



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS**

**PURIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PESCADO UTILIZANDO SISTEMA
DE DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Eng^a. Vanessa Amaral Ribeiro

Prof. Dr. Carlos Prentice-Hernández

ORIENTADOR

RIO GRANDE, RS

2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS**

VANESSA AMARAL RIBEIRO

**PURIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PESCADO UTILIZANDO SISTEMA
DE DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Dissertação apresentada como requisito à
obtenção do grau de Mestre em
Engenharia e Ciência de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Carlos Prentice-Hernández

RIO GRANDE, RS

2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por não me deixar desistir, me dando força para enfrentar todos os obstáculos.

À minha família, meu pai Paulo, minha mãe Leda, pelo exemplo de vida, minha irmã Karine, minhas tias Delvair e Ladi, minha prima Cíntia pelo carinho, incentivo, amizade, apoio, dedicação e esforço para minha formação.

Ao Prof. Dr. Carlos Prentice-Hernández e à Prof.^a Dr.^a Alexandra C.M de Oliveira, pela paciência, orientação, dedicação, sabedoria e exemplo de vida, onde eu aprendi respeitá-los e admirá-los como profissionais e como pessoas.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio Pinto e à Prof.^a Dr.^a Leonor de Souza Soares, pela orientação, carinho, amizades e suas palavras de incentivo.

À Prof.^a Dr.^a Myriam Salas-Mellado, pela amizade, incentivo e contribuição para minha formação.

Aos colegas e funcionários do FITC (Fishery Industrial Technology Center) pela paciência, dedicação e companheirismo durante o período de permanência no Alasca.

Ao meu amigo Naim Montezari pela dedicação, companheirismo, paciência, amizade, sabedoria que mesmo a distância sempre esteve presente, me incentivando.

À técnica Sabrine e aos demais colegas do Laboratório de Tecnologia de Alimentos pelo incentivo, carinho, paciência e amizade.

À American Seafood pelo incentivo e apoio financeiro deste projeto.

À Universidade do Alasca Fairbanks pela disponibilidade de seus laboratórios e funcionários para o desenvolvimento do deste trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande, pelo apoio e minha liberação para realizar esse trabalho fora do Brasil.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VII
RESUMO GERAL.....	XI
GENERAL_ABSTRACT.....	XII
CAPÍTULO I.....	1
INTRODUÇÃO GERAL	1
1. Introdução.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
1.1. OBJETIVOS	4
1.1.1. Objetivo Geral.....	4
1.1.2. Objetivos Específicos.....	4
CAPÍTULO II.....	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. PESCADO E SEU VALOR NUTRICIONAL	6
2.2. POLACA DO ALASCA	6
2.3. PRODUÇÃO DE ÓLEO BRUTO DE PESCADO.....	7
2.4. ÓLEO DE PESCADO	9
2.5. PARÂMETROS DE QUALIDADE DO ÓLEO DE PESCADO	10
2.6. COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE PESCADO.....	14
2.7.REFINO DO ÓLEO DE PESCADO	16
2.8.MÉTODOS DE FRACIONAMENTO (MÉTODOS MODERNOS DE PURIFICAÇÃO.....	18
2.9.ADIÇÃO DE ANTIOXIDANTE	23
CAPÍTULO III.....	25
DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	25
AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO A BAIXAS TEMPERATURAS DE ÓLEO DE	
FÍGADO DA POLACA DO ALASCA (<i>Theragra chalcograma</i>).....	27
3.1 RESUMO	27
3.1.2 ABSTRACT	28
3.1.3 INTRODUÇÃO.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
3.1.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
3.1.4.1 MATERIAL	30
3.1.4.3 METODOLOGIA ANALITICA	31
3.1.4.6. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	35

3.1.4.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
3.1.5.1 CARATERIZAÇÃO DO FÍGADO DE PESCADO	38
3.1.5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE PESCADO	40
3.1.5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO E QUÍMICA DA FRAÇÃO SÓLIDA DO PROCESSO.....	57
3.1.6 CONCLUSÕES.....	66
3.1.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA POLACA DO ALASCA (<i>Theragra chalcograma</i>) OBTIDO UTILIZANDO DESTILAÇÃO MOLECULAR ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	72
3.2.1 RESUMO	73
3.2.2 ABSTRACT	73
3.2.3 INTRODUÇÃO	74
3.2.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	75
3.2.4.1. MATERIAL	75
3.2.4.3.1 METODOLOGIA ANALÍTICA	76
3.2.4.3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	79
3.2.4.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	83
3.2.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	84
3.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE PESCADO PURIFICADO	84
3.2.6 CONCLUSÕES.....	101
3.2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
CAPITULO IV	107
CONCLUSÕES GERAIS	107
4. CONCLUSÕES GERAIS	108
5.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	109
CAPÍTULO V	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
ANEXOS.....	124

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1: Polaca do Alasca (<i>Theragra chalcogramma</i>)	7
Figura 2: Produção Mundial de óleo de pescado.....	8
Figura 3: Equipamento para a unidade de destilação molecular.....	23

CAPÍTULO III

AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO A BAIXAS TEMPERATURAS DE ÓLEO DE
FÍGADO DA POLACA DO ALASCA (*Theragra chalcogramma*)

Figura 4: Fluxograma do processo de extração de óleo de fígado de polaca do Alasca.....	36
Figura 5: Equipamento utilizado em laboratório para a extração do fígado da polaca do Alasca	37
Figura 6: Óleos de polaca do Alasca produzidos no navio American Triumph proveniente do outono e primavera.	52
Figura 7: Óleos de fígado produzidos em laboratório durante o outono e primavera.	53
Figura 8: Fração sólida recuperada durante o processo de extração do óleo da polaca do Alasca.	57
Figura 9: Ácidos graxos livres (% ácidos oléico) nos lipídios da fração sólida removida durante o processo.....	59
Figura 10: Índice de peróxidos (meq/kg) nos lipídios da fração sólida removida durante o processo.	60
Figura 11: TBA nos lipídios da fração sólida removida durante o processo.....	62
Figura.12: Valor de anisidina nos lipídios da fração sólida removida durante o processo.	63
PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE POLACA DO ALASCA (<i>Theragra chalcogramma</i>) OBTIDO UTILIANDO DESTILAÇÃO MOLECULAR	
Figura 13: Fluxograma de Obtenção de óleo de fígado em escala laboratorial	79

Figura 14: Fluxograma de purificação de óleo de polaca do Alasca utilizando destilação molecular.....	81
Figura 15. Sistema de destilação molecular.. ..	82
Figura16: Óleos de víscera da polaca do Alasca produzidos no navio American Triumph com antioxidante antes e após o processo de destilação molecular visando diferentes temperaturas.	99
Figura 17: Óleos de polaca do Alasca produzidos no navio American Triumph após o processo de destilação a 210 °C a 450rpm	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1: Conteúdo de contaminantes presentes no óleo de polaca do Alasca produzido no American Triumph.....	11
Tabela 2: Parâmetros utilizados para caracterização de óleos de pescado bruto e purificados.....	13
Tabela 3: Perfil de ácidos graxos encontrados em algumas espécies de óleo pescado.....	15
Tabela 4: Níveis de EPA e DHA em vários óleos de pescado.....	16
Tabela 5: Técnicas de fracionamento caracterizado segundo o principio de trabalho.....	18

CAPÍTULO III

AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO A BAIXAS TEMPERATURAS DE ÓLEO DE FÍGADO DA POLACA DO ALASCA (Theragra chalcogramma)

Tabela 6: Composição proximal apresentada pelo fígado da polaca do Alasca (em base úmida)	38
Tabela 7: Perfil de ácidos graxos do óleo proveniente do fígado de polaca do Alasca.....	39
Tabela 8: Parâmetros do processo de extração de óleos do fígado de pescado em diferente temperaturas, tempos e as duas estações do ano.....	41
Tabela 9: Caracterização dos óleos de fígado e vísceras da polaca do Alasca processado no navio American Triumph provenientes do outono e primavera.....	42
Tabela 10: Caracterização dos óleos de fígado de polaca do Alasca produzidos em laboratório em diferentes temperaturas (50°C e 60°C) e tempo (15 e 30 min) proveniente do outono e primavera.....	43
Tabela 11: Conteúdo de lipídios (%) por classes dos óleos de fígado e vísceras produzidos no navio American Triumph	46
Tabela 12: Conteúdo de lipídios (%) por classes dos óleos de fígado produzido em laboratório em diferentes temperaturas (50°C e 60°C) e tempos (15 e 30 min).....	46
Tabela 13: Perfil de ácidos graxos dos óleos de fígado e víscera produzidos pela American Triumph.....	48
Tabela 14: Perfil de ácidos graxos dos óleos de fígado produzidos em laboratório.....	49

Tabela 15: Cor apresentada pelos diferentes óleos de polaca do Alasca.	51
Tabela 16: Conteúdo de vitaminas lipossolúveis dos óleos produzidos no navio American Triumph e óleos produzidos em escala laboratorial.....	53
Tabela 17: Conteúdo de minerais dos óleos de fígado e vísceras da polaca do Alasca produzidos pelo navio American Triumph.....	55
Tabela 18: Conteúdo de minerais dos óleos de fígado da polaca do Alasca produzidos em laboratório.	56
Tabela 19: Caracterização proximal da fração sólida liofilizada durante o processo de extração do óleo de polaca do Alasca.....	58
Tabela 20: Perfil de aminoácidos da fração sólida recuperada durante o processo de extração do óleo de polaca do Alasca.....	64
PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE POLACA DO ALASCA (<i>Theragra chalcogramma</i>) OBTIDO UTILIANDO DESTILAÇÃO MOLECULAR	
Tabela 21: Matriz experimental utilizada para tratamento dos dados.....	83
Tabela 22: Rendimento do processo de purificação do óleo de polaca do Alasca com antioxidante produzido no navio American Triumph durante o outono.....	84
Tabela 23: Conteúdo de lipídios (%) por classes dos óleos de polaca do Alasca produzidos no navio American Triumph, seja bruto e purificado.....	85
Tabela 24: Caracterização nos óleos de víscera da polaca do Alasca produzidos no American Triumph com antioxidante antes e após o processo de destilação molecular usando diferentes temperaturas.....	87
Tabela 25: Perfil de ácidos graxos nos óleos de vísceras da polaca do Alasca produzidos no navio American Triumph após o processo de destilação em diferentes temperaturas.....	89
Tabela 26: Rendimento do processo de purificação do óleo de polaca do Alasca produzido pelo navio Triumph e óleos de fígado da polaca do Alasca produzidos em escala laboratorial a 210°C a 450rpm.	91
Tabela 27: Conteúdo de lipídios (%) por classes do óleo de polaca do Alasca produzido pelo navio American Triumph antes e após o processo de purificação a 210°C a 450rpm.....	92
Tabela 28: Conteúdo de lipídios (%) por classes dos óleos de fígado e vísceras da polaca do Alasca produzidos em laboratório antes e após o processo de purificação a 210°C a 450rpm.....	92

Tabela 29: Caracterização dos óleos de fígado e vísceras da polaca do Alasca produzidos no navio American Triumph antes e após o processo de purificação a 210 °C a 450rpm.....	93
Tabela 30: Caracterização dos óleos de fígado da polaca do Alasca produzidos em laboratório antes e após o processo de purificação a 210 °C a 450rpm.	94
Tabela 31: Perfil de ácidos graxos dos óleo de fígado e vísceras da polaca do Alasca produzidos no navio American Triumph antes e depois o processo de purificação a 210 °C a 450rpm.....	96
Tabela 32: Perfil de ácidos graxos dos óleos de fígado da polaca do Alasca produzidos em laboratório antes e depois o processo de purificação a 210 °C a 450rpm.....	97
Tabela 33: Cor dos óleos de fígado e vísceras produzidos no navio American Triumph e os óleos de fígados produzidos em escala laboratorial após o processo de purificação a 210 °C a 450rpm.	98

RESUMO GERAL

Os efeitos benéficos a saúde em uma dieta rica em ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa do tipo ômega-3 (AGPI) tem sido descritos nos últimos anos. Óleos marinhos são importantes fontes dietéticas de AGPI, especialmente pela presença dos ácidos graxos EPA (ácido eicosapentaenóico, 20:5 ω 3) e DHA (ácido docosaexaenóico, 22:6 ω 3), devido ao seu valor nutricional esta crescendo o interesse no refino de óleo de pescado para consumo humano. No Alasca, norte dos Estados Unidos da América existem elevadas quantidades de subprodutos de pescado que são usados para a produção de farinha e óleo de pescado. A maior parte do óleo de pescado produzido no Alasca é bruto; sendo destinado somente para servir como ingrediente para alimentação animal, a menos que fossem desenvolvidos novos modelos para lidar com os componentes específicos dos subprodutos do pescado como matéria-prima para a produção de alimentos. A técnica de destilação molecular oferece uma alternativa ao processo tradicional de purificação de óleo de pescado, pois remove os indesejados ácidos graxos livres, elimina odores pela remoção de aldeídos e cetonas, e, além disso, elimina contaminantes ambientais como poluentes orgânicos persistentes (POPs). O objetivo de este trabalho foi estudar em processamento a baixa temperatura e investigar a aplicação da destilação molecular para a purificação dos óleos da polaca do Alasca, produzidos no navio American Thiumph e também em escala laboratorial. Os fígados foram triturados e a pasta formada foi aquecida entre 50 e 60°C, de 15 a 30 minutos. As partículas sólidas foram separadas da fase líquida por centrifugação a 7500 x g durante 20 min. Como antioxidante foi adicionado 250 mg / kg de palmitato de ascorbila ao óleo de fígado extraído. O óleo foi congelado e reservado a -80°C para posteriormente ser usado na análise e purificação. Todos os óleos foram caracterizados mediante análise de ácidos graxos livres (AGL) e oxidação lipídica. Após, foram realizados teste preliminares e determinadas as condições do processo: temperatura de evaporador (210 °C), temperatura do condensador interno (55 °C); temperatura de alimentação (60°C); taxa (6- 8 ml/min); velocidade de agitação (450 rpm) ; vácuo (<0,01 mbar). Os óleos foram submetidos a destilação molecular e uma redução significativa nos ácidos graxos livres e oxidação lipídica foi observado. Como resultado, os óleos purificados encontraram-se dentro do padrão de qualidade para consumo humano e sua principal vantagem, se comparado com o método tradicional, é que não foram utilizados reagentes químicos e foram reduzidas as etapas do processo.

