

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DOS ALIMENTOS**

**ESTABILIDADE LIPÍDICA DE FILÉS DE
JUNDIÁ (*Rhamdia quelen*)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jucieli Weber

**Santa Maria, RS, Brasil
2007**

**ESTABILIDADE LIPÍDICA DE FILÉS DE JUNDIÁ
(Rhamdia quelen)**

por

Jucieli Weber

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos.**

Orientador: Prof^a. Dr^a. Tatiana Emanuelli

Santa Maria, RS, Brasil

2007

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos
Alimentos**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a
Dissertação de Mestrado

**ESTABILIDADE LIPÍDICA DE FILÉS DE
JUNDIÁ (*Rhamdia quelen*)**

elaborada por

Jucieli Weber

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos

COMISSÃO EXAMINADORA:

Tatiana Emanuelli, Dr.
(Presidente/Orientadora)

Carlos Préntice-Hernández, Dr. (FURG)

Bernardo Baldisserotto, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 26 de fevereiro de 2007.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por guiar e abençoar as minhas escolhas.

Àquela que sempre lutou pela minha causa, minha admirável mãe, Vera, por seu amor incondicional, pelo apoio e incentivo às minhas escolhas, pela confiança depositada, paciência e compreensão. Agradeço pela “consultoria pedagógica”, por me ensinar a amar a docência, e acima de tudo, pelo exemplo de vida. À minha família pelo apoio.

Ao Márcio, meu amor, agradeço o carinho e o afeto, a palavra e o ombro amigo, a compreensão, a paciência, o amor e o companheirismo de todas as horas.

A minha querida orientadora Tatiana (da qual sou a fã número 1), por ser o meu exemplo profissional e pessoal, de ética e paixão pela docência e pela pesquisa, e por ter despertado a minha verdadeira vocação. Agradeço por ter acreditado no meu potencial, por me fazer ver, sempre com uma palavra carinhosa, que eu poderia superar as minhas limitações e alcançar os meus objetivos.

A três amigos muito especiais (as *Fishgirls* e o Filé), que são os bolsistas Cristiane P. Ribeiro e André de M. Victorio e a colega de mestrado Vivian C. Bochi, com os quais divido os méritos obtidos com o presente trabalho, já que foram parceiros incansáveis nas muitas horas de laboratório e também de descontração. Aos amigos do NIDAL, igualmente especiais, por tornarem o convívio no laboratório tão agradável e por suportarem o cheiro de “peixe” “sem” reclamar. Já sinto saudades.

Aos colegas de mestrado e as amigas da faculdade pelo prazeroso convívio.

À equipe do Setor de piscicultura, especialmente ao prof. João Radünz Neto e Marcos Losekann, por cultivarem e abaterem os jundiás utilizados no artigo 1.

Ao funcionário Carlos Rubini Júnior pela injeção dos ácidos graxos no cromatógrafo, pela dedicação incansável em “desvendar os mistérios do CG” e com muita eficiência e paciência facilitar o meu trabalho. Ao professor Laerte e demais professores do mestrado que muito colaboraram no esclarecimento de dúvidas e na solução de problemas que surgiram durante o curso.

A UFSM por me permitir o ensino gratuito e de qualidade.

Aos professores Carlos Príncipe-Hernández e Bernardo Baldisserotto por terem aceitado o convite de participar da Banca de defesa e pelas valorosas contribuições.

Aos meus alunos queridos e a SETREM, pela oportunidade, pelo aprendizado, pela alegria e prazer de exercitar a prática docente.

E finalmente aos jundiás, que por falta de escolha doaram sua vida e seu corpo à pesquisa.

Agradeço de coração!

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos
Universidade Federal de Santa Maria

ESTABILIDADE LIPÍDICA DE FILÉS DE JUNDIÁ (*Rhamdia quelen*)

AUTORA: JUCIELI WEBER

ORIENTADORA: TATIANA EMANUELLI

Local e Data de Defesa: Santa Maria, 26 de fevereiro de 2007.

O presente trabalho teve por objetivo estudar a estabilidade lipídica de filés de jundiá (*Rhamdia quelen*). Foi avaliada a influência da inclusão (5%) de óleo de soja ou arroz na dieta do jundiá, e a embalagem a vácuo, sobre a estabilidade lipídica e a cor de filés crus congelados (18 meses). Avaliou-se também a influência de sete métodos de cocção (cozido em água, assado em forno convencional ou microondas, grelhado, ou frito em óleo de soja, arroz ou gordura vegetal hidrogenada) sobre a oxidação, a composição centesimal e de ácidos graxos de filés de jundiá. Não houve diferença na composição centesimal dos filés entre as dietas. O conteúdo de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS, índice de lipoperoxidação) aumentou nos filés dos peixes de ambas as dietas, após 12 meses de armazenamento congelado, tanto nos filés embalados com ou sem vácuo. Esse aumento foi mais acentuado nos filés dos peixes alimentados com dietas contendo óleo de soja. Os parâmetros de cor não foram afetados pela embalagem a vácuo ou pela dieta, mas a maioria dos parâmetros (a^* , b^* , croma e ângulo de matiz), foi afetada pelo tempo de estocagem. O valor de ângulo de matiz mostrou que os filés crus tendiam ao amarelo, e após 18 meses de armazenamento congelado tenderam ao verde. O conteúdo de vários ácidos graxos nos filés foi influenciado pelo tipo de óleo vegetal utilizado na dieta, porém a razão dos ácidos graxos poliinsaturados n-3/n-6 e insaturados/saturados não diferiu entre as dietas. Todos os métodos de processamento térmico avaliados reduziram a umidade e aumentaram o conteúdo de proteína dos filés. O teor de gorduras foi maior nos filés fritos. O conteúdo de ácidos graxos livres dos filés foi significativamente reduzido pelos diferentes métodos de processamento térmico, enquanto os teores de dienos conjugados e peróxidos diminuíram em todas as amostras submetidas à fritura, mas permaneceram constantes nas amostras submetidas aos demais métodos de processamento térmico. Nos filés cozidos e assados observou-se aumento dos teores de TBARS, enquanto os grelhados e fritos não sofreram alteração neste parâmetro. A composição de ácidos graxos dos filés de jundiá cozidos, assados e grelhados não foi alterada pelo tratamento térmico. A fritura em óleo de canola aumentou a razão n-3/n-6, enquanto que a fritura em óleo de soja aumentou o conteúdo total de ácidos graxos poliinsaturados, e a fritura em gordura vegetal hidrogenada incorporou ácidos graxos *trans* aos filés. Os resultados indicam que os filés de jundiá alimentados com dietas contendo óleo de soja ou de arroz tiveram perfil lipídico e estabilidade lipídica diferente durante o armazenamento congelado. A fritura dos filés de jundiá em óleo de canola poderia aumentar a razão de ácidos graxos poliinsaturados n-3/n-6, que é baixa nos filés de jundiá crus.

Palavras-chave: óleo de arroz, óleo de soja, embalagem a vácuo, perfil de ácidos graxos, cor, cozimento, congelamento, oxidação lipídica.

ABSTRACT

Master Dissertation
Pos-Graduate Program of Food Science and Technology
Federal University of Santa Maria, RS, Brazil

LIPID STABILITY OF SILVER CATFISH FILLETS (*Rhamdia quelen*)

AUTHOR: JUCIELI WEBER

ADVISER: TATIANA EMANUELLI

Place and Date of Defense: Santa Maria, February 26th, 2007.

This work was aimed at studying lipid stability of silver catfish (*Rhamdia quelen*) fillets. The influence of the inclusion (5%) of soybean or rice oil in silver catfish diet and vacuum packaging on lipid and color stability of raw silver catfish fillets was evaluated during frozen storage (18 months). Besides, the influence of seven cooking methods (boiling, conventional baking, microwave baking, grilling, deep frying in soybean oil, canola oil, or partially hydrogenated vegetable oil) on the oxidation, proximate, and fatty acid composition of fillets was also evaluated. The different diets had no effect on the proximate composition of the fish fillets. The content of thiobarbituric acid reactive substances (TBARS, lipid oxidation index) of fillets from both diets increased after 12 months of storage with or without vacuum, but this increase was higher in fish fed with soybean oil. Color parameters were not affected by the vacuum storage or diet, but most parameters (a^* , b^* , chroma, and Hue values) were affected by the time of storage. Hue value showed that raw fillets tended to yellowness and after 18 months of frozen storage became greener. The content of various fatty acids in fillets was influenced by the type of vegetable oil used in the diet, but n-3/n-6 polyunsaturated fatty acids ratio and unsaturated/saturated ratio did not differ between diets. All cooking methods evaluated reduced moisture and increased protein content. Fat content was higher in the fried fillets. The free fatty acid content of fillets was significantly reduced by the different cooking methods, while conjugated dienes and peroxide values decreased for all fried samples, but remained constant in the samples submitted to the other cooking methods. Boiling and baking increased TBARS, while grilling and frying did not change TBARS. Boiling, baking, and grilling did not affect the silver catfish fillets fatty acid composition. Frying in canola oil increased n-3/n-6 ratio, in soybean oil increased general polyunsaturated fatty acid content, and in hydrogenated vegetable oil incorporated trans fatty acids in the fillets. Results indicated that fillets from silver catfish fed diets with soybean or rice oil have different lipid profile and lipid stability during frozen storage. Frying silver catfish fillets in canola oil could increase the low n-3/n-6 polyunsaturated fatty acids ratio of raw silver catfish fillets.

Keywords: rice oil, soybean oil, vacuum package, fatty acid profile, color, cooking, frozen storage, lipid oxidation.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Perfil lipídico dos óleos vegetais (%).....	19
ARTIGO 1 - TABELA 1 – Formulação (g%) e composição química (% de peso de ração) das dietas	41
ARTIGO 1 - TABELA 2 – Composição centesimal (%) de filés de jundiá antes do armazenamento congelado.....	42
ARTIGO 1 - TABELA 3 - Parâmetros de cor de filés de jundiá durante armazenamento congelado.....	43
ARTIGO 1 - TABELA 4 – Composição de ácidos graxos (% do total de ácidos graxos) de filés de jundiá durante armazenamento congelado.....	44
ARTIGO 2 - TABELA 1 – Composição centesimal de filés de jundiá crus e submetidos a diferentes métodos de cocção.....	65
ARTIGO 2 - TABELA 2 – Composição de ácidos graxos (% do total de ácidos graxos) de filés de jundiá submetidos a diferentes métodos de cocção.....	66

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Jundiá (<i>Rhamdia quelen</i>).....	15
FIGURA 2 - Mecanismo simplificado das reações de oxidação lipídica, adaptado de Nawar (2000).....	23
FIGURA 3 - Via de peroxidação a partir do ácido linoléico até hexanal (WHEATLEY, 2000).....	24
ARTIGO 1 - FIGURA 1 – TBARS de filés de jundiás alimentados com dietas contendo óleo de arroz ou soja	45
ARTIGO 2 - FIGURA 1 – Conteúdo de ácidos graxos livres em filés de jundiá submetidos a diferentes métodos de cocção.....	67
ARTIGO 2 - FIGURA 2 – Valor de dienos conjugados em filés de jundiá submetidos a diferentes métodos de cocção.....	67
ARTIGO 2 - FIGURA 3 – Valor de peróxidos em filés de jundiá submetidos a diferentes métodos de cocção	68
ARTIGO 2 - FIGURA 4 - Valor de TBARS em filés de jundiá submetidos a diferentes métodos de cocção.....	68

LISTA DE ABREVIações

- AGL** – Ácido Graxo livre
- CD** – Dienos conjugados
- DHA** – Ácido docosahexaenóico
- DPA** – Ácido docosapentaenóico
- EPA** – Ácido eicosapentaenóico
- EVOH** – Etileno vinil álcool
- FAME** – Metil éster de ácido graxo
- FFA** – Ácido graxo livre
- GVH** - Gordura vegetal hidrogenada
- LDL** – Lipoproteínas de baixa densidade
- MDA** – Malondialdeído
- MUFA** – Ácido graxo monoinsaturado
- PUFA** – Ácido graxo poliinsaturado
- PV** – Valor de peróxidos
- SFA** – Ácido graxo saturado
- TBARS** – Substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico
- TFA** – Ácido graxo *trans*
- UFA** – Ácido graxo insaturado

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	9
LISTA DE ABREVIATURAS.....	10
1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 O jundiá – uma alternativa na piscicultura de água doce	14
2.2 Composição dos pescados.....	15
2.3 Dieta para peixes.....	17
2.4 Processamento térmico.....	19
2.5 Estabilidade lipídica.....	21
2.6 Embalagem para pescados.....	25
3. ARTIGOS CIENTÍFICOS.....	27
3.1 ARTIGO 1.....	27
Lipid and color changes during the frozen storage of fillets from silver catfish (<i>Rhamdia quelen</i>) fed with different oil source.....	28
3.2 ARTIGO 2	46
Effect of different cooking methods on the oxidation, proximate and fatty acid composition of silver catfish (<i>Rhamdia quelen</i>) fillets.....	47
4. DISCUSSÃO	69
5. CONCLUSÃO.....	73
REFERÊNCIAS.....	74

1. INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de pescado pela população brasileira praticamente dobrou de 1994 a 2004 (FAO, 2007), fato atrelado à relação consumidor *versus* alimento, que também se modificou. O consumidor passou a ver o alimento não apenas como essencial à sobrevivência, mas também como uma alternativa à prevenção de doenças.

Os pescados são as principais fontes de ácidos graxos poliinsaturados do tipo n-3 (PUWASTIEN et al., 1999) para a nutrição humana, que são reconhecidos por seus efeitos protetores da integridade de membranas celulares e redutores de triglicerídios e colesterol sangüíneo, entre outros (SUÁREZ-MAHECHA et al., 2002). São também reconhecidos como fonte de proteína de alto valor biológico, minerais e vitaminas (PALLAORO, 1997).

O jundiá, *Rhamdia quelen*, também conhecido como jundiá cinza, é um peixe de água doce, de ampla distribuição geográfica, desde a região central da Argentina até o sudeste do México (BALDISSEROTTO, 2004). Esta espécie de bagre tem atraído grande interesse dos piscicultores na região Sul do Brasil devido a sua resistência ao manuseio, crescimento rápido (FRACALLOSSI et al., 2002) e por possuir carne saborosa com baixo teor de gordura e com poucas espinhas (LUCHINI e AVENDAÑO, 1985 apud ULIANA, 2001). Porém, não foram encontrados estudos com relação à qualidade nutricional e principalmente quanto ao perfil lipídico do jundiá.

As pesquisas realizadas com jundiá até o momento objetivam estudar a sua fisiologia e nutrição, como por exemplo, a viabilidade da inclusão de óleos na dieta. A inclusão de óleos na dieta de peixes possibilita diminuir a quantidade de proteína ingerida e o custo da ração, bem como fornecer um aporte de ácidos graxos essenciais necessários para o bom desenvolvimento dos peixes (MARTINO et al., 2002). As fontes vegetais de óleo são alternativas abundantes e de baixo custo, fornecendo boa quantidade de ácidos graxos poliinsaturados, que se incorporam nos músculos dos peixes.

Os pescados são alimentos que se deterioram com bastante facilidade, portanto são adotadas alternativas para preservação da qualidade dos mesmos, como o armazenamento congelado. O congelamento interrompe a deterioração

microbiológica dos pescados, mas não é capaz de paralisar as reações oxidativas. Considerando a influência do oxigênio nas reações de oxidação lipídica, as embalagens a vácuo têm sido estudadas como uma alternativa para reduzir a velocidade dessas reações.

Os pescados também estão sujeitos a reações oxidativas quando são processados para o consumo. Não é hábito do brasileiro o consumo de pescado cru, portanto antes de serem consumidos são geralmente tratados termicamente: cozidos em água (ensopados), assados em forno convencional ou microondas, grelhados ou fritos. Estes processos, além de favorecerem a palatabilidade dos alimentos podem alterar a sua composição nutricional e de ácidos graxos, além de promoverem ou diminuir a incidência de reações oxidativas.

Considerando o exposto acima, o presente trabalho avaliou a estabilidade lipídica de filés de jundiá, tendo como objetivos específicos:

§ Avaliar a cor, a oxidação lipídica e as alterações no perfil de ácidos graxos de filés de jundiá que foram alimentados com dietas contendo óleo de soja ou arroz e congelados por 18 meses em embalagens com e sem vácuo;

§ Avaliar a vida útil dos pescados congelados em embalagens com e sem vácuo e armazenado sob congelamento.

§ Avaliar os efeitos do método de cozimento sobre a composição centesimal, perfil lipídico e a oxidação lipídica de filés de jundiá.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O jundiá – uma alternativa na piscicultura de água doce.

A exploração econômica da piscicultura de água doce tem apresentado um considerável aumento da área explorada e produção nos últimos anos no Brasil (SOCCOL et al., 2005). O país tem potencial para se tornar dos maiores produtores de pescado cultivado do mundo graças à água disponível para cultivo, à disponibilidade de grãos como a soja, o arroz e o milho para produção de rações, o clima tropical e o fato de o Brasil ter a maior e mais diversificada fauna de água doce, com poucas espécies testadas quanto à viabilidade (OETTERER, 2002).

Segundo dados da FAO, o consumo de pescados de água doce pelo brasileiro, passou em 1994 de 3,63 g/dia/habitante para 6,42 g/dia/habitante em 2004, dado que pode ser considerado baixo, observando-se o potencial do Brasil em se tornar um dos maiores pólos pesqueiros mundiais pela abundância de água disponível para cultivo e criação de peixes e outras espécies de pescados e pela ampla costa marinha.

Jundiá é o nome comum dado aos peixes pertencentes ao gênero *Rhamdia* classe: Osteichthyes, série: Teleostei, ordem: Siluriformes, família Heptapteridae. Segundo Baldisserotto (2004), o jundiá cinza é proveniente de melhoramento genético do jundiá e, assim como os demais peixes desta espécie caracteriza-se por ser um peixe de couro. O jundiá apresenta corpo alto e delgado na metade anterior e, mais deprimido posteriormente, em direção à cauda. A cabeça é moderadamente estreita com achatamento dorso-ventral, boca terminal de tamanho e amplitude moderados. Possui barbilhões com forma cilíndrica, afilados em direção à extremidade dorsal, com comprimento variando proporcionalmente ao tamanho do espécime. As nadadeiras são cobertas por pele fina e a nadadeira dorsal e peitoral possuem um espinho forte e serrilhado. A coloração é negra no dorso e nas nadadeiras e o ventre é branco, às vezes amarelado (GUEDES, 1980 apud MARCHIORO, 1997).

O jundiá vive em lagos e poços fundos dos rios, preferindo os ambientes de águas mais calmas, com fundo de areia e lama, junto às margens e vegetação. Escondem-se entre pedras e troncos, de onde saem à noite a procura de alimento. Os adultos são omnívoros, com uma clara preferência por peixes, crustáceos, insetos, restos vegetais e detritos orgânicos (BALDISSEROTTO, 2004).



