, onde procederam-se as análises.

Extração e determinação de umidade e lipídios totais. A umidade no músculo dos peixes foi extraída e determinada através de liofilização, de acordo com Pitombo (15). O método de Bligh & Dyer (5) foi utilizado na determinação de lipídios totais presentes no tecido muscular, bem como na extração dos lipídios totais do músculo dorsal e do tecido adiposo da região orbital do globo ocular. Os valores médios de umidade e lipídios totais das espécies analisadas estão na **Tabela 1**.

Extração dos lipídios. O tecido adiposo da região orbital do globo ocular, foi retirado manualmente com auxílio de um bisturi e os lipídios totais extraídos pelo método proposto por Bligh & Dyer (5), assim como a gordura do músculo dorsal.

Nesta etapa, 20 g da amostra liofilizada foram homogeneizados com 50 mL de clorofórmio, 20 mL de metanol e 40 mL de água destilada (1:2:0,8), por 30 minutos em agitador rotativo. Em seguida, foram adicionados 50 mL de clorofórmio e 50 mL da solução de sulfato de sódio a 1,5%, e agitou-se por mais 2 minutos. A camada inferior (clorofórmio) foi retirada e transferida para um balão de fundo redondo onde foi concentrada em evaporador rotatório a vácuo, e transferida para um frasco de cor âmbar, sendo o solvente residual evaporado com nitrogênio; a

seguir, estocou-se o concentrado lipídico à aproximadamente -18°C para análise posterior.

Análise de ácidos graxos. O processo analítico adotado foi baseado no trabalho de Joseph & Ackman (10).

TABELA 1

Dados de Médias Amostrais, Teores de Umidade (g/100g) e Lipídios Totais (g/100g) de Mapará (*Hypophthalmus* sp.) e Tucunaré (*Cichla ocellaris*) em Diferentes Períodos Sazonais.

		Espécie	
Época Sazonal*		Mapará	Tucunaré
Cheia	Comprimento (cm)±d.p.	47±2	40±5
	Peso (g)±d.p.	539±61	357±171
	Umidade **m±d.p.	64±3	78±1
	Lipídios totais m±d.p.	19±2	0,8±0,2
Seca	Comprimento (cm)±d.p.	28±1	31±1
	Peso (g)±d.p.	320±26	495±34
	Umidade m±d.p.	65±1	76±1
	Lipídios totais m±d.p.	15,0±1,0	2,1±0,2

*Época sazonal refere-se aos períodos de enchente (cheia) e vazante (seca) da bacia amazônica, que vão de janeiro a junho e julho a dezembro, respectivamente.

** – média±estimativa de desvio padrão de amostras em duplicatas.

Derivação dos ácidos graxos para ésteres metílicos. Aproximadamente 25 mg do concentrado lipídico foi pesado em tubo de vidro com tampa rosqueada e a este, adicionou-se 1,5 mL de solução 0,5 N de NaOH. Em seguida a solução foi aquecida em banho-maria à 100°C por aproximadamente 5 minutos e resfriada à temperatura ambiente.

Dois mL de solução de BF₃ a 14% em metanol foi adicionada ao tubo, que foi novamente aquecido em banho-maria à 100°C, durante 30 minutos e resfriado em água corrente, até temperatura ambiente. Imediatamente após, foi adicionado 1 mL de isooctano, agitado fortemente por 30 segundos e finalmente, adicionou-se 5 mL de solução saturada de NaCl. A amostra esterificada foi deixada em repouso na geladeira, para permitir a separação das duas fases. O sobrenadante foi retirado e transferido para um frasco âmbar de 5 mL e mais 1 mL de isooctano foi adicionado ao tubo e após agitação, retirado e adicionado à fração anterior, que foi então concentrado a 1 mL, aproximadamente, sob nitrogênio.

Análise da amostra por cromatografia gasosa. Todas as etapas, foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio. Um µL do concentrado metilado foi injetado no Cromatógrafo a gás VARIAN, Mod.3300, equipado com detetor de ionização em chama, injetor split e coluna capilar de sílica fundida DB-WAX 20M (30m X 0,25mm X 0,25 µm), com os seguintes parâmetros de operação:

- temperatura do detetor: 280°C;
- temperatura do injetor: 250°C;
- temperatura da coluna: 170°C; por 16 min. e programada à 2°C por min. até 210°C;
- gás de arraste: hidrogênio;
- gás make up: nitrogênio, 30 mL/min.;
- ar sintético: 300 mL/min.;
- técnica de injeção split 1:100;
- Fluxo do gás de arraste, 1 mL/min., com filtro de oxigênio acoplado à linha do gás;
- velocidade linear de gás de arraste: 38 cm/s.

Quantificação dos ácidos graxos poliinsaturados EPA e DHA. Os ácidos graxos poliinsaturados $\omega 3$ de interesse (EPA e DHA), foram quantificados em mg/g de óleo, a partir da fração de lipídios totais, através de padronização interna, utilizando padrões de metil ésteres de ácidos graxos da marca Sigma com 99% de pureza.

O ácido tricosanóico (23:0) foi utilizado como padrão interno, seguindo metodologia de Joseph & Ackman (10), onde aplicou-se a seguinte equação:

$$\text{EPA OU DHA (mg/g)} = \left[(A_X \times W_{IS} \times CF_X) / (A_{IS} \times W_S \times 1.04) \right] \times 1000$$

Sendo A_X – Área de EPA ou DHA;

A_{IS} – Área do padrão interno;

CF_X – Fator de correção teórico para EPA e DHA;

W_{IS} – Peso do padrão interno adicionado à amostra;

W_S – Peso da amostra;

1,04 – Fator necessário para expressar o resultado como mg de ácido graxo/g de óleo (a partir de éster metílico).

Testes de recuperação e de precisão analítica. Para avaliar a eficiência na metodologia de metilação, já consagrada, porém aplicada quantitativamente pela primeira vez no Laboratório de Análises de Alimentos da FEA/UNICAMP, realizou-se um teste de recuperação, no qual foram utilizados padrões de ácidos graxos de EPA, DHA e Cod Liver Oil concentrado (CLO). Após verificação da quantidade de EPA e DHA (mg/g) presentes no CLO, acrescentaram-se, em triplicata e separadamente, quantidades conhecidas dos padrões de ácidos graxos de EPA e DHA, ao CLO, e procedeu-se a metilação.

A precisão da análise foi estimada a partir dos resultados obtidos de 5 metilações consecutivas de uma mesma amostra com padrão interno.

Análise estatística. Os dados foram trabalhados no pacote estatístico SAS, submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo procedimento de modelos lineares generalizados (PROC GLM - Duncan's test ao nível de 5% de significância), com um fator (estação do ano ou parte do corpo) e dois níveis (seca/cheia ou músculo/olhos), para EPA e DHA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fator de resposta para EPA e DHA. Para proceder a quantificação de EPA e DHA pelo método de Joseph & Ackman (10), foi necessário o cálculo do fator de resposta do detetor FID para os referidos compostos em relação ao padrão interno utilizado. Nos lipídios totais de mapará e tucunaré não foi detectado o ácido tricosanóico (23:0) em sua composição, então o metil éster deste ácido graxo foi utilizado como padrão interno.