Palavras - chave: Óleo, polaca do Alasca, extração, destilação molecular, subprodutos, purificação, caracterização.

GENERAL ABSTRACT

The beneficial health effects of a diet rich in long chain polyunsaturated omega-3 fatty acids (PUFA's) have been fully described in recent years. Marine oils are an important dietary source of PUFA's, being especially rich in two of the most important fatty acids of this class namely, EPA (eicosapentaenoic acid; 20:5 ω 3) and DHA (docosahexaenoic acid; 22:6 ω 3), due to its nutritional value there is growing interest in refining fish oil for human consumption. In Alaska, northern United States of America, there are large quantities of fishery byproducts being used for the production of fish meal and fish oil. Most fish oil produced in Alaska is crude, thus it may only serve as ingredient for animal feed unless further steps are taken to handle specific fishery byproduct components as raw materials for the production of food. The molecular distillation technique offers an alternative to the traditional process of purification of fish oil, as it removes unwanted fatty acids, eliminates odors by removing aldehydes and ketones, and eliminates environmental contaminants such as organic pollutants (POPs). The aim of this research was to study the rendering of low temperature and to investigate the applicability of molecular distillation for the purification of pollock oil produced at catcher ship American Triumph and also pollock liver oil produced under laboratory condition. The livers were finely ground and the pure formed was heated between 50 and 60°C, for 15 and 30 min. The solid particles were separated from the liquid phase by centrifugation at 7500 x g for 20 min. As antioxidant was added 250 mg/kg of ascorbyl palmitate extracted liver oil. The oil were frozen and reserved at -80°C for later use in the analysis and purification. All oils were characterized by analysis free fatty acids (FFA) and lipid oxidation. After a series of test preliminary and determined the process conditions: Evaporator temperature and pressure (210°C), condenser temperature (55°C), feed temperature (60°C), condenser temperature (55°C), roller speed (450 rpm), feed flow rate (6- 8 ml/min) and vacuum (<0.01mbar). Oils were subjected to molecular distillation and a significant decrease in free fatty acids and lipid oxidation products was observed. As a result, purified oils met the quality standard specified for edible fish oils. The main advantages of using this technology, as compared to traditional fish oil purification steps, are that it didn't use chemicals during processing and it decreases the number of steps needed to refine fish oils.

Key words: Oil, Alaska pollock, rendering, molecular distillation, by-products, purification, characterization.

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO GERAL

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o surgimento de diversas alterações à saúde humana, o interesse pelos alimentos funcionais tem aumentado, pois, além de nutrir, apresentam propriedades fisiológicas específicas, estando presentes na forma natural ou sendo adicionados em produtos alimentícios (BRUM et al., 2002). Entre eles, a procura por óleos marinhos para consumo humano está crescendo mundialmente (BECHTEL, 2007) devido principalmente, ao seu valor nutritivo, pois são considerados importantes fontes alimentares de AGPI (ácidos graxos poliinsaturados), sendo especialmente ricos em dois dos mais importantes ácidos graxos desta classe alimentar, nomeadamente, EPA (ácido eicosapentaenóico, 20:5 ω 3) e DHA (ácido docosaexaenóico; 22:6 ω 3)(VON SCHACKY,2003). O efeito benéfico dos ácidos graxos ômega 3 tem sido demonstrado nos últimos anos e incluem a prevenção do desenvolvimento de doenças cardiovasculares (GURR,1999; SAHENA, et al., 2010) na proteção contra o desenvolvimento de tumor, pois apresentam propriedades anti-inflamatórias; são essenciais para o cérebro e retina durante o desenvolvimento infantil e; além disso, têm sido administrados com sucesso no tratamento de sintomas relacionados com uma variedade de perturbações neuropsiquiátricas, tais como esquizofrenia, depressão e doenças maníaco-depressivas (GUNSTONE, 2003).

No Alasca, o óleo marinho produzido é utilizado para consumo humano indireto (BECHTEL, 2007); enquanto que na Europa, o óleo de pescado é usado para fins comestíveis (margarinas) e tem sido aplicado na indústria farmacêutica; no sul do Brasil, o óleo de pescado produzido é utilizado para fins não alimentícios, como aditivo na indústria de curtume e tintas (CREXI, 2005). Devido ao seu valor nutritivo, existe um aumento de interesse no refino de óleo de pescado para consumo humano. O óleo refinado de pescado para consumo humano pode ser consumido na forma de encapsulado ou adicionado líquido como ingrediente para aumentar os níveis de AGPI em vários alimentos como: bolos, suco de laranja, iogurte, entre outros (BARROW et al., 2006). Para isso será necessário estabelecer uma cadeia de monitoramento dos subprodutos de pescado durante o processamento. Além disso, componentes dos subprodutos, como o fígado de pescado podem ser utilizados durante o processamento do pescado como matéria-prima para a produção de óleo de pescado para consumo humano (BECHTEL e OLIVEIRA, 2006).

A técnica de destilação convencional não é recomendada para separação e purificação dos acilgliceróis (TAG, DAG, MAG, AGL e glicerol), pois esses compostos podem se degradar e oxidar quando expostos a elevadas temperaturas. Neste caso, a destilação molecular é uma técnica apropriada, que consiste na separação e purificação de substâncias termicamente sensíveis, assim como de outros líquidos com baixa pressão de vapor (FREGOLENTE et al., 2007). Essa tecnologia opera a alto vácuo na ordem de 10^{-4} to 10^{-6} mbar dessa forma, aumenta a volatilidade e conseqüentemente, pode-se reduzir as temperaturas de operação, se comparadas com aquelas que seriam aplicadas em outros processos de separação (ALBERS e GRAVERHOLT, 2006). Além disso, esse processo aumenta o rendimento do óleo, reduz a formação de efluentes e reduz o tempo de processo (MARTINELLO, et al., 2007). O objetivo geral foi estabelecer as características químicas de óleo bruto e refinado de fígado da polaca do Alasca e sua variabilidade com a época, que despertam grande interesse de produtos de alimentos marinhos do Alasca, que visam o crescimento do mercado de óleo de pescado. Além disso, deve-se investigar a aplicabilidade do método de purificação do óleo de pescado que minimize o processamento de efluentes, o que poderia ajudar os produtores de alimentos marinhos para estabelecer a viabilidade de aplicação da destilação molecular para produzir um produto de alta qualidade e valor comercial a partir de subprodutos.

Os resultados deste projeto poderão ser utilizados em pesquisas para análise econômica, tanto para produção de óleo bruto e refinado para o consumo humano, como para o óleo de fígado de polaca do Alasca. Além disso, estes resultados serão de grande utilidade para pesquisadores interessados na realização de novas experiências para determinar as variáveis que afetam os processos de produção e purificação do óleo de fígado de pescado para o consumo humano.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo de extração e purificação do óleo de polaca do Alasca (*Theragra chalcogramma*) usando destilação molecular.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar e comparar as matérias-primas utilizadas, assim como óleo de vísceras e de fígado processado no navio American Triumph e óleo de fígado produzido em escala laboratorial durante as estações de outono e primavera;
- Investigar a aplicabilidade da destilação molecular para a purificação dos óleos de vísceras e de fígado processado no navio American Triumph e do óleo de fígados obtido em escala laboratorial;
- Avaliar as operações e parâmetros que influenciam o processo de extração e purificação dos diferentes óleos analisados.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pescado e seu valor nutricional

O pescado é um importante constituinte da dieta humana e possui grande reserva de ácidos graxos poliinsaturados, especialmente de ômega 3, como o ácido eicosapentaenóico (EPA) e o ácido docosaexaenóico (DHA). Pesquisas científicas sobre ácidos graxos poliinsaturados são desenvolvidas devido ao seu efeito na prevenção e cura de doenças, principalmente cardiovasculares e inflamatórias (BRUM et al., 2002). Os lipídios do pescado podem ser estudados em dois grupos, os provenientes do ambiente marinho e os de água doce, que diferem na sua composição de ácidos graxos. O pescado marinho apresenta uma composição relativamente complexa, com grande proporção de C18, C20 e C22, enquanto os de água doce contêm menores teores de C20 e C22 insaturados e maiores teores de ácido palmítico e de C18 insaturado. Essas diferenças são atribuídas à alimentação e às condições ambientais e sazonais (VLIEG & BODY, 1988). Os peixes de águas frias contêm quantidades relativamente grandes de ácidos graxos poliinsaturados ômega 3 (PUUSTINEN et al., 1985), e a temperatura da água é um fator importante para isso. Outros fatores contribuem para a grande variação na composição da parte lipídica dos pescados, como a espécie, o sexo e grau de maturidade sexual, o tamanho, o local de captura, a natureza da alimentação e a estação do ano (ARMSTRONG, 1991; BADOLATO et al., 1994 e BREIVEK, 2007).

2.2 Polaca do Alasca

A polaca do Alasca (*Theragra chalcogramma*) é o maior volume de pesca no Alasca e é capturada em duas épocas do ano. Diferente dos subprodutos do salmão, que estão disponíveis apenas um período do ano, a disponibilidade de subprodutos da polaca permitem aos fabricantes de produtos marinhos no Alasca, uma oferta constante de óleo para seus consumidores (BECHTEL e OLIVEIRA, 2006). A combinação volume e disponibilidade tornam os subprodutos da polaca, mais atraentes como matéria-prima, para a produção de óleo para consumo humano. Entre os subprodutos, os fígados são de interesse particular, devido ao seu elevado teor de lipídios (OLIVEIRA e BECHTEL,

2005). A polaca é semelhante ao bacalhau no que diz respeito à sua capacidade de armazenar reservas lipídicas nos tecidos do fígado (SHAHIDI, 2007). O músculo da polaca e do bacalhau do Pacífico (*Gadus macrocephalus*) é magro e contém de 0,5 % a 1,4% de lipídios (OLIVEIRA e BECHTEL, 2006b), enquanto que os fígados podem conter valores superiores a 50% de lipídeos dependendo da época, maturidade sexual e saúde geral do animal (OLIVEIRA e BECHTEL, 2006a; BECHTEL e OLIVEIRA, 2006). Durante o desenvolvimento das gônadas, os peixes adultos utilizam os lipídios (energia) do seu fígado para o desenvolvimento dos ovários (fêmeas) ou testículos (machos). Logo após a desova, a polaca começa a acumular lentamente lipídios no tecido do fígado para permitir o desenvolvimento das gônadas seguindo para o período da desova (BABBITT, 1990). Dessa forma, os fígados podem representar mais do que 10% do peso do peixe inteiro durante o verão, época em que são ativamente alimentados (BABBITT, 1990). Durante a desova (final do inverno e início da primavera), as gônadas podem representar aproximadamente 19% do peso do peixe inteiro (BABBITT, 1990). KIZEVETTER (1971) registrou um aumento anual de 1,6% até 10% da variação de peso dos fígados da polaca, em comparação com o peixe inteiro. É importante estabelecer as diferenças no conteúdo de lipídios do fígado para diferentes épocas de captura e seu impacto sobre a recuperação do óleo e características químicas dos produtos refinados. O fígado pode ser facilmente separado dos outros componentes das vísceras durante o processamento de polaca e utilizado para a produção de óleo para consumo humano (BECHTEL e OLIVEIRA, 2006).



Figura 1. Polaca do Alasca (*Theragra chalcogramma*)

2.3 Produção de óleo bruto de pescado

A indústria pesqueira consome cerca de 80% do total da produção mundial (Figura 2) de óleo de pescado. A maioria do óleo de pescado utilizado na aquicultura é

produzido a partir de pesca não-alimentar para fins não alimentares, focada em espécies no Peru e Norte do Chile, ao longo do México e costa central do Pacífico, o golfo dos Estados Unidos e costas do Atlântico, da Noruega, Islândia e outras regiões. A maioria desta pesca industrial é sustentável e o aumento da produção de óleo a partir destas fontes é improvável (OLIVEIRA et al., 2008).