Figura 1 – Jundiá (*Rhamdia quelen*)

2.2 Composição dos pescados

A composição química dos pescados, especialmente no que diz respeito à gordura, pode variar, dependendo de fatores como: espécie, idade do animal, sexo, estação do ano, fatores ambientais, região corporal do pescado que está sendo analisada e principalmente a alimentação (KUBOTA e EMANUELLI, 2004). Variáveis como a localização geográfica e o estatus reprodutivo também afetam a composição de nutrientes dos peixes, especialmente os marinhos (PUWASTIEN et al., 1999)

As composições químicas do pescado, bem como o seu perfil de ácidos graxos estão relacionadas e refletem a composição da sua alimentação, que deve conter uma mistura de ingredientes que atenda aos requerimentos de nutrientes necessários ao crescimento do peixe (HUSS, 1988; JUSTI et al., 2003). Outro fator importante a ser considerado na avaliação de composição e perfil lipídico de pescados é o cozimento e outros processos térmicos que podem causar alterações em sua composição. Este fato não é considerado na maioria dos estudos de ingestão de nutrientes em relação à saúde, que são freqüentemente conduzidos

com dados obtidos de alimentos crus, sem considerar que não é hábito da maioria dos ocidentais o consumo de pescado desta forma (CANDELA et al., 1997).

O pescado é também uma excelente fonte de minerais fisiologicamente importantes, tais como, magnésio, manganês, zinco, cobre, vanádio, etc., além de ser rico em vitaminas do complexo B, vitamina A e D (PALLAORO, 1997).

As proteínas da carne do pescado apresentam na sua composição todos os aminoácidos essenciais para a dieta humana, alta digestibilidade, devido ao alto teor de lisina (aminoácido presente em baixos teores na dieta do brasileiro) e, portanto, alto valor biológico, superior ao de outras fontes animais, como ovos, leite e carne bovina. O teor de proteínas encontrado no jundiá varia de 12,5 a 14,5% para juvenis inteiros (KUBOTA e EMANUELLI, 2004). Os peixes marinhos e de água doce fornecem um suprimento de proteínas equivalente à carne de outros animais, porém, teores de gordura relativamente menores, sendo recomendados para o consumo por pessoas com hipercolesterolemia e doenças do coração (PUWASTIEN et al., 1999). O teor de gordura médio é de 8% para bagres, valor que pode ser considerado como o de um peixe semigordo (CONTRERAS GUZMÁN, 1994). Em jundiás adultos o teor de gordura é em média 3% ou mais, e para juvenis de jundiá inteiros cerca de 2,5 a 5,7%, variando conforme a fonte de gordura utilizada na sua alimentação podendo se considerados como peixes magro a semigordos (KUBOTA e EMANUELLI, 2004; CONTRERAS GUZMÁN, 1994).

A fração lipídica dos pescados, além de fonte energética, apresenta cerca de 70% de ácidos graxos insaturados (OETTERER, 2002). Nas últimas décadas os ácidos graxos poliinsaturados da família n-3 têm sido reconhecidos como componentes essenciais da dieta humana (GLADYSHEV et al., 2006). Eles são de fundamental importância na manutenção da integridade das membranas celulares e são requeridos para um ótimo transporte de lipídios através das mesmas (SUÁREZ-MAHECHA et al., 2002). Tais ácidos graxos apresentam efeitos redutores sobre os teores de triglicerídios e colesterol sanguíneo, reduzindo conseqüentemente os riscos de doenças cardiovasculares como arteriosclerose, infarto do miocárdio e hipertensão (CONTRERAS-GUZMÁN, 1994; CALDER, 2004; AGUILERA et al., 2004; JUDÉ et al., 2005).

Os ácidos graxos da família n-3 são essenciais para o desenvolvimento das células nervosas (neurônios e células gliais) durante a formação do feto e sua

carência durante a gestação acarreta em trágicas conseqüências para a vida extra-uterina futura (BELDA e POURCHET-CAMPOS, 1991). Os ácidos graxos poliinsaturados também são importantes nos mecanismos de síntese de prostaglandinas, leucotrienos e tromboxanos (CONTRERAS-GUZMÁN, 1994; SUÁREZ-MAHECHA et al., 2002). Podem exercer também efeito preventivo sobre alguns tipos de câncer como os de mama (JUDÉ et al., 2005) e colón de útero (ROYNETTE et al., 2004).

2.3 Dietas para peixes

As dietas para peixes devem conter uma mistura de ingredientes com adequadas quantidades protéica, energética, vitamínica e de minerais (COLDEBELLA e RADÜNZ NETO, 2002). A energia dietética para peixes provém do uso das proteínas, lipídios e carboidratos, sendo que o uso de cada classe desses nutrientes varia, normalmente de acordo com o balanceamento da ração, as exigências do peixe e da espécie em questão (PEZZATTO, 1997, apud LOSEKANN, 2006).

No estudo de nutrientes para larvas, alevinos e juvenis de peixes, os lipídios fornecem energia e ácidos graxos essenciais. Eles são de grande importância para melhorar o desenvolvimento e sobrevivência, pois trabalhos realizados por diversos autores demonstram que modificações na fonte de lipídios, bem como nos níveis de incorporação dos mesmos em dietas artificiais podem promover maior deposição de proteína e aumentar o rendimento de carcaça (RADÜNZ NETO et al. 1996; TAKAEUCHI, 1996; ULIANA, 2001; MELO, 2002; LOSEKANN, 2006).

A composição de ácidos graxos essenciais da dieta se reflete na composição corporal dos pescados, e o conteúdo de ácidos graxos n-3 do bagre de canal (*Ictalurus punctatus*) aumenta com a suplementação de óleo de peixe na dieta (GATLIN e STICKNEY, 1982). Morris et al. (1995) observaram um aumento dos ácidos eicosapentaenóico (EPA, 20:5n-3) e docosahexaenóico (DHA, 22:6n-3) nos filés de bagre de canal alimentados com dieta suplementada com óleo de peixe. Os

mesmos autores sugerem que a inclusão de óleos vegetais na dieta dos peixes se reflete no perfil de ácidos graxos e interfere no frescor e nas características sensoriais. Comparando-se a inclusão de três fontes lipídicas (banha suína, óleo de canola e óleo de fígado de bacalhau) no nível de 5% na dieta do jundiá, constatou-se maior deposição de proteína na carcaça dos peixes alimentados com óleo de canola e maior deposição de gordura nos alimentados com banha suína (MELO et al., 2002).

A utilização de óleo de soja como fonte de lipídios para o jundiá em estado larval de desenvolvimento, apresentou-se adequada, uma vez que os peixes apresentaram bons resultados de sobrevivência e crescimento (ULIANA et al., 2001). A inclusão de óleo de arroz e de soja, bem como de canola já foi testada na dieta de juvenis de jundiá por Losekann (2006), não sendo observadas diferenças entre o tipo e o nível de inclusão (5 e 10%) do óleo sobre o rendimento de carcaça, filé e músculo abdominal, bem como deposição de proteína. Houve variações na deposição de gordura, em função dos tratamentos e todos os tratamentos apresentaram bom rendimento e crescimento dos peixes, comprovando a eficácia, da inclusão dos óleos de arroz e soja na dieta de jundiás. Contudo, além de servir como fonte lipídica os óleos podem também agregar valor nutricional à carne do pescado, uma vez que o óleo de soja é rico em ácido linoléico (18:2n-6), oléico (18:1n-9), e palmítico (16:0) (HAYAN et al., 2007). Conforme pode ser observado na Tabela 1, o óleo de arroz, assim como o de soja, possui perfil lipídico rico em ácido linoléico, oléico e palmítico. Porém, o óleo de arroz apresenta uma proporção de ácido oléico (monoinsaturado) bastante superior a do óleo de soja, e menor teor de ácidos graxos poliinsaturados. O óleo de arroz possui ainda elevado índice de insaponificáveis conhecidos como γ -orizanol, formado por ésteres de ácidos felúricos, esteróis e álcoois triterpenos, responsáveis pela prevenção do aumento de colesterol em humanos (ZHOUT et al., 2003; KRISHNA et al., 2006).

Os óleos de arroz e de soja já são amplamente consumidos na dieta humana e podem ser utilizados também na dieta de peixes, já que o Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional de arroz com uma produção anual de aproximadamente 6.100.000 toneladas, o equivalente a 46,3% da produção nacional, sendo que o cereal foi o terceiro, representando 11,6% da produção nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas. A soja foi, em 2005, responsável por 44,9% da produção nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas, e o Rio Grande do Sul foi

o terceiro maior produtor nacional de soja com aproximadamente 5.600.000 toneladas/ano (IBGE, 2005).

Tabela 1 - Perfil lipídico de óleos de soja e de arroz (%)

Ácidos graxos		Óleos vegetais	
Simbologia	Nome usual	Soja	Arroz
C14:0	Ácido mirístico	0,2	n.d.
C16:0	Ácido palmítico	10,7	16,7
C18:0	Ácido esteárico	3,6	1,33
C18:1n9	Ácido oléico	21,7	40,5
C18:2n6	Ácido linoléico	52,9	35,0
C18:3n3	Ácido linolênico	6,6	1,43

Adaptado de Rora, 2005; Cabrera et al., 2006

2. 4 Processamento térmico

O consumo de pescados de água doce, embora seja baixo, vem crescendo no Brasil (FAO, 2007). Porém, não é hábito da maioria do povo brasileiro o consumo de pescado cru. Geralmente os pescados são submetidos a diferentes métodos de cozimento. Submeter os alimentos, principalmente os pescados, ao cozimento promove sua qualidade higiênica por inativação de microrganismos patogênicos e realça seu *flavour* e paladar, além de aumentar sua vida de prateleira (POKORNY, 1999 apud GARCÍA-ARIAS, 2003).

A fritura é uma técnica doméstica de preparo freqüentemente utilizada. Ela envolve o aquecimento e a transferência de massa e inclui complexas interações entre o alimento e o meio de fritura (SAGUY e DANA, 2003). As mudanças que ocorrem nos alimentos fritos são devido à indução da perda de água, à estimulação das reações de termo-oxidação, à mudança de cor para o marrom e à modificação do perfil de ácidos graxos (dependendo do tipo de gordura e óleo utilizado) (RAMIRES et al., 2004).

Outro tipo de processamento térmico usualmente utilizado em alimentos é o preparo em fornos de microondas, para descongelamento e cozimento, método este cujo uso tem aumentado consideravelmente nas últimas décadas (SUMNU, 2001). Fornos de microondas transformam a eletricidade regular em microondas de alta-freqüência, que a água, gordura e açúcar podem absorver causando vibração das partículas do alimento, o que provoca o seu aquecimento. (GARCÍA-ARIAS et al., 2003). Os efeitos do aquecimento pelo forno de microondas sobre diversos componentes dos alimentos podem diferir significativamente daqueles produzidos pelo forno convencional, sobretudo na formação de radicais livres, especialmente quando uma temperatura elevada é aplicada, o que acontece no preparo de alimentos gordurosos (TAKAGI e YOSHIDA, 1999).

Geralmente, quanto mais rico em ácidos graxos insaturados é o alimento, mais suscetível à oxidação e mais vulnerável à diminuição do seu conteúdo de PUFA durante estocagem e processamento (CANDELA et al., 1997; SANT'ANA e MANCINI FILHO, 2000; TARLEY, 2004). O cozimento induz à perda de água no alimento, e aumenta o seu conteúdo lipídico na maioria dos casos, e somente uma pequena porção da gordura é perdida no caso de peixes gordurosos (GARCÍA-ARIAS et al., 2003). As alterações dos ácidos graxos devem ser uma consequência da ação do calor, principalmente sobre os triglicerídios do músculo, favorecendo a perda dos ácidos graxos (GARCIA-ARIAS et al., 2003). No entanto, em estudo realizado por Gladyshev et al. (2006), o tratamento térmico não diminuiu o conteúdo de EPA e DHA em salmão.

Em frituras a interação e as trocas entre os componentes do alimento e da gordura utilizada podem implicar na mudança de concentração de alguns ácidos graxos específicos dos peixes, como o DHA e o EPA (SÁNCHEZ-MUNIZ et al., 1992). Da mesma forma o conteúdo de gordura nos peixes pode influenciar as trocas entre a gordura utilizada no preparo do alimento e a gordura corporal do peixe (CANDELA et al., 1998). Em estudo com filés de linguado, bacalhau e merluza fritos com óleo de girassol a 180°C por 5 minutos, Candela et al. (1997) observaram uma alteração semelhante nos ácidos graxos das três espécies de peixes, havendo um aumento significativo nas quantidades de ácidos palmítico, oléico e linoléico, principais ácidos graxos presentes no óleo de girassol.

2.5 Estabilidade lipídica

Os pescados se deterioram com bastante facilidade, o que leva a perda de qualidade do produto e conseqüentemente ocasiona perdas econômicas (BACHION e COSTA, 2003). O termo deteriorado refere-se às alterações no sabor, odor, aparência ou textura que ocorrem no alimento, tornando-o menos palatável ou até impróprio ao consumo (KUBOTA e EMANUELLI, 2004).

A grande suscetibilidade dos pescados à deterioração está relacionada à atividade de enzimas autolíticas naturalmente presentes no músculo; à ação de microrganismos presentes na sua superfície e no trato gastrintestinal, que é facilitada pelo pH final elevado da carne e pela disponibilidade de substratos nitrogenados não protéicos; e à oxidação de lipídios, facilitada pelos seus ácidos graxos insaturados (KUBOTA e EMANUELLI, 2004).

A armazenagem de pescados sob refrigeração e em embalagens não apropriadas pode ocasionar uma vida útil relativamente curta (12 dias) (OETTERER, 2002). Isso se constitui em um entrave para a armazenagem e o transporte de pescados por maiores períodos de tempo ou longas distâncias, com garantia da qualidade nutricional, organoléptica e microbiológica. O armazenamento congelado constitui-se em uma forma de estender a vida útil de pescados. No entanto, a vida de prateleira de pescados de água doce congelados tem sido pouco estudada, tornando-se importante a realização de trabalhos que objetivem avaliar a estabilidade destes pescados ao longo da armazenagem.

Os lipídios no músculo são responsáveis, juntamente com os demais constituintes, pela palatabilidade e sabor agradável da carne. Porém, podem influenciar a sua qualidade, através da interação com outros componentes e pelas mudanças degradativas que sofrem após a morte (BAKIR et al., 1993). Estas mudanças incluem lipólise e peroxidação dos ácidos graxos poliinsaturados (ACKMAN e TAKEUCHI, 1986). Algumas das principais mudanças que ocorrem durante o processamento, distribuição e preparo final dos alimentos ocorrem devido à oxidação. Essa reação de deterioração está implicada nas alterações durante a estocagem de alimentos congelados, uma vez que o armazenamento congelado não paralisa as reações oxidativas (SANT'ANA e MANCINI-FILHO, 2000). A oxidação nos pescados caracteriza-se pelo sabor e odor de ranço e até mesmo descoloração

(KUBOTA e EMANUELLI, 2004) e a sua ocorrência é favorecida na presença de oxigênio, energia (aquecimento) e metais (RODRIGUEZ-ESTRADA, 1997).

O método de congelamento visa diminuir a velocidade das reações físico-químicas e enzimáticas e paralisar o desenvolvimento microbiológico, retardando a deterioração do pescado, porém a oxidação lipídica é o principal fator que limita a vida de prateleira dos pescados congelados. Quanto mais baixa for a temperatura de armazenagem maior será o tempo que o produto se conservará, pois a baixa temperatura retarda o processo de oxidação, sendo que a -18°C o prazo de armazenagem de pescados magros geralmente é de até 8 meses (SOUZA, 1998).

A oxidação dos lipídios em peixes pode ser iniciada e promovida por mecanismos de autooxidação, ou pela ação da luz, lipoxigenases, peroxidases e enzimas microsossomais (HSIEH e KINSELLA, 1989). Os metais de transição como ferro e cobre podem iniciar a oxidação lipídica agindo como prooxidantes e catalisadores do processo de iniciação da oxidação dos lipídios (SHAHIDI e HONG, 1991). O ferro está presente naturalmente nos pescados formando a hemoglobina e mioglobina. A reação destes compostos com o oxigênio dá origem a oximioglobina e oxihemoglobina, que em reação catalisada por ânions dão origem a metamioglobina e metahemoglobina, com formação do ânion superóxido, que pode dar origem ao peróxido de hidrogênio, resultando na formação de radicais hidroxil por reação com o ferro (DECKER e WELCH 1990; KAMIL et al., 2002). Os radicais hidroxil são muito reativos e podem atuar como iniciadores da reação de oxidação lipídica.

A fim de avaliar a complexidade do processo de oxidação lipídica, tanto os produtos da oxidação primária quanto secundária precisam ser considerados. Os produtos da oxidação primária são resultantes do ataque do oxigênio, da ação de enzimas ou do aquecimento em presença de água promovendo a hidrólise dos enlaces éster dos triglicerídeos, gerando ácidos graxos livres (NAWAR, 2000; ÖZOGUL et al., 2006). No processo de iniciação catalisado por metais, luz, etc., ocorre o “seqüestro” dos átomos de hidrogênio e produção de radicais livres (R^{\bullet}). Na seqüência fixam-se átomos de oxigênio nestas posições, dando lugar à formação de radicais peroxil, que por sua vez extraem átomos de hidrogênio de outros ácidos graxos (RH), formando hidroperóxidos (ROOH) e novos radicais livres (R^{\bullet}). Os novos radicais reagem com o oxigênio e a seqüência se repete. Na seqüência da reação de oxidação dos ácidos graxos insaturados ocorre uma troca na posição das ligações duplas, devido à estabilização por ressonância das espécies R^{\bullet} . Essa

alteração conduz à formação de hidroperóxidos isoméricos, os dienos conjugados, o que é acompanhado por um aumento na absorção de radiação ultravioleta a 234 nm, servindo como indicador de autooxidação. Quando radicais livres estabilizados por ressonância são atacados pelo oxigênio triplete atmosférico ocorre a produção de peróxidos que a temperaturas elevadas são instáveis e existem transitoriamente, sendo rapidamente decompostos em diversos produtos voláteis e não voláteis (FARMER e SUTTON, 1946; FRANKEL, 1998; NAWAR, 2000; SAGUY e DANA, 2003; ZUTA et al., 2007). O mecanismo de oxidação lipídica pode ser acompanhado na Figura 1.

