

Composição em ácidos graxos de líquidos de cobertura de sardinhas brasileiras (*Sardinella brasiliensis*) em conserva

César Ricardo Tarley, Jesuí Vergílio Visentainer, Makoto Matsushita e Nilson Evelázio de Souza*

Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá. Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. e-mail: nesouza@uem.br

RESUMO. O objetivo deste trabalho foi avaliar a composição em ácidos graxos nos líquidos de cobertura com óleo de soja ou molho de tomate de diferentes marcas de sardinhas comercializadas no Brasil. Os teores percentuais dos ácidos graxos EPA e DHA em óleo de soja como líquido de cobertura variaram de 0,95 a 3,96% e 0,63 a 1,09%, respectivamente. Para a cobertura molho de tomate os resultados indicaram que as migrações dos ácidos graxos EPA e DHA foram superiores em relação à cobertura em óleo de soja. Os percentuais encontrados para os ácidos graxos EPA e DHA na cobertura molho de tomate variaram de 2,95 a 13,29% e 1,25 a 4,67%, respectivamente. Os resultados indicaram que há diferenças em relação à qualidade das sardinhas utilizadas bem como no processamento. Embora exista diferença entre as duas formulações, com relação à composição de ácidos graxos, ambas podem ser consideradas boas fontes de ácidos graxos, principalmente os ácidos ômega-3.

Palavras-chave: ácidos graxos, líquidos de cobertura, sardinhas em conserva, *Sardinella brasiliensis*.

ABSTRACT. Fatty acid composition of coating liquid from Brazilian canned sardines (*Sardinella brasiliensis*). The objective of this work was to evaluate the fatty acid composition in the coating liquid from different brands of sardines, in soy oil and tomato sauce commercialized in Brazil. The contents obtained of EPA and DHA fatty acids in soy oil coating ranged from 0.95 to 3.96% and 0.63 to 1.09%, respectively. Regarding the tomato sauce coating, results indicated that the migration of the EPA and DHA fatty acids was superior in relation to the coating in soy oil. The contents found for the EPA and DHA fatty acids in the tomato sauce coating ranged from 2.95 to 13.29% and 1.25 to 4.67%, respectively. The results indicated that the quality of the sardines can differ as well as the processing. Although the two formulations differ, both can be considered good sources of fatty acids, mainly omega-3 acid, as to their composition.

Key words: fatty acid, coating liquid, canned sardines, *Sardinella brasiliensis*.

Introdução

Lípidios são reconhecidos como substâncias de alto valor nutricional, devido ao seu efeito protetivo contra o desenvolvimento de enfermidades cardiovasculares e artrites reumatóides (Puwastien *et al.*, 1999). Razões para o grande interesse nos efeitos dos ácidos graxos, incluem estudos com populações, tais como os Esquimós, que regularmente consomem peixes, ricos em ácidos graxos poliinsaturados ômega-3, tais como, EPA (ácido eicosapentaenóico, 20:5 ω 3) e DHA (ácido docosahexaenóico 22:6 ω 3) e apresentam uma baixa incidência de desordens inflamatórias e cardiovasculares (Andrade *et al.*, 1995; Archer *et al.*, 1998; Peterson *et al.*, 1998; Hunter e Roberts, 2000; Schacky, 2000; Visentainer *et al.*, 2000).

Os resultados de pesquisas vêm confirmando que um aumento na ingestão de ácidos graxos poliinsaturados (AGPI) ômega-3 reduz a taxa total de colesterol no sangue. Além disso, estudos realizados com base em intervenções de dietas comprovaram que o consumo de AGPI e/ou óleos de peixe reduzem fatores bioquímicos de risco associados a doenças cardiovasculares (Harris, 1999; Uauy e Valenzuela, 2000), psoríase, artrite e câncer (Simopoulos, 1991) e pode estar envolvido na fertilidade humana (Conquer *et al.*, 2000).

Simopoulos *et al.* (1999) descreveram que dietas de ácidos graxos ômega-3 e ômega-6 nos ocidentais, apresenta razão ω 6/ ω 3 de aproximadamente 20 a 30:1, cujos valores são elevados quando comparados com aqueles considerados ideais de 1 a 2:1. Os elevados valores da razão ω 6/ ω 3 têm gerado um

desbalanceamento de ácidos graxos no organismo humano e, provavelmente, contribuindo para o desenvolvimento de processos inflamatórios, desordem do sistema imune, hipertensão e disfunções neurológicas (Kinsella, 1986).