Em relação ao ácido tricosanóico, EPA apresentou fator de correção experimental de $1,02 \pm 0,03$ e DHA de $0,94 \pm 0,02$. Tais valores ficaram próximos dos fatores de correção teóricos do detetor propostos por Joseph & Ackman (10), que são 0,99 para EPA e 0,97 para DHA, cujos cálculos foram baseados no trabalho apresentado por Ackman & Sipos (2). Craske & Bannon (7), tendo como base o mesmo trabalho de Ackman & Sipos (2), encontraram fator de correção teórico de 0,98 para EPA e 0,97 para DHA em relação ao ácido tricosanóico, também próximos dos valores sugeridos na metodologia oficial. Craske & Bannon (7), relataram os fatores de correção teóricos para os ácidos graxos, usando o ácido esteárico (18:0) como padrão interno. Isto permitiu o cálculo desses fatores para EPA e DHA, em relação ao ácido tricosanóico. Shantha & Ackman (20), obtiveram um fator de correção teórico de 0,99 para EPA e DHA em relação ao referido ácido.

Para otimizar a exatidão da análise, Bannon *et al.* (4), Shanta & Ackman (20) e Joseph & Ackman (10), recomendaram o uso do fator de correção teórico nas determinações de EPA e DHA, desde que os parâmetros químicos e instrumentais também estejam otimizados, para que desta forma, os erros oriundos dessa fonte sejam eliminados. Bannon *et al.* (4), afirmaram que por causa da instabilidade oxidativa dos ácidos graxos poliinsaturados, é virtualmente impossível obter e manter padrões, desse tipo, com alta pureza. Portanto, estes pesquisadores recomendaram como abordagem apropriada para análise de PUFA's, o uso dos fatores teóricos de resposta para correção das áreas dos picos.

No entanto, em 1998, Ackman (1) considerou "inteiramente aceitável" os resultados de Kajishima *et al.* (11), que relataram valores acurados de EPA e DHA para três amostras de óleos refinados de peixe, em um estudo colaborativo

interlaboratorial. Os seis laboratórios determinaram fatores de resposta experimentais para EPA e DHA em relação ao 23:0, obtendo fatores de correção empíricos de 0,99 e 0,94, respectivamente, enquanto que os fatores de correção teóricos, encontrados considerando-se a proporção de átomos de carbono ativos na chama do detetor, são 0,98 para EPA e 0,97 para DHA.

Neste trabalho, 20:0 foi utilizado para verificar a resposta do detetor para um ácido graxo saturado, em relação ao padrão interno 23:0, e neste caso, o fator experimental obtido foi $1,008 \pm 0,005$, enquanto o fator teórico é 1,006. Isto demonstrou que as condições de aplicação da metodologia, estavam otimizadas e portanto, adotaram-se os fatores de correção teóricos para os cálculos em mg/g de EPA e DHA em relação ao padrão interno utilizado.

Recuperação e precisão analítica. Para o EPA, a percentagem de recuperação foi de $99,1 \pm 0,0\%$ e para o DHA, $99,4 \pm 0,0\%$, indicando alta acuidade. Os valores obtidos dos coeficientes de variação para determinação de EPA e DHA, foram 2,8% e 3,0%, respectivamente, indicando alta precisão. Joseph & Ackman (10), em seu estudo colaborativo, relataram coeficiente de variação de 5,9% e 5,3% para EPA e DHA, respectivamente, envolvendo duplicatas de óleo desodorizado de “menhaden”.

Quantificação dos ácidos graxos EPA e DHA. Os cromatogramas dos ésteres metílicos de mapará e tucunaré com o padrão interno C23:0, e os valores de quantificação (mg/g) de EPA (20:5 ω 3) e DHA (22:6 ω 3) no tecido muscular e na gordura da cavidade orbital do globo ocular em diferentes períodos sazonais, estão apresentados nas Figuras 1 e 2, e na **Tabela 2**, respectivamente.

Para os padrões de peixes de água doce, o mapará apresentou um grande potencial de ácidos graxos ω 3, EPA e DHA, com equilíbrio quantitativo entre estes dois ácidos. No período de cheia, o músculo apresentou uma maior quantidade destes ácidos graxos (média de 38 mg/g), porém na seca não houve diferença significativa a 5% na concentração presente no músculo e na gordura orbital dos olhos. Houve diferença significativa no teor destes ácidos graxos no músculo entre os períodos sazonais, com maior concentração detectada no período de cheia; não

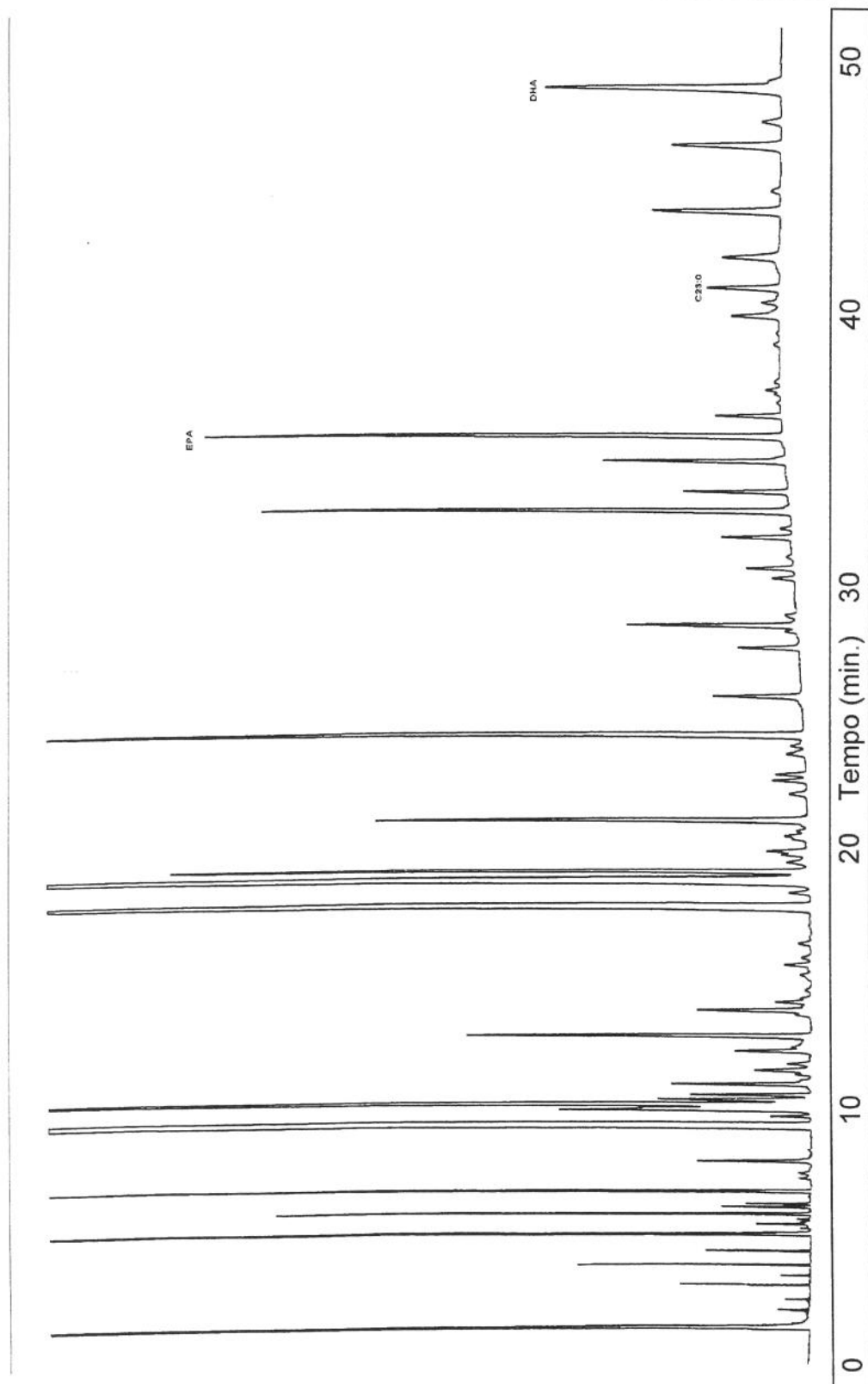


FIG. 1. Cromatograma de ésteres metílicos de mapará (*Hypophthalmus* sp.) com padrão interno 23:0 para quantificação de EPA e DHA em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C).