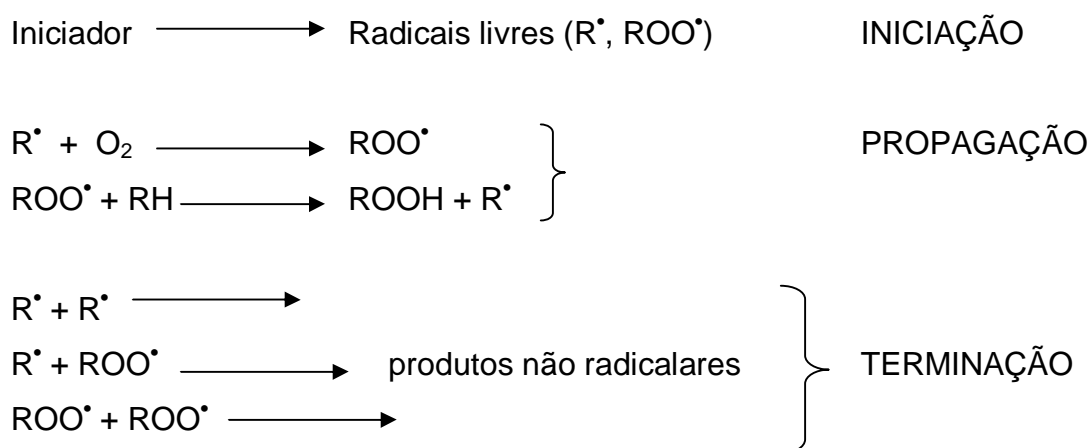


Figura 1 – Mecanismo simplificado das reações de oxidação lipídica, adaptado de Nawar (2000). R^\bullet = Radical livre centrado em carbono, ROO^\bullet = radical peroxil, $ROOH$ = hidroperóxido.

A oxidação secundária pode ser avaliada através da dosagem de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS), que é um índice da concentração de malondialdeído (MDA). O processo de terminação da oxidação dos lipídios acaba por formar na maioria das vezes álcoois, cetonas ou aldeídos, principalmente aldeídos de cadeia curta provenientes da clivagem dos peróxidos formados nas etapas de propagação da oxidação, conforme pode ser observado na Figura 2 (NAWAR, 2000; WHEATLEY, 2000). As reações oxidativas diminuem a qualidade nutritiva dos alimentos e geram certos produtos de oxidação potencialmente tóxicos. Contudo, não há limite máximo na legislação brasileira para o teor de substâncias reagentes ao ácido tiobarbitúrico em pescados, podendo no entanto a carne e os produtos cárneos serem considerados em bom estado de conservação, referindo-se a mudanças oxidativas, quando possuem menos que 3 mg MDA/kg (AL-KAHTANI et al., 1996).

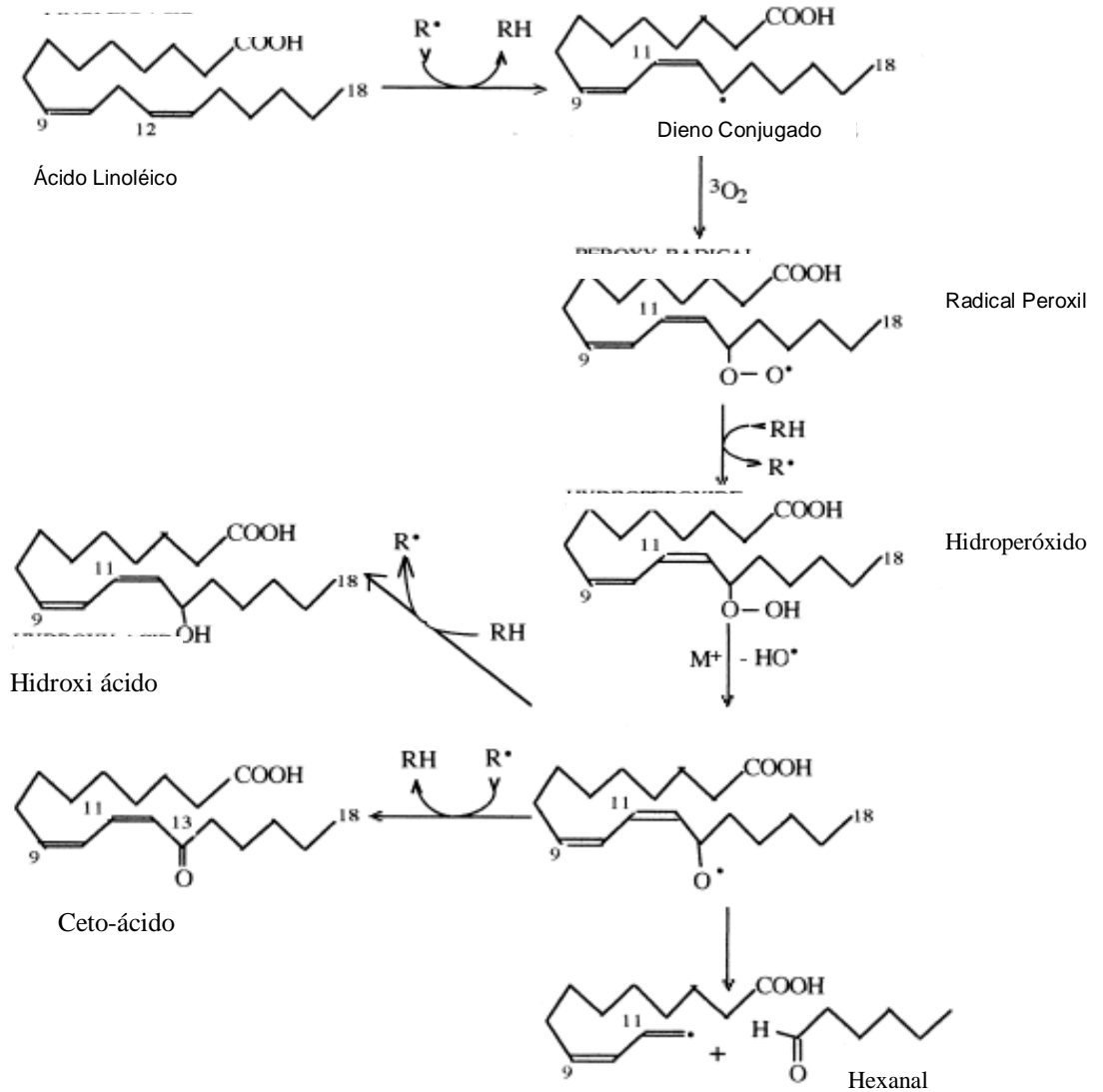


Figura 2 - Via de peroxidação a partir do ácido linoléico até hexanal (WHEATLEY, 2000).

As reações oxidativas em pescados estão relacionadas também as suas alterações de cor, principalmente no que diz respeito à oxidação da hemoglobina e mioglobina, bem como dos pigmentos naturais dos pescados (WETTERSKOG e UNDELAND, 2004). As alterações de cor podem ser avaliadas através dos parâmetros estabelecidos pela Commission on Illumination (CIE 1976 $L^* a^* b^*$). O parâmetro L^* indica luminosidade, o a^* e b^* são coordenadas de cromaticidade, onde o $+ a^*$ direciona ao vermelho, $- a^*$ ao verde, $+ b^*$ ao amarelo e $- b^*$ ao azul (HUNT, 1977). Choubert et al. (2005) observaram alterações nos parâmetros de cor correlacionáveis com aumento dos valores de TBARS ao longo da armazenagem de trutas sob refrigeração. Os principais parâmetros alterados foram o L^* , que aumentou com a armazenagem e H^0 que teve seu valor diminuído.

2.6 Embalagens para pescados

A fim de estender a vida de prateleira dos pescados e preservar suas características organolépticas e sensoriais, novos métodos de embalagem e estocagem podem ser utilizados e proporcionar ao consumidor produtos com alta qualidade (REDDY et al., 1997). Uma embalagem aumenta a segurança do alimento de acordo com os seguintes mecanismos: barreiras a contaminações (microbiológicas e químicas) e prevenção de migração de seus próprios componentes para o alimento (HOTCHKISS, 1995). Os materiais de embalagens têm sido selecionados no sentido de ter mínima interação com o alimento que acondicionam, constituindo assim barreiras inertes (ROONEY, 1995).

O uso da embalagem a vácuo é um método de acondicionamento dos pescados na ausência, ou na presença de concentrações mínimas de oxigênio. A redução nas taxas de pressão parcial de O_2 em um sistema de embalagem resulta em redução na tensão de O_2 . Essa redução pode ser fator determinante na redução da oxidação lipídica e dos pigmentos, uma vez que o oxigênio é fundamental para estas reações e, por consequência, na extensão da vida útil de pescados (TEUMAC, 1995).

A permeabilidade a gases e ao vapor de água do material utilizado para embalagens a vácuo é determinada pelos seus constituintes, que são na maioria das

vezes polímeros formados por diversas camadas, formando filmes de materiais como poliamida, polietileno e etileno vinil álcool, por exemplo. As propriedades de barreira dependem não só da formação da embalagem, mas também de fatores como a umidade relativa do ambiente, a temperatura, a espessura do filme e a concentração de oxigênio do ambiente, devendo cada tipo de material ser adequado ao tipo de alimento que irá acondicionar (OLIVEIRA et al., 2006). Em estudos com embalagens à vácuo para produtos cárneos, a barreira a gases esteve associada principalmente às resinas de poliamida e etileno vinil álcool (EVOH). A taxa de permeabilidade ao oxigênio de filmes com EVOH em geral é inferior a $20\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}$, a 23°C e 1 atm. Poliamidas apresentam valores superiores a estes e são consideradas de permeabilidade intermediária (OLIVEIRA et al., 2006).

A utilização de tecnologias de preservação que visam à extensão da vida útil de pescados e derivados vem crescendo a cada ano. Pesquisas nesse setor estão tornando-se mais intensas no intuito de promover menores interações entre o alimento e as embalagens, manter a qualidade e retardar as reações de deterioração, evitar perdas de peso e alterações de aparência, textura e aroma (BACHION e COSTA, 2003; OLIVEIRA et al., 2006). Os produtos da oxidação de ácidos graxos formados *in vivo* ou absorvidos da dieta, conforme elucidado anteriormente, originam uma série de derivados cuja atividade biológica relatada é iniciar e causar a progressão da arteriosclerose e envelhecimento precoce (WEISBURGER, 2000), portanto torna-se importante a prevenção da oxidação lipídica dos alimentos. Métodos de embalagem como o vácuo já foram estudados e mostraram-se efetivos na extensão da vida útil do bagre de canal congelado ou refrigerado (SILVA et al., 1993; SILVA e WHITE, 1994).

3. ARTIGOS CIENTÍFICOS

3.1 Artigo 1

LIPID AND COLOR CHANGES DURING FROZEN STORAGE OF FILLETTS FROM SILVER CATFISH (*RHAMDIA QUELEN*) FED WITH DIFFERENT LIPID SOURCES.

**Artigo em fase final de revisão pelos autores para ser submetido ao
Journal of Agricultural and Food Chemistry
(configurado conforme as normas da revista)**

**Lipid and color changes during frozen storage of fillets from silver catfish
(*Rhamdia quelen*) fed with different lipid sources**

Jucieli Weber^a, Vivian C. Bochi^a, Cristiane P. Ribeiro^b, André de M. Victório^b, Marcos E. Losekann^c, João Radünz Neto^d, Tatiana Emanuelli^{b*}

^aPrograma de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Camobi, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^bNúcleo Integrado de Desenvolvimento em Análises Laboratoriais (NIDAL), Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Camobi, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^cPrograma de Pós-graduação em Zootecnia, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Camobi, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^dDepartamento de Zootecnia, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Camobi, 97015-900, Santa Maria, RS, Brazil

* Corresponding author. Tel.: +55 55 3220 8547; fax: +55 55 3220 8353.

E-mail address: tatiemanuelli@smail.ufsm.br (T. Emanuelli).

Corresponding author:

Tatiana Emanuelli

Núcleo Integrado de Desenvolvimento de Análises Laboratoriais (NIDAL)

Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos

Centro de Ciências Rurais

Universidade Federal de Santa Maria

Campus – Camobi, 97105-900

Santa Maria, RS - Brasil

Telephone: +55 55 3220 8547

Fax: +55 55 3220 8353

E-mail: tatiemanuelli@smail.ufsm.br

ABSTRACT

The influence of the inclusion (5%) of soybean or rice oil in silver catfish diet and vacuum packaging on lipid and color stability of silver catfish (*Rhamdia quelen*) fillets was evaluated during frozen storage (18 months). The different diets had no effect on the proximate composition of the fish fillets. Thiobarbituric acid reactive substances content of the fillets from both diets increased after 12 months of storage with and without vacuum, but this increase was higher in fish fed with soybean oil. Color parameters were not affected by the vacuum storage or diet, but most parameters (a^* , b^* , chroma, and Hue values) were affected by the time of storage. Hue value showed that raw fillets tended to yellowness and after 18 months of frozen storage became greener. The content of various fatty acids in fillets was influenced by the type of vegetable oil used in the diet, but n-3/n-6 polyunsaturated fatty acids ratio and unsaturated/saturated fatty acids ratio did not differ between diets.

KEYWORDS: rice oil; soybean oil; vacuum package; fatty acid profile; lipid oxidation; CIELab

INTRODUCTION

Fish is an important source of lipids for human diet, because of their high polyunsaturated fatty acids (PUFA) concentration (1). PUFA can reduce blood LDL cholesterol, has antithrombotic, antiinflammatory, antiarrhythmic, and vasodilatory properties (2). Besides, PUFA may help to prevent coronary heart disease, hypertension, type 2 diabetes, and insulin resistance.

Lipids are also important for fish metabolism, improving energy, and being a component of hormones and membranes (3). Fish oil is a common fat source in fish diets, because of its high proportion of long-chain n-3 fatty acids, which are nutritionally essential to fish (4). However, because of the predictable insufficient fish oil availability for fish feeding, alternative sources must be assessed (5). It was observed that soybean oil could replace at least 50% of fish oil in rainbow trout diet without compromising growth and feed utilization (6).

Besides affecting growth performance, fat source used in fish diet may also affect fatty acid composition of fish muscle, being important for the nutritional value of fish food products (7). The content of long chain n-3 fatty acids eicosapentaenoic acid (EPA) and docosahexaenoic acid (DHA) of channel catfish (*Ictalurus punctatus*) increased with the supplementation of fish oil in diets (8). Therefore, replacement of dietary fish oil with vegetable oil may affect the composition of fish flesh and lipid stability of fish products during storage.

Brazil is among the world's leading producers of grains, especially rice and soybean. Therefore, rice and soybean are readily available and relatively low-cost raw material for oil production. Actually, a remarkable amount of these grains is used for this purpose. Rice and soybean oil are rich in linoleic (18:2n-6), oleic (18:1n-9), and palmitic acid (16:0) (9,10). However, rice oil has higher monounsaturated fatty acid content (mainly oleic acid) and lower PUFA content when compared to soybean oil (9,10).

Silver catfish (*Rhamdia quelen*) is a fish native from the Central and South America that has attracted fish producers and consumers from South Brazil, because it has a very good taste, low fat concentration and is well adapted to fish farming (11). Soybean oil has already been tested as a nutrient source for silver catfish in the larval stage of development and had a good result on survival (12). In addition, juveniles of silver catfish (*Rhamdia quelen*) fed with diets containing 5-10% rice, soybean, or canola oil had good survival and growth performance (13).

Fish are very perishable food, and this favours the lost of quality of the product and causes economic loses. Frozen storage is an important preservation method for fish and fish products (14). However, shelf life of fish and fishery products is limited by undesirable changes that include protein denaturation and lipid oxidation (15,16). Lipid oxidation is catalyzed by heat, light, trace metals, or enzymes and involves free radical generation in the presence of oxygen (17). Therefore, lowering oxygen levels during storage may slow down lipid and pigment oxidation rates (18). Vacuum package is an alternative to reduce the levels oxygen around food and has been widely evaluated to extend the shelf life of various food products including fish (19).

Although there are a number of studies on silver catfish nutrition, growth, and survival (12, 20, 21), no study was found evaluating the shelf life of silver catfish food products or its relationship with fish diet composition. In this context, the present study was conducted to evaluate the influence of diets containing rice or soybean oil on lipid and color changes during the frozen storage of silver catfish fillets package with or without vacuum.

MATERIALS AND METHODS

Sampling

Juveniles (120) of silver catfish with initial average weights of 71.0 ± 0.8 g were distributed in 6 tanks (280 L water capacity) in two treatments and three replicates. Water temperature was kept around 26°C and a dairy clean was done. Fish were fed twice a day, with one of the two isonitrogenous (32% protein) and isoenergetic (3.100 kcal/kg diet) diets adjusted according to Lazzari et al. (20), consisting in inclusion of 5% rice or soybean oil (**Table 1**). After three months (January to April, 2005) fish were killed in an ice-water slurry, gutted, and immediately transported to the laboratory in ice-containing boxes. Fresh fish were washed with tap water several times to remove adhering blood and slime. They were then prepared removing head, backbone, skin, tail, and fin, resulting from the silver catfish carcass, only two fillets (approximately 52 g) and the yield of the fillets were around 33%.

Fillets from each diet group were randomly subdivided into two groups and then packed into low O₂ permeable ($7.59 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$, at -20°C and 66% RH) plastic bags composed of three layer laminate (low density polyethylene, polyamide and low density polyethylene, adhered with adhesive based on polyethylene) manufactured by Celofix (Cambé, Paraná State, Brazil). The laminate was fully transparent. One group was flushed with

atmospheric air and the other was submitted to vacuum. The vacuum package machine used was a Selovac, type Minivac, model CV18 (São Paulo State, Brazil).

Samples were stored at $-20\pm 1^{\circ}\text{C}$ for 18 months being analyzed after three, six, twelve, and eighteen months of storage. Three independent fillet samples of fish fed with diets including rice or soybean oil were analyzed before frozen storage to serve as control (storage time 0).

Analysis

Proximate composition: Proximate composition of fish fillets were done in duplicate for moisture, protein, lipid, and ash contents. Moisture was determined by the weight loss after 4 hours at 60°C in an assisted air circulation oven, followed by 8 hours at 105°C . Ash content was determined at 550°C (method 923.03) according to AOAC (22). Crude protein ($\text{N} \times 6.25$) was determined by the microKjeldahl procedure (method 960.52) of the AOAC (22). Fat was determined gravimetrically after petroleum ether extraction (method 960.39) (22).

Fatty acid profile: Lipids were extracted using the method of Folch (23), saponified in methanolic KOH solution and then esterified in methanolic H_2SO_4 solution (24). The fatty acid methyl esters (FAME) were analyzed using an Agilent Technologies gas chromatograph (HP 6890) fitted with a capillary column DB-23 (50% cyanopropyl-methylpolysiloxane, 60 m x 0.25 mm x 0.25 μm) and flame ionization detection. The injection and detector temperature were set at 250°C and the carrier gas was nitrogen (0.6 ml min^{-1}). After injection (1 μL , split ratio 50:1) the column temperature was hold at 120°C for 5 min, then increase to 240°C at $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$, and hold at this temperature for 10 min. Standard FAME were run under the same conditions and the subsequent retention times were used to identify fatty acids. The fatty acids were expressed as percent of the total area of identified fatty acid peaks.

TBARS determination: Fillets were homogenized with 1.5% KCl (1:5, w/v) and the supernatant was used for determination of TBARS as described by Buege and Aust (25). Briefly, samples were incubated at 100°C for 15 minutes in a medium containing trichloroacetic acid and thiobarbituric acid. After incubation, butyl alcohol was used to extract the reaction product that was determined at 535 nm.