Neste sentido, a sardinha destaca-se por apresentar elevados níveis de AGPI ômega-3, principalmente o EPA e DHA. Além disso, o custo da sardinha é menor do que outros peixes e encontra boa aceitação em todas as camadas da população brasileira, tanto *in natura* quanto industrializada (Sommer, 1998).

Tradicionalmente, os líquidos de cobertura mais empregados nas sardinhas em conserva são o óleo de soja e o molho de tomate. Esses líquidos são comumente descartados pelos consumidores. Durante a estocagem, ácidos de importante valor nutricional, tais como, EPA e DHA, podem migrar para o líquido de cobertura.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a composição de ácidos graxos nos líquidos de cobertura com óleo de soja ou molho de tomate de sardinhas em conserva de diferentes marcas comercializadas no Brasil.

Material e métodos

O experimento foi conduzido utilizando 4 marcas de sardinhas enlatadas contendo como líquido de cobertura óleo de soja e 3 marcas de sardinhas enlatadas contendo molho de tomate. As amostras (latas de 135 gramas), foram adquiridas no comércio e receberam as designações C, B, G e P (óleo de soja) e CT, BT e GT (molho de tomate). Cada amostra foi constituída de 36 latas provenientes de lotes aleatórios. O conteúdo líquido das latas foi drenado por 10 minutos em peneira de polietileno para posterior determinação dos ácidos graxos.

Os líquidos de cobertura foram submetidos a transesterificação, conforme método ISO 5509 (1978). A fase superior (n-heptano contendo ésteres metílicos de ácidos graxos) foi transferida para frascos de 5 mL de capacidade, fechados hermeticamente e armazenados em congelador (-18°C), para posterior análise cromatográfica.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram separados em um cromatógrafo gasoso 14-A (Shimadzu, Japão), equipado com coluna capilar de sílica fundida (50 m, 0,25 mm d.i. e 0,20 µm de Carbowax 20M) e detector de ionização de chama. Os fluxos dos gases foram de 1,2 mL.min⁻¹ para o gás de arraste H₂, 30 mL.min⁻¹ para o gás auxiliar N₂ e 30 e 300 mL.min⁻¹ para os gases da chama H₂ e ar sintético, respectivamente. A razão de divisão da amostra foi de 1:100. A temperatura da coluna foi de 150°C por 5 minutos, sendo então elevada para 240°C a uma taxa de 2°C.min⁻¹. As temperaturas do injetor e

detector foram 220°C e 245°C, respectivamente. As injeções foram realizadas em triplicatas e o volume de injeção foi de 1 µL. As áreas dos picos foram determinadas pelo método da normalização, utilizando-se um Integrador-Processador CG-300 (Instrumentos Científicos CG), e a identificação dos picos foi feita por comparação dos tempos de retenção de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Sigma) e por espectrometria de massas utilizando um cromatógrafo gasoso 14-A (Shimadzu, Japão) acoplado a um espectrômetro de massa (QP2000A).

Resultados e discussão

As Tabelas 1 e 2 mostram a composição de ácidos graxos, as somatórias de ácidos graxos: saturados (AGS), monoinsaturados (AGMI), poliinsaturados (AGPI), ômega-3 (ω3) e ômega 6 (ω6) e as razões entre as somatórias dos ácidos graxos: poliinsaturados por saturados (AGPI/AGS) e ômega-6 por ômega-3 (ω6/ω3), nos líquidos de cobertura, óleo de soja e molho de tomate, para as diferentes marcas de sardinha em conserva, respectivamente. Os ácidos graxos estão ordenados de acordo com seu tempo de retenção cromatográfica e os valores são apresentados como percentagem em massa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos totais.

Os peixes, principalmente aqueles de origem marinha, possuem uma gama de ácidos graxos, podendo variar desde os ácidos graxos saturados como 14:0 até os ácidos poliinsaturados de cadeia longa como 20:5ω3 e o 22:6ω3 (Andrade *et al.*, 1995, 1996). Por outro lado, os óleos vegetais, em especial o óleo de soja possui uma limitada variabilidade de ácidos graxos, destacando-se em concentração os ácidos 16:0, 18:1ω9, 18:2ω6 e 18:3ω3 (Andrade *et al.*, 1994).

A composição de ácidos graxos encontrados no líquido de cobertura de óleo de soja, mostra que os ácidos graxos majoritários incluem o 16:0, 18:1ω9, 18:2ω6 e 18:3ω3, todos característicos do óleo de soja refinado. Entretanto, é importante ressaltar a presença dos ácidos característicos das sardinhas, tais como, o 14:0, 16:1ω7, 18:1ω7, 20:5ω3 (EPA) e 22:6ω3 (DHA). Resultados similares têm sido encontrados em estudos correlatos (Badolato *et al.*, 1994; Garcia-Arias *et al.*, 1994).