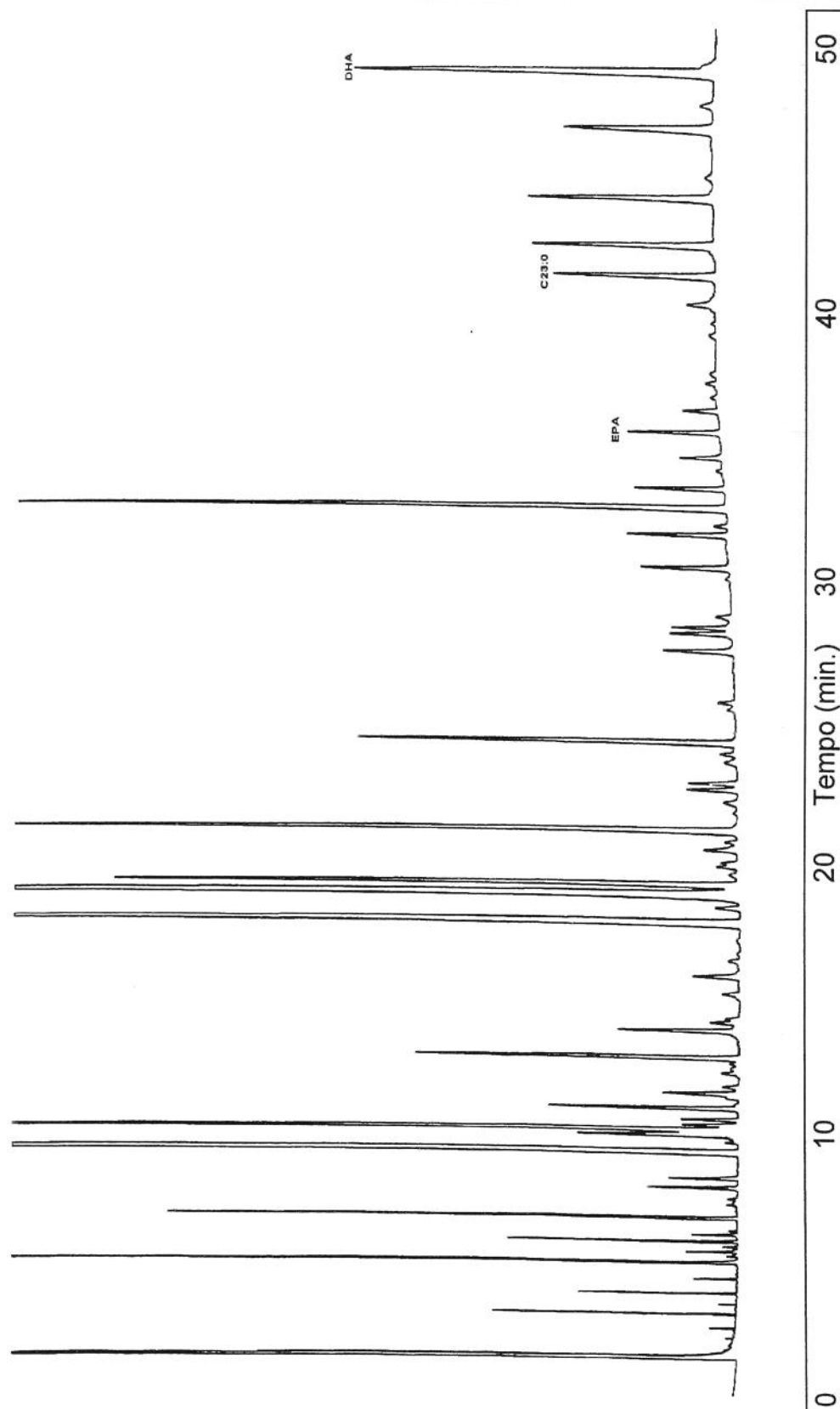


FIG. 2. Cromatograma de ésteres metílicos de tucunaré (*Cichla ocellaris*) com padrão interno 23:0 para quantificação de EPA e DHA, em coluna DB-WAX 20 M (170°C/16 min. 2°C/min. 210°C). →

TABELA 2

Ácidos Graxos Poliinsaturados EPA e DHA (mg/g de óleo) no Músculo e na Cavidade Orbital do Globo Ocular de Mapará (*Hypophthalmus* sp.) e Tucunaré (*Cichla ocellaris*) em Diferentes Períodos Sazonais no Estado do Amazonas.

ÉPOCA SAZONAL ^a								
Espécie Lote	Cheia				Seca			
	Músculo ¹		Olhos ²		Músculo		Olhos	
	EPA *m±d.p.	DHA m±d.p.	EPA m±d.p.	DHA m±d.p.	EPA m±d.p.	DHA m±d.p.	EPA m±d.p.	DHA m±d.p.
Mapará								
1	23,7±0,3	19±1	12,4±0,2	11±0,5	16,8±0,3	17±1	18,0±0,0	18,3±0,3
2	19,9±0,2	19,6±0,2	14,2±0,1	15,6±0,2	10,7±0,0	10,5±0,0	14,2±0,3	14±0,2
3	19,8±0,2	17±1	14,7±0,4	14,2±0,2	15,6±0,1	14,3±0,2	11,6±0,4	11,3±0,2
4	16,3±0,4	14,6±0,2	13,7±0,4	13,5±0,3	21,0±0,2	20,0±0,3	11,3±0,3	11,3±0,1
5	20±1	22,6±0,4	14±1	19,1±0,3	14±1	14±1	11±1	11±1
Total	20±3	18±3	14±1	15±3	16±4	15±4	13±3	14±3
Tucunaré								
1	5,2±0,1	60,9±0,2	2,8±0,3	22±2	4,3±0,0	29,5±0,2	2,8±0,0	12,3±0,4
2	5,3±0,3	65±4	3,8±0,2	29±1	2,8±0,1	21,0±0,5	4,5±0,3	19,5±0,5
3	4,5±0,1	49±2	**	**	1,6±0,5	13,6±0,2	4,1±0,3	16,0±0,3
4	6±1	55±1	2,7±0,1	21,5±0,2	3,8±0,1	25,1±0,6	3,8±0,0	18,3±0,4
5	3,8±0,1	43±1	3,1±0,0	15,5±0,1	3,5±0,2	13,7±0,1	5,0±0,3	21±1
Total	5±1	55±9	3,1±0,5	22±5	3±1	21±1	4±1	17±3

^aÉpoca sazonal refere-se aos períodos de enchente (cheia) e vazante (seca) da bacia amazônica, que vão de janeiro a junho e julho a dezembro, respectivamente.

*média ± estimativa de desvio padrão de amostras em duplicata.

** Amostra perdida.

¹Músculo – Lipídios extraídos do filé do músculo dorsal.

²Olhos – Lipídios extraídos da gordura da cavidade orbital do globo ocular.

EPA – Ácido - 5,8,11,14,17 – eicosapentaenóico.

DHA – Ácido - 4,7,10,13,16,19 – docosahexaenóico.

houve diferença significativa nos valores encontrados na gordura orbital dos olhos entre as estações sazonais.