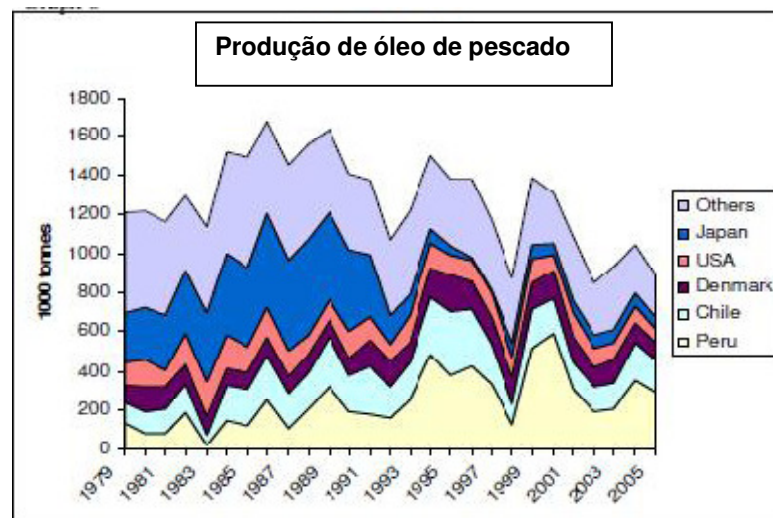


Figura 2. Produção de óleo de pescado (FAO, 2007)

Diversos métodos de extração de óleo têm sido disponibilizados aos produtores de óleo de pescado, dentre eles, fracionamento por centrifugação em alta velocidade (HIRATA et al., 1993), extração com solventes (MOFFAT et al., 1993), a extração com fluido supercrítico (DUNFORD et al., 1997), bem como com vapor úmido e outros métodos de renderização (CHANTACHUM et al., 2000).

O método tradicional de obtenção de óleo de pescado utilizado inclui cozimento, prensagem e centrifugação da matéria-prima (CHANTACHUM et al., 2000).

O processo de extração de óleos e gorduras inicia-se pelo aquecimento dos tecidos dos tecidos de animais. Em geral, o processo pode ser seco ou úmido. O processo úmido é realizado em grandes quantidades. Nesse processo de extração, as paredes celulares são hidrolisadas com vapor sob pressão, até que sejam parcialmente liquefeitos e a parte lipídica é separada e flutua na superfície da água (BARROW et al., 2006).

O processo seco é realizado em uma única etapa utilizando um cozinhador, onde o pescado é cozido e seco em uma única operação. Esse processo é utilizado, na maioria das vezes, em plantas de processamento de farinhas cárneas, em pescado que apresenta baixo teor de lipídios, porém, esse processo não é utilizado exclusivamente para remoção de óleo e gorduras (PIGOTT e TURCKER, 2003).

2.4 Óleo de pescado

Segundo a IFFO (2006), International Fishmeal and Fish Oil Organization, o óleo de pescado é definido como um líquido claro (de cor amarela ou marrom) proveniente do cozimento do pescado ou de métodos de resíduos de pescado e depois, normalmente refinado (BREIVEK, 2007). O termo resíduo refere-se a todos os subprodutos e sobras do processamento de alimentos. Estes são por sua vez, de valor relativamente baixo (SEIBEL, 2002). No caso do pescado, o material residual pode ser constituído de carne escura, pescado fora do tamanho ideal para consumo, resíduos obtidos nos processos de filetagem ou outros processos, incluindo fígado, cabeças, carcaças, pele ou vísceras (VISENTAINER et al., 2003a).

Óleos marinhos são uma importante fonte alimentar de ácidos graxos poliinsaturados ômega 3, sendo especialmente rico em dois dos mais importantes ácidos graxos desta classe alimentar, nomeadamente, EPA (ácido eicosapentaenóico 20:5 ω 3) e DHA (ácido docosaexaenóico; 22:6 ω 3)(GURR, 1999; GUNSTONE, 2003). Devido ao seu valor nutritivo, existe um aumento de interesse no refino de óleo de pescado para consumo humano. O óleo refinado para consumo humano pode ser consumido encapsulado ou adicionado líquido como ingrediente para aumentar os níveis de ácidos graxos poliinsaturados ômega 3 em vários alimentos como: bolos, suco de laranja, iogurte, entre outros (BARROW et al., 2006).

Os óleos poliinsaturados são os principais precursores dos processos metabólicos (GURR 1999; GUNSTONE, 2003). Os efeitos benéficos à saúde em uma dieta rica em ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 tem sido descritos completamente nos últimos anos (KINSELLA, 1987; GURR 1999; GUNSTONE, 2003). Evidências convincentes fornecidas por diversos grupos de pesquisa independente mostram que esses ácidos graxos têm um efeito positivo a prevenção do desenvolvimento de doenças cardiovasculares (GURR, 1999; GUNSTONE, 2003). AGPI fornece proteção contra o desenvolvimento de diferentes tipos de tumores, é

alegado ter propriedades anti-inflamatórias e, além disso, podem desempenhar um importante papel para reforçar o sistema imunológico (GUNSTONE, 2003). Adicionalmente, AGPI são essenciais para o cérebro e retina durante o desenvolvimento infantil; são utilizados para melhorar a artrite reumática e doenças relacionadas; têm sido administrados com sucesso no tratamento de sintomas relacionados com uma variedade de perturbações neuropsiquiátricas, tais como esquizofrenia, depressão e doenças maníaco-depressivas. Esses óleos são os principais precursores dos processos metabólicos essenciais para o ser humano, como hormônios e prostaglandinas (GUNSTONE, 2003).

2.5 Parâmetros de qualidade dos óleos de pescado

Em geral, o preço dos óleos de pescado varia com a quantidade de ácidos graxos livres, umidade, impurezas, matéria insaponificável (principalmente colesterol, hidrocarbonetos e ceras), e às vezes também a cor, índice de peróxido, valor de anisidina e índice de iodo. Para os óleos destinados à alimentação animal, a aquicultura ou mercado nutracêutico, se exige níveis máximos de contaminantes ambientais como pesticidas clorados, bifenilos policlorados (PCB) e, mais recentemente as dioxinas e os furanos. A maioria dos contaminantes são controlados pela Food And Drug Administration (FDA) ou Environmental Protection Agency (EPA) dos Estados Unidos (BREIVEIK, 2007).

A tabela 1 demonstra o conteúdo de contaminantes presentes no óleo da polaca do Alasca processado durante o outono no navio American Triumph.

Tabela 1. Conteúdo de contaminantes presentes no óleo da polaca do Alasca

	A*	A	B*	B
Org-P				
Diazinon	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Ethion	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Malathion	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Methyl Parathion	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Parathion	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12
Ronnel	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13
Carbophenothion (Trithion)	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Disulfoton	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Phorate (Thimet)	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
PCB-1221	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB-1232	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB-1242	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB-1248	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB-1254	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
PCB-1260	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Aldrin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Alpha-BHC	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
2,4`-DDD [O,P-DDD]	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
4,4`-DDD	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2,4`-DDE [O,P-DDE]	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
4,4`-DDE	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2,4`-DDT [O,P-DDT]	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
4,4`-DDT	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Dieldrin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Endrin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Heptachlor	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Heptachlor Epoxide	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Hexachlorobenzene	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Gamma-BHC(Lindane)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Methoxychlor	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Mirex	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Toxaphene	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Endosulfan (Thiodan)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Beta-BHC	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Delta-BHC	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Alpha Chlordane	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Gamma Chlordane	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Fonte. Minnesota Valley Testing Laboratories, Inc. (MVTL, New Ulm, MN); A: óleo de víscera com antioxidante produzido durante o outono. B óleo de fígado com antioxidante produzido no outono. * Indica que o óleo testado foi tratado com antioxidante

Vários parâmetros de qualidade servem como uma indicação da presença de produtos de oxidação de lipídios. Produtos da oxidação lipídica, não só conferem gosto e cheiro desagradáveis para óleos de pescado, mas eles também exercem efeitos genotóxicos (ESTERBAUER, 1993). A ingestão destes compostos podem aumentar a lipoproteína de baixa densidade (MOREL et al., 1983), aterosclerose e arteriosclerose (KUBOW, 1993), e alargamento do fígado, indicando toxicidade induzida pela nutrição (NWANGUMA et al., 1998). Por estas razões, é fundamental para monitorar a qualidade e estabilidade oxidativa do óleo comestível de pescado (SHAHIDI, 2007). A Tabela 2 mostra alguns parâmetros utilizados para caracterização do óleo de pescado bruto e purificados.

Tabela 2: Parâmetros utilizados para caracterização de óleos de pescado bruto e purificados

Índices	Qualidade padrão	Óleo de pecado bruto	Óleo de pecado purificado
Umidade e impurezas (%)	0,5 a 1,0%	Considerada uma impureza. Alto nível de umidade em óleos pode causar deterioração durante a	0,20% 0,10% máx**
Ácidos graxos livres (% ácido oléico)	1-7 % (usualmente 2-5%)	Alto valor de AGL pode indicar baixa qualidade da matéria-prima ou deterioração durante a estocagem	0,1% máx** 3 (valor de acidez) corresponde aproximadamente a 6%AGL*
Índice de peróxido (IP)	3-20 meq/ Kg	Mede a rancificação primária oxidativa e indica a abundância de produtos de deterioração primária	10 meq/kg óleos virgens e prensados; 5 meq/Kg para outros óleos 5 meq/Kg para óleos para consumo*
p-Valor de anisidina (VA)	4-20	Mede a abundância de produtos de deterioração secundária	>20* 10 max **
Valor do Ácido tiobarbitúrico (TBA)	Não padronizado	Mede a abundância de produtos de deterioração secundária	Não padronizado
Índice de iodo (II)	95-200	É uma medida de insaturação nos óleos. Esse padrão depende da espécie do peixe como Capelin que possui baixo valor (95-160) e anchovas com alto valor (180-200)	Não padronizado
Ferro (ppm)	0,5-7	Considerado um pro-oxidante em óleos de pescado, normalmente é	1,5 ppm em óleos refinados; 5ppm em óleos virgens; 5
Cobre (ppm)	<0.3	Considerado um pro-oxidante em óleos de pescado, normalmente é	0,1 ppm em óleos refinados; 0,4 ppm em óleos virgens;
Fósforos (ppm)	5-100	Reflete a abundancia de fosfolipídeos nos óleos, que podem degradar	Não padronizado
Cor Gardner	<14	Os óleos de cor escura podem ser brutos ou conter contaminantes normalmente removidos durante o refino ou a cor pode indicar	Não padronizado Maximo 5**

Fonte: Bimbo,1998; * Bimbo 2009; **OmegaPure edible menhaden oil specifications

(http://www.omega-pure.com/productinfo_specs.html);

2.6 Composição do óleo de pescado

Os óleos de pescado contêm aproximadamente 30% de ácidos graxos essenciais do tipo ômega-3, sendo 18% de EPA e 12% de DHA. Os teores médios de ácidos graxos nesses animais são da ordem de 8 a 12% em EPA e de 10 a 20% em DHA. Já os moluscos, ostras e caviar vermelho podem conter teores maiores que 20% de EPA ou DHA (BRUM, et al., 2002).

Os óleos de pescado diferem dos demais óleos naturais devido à grande variedade de ácidos graxos poliinsaturados e de cadeia longa. Geralmente, o número de carbonos dos ácidos graxos excede C18, tendo uma porção considerável de C20, C22 e C24. Em óleos de pescado, podem aparecer ácidos graxos de número ímpar de carbono (C15, C17, C19) entre 1 e 3% do total (BRUM, et al, 2002).

Os perfis dos ácidos graxos no óleo de pescado variam em relação a fatores biológicos como sexo, período de reprodução e fatores ambientais como temperatura da água e estação (BREIVIK, 2007). A Tabela 3 demonstra o perfil de ácidos graxos de alguns óleos de pescado, enquanto que pelos dados da Tabela 4 são enfatizados os valores dos principais ácidos graxos poliinsaturados, comparando esses valores entre óleos de pescado de água doce e marinhos.

Tabela 3. Perfil de ácidos graxos encontrados em alguns óleos de diferentes espécies de pescado.

Ácido graxo	Anchova*	Sardinha**
Ácido Mirístico – 14:0	7,0	6,7
Ácido Palmítico – 16:0	15,0	19,0
Ácido Palmitoléico – 16:1	9,0	8,8
Ácido Esteárico – 18:0	3,0	3,4
Ácido Oléico – 18:1	10,0	17,1
Ácido Linoleico – 18:2 ω_6	1,0	1,1
Ácido Linolênico – 18:3 ω_3	0,5	-
Ácido Gondóico – 20:1 ω_3	2,0	2,5
Ácido Eicosapentaenóico – 20:5 ω_3	18,0	19,0
Ácido Cetoléico – 22:1	1,0	1,0
Ácido Docosahexaenóico – 22:6 ω_3	16,0	11,0

Fonte: *BIMBO (1990), ** MORAIS (2000), - não detectado.

Tabela 4. Níveis de EPA e DHA em vários óleos de pescado.

Espécie	Ácidos graxos totais (%)	
	EPA + DHA	Ômega 3 total
Anchova	31	35
Sardinha	25	31
Salmão	18	24
Fígado da polaca	16	18
Capelim	14	18
Arenque	11	18
Atum	28	32
Tilápia	5	9

Fonte: BIMBO (1998) e BREIVEK (2007).