Color measurements: The flesh color was assessed using a CR-300 Chromameter (Minolta, Osaka, Japan) according to the Intl. Commission on Illumination (CIE 1976 $L^* a^* b^*$), using a standard illuminant D65, with 10° supplementary standard observer and a standard calibration plate (number 15233011). Three measurements were recorded at each fillet, with the illumination system being rotated 90° between each measurement. Measurements were made directly on the sample with no glasses between the sample and the equipment. The L^* indicates lightness and a^* and b^* are chromaticity coordinates, where $+a^*$ is the red direction, $-a^*$ is the green direction, $+b^*$ is the yellow direction, $-b^*$ is the blue direction. From the a^* and b^* values, the chroma (C^*) and hue (H°) values were calculated. The chroma is an expression of the saturation or intensity and clarity of the color. It is expressed by the equation; $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ (26) and it is 0 at the center and increases according to the distance from the center. Hue is the observable color and is calculated by the equation, $H^\circ = \tan^{-1}(b^*/a^*)$ (26). The angle H° is defined as starting at the $+a^*$ axis and is expressed in degrees; 0° would be $+a^*$ (red), 90° would be $+b^*$ (yellow), 180° would be $-a^*$ (green), and 270° would be $-b^*$ (blue).

Statistical analysis

The effect of diet on the proximate composition was analyzed by Student's t-test. TBARS, color parameters, and fatty acid profile were analyzed by three-way ANOVA (2 diets x 2 package conditions x 4 or 5 storage times) using time as repeated measure. Post-hoc analysis was carried out by Duncan's test. Differences were considered to be significant when $P < 0.05$. Data were analyzed using the Statistica 6.0 software package.

RESULTS AND DISCUSSION

Proximate composition of fresh fillets

The proximate composition of the silver catfish fillets is presented in **Table 2** and is in accordance with the results obtained by Lazzari et al. (20) for silver catfish juveniles. There were no significant differences in the proximate composition between fillets from silver catfish fed with diets containing rice or soybean oil.

Oxidative changes during frozen storage

TBARS value, which measures the malonaldehyde (MDA) concentration, is widely used as an indicator of the degree of lipid oxidation. The effects of experimental diets (rice or soybean oil) and package conditions (without or with vacuum) on MDA concentration in fish fillets stored frozen for 18 months are shown in **Figure 1**. No vacuum effect was observed on the TBARS value of silver catfish fillets. ANOVA revealed a significant storage time x diet interaction on TBARS value during frozen storage. TBARS value was similar in both diets up to 6 months of frozen storage and did not show significant changes during this period. However, TBARS value remarkably increased after 12 months, and this increase was more prominent in fillets from silver catfish fed soybean oil-diet ($P < 0.05$). Aubourg and Ugliano (27) observed similar increase in the TBARS values in horse mackerel stored at -20°C without brine for 9 months. In contrast, no significant increase of TBARS value was observed in the light muscle of rainbow trout after 34 weeks of storage (28).

According to Al-Kahtani et al. (29) meat products can be considered in a good conservation state, concerning to oxidative changes, when they had less than 3 mg MDA/kg. Hence, all samples evaluated were suitable for consumption up to 18 months of storage. It probably occurred because silver catfish is a lean fish (**Table 1**) and MDA increases faster in fatty fishes.

Color changes during frozen storage

ANOVA revealed no significant effect of packaging condition on any evaluated color parameter. Hence, results of both packaging conditions evaluated (without or with vacuum) were pooled and color parameters were presented only as a function of diet and storage time (**Table 3**). ANOVA revealed a significant diet x storage time interaction on L^* value. Fillets from fish fed with rice oil-diet did not change L^* values over the storage time (**Table 3**). Fillets from fish fed soybean oil-diet had L^* values similar to those fed rice oil-diet up to 3 months of storage. However, a significant increase of L^* values was observed in fillets from fish fed soybean oil-diet starting after 12 months of storage. According to Morkore (30) L^* value can be related to protein conformational changes that could change the reflection of the incident light. It is possible that protein oxidation had accompanied TBARS increase after 12 months of storage and could be responsible for these changes.

The other color parameters evaluated were not affected by diet, but showed remarkable changes due to the storage time ($P < 0.05$). The a^* value represents the redness of the muscle and it is influenced by blood concentration (31). Lipid and/or protein oxidation

may accelerate hemoglobin autoxidation, decreasing a^* value (31). Accordingly, a^* values decreased during storage in fillets from both diet groups (**Table 3**; $P < 0.05$), which can be related to the increase of oxidation reactions, as indicated by TBARS increase (**Figure 1**).

The yellowness (b^* value) and saturation (chroma value) of fillets also decreased after 18 months of frozen storage in both diet groups (**Table 3**; $P < 0.05$). This finding contrasts with that of Wetterskog and Undeland (31), who observed an increase in the b^* value along with TBARS increase, and attributed the increase of yellowness to the polymerization of Schiff bases into yellow pigments. Hue values indicate that fillets from silver catfish tend to yellowness, but become greener after 18 months of frozen storage. This behavior was observed in fillets of fish from both diet groups. Sensory evaluations are needed to determine the impact of this change on the overall acceptability of silver catfish fillets, since color changes may limit shelf life.

Fatty acid profile changes during frozen storage

ANOVA revealed no significant effect of packaging condition on any evaluated fatty acid. Hence, results of both packaging conditions evaluated (without or with vacuum) were pooled and fatty acid profile was presented only as a function of diet and storage time (**Table 4**). The predominant fatty acids found in fillets from silver catfish fed with diets containing rice and soybean oil were oleic acid (C18:1n-9c), palmitic acid (C16:0), and linoleic acid (C18:2n-6c). These findings are in agreement with those obtained for Japanese and Thai catfish (32).

No significant effect of diet or storage time was observed on the levels of C14:0, C16:0, total saturated fatty acids, or in the unsaturated/saturated fatty acids ratio. A significant main effect of diet was observed on the levels of C18:0, C18:2n-6c, C18:3n-3, C22:5n-3, total polyunsaturated fatty acids (PUFA), total n-3 PUFA, and total n-6 PUFA, and *post hoc* analysis revealed higher levels in fillets from fish fed with soybean oil-diet when compared to those fed with rice oil-diet ($P < 0.05$). A significant main effect of diet was also observed on the levels of C16:1n7c, C18:1n-9c, C20:1n-9, and total monounsaturated fatty acids. However, these fatty acids were found at higher levels in fillets from silver catfish fed rice oil-diet when compared to soybean oil-diet ($P < 0.05$).

These findings contrast with those obtained by Milinsk et al. (33) that observed no difference in the fatty acid profile of snail muscle between animals fed soybean oil or rice oil-containing diets. This difference could be related to different metabolism of the animal

evaluated and/or to the lower content of vegetable oil included in the experimental diets (3%) in that study.

According to Caballero et al. (6) the fish lipid profile reflect the fatty acid profile of its diet. Both rice and soybean oil have high values of unsaturated fatty acids (9,10). However, unsaturated fatty acids of rice are mainly n-6 and n-9 type, while soybean oil, despite having higher n-6 content than rice, have also higher n-3 content (9,10). This fact was reflected on the lipid profile of silver catfish fillets that revealed a higher value of n-3 and n-6 PUFA for those fed soybean oil-diet, but it did not affect the n-3/n-6 ratio. Total MUFA values were higher in fish fed rice oil-diet, while total PUFA were higher in fish fed soybean oil-diet. It can also be explained by the composition of vegetable oil used in fish diet, because rice oil has higher values of MUFA and soybean of PUFA (9,10). Rice oil provides higher concentration of oleic acid (about 2 times) and lower concentration of stearic acid (about 60% lower), linoleic acid (about 30% lower) and linolenic acid (about 80% lower) than soybean oil (9,10).

The storage time had a significant main effect on the content of most fatty acids, but the behavior varied according to the compound evaluated (**Table 4**). C18:1n-9c (rice oil-diet) and C18:3n-3 (rice and soybean oil-diet) decreased during frozen storage, probably due to oxidation ($P<0.05$). In contrast, an increase of C16:1n-7c and C22:6n-3 was observed after 18 months of frozen storage in fillets from both diets ($P<0.05$). Since fatty acid levels were presented as the normalized content relative to the total content, this increase probably occurred due to the reduction in the levels of the other fatty acids. Similarly, the content of C22:5n-3, C20:4n-6 (only in soybean oil-diet), n-3 PUFA (only in soybean oil-diet), n-6 PUFA (only in soybean oil-diet), and total PUFA (only in soybean oil-diet) also increased up to 12 months of storage. However, the levels of these fatty acids decreased at 18 months of storage ($P<0.05$), probably due to their loss by oxidation. The n-3/n-6 ratio had small changes over the time with a slightly higher value being observed in fillets from fish fed soybean oil-diet after 12 months of storage. The levels of the other fatty acids evaluated remained unchanged during frozen storage. Polvi and Ackman (34) studying the lipid profile of salmon fed with canola oil and stored for more than 8 months observed a decrease in the n-3 values at the end of the storage time.

In conclusion, our study showed that vacuum packaging did not affect shelf life or nutritional value of frozen silver catfish. The type of vegetable oil included in the diet did not change proximate composition or the color of fillets, but affected fatty acid profile and lipid stability during frozen storage. Although various fatty acids were found at different levels in

fillets from fish fed soybean and rice oil-diets, n-3/n-6 PUFA ratio and UFA/SFA ratio did not differ between diets. Fillets from fish fed rice oil-diet had slower lipid oxidation when compared to soybean oil-diet.

ACKNOWLEDGEMENTS

Work supported by grants 475017/03-0 (Edital Universal CNPq) and MCT/FINEP - AQUICULTURA – Ação Transversal 12/2005. Tatiana Emanuelli and João Radunz Neto are the recipients of CNPq research fellowships. Vivian Caetano Bochi and Marcos Eliseu Losekann were the recipients of a CAPES Master degree fellowship. Cristiane Portes Ribeiro was the recipient of a FAPERGS Scientific Initiation Fellowship. André de Moura Victório was the recipient of a FIPE/UFSM Scientific Initiation Fellowship.

LITERATURE CITED

- (1) Puwastien, P.; Judprasong, K.; Kettwan, E.; Vasanachitt, K.; Nakngamanong, Y.; & Bhattacharjee, L. Proximate composition of raw and cooked Thai freshwater and marine fish. *Journal of Food Composition and Analysis*. **1999**, *12*, 9-16.
- (2) Lombardo, Y.; Chicco, A. G. Effects of dietary polyunsaturated n-3 fatty acids on dyslipidemia and insulin resistance in rodents and humans. A review. *Journal of Nutritional Biochemistry*. **2006**, *17*, 1-13.
- (3) Schulz, C.; Knaus, U.; Wirth, M.; Rennert, B. Effects of varying dietary fatty acid profile on growth performance, fatty acid, body and tissue composition of juvenile pike perch (*Sander lucioperca*). *Aquaculture Nutrition*. **2005**, *11*, 403-413.
- (4) NRC. *National Research Council. Nutrient Requirements of Fish*. National Academy Press: Washington, **1993**; 13-15.
- (5) FAO. *The State of World Fisheries and Aquaculture*. Rome, Italy. Publication Division, Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO), Viale delle Terme di Caracalla, 00100 Rome, Italy.
- (6) Caballero, M.J.; Obach, A.; Rosenlund, G.; Montero, D.; Gisvold, M.; Izquierdo, M.S. Impact of different dietary lipid sources on growth, lipid digestibility, tissue fatty acid composition and histology of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Aquaculture*. **2002**, *214*, 253–271.

- (7) Justi, K.C.; Hayashi, C.; Visentainer, J.V.; de Souza, N.E.; Matsushita, M. The influence of feed supply on the fatty acid profile of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) fed on a diet enriched with n-3 fatty acids. *Food Chemistry*. **2003**, *80*, 489-493.
- (8) Morris, C.A.; Haynes, K.C.; Keeton, J.T.; Gatlin, D.M. Fish oil dietary effects on fatty acid composition and flavor of channel catfish. *Journal of Food Science*. **1995**, *60*, 1225-1227.
- (9) Rora, A.M.B.; Ruyter, B.; Skorve, J.; Berge, R.K.; Slinning, K.-E. Influence of high content of dietary soybean oil on quality of large fresh, smoked and frozen Atlantic salmon (*Salmon salar*). *Aquaculture International*. **2005**, *13*, 217-231.
- (10) Cabrera M.C.; Saadoun, A.; Grompone, A.; Pagano, A.; Salhi, M; Olivero, M.; Del Puerto, M. Enriching the egg yolk in n-3 fatty acids by feeding hens with diets containing horse fat produced in Uruguay. *Food Chemistry*. **2006**, *98*, 767-773.
- (11) Luchini, I.; Avendaño, T. Primeros resultados de cultivo de un pez de aguas cálidas (*Rhamdia sapo*) con fines de producción y consume humano. *Revista Argentina de Producción Animal*. **1985**, *4*, 621-629.
- (12) Uliana, O.; Da Silva, J.H.S.; Radünz Neto, J. Diferentes fontes de lipídios testadas na criação de larvas de jundiá (*Rhamdia quelen*), Pisces, Pimelodidae. *Ciência Rural*. **2001**, *31*, 129-133.
- (13) Losekann, M.E. *Produção de jundiá (Rhamdia quelen) alimentados com dietas contendo óleos de arroz, canola ou soja*. Master's dissertation. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brazil, 2006, 46pp.
- (14) Benjakul, S.; Bauer, F. Biochemical and physicochemical changes in catfish (*Silurus glanis* Linne) muscle as influenced by different freeze-thaw cycles. *Food Chemistry*. **2001**, *72*, 207-217.
- (15) Tokur, B.; Ozkütük, S.; Atici, E.; Ozyurt, G.; Ozyurt, E. C. Chemical and sensory quality changes of fish fingers, made from mirror carp (*Cyprinus carpio* L., 1758), during frozen storage (-18°C). *Food Chemistry*. **2006**, *99*, 335-341.
- (16) Sarma, J.; Reddy, G. V. S.; Srikar, L. N. Effect of frozen storage on lipids and functional properties of proteins of dressed Indian oil sardine (*Sardinella longiceps*). *Food Research International*. **2000**, *33*, 815-820.
- (17) Zuta, P. C., Simpson, B. K., Zhao, X., & Leclerc, L. The effect of α -tocopherol on the oxidation of mackerel oil. *Food Chemistry*. **2007**, *100*, 800-807.

- (18) Andreo, A.I.; Doval, M.M.; Romero, A.M.; Judis, M.A. Influence of heating time and oxygen availability on lipid oxidation in meat emulsions. *European Journal of Lipid Science and Technology*. **2003**, 105, 207-213.
- (19) Ruff, N.; Fitzgerald, R. D.; Cross, T. F.; Kerry, J. P. Shelf-Life Evaluation of Modified Atmosphere and vacuum package fillets of Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*), following dietary α -tocopheryl acetate supplementation. *Journal of Aquatic Food Product Technology*. **2004**, 12, 23-37.
- (20) Lazzari, R.; Radünz-Neto, J.; Emanuelli, T.; Perdon, F. de A.; Costa, M. L.; Losekann, M. E.; Correia, V.; Bochi, V.C. Diferentes fontes protéicas para alimentação do jundiá (*Rhamdia quelen*). *Ciência Rural*. **2006**, 36, 240-246.
- (21) Copatti, C.E.; Coldebella, I.J.; Radünz Neto, J.; Garcia, L.O.; Rocha, M.C. da; Baldisserotto, B. Effect of dietary calcium on growth and survival of silver catfish fingerlings, *Rhamdia quelen* (Heptapteridae), exposed to different water pH. *Aquaculture Nutrition*. **2005**, 11, 345-350.
- (22) AOAC. *Official methods of analysis of the association of the official analysis chemists* (16th ed.). Arlington, Virginia: Association of Official Analytical Chemists, **1995**.
- (23) Folch, J.; Lee, M.; Sloane-Stanley, G.H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *Journal of Biological Chemistry*. **1957**, 226, 497-509.
- (24) Hartman, L.; Lago, B. C. A. Rapid preparation of fatty, methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*. **1973**, 22, 457-477.
- (25) Buege, J. A.; Aust, S. D. Microsomal lipid peroxidation. *Methods in Enzymology*. **1979**, 52, 302-310.
- (26) Hunt, R. W. G. The specification of colour appearance: I. Concepts and terms. *Colour Research Applied*. **1977**, 2, 55-68.
- (27) Aubourg, S.P.; Ugliano, M. Effect of brine pre-treatment on lipid stability of frozen horse mackerel (*Trachurus trachurus*). *European Food Research Technology*. **2002**, 215, 91-95.
- (28) Ingemansson, T.; Kaufmann, P.; Ekstrand, B. Multivariate evaluation of lipid hydrolysis and oxidation data from light and dark muscle of frozen stored rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **1995**, 42, 2046-2052.

- (29) Al-Kahtani, H.A.; Abu-Tarboush, H.M.; Bajaber, A.S.; Atia, M.; Abou-Arab, A.-A.; El-Mojaddidi, M.-A. Chemical changes after irradiation and post-irradiation storage in tilapia and Spanish mackerel. *Journal of Food Science*. **1996**, 91, 729-733.
- (30) Morkore, T. Relevance of dietary oil source for contraction and quality of pre-rigor filleted Atlantic cod, *Gadus morhua*. *Aquaculture*. **2006**, 251, 56-65.
- (31) Wetterskog, D.; Undeland, I. Loss of redness (a*) as a tool to follow hemoglobin-mediated lipid oxidation in washed cod mince. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **2004**, 7214-7221.
- (32) Shirai, N.; Suzuki, H.; Tokairin, S.; Ehara, H.; Wada, S. Dietary and seasonal effects on the dorsal meat lipid composition of Japanese (*Silurus asotus*) and Thai catfish (*Clarias macrocephalus* and hybrid *Clarias macrocephalus* and *Clarias galipinus*). *Comparative Biochemistry and Physiology - Part A*. **2002**, 132, 609-619.
- (33) Milinsk, M.V.; Padre, R.G.; Hayashi, C.; Souza, N.E.; Matsushita, M. Influence of diets enriched with different vegetable oils on the fatty acid profiles of snail *Helix aspersa maxima*. *Food Chemistry*. **2003**, 82, 553-558.
- (34) Polvi, S.M.; Ackman, R.G. Atlantic Salmon (*Salmo salar*) muscle lipids and their response to alternative dietary fatty acid sources. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **1992**, 40, 1001-1007.