Carvalho (6), estudando uma espécie de mapará amazônico, constatou que sua alimentação é quase que exclusivamente de zooplânctons e insetos aquáticos durante todo o ano, fato que certamente contribui para o elevado teor de PUFA's $\omega 3$ encontrado nesta pesquisa durante os dois períodos sazonais, considerando-se que EPA e DHA são constituintes naturais de plânctons e insetos aquáticos (9). No período de cheia, época de engorda do mapará, 90% da dieta é constituída de zooplankton e o restante é complementado com insetos e algas. Durante a seca, quando inicia o ciclo reprodutivo, há maior diversificação em sua dieta, alimentando-se além de zooplankton, algas e insetos, ovos de peixes e restos de vegetais. Essa maior participação de zooplankton na alimentação do mapará na cheia pode justificar a maior concentração de EPA e DHA encontrada no músculo durante este período sazonal.

O tucunaré surpreendeu pelo seu elevado teor de DHA. Os teores encontrados nos lipídios do tecido muscular (55 ± 9 mg/g), no período de cheia, superaram os valores de todas as outras amostragens. Isso foi detectado na estação em que o tucunaré apresentou o mais baixo teor de lipídios em sua composição química (**Tabela 1**), evidenciando uma provável tendência da espécie em concentrar DHA para suas funções metabólicas neste período (época de reprodução). Durante a seca o comportamento foi semelhante mas, com valores para DHA em média 50% menores (21 ± 1 mg/g). Os teores de EPA constatados na espécie não chegam a ser expressivos, entretanto no período de seca, a quantidade de EPA encontrado na gordura da cavidade orbital foi significativamente maior que no músculo; comportamento diferente foi observado no período de cheia. Possivelmente, no tucunaré há maior quantidade de $\Delta 4$ -desaturase, enzima responsável pela conversão de EPA em DHA, através da introdução de uma sexta dupla ligação (21).

Pesquisando a composição lipídica em peixes de água doce no norte da Europa, Ahlgren *et al.* (3) encontraram valores de 20,3 mg/g de DHA e 5,7 mg/g de EPA, em "sea trout" (*Salmo trutta* L.) de origem lacustre. Valores proximos foram encontrados para o tucunaré em época de seca e para o DHA no mapará na cheia. Ainda analisando a composição do tecido adiposo do "pike" (*Exos lucius* L.), os autores

detectaram elevados índices de EPA e DHA, 19,9 mg/g e 49,9 mg/g, respectivamente. Tal resultado foi semelhante ao encontrado neste trabalho para DHA no tucunaré, no tecido muscular em período de cheia. Isso se deve, provavelmente, pela maior capacidade que têm os peixes de água doce em alongar e desaturar os ácidos graxos de cadeia curta, sintetizados por algas ou plantas, transformando-os em ácidos graxos de cadeia longa da família $\omega 3$, EPA e DHA, e também em converter alimentos de baixo valor para alto valor nutricional (9).

Wang *et al.* (22), analisaram peixes de água doce oriundos de água fria (Lago Superior, EUA), e encontraram concentrações que variaram de 1,0-12,0 mg para EPA e 1,0-18,0 mg de DHA, e os autores consideraram os peixes analisados como excelentes fontes de EPA e DHA. Considerando que são espécies de água fria, tais resultados eram esperados, mesmo para peixes de água doce, porém o tucunaré e o mapará, ora analisados, são espécies tropicais e alcançaram concentrações iguais ou superiores às dos autores, demonstrando que fatores ambientais e biológicos podem influenciar na concentração dos ácidos graxos poliinsaturados.

Nutricionistas acreditam que a proporção entre $\omega 6:\omega 3$ deveria ficar em 5:1 e que a adição de PUFA's $\omega 3$ poderia melhorar o quadro nutricional e assim, ajudar na prevenção de doenças. Desta forma, a quantidade de EPA e DHA sugerida para ingestão diária deve ficar na faixa de 200 a 1000 mg (14, 16, 21). Portanto, com base nos resultados obtidos neste trabalho, o tucunaré e o mapará podem ser considerados uma fonte rica em ácidos graxos essenciais das séries $\omega 3$ e $\omega 6$, com maior potencial no tecido muscular e no período de cheia da bacia amazônica, podendo ser utilizados em dietas balanceadas quando o objetivo for o aumento na ingestão de PUFA's.

No que se refere à qualidade da gordura orbital do globo ocular, os peixes estudados apresentaram teores de EPA e DHA dentro de uma faixa aceitável que justifica o aproveitamento industrial de seus ácidos graxos poliinsaturados.

REFERÊNCIAS

1. Ackman, R. G., Ratnayake, W. M. N., Macpherson, E. J., EPA and DHA contents of encapsulated fish oil products, *JAOCs*, 66:1162-1164 (1989).
2. Ackman, R. G., Sipos, J. C., Application of specific response factors in the gas chromatographic analysis of methyl esters of fatty acids with flame ionization detectors, *JAOCs*, 41:377-378 (1964).
3. Ahlgren, G., Blomqvist, P., Boberg, M., Gustafsson, B., Fatty acid content of the dorsal muscle-an indicator of fat quality in freshwater fish, *Journal of Fish Biology*, 45:131-157 (1994).
4. Bannon, C. D.; Craske, J. D.; Hilliker, A. E., Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability. V. Validation of theoretical relative response factors of unsaturated esters in the flame ionization detector, *JAOCs*, 63:105-110 (1986).
5. Bligh, E. G., Dyer, W. J., A rapid method of total lipid extraction and purification, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37:911-917 (1959).
6. Carvalho, F. M., *Estudo da alimentação, desenvolvimento dos ovários e composição química de Hypophthalmus edentatus SPIX, 1829 e Potamorhina pristigaster (STEINDACHNER, 1878), (PISCES: OSTARIOPHYSI), do lago do Castanho, Am, Brasil*, Tese de mestrado, INPA/FUA, Manaus/Am (1979).
7. Craske, J. D., Bannon, C. D., *JAOCs*, 65:1190-1191 (1988).
8. Eder, K., Gas chromatographic analysis of fatty acid methyl esters, *J. Chromatography B*, 671:113-131 (1995).
9. Henderson, R. J., Tocher, D. R., The lipid composition and biochemistry of freshwater fish, *J. Prog. Lipid Res.*, 20:281-346 (1987).
10. Joseph, J. D., Ackman, R. G., Capillary column gas chromatographic method for analysis of encapsulated fish oils and fish oil ethyl esters: collaborative study, *Journal of AOAC International*, 75:488-506 (1992).
11. Kajishima, T., Aoki, S.; Nishimoto, Y., Hasegawa, E., Moriyoshi, E., Nagayama, H., Quantitative determination of EPA and DHA in the refined fish oil by capillary gas chromatography-collaborative study and standardization, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 45:335-339 (1996). *Apud: JAOCs*, 75:541 (1998).