Os triacilgliceróis são os principais constituintes dos óleos, usualmente são encontrados quantidade acima de 90%, eles são tri-ésteres de ácidos graxos e gliceróis. Os componentes restantes estão constituídos parcialmente por glicídios, como mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres (AGL) e outros compostos, em menor quantidade. A diferença entre óleos e gorduras esta na composição de ácidos graxos, fosfatídeos, compostos das frações insaponificáveis e outros microcomponentes (BORAN, et al., 2006).

2.7 Refino do óleo de pescado

A operação de refino é utilizada para remover os compostos indesejáveis, garantindo a purificação e características de estabilidade satisfatória (acidez, cor, oxidativa e sensorial). Deve-se ter cuidado com a qualidade dos óleos marinhos durante o processo de refino que envolve tratamento térmico, o que pode afetar a integridade do óleo (BERDEAUX et. al., 2007; CREXI, et al, 2009).

No estado bruto, o óleo de pescado apresenta impurezas e outros compostos, como ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis, fosfatídios, esteróides, vitaminas, hidrocarbonetos, pigmentos, carboidratos, proteínas e seus produtos de degradação,

como materiais coloidais (OCKERMAN et al., 1994). A série de operações de refino tem como objetivo remover esses compostos.

A diferença fundamental entre as formas de processamento está na maneira pela qual são eliminados os ácidos graxos livres. No refino químico, podem-se processar óleos de qualquer natureza e neste processo os ácidos graxos livres são neutralizados mediante reação com soda cáustica, e separação do óleo na forma de sabões e permite o processamento de óleos com elevada quantidade de fosfolípidios (20 a 30ppm). No refino físico, este processo é aplicado a óleos que contém baixos teores de fosfolípidios (máx 10ppm) e os ácidos graxos livres são destilados do óleo mediante condições adequadas (RITTNER, 1996 e ZANOTTA, 1999).

Tradicionalmente, o óleo de pescado purificado é processado em quatro etapas consecutivas. Essas etapas são: degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. A degomagem busca a remoção de impurezas solúveis e insolúveis, como proteínas, fosfolípidios, ceras e traços de metais (YOUNG, 1978). A degomagem é obtida através da lavagem do óleo com uma solução aquosa de um ácido orgânico, como o ácido cítrico, sujeito a aquecimento brando (DIJKSTRA e OPASTAL, 1989). Neutralização é utilizada para remover ácidos graxos livres e este é realizado através do tratamento do óleo de pescado degomado com soda cáustica (solução aquosa), sob aquecimento brando (YOUNG, 1978). Esta etapa é também chamada de saponificação, produz sabões que necessitam serem lavados com água desmineralizada. Os resíduos resultantes das etapas de degomagem e neutralização precisam ser tratados adequadamente para eliminá-los de acordo com o regulamento Environmental Protection Agency (EPA) nos Estados Unidos, <http://www.epa.gov/lawsregs/index.html>. No branqueamento ou clarificação, o óleo de pescado neutralizado, é purificado pela remoção de pigmentos, traços de sabão, de enxofre e conteúdo de enxofre e carbonila, produtos da quebra dos pigmentos e traços de metais (YOUNG, 1978). O branqueamento é realizado através do tratamento do óleo com um adsorvente, como terra ativada, carvão ativado, ou quitosana (SATHIVEL E PRINYAWIWATKUL, 2004). A desodorização é a etapa final de purificação e consiste em remover grande parte dos ácidos graxos livres, aldeídos e cetonas que são responsáveis pelo odor característico do óleo de pescado, que na maioria dos casos não é atraente para os consumidores. Os aldeídos e cetonas são formados durante a oxidação lipídica, e essa degradação dos ácidos graxos podem ocorrer durante a manipulação e armazenamento da matéria-prima e/ou durante o processo de refino (GAVIN, 1978).

2.8 Métodos de fracionamento (métodos modernos de purificação)

De acordo com BREIVIK (2007), existem diferentes técnicas de fracionamento, para separação de ácidos graxos ou ácidos graxos monoésteres, que serão categorizados de acordo, principalmente, com tamanho molecular ou grau de insaturação. A Tabela 5 mostra as principais técnicas de fracionamento classificadas conforme o princípio do trabalho.

Tabela 5. Técnicas de fracionamento caracterizadas segundo o princípio de trabalho.

Técnica de fracionamento	Influenciada por	
	Tamanho molecular	Grau de insaturação
Fracionamento com uréia	+	++
Fracionamento com fluido supercrítico	++	+
Reação enzimática	++	++
Extração com nitrato de prata	-	++
Destilação molecular	++	-

Fonte: BREIVIK (2007). +, Influência no grau de fracionamento; ++ Forte influência no grau de fracionamento; - Não influência no processo de fracionamento.

2.8.1 Fracionamento com uréia complexada

A técnica de fracionamento com uréia pode ser utilizado para retirar ácidos graxos livres e para metil ou dietil ésteres de ácidos graxos. Quando os ácidos graxos ou ésteres de ácidos graxos são adicionados em uma solução de uréia, um complexo cristalino é formado com uma maior fração de ácidos saturados. Devido à ausência de ésteres irregulares, os ácidos graxos saturados são facilmente imobilizados dentro dos canais da uréia complexa, e dessa forma são mais estáveis que os ácidos graxos

monoinsaturados, que possuem formas complexas mais estáveis que os ácidos graxos poliinsaturados. Os cristais podem ser removidos, deixando resíduos de ácidos graxos poliinsaturados ou ésteres de ácidos graxos. (BREIVIK, 2007). Além disso, essa tecnologia não pode ser aplicada nos triacilgliceróis. Quando os ésteres são fracionados, é comum ocorrer a transesterificação de triacilgliceróis com álcool e isolamento dos ésteres antes da etapa de complexação da uréia. Dessa forma, a combinação entre esterificação e fracionamento da uréia pode ser também realizada (BREIVIK et. al., 2007). Se o material inicial contiver resíduos de fosfolipídios, a formação de complexos de uréia será reduzida, e a formação de complexos decresce pela presença parcial de acilgliceróis (HAYES et al., 2000). Os compostos de cadeias retas alifáticas serão formados como complexos de uréia, mas pela presença de ácidos insaturados, cadeias ramificadas e compostos cíclicos, desde que existam cadeias retas e longas suficientes na molécula e ramificadas ou cíclicas não estejam presentes em grandes quantidades (SWERNS, 1963). Como consequência, o fracionamento com uréia não concentra todos os ômega 3 no mesmo grau.

O fracionamento com uréia para óleos de pescado, sem adição de outra técnica de fracionamento, fornece um total de 70% de ácidos graxos de ômega 3 no produto final e o grau de concentração pode ser estimado independente, dependendo da espécie do pescado. Quando acompanhado de outra técnica de fracionamento, como por exemplo, destilação molecular, pode aumentar a concentração da quantidade de ômega 3 no óleo de pescado. Porém, quando as cadeias curtas de ácidos graxos são removidas podem ocorrer uma redução na quantidade de uréia, esta se apresentando em menores quantidades requeridas no reagente (BREIVIK, 2007).

2.8.2 Fracionamento com fluidos supercríticos

A tecnologia de fluido supercrítico pode ser usada para o fracionamento de derivados de ácidos graxos, incluindo ácidos graxos ômega 3. Normalmente, o solvente mais usado neste caso é o dióxido de carbono. Para o dióxido de carbono o ponto crítico ocorre entorno de 73,8 bar e a temperatura de 31,1 °C; dessa forma, o estado supercrítico pode ser obtido em suaves condições, sem causar problemas de estabilidade em relação aos ácidos graxos poliinsaturados. A força do solvente (fluido supercrítico) aumenta com incremento da densidade. A densidade pode variar com a temperatura e/ou pressão (BREIVIK, 2007).

A separação dos compostos depende do tamanho da molécula, ou seja, o grau de insaturação não influencia nesse processo. É recomendado a realização primeiramente da etapa de concentração para remoção dos ácidos graxos saturados. Dessa forma, a técnica é excelente para a purificação de produtos sem que tenha havido complexação por uréia (BREIVIK, 2007).

O desenvolvimento satisfatório para a tecnologia com fluídos supercríticos, tem sido amplamente demonstrada por pesquisadores, com a combinação de extração e de processo cromatográfico (ZETZ et al., 1994) e pode ser aperfeiçoada pelo fracionamento supercrítico de ácidos graxos ômega 3. Essa técnica é composta por três fases cromatográficas, considerando o adsorvente (fase estacionária onde as interações com as cadeias duplas de ácidos graxos podem ocupar espaço) e duas fases fluídicas. Essa tecnologia fornece uma melhor separação do que as anteriores e apresenta produtividade maior que a cromatografia e pode ter um bom potencial para a purificação de frações de ácidos graxos ômega 3 (BREIVIK, 2007).

2.8.3 Fracionamento por reação enzimática

A hidrólise enzimática é mais um recurso utilizado principalmente para produzir ácidos graxos especiais, com baixo consumo energético (BREIVEK, 2007). Estudos sobre a aplicação de lípases na catálise de reações visando concentrar ácidos graxos poliinsaturados é assunto recente, que demonstram resultados interessantes. A aplicação industrial de lípases nestas reações de biotransformação tem especial importância devido à sua especificidade, uma vez que os produtos formados não poderiam ser obtidos por processos químicos convencionais, e também por serem efetivas sobre condições brandas de operação. Os óleos de pescado têm sido utilizados na formulação de margarina (BADOLATO et al., 1991).

Concentrados baseados no processamento enzimático fornecem produtos com melhor perfil de ácidos graxos que outros produzidos por processos físico-químicos. Como exemplo, o procedimento enzimático pode ser combinado com outras técnicas de separação mais tradicionais para aumentar a produtividade e rendimento. Esse exemplo demonstra que as lipases de transesterificação são uma excelente alternativa para esterificação tradicional e a destilação molecular para a concentração de AGPI ômega 3 em óleos de pescado (BREIVIK, 2007).

2.8.4 Extração com nitrato de prata aquoso

O fracionamento com íons nitrato de prata aquoso concentrado, representa outro método de concentração de ácidos graxos poliinsaturados. Nessa tecnologia, a mistura de etil ésteres contendo ácidos graxos poliinsaturados é homogeneizada com a solução de nitrato de prata aquoso, onde a maior parte da fração insaturada dos ésteres de ácidos graxos (incluído EPA e DHA) é conduzida para dentro da solução aquosa para ser complexada pelos íons de prata. Os compostos com poliinsaturados permanecerão na fase orgânica. Após a remoção da fase orgânica, os etil ésteres dos ácidos graxos poliinsaturados são facilmente separados pela adição de água na solução aquosa. A adição de água quebra as fortes ligações entre os ácidos graxos poliinsaturados e a prata, e os etil ésteres dos ácidos graxos poliinsaturados. O reagente de nitrato de prata aquoso é regenerado facilmente, apresentando um rápido e eficiente método de concentração. A complexação com íons de prata não proporciona uma isomerização parcial dos ácidos graxos poliinsaturados ou traços tóxicos de prata no produto. Porém, a produção em grande escala exige a utilização de elevadas quantidades de prata e requer um alto custo inicial de investimento. Esta técnica não é muito aplicada na prática (BREIVIK, 2007).

2.8.5 Destilação molecular

Destilação molecular (molecular distillation), ou também conhecida como destilação por via curta (short path distillation) é um processo de separação não convencional (MARTINS, 2006) utilizado para a separação, purificação e/ou concentração de produtos naturais (FREGOLENE et al.; 2006) como misturas líquidas homogêneas que contenham substâncias termosensíveis de alto peso molecular tais como vitaminas e ácidos graxos poliinsaturados (tipicamente superiores a 180g/mol) e baixa volatilidade (MARTINS,2006). Essa tecnologia oferece uma alternativa ao processo tradicional de purificação de óleo de pescado, removendo os indesejados ácidos graxos livres, odores (aldeídos e cetonas) e os contaminantes ambientais como exemplo os poluentes orgânicos persistentes (POP's). Esta técnica não utiliza solvente e opera com baixas pressões, desse modo, permite a utilização de altas temperaturas de degradação térmica do material, sendo adequado para purificação de produtos termosensíveis (BATISTELLA et al., 2002). Além disso, essa tecnologia, quando

comparada às etapas do processo tradicional de purificação de óleo de pescado, utiliza tratamento químico menos rigoroso durante o processamento, o que reduz a produção de efluentes (ALBERS e GRAVERHOLT, 2006). De acordo com a companhia Pope (<http://www.popeinc.com/>), esse método reduz o número de etapas no processo, que pode melhorar a viabilidade e qualidade do produto. A destilação molecular envolve, basicamente, duas etapas: a evaporação e a condensação. (BATISTELLA, et al., 2002). De acordo com LOPES et. al (2007), a destilação molecular apresenta como característica especial o fato de que o processo pode ser operado a baixas pressões (entorno de 0,01 mbar absoluto), de modo que a evaporação poderá ser realizada a temperaturas entre 200 °C a 250 °C, inferiores quando comparada com método de destilação a vácuo (CVENGROS e FILISTEIN, 1999). Além disso, a espessura de filme é reduzida (entre 0,05 e 2 mm dependendo da viscosidade do material em estudo), o que torna possível um tempo de residência muito curto na superfície de evaporador aquecido, isto é, menos de um minuto. Isto produz uma destilação muito branda, de forma que frações podem ser destiladas sem chegar à faixa de temperatura de decomposição (LOPES et. al., 2000). É importante destacar que é recomendado uma taxa teórica menor, entorno de 20-40g m⁻² s⁻¹ praticamente sem decomposição térmica na temperatura de destilação reduzida, com baixo contato com o líquido (CVENGROS e FILISTEIN, 1999).