Table 1: Formulation (g %) and chemical composition (% of weight of feed) of diets

<i>Ingredients</i>	<i>Diets</i>	
	<i>With rice oil</i>	<i>With soybean oil</i>
Meat and bone meal	30	30
Soybean meal	24	24
Maize	20	20
Wheat bran	18	18
Rice oil	5	-
Soybean oil	-	5
Salt	1	1
Bicalcium phosphate	1	1
Mineral and vitamin premix ^a	3	3
Etoxiquin ^b	0.01	0.01
<i>Chemical composition (%)</i>		
Protein	32.56	32.32
Fat	11.63	11.92
Moisture	8.61	8.57
Ash	16.50	18.14
Crude fiber	2.97	2.72
Available energy (kcal/kg)	3067.6	3157.9

^a Vitamin and mineral premix (per kg of product): folic acid, 400 mg; nicotinic acid, 14000 mg; pantothenic acid, 8000 mg; thiamin, 1400 mg; vitamin A, 6000000 IU; riboflavin, 3375 mg; pyridoxine, 4830 mg; cyanocobalamine, 5000 µg; ascorbic acid, 25000 mg; vitamin D₃, 530000 IU; vitamin E, 22500 mg; vitamin K₃, 5000 mg; cobalt, 1500 mg; copper, 15000 mg; colin, 1500 mg; iron, 50000 mg; iodine, 700 mg; manganese 23000 mg; selenium, 250 mg; zinc, 40000 mg.

^b (32% etoxiquin, 18% propyl-galate, 50% starch)

Table 2: Proximate composition (%) of silver catfish fillets before frozen storage

	Rice oil-diet	Soybean oil-diet
Moisture	74.51 ± 0.53	74.49 ± 0.29
Ash	1.33 ± 0.03	1.33 ± 0.02
Protein	20.62 ± 0.19	21.14 ± 0.26
Fat	5.76 ± 0.25	5.50 ± 0.48

Results are means ± standard error (n=3).

Table 3: Color parameters of silver catfish fillets during frozen storage

Months	Rice oil-diet				Soybean oil-diet			
	0	3	12	18	0	3	12	18
L*	93.96±1.43 ^c	93.85±2.12 ^c	96.90±0.80 ^{a,b,c}	96.12±1.07 ^{b,c}	93.19±0.83 ^c	97.25±1.36 ^{a,b,c}	98.23±1.07 ^{a,b}	100.00±0.85 ^a
a*	1.88±1.32 ^a	0.94±0.78 ^{a,b,c}	1.57±0.58 ^{a,b}	-0.89±0.43 ^{c,d}	1.37±0.81 ^a	-0.45±0.70 ^{b,c,d}	-0.58±0.42 ^{b,c,d}	-1.84±0.91 ^d
b*	5.78±0.75 ^a	5.30±2.98 ^a	3.85±0.42 ^a	1.35±1.19 ^b	4.29±0.23 ^a	4.39±0.45 ^a	3.85±0.48 ^a	1.22±0.54 ^b
Chroma	6.66±0.92 ^a	5.57±1.30 ^{a,b}	4.39±0.34 ^{a,b,c}	2.87±0.69 ^c	4.77±0.47 ^{b,c}	4.69±0.44 ^{a,b,c}	4.02±0.46 ^{b,c}	3.09±0.41 ^c
Hue	77.63±11.60 ^c	80.11±6.86 ^c	68.81±8.68 ^c	156.64±27.97 ^a	74.48±7.87 ^c	92.18±9.48 ^c	110.81±14.31 ^{b,c}	141.80±20.95 ^{a,b}

Values are means ± standard error (n=6). Means within the same row that have no common letters differ significantly ($P<0.05$).

Table 4: Fatty acid composition (% of total fatty acids) of silver catfish fillets during frozen storage

Months	Rice oil-diet					Soybean oil-diet				
	0	3	6	12	18	0	3	6	12	18
C14:0	1.53±0.04	1.41±0.04	1.49±0.05	1.38±0.06	1.60±0.39	1.36±0.04	1.27±0.03	1.29±0.02	1.20±0.03	1.34±0.06
C16:0	24.56±0.29	24.35±0.39	24.71±0.30	23.81±0.38	24.07±0.68	23.92±0.23	23.24±0.30	23.90±0.71	22.79±0.21	23.75±1.18
C18:0	9.48±0.21 ^c	9.59±0.08 ^c	9.68±0.19 ^c	10.62±0.29 ^b	9.64±0.72 ^c	12.03±0.33 ^a	10.88±0.35 ^b	11.45±0.20 ^{ab}	11.76±0.31 ^{ab}	10.84±0.75 ^b
Σ SFA	35.58±0.22	35.36±0.46	36.02±0.37	35.98±0.25	35.31±1.30	37.57±0.45	35.59±0.36	36.69±0.79	35.74±0.43	35.94±1.87
C16:1n-7c	3.45±0.29 ^{b,c,d}	3.82±0.20 ^{b,c}	3.75±0.30 ^{b,c,d}	3.36±0.41 ^{b,c,d}	6.18±0.72 ^a	2.49±0.16 ^d	2.70±0.28 ^{c,d}	3.03±0.08 ^{c,d}	3.36±0.16 ^{c,d}	4.48±0.70 ^b
C18:1n-9c	38.83±0.45 ^a	37.42±0.71 ^a	37.44±0.38 ^a	36.79±0.61 ^{ab}	35.03±1.35 ^{b,c}	33.49±0.93 ^{c,d}	31.87±0.32 ^{d,e}	32.05±1.04 ^{d,e}	29.95±0.66 ^e	33.04±0.69 ^{c,d}
C20:1n-9	1.24±0.02 ^a	1.21±0.09 ^{ab}	1.19±0.02 ^a	1.28±0.07 ^a	1.24±0.14 ^a	0.84±0.14 ^c	0.88±0.03 ^{b,c}	0.80±0.17 ^c	0.86±0.07 ^c	0.67±0.12 ^c
Σ MUFA	43.52±0.35^a	42.45±1.48^a	42.39±0.43^a	41.43±0.83^a	42.45±1.25^a	36.82±1.01^{b,c}	35.46±0.39^{b,c}	35.87±1.09^{b,c}	34.17±0.68^c	38.19±1.17^b
C18:2n-6c	17.45±0.25 ^c	17.89±0.28 ^c	17.92±0.33 ^c	18.27±0.77 ^c	17.63±0.66 ^c	21.45±0.73 ^b	23.85±0.49 ^a	22.03±0.50 ^b	23.02±0.52 ^{ab}	21.89±0.99 ^b
C18:3n-3	0.97±0.01 ^c	0.96±0.05 ^c	0.85±0.03 ^c	0.79±0.03 ^c	0.85±0.09 ^c	1.38±0.10 ^{ab}	1.41±0.04 ^a	1.30±0.05 ^{ab}	1.22±0.04 ^b	1.19±0.08 ^b
C20:4n-6	0.82±0.05 ^c	1.21±0.10 ^{b,c}	0.94±0.04 ^{b,c}	1.36±0.20 ^{b,c}	1.25±0.27 ^{b,c}	0.99±0.14 ^{b,c}	1.34±0.10 ^{b,c}	1.47±0.21 ^b	2.07±0.30 ^a	1.08±0.21 ^{b,c}
C22:5n-3	0.38±0.02 ^c	0.49±0.02 ^{b,c}	0.49±0.02 ^{b,c}	0.47±0.07 ^{b,c}	n.d. ^d	0.43±0.03 ^c	0.61±0.03 ^{b,c}	0.73±0.13 ^{ab}	0.89±0.18 ^a	0.38±0.07 ^c
C22:6n-3	1.06±0.05 ^d	1.63±0.17 ^{c,d}	1.36±0.10 ^{c,d}	1.66±0.28 ^{c,d}	2.63±0.58 ^{ab}	1.35±0.14 ^{c,d}	1.94±0.11 ^{b,c,d}	2.12±0.39 ^{ab,c}	2.88±0.37 ^a	1.37±0.16 ^{c,d}
Σ PUFA	20.68±0.20^d	22.19±0.41^d	21.56±0.38^d	22.40±0.83^d	22.24±0.66^d	25.60±1.06^c	29.15±0.44^{ab}	27.44±0.59^{b,c}	30.09±0.40^a	25.86±1.00^c
Σ n-3	2.41±0.06 ^c	3.09±0.23 ^{b,c}	2.71±0.10 ^c	2.78±0.25 ^c	3.35±0.50 ^{b,c}	3.16±0.24 ^{b,c}	3.96±0.12 ^b	3.94±0.33 ^b	4.99±0.51 ^a	2.88±0.22 ^c
Σ n-6	18.28±0.22 ^c	19.10±0.28 ^c	18.85±0.34 ^c	19.62±0.78 ^c	18.89±0.77 ^c	22.44±0.82 ^b	25.19±0.43 ^a	23.50±0.46 ^{ab}	25.10±0.38 ^a	22.98±1.00 ^b
n-3/n-6	0.13±0.01 ^c	0.16±0.01 ^{ab,c}	0.14±0.01 ^{b,c}	0.14±0.01 ^{b,c}	0.18±0.03 ^{ab}	0.14±0.01 ^{b,c}	0.16±0.01 ^{ab,c}	0.17±0.01 ^{ab,c}	0.20±0.02 ^a	0.13±0.01 ^c
UFA/SFA	1.80±0.01	1.83±0.03	1.78±0.03	1.77±0.02	1.85±0.09	1.66±0.03	1.83±0.03	1.73±0.06	1.80±0.03	1.82±0.13

Values are means ± standard error (n=6). Means within the same row that have no common letters differ significantly ($P<0.05$). C20:0, C22:0, C24:0, C14:1n-5, C22:1n-9, C18:2n-6t, and C20:5n-3 were not detected. SFA= saturated fatty acids, PUFA = polyunsaturated fatty acids, MUFA = monounsaturated fatty acids.

Fig. 1

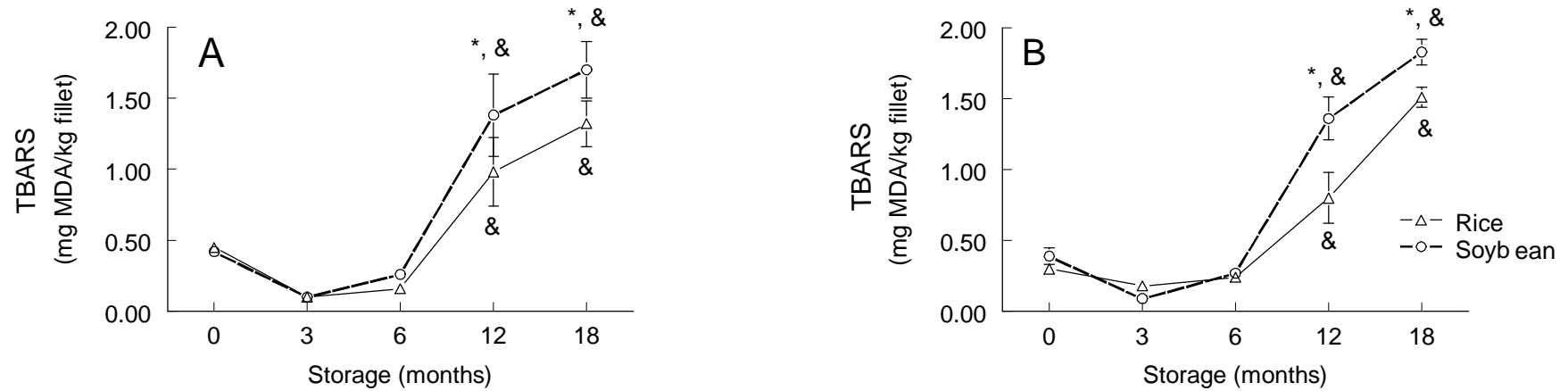


Figure 1: TBARS of silver catfish fillets fed with soybean or rice oil-diets during at -20°C for 18 months. Results are means \pm standard error (n=3). A = no vacuum package; B = with vacuum package. *Significantly different from the rice diet at the same time (P<0.05). &Significantly different from 0, 3, and 6 months of storage (P<0.05).

3.2 Artigo 2

EFFECT OF DIFFERENT COOKING METHODS ON THE OXIDATION, PROXIMATE AND FATTY ACID COMPOSITION OF SILVER CATFISH (*Rhamdia quelen*) FILLETS

Artigo submetido à revista Food Chemistry
(configurado conforme as normas da revista)

Effect of different cooking methods on the oxidation, proximate and fatty acid composition of silver catfish (*Rhamdia quelen*) fillets

Jucieli Weber^a, Vivian Caetano Bochi^a, Cristiane Portes Ribeiro^b, André de Moura Victório^b, Tatiana Emanuelli^{b*}

^aPrograma de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Camobi, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^bNúcleo Integrado de Desenvolvimento em Análises Laboratoriais (NIDAL), Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Camobi, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

* Corresponding author. Tel.: +55 55 3220 8547; fax: +55 55 3220 8353.

E-mail address: tatiemanuelli@smail.ufsm.br (T. Emanuelli).

Corresponding author:

Tatiana Emanuelli
Núcleo Integrado de Desenvolvimento de Análises Laboratoriais (NIDAL)
Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos
Centro de Ciências Rurais
Universidade Federal de Santa Maria
Campus – Camobi, 97105-900
Santa Maria, RS - Brasil
Telephone: +55 55 3220 8547
Fax: +55 55 3220 8353
E-mail: tatiemanuelli@smail.ufsm.br

Running title: Cooking of silver catfish fillets

Abstract

The influence of seven cooking methods (boiling, conventional baking, microwave baking, grilling, deep frying in soybean oil, canola oil, or partially hydrogenated vegetable oil) on the oxidation, proximate, and fatty acid composition of silver catfish (*Rhamdia quelen*) fillets was evaluated. All treatments reduced moisture and increased protein content. The free fatty acid content of fillets was significantly reduced by the different cooking methods, while conjugated dienes and peroxide values decreased for all fried samples, but remained constant in the samples submitted to the other cooking methods. Boiling and baking increased thiobarbituric acid reactive substances (TBARS), while grilling and frying did not change TBARS. Boiling, baking, and grilling did not affect the silver catfish fillets fatty acid composition. Frying in canola oil increased n-3/n-6 ratio, frying in soybean oil increased general polyunsaturated fatty acid content, and frying in hydrogenated vegetable oil incorporated trans fatty acids in the fillets.

Keywords: fish fillets, boiling, baking, frying, grilling, lipid oxidation.

1. Introduction

Silver catfish (*Rhamdia quelen*) is a freshwater fish, native from the Central and South America. It has attracted fish producers and consumers from South Brazil, because it has a very good taste, low fat content and is well adapted to fish farming (Luchini & Avendaño, 1985).

Fish has long been recognized as a valuable source of high-quality protein in the human diet. In recent years, fish lipids have also assumed great nutritional significance, because of their high polyunsaturated fatty acid levels (Puwastien, Judprasong, Kettwan, Vasanachitt, Nakngamanong & Bhattacharjee, 1999). Polyunsaturated fatty acids (PUFA) can reduce blood LDL cholesterol and have antithrombotic, antiinflammatory, antiarrhythmic, and vasodilatory properties (Lombardo & Chicco, 2006). Hence, PUFA may help to prevent coronary heart disease, hypertension, type 2 diabetes, and insulin resistance.

Studies of nutrients intake from fish, in relation to health, are frequently carried out with data obtained from raw food. However, PUFA content in raw fish tissue may not provide explicit information on the nutritive value of these species after cooking. In Brazil, fish is sometimes eaten raw, but it is usually treated by one of various cooking processes before consumption, and these processes can give rise to major changes in composition. The fish species and the cooking method used may be determinant factors for the content of essential fatty acids in the consumed products (Gladyshev, Sushchik, Gubanenko, Demirchieva & Kalachova, 2006).

Heating (boiling, grilling, baking, and frying) is applied to food to enhance its flavor and taste, inactivate pathogenic microorganisms, and increase shelf life (Bognar, 1998). Some of the major changes that occur during processing and final preparation of heated food are due to oxidation. The PUFA, such as

eicosapentaenoic (EPA) and docosahexaenoic (DHA), are considered to be especially susceptible to oxidation during heating and other culinary treatments (Sant'Ana & Mancini-Filho, 2000).

PUFA autooxidation is catalyzed by heat, light, trace metals, or enzymes and involves free radical generation. Free radicals propagate autooxidation by reacting with oxygen to form hydroperoxides, which breakdown to generate other new free radicals. The hydroperoxides formed can be measured and their concentration is used to evaluate the extent of oxidation. Some other measurements can be used to complement the oxidation studies as thiobarbituric acid reactive substances (TBARS), conjugated dienes (CD), and free fatty acids (FFA) (Zuta, Simpson, Zhao & Leclerc, 2007).

This study was therefore, conducted to determine the influence of seven cooking methods (boiling, conventional baking, microwave baking, grilling, deep frying in soybean oil, canola oil, or partially hydrogenated vegetable oil) on the composition (proximate and fatty acid profile) and lipid oxidation of silver catfish (*Rhamdia quelen*) fillets.

2. Materials and methods

2.1. Sample procedures

Samples of silver catfish (*Rhamdia quelen*) were obtained from a local fish farm (Santa Maria, Brazil) during the autumn of 2006. They were eviscerated, washed and immediately transported to the laboratory in ice containing boxes. Fresh fish were washed with tap water several times to remove adhering blood and slime, they were then prepared using common household practices, removing head,

backbone, skin, tail and fin, yielding two fillets ($88 \pm 17\text{g}$ each one). The fillets were randomly divided into 24 homogenous portions of $\sim 260\text{g}$ each, which were assigned to the three repetitions of each one of the seven cooking methods and to the raw group that was used as reference.

2.2 Cooking methods

Common methods of cooking were used. Boiling was performed at approximately 98°C (water temperature) for 12 minutes. The mean core temperature of the silver catfish fillet samples immediately after boiling was $89 \pm 9^\circ\text{C}$.

To prepare conventionally baked fillets the oven temperature was set at 250°C for 30 minutes (pre-heating), then fillets were baked during 20 minutes; being turned once after 5 min. The mean core temperature immediately after cooking was $77 \pm 10^\circ\text{C}$.

Microwave-baked fillets were prepared in a domestic microwave-oven (Brastemp - Jet Defrost Crisp) at potency 10, during 2 minutes. Mean core temperature immediately after cooking was $92 \pm 4^\circ\text{C}$.

Grilled fillets were prepared in a Black & Decker griller model G48, with thermostat set at 350°C . After set temperature was attained fillets were grilled for 10 minutes (5 min in each side). The mean core temperature immediately after grilling was around $76 \pm 7^\circ\text{C}$.

The fish fillets were deep fried in soybean oil, canola oil, or in partially hydrogenated vegetable oil during 3.5 minutes. Frying temperature was around 220°C in the soybean oil, and 215°C in the canola oil and hydrogenated vegetable oil. Means core temperatures immediately after frying were $91 \pm 5^\circ\text{C}$, $90 \pm 5^\circ\text{C}$ and $94 \pm 3^\circ\text{C}$ for soybean oil, canola oil, and hydrogenated vegetable oil, respectively.

Samples of raw or cooked fish fillets were immediately homogenized and used to determine proximate and fatty acid composition as well as free fatty acids, conjugated dienes, peroxide value, and thiobarbituric acid reactive substances (TBARS).