12. Kinsella, J. E., Food components with potential therapeutic benefits: the n-3 polyunsaturated fatty acids of fish oils, *Food Technol.*, 40:89-97 (1986).
13. Maruyama, K., Process for producing docosahexanoic acid-enriched fish meat food - Taiyo Fishery Co., *European Patent Application*, EP 0 581 267 A1 (1994).
14. Muggli, R., Nutritional aspects of omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids, *Agro-Food-Industry Hi-Tech*, Jan/Feb, 35-36 (1997).
15. Pitombo, R. N. M., A liofilização como técnica de conservação de material de pesquisa, *Ciência e Cultura*, 41:427-431 (1989).
16. Rice, R., Linseed or fish? Dietary sources of omega-3 fatty acids assessed, *Lipid technology*, 8:34-37 (1996).
17. Saito, H., Ishihara, K., Docosahexaenoic acid content of fatty acids in the lipids of two species of frigate mackerel, *Auxis rocheri* and *Auxis thazard*, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 60:1014-1016 (1996).
18. Saito, H., Watanabe, T., Murase, T., The fatty acid composition characteristic of a highly migratory fish, with seasonal variation of docosahexaenoic acid content in lipid of bonito (*Euthynnus pelamis*), *Biosci. Biotech. Biochem.*, 59:2186-2188 (1995).
19. Shahidi, F., Wanasundra, N., Omega-3 fatty acid concentrates: nutritional aspects and production technologies, *Food Science & Technology*, 9:230-240 (1998).
20. Shantha, N. C., Ackman, R. G., Nervonic acids versus tricosanoic acid as internal standards in quantitative gas chromatographic analysis of fish oil longer-chain n-3 polyunsaturated acid methyl esters, *J. Chromatography B*, 533:1-10 (1990).
21. Simopoulos, A. P., Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development, *Am. J. Clin. Nutr.*, 54:438-463 (1991).
22. Wang, Y. J., Miller, L. A., Perren, M., Addis, P. B., Omega-3 fatty acids lake superior fish, *J. of Food Sci.*, 55:71-73 (1990).
23. Yazawa, K., Physiological activity of docosahexaenoic acid, *Food Science & Technology Abstracts & Yukagaku*, 40:974 (1991), *Apud*: EUROPEAN PATENT APPLICATION, EP 0 581 267 A1:2 (1994).

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES GERAIS

CONCLUSÕES GERAIS

As espécies ícticas mapará (*Hypophthalmus* sp), tucunaré (*Cichla ocellaris*) e curimatã (*Prochilodus nigricans*), tiveram suas frações lipídicas caracterizadas quanto a composição em ácidos graxos, no tecido muscular e na cavidade orbital do globo ocular em diferentes estações sazonais (seca e cheia) da bacia amazônica brasileira.

Os ácidos graxos saturados e monoinsaturados **16:0**, **18:1 ω 9**, **18:0**, **16:1 ω 7** e **18:1 ω 7**, estiveram entre os majoritários nas frações de lipídios totais e lipídios neutros nas três espécies. Outros ácidos graxos majoritários foram **14:0** (mapará), **18:2 ω 6** (tucunaré e curimatã), **18:3 ω 3** (mapará e curimatã), **20:4 ω 6** e **22:6 ω 3** (tucunaré)

Na fração de fosfolipídios, os ácidos graxos majoritários foram **16:0**, **18:0**, **18:1 ω 9**, **16:1 ω 7**, **20:4 ω 6**, **22:6 ω 3**, comuns as três espécies. Outros majoritários foram **18:1 ω 7** (curimatã), **16:4 ω 3** (tucunaré), **18:3 ω 3** e **20:5 ω 3** (mapará).

Não houve diferença significativa ($p=0,05$) nos somatórios de ácidos graxos das séries ω 3 e ω 6 entre as partes estudadas nos diferentes períodos sazonais, nos lipídios de mapará, curimatã. Houve diferença significativa no somatório de ω 3, nos lipídios totais do tecido muscular de tucunaré na cheia, entre as partes estudadas e estações sazonais. Entretanto, não houve diferença significativa nas razões de ω 3/ ω 6 em nenhum momento nos lipídios das três espécies.

Não foi verificada diferença significativa entre os grupos de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e diinsaturados entre as diferentes partes e estações nas espécies estudadas. Os poliinsaturados predominaram com diferença significativa, nos lipídios totais do tecido muscular de tucunaré, quando comparadas as partes do corpo e as estações analisadas. Os poliinsaturados nos fosfolipídios de tucunaré foram diferentes apenas entre tecido muscular (maior porcentagem) e cavidade orbital, nas duas estações. No curimatã, os poliinsaturados foram majoritários na seca, com diferença significativa nos lipídios neutros (músculo e olhos), mas nos fosfolipídios foi diferente apenas entre músculo (maior porcentagem) e a cavidade orbital, no período de seca.

O mapará apresentou maior concentração de EPA (20 ± 3 mg/g) e DHA (18 ± 3 mg/g) no período de cheia, no tecido muscular, sem diferença significativa entre os dois ácidos. Foram detectadas elevadas concentrações de DHA no período de cheia, no tecido muscular (55 ± 9 mg/g) de tucunaré, porém reduzidas concentrações de EPA (5 ± 1 mg/g).

O tucunaré e o mapará podem ser considerados uma fonte rica em ácidos graxos essenciais das séries $\omega 3$ e $\omega 6$, com maior potencial no tecido muscular e no período de cheia da bacia amazônica, podendo ser utilizados em dietas balanceadas quando o objetivo for o aumento na ingestão dos referidos ácidos graxos poliinsaturados.

O curimatã capturado no período de seca da Região Amazônica, pode vir a ser utilizado diretamente em dietas balanceadas como fonte de ácidos graxos poliinsaturados.

Quanto a sua utilização em nível industrial para produção de concentrados $\omega 3$, com fins medicinais ou enriquecimento de alimentos, há necessidade de estudos mais aprofundados, direcionados a viabilidade econômica a partir do rendimento do óleo refinado, mesmo considerando sua elevada produtividade e baixo custo comercial.

Considerando os níveis de produção e consumo das espécies ora estudadas, o aproveitamento de seus resíduos industriais, precisamente da cabeça, com o objetivo de produzir óleo de peixe enriquecido com ácidos graxos poliinsaturados, pode ser uma alternativa economicamente viável para a região. No entanto, estudos de viabilidade econômica devem ser realizados neste sentido.

ANEXO 1

VALORES DE COMPRIMENTO EQUIVALENTE DE CADEIA (ECL') DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS PADRÕES E DE AMOSTRAS DE PEIXES

Valores de comprimento equivalente de cadeia calculados a partir do tempo de retenção corrigido (ECL') de ésteres metílicos de ácidos graxos padrões e de amostras de peixes, comparados aos encontrados na literatura.

ÁCIDO GRAXO		V A L O R E S D E E C L'				
		Amostras ^a m±d.p.	Padrões ^a m±d.p.	Literatura ^b		
				1	2	3
1	10:0	10,05±0,01	10,00±0,01	-	-	10,04
2	11:0	11,00±0,01	11,00±0,01	-	-	11,22
3	12:0	12,00±0,00	11,99±0,01	12,0000	-	12,10
4	i 13:0	12,51±0,01	-	12,5204	-	-
5	13:0	13,00±0,02	-	13,0000	-	13,03
6	i 14:0	13,51±0,00	-	13,5188	-	13,54
7	14:0	14,00±0,00	14,00±0,00	14,0000	14,000	14,00
8	14:1ω9	14,22±0,02	*14,22	-	-	-
9	14:1ω7	14,31±0,01	-	-	14,303	14,26
10	14:1ω5	14,42±0,02	*14,40	-	-	-
11	i 15:0	14,51±0,01	14,50±0,01	14,5177	14,513	14,51
12	ai 15:0	14,67±0,01	-	14,6837	14,674	14,66
13	X ₁	14,75±0,01	-	-	14,760	14,74
14	15:0	14,99±0,01	14,99±0,01	15,0000	15,000	14,98
15	X ₂	15,14±0,01	-	-	-	-
16	15:1ω9	15,25±0,01	-	-	-	15,23
17	15:1ω7	15,35±0,01	-	15,3368	-	15,32
18	i 16:0	15,49±0,01	-	15,5159	15,507	15,51
19	16:0DMA	15,66±0,01	-	15,6823	-	15,66
20	16:0	16,00±0,00	16,00±0,00	16,0000	16,000	16,00
21	X ₃	16,13±0,02	-	-	-	-
22	16:1ω9	16,24±0,01	16,25±0,01	-	16,167	16,21
23	16:1ω7	16,30±0,01	16,31±0,01	16,3120	16,310	16,26
24	X ₄	16,34±0,00	-	-	-	-
25	16:1ω5	16,41±0,01	16,43±0,01	16,4152	16,417	16,37
26	i 17:0	16,49±0,01	16,50±0,01	16,5151	16,511	16,50
27	16:2ω7	16,59±0,01	-	-	-	16,60
28	ai 17:0	16,67±0,01	16,67±0,01	16,6820	16,675	16,65
29	X ₅	16,76±0,00	-	-	-	-
30	16:2ω4	16,87±0,01	-	-	16,897	16,82
31	16:3ω6	16,90±0,00	16,91±0,01	-	16,897	16,90
32	17:0	16,99±0,01	17,00±0,01	17,0000	17,000	16,98
33	16:3ω4	17,20±0,01	-	17,2131	-	17,14
34	17:1ω9	17,26±0,01	17,27±0,01	17,2507	-	17,23
35	16:4ω6 ^C	17,30±0,00	-	-	-	-
36	17:1ω6	17,36±0,01	-	-	-	-