A destilação por via-curta é economicamente aceitável, provavelmente, somente nos casos em que a concentração total de ésteres de ácidos ômega 3 for acima de 65% (a soma de EPA + DHA podem ser superior a 50% na purificação) por destilação molecular é normalmente realizada por duas etapas. Na primeira, as impurezas provenientes das cadeias curtas são removidas como o destilado. O óleo desta destilação será transferido para a segunda destilação, no qual a maior parte do óleo é destilado. O resíduo desta etapa, que contém compostos pesados removidos do produto, será descartado (BREIVIK, 2007). O equipamento de destilação molecular, visualizado na Figura 3, onde podem ser observadas as paredes aquecidas (laranja), sistema de vácuo (amarelo), unidades de componentes mais voláteis (destilado) posicionado abaixo do condensador e a unidade de componentes menos voláteis (resíduo) que localizado abaixo do cilindro e o seqüestrado de compostos condensáveis de baixa massa molecular (A) (<http://www.popeinc.com/>).

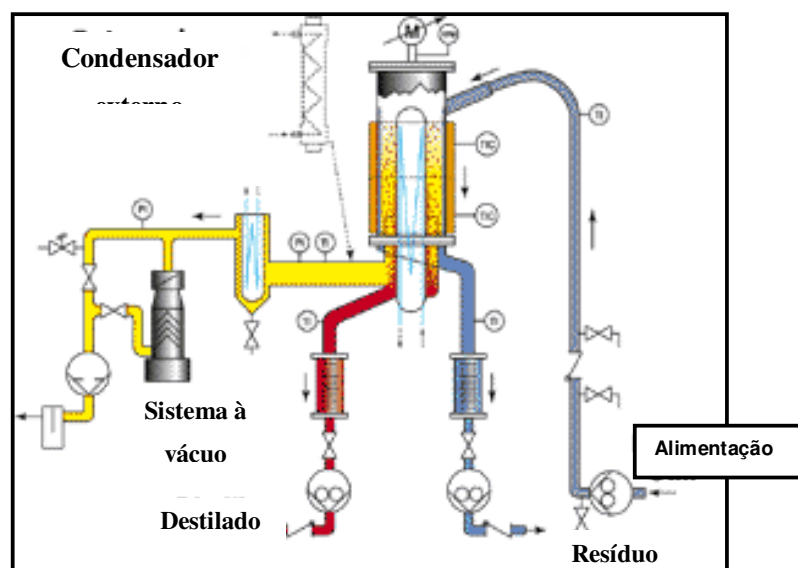


Figura 3. Equipamento para a unidade de destilação molecular
 Fonte: <http://www.popeinc.com/products/processdescription.htm>

A temperatura de destilação influencia nos composto termosensíveis como os poliinsaturados DHA e EPA, portanto isso deve ser considerado. Em prévias investigações (LIANG et al.,2000), a trocas térmica dos ésteres de EPA iniciam a 159°C e podem chegar ao máximo de 206°C; os ésteres de DHA podem iniciar a 166°C e podem alcançar a 217°C. WIJESEUNDERA (1989) relata que a geometria dos isômeros de EPA pode ser formada por tempo prolongado quando aquecidos a 220°C. Como o tempo de residência na superfície de evaporação é rápido (entorno de 10 s a 15 seg) e pela com pouca informação encontrada na literatura para aplicação em óleos de pescado, sugere-se que a temperatura de destilação não exceda a 210°C. Nesse processo é considerado o parâmetro temperatura do evaporador, devido à utilização de um equipamento que apresenta as demais possíveis variáveis como: velocidade de agitação (450 – 500 rpm), taxa de alimentação (7,5 ±1 ml/min) e de vácuo de 0,01 mbar. O fabricante do equipamento apresenta valores fixos, portanto, foram seguidas as recomendações sugeridas pela companhia Pope Scientific Inc. Em relação à temperatura do condensador interno, é utilizado de 55°C e a temperatura de alimentação de 60°C como recomendada por FRECONLENTE et al. (2006).

2.9 Adição de Antioxidantes

Os antioxidantes são compostos químicos que tem a finalidade de inibir ou retardar a oxidação lipídica de óleos, gorduras e alimentos gordurosos (REISCHE et al., 2002).

A oxidação lipídica é responsável pelo desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis tornando os alimentos impróprios para consumo, além de também provocar outras alterações que podem afetar não só a qualidade nutricional, devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais, mas também a integridade e segurança dos alimentos, através da formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos (REISCHE, et al., 2002; e BRASIL, 2001).

Os antioxidantes mais conhecidos são polifenóis, como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), que são sintéticos, e tocoferóis, que são naturais. Estes últimos também podem ser classificados como antioxidantes biológicos (BAILEY, 1996; RAMALHO et al., 2006).

O palmitato de ascorbila é um antioxidante sintético, derivado do éster de ácido ascórbico, com grande eficiência em retardar a oxidação lipídica (REISCHE, et al., 2002 e RAMALHO, et al, 2006). Este composto frequentemente é classificado como antioxidante natural, sendo encontrado vastamente em vegetais (COPPEN, 1999). O Ministério da Saúde, no Brasil, limita o uso do palmitato de ascorbila a 500 mg.kg⁻¹ (ppm) como concentração máxima permitida (BRASIL, 2001), no entanto, segundo a Food and Drug Administration (FDA) (1979), não existe limite de aplicação.

CAPÍTULO III
DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

3. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

O trabalho é apresentado em duas partes para uma melhor compreensão. Na primeira parte foi estudada a aplicação de baixas temperaturas para processamento do óleo de fígado da polaca do Alasca analisando diferentes tratamentos. Na segunda parte foram estudados os parâmetros e variáveis que influenciaram o processo de purificação do óleo de pescado, em relação à qualidade e seu valor nutricional.

3.1 PARTE 1. Avaliação do processamento a baixas temperaturas do óleo de fígado da polaca do Alasca (*Theragra chalcogramma*).

3.2 PARTE 2. Purificação e caracterização do óleo de polaca do Alasca (*Theragra chalcogramma*) obtido utilizando destilação molecular.

3.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO A BAIXAS TEMPERATURAS DO ÓLEO DE FÍGADO DA POLACA DO ALASCA (*Theragra chalcogramma*).

RESUMO

Cada vez cresce mais o interesse na produção de óleos para consumo humano. No Alasca, EUA, uma grande quantidade de subprodutos tem sido usada para produção de óleo de pescado. A polaca é o maior volume de pesca do Alasca. Entre, os subprodutos da polaca, o fígado tem interesse particular para a produção de óleo de pescado devido seu alto teor de lipídio. O objetivo do trabalho foi processar as vísceras da polaca do Alasca capturada durante outono e primavera para obtenção de óleo usando baixa temperatura de extração, e caracterizar a fração sólida. O rendimento do processo foi medido em 5 replicatas para quatro combinações de tempo (15 min e 30min) e temperaturas (50 °C; 60 °C). Os óleos de fígado e a fração sólida removida do processo foram caracterizados. Adicionalmente, duas replicas de óleo de fígados e vísceras da polaca do Alasca produzidas no navio processador American Triumph foram analisadas para comparação. A composição proximal dos fígados usados neste estudo, também foi determinada. Todas as metodologias usadas seguiram as normas de AOAC e AOCS para os métodos analíticos. Os resultados foram analisados estatisticamente (ANOVA; $P < 0.05$). O óleo de fígado foi extraído do tecido homogeneizado padronizando o controle de agitação e temperatura. Os óleos recuperados foram semelhantes para o extração a 50 °C e 60 °C (~52 %); porém, os rendimentos foram maiores a 30 minutos do que 15 minutos (~44 %), e o rendimento do óleo produzido durante a captura da primavera decresceu. O óleo de fígado produzido durante a pesca no o outono apresentou uma coloração amarelada, mais escura e avermelhada que óleo de vísceras. Já os produzidos na pesca da primavera foram mais claros. Os ácidos graxos livres foram similares para óleo de fígado e óleo de víscera da polaca nas duas estações (0,4% max); e o índice de peróxidos (IP), valor de anisidina (VA) e valor de ácido tiobarbitúrico (TBA) determinados nos óleos foram 2 -14meq/kg, 20-26, 0,4 -0,6 MDA/kg, respectivamente. Óleo de fígado e de víscera da polaca é composto praticamente por triacilgliceróis (88-100%), a atividade de água máxima encontrada foi 0,76 e conteúdo baixo de fósforo foi detectado (10% max). O processo de recuperação da parte sólida foi melhor a 60° C por 30 min, apresentando uma coloração mais clara.

Palavra chave: Óleo, pescado, subprodutos, extração, caracterização.

3.1.2 EVALUATION OF LOW TEMPERATURE RENDERING OF ALASKA POLLOCK LIVER OIL (*Theragra chalcogramma*).

ABSTRACT

There is growing interest in the of edible fish oils production. In Alaska, USA, there are large quantities of fishery byproducts being used for the production of fish oil. The pollock is the largest volume fishery in Alaska. Among pollock byproducts, livers are of particular interest for the production of edible fish oil due to their high content of lipids. The research goal was to render fish oil from pollock livers from fish harvested in fall and spring using low temperature processing and to characterize the solid fraction. Processing yields were calculated for five replicates of four time combinations (15 min; 30 min) and temperature (50°C; 60°C) and solid fraction removed during that process was characterized. Additionally, two batches of liver e viscera pollock oils produced at catcher-processor American Triumph were analyzed for comparison. Proximate composition of pollock livers used in this study was also determined. All methods used followed AOAC and AOCS analytical methods. The results were statistically analyzed (ANOVA; $P < 0.05$). The liver oil was rendered from homogenate tissue using continuous mixing and strict temperature control. The oils recovered was similar for the rendering at 50°C and 60°C (~52%); however, yields were higher when rendering was carried out for 30 min instead of 15 min (~44%). The liver oil produced in fall was lighter and yellish in color that viscera oil, which was darker and more reddish. Already, the oil produced in spring was lighter. Free fatty acids were similar for viscera oil and liver oil (0.4% max) and peroxide value (IP), anisidine value (VA) and thiobarbituric acid value (TBA) determined for all oils were 2-14meq/kg, 20-26, 0.4 -0.6 MDA/kg respectively. Liver oil and viscera are composed mainly of triacylglycerides (88-100%), the higher water activity found was 0.76 e the phosphorus content were detected (10% max). The recovery process of solid fraction was better at 60°C for 30 min, with a lighter color.

Key words: Oil, fish, by-products, extraction, characterization.

3.1.3 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o interesse pelos alimentos funcionais tem aumentado, pois, além de nutrir, apresentam propriedades fisiológicas específicas, estando presentes em forma natural ou adicionados em produtos alimentícios (BRUM et al., 2002). Entre eles, a procura por óleos marinhos para consumo humano está crescendo mundialmente (BECHTEL, 2007) devido principalmente, ao seu valor nutritivo, pois são considerados importantes fontes natural de AGPI (ácidos graxos poliinsaturados), especialmente os do grupo Ômega3 (n-3), principalmente EPA (ácido eicosapentaenóico 20:5 ω 3) e DHA (ácido docosaexaenóico 22:6 ω 3) (SAHENA et al., 2010). Estes ácidos graxos são encontrados em altas concentrações nos óleos de origem marinha, o que tem contribuído na prevenção de certas doenças, principalmente as coronárias (JACHAMANIÁN et al., 2007).

A necessidade de produzir óleos de alta qualidade esta aumentando devido ao mercado nutracêutico. Diversos métodos de extração têm sido oferecidos aos produtores de óleo de pescado, como fracionamento físico, extração com solvente e extração com fluidos supercríticos. No entanto, o método tradicional utilizado inclui cozimento, prensagem e centrifugação da matéria-prima (CHANTACHUM et al., 2000). Normalmente, o processo de extração nos pescados pelágicos é realizado pelo aquecimento do tecido do pescado em grandes cozinhadores contínuos a temperaturas de 95 a 100°C por 15 a 30min (OKADA et al., 2007). O óleo bruto obtido pelo processo tradicional de aquecimento pode apresentar uma coloração final escura (TOYOSHIMA et al., 2004). Geralmente, a utilização de altas temperaturas durante o processo pode causar deterioração do óleo de pescado e aceleração da oxidação lipídica, produzindo compostos intermediários. A decomposição desses compostos pode afetar o valor nutricional e a qualidade dos óleos (EYMARD, 2005; OKADA et al., 2007).