As percentagens de EPA e DHA (Tabela 1) mostraram valores variando de 0,95% e 0,63% para a marca P a 3,96% e 1,09% para a marca C, para os líquidos de cobertura com óleo de soja, respectivamente. Os valores obtidos para o ácido DHA não apresentaram diferenças significativas ($P < 0,05$).

Tabela 1. Composição de ácidos graxos no líquido de cobertura (óleo de soja) de sardinhas enlatadas.

Ácidos graxos	Marcas			
	B	C	G	P
14:0	1,26±0,33a	1,88±0,51a	1,47±0,96a,b	0,64±0,09b
16:0	11,99±0,27a	13,29±0,66a	12,29±0,70a	12,39±0,15a
16:1ω7	1,43±0,36a,b	2,37±0,80a	1,70±1,09a,b	0,92±0,17b
17:1ω11	0,26±0,11a	0,38±0,21a	0,30±0,13a	0,13±0,03a
16:4ω3	0,21±0,11a,b	0,65±0,34a	0,21±0,10a,b	0,10±0,03b
18:0	3,92±0,17a	3,22±1,32a	3,55±0,05a	3,83±0,09a
18:1ω9	18,36±1,05a	21,41±1,56a	20,23±1,23a	22,23±0,40a
18:1ω7	1,58±0,06a	1,84±0,35a	1,94±0,44a	1,89±0,33a
18:2ω6	51,29±2,01a	41,55±4,42a	48,11±2,96a	48,77±1,28a
18:3ω3	5,21±1,02a	4,84±0,40a	5,62±0,59a	5,85±0,12a
18:4ω3	0,67±0,30a	0,74±0,35a	0,33±0,15a	0,21±0,06a
20:1ω11	0,45±0,14a	0,37±0,14a	0,40±0,09a	0,41±0,03a
20:1ω9	0,18±0,06a	0,74±0,30a	0,27±0,02a	0,26±0,00a
20:4ω6	0,25±0,05a	0,36±0,03b	0,23±0,10a,b,c	0,14±0,02c
20:5ω3 (EPA)	1,67±0,84a,b	3,96±1,67b	1,77±0,77a,b	0,95±0,24a
22:1ω11	0,37±0,01a	0,89±0,45a,b	0,46±0,02b	0,48±0,03b
22:5ω3	0,17±0,03a	0,42±0,14a	0,15±0,03a	0,19±0,02a
22:6ω3 (DHA)	0,72±0,28a	1,09±0,29a	0,96±0,27a	0,63±0,11a
AGS	17,18±0,46	18,39±1,56	17,31±1,19	16,88±0,20
AGMI	22,64±1,13	27,99±1,89	25,30±1,71	26,31±0,55
AGPI	60,19±2,48	53,62±4,80	57,40±3,17	56,83±1,35
ω3	7,93±1,31	10,62±2,25	8,09±0,92	7,29±0,18
ω6	51,54±2,01	41,91±4,42	48,34±2,97	48,91±1,28
AGPI/AGS	3,50±0,17	2,92±0,36	3,32±0,29	3,37±0,09
ω6/ω3	6,50±1,11	3,95±0,93	5,98±0,77	6,71±0,25

Os valores são médias com respectivos desvios padrão de 36 amostras. As letras minúsculas diferentes na mesma linha mostram diferenças entre as médias pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; ω3: total de ácidos graxos ômega-3; ω6: total de ácidos graxos ômega-6.

A maioria dos ácidos graxos presentes no líquido de cobertura com óleo de soja não apresentou diferenças significativas ($P<0,05$) entre todas as marcas avaliadas, com exceção dos ácidos: 14:0, 16:1ω7, 16:4ω3, 20:4ω6, 20:5ω3 e 22:1ω11, os quais apresentaram diferenças significativas ($P<0,05$) em pelo menos uma das marcas estudadas. Particularmente, as porcentagens dos referidos ácidos graxos (Tabela 1) foram inferiores no óleo de cobertura da marca P, indicativo de que a migração destes ácidos característicos das sardinhas, em especial o EPA, para o líquido de cobertura com óleo de soja, esteja associada com diferenças no processo de cocção ou na qualidade das sardinhas empregadas no enlatamento.