2.3 Analyses

2.3.1 Proximate composition

Proximate composition of cooked and uncooked fish fillets were done in duplicate for moisture, protein, lipid, and ash contents. Moisture was determined by the weight loss after 4 hours at 60°C in an assisted air circulation oven, followed by 8 hours at 105°C. Ash content was determined at 550°C (method 923.03) according to AOAC (1995). Crude protein (N x 6.25) was determined by the microKjeldahl procedure (method 960.52) of the AOAC, 1995. Lipids were extracted from the muscle tissues using the Bligh and Dyer (1959) method and used both for lipid quantification and for determination of fatty acid profile, peroxide value, conjugated dienes and free fatty acid analysis.

2.3.2 Free fatty acids (FFA)

Free fatty acids content was determined according to Lowry and Tinsley (1976) in the fat extracted by the Bligh-Dyer method (1959). Toluene was used as solvent (2.5ml), 0.5ml of 5% cupric acetate-pyridine reagent was added to the tube and shaken for 2 min. The biphasic system was centrifuged for 10 min, and the upper layer was read at 725 nm. A standard curve using oleic acid solution was used to calculate the content of free fatty acid in the sample's fat.

2.3.3 *Conjugated dienes*

Conjugated dienes value was determined in the fat extracted by the Bligh & Dyer method (1959), using cyclohexane as solvent and recording optical density (1 cm light path) at 233nm against a cyclohexane blank (Recknagel & Glende, 1984).

2.3.4 *Peroxide value (PV)*

Peroxide value was determined in the fat extracted by the Bligh-Dyer method (1959), using a ferric thiocyanate method according to Chapman and Mackay (1949). No preliminary dilution with benzene/methanol solution was necessary. A standard curve using ferric iron solution was used to calculate the content of peroxides in the sample's fat.

2.3.5 *TBARS determination*

Filletts were homogenized with 1.5% KCl and the supernatant was used for determination of TBARS as described by Buege and Aust (1978). Briefly, samples were incubated at 100°C for 15 minutes in a medium containing trichloroacetic acid and thiobarbituric acid. After incubation, butyl alcohol was used to extract the reaction product that was determined at 535 nm.

2.3.6 *Fatty acid profile*

Fatty acid composition was determined by gas chromatography. Fat was saponified in methanolic KOH solution and then esterified in methanolic H₂SO₄ solution (Hartmann & Lago, 1973). The fatty acid methyl esters (FAME) were analyzed using an Agilent Technologies gas chromatograph (HP 6890) fitted with a capillary column DB-23 (50% cyanopropyl-methylpolysiloxane, 60 m x 0.25 mm x

0.25 μm) and flame ionization detection. The injection and detector temperature were set at 250°C and the carrier gas was nitrogen (0.6 ml min⁻¹). After injection (1 μL , split ratio 50:1) the column temperature was hold at 120°C for 5 min, then increase to 240°C at 4°C min⁻¹, and hold at this temperature for 10 min. Standard fatty acid methyl esters were run under the same conditions and the subsequent retention times were used to identify fatty acids. The fatty acids were expressed as percentages of the total fatty acid content in the standard.

2.4 Statistical analysis

The effect of the heat treatment on the proximate and fatty acid composition, and on lipid oxidation parameters was analyzed by one-way analysis of variance (ANOVA). Post-hoc analysis was carried out using Tukey's test. Differences were considered to be significant when $p < 0.05$. Data were analyzed using the Statistica 6.0 software package.

3. Results and discussion

3.1 Proximate composition

Changes in moisture, ash, protein, and fat content of samples after cooking processes are shown in Table 1. The proximate composition of raw fillets is similar to that observed by Lazzari et al. (2006) for silver catfish juveniles (*Rhamdia quelen*).

Moisture content of fish fillets ranged from 45 to 80%, decreasing after cooking, except for the boiled fillets (Table 1). Ash content increased after cooking, except for the boiled fillets, protein content increased after cooking in all evaluated methods, and fat content increased only in fried fillets (Table 1). The decrease of the

moisture content has been described as the most prominent change that makes the protein, fat, and ash contents increase significantly in cooked fish fillets (García-Arias, Pontes, García-Linares, García-Fernández & Sánchez-Muniz, 2003). Accordingly, the increase in ash, protein, and fat content found in cooked silver catfish fillets is explained by the reduction of moisture (Table 1).

When data were expressed on a dry basis only the fat content of fried fillets was significantly higher (2-fold) than that of raw fillets (data not shown). This indicates that the increase in fat content of fried fish fillets is also related to oil absorption during the cooking process. Similar results were found for sardines fried in sunflower oil (Candela, Astiasarán & Bello, 1998). Fat increase can be due to the oil penetration on the food after water is partially lost by evaporation (Saguy & Dana, 2003).

During the oven-baking, silver catfish fillets lost water with a consequent increase of protein, fat, and ash content. However, dehydration was lower than during frying. These changes were similar to those found by Gokoglu, Yerlikaya and Cengiz (2004) in rainbow trout and García-Arias et al. (2003) in sardines. Grilling produced higher water losses than oven-baking, but lower than frying. These modifications appear to be related to the rate of food temperature change (quicker in frying), and the process temperature (higher in grilling than in oven-baking). Microwave-oven induced changes similar to those observed in conventional oven-baked fillets.

3.2 *Free fatty acid (FFA)*

To consider the complexity of the lipid oxidation process, both primary and secondary oxidation products have been assessed. FFA content of fillets was

significantly reduced by all the cooking conditions evaluated (Fig. 1). The loss of volatile FFA probably occurred during heating, leading to a decreased FFA content. These results are in agreement with those of Al-Saghir et al. (2004) that observed a decrease of FFA in Salmon fillets steamed or pan-fried either with or without different types of oil. Chantachum, Benjakul and Sriwirat (2000) also observed a lower FFA content in oil prepared from tuna heads by heating at 95°C when compared to the raw oil. The decrease in FFA content can also be explained by the deactivation of enzymes after heat process.

In the fried samples we found the lowest FFA values. This can be explained by the dilution in the bath oil or the FFA volatilization. Aro, Tahvonen, Nurmi, Sivonen and Kallio (2000) reported that the free fatty acid content in Baltic herring decreased with frying process by dilution in rapeseed oil.

3.3 Conjugated dienes

The CD value decreased for all fried samples, but remained constant in the other cooked samples (Fig. 2). During the oxidation of PUFAs containing methylene interrupted dienes and polyenes, there is a shift in the double bond positions due to isomerization and conjugate bond formation (conjugated dienes) (Zuta et al., 2007). This is accompanied by increased UV absorption at 234nm. It is an indicator of autooxidation and is reported to increase with uptake of oxygen and formation of peroxides during the early stages of oxidation (Farmer & Sutton, 1946). Thus, CD are the primary oxidation products formed. The decrease of CD in fried products probably occurred because of their decomposition into secondary oxidation products.

3.4 Peroxide value

There was no difference in the peroxide value of the boiled, baked, or grilled fillets when compared to the raw fillets (Fig. 3). Results for grilled fillets are in accordance with those of Oshima, Shozen, Ushio and Koizumi (1996) that did not observe changes in the peroxide value of grilled anchovies.

All fried silver catfish fillets had a significant decrease in the peroxide value when compared to the raw, boiled, and baked samples (Fig. 3). Although there is a report of unchanged peroxides after deep-frying of sardines (Sánchez-Muniz, Viejo & Medina, 1992), other authors observed an important decrease in the peroxide value after frying of Baltic herring fillets (Aro et al., 2000). At high temperatures, the initial hydroperoxides formed exist only transiently and will be rapidly decomposed into various volatile and non-volatile products (Frankel, 1998; Saguy & Dana, 2003). This could explain the decrease of peroxides during the frying process.

3.5 TBARS

Secondary lipid oxidation was studied by the TBARS value, which is an index of malonaldehyde (MDA) concentration. MDA is one of the mainly end-products of lipid oxidation. The formation of TBARS is shown in Fig. 4. A significant increase in the TBARS value was observed in boiled and baked samples, with higher values in the samples baked in microwave and conventional oven. We did not find studies evaluating the effect of boiling or baking on TBARS value of fish fillets. The increase in the TBARS values after boiling and baking probably occurred due to the high temperature that promoted lipid peroxidation increasing malonaldehyde levels. In contrast, no significant differences were observed in TBARS value of grilled and fried samples, when compared with the raw fillets (Fig. 4). In the fried and grilled fillets

MDA eventually formed could be lost either by dissolution in the frying oil or due to formation of adducts with proteins.

According to Al-Kahtani, Abu-Tarboush, Bajaber, Atia, Abou-Arab and El-Mojaddidi (1996) meat products can be considered in a good conservation condition, concerning to oxidative changes, when they had less than 3 mg MDA/kg. Hence, all samples evaluated were suitable for consumption.

3.6 Changes in fatty acid composition

The profile of the most important fatty acids of the silver catfish fillets are shown in Table 2. The most abundant fatty acids found in raw silver catfish fillets were oleic acid (C18:1n-9c), linoleic acid (C18:2n-6c), and palmitic acid (C16:0). These findings are in agreement with those obtained by Shirai, Suzuki, Tokairin, Ehara and Wada (2002) for Japanese and Thai catfish. Raw silver catfish fillets also showed considerable amounts of palmitoleic acid (C16:1n-7c), stearic acid (C18:0), DHA (C22:6n-3), and arachidonic acid (C20:4n-6). However, silver catfish had low levels of the n-3 PUFA linolenic acid (C18:3n-3) and DPA (C22:5n-3), and no detectable levels of EPA (C20:5n-3). The n-3/n-6 ratio (0.3) of silver catfish is low when compared to that of Japanese catfish (~1), but similar to that of Thai catfish (~0.2) (Shirai et al., 2002).

Boiling, baking, or grilling marginally affected the silver catfish fillets fatty acid content. Some fatty acids that were not detected in raw fillets were found at low levels after these heating treatments (C14:1n-5, C20:0, C22:0, and C22:1n-9). The minimal changes observed must be a consequence of the water loss produced by these processes. Conversely, fried silver catfish fillets had great changes in the fatty acid profile when compared to raw samples, probably due to oil absorption during the

frying process. In agreement with García-Arias et al. (2003) the changes were not homogeneous for the different fatty acids, because some fatty acids decreased, while others increased. Changes observed were dependent on the composition of the frying oil.

As an important nutritional index of fatty acids alteration during cooking, n-3/n-6 ratio showed an interesting increase in silver catfish fillets fried in canola oil (Table 2). The UFA/SFA ratio was significantly different among the types of oil. Silver catfish fillets fried in the vegetable hydrogenated oil had lower UFA/SFA ratio than grilled fillets. This could be expected, due to the absorption of saturated fatty acids from vegetable hydrogenated oil. Silver catfish fillets fried in canola and soybean oil had an increase in the UFA/SFA ratio when compared to all other samples. This finding can be attributed to the high content of mono and polyunsaturated fatty acids of canola and soybean oil, respectively (Milinsk, Padre, Hayashi, Souza & Matsushita, 2003).

EPA, which is one of the most important fatty acid in fish lipids, was not found in raw silver catfish fillets. However, it was found in fillets fried in canola oil, because of the oil absorption. DHA and DPA had an important reduction during frying. This reduction is agreement with Candela et al. (1998), which observed this loss in mackerel and sardines fried in sunflower oil. It can be explained by the oil absorption during frying, which can reduce the DHA percentage when compared with the other fatty acids.

Samples fried in canola oil had higher MUFA content and lower PUFA content than the raw fillets. Fillets fried in soybean oil had an opposite behavior. The changes of total MUFA and PUFA were attributed mainly to the frying oil used.

The use of hydrogenated vegetable oil, which initially contained approximately 13% of trans fatty acids (TFA), increased the TFA content in the fried samples when compared with the raw fish fillets that had no TFA. The consumption of TFA is very worrying, because they can predict higher risk of coronary disease, sudden death, and possibly diabetes mellitus (Mozzafarian, 2006).

Conclusions

All cooking methods evaluated changed proximate composition, oxidation parameters, and fatty acid profile of silver catfish fillets. Changes in proximate composition were more prominent in fried fillets. Only boiled and baked fillets had increased levels of TBARS, indicating oxidative changes, but they did not reach threshold levels for preventing human consumption. Fatty acid profile was marginally affected by boiling, baking, and grilling, but was greatly affected by deep-frying due to fat absorption. Grilling and canola oil-frying appeared to be the best cooking methods concerning oxidative stability and the fatty acid profile. The increase in n-3/n-6 ratio produced by frying in canola oil enhanced the nutritional value of silver catfish.

Acknowledgments

Work supported by grants 475017/03-0 (Edital Universal CNPq) and MCT/FINEP - AQUICULTURA – Ação Transversal 12/2005. Vivian Caetano Bochi was the recipient of a CAPES Master degree Fellowship. Cristiane Portes Ribeiro was the recipient of a FAPERGS Scientific Initiation Fellowship. André de Moura Victório was the recipient of a FIPE/UFSM Scientific Initiation Fellowship.

References

- Al-Kahtani, H. A., Abu-Tarboush, H. M., Bajaber, A. S., Atia, M., Abou-Arab, A. -A., & El-Mojaddidi, M. -A. (1996). Chemical changes after irradiation and post-irradiation storage in tilapia and Spanish mackerel. *Journal of Food Science*, *91*, 729-733.
- Al-Saghir, S., Thurner, K., Wagner, K-H, Frisch, G., Luf, W., Razzazi-Fazell, E., et al. (2004). Effects of different cooking procedures on lipid quality and cholesterol oxidation of farmed salmon fish (*Salmo salar*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *52*, 5290-5296.
- Aro, T., Tahvonen, R., Mattila, T., Nurmi, J., Sivonen, T., & Kallio, H. (2000). Effects of season and processing on oil content and fatty acids of Baltic Herring (*Clupea harengus membras*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *48*, 6085-6093.
- AOAC. (1995). *Official methods of analysis of the association of the official analysis chemists* (16th ed.). Arlington, Virginia: Association of Official Analytical Chemists.
- Bligh, E. G., & Dyer, W. J. (1959) A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, *37*, 911-917.
- Bognar, A. (1998). Comparative study of frying to the other cooking techniques. Influence on the nutritive value. *Grasas y Aceites*, *49*, 250-260.
- Buege, J. A., & Aust, S. D. (1978). Microsomal lipid peroxidation. *Methods in Enzymology*, *52*, 302-310.
- Candela, M., Astiararán, I., & Bello, J. (1998). Deep-fat frying modifies high-fat fish fraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *46*, 2793-2796.
- Chantachum, S., Benjakul, S., & Sriwirat, N. (2000). Separation and quality of fish oil from precooked and non-precooked tuna heads. *Food Chemistry*, *69*, 289-294.

Chapman, R. A., & Mackay, K. (1949). The estimation of peroxides in fats and oils by the ferric thiocyanate method. *The Journal of the American oil Chemists' Society*, 26, 360-363.

Farmer, E. H., & Sutton, D. A. (1946). Peroxidation in relation to olefinic structure. *Transactions of Faraday Society*, 42, 228-232.

Frankel, E. N. (1998). Lipid Oxidation; *The oily Press LTD*: Bridgewater, UK.

García-Arias, M. T., Pontes, E. Á., García-Linares, M. C., García-Fernández, M. C., & Sánchez-Muniz, F. J. (2003). Cooking-freezing-reheating (CFR) of sardine (*Sardina pilchardus*) fillets. Effect of different cooking and reheating procedures on the proximate and fatty acid compositions. *Food Chemistry*, 83, 349-356.

Gladyshev, M. I., Sushchik, N. N., Gubanenko, G. A., Demirchieva, S. M., & Kalachova, G. S. (2006). Effect of way of cooking on content of essential polyunsaturated fatty acids in muscle tissue of humpback salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*). *Food Chemistry*, 96, 446-451.

Gokoglu, N., Yerlikaya, P., & Cengiz, E. (2004). Effects of cooking methods on the proximate composition and mineral contents of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Food Chemistry*, 84, 19-22.

Hartman, L., & Lago, B. C. A. (1973). Rapid preparation of fatty, methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, 22, 457-477.

Lazzari, R., Radünz-Neto, J., Emanuelli, T., Perdon, F. de A., Costa, M. L., Losekann, M. E., et al. (2006). Diferentes fontes protéicas para alimentação do Jundiá (*Rhamdia quelen*). *Ciência Rural*, 36, 240-246.

Lombardo, Y., & Chicco, A. G. (2006). Effects of dietary polyunsaturated n-3 fatty acids on dyslipidemia and insulin resistance in rodents and humans. A review. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 17, 1-13.

- Lowry, R., & Tinsley, I. J. (1976). Rapid colorimetric determination of free fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53, 470-472.
- Luchini, I., & Avendaño, T. (1985). Primeros resultados de cultivo de un pez de aguas calidas (*Rhamdia sapo*) con fines de production y consume humano. *Revista Argentina de Producción Animal*, 4, 621-629.
- Milinsk, M. V., Padre, R. G., Hayashi, C., Souza, N.E., & Matsushita, M. (2003). Influence of diets enriched with different vegetable oils on the fatty acid profiles of snail *Helix aspersa maxima*. *Food Chemistry*, 82, 553-558.
- Mozaffarian, D. (2006). *Trans* fatty acids – Effects on systemic inflammation and endothelial function. *Atherosclerosis supplements*, 7, 29-32.
- Oshima, T., Shozen, K.-I., Ushio, H., & Koizumi, C. (1996). Effects of grilling on formation of cholesterol oxides in seafood products rich in polyunsaturated fatty acids. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 29, 94-99.
- Puwastien, P., Judprasong, K., Kettwan, E., Vasanachitt, K., Nakngamanong, Y., & Bhattacharjee, L. (1999). Proximate composition of raw and cooked Thai freshwater and marine fish. *Journal of Food Composition and Analysis*, 12, 9-16.
- Recknagel, R. O., & Glende Jr, E. A. (1984). Spectrophotometric detection of lipid conjugated dienes. *Methods in Enzymology*, 105, 331-337.
- Saguy, I. S., & Dana, D. (2003). Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. *Journal of Food Engineering*, 56, 143-152.
- Sánchez-Muniz, F. J., Viejo, J. M., & Medina, R. (1992). Deep-frying of sardines in different culinary fats. Changes in the fatty acid composition of sardines and frying fats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 2252-2256.
- Sant'Ana, L. S., & Mancini-Filho, J. (2000). Influence of the addition of antioxidants in vivo on the fatty acid composition of fish fillets. *Food Chemistry*, 68, 175-178.

- Shirai, N., Suzuki, H., Tokairin, S., Ehara, H., & Wada, S. (2002). Dietary and seasonal effects on the dorsal meat lipid composition of Japanese (Silurus asotus) and Thai catfish (*Clarias macrocephalus* and hybrid *Clarias macrocephalus* and *Clarias galipinus*). *Comparative Biochemistry and Physiology - Part A*, 132, 609-619.
- Zuta, P. C., Simpson, B. K., Zhao, X., & Leclerc, L. (2007). The effect of α -tocopherol on the oxidation of mackerel oil. *Food Chemistry*, 100, 800-807.