A polaca do Alasca (*Theragra chalcogramma*) apresenta o maior volume de pesca no Alasca (OLIVEIRA e BECHTEL, 2005). A combinação entre volume e disponibilidade torna os subprodutos da polaca do Alasca mais atraentes como matéria-prima para a produção de óleo para consumo humano. Entre os subprodutos, os fígados são de interesse particular, devido ao seu elevado teor de lipídios. Os fígados podem conter valores superiores a 50% de lipídios dependendo da época, maturidade sexual e saúde geral do animal (OLIVEIRA e BECHTEL, 2006a; BECHTEL e OLIVEIRA, 2006). É importante estabelecer as diferenças no conteúdo de lipídios

dos fígados da polaca para diferentes épocas de captura e seu impacto sobre a recuperação do óleo e as características químicas do produto refinado. O fígado pode ser facilmente separado dos outros componentes das vísceras durante o processamento de polaca e, utilizado para a produção de óleo para consumo humano (BECHTEL e OLIVEIRA, 2006).

O objetivo principal deste trabalho foi extrair e caracterizar o óleo de fígado da polaca do Alasca capturada no Mar de Bering, durante as estações de outono e primavera, usando baixas temperaturas de extração, e comparar este com o óleo de fígado e vísceras processados. Além disso, foi caracterizada a fração sólida proveniente dos fígados que foi removida durante a extração dos óleos.

3.1.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.1.4.1 Material

3.1.4.1.1 Fígado da polaca do Alasca

Os fígados da polaca do Alasca capturada no Mar de Bering durante outono e primavera foram enviados pela companhia American Seafoods Co. (Seattle, WA), processados no Northern Eagle no porto de Dutch, localizado no estado do Alasca, Estados Unidos. Os fígados in natura foram separados dos outros componentes das vísceras e processados, imediatamente após a captura ainda à bordo. Blocos de fígado congelados (7,5 Kg) foram transportados diretamente para Kodiak (AK), permanecendo por um período máximo de 60 dias de armazenamento congelado.

3.1.4.1.2 Óleo de fígado e vísceras da polaca do Alasca

Óleo de fígado e vísceras de polaca foi extraído a bordo do navio processador American Triumph, no Porto de Dutch, durante o outono e primavera. O processo de produção do óleo consiste na passagem da matéria-prima descongelada à temperatura ambiente através de uma seqüência de três linhas horizontais, cada uma localizada no interior de um cozinhador, que opera a uma temperatura aproximadamente de 85-90°C. O tempo de cozimento do produto foi entorno de dois minutos, sendo conduzido através de uma série de tubulações. O material cozido foi

separado em óleo, água e proteínas usando uma centrífuga de três-fases que opera a 85°C e os óleos foram estabilizados adicionando 250ppm do antioxidante palmitato de ascobila (AP), recomendado por TIMM-HEINRICH (2007). De acordo com dados da GRAS (Geralmente Reconhecidos como seguros (182.3149), editado pela Food and Drug Administration (1979) de EUA, esse antioxidante não tem um limite de concentração para sua aplicação. Os óleos foram transportados, sob refrigeração, diretamente para os laboratórios em Kodiak (AK), EUA num período máximo de até 60 dias de armazenamento.

3.1.4.2 Infraestrutura

A análise dos óleos e da fração sólida foi realizada no Laboratório de Bioquímica e o processo tecnológico foi desenvolvido no Laboratório de Análise de Pescado Marinho, ambos localizados no Fishery Industrial Technology Center, School of Fisheries and Ocean Sciences, de University of Alaska Fairbanks, em Kodiak, Alasca, Estados Unidos.

3.1.4.3 Metodologia analítica

3.1.4.3.1 Caracterização do fígado de pescado

3.1.4.3.1.1 Composição proximal

A composição proximal do fígado foi realizada em triplicata. O conteúdo de umidade e cinzas foi determinado usando a metodologia descrita pela AOAC (2005). O conteúdo de nitrogênio foi determinado usando o Analisador de nitrogênio LECO FP 2000 (Leco Co., St. Joseph, MO). O conteúdo de proteínas foi calculado multiplicando $6,25 \times \%N$. O conteúdo de lipídios totais foi calculado gravimetricamente pelo método de FOLCH et. al.(1957). Após a extração, o solvente foi removido a 49°C em rotavapor (Büchi Rotavapor R-205, Westbury, NY), e os lipídios foram transferidos para tubo âmbar pré-pesado de 10 mL. O solvente restante foi removido com gás de nitrogênio até o peso ficar constante. A porcentagem de lipídios foi determinada gravimetricamente. Os óleos foram estocados em hexano com 0.01 % hidroxibutiltolueno (BHT) a -80°C até análise.

3.1.4.3.1.2 Determinação de ácidos graxos

Os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) foram preparados usando hidróxido de potássio e metanol como descrito por MAXWELL E MARMER (1983). Os EMAG foram transferidos para frascos de cor âmbar de 1,5mL com tampa e as amostras foram colocadas em um cromatografo gasoso (CG), e imediatamente analisadas. O perfil de ácidos graxos foi determinado através do cromatografo gasoso modelo 6850 (Agilent Technologies, Wilmington, DE) provido com coluna capilar DB-23 (60 m x 0.25 mm diâmetro interno, 0.25 µm filme) com coluna capilar (Agilent Technologies, Wilmington, DE). A injeção no CG foi realizada automaticamente e o volume de injeção foi de 1 µL. As condições cromatográficas foram descritas previamente por BECHTEL E OLIVEIRA (2006). A análise dos ácidos graxos foi realizada em triplicata para cada amostra de óleo.

3.1.4.4.2 Caracterização do óleo de pescado

3.1.4.4.2.1 Ácidos graxos livres (AGL) (AOCS, 2004 # Ca 5a -40)

O óleo foi dissolvido em éter etílico e a acidez foi titulada com hidróxido de sódio, utilizando fenolftaleína como indicador.

3.1.4.4.2.2 Índice de peróxido (IP) (AOCS, 2004 # Cd 8b-90)

O óleo foi titulado com tiosulfato de sódio, utilizando amido como indicador, indicando a fase inicial da oxidação dos lipídios, caracterizados principalmente pela presença de compostos de baixo peso molecular, provenientes de sua degradação.

3.1.4.4.2.3 Valor de anisidina (VA) (AOCS, 2004 # Cd 18-90)

O óleo foi dissolvido em isoctano. Nesta reação, na presença de ácido acético glacial, os aldeídos presentes no óleo reagem com a p-anisidina, e gerando compostos que são medidos no comprimento de 350nm.

3.1.4.4.2.4 Valor de ácido tiobarbitúrico (TBA) (AOCS, 2004 # Cd 19-90)

O óleo foi dissolvido em butanol. Nessa reação, na presença de butanol, os produtos provenientes da oxidação secundária reagem com ácido tiobarbitúrico, gerando compostos que são medidos no comprimento de onda de 530nm.

3.1.4.4.2.5 Conteúdo de fósforo (CF) (AOCS, 2004 # ca12-55)

A amostra foi carbonizada na presença de hidroxicarbonato de magnésio e cinza formada foi dissolvida em ácido clorídrico. O conteúdo de fósforo foi determinado colorimetricamente pelo método de azul de molibdênio. O valor foi expresso em % ppm.

3.1.4.4.2.6 Atividade de água (aw)

A atividade de água foi determinada em duplicata para cada amostra à temperatura ambiente, usando o medidor de atividade de água (AquaLab, model Series 3TE, Decagon Devices, Inc., Washington, DC) (SATHIVEL, 2005)

3.1.4.4.2.7 Determinação da cor

A cor foi determinada em duplicata para cada amostra através do colorímetro Gardner Delta (BYK Gardner, Columbia, MD). Esse instrumento foi usado especificamente para determinação da cor dos óleos, onde a cor da amostra é comparada com o padrão de escala de cor, que é fornecido pelo instrumento. Já a cor da fração protéica foi identificada através da escala $L^*a^*b^*$ com o CR-200 Chroma Meter (Milton Japan). As cores são usadas como parâmetros para a claridade (L^*), cromaticidade de vermelho e verde (a^*), e cromaticidade de azul e amarelo (b^*). Esses parâmetros seguem as recomendações da Comissão Internacional de Iluminação, - CIE. $L^*a^*b^*$ (SATHIVEL et al., 2006).

3.1.4.4.2.8 Classe de lipídios

Foi usado um analisador Iatroscan™ TLC/FID modelo MK-6s (Iatron Laboratories Inc., Tokyo, Japan) para determinar a área (%) para os triacilgliceróis (TAG), 1,2 diacilgliceróis (1,2 – DAG), monoacilgliceróis (MAG), ácidos graxos livres (AGL), 1,3- diacilgliceróis(1,3-DAG) e esteróis (ST), e fosfolipídios (PL) na amostras de lipídeos. O material e métodos usados para as análises da classe de lipídeos foram adaptados de WHITSETT et al. (1986), PARRISH (1987) e ACKMAN et al. (1990) como previamente descrito (OLIVEIRA e BECHTEL, 2006b). A classe de lipídios indica a porcentagem de TAG, 1,2 DAG, MAG, AGL, PL e a combinação da porcentagem de 1,3-DAG e ST. A análise da classe de lipídeos foi realizada em triplicatas para cada amostra de óleo.

3.1.4.4.2.9 Análise de minerais

Realizou-se uma análise de cada amostra de óleo para a determinação do teor de minerais. Essas amostras foram enviadas para a School of Natural Resources and Agricultural Sciences de Palmer Research Center (Palmer, AK) para análise. As amostras foram colocadas a 550 ° C por 12 h. As cinzas foram digeridos durante a noite em uma solução aquosa contendo 10% (v / v) de ácido clorídrico. Soluções digeridas foram diluídas, conforme a necessidade, e analisadas para P, K, Ca, Mg, S, Na, Cu, Fe, B, Co, Mo, Mn, Zn e por espectroscopia de emissão óptica com plasma em equipamento da marca Perkin Elmer Optima 3000 Radial ICP-OES (Perkin Elmer, Waltham, MA).

3.1.4.4.2.10 Análise de aminoácidos

Realizou-se uma análise para cada amostra da fração sólida, visando a determinação do perfil de aminoácidos utilizado pelo Service Laboratory Inc. (Boring, OR). As amostras foram hidrolisadas com ácido clorídrico (HCl) 6N e 2% fenol a 110 ° C por 22 h. Os aminoácidos foram quantificados através do analisador Beckman 6300 com derivatização e coluna de ninidrina. Os teores de triptofano e cisteína não foram determinados.

3.1.4.5.2.11 Análise de vitaminas

Realizou-se a análise para cada amostra de óleo, para a determinação das vitaminas lipossolúveis A, D e E. As amostras foram enviadas para análise no Warren Analytical Laboratories, Inc. (Greeley, CO). A quantificação da vitamina A, D e E foi determinada através do método NOVIT 3.1 (KraftUSA Analytical Test procedure), seguindo o método oficial da AOAC (AOAC, 2005 # 995.05) descrito de acordo com KAYDEN (1983).

3.1.4.6 Metodologia experimental

3.1.4.6.1 Extração do óleo de fígados em escala laboratorial

As etapas usadas para o processo de extração do óleo em laboratório são mostradas na Figura 4. Esse processo seguiu o processamento de extração de óleo aplicado para Catfish com modificações (SATHIVEL, 2003). Os fígados limpos foram mantidos congelados e passaram pelas seguintes etapas para obtenção do óleo.

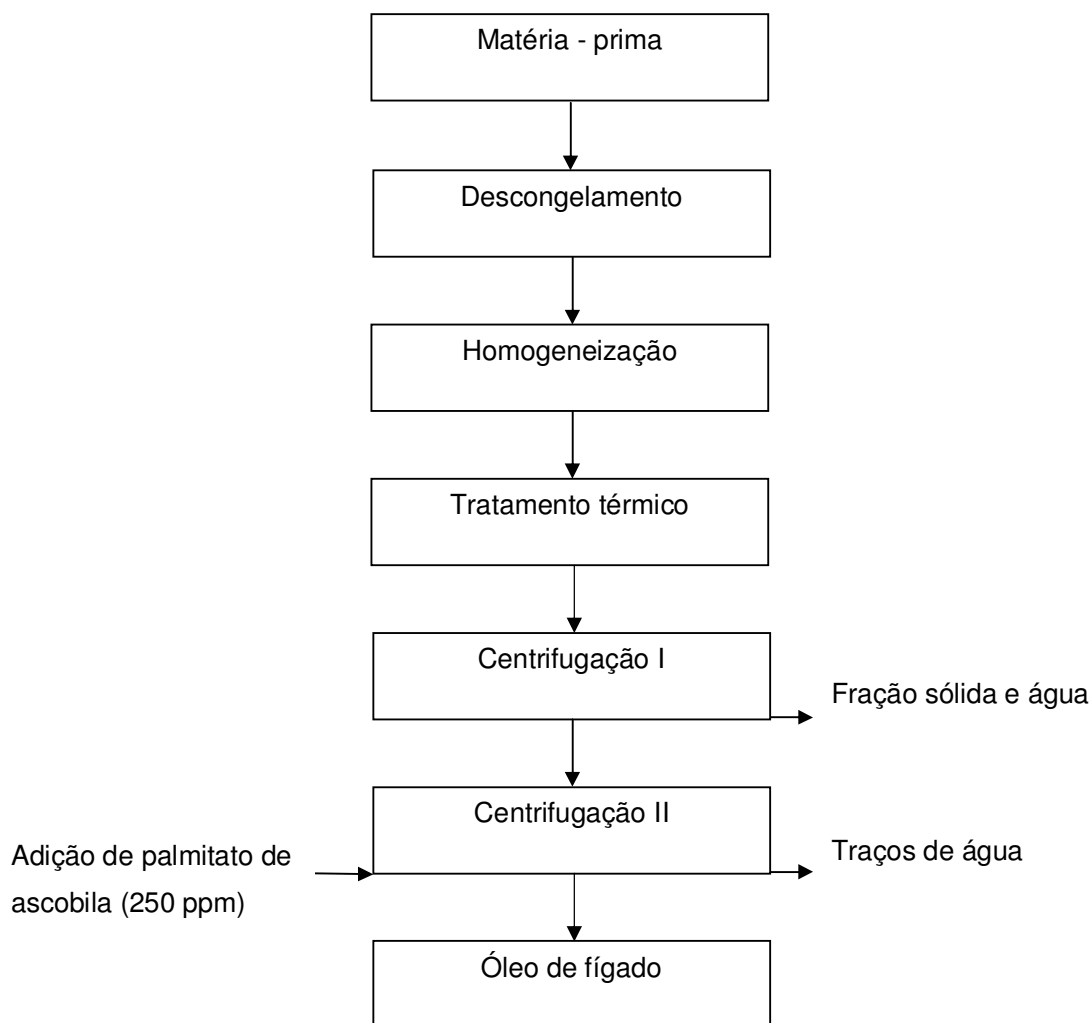


Figura 4. Fluxograma do processo de extração de óleo de fígado da polaca do Alasca