Com relação à composição de ácidos graxos nos líquidos de cobertura com molho de tomate das sardinhas estudadas (Tabela 2), as marcas BT e CT apresentaram diferenças significativas ($P<0,05$) apenas em relação ao ácido 16:1ω7. Por outro lado, quando comparada com as marcas BT e CT, a marca GT diferiu significativamente ($P<0,05$) em praticamente todos os ácidos graxos, com exceção do 18:0, 20:1ω11, 20:1ω9 e 22:1ω11. Os elevados teores de EPA (13,29%) e DHA (4,67%) obtidos no molho de tomate da marca GT e, ainda, os reduzidos níveis do ácido 18:2ω6 (14,35%) e 18:3ω3 (1,90%), podem ser atribuídos à mínima migração dos ácidos presentes no tecido intramuscular das sardinhas para o molho de tomate e, também ao reduzido conteúdo

de óleo de soja incorporado ao molho de tomate. Novamente, as diferenças constatadas na composição dos ácidos graxos no molho de tomate entre as diferentes marcas de sardinhas é resultado da qualidade do pescado e do processamento efetuado pelas indústrias.

Tabela 2. Composição de ácidos graxos no líquido de cobertura (molho de tomate) de sardinhas enlatadas.

Ácidos graxos	Marcas		
	BT	CT	GT
14:0	3,74±2,24a	1,96±0,80a	8,33±1,85b
16:0	13,72±1,65a	13,13±0,39a	18,98±0,53b
16:1ω7	5,08±1,05a	2,29±0,75b	9,56±1,28c
17:1ω11	0,60±0,38a	0,35±0,07a	1,53±0,12b
16:4ω3	0,40±0,22a	0,35±0,18a	1,65±0,88b
18:0	4,02±0,17a	3,72±0,12a	3,73±0,33a
18:1ω9	17,25±3,90a	19,69±1,33a	10,51±0,67b
18:1ω7	2,35±0,52a	2,22±0,18a	3,60±0,26b
18:2ω6	39,65±9,25a	44,34±2,75a	14,35±4,12b
18:3ω3	3,92±1,07a	5,11±0,49a	1,90±0,34b
18:4ω3	0,70±0,37a	0,58±0,19a	1,95±0,35b
20:1ω11	0,52±0,02a	0,42±0,02a	0,45±0,17a
20:1ω9	0,26±0,03a	0,43±0,27a	1,26±1,19a
20:4ω6	0,69±0,40a	0,37±0,18a	1,25±0,25b
20:5ω3 (EPA)	4,64±3,07a	2,95±0,88a	13,29±1,34b
22:1ω11	0,36±0,06a	0,58±0,34a	1,69±1,35a
22:5ω3	0,40±0,23a	0,28±0,07a	1,30±0,44b
22:6ω3 (DHA)	1,70±1,01a	1,25±0,58a	4,67±0,74b
AGS	21,48±2,79	18,81±0,90	31,03±1,96
AGMI	26,42±4,09	25,96±1,60	28,60±2,33
AGPI	52,10±9,88	55,23±3,05	40,36±4,56
ω3	10,06±5,49	9,27±0,99	20,10±1,90
ω6	40,34±9,26	44,70±2,76	15,60±4,13
AGPI/AGS	2,43±0,56	2,94±0,21	1,30±0,17
ω6/ω3	4,01±2,38	4,82±0,60	0,78±0,22

Os valores são médias com respectivos desvios padrão de 36 amostras. As letras minúsculas diferentes na mesma linha mostram diferenças entre as médias pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; ω3: total de ácidos graxos ômega-3; ω6: total de ácidos graxos ômega-6.

Uma avaliação das duas formulações dos líquidos de cobertura, para todas as marcas, revela que, em geral, a concentração dos ácidos característicos das sardinhas 14:0, 16:1ω7, 18:1ω7 e, principalmente, EPA e DHA foram superiores na formulação com molho de tomate, resultando nas menores razões ω6/ω3. Para o molho de tomate das sardinhas enlatadas da marca GT, a soma dos ácidos graxos ω3 foi superior aos ω6, 20,10% e 15,60%, respectivamente, resultando numa razão ω6/ω3 de apenas 0,78.

O menor percentual dos ácidos graxos, EPA e DHA, na formulação óleo de soja em relação à formulação molho de tomate é atribuído basicamente ao percentual elevado de 18:2ω6 na formulação em óleo de soja. Contudo, apesar de existirem diferenças entre as duas formulações com relação ao perfil dos ácidos graxos, ambos podem ser considerados fontes alternativas de ácidos graxos ω6 e, principalmente de ω3, podendo ser incorporadas à dieta.