Valores de comprimento equivalente de cadeia calculados a partir do tempo de retenção corrigido (ECL') de ésteres metílicos de ácidos graxos de padrões e amostras de peixes, comparados aos encontrados na literatura

ÁCIDO GRAXO		VALORES DE ECL'				
		Amostras ^a m±d.p.	Padrões ^a m±d.p.	Literatura ^b		
				1	2	3
37	i-18:0	17,49±0,01	17,48±0,01	-	-	17,49
38	16:4ω3	17,67±0,01	17,69±0,01	-	17,655	17,68
39	17:2ω5	17,73±0,01	-	-	-	17,72
40	18:1DMA	17,80±0,01	17,85±0,01	-	-	17,83
41	17:2ω4 ^C	17,88±0,00	-	-	-	-
42	18:0	18,00±0,00	18,00±0,01	18,0000	18,000	18,00
43	18:1ω11	18,15±0,00	18,16±0,01	18,2000	-	18,13
44	18:1ω9	18,24±0,01	18,25±0,01	18,2334	18,236	18,21
45	18:1ω7	18,31±0,01	18,31±0,01	18,3028	18,301	18,26
46	18:1ω6	18,36±0,01	18,35±0,01	18,3623	-	-
47	18:1ω5	18,42±0,00	-	18,3634	18,423	18,40
48	i 19:0	18,50±0,01	-	18,5128	-	-
49	18:1ω3	18,58±0,01	-	-	-	18,56
50	X ₆	18,63±0,01	-	-	-	-
51	18:2ω6	18,72±0,00	18,72±0,01	18,7093	18,699	18,64
52	18:2ω4	18,92±0,00	18,92±0,01	-	18,898	18,84
53	19:0	18,99±0,01	19,00±0,00	19,0000	19,000	19,00
54	18:3ω6	19,04±0,00	19,04±0,01	19,0252	19,015	18,92
55	18:3ω4 ^C	19,20±0,01	-	-	-	-
56	19:1ω7	19,35±0,01	-	19,3009	-	-
57	18:3ω3	19,38±0,00	19,38±0,00	19,3598	19,347	19,25
58	19:2ω7 ^C	19,59±0,00	-	-	-	-
59	18:4ω3	19,70±0,01	19,71±0,01	19,6773	19,663	19,52
60	20:0	20,00±0,00	20,00±0,01	20,0000	20,000	20,00
61	20:1ω11	20,17±0,01	20,16±0,00	20,1738	20,171	-
62	20:1ω9	20,22±0,01	20,21±0,02	20,2157	20,215	20,19
63	20:1ω7	20,31±0,01	20,30±0,01	20,3001	20,292	20,33
64	i 21:0	20,51±0,01	-	20,5106	-	-
65	X ₇	20,62±0,01	-	-	-	-
66	20:2ω6	20,71±0,01	20,71±0,01	20,6980	20,686	20,62
67	20:3ω6	20,96±0,01	20,96±0,01	20,9744	20,959	20,88
68	21:0	21,00±0,00	21,00±0,01	21,0000	21,000	21,00

Valores de comprimento equivalente de cadeia calculados a partir do tempo de retenção corrigido (ECL') de ésteres metílicos de ácidos graxos de padrões e amostras de peixes, comparados aos encontrados na literatura.

ÁCIDO GRAXO		VALORES DE ECL'				
		Amostras ^a m±d.p.	Padrões ^a m±d.p.	Literatura ^b		
				1	2	3
69	20:4ω6	21,24±0,01	21,24±0,01	21,2014	21,185	21,09
70	20:3ω3	21,38±0,00	21,38±0,01	21,3528	21,337	21,24
71	20:4ω3	21,66±0,00	21,66±0,01	21,6255	21,605	21,49
72	20:5ω3	21,89±0,00	21,89±0,01	21,8541	21,838	21,70
73	22:0	22,00±0,00	22,00±0,01	22,0000	22,000	22,01
74	22:1ω11	22,14±0,00	22,14±0,01	22,1476	22,141	22,12
75	22:1ω9	22,22±0,01	22,22±0,01	22,2066	22,200	22,15
76	X ₈	22,28±0,00	-	-	-	-
77	21:3ω3	22,36±0,01	-	22,3534	-	-
78	21:4ω3	22,62±0,01	-	22,5996	-	-
79	22:2ω6	22,70±0,01	-	22,6943	22,681	-
80	21:5ω3	22,81±0,01	-	22,8552	22,880	-
81	22:3ω6	22,95±0,01	22,95±0,00	-	22,953	-
82	23:0	23,00±0,01	23,00±0,01	23,0000	23,000	22,82
83	22:4ω6	23,23±0,00	23,23±0,00	23,2002	23,180	22,89
84	22:3ω3	23,33±0,01	-	23,3528	23,336	22,99
85	22:5ω6	23,52±0,01	23,52±0,00	23,4801	23,458	23,08
86	22:4ω3	23,63±0,01	23,64±0,01	-	23,605	-
87	22:5ω3	23,89±0,01	23,90±0,00	23,8563	23,832	23,34
88	24:0	24,00±0,00	24,00±0,00	24,0000	24,000	23,52
89	22:6ω3	24,16±0,01	24,17±0,02	24,1375	24,119	23,54
90	24:1ω9	24,25±0,01	24,26±0,01	24,2025	24,198	23,71

m - média

dp - desvio padrão

^c - tentativamente identificado com base no espectro de massas

DMA – dimetilacetato

X – não identificado

^a - Coluna DB-WAX 20M - 30m x 0,25mm x 0,25μm; 200°C / isotérmica

^{1b} - Stránsky, K. et al., 1997 (Coluna DB-WAX - 30m x 0,247mm x 0,25μm; 200°C / isotérmica).

^{2b} - Thompson, R. H., 1996 (Coluna CARBOWAX 20M - 60m x 0,25 mm x 0,25μm; 200°C / isotérmica).

^{3b} - Maia, E. L., 1992 (Coluna DB-WAX 20M - 50m x 0,22 mm x 0,25μm; 200°C/42 min $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 210°C).