Inicialmente, foram utilizados 30 kg de fígados, equivalente a 4 blocos de 7,5 kg cada, previamente descongelados à temperatura ambiente (22°C), por 12 horas. A matéria-prima foi homogeneizada até formação de uma pasta usando um misturador comercial (Waring comercial modelo CB15, USA) por 2 minutos a 21000 rpm. O produto homogeneizado foi armazenado em frascos de vidro âmbar com atmosfera de nitrogênio e congelados a -80°C. O armazenamento não excedeu a 60 dias. O produto homogeneizado foi aquecido utilizando vários tratamentos em banho de silicone, a 50 °C e 60 °C por 15 e 30 min, com agitação constante a 4500 rpm. Após, o homogeneizado foi centrifugado a 7500 x g (em centrífuga de copos de alta velocidade, Sorvall Instruments modelo RC5C, USA) por 30 minutos para separação de óleo, sólidos e água. A fração sólida foi reservada para análise. O óleo extraído foi

centrifugado novamente a 7500 x g (em centrifuga de copos de alta velocidade Sorvall Instruments modelo RC5C, USA) por 30 minutos, para remoção de traços de água. O óleo foi congelado e armazenado a -80°C e reservado até a etapa de caracterização e purificação.

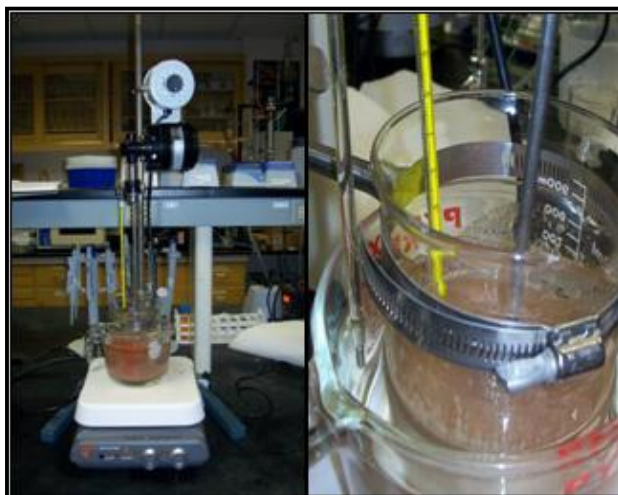


Figura 5. Equipamento utilizado em laboratório para extração do óleo de fígado da polaca do Alasca.

3.1.4.6.2 Recuperação da fração sólida

A fração sólida, removida da primeira centrifugação durante o processo de extração de óleo de fígado foi congelada a -80°C e depois submetida ao processo de secagem por congelamento usando liofilizador (Virtis Freezer Dryer Model35 ES), submetida a quatro estágios de secagem: estágio 1: -20°C ; estágio 2: 0°C ; estágio 3: 10°C ; e estágio 4: 25°C . A fração sólida seca foi imediatamente embalada a vácuo, e estocada a -80°C até a etapa de caracterização.

3.1.4.7 Análise estatística

Todos os dados foram avaliados estatisticamente aplicando análise de variância com teste de Tukey ao nível de 5% de significância, através do programa Statistica for Windows versão 9.0 (StatSoft Inc, Tulsa, OK).

3.1.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1.5.1 Caracterização do fígado de pescado

A Tabela 6 apresenta a composição proximal do fígado da polaca capturada em duas diferentes estações do ano: outono e primavera.

Tabela 6. Composição proximal apresentada pelo fígado de polaca do Alasca (em base úmida).

Composição proximal (g/100g)	Amostra	
	Outono	Primavera
Proteína	9,4 ±0,7 ^b	10,0 ±0,2 ^a
Lipídios	50,0 ±1,1 ^b	40,9 ±0,5 ^a
Umidade	39,9 ±0,5 ^a	48,2 ±0,7 ^b
Cinzas	0,7 ±0,1 ^a	0,9 ±0,07 ^a

Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $P < 0.05$.

O teor de proteína no fígado das amostras adquiridas no outono (9,4%) foram maiores na primavera (10,0%) do que nas amostras de outono, e ambos os valores foram próximos aos valores obtidos (8,0%) por BECHTEL et al.(2006) para a polaca do Alasca. Além disso, observou-se que teor de cinzas não apresentou diferença estatística entre as estações estudadas. O teor de lipídios das amostras obtidas no outono (50%) foi maior se comparada com as amostras coletadas na primavera (40,9%). BECHTEL et al. (2006) encontrou um teor de lipídio de 50% no fígado coletado no outono. A diferença pode ser explicada por vários fatores que influenciam o teor de lipídeos, como a idade, alimentação e sexo (LAWRIE, 2004) e KIZETTEVER (1971) e AIDS (2002) comentam que a variação no teor de lipídeos nos pode variar de acordo com a período de pesca e região de captura do pescado. Como esperado, o conteúdo de umidade foi inversamente proporcional ao conteúdo de lipídios (BECHTEL et al., 2006) nas amostras das duas estações estudadas.

A Tabela 7 mostra o perfil de ácidos graxos, expressos em mg/ g de óleo e % peso/peso do óleo proveniente dos fígados de polaca do Alasca, capturada durante o outono e primavera.

Tabela 7: Perfil dos ácidos graxos do óleo proveniente do fígado de polaca do Alasca (expresso em mg/g e % (peso/peso)).

Ácidos graxos	Estações			
	Outono	Outono	Primavera	Primavera
	mg/g	%peso/peso	mg/g	%peso/peso
14:0	41,5 ±0,4 ^b	5,6 ±0,0 ^b	33,3 ±0,7 ^a	5,3 ±0,1 ^a
16:0	63,1 ±0,5 ^b	8,5 ±0,0 ^b	53,1 ±1,1 ^a	8,4 ±0,1 ^a
16:1 ω7	75,2 ±0,6 ^b	10,6 ±0,0 ^b	66,4 ±1,4 ^a	10,6 ±0,2 ^a
18:1 ω9cis	43,0 ±0,3 ^a	6,3 ±0,1 ^b	39,9 ±0,8 ^b	5,8 ±0,0 ^a
18:1 ω7	25,3 ±0,2 ^b	3,7 ±0,0 ^b	23,6 ±0,5 ^a	3,7 ±0,1 ^a
20:1 ω11	128,5 ±0,9 ^b	17,5 ±0,0 ^b	105,4 ±1,9 ^a	16,8 ±0,2 ^a
20:1 ω9	31,7 ±0,3 ^b	4,3 ±0,0 ^b	26,1 ±0,5 ^a	4,1 ±0,1 ^a
20:5 ω3 (EPA)	71,2 ±1,2 ^b	9,7 ±0,1 ^b	59,4 ±1,2 ^a	9,4 ±0,2 ^a
22:1 ω11	104,8 ±1,2 ^b	14,2 ±0,0 ^b	88,9 ±,7 ^a	14,1 ±0,2 ^a
22:6 ω3 (DHA)	35,2 ±0,7 ^b	4,8 ±0,1 ^b	30,6 ±0,6 ^a	4,8 ±0,1 ^a
Σ AGPI	140,58 ±2,3 ^b	19,14 ±0,1 ^b	117,9 ±2,2 ^a	18,8 ±0,3 ^a
Σ ω-3	117,81 ±2,0 ^b	16,04 ±0,1 ^b	99,1 ±1,9 ^a	15,8 ±0,2 ^a
Σ ω-6	14,95 ± 0,1 ^b	2,04 ±0,0 ^b	10,3 ±0,2 ^a	1,6 ±0,0 ^a
ω-3/ω-6	7,88 ±0,1 ^a	7,88 ±0,1 ^b	9,6 ±0,0 ^b	9,6 ±0,0 ^b

AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosahexaenóico; Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $P < 0.05$;

Na Tabela 7, pode-se observar que o fígado da polaca da polaca capturado durante o outono apresentou 35 mg/g de óleo de DHA e 71 mg/g de óleo de EPA enquanto que os coletados na primavera foram 31 mg/g de óleo de DHA e 59 mg/g de óleo de EPA. Outros ácidos graxos abundantes encontrados nos tecidos do fígado foram: 16:0 (ácido palmítico), 16:1 ω7 (ácido palmitoleico), 18:1 ω9 (ácido oleico cis), 20:1 ω11 (ácido gadoleico) e 22:1 ω11 (ácido cetoleico). Foram observadas diferenças no perfil de ácidos graxos e no teor de lipídios (Tabela 6) nas amostras oriundas entre das estações de outono e primavera o qual estão de acordo com as observações anteriores sobre as diferenças nos perfis de ácidos graxos entre fígados de polaca fêmea e macho, capturados no golfo do Alasca (OLIVEIRA E BECHTEL, 2006b). Segundo BREIVEK, 2007, fatores biológicos (como estado de reprodução e tamanho)

ou fatores ambientais (como temperatura da água, e estação) podem influenciar na variação da composição dos ácidos graxos. A abundância de ácidos graxos monoinsaturados do grupo ω 11 (C-20 e C22) em espécies de pescado do norte dos EUA tem sido observada anteriormente (ACKMAN, 1989a). A origem destes ácidos graxos em espécies de pescado de água fria tem sido atribuída ao tipo de alimentação com copépodes (camarões), que têm sido citados como fontes ricas de desses ácidos graxos (ACKMAN 1989b; ACKMAN et al., 1980). Os fígados coletados na primavera apresentaram 105 mg / g de óleo e 89 mg / g de óleo de 22:1 ω 11 (ácido gadoleico) e 22:1 ω 11 (ácido cetoleico), enquanto que os fígados do outono tem quantidades significativamente maiores de 20:1 ω 11 (ácido gadoleico), e 22:1 ω 11 (ácido cetoleico) cerca de 129 mg / g de óleo e 105 mg / g de óleo, respectivamente.

3.1.5.2 Caracterização do óleo de pescado

Os parâmetros do processo de extração de óleos do tecido do fígado da polaca do Alasca em diferentes temperaturas, tempos e estação do ano são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros do processo de extração do óleo de fígado do pescado em diferentes temperaturas, tempos e duas estações do ano

Parâmetros	Amostras (n=5)				
	D1	D2	D3	D4	E
	50 °C;15min	50 °C;30 min	60 °C;15 min	60 °C;30 min	60 °C;30 min
Peso da amostra (g)	503,5 ±1,3	504,5 ±5,4	502,0 ±2,1	502,9 ±1,8	506,1 ±3,1
Peso I de óleo**	256,0 ±2,3	293,4 ±10,2	259,7 ±2,1	289,1 ±2,4	250,4 ±1,0
Peso II de óleo ***	225,2 ±0,9	257,8 ±6,0	230,8 ±0,6	263,1 ±4,1	213,0 ±3,3
Peso da fração sólida	106,7 ±3,1	82,6 ±1,3	79,4 ±2,1	82,0 ±0,8	121,7 ±2,0
Rendimento da fração sólida (%)	21,1 ±0,6 ^b	16,4 ±0,3 ^a	15,7 ±0,4 ^a	16,3 ±0,2 ^a	23,3 ±0,4 [*]
Rendimento de óleo extraído (%)	44,6 ±0,3 ^a	51,1 ±0,9 ^c	46,0 ±0,2 ^b	52,3 ±0,8 ^d	41,3 ±0,9 [*]

D: óleo de fígado da polaca do Alasca produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado da polaca do Alasca produzido em laboratório durante primavera; ** Peso I de óleo: peso do óleo depois da centrifugação I; *** Peso II de óleo: é o peso do óleo depois da centrifugação; Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $P < 0.05$; * Indica diferença estatística entre os óleos processados no outono e primavera; n= número de réplicas.