Conclusão

Os resultados mostraram diferenças significativas na composição de ácidos graxos dos líquidos de cobertura das diferentes marcas de sardinhas em conserva. Em todos os líquidos de cobertura foram observadas as presenças de ácidos graxos constituintes das sardinhas, o que mostra a transferência destes ácidos para os líquidos de cobertura. Dentre estes, destacam-se os ácidos de grande importância nutricional, como o EPA e o DHA. Os líquidos de coberturas devem ser utilizados na alimentação, uma vez que eles apresentam bom valor nutricional em relação ao conteúdo lipídico.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

Referências

- ANDRADE, A. D. *et al.* Composição em ácidos graxos de óleos comestíveis e medicinais comercializados em Maringá (PR). *Revista Unimar*, Maringá, v.16, n.3, p.455-461, 1994.
- ANDRADE, A. D. *et al.* n3 Fatty acids in freshwater fish from South Brazil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.72, n.10, p.1207-1210, 1995.
- ANDRADE, A. D. *et al.* Omega-3 fatty acids in baked marine fish from south of Brazil. *Arq. Biol. Tecnol.*, Curitiba, v.39, n.1, p.187-192, 1996.
- ARCHER, S. L. *et al.* Association of dietary factors in the coronary artery risk development in young adults (CARDIA) study. *Am. Heart Assoc., Inc.*, Dallas, p.1119-1123, 1998.
- BADOLATO, E. S. G. *et al.* Sardinhas em óleo comestível. Parte II. Estudo da interação entre os ácidos graxos do peixe e do óleo de cobertura. *Revista do Instituto Adolf Lutz*, São Paulo, v.44, n.1, p.21-26, 1994.
- CONQUER, J. A. *et al.* Effect of DHA supplementation on DHA status and sperm motility in asthenozoospermic males. *Lipids*, Champaign, v.35, n.12, p.149-54, 2000.
- GARCÍA-ARIAS, M. T. *et al.* White tuna canning, total fat, and fatty acids changes during processing and storage. *J. Food Compos. Anal.*, Rome, v.7, n.2, p.119-210, 1994.
- HARRIS, W.S. Nonpharmacologic treatment of hypertriglyceridemia: focus on fish oils. *Clin. Cardiol.*, Mahwah, v.22, n.6(suppl. II), p.40-43, 1999.
- HUNTER, B. J.; ROBERTS, D. C. K. Potential impact of the fat composition of farmed fish on human health. *Nutr. Res.*, Oxford, v.20, n.7, p.1047-1058, 2000.
- ISO- International Organization for Standardization. Animal and vegetable fats and oils-Preparation of methyl esters of fatty acids. ISO 5509, Geneva, p.1-6, 1978.
- KINSELLA, J. E. Food components with potential therapeutic benefits – the n-3-polyunsaturated fatty acids of fish oils. *Food Technol.*, Chicago, v.40, n.2, p.89-94, 1986.
- PETERSON, L. D. *et al.* Eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids alter rat spleen leukocyte fatty acid composition and prostaglandin e2 production but have different effects on lymphocyte functions and cell mediated immunity. *Lipids*, Champaign, v.33, n.2, p.171-180, 1998.
- PUWASTIEN, P. *et al.* Proximate composition of raw and cooked Thai freshwater and marine fish. *J. Food Compos. Anal.*, Rome, v.12, n.1, p.9-16, 1999.
- SCHACKY, V. C. n-3 Fatty acids and the prevention of coronary atherosclerosis. *Am. J. Clin. Nutr.*, Bethesda, v.71, n.5, p.224 S-7S, 2000.
- SIMOPOULOS, A. P. Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. *Am. J. Clin. Nutr.*, Bethesda, v.54, n.3, p.438-463, 1991.
- SIMOPOULOS, A. P. *et al.* Essentiality and recommended dietary intakes for omega-6 and omega-3 fatty acids. *Ann. Nutr. Metab.*, Basel, v.43, n.2, p.127-130, 1999.
- SOMMER, W. A. *Um modelo CAQ/CAM para autogestão no processo de enlatamento de sardinhas*. 1998. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999 [www documento].URL <http://www.eps.ufsc.br/teses99/willyindex.html>.
- UAUY, R.; VALENZUELA, A. Marine oils: The health benefits of n-3 fatty acids. *Nutrition*, New York, v.16, n.7/8, p.680-84, 2000.
- VISENTAINER, J. V. *et al.* Concentração de ácido eicosapentaenóico (EPA) e ácido docosahexaenóico (DHA) em peixes marinhos da costa brasileira. *Cienc. Tecnol. Alim.*, Campinas, v.20, n.1, p.90-93, 2000.

Received on January 20, 2004.

Accepted on June 23, 2004.