Table 1. Proximate composition of raw and cooked fish fillets

Cooking methods	Moisture	Ash	Protein	Fat
Raw	79.55 ± 0.82 ^a	1.08 ± 0.02 ^d	15.52 ± 0.19 ^d	2.51 ± 0.45 ^b
Boiled	74.92 ± 0.17 ^{a,b}	0.95 ± 0.04 ^d	20.10 ± 0.27 ^c	2.45 ± 0.17 ^b
Oven-baked	70.21 ± 0.46 ^{b,c}	1.54 ± 0.04 ^c	23.00 ± 0.20 ^{b,c}	3.64 ± 0.41 ^b
Microwave-baked	71.40 ± 0.29 ^b	1.58 ± 0.12 ^c	21.94 ± 0.51 ^c	3.37 ± 0.54 ^b
Grilled	64.88 ± 1.01 ^c	1.97 ± 0.07 ^{b,c}	25.74 ± 0.92 ^b	3.79 ± 0.39 ^b
Fried in soybean oil	45.41 ± 1.44 ^d	2.47 ± 0.10 ^a	33.36 ± 0.58 ^a	14.03 ± 0.45 ^a
Fried in canola Oil	46.98 ± 1.50 ^d	2.41 ± 0.08 ^{a,b}	32.05 ± 1.21 ^a	13.00 ± 0.42 ^a
Fried in hydrogenated vegetable oil	46.94 ± 2.30 ^d	2.50 ± 0.14 ^a	32.24 ± 0.30 ^a	14.07 ± 1.13 ^a

Results are means ± standard error (n=3). Means within the same column that have no common letters are significantly different (p<0.05).

Table 2. Fatty acid composition (% of total fatty acids) of silver catfish fish fillets submitted to different cooking methods

Fatty acid	Raw	Boiled	Oven-baked	Microwave-baked	Grilled	Fried in soybean oil	Fried in canola Oil	Fried in hydrogenated vegetable oil
C14:0	1.34 ± 0.05 ^a	1.27 ± 0.09 ^a	1.37 ± 0.02 ^a	1.38 ± 0.15 ^a	1.22 ± 0.03 ^a	0.16 ± 0.01 ^b	0.23 ± 0.02 ^b	0.35 ± 0.03 ^b
C16:0	24.55 ± 0.67 ^a	24.99 ± 0.32 ^a	24.21 ± 0.24 ^a	24.50 ± 0.45 ^a	23.46 ± 0.40 ^a	12.34 ± 0.07 ^c	9.21 ± 0.46 ^d	20.64 ± 0.66 ^b
C18:0	8.38 ± 0.11 ^b	8.67 ± 0.30 ^b	8.25 ± 0.21 ^b	8.55 ± 0.25 ^b	8.02 ± 0.35 ^b	4.27 ± 0.03 ^c	4.54 ± 0.32 ^c	18.34 ± 0.36 ^a
C20:0	n.d.	0.43 ± 0.03 ^b	0.44 ± 0.01 ^b	0.44 ± 0.01 ^b	0.45 ± 0.01 ^b	0.47 ± 0.02 ^b	0.90 ± 0.02 ^a	0.87 ± 0.03 ^a
C22:0	n.d.	n.d.	0.10 ± 0.06 ^c	0.10 ± 0.07 ^c	0.14 ± 0.07 ^c	0.44 ± 0.01 ^b	0.41 ± 0.01 ^b	0.78 ± 0.03 ^a
C24:0	0.66 ± 0.05 ^{a,d}	0.77 ± 0.06 ^a	0.59 ± 0.06 ^{a,c,d}	0.62 ± 0.08 ^{a,c,d}	0.62 ± 0.03 ^{a,c,d}	0.27 ± 0.02 ^b	0.39 ± 0.02 ^{b,c}	0.45 ± 0.01 ^{b,d}
Σ SFA	34.94 ± 0.58^b	36.13 ± 0.47^b	34.99 ± 0.49^b	35.59 ± 0.57^b	33.91 ± 0.76^b	18.01 ± 0.16^c	15.69 ± 0.60^c	41.43 ± 1.01^a
C14:1n-5	n.d.	n.d.	0.26 ± 0.02 ^a	0.29 ± 0.05 ^a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C16:1n-7c	5.39 ± 0.34 ^a	5.50 ± 0.53 ^a	5.48 ± 0.06 ^a	6.09 ± 0.94 ^a	5.07 ± 0.12 ^a	0.39 ± 0.04 ^b	0.82 ± 0.10 ^b	0.84 ± 0.14 ^b
C18:1n-9c	29.77 ± 0.87 ^b	27.52 ± 0.96 ^b	29.22 ± 0.46 ^b	29.87 ± 1.27 ^b	28.86 ± 0.31 ^b	26.02 ± 0.09 ^{b,c}	72.45 ± 0.76 ^a	21.50 ± 2.58 ^c
C20:1n-9	0.95 ± 0.02 ^b	0.96 ± 0.002 ^b	1.03 ± 0.04 ^b	1.04 ± 0.01 ^b	0.93 ± 0.07 ^b	0.33 ± 0.01 ^c	1.42 ± 0.05 ^a	0.57 ± 0.10 ^c
C22:1n-9	n.d.	0.46 ± 0.03 ^a	0.33 ± 0.07 ^a	0.35 ± 0.06 ^a	0.34 ± 0.01 ^a	0.06 ± 0.01 ^{b,c}	0.10 ± 0.01 ^{b,c}	0.11 ± 0.01 ^b
Σ MUFA	34.21 ± 0.98^b	34.48 ± 1.42^b	36.32 ± 0.52^b	37.64 ± 2.20^b	35.19 ± 0.30^b	26.86 ± 0.15^c	74.78 ± 0.64^a	23.02 ± 2.34^c
C18:2n-6t	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14.18 ± 0.20
C18:2n-6c	19.15 ± 0.56 ^b	17.61 ± 0.84 ^b	19.03 ± 0.81 ^b	17.24 ± 1.18 ^b	20.87 ± 1.07 ^b	48.73 ± 0.16 ^a	0.21 ± 0.02 ^c	17.85 ± 0.87 ^b
C18:3n-3	1.41 ± 0.05 ^c	1.26 ± 0.06 ^c	1.54 ± 0.06 ^c	1.38 ± 0.10 ^c	1.60 ± 0.12 ^c	4.88 ± 0.07 ^b	7.09 ± 0.12 ^a	0.82 ± 0.15 ^c
C20:4n-6	3.25 ± 0.31 ^a	4.16 ± 0.34 ^a	3.18 ± 0.29 ^a	3.23 ± 0.43 ^a	3.20 ± 0.14 ^a	0.61 ± 0.01 ^b	0.87 ± 0.07 ^b	1.04 ± 0.11 ^b
C20:5n-3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.10 ± 0.03	n.d.
C22:5n-3	1.24 ± 0.17 ^a	1.47 ± 0.22 ^a	1.15 ± 0.09 ^a	1.17 ± 0.16 ^a	1.18 ± 0.06 ^a	0.18 ± 0.01 ^b	0.25 ± 0.02 ^b	0.29 ± 0.03 ^b
C22:6n-3	3.90 ± 0.40 ^a	4.89 ± 0.48 ^a	3.81 ± 0.34 ^a	3.76 ± 0.90 ^a	4.07 ± 0.23 ^a	0.73 ± 0.01 ^b	1.02 ± 0.10 ^b	1.37 ± 0.16 ^b
Σ PUFA	28.95 ± 1.10^{b,c}	29.39 ± 1.39^{b,c}	28.72 ± 0.51^{b,c}	26.77 ± 2.56^c	30.90 ± 0.85^{b,c}	55.12 ± 0.30^a	9.52 ± 0.05^d	35.55 ± 1.34^b
Σ n-3	6.51 ± 0.50^a	7.55 ± 0.63^a	6.45 ± 0.37^a	6.25 ± 0.97^a	6.78 ± 0.18^a	5.79 ± 0.07^a	8.34 ± 0.01^a	2.48 ± 0.31^b
Σ n-6	22.25 ± 0.71^b	21.59 ± 0.91^b	22.04 ± 0.61^b	20.29 ± 1.57^b	23.93 ± 0.98^b	49.33 ± 0.23^a	1.08 ± 0.09^c	18.85 ± 0.95^b
n-3/n-6	0.29 ± 0.02^b	0.35 ± 0.02^b	0.29 ± 0.02^b	0.30 ± 0.02^b	0.28 ± 0.02^b	0.12 ± 0.01^b	7.81 ± 0.59^a	0.13 ± 0.01^b
UFA/SFA	1.81 ± 0.08^{c,d}	1.77 ± 0.03^{c,d}	1.86 ± 0.04^{c,d}	1.81 ± 0.04^{c,d}	1.95 ± 0.07^c	4.55 ± 0.05^b	5.39 ± 0.25^a	1.42 ± 0.06^d

Values are means ± standard error (n=3). Means within the same row that have no common letters differ significantly ($p < 0.05$). SFA= saturated fatty acid, PUFA = polyunsaturated fatty acid, MUFA = monounsaturated fatty acid. n.d. = not detected

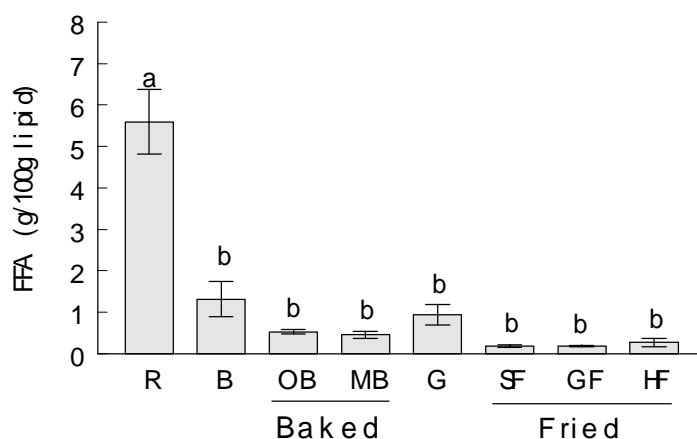


Fig. 1. Changes in free fatty acid content in silver catfish fillets submitted to different cooking methods: raw (R), boiled (B), oven-baked (OB), microwave-baked (MB), grilled (G), soybean oil-fried (SF), canola oil-fried (CF), hydrogenated vegetable oil-fried (HF). Results are means \pm standard error (n=3). Bars that have no common letters are significantly different (p<0.05).

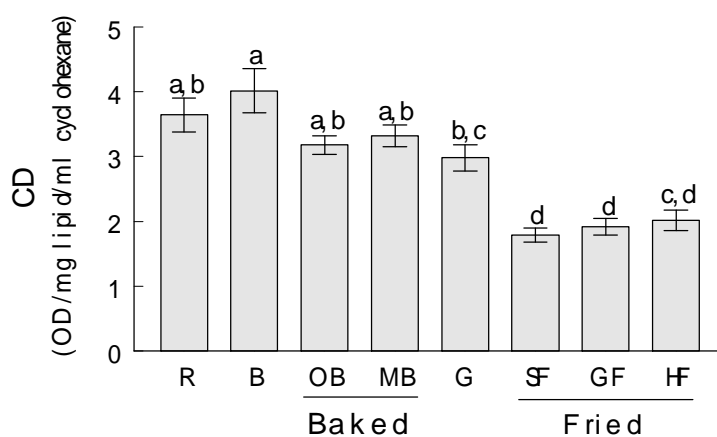


Fig. 2. Changes in conjugated dienes value (CD) in silver catfish fillets submitted to different cooking methods: raw (R), boiled (B), oven-baked (OB), microwave-baked (MB), grilled (G), soybean oil-fried (SF), canola oil-fried (CF), hydrogenated vegetable oil-fried (HF). Results are means \pm standard error (n=3). Bars that have no common letters are significantly different (p<0.05). OD = optical density.

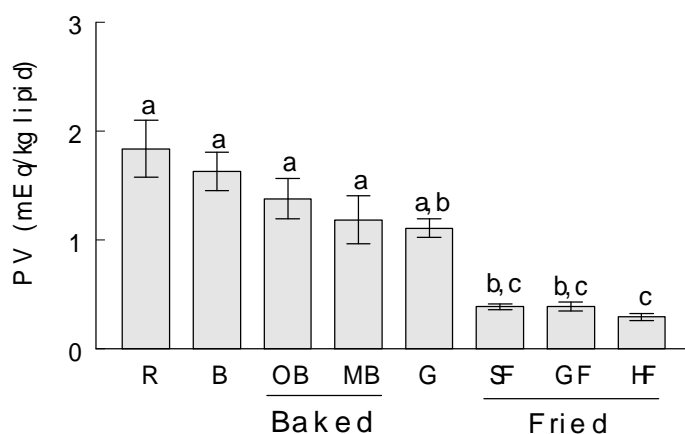


Fig. 3. Changes in peroxide value (PV) in silver catfish fillets submitted to different cooking methods: raw (R), boiled (B), oven-baked (OB), microwave-baked (MB), grilled (G), soybean oil-fried (SF), canola oil-fried (CF), hydrogenated vegetable oil-fried (HF). Results are means \pm standard error (n=3). Bars that have no common letters are significantly different ($p < 0.05$).

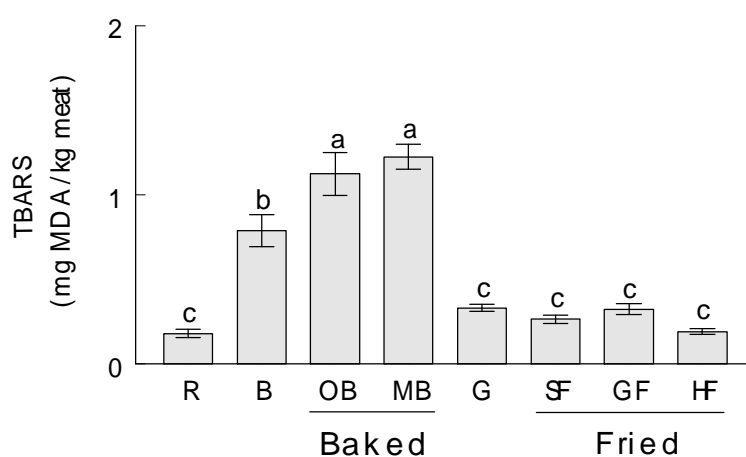


Fig. 4. Changes in TBARS value in silver catfish fillets submitted to different cooking methods: raw (R), boiled (B), oven-baked (OB), microwave-baked (MB), grilled (G), soybean oil-fried (SF), canola oil-fried (CF), hydrogenated vegetable oil-fried (HF). Results are means \pm standard error (n=3). Bars that have no common letters are significantly different ($p < 0.05$). MDA= malonaldehyde.

4. DISCUSSÃO

O consumo de carne de pescado tem aumentado nos últimos anos já que a população preocupa-se cada vez mais com a saúde. Neste contexto, atenção especial é dada aos ácidos graxos poliinsaturados do tipo n-3 e n-6, que possuem efeitos benéficos na prevenção de doenças. Os pescados são as principais fontes destes ácidos graxos, no entanto as maiores concentrações são encontradas em peixes marinhos. Segundo Caballero et al. (2002) o perfil lipídico dos pescados reflete a composição de ácidos graxos de sua dieta, podendo, no entanto ser manipulados através da inclusão destes ácidos graxos nas rações dos peixes.

No presente estudo a inclusão de óleo de arroz ou de soja na dieta de jundiás cultivados em tanques em laboratório, resultou em filés com composição centesimal semelhante, porém com diferenças nas concentrações de ácido oléico (C18:1n-9c) e ácido linoléico (C18:2n-6c) (Artigo 1). Esses, juntamente com o ácido palmítico (C16:0), foram os ácidos graxos predominantes nos lipídios dos filés de jundiá. Os ácidos graxos oléico, linoléico e palmítico também foram os encontrados em maior quantidade em bagres tailandeses e japoneses (SHIRAI et al. 2002). Da mesma forma, nos filés de jundiá analisados no Artigo 2, os ácidos graxos predominantemente encontrados foram o oléico, seguido do linoléico, e do palmítico, havendo ainda quantidades consideráveis de DHA (C22:6n-3), ácido araquidônico (C20:4n-6), palmitoléico (C16:1n-7c) e esteárico (C18:0). No entanto, os filés de jundiá apresentaram quantidades relativamente baixas de ácido linolênico (C18:3n-3) e DPA (C22:5n-3). Os peixes utilizados no Artigo 2 foram obtidos de uma piscicultura da região e foram cultivados em açudes. Nos filés desses peixes foram encontradas quantidades relativamente maiores dos ácidos graxos DPA e DHA quando comparados aos peixes cultivados em tanques em laboratório e alimentados com rações experimentais (Artigo 1). Nos filés dos peixes cultivados em tanques e alimentados com dieta contendo óleo de arroz foram encontradas quantidades relativamente inferiores de PUFA e maiores de MUFA quando comparadas aos peixes alimentados com óleo de soja ou aos cultivados em tanques de terra. Esse perfil lipídico diferenciado dos jundiás

cultivados em tanques de terra pode estar relacionado à sua alimentação, já que possui hábitos omnívoros e pode alimentar-se com algas, insetos e pequenos peixes, que podem servir como fonte de PUFA (SUAREZ-MAHECHA et al 2002). A diferença de composição entre os peixes cultivados em laboratório e aqueles cultivados em açudes também se refletiu na concentração de ácidos graxos n-3 e n-6, sendo que a razão n-3/n-6 foi praticamente a metade nos filés dos peixes cultivados em laboratório quando comparados aos de açude, considerando-se a razão de ingestão de n-3/n-6 de 0,20 a 0,25, como ideal (SUÁREZ-MAHECHA et al. 2002) os peixes de açude são os que mais se aproximam deste valor.

A determinação dos ácidos graxos em pescados crus tem pouca relevância para estimar a sua ingestão no Brasil, uma vez que o consumo de pescados dessa forma é hábito de pequena parcela da população, e que os processamentos para o consumo, assim como o armazenamento congelado, podem alterar significativamente a sua composição. Com o estudo da vida útil dos filés de jundiá congelados observou-se que o aumento nos valores de TBARS ocorreu apenas após 12 meses. Segundo Al-Kahtani et al. (1996) a carne e os produtos cárneos podem ser considerados em bom estado de conservação, referindo-se a mudanças oxidativas, quando possuem menos que 3 mg MDA/kg, não sendo percebidos até estes valores, alterações sensoriais. Assim, os filés de jundiá avaliados poderiam ser considerados aptos para o consumo por mais de 18 meses após o congelamento. O armazenamento congelado provocou também alterações nos parâmetros de cor, causadas provavelmente pela oxidação lipídica. Essa alteração foi observada nos valores de a^* , que foram diminuídos durante o armazenamento congelado, supostamente devido à oxidação da mioglobina e hemoglobina. Os valores de ângulo de matiz mostraram que a cor dos filés, que tendia ao amarelo no início do período de armazenagem, passou a esverdeado após o armazenamento congelado prolongado por mais de 12 meses. Essa alteração poderia representar um limitante na vida útil dos filés congelados. No entanto, são necessários estudos de avaliação sensorial para o impacto dessas alterações na aceitabilidade dos filés.