• - Valor de ECL citado por Flanzky et al., 1976 em coluna Carbowax-20M

ANEXO 2

ESPECTROS DE MASSAS DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS DE PEIXES, OBTIDOS ATRAVÉS DE IONIZAÇÃO POR IMPACTO DE ELÉTRONS A 70 eV E POR IONIZAÇÃO QUÍMICA

Razão m/e e abundância relativa dos principais fragmentos de ésteres metílicos de ácidos graxos de peixes, obtidos por espectrometria de massas através de ionização por impacto de elétrons a 70 eV e por ionização química

Pico n°.	Ácido Graxo	PRINCIPAIS FRAGMENTOS DE MASSA (m/e) (%)												Íon molecular
5	13:0	74	87	43	41	55	75	57	69	59	42			228
		100	49,6	44,8	38,3	25,7	16,3	12,4	10,1	9	8,6			
6	I 14:0	74	41	43	55	87	57	75	69	97	83			242
		100	90,8	78,4	67	40,8	40,4	24,8	20,4	16,6	16,1			
7	14:0	74	43	87	41	55	75	57	69	42	59			242
		100	59,4	49,9	42,7	30,5	17,6	15,8	12,9	9,6	9,4			
8	14:1ω9	55	41	74	43	69	67	83	84	54	39			
		100	90,8	43,2	35,2	35,0	32,0	26,7	25,2	22,1	19,2			
9	14:1ω7	55	41	74	43	69	96	84	87	67	83			238
		100	93	71,6	60,7	53,5	39,7	37,8	36,2	31,9	30,3			
10	14:1ω5	55	41	74	69	43	87	96	84	49	59			
		100	84	49,6	49	46,1	28,1	25,3	25,3	24,3	22,0			
11	i 15:0	74	43	41	87	55	57	69	83	39	59			256
		100	70	68,9	57,4	36	16,3	15,8	14,4	12,6	10,3			
12	ai 15:0	74	41	43	55	87	57	75	69	97	83			256
		100	90,8	78,4	67	40,8	40,4	24,8	20,4	16,7	16,1			
13	X ₁	41	55	43	74	69	57	84	59	67	83			238
		100	74,5	64,9	61,0	60,7	47,5	40,5	40,3	37,0	34,3			
14	15:0	74	43	87	41	55	75	57	69	42	59			256
		100	51,1	49,2	41,5	30,8	16,5	14,5	11	10	9,7			
15	X ₂	41	55	43	69	74	67	54	84	96	81			
		100	87,2	60,4	50,0	45,9	38,3	38,0	34,7	34,3	32,7			

16	15:1ω9	100	41	74	43	69	84	67	83	87	96	252
		55	79,7	79,9	59,4	55,8	47,0	44,9	38,7	37,9	34,5	
17	15:1ω7	55	41	74	43	69	87	67	84	83	57	252
		100	92,7	79,7	52,8	51,8	39,7	34,8	34,3	31,1	27,2	
18	i 16:0	74	43	87	41	55	75	57	42	69	39	270
		100	20,4	19,7	19,4	12	7,3	6,7	4,1	4	3,8	
19	6:0DMA	75	41	71	43	55	45	57	39	47	58	
		100	32,9	30,3	26,9	14,1	9,7	6,1	5,6	5,5	5,4	
20	16:0	74	43	87	41	55	75	57	69	59	42	270
		100	53,6	52,8	42,4	29,2	18,6	15,7	12,1	9	8,7	
21	X ₃	74	43	41	55	81	67	84	87	96	98	
		100	725	61,6	62,4	37,1	36,8	36,3	34,8	33,0	27,5	
22	16:1ω9	55	41	43	74	69	84	67	96	83	97	268
		100	95,6	67,6	65,2	50,1	46,6	43,1	41,5	40,0	35,3	
23	16:1ω7	41	55	43	69	74	39	67	83	54	96	268
		100	87,5	56,5	39,6	29,5	27,1	25,1	22,4	22,2	19	
24	X ₄	41	55	69	43	87	54	67	44	95	82	268
		100	85,1	32,8	27,2	22,1	21	20,9	20,9	20,3	17,3	
25	16:1ω5	41	55	74	69	43	87	67	83	68	97	268
		100	98	50,6	44	41,9	24,9	21,3	20,8	17,2	15,1	
26	i 17:0	74	43	87	41	55	75	57	69	59	42	284
		100	76,6	56,9	52	42	25	22,8	14,4	13,3	11	
27	16:2ω7	67	41	81	55	79	95	54	82	80	43	
		100	95,4	70,3	57,4	52,4	38,5	37,1	36,4	34,3	23,5	
28	ai 17:0	74	43	87	55	41	58	67	39	59	69	284
		100	83,6	65,5	57,4	55,7	51,4	33,6	25,3	20,5	18	
29	X ₅	55	41	43	69	56	57	74	67	83	84	268
		100	95,4	94,7	85,1	47,9	45,1	44,9	43,6	42,3	38,2	
30	16:2ω4	67	11	41	55	82	54	68	95	79	96	266
		100	71,0	70,5	53,7	39,0	38,5	36,9	33,7	26,4	23,3	

31	16:3ω6	101	74	43	55	57	69	41	75	71	97	270
		100	73,3	52,6	46,3	41,1	32,7	31,9	27,7	24,3	16,6	
32	17:0	74	43	87	41	55	75	57	69	42	59	284
		100	68,9	56,1	47,9	38,6	22,5	19	11,9	11,13	10,5	
33	16:3ω4	79	67	41	55	80	93	91	81	43	77	
		100	96,9	94,5	58,3	59,4	41,6	38,0	34,9	31,8	28,3	
34	17:1ω9	55	41	43	69	74	83	84	97	67	87	
		100	86,0	64,7	53,8	50,5	41,0	34,0	33,1	32,7	32,2	
35	16:4ω6 ^c	79	41	55	67	93	95	80	43	81	69	
		100	95,5	82,4	73,8	42,1	39,8	36,9	36,9	36,3	33,4	
36	17:1ω6	55	41	43	74	69	44	83	96	97	84	
		100	90,6	65,4	39,3	38,8	25,5	24,4	24,3	3,8	22,0	
37	i-18:0	74	43	87	55	41	75	57	69	143	149	
		100	67,2	60,3	33,5	27,5	24,4	23,6	21,0	14,7	14,2	
38	16:4ω3	79	41	91	67	93	55	108	77	80	43	
		100	66,4	47,2	40,7	37,1	31,7	28,9	28,7	28,4	26,0	
39	17:2ω5	67	81	41	55	54	68	82	79	96	95	
		100	75,8	66,6	60,5	42,1	37,6	31,8	30,3	30,1	29,8	
40	18:1DMA	75	71	41	43	55	82	57	45	67	58	
		100	43,5	42,1	34,1	15,6	12,7	10,3	8,7	7,6	6,7	
41	17:2ω4	41	67	81	54	79	55	68	43	53	82	
		100	93,1	78,4	49,2	44,8	36,0	34,2	34,0	32,4	32,0	
42	18:0	74	43	41	87	55	57	75	69	42	59	298
		100	86	67,2	53,7	43,1	22,4	20,2	16,1	13,6	12,2	
43	18:1ω11	55	41	43	67	95	54	84	68	83	81	
		100	95,9	68,3	91,6	67,2	54,7	50,5	46,2	46,1	43,1	
44	18:1ω9	55	41	43	69	74	83	84	67	87	57	296
		100	97,8	68,9	51,3	47,9	34,9	32,0	30,0	28,9	27,7	
45	18:1ω7	55	41	43	69	74	83	84	87	67	97	296
		100	90,7	67,4	53,3	44,3	31,5	26,7	26,5	25,0	23,4	

46	18:1ω6	55	41	43	69	74	87	83	56	84	96	
		100	75,9	46,0	36,7	34,4	27,1	25,6	19,9	18,8	17,6	
47	18:1ω5	55	41	69	74	43	83	87	84	97	67	
		100	64,1	43,7	39	37,1	27,9	25,6	24,2	22,9	20,3	
48	i 19:0	74	43	87	55	41	57	75	69	59	71	
		100	93,5	64,8	61,0	59,5	21,9	17,7	16,7	12,3	11,5	
49	18:1ω3	55	41	69	74	57	142	67	116	83	236	
		100	45,1	44,4	42,9	34,9	31,5	31,2	28,4	27,7	26,7	
50	X ₆	55	41	43	69	74	87	83	56	84	96	
		100	75,9	46,0	36,7	34,4	27,1	25,6	19,9	18,8	17,6	
51	18:2ω6	67	41	55	81	54	68	82	95	43	79	294
		100	97,9	77,2	71,7	51,2	45,0	41,4	39,9	38,8	32,0	
52	18:2ω4	67	41	55	81	82	43	95	69	68	54	294
		100	96,9	90,9	84,9	49,8	47,3	47,1	44,7	42,4	38,0	
53	19:0	74	43	41	87	55	57	69	75	56	59	312
		100	93	75,6	50,2	41,5	30	24	24	18,2	16,4	
54	18:3ω6	79	67	41	80	55	81	91	93	43	95	
		100	99,0	95,8	82,9	52,0	49,7	48,2	42,9	39,6	34,9	
55	18:3ω4 ^C	79	67	41	55	80	93	81	94	69	43	
		100	88,6	86,6	62,4	56,2	46,6	34,0	28,1	27,6	26,0	
56	19:1ω7	55	41	43	69	74	83	57	84	97	87	
		100	74,3	57,7	44,8	42,2	26,1	23,9	22,7	21,0	20,5	
57	18:3ω3	79	41	67	55	95	93	80	81	108	43	292
		100	74,8	69,5	55,6	44,3	42,3	42,2	40,2	30,5	26,7	
58	19:2ω7	67	41	81	55	79	69	95	39	54	40	
		100	72,7	71,6	64,9	42,0	41,6	37,4	36,2	31,6	27,6	
59	18:4ω3	79	41	67	91	55	93	80	77	39	81	
		100	93	54	45,3	42,3	38,3	37,0	27,4	24,3	21,8	
60	20:0	74	43	41	87	55	57	75	69	42	59	326
		100	81,1	66,6	45,9	41,5	28,0	17,8	15,5	13,6	8,5	

61	20:1ω11	55 100	43 89,6	41 86,9	69 49,0	74 42,2	83 33,7	84 32,5	67 31,7	57 27,6	96 25,1	352
62	20:1ω9	55 100	41 90,3	43 71,6	69 51,0	74 40,7	83 34,5	57 29,0	97 21,1	84 26,9	67 26,1	324
63	20:1ω7	55 100	41 80,8	43 59,4	69 47,0	74 34,6	57 28,0	83 27,8	97 24,8	84 22,4	56 21,6	324
64	i 21:0	74 100	43 74,4	41 72,0	87 49,0	55 41,0	75 31,2	57 29,8	69 27,3	54 16,0	81 15,0	
65	X ₇	165 100	41 51,2	55 38,8	43 37,0	109 28,2	95 16,4	166 15,5	120 12,7	67 12,6	81 12,3	
66	20:2ω6	67 100	81 81,2	55 79,1	41 72,0	82 54,4	95 51,4	68 47,4	54 42,6	96 42,6	43 38,0	322
67	20:3ω6	79 100	67 89,4	41 43,7	55 70,3	80 54,9	93 51,2	81 46,1	44 42,2	43 38,8	91 37,5	320
68	21:0	74 100	43 61,0	87 57,0	75 26,2	57 25,1	55 21,9	41 20,3	69 12,0	83 9,5	71 8,3	
69	20:4ω6	41 100	79 72,5	67 59,7	91 57,3	80 46,8	55 40,9	43 37	77 28,5	39 24,8	93 24,3	318
70	20:3ω3	79 100	41 80,0	67 76,4	80 73,7	91 69,7	93 48,3	55 46,9	81 36,4	77 33,7	105 323,2	320
71	20:4ω3	79 100	41 73,3	67 61,2	55 47,6	91 46,9	93 46,6	80 45,6	81 30,9	94 25,2	77 23,9	318
72	20:5ω3	79 100	41 75,7	91 68,5	67 59,8	93 41,3	55 35,4	80 34,9	77 32,7	105 32,6	119 24,7	316
73	22:0	74 100	43 99,9	41 73,7	57 54,5	55 52,1	87 43,5	75 39,4	44 38,1	69 29	98 17,9	
74	22:1ω11	41 100	43 99,2	55 51,8	83 54,4	84 46,3	44 41,7	67 40,6	97 37,8	95 33,4	79 31,7	
75	22:1ω9	55 100	41 61,7	69 58,2	43 46,3	67 35,3	83 34,5	74 32,2	57 323,0	87 28,7	95 23,4	

76	X ₈	79	41	80	67	91	93	55	43	81	94	
		100	80,8	76,7	76,5	58,5	50,9	47,4	41,0	40,2	29,6	
77	21:3ω3	55	41	43	69	83	67	74	78	95	96	
		100	92,2	67,2	50,7	33,0	31,0	28,5	24,4	21,0	19,4	
78	21:4ω3	41	79	165	67	91	43	55	57	39	80	
		100	76,0	71,6	61,6	58,4	58,2	57,3	48,2	40,7	40,0	
79	22:2ω6	67	55	43	41	44	68	96	79	87	42	
		100	87,0	77,8	65,8	58,1	47,6	47,0	43,1	42,5	36,6	
80	21:5ω3	79	41	67	91	55	80	77	92	81	104	
		100	89,3	62,1	58,7	45,9	33,7	32,2	31,6	25,0	22,7	
81	22:3ω6	79	41	67	91	81	55	119	93	118	59	
		100	86,4	84,4	71,5	68,2	57,1	55,6	53,2	51,1	47,3	
82	23:0	74	43	87	41	55	57	75	44	69	83	
		100	91,0	59,4	52,2	47,4	39,6	34,3	27,1	21,0	12,8	
83	22:4ω6	79	67	80	41	91	55	93	81	43	94	
		100	83,0	78,0	76,9	58,5	57,3	49,5	42,4	30,6	29,7	
84	22:3ω3	41	79	67	55	80	91	43	93	81	77	
		100	82,2	71,7	59,9	57,9	47,6	37,3	31,9	31,5	23,0	
85	22:5ω6	79	67	41	44	53	55	119	78	92	133	
		100	94,5	89,1	81,8	48,4	44,0	43,3	30,0	27,0	26,8	
86	22:4ω3	41	79	55	67	80	91	81	93	43	95	
		100	64,9	51,3	47,2	44,7	37,0	29,3	28,0	23,0	21,4	
87	22:5ω3	41	79	67	91	55	80	93	77	39	43	
		100	75,5	59,8	46,3	43,5	26,9	26,5	25,8	24,7	19,5	
88	24:0	74	43	87	41	55	57	75	69	71	83	
		100	90,9	63,2	46,0	41,2	41,0	32,8	19,0	12,7	11,5	
89	22:6ω3	41	79	91	67	77	55	39	93	105	92	
		100	79	63	58,4	41,8	31,6	30,3	24,6	20	19,7	
90	24:1ω9	55	41	43	69	67	57	74	83	56	79	
		100	92	80,2	49,0	35,3	29,7	29,3	25,6	21,1	19,9	