O armazenamento congelado causou também diminuição nas concentrações de alguns ácidos graxos importantes como o C18:1n9c e

C18:3n3, provavelmente devido à oxidação lipídica. Por outro lado, foi observado um aumento nas concentrações de outros ácidos graxos, como o C16:1n7c e o C22:6n3. Tal aumento ocorreu, possivelmente, graças à diminuição nos teores dos demais ácidos graxos pela oxidação, uma vez que os valores são relativos à percentagem total dos lipídios.

O preparo dos pescados para o consumo, através de tratamento térmico, causa alterações na composição centesimal dos filés, principalmente devido à perda de água. As alterações mais acentuadas foram observadas nos filés de jundiá submetidos à fritura, uma vez que o processo causa perda de água e aumento de gordura proveniente do meio de fritura, fato que promoveu as maiores alterações de perfil lipídico dos filés. Quando submetidos à fritura em óleo de soja, canola ou em gordura vegetal hidrogenada (GVH), o perfil lipídico dos óleos refletiu-se nos filés. Observou-se aumento nos teores de gordura saturada nos filés fritos em GVH, diminuição nos teores de gordura monoinsaturada, além de uma incorporação de ácidos graxos *trans*, que não foram observados em filés crus. A fritura em óleo de soja promoveu um aumento nos teores de ácidos graxos poliinsaturados e diminuição nos teores de monoinsaturados e saturados, bem como aumento nos teores de n-6, ficando, porém, os teores de n-3 inalterados. Com isto a razão n-3/n-6 foi diminuída. Esta razão foi aumentada apenas nos filés fritos em óleo de canola, já que houve uma diminuição acentuada nos teores de n-6. Observou-se também um aumento na concentração de ácidos graxos monoinsaturados e diminuição nos ácidos graxos poliinsaturados e saturados nos filés fritos em óleo de canola, quando comparado aos demais modos de preparo, refletindo a incorporação de óleo nos filés fritos, já que o óleo de canola é rico ácido oléico, um ácido graxo monoinsaturado.

O processamento dos filés de jundiá também causou alterações oxidativas, que foram observadas através de medidas de oxidação primária e secundária. A primeira alteração lipídica que pode ser observada é na concentração de ácidos graxos livres, observando-se uma diminuição nos valores dos filés processados em comparação com os crus. Esta alteração ocorreu provavelmente devido à volatilização promovida pela elevada temperatura ou diluição nos meios de cozimento ou fritura (AL-SAGHIR et al. 2004). Os valores de dienos conjugados e de peróxidos também refletem a

oxidação primária dos ácidos graxos, porém esses valores mantiveram-se inalterados quando os filés foram submetidos aos processamentos térmicos, exceto quando foram fritos. A fritura reduziu os valores desses índices de oxidação, provavelmente graças à decomposição em produtos de oxidação secundária ou em produtos voláteis. Os produtos da oxidação secundária são avaliados através da dosagem de malondialdeído, pela técnica de TBARS. Apenas os filés assados e cozidos tiveram alteração nos valores quando comparados com os filés crus, devido provavelmente a elevadas temperaturas que podem promover a lipoperoxidação. Porém, os filés não apresentaram valores de TBARS acima dos máximos recomendados para consumo humano por Al-Katani et al. (1996).

5. CONCLUSÃO

§ A embalagem a vácuo não alterou a cor, a vida útil ou a composição de ácidos graxos de filés de jundiá congelados.

§ A inclusão de óleo de arroz ou soja na dieta (5%), apesar de afetar o perfil lipídico dos filés de jundiá e a sua estabilidade frente a oxidação lipídica (maior taxa de oxidação nos filés dos peixes alimentados com óleo de soja), não alterou a composição centesimal, a cor, a razão n-3/n-6, ou a razão insaturados/saturados.

§ A vida útil de filés de jundiá armazenados sob congelamento pode ser considerada de pelo menos 18 meses, considerando a estabilidade lipídica dos mesmos.

§ O processo de fritura promoveu as maiores alterações nos filés de jundiá, no que se refere a composição centesimal, alterações de oxidação lipídica e de ácidos graxos, como reflexo da absorção dos óleos utilizados na fritura.

§ As maiores alterações oxidativas foram observadas nos filés assados em forno convencional e microondas.

§ Os processos de grelhagem dos filés de jundiá e fritura em óleo de canola são aparentemente os melhores métodos de cozimento, graças à menor lipoperoxidação e ao aumento na relação n-3/n-6, respectivamente.

REFERÊNCIAS

ACKMAN, R.G.; TAKEUCHI, T. **Composition of fatty acids and lipids of smolting hatchery fed and wild atlantic salmon *Salmo salar***. *Lipids*, v. 21, 117pp., 1986.

AGUILERA, A.A. et al. **Effects of fish oil on hypertension, plasma lipids, and tumor necrosisfactor- α in rats with sucrose-induced metabolic syndrome**. *Journal of Nutritional Biochemistry*, v.15, p.350–357, 2004.

AL-KAHTANI, H. A. et al. **Chemical changes after irradiation and post-irradiation storage in tilapia and Spanish mackerel**. *Journal of Food Science*, v. 91, p. 729-733, 1996.

AL-SAGHIR, S. et al. **Effects of different cooking procedures on lipid quality and cholesterol oxidation of farmed salmon fish (*Salmo salar*)**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.52, p.5290-5296, 2004.

BACHION, K. G.; COSTA R. M. **Sistemas de embalagens com atmosfera modificada para produtos cárneos**. *Revista Nacional da Carne*. 322 ed., dezembro, 2003.

BAKIR, H.M.; MELTON, S.L.; WILSON, J.L. **Fatty acid composition, lipids and sensory characteristics of qhite amur (*Ctenopharyngodon idella*) fed different diets**. *Journal of food science*, v.58, n1, p. 90-95, 1993.

BALDISSEROTTO, B. **Biologia do jundiá**. In: BALDISSEROTTO, B.; RADÜNZ NETO, J. (Org.). **Criação de Jundiá**. Santa Maria: UFSM, 2004. cap.3, p. 67-71.

BELDA, M. C. R.; POURCHET-CAMPOS, M. A. **Ácidos graxos essenciais em nutrição: uma visão atualizada**. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, v.11, n.1, p.5-35, 1991.

CABALLERO, M.J. et al. **Impact of different dietary lipid sources on growth, lipid digestibility, tissue fatty acid composition and histology of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss***. *Aquaculture*, v. 214, p. 253–271, 2002.

CABRERA, M.C. et al. **Enriching the egg yolk in n-3 fatty acids by feeding hens with diets containing horse fat produced in Uruguay.** Food Chemistry, v.98, p.767-773, 2006

CALDER, P.C. **Long-chain n-3 fatty acids and cardiovascular disease: further evidence and insights.** Nutrition Research, v.24, p.761–772, 2004.

CANDELA, M.; ASTIASARÁN, I.; BELLO, J. **Effects of frying and warmholding on fatty acids and cholesterol of sole (*Solea solea*), codfish (*Gadus morrhua*) and hake (*Merluccius merluccius*).** Food Chemistry, v.58, n.3, p. 227-231, 1997.

CHOUBERT, G. et al. **Effect of light on colour stability of slice smoked rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* fed astaxanthin.** Food Research International, v.38, p.949-952, 2005.

COLDEBELLA, I.J.; RADUNZ NETO, J. **Farelo de soja na alimentação de alevinos de jundiá (*Rhamdia quelen*).** Ciência Rural, v.32, n.3, p.499-503, 2002.

CONTRERAS-GUZMÁN, E.S. **Bioquímica de pescados e derivados.** Jaboticabal: FUNEP, 1994. 411p.

DECKER, E.A., WELCH, B. **Role of ferritin as a lipid oxidation catalysts in muscle food.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.38, n.3, p.674-677, 1990.

FAO. **Fisheries global information system.** Disponível em : <http://www.fao.org> Acessado em 05 de janeiro de 2007.

FARMER, E. H., & SUTTON, D. A. **Peroxidation in relation to olefinic structure.** Transactions of Faraday Society, v. 42, p. 228-232, 1946.

FRACALOSSO, D. M.; ZANIBONI FILHO, E.; MEURER, S. **No rastro das espécies nativas.** Panorama da Aqüicultura. n.12, p. 43-49, 2002.

FRANKEL, E. N. **Lipid Oxidation.** The oily Press LTD: Bridgewater, UK., 1998.

GARCÍA-ARIAS, M.T. et al. **Cooking-freezing-reheating (CFR) of sardine (*Sardina pilchardus*) fillets. Effect of different cooking and reheating procedures on the proximate and fatty acid compositions.** Food Chemistry, v.83, p.349-356, 2003.

GATLIN, D.M.; STICKNEY, R.R. **Fall-winter growth of young channel catfish in response to quantity and source of dietary lipid.** Trans Am. Fish Soc., v.111, p. 90-93, 1982.

GLADYSHEV, M.I. et al. **Effect of way of cooking on content of essential polyunsaturated fatty acids in muscle tissue of humpback salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*).** Food Chemistry, v.96, p.446-451, 2006.

HAIYAN, Z.; et al. **Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils.** Food Chemistry, 100, p.1544-1551, 2007.

HOTCHKISS, J.H. Safety considerations in active packaging. In: ROONEY, M.L. **Active food packaging.** Glasgow: Chapman & Hall, p. 238-255, 1995.

HSIEH, R. KINSELLA, J. **Oxidation of polyunsaturated fatty acids: mechanisms, products, and inhibition with emphasis on fish.** Advances in food research and nutritional research, v. 33, p.233-241, 1989.

HUNT, R. W. G. **The specification of colour appearance: I. Concepts and terms.** Colour Res. Appl., 2, p. 55-68, 1977.

HUSS, H.H. **El pescado fresco: su calidad y câmbios de calidad.** Rome: [s.n.], 1988. 132p. (Colec. FAO: Pesca, n.29).

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Brasil, 2005. Disponível: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 de janeiro de 2007.

JUDÉ, S. et al. **Dietary long-chain omega-3 fatty acids of marine origin: A comparison of their protective effects on coronary heart disease and breast cancers.** Progress in Biophysics and Molecular Biology, v. 90, p. 299-325, 2005.

JUSTI, K.C. et al. **The influence of feed supply on the fatty acid profile of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) fed on a diet enriched with n-3 fatty acids.** Food Chemistry, v. 80, p. 489-493, 2003.

KAMIL, J.Y.V.A.; JEON, Y.-J.; SHAHIDI, F. **Antioxidative activity of chitosans of different viscosity in cooked comminuted flesh of herring (*Clupea harengus*).** Food Chemistry, v. 79, p. 69-77, 2002.

KRISHNA, A.G.G.; HEMAKUMAR, K.H.; KHATOON, S. **Study on the composition of rice bran oil and its higher free fatty acids value.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 83, p. 117-120, 2006.

KUBOTA, E. H.; EMANUELLI, T. **Processamento do Pescado.** In: BALDISSEROTTO, B.; RADÜNZ NETO, J. (Org.). **Criação de Jundiá.** Santa Maria: UFSM, 2004. cap.11, p. 201-222.

LOSEKANN, M.E. **Produção de jundiá (*Rhamdia quelen*) alimentados com dietas contendo óleos de arroz, canola ou soja.** 44f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS. (2006)

MARCHIORO, M. I. **Sobrevivência de alevinos de jundiá (*Rhamdia quelen*) Quoy & Gaimard, 1824, pisces, pimelodidae à variação de pH e salinidade da água de cultivo.** 65f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS. (1997)

MARTINO, R.C. et al. **Performance and fatty acid composition of surubim (*Pseudoplatystoma coruscans*) fed diets with animal and plant lipids.** Aquaculture, v. 209, p. 233-246, 2002.

MELO, J.F.B. et al. **Desenvolvimento e composição corporal e de alevinos de Jundiá (*Rhamdia quelen*) alimentados com dietas contendo diferentes fontes de lipídios.** Ciência Rural, v.32, p.323-327, 2002.

MORRIS, C.A. et al. **Fish oil dietary effects on fatty acid composition and flavor of Channel Catfish.** Journal of food science, v. 60, p.1225-1227, 1995.

NAWAR, W.W. **Lipídios.** In: FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos.** Editorial Acribia, S.A., 2ª ed., Zaragoza, España, p. 270-376. (2000)

OETTERER, M. **Industrialização do pescado cultivado**. Livraria e Editora Agropecuária, Guaíba – RS, (2002) 200p.

OLIVEIRA, L. M. et al. **Embalagens termoformadas e termoprocessáveis para produtos cárneos processados**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. v. 16, n.3, 202-210, 2006.

ÖZOGUL, Y. et al. **Hydrolysis and oxidation of European eel oil during frozen storage for 48 weeks**. European Food Research Technology, v.224, p. 33-37, 2006.

PALLAORO, H. T. M. **Nutrição molecular – Melhorando a qualidade de vida**. Ed. Vozes, 3º ed, Petrópolis, RJ. (1997)

PUWASTIEN, P. et al. **Proximate composition and cooked Thai freshwater and marine fish**. Journal of Food Composition and Analysis, v.12, p.9-16, 1999.

RADÜNZ NETO, J. et al. **Estimation of essential fatty acid requirements of common carp larvae using semi-purified artificial diets**. Arch. Anim. Nutr., v. 49, p. 41-48, 1996.

RAMIREZ, M.R. et al. **Effects of the type of frying with culinary fat and refrigerated storage on lipid oxidation and colour of fried pork loin chops**. Food Chemistry, 88, 85-94, 2004.

REDDY, N.R. et al. **Shelf life and *Clostridium botulinum* toxin development during storage of modified atmosphere-packaged fresh Catfish fillets**. Journal of food science, v.62, p. 878-884, 1997.

RODRIGUEZ-ESTRADA, M. et al. **Effect of different cooking methods on soe lipid and protein components of Hamburgers**. Meat science, 45, 365-375, 1997.

ROONEY, M.L. (1995). **Overview of active food packaging**. In: ROONEY, M.L. Active food packaging. Glasgow: Chapman & Hall p. 1-37.

RØRA, A.M.B. et al. **Influence of high content of dietary soybean oil on quality of large fresh, smoked and frozen Atlantic salmon (*Salmon salar*)**. Aquaculture International, v.13, p.217-231, 2005.

ROYNETTE, C. E. et al. **n-3 Polyunsaturated fatty acids and colon cancer prevention**. *Clinical Nutrition* v. 23, p.139–151, 2004.

SAGUY, S. DANA, D. **Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health, and consumer aspects**. *Journal of Food Engineering*, v.56, p. 143-152, 2003.

SÁNCHEZ-MUNIZ, F.J.; VIEJO, J. M.; MEDINA, R. **Deep-frying of sardines in different culinary fats. Changes in the fatty acid composition of sardines and frying fats**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.40, p.2252-2256, 1992.

SANT'ANA, L.S.; MANCINI-FILHO, J. **Influence of addition of antioxidants in vivo on the fatty acid composition of fish fillets**. *Food Chemistry*, v.68, p.175-178, 2000.

SHAHIDI, F.; HONG, C. **Role of metal-ions and heme pigments in autoxidation of heat-processed meat-products**. *Food Chemistry*, v. 42, p. 339-349, 1991.

SHIRAI, N. et al. **Dietary and seasonal effects on the dorsal meat lipid composition of Japanese (*Silurus asotus*) and Thai catfish (*Clarias macrocephalus* and hybrid *Clarias macrocephalus* and *Clarias galipinus*)**. *Comparative Biochemistry and Physiology - Part A*, v.132, p.609-619, 2002.

SILVA J.L.; HARKNESS, E.; WHITE, T.D. **Residual effect of CO₂ on bacterial counts and surface pH of channel catfish**. *J. Food Prot.* v. 56, p.1051-1053, 1993.

SILVA J.L; WHITE, T.D. **Bacteriological and color changes in modified atmosphere-packaged refrigerated channel catfish**. *J. Food Prot.* v. 57, p.715-719, 1994.

SOCCOL, M. C. H. et al. **Effects of Modified Atmosphere and Vacuum on the Shelf Life of Tiplapia (*Oreochromis niloticus*) Fillets**. *Brazilian Journal of Food Technology*. v.8, n.1, p.7-15, 2005.

SOUZA, M.L.R. de. **Industrialização, comercialização e perspectivas de piscicultura**. In: *Curso de atualização em piscicultura de água doce por tutoria à distância*. [Anais...] Maringá, Azopa, 1998.

SUÁREZ-MAHECHA, H. et al. **Importância de ácidos graxos poliinsaturados presentes em peixes de cultivo e de ambiente natural para a nutrição humana.** Boletim do Instituto de Pesca, São Paulo, v.28, n.1, p.101 - 110, 2002.

SUMNU, G. **A review on microwave baking of foods.** International Journal of food Science and Technology, v.36, 117-127, 2001.

TAKAEUCHI, T. **Essential fatty acid requirements in carp.** Arch. Anim. Nutr. v.49, p.23-32, 1996.

TAKAGI, S.; YOSHIDA, H. **Microwave heating influences on fatty acid distributions of triacylglycerols and phospholipids in hypocotyl of soybeans (*glycine max L.*).** Food Chemistry, v.66, p.345-51, 1999.

TARLEY, C.R.T. et al **Proximate composition, cholesterol and fatty acids profile of canned sardines (*Sardinella brasiliensis*) in soybean oil and tomato sauce.** Food Chemistry, v.88, p.1-6, 2004.

TEUMAC, F.N. The history of oxygen scavenger bottle closures. In: ROONEY, M.L. **Active food packaging.** Glasgow: Chapman & Hall. p. 193-202. (1995)

ULIANA, O.; SILVA, J.H. da; RADUNZ NETO, J. **Diferentes fontes de lipídios testadas na criação de larvas de Jundiá (*Rhamdia quelen*), Pisces, Pimelodidae.** Ciência Rural, v.31, p. 129-133, 2001, 1997.

WEISBURGER, J. H. **Eat to live, and not live to eat.** Nutrition, 16, 767-773. (2000).

WETTERSKOG, D.; UNDELAND, I. **Loss of redness (a^*) as a tool to follow hemoglobin-mediated lipid oxidation in washed cod mince.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, 7214-7221, 2004.

WHEATLEY, R.A. **Some recent trends in the analytical chemistry of lipid peroxidation.** Trends in analytical chemistry, v.19, n.10, p.617-628, 2000.

ZHOUT, Z. et al. **Fatty acid composition of three rice varieties following storage.** Journal of Cereal Science, 37, 327-335, 2003.

ZUTA, P. C. et al. **The effect of α -tocopherol on the oxidation of mackerel oil.**
Food Chemistry, v. 100, p. 800-807, 2007.