Através da Tabela 8 pode-se observar que o óleo produzido no outono apresentou um rendimento significativamente superior em lipídios se comparado com o rendimento do óleo produzido na primavera. O maior rendimento encontrado foi 52%, quando foi aplicada a temperatura de 60 °C e o tempo de 30 minutos, e esta condição foi usada para extrair os óleos de fígado coletados na primavera. De acordo com CHANTACHUM et al (2000), baixas temperaturas podem influenciar na obtenção de rendimento menor, possivelmente devido ao fato de que as células lipídicas no pescado são rompidas em altas temperaturas de processamento (85 °C). Normalmente, pode ocorrer a desnaturação irreversível das proteínas submetidas à altas temperaturas (90 °C a 100 °C) por um período prolongado, com mesmo pH neutro (PORTELLA, 2006). Em geral, esse experimento mostrou que a aplicação de um tempo prolongado influenciou mais que a utilização de baixas temperaturas no processo de extração, pois os maiores rendimentos foram obtidos quando as condições utilizadas incluíam tempos prolongados. Além disso, a diferença no rendimento dos óleos obtidos em diferentes estações poderia ser devido ao fato o teor de lipídio varia entre as extrações, pois o fígado pode aumentar entorno de 10% do peso do pescado inteiro no verão, época que o pescado se alimenta melhor (BABBITT, 1990).

A Tabela 9 apresenta a caracterização dos óleos produzidos pelo navio American Triumph.

Tabela 9. Caracterização dos óleos de fígado e vísceras da polaca do Alasca processadas no navio American Triumph, provenientes de outono e primavera.

Índices	Amostra					
	A	A *	B	B*	C	C*
AGL (% ácido oléico)	0,4 ±0,0	0,4 ±0,1	0,2 ±0,15	0,3 ±0,0	0,3 ±0,4	0,3 ±0,2
IP (meq/Kg)	6,3 ±0,6	7,2 ±0,6	4,7 ±0,0	5,7 ±0,0	5,7 ±0,2	7,1 ±0,3
VA	22,0 ±0,2	24,9 ±0,8	21,0 ±0,4	21,6 ±0,2	23,8 ±0,2	24,9 ±0,3
TBA (MDA/Kg)	0,4 ±0,0	0,5 ±0,0	0,2 ±0,0	0,2 ±0,0	0,2 ±0,0	0,3 ±0,0
Aw	0,7 ±0,0	0,5 ±0,0	0,5 ±0,0	0,5 ±0,0	0,7 ±0,0	0,7 ±0,0
Fósforo (ppm)	7,8 ±0,4	6,8 ±0,2	8,1 ±0,7	5,2 ±0,1	7,7 ±1,0	8,9 ±0,8

AGL: ácidos graxos livres; IP: índice de peróxidos; VA: valor de anisidina; TBA: valor de 2-ácido tiobarbitúrico: mg, de malobdato por kg de amostra ; Aw : atividade de água; A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante produzido durante outono; C: óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera; * Indica que o óleo testado não foi tratado com antioxidante. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $P < 0.05$.

Observando a Tabela 9, pode ser verificado que não ocorreu uma variação significativa nos valores de AGL do óleo A com e sem antioxidante. O mesmo comportamento pode ser observado nos óleos B e C com e sem antioxidante. Acredita-se que essa não variação na porcentagem de AGL poderia ser considerado ao fato que análises foram realizadas logo após o recebimento da matéria-prima, dessa forma, a atividade enzimática foi muito baixa não permitindo detectar diferenças entre os óleos com e sem aditivos. Em relação ao índice de peróxidos, os óleos A, B, C com antioxidante apresentaram valores inferiores aos óleos A, B e C que continham antioxidante. Os valores do índice de AV e TBA apresentaram um comportamento similar aos valores PV, onde os óleos (A, B e C) sem aditivo foram menores aos os óleos (A, B e C) com aditivo. Esses resultados mostraram que o antioxidante retardou a oxidação lipídica primária e secundária.

A atividade de água no óleo A com antioxidante foi inferior ao óleo A sem oxidante. Já em relação aos óleos B e C com e sem aditivo, não foi observado diferença entre eles. O conteúdo de fósforos nos óleos A, B e C sem antioxidante foram menores que com antioxidante, porém todos os óleos apresentaram

concentrações de fósforo dentro da faixa aceitável que varia entre 5-100ppm (BIMBO (2009). Esses resultados indicam que todos os óleos (A, B e C) com e sem antioxidante, apresentam uma boa qualidade, pois todos os índices analisados encontraram dentro do padrão que podem ser visualizado na Tabela 2.

A Tabela 10 mostra a caracterização dos óleos de fígado produzidos em laboratório em diferentes temperaturas (50 °C e 60 °C) e tempo (15 a 30 min).

Tabela 10. Caracterização dos óleos de fígado da polaca do Alasca produzidos em laboratório em diferentes temperaturas (50 °C e 60 °C) e tempo (15 a 30 min), provenientes de outono e primavera.

Índices	Amostra (n=5)				
	D1	D2	D3	D4	E
	50 °C;15min	50 °C;3 min 0	60 °C;15 min	60 °C;30 min	60 °C;30 min
AGL (% ácido oléico)	0,4 ±0,1 ^a	0,4 ±0,2 ^a	0,4 ±0,2 ^b	0,4 ±0,1 ^b	0,4 ±0,2 [*]
IP (meq/Kg)	12,9 ±0,9 ^a	13,3 ±1,2 ^{ab}	14,2 ±0,5 ^{ab}	14,3 ±1,5 ^b	13,5 ±0,7 [*]
VA	22,0 ±1,7 ^a	22,6 ±2,5 ^{ab}	25,2 ±2,1 ^{bc}	28,0 ±2,1 ^c	26,1 ±1,5 [*]
TBA (MDA/Kg)	0,6 ±0,1 ^a	0,6 ±0,1 ^a	0,7 ±0,1 ^a	0,7 ±0,1 ^a	0,5 ±0,0 [*]
Aw	0,6 ±0,0 ^c	0,5 ±0,0 ^b	0,5 ±0,0 ^b	0,4 ±0,0 ^{ax}	0,7 ±0,0
Fósforo (ppm)	14,8 ±1,1 ^b	11,3 ±0,9 ^a	11,3 ±1,8 ^a	9,9 ±1,4 ^{ax}	12,2 ±1,0

AGL: ácidos graxos livres; IP: índice de peróxidos; VA: valor de anisidina; TBA: valor de 2-ácido tiobarbitúrico: mg, de malobdato por kg de amostra ; Aw : atividade de água; D: óleo de fígado da polaca do Alasca produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado produzido em laboratório durante primavera; Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a P<0.05; * Indica diferença estatística entre os óleos processados no outono e primavera; n= número de réplicas.

Analisando os resultados da Tabela 10, observou-se que não houve diferença estatística nos valores de AGL entre os óleos de fígados produzidos em laboratório (D e E) quando submetidos a diferentes temperaturas (50 °C e 60 °C) e tempo (15 a 30 min), indicando o tempo, temperatura e a variação da estação pouco influenciaram na atividade enzimática, durante o processo de extração dos óleos. Em relação aos valores de PV, AV e TBA (Tabela 10), verificou-se que os maiores valores foram encontrados quando a maior temperatura (60°C) e tempo (30 min) foram utilizados, indicando a ocorrência de uma oxidação lipídica primária e secundária. Foi observado

que os valores dos PV, AV e TBA nos óleos foram inferiores na estação primavera do que os óleos obtidos no outono.

Os valores da atividade de água e o conteúdo de fósforo (Tabela 10) foram menores nos óleos extraídos a 60°C por 30 minutos se comparado com os demais. Acredita-se nessas condições, poderia ter ocorrido uma melhor separação dos compostos da fração sólida e água.

Comparando as Tabelas 9 e 10, observou-se que os valores da %AGL foram menores nos óleos de fígado produzidos pelo navio American Triumph (0,2%) que os valores encontrados nos óleos de fígados produzidos em laboratório (0,4%), que foram similares aos óleos de vísceras produzidos no navio American Triumph (0,4%). O percentual máximo de ácidos graxos livres aceitáveis para o óleo de pescado bruto é 5% (BIMBO,1998, BORAN et al., 2006 BIMBO, 2009), portanto, todos os óleos encontram-se abaixo dos valores máximo de AGL. Já os índices de peróxido apresentados nas Tabelas 9 e 10 foram menores nos óleos produzidos pelo navio American Triumph (4,70 a 6,32 meq/Kg) que os valores encontrados para os óleos de fígados produzidos em laboratório (12,94 a 14,34 meq/Kg) e pode ser devido ao tempo prolongado de aquecimento durante o processamento em laboratório que favoreceu as reações de oxidação (CERIANE & MEIRELLESS, 2007; MANRAL et al., 2008). IP máximo aceitável para óleos de pescado bruto é 20meq/Kg (BIMBO 1998 e BIMBO 2009), portanto, pode ser observado que todos os óleos ficaram abaixo desse limite. Índice de peróxido indica a oxidação dos lipídios; este valor é importante para definir o estado de deterioração, especialmente a presença de compostos de baixo peso molecular provenientes da degradação dos triacilgliceróis (BORAN et al., 2006 ; MANRAL et al., 2008). Através das Tabelas 9 e 10, observou-se que os valores de anisidina foram maiores nos óleos de fígado produzidos em laboratório (22,07 a 28,02) quando aplicada alta temperatura (60 °C) e tempo prolongado (30 minutos) do que os demais óleos estudados (21,06 a 22,06). De acordo com BORAN (2006) e o BIMBO (2009) valor de anisidina máximo aceitável para óleo de pescado é 20. O valor de anisidina indica a presença de compostos voláteis (como o aldeído) responsável pela oxidação secundária de peróxidos, gerando vários produtos (BREIVK, 2007). Isso indica a necessidade de purificar o óleo, evitando ou removendo os produtos originários da oxidação secundária. Em relação aos valores de TBA encontrados nos óleos de fígados produzidos em laboratório (0,63 a 0,76 mg malobdato/Kg) foram superiores aos valores óleos produzidos no navio American Triumph (0,22 a 0,44 mg malobdato/Kg). O valor de TBA máximo aceitável para óleo de pescado bruto varia

entre 7 a 8mg malobdato/kg, portanto, todos os óleos estão abaixo do valor máximo. O valor de TBA é extensamente usado como um indicador do grau de oxidação lipídica, quantificando os produtos secundários da oxidação (BORAN et al., 2006). Adicionalmente, verificou-se que todos os valores de atividade de água nos óleos de fígados produzidos em laboratório (0,48 a 0,63) foram menores que o óleo produzido no navio American Triumph (0,57-0,71) e em relação aos valores da atividade de água dos óleos extraídos no laboratório, foi observado uma diminuição com o aumento da temperatura e tempo de extração. SATHIVEL (2005) avaliou a atividade de água do óleo extraído da cabeça do salmão e foi encontrada uma atividade de água para o óleo de salmão vermelho de 0,57 e para o salmão rosa de 0,53, portanto os óleos de fígado produzidos em laboratório apresentaram valores similares, exceto o óleo extraído à baixa temperatura e tempo e os óleos comerciais. Além disso, esses valores de atividade de água nos óleos comerciais podem ajudar a explicar a turbidez das amostras de óleo de polaca.

O conteúdo de fósforo dos óleos de fígado produzidos em laboratório (9,90 a 14,80ppm) foi superior que dos óleos produzido no navio American Triumph (7,85-8,90 ppm). Os óleos produzidos em laboratório nas mesmas condições de temperatura e tempo com diferentes estações apresentaram diferença estatística entre eles. De acordo com BIMBO (1998) e BIMBO (2009), a taxa de concentração de fósforo aceitável para o óleo bruto varia entre 5 a 100ppm, portanto, todos os óleos ficaram dentro do padrão citado.

A Tabela 11 apresenta a classe de lipídeos dos óleos de polaca do Alasca produzidos pelo navio American Triumph enquanto a Tabela 12 mostra a classe de lipídeos dos óleos de fígado produzidos em laboratório em diferentes temperaturas (50 °C e 60 °C) e tempo (15 a 30 min).

Tabela 11. Conteúdo de lipídios por classes dos óleos de fígado e vísceras produzidos no navio American Triumph.

Conteúdo de lipídios (%)	Amostras					
	A	A*	B	B*	C	C*
TAG	99,4 ±0,1	98,2 ±0,9	100,0 ±0,0	99,3 ±0,0	100,0 ±0,0	100,0 ±0,0
AGL	<0,01	1,1 ±0,9	<0,01	0,2 ±0,1	<0,01	<0,01
DAG/ST	0,5 ±0,0	0,5 ±0,0	<0,01	0,3 ±0,0	<0,01	<0,01
MAG	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PL	<0,01	<0,01	<0,01	0,1 ±0,0	<0,01	<0,01

TAG triacilglicerol; AGL ácidos graxos livres; DAG/ST diacilglicerol e esterol; MAG monoacilglicerol; PL fosfolipídios; A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante produzido durante outono; C: óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera; * Indica que o óleo testado não foi tratado com antioxidante.

Tabela 12. Conteúdo de lipídios por classe dos óleos de fígado produzidos em laboratório em diferentes temperaturas (50 °C e 60 °C) e tempo (15 a 30 min) de extração.

Conteúdo de lipídios (%)	Amostra (n=5)				
	D1	D2	D3	D4	E
	50 °C;15min	50 °C;30 min	60 °C;15 min	60 °C;30 min	60 °C;30 min
TAG	86,8 ±1,7 ^a	89,3 ±0,5 ^b	88,6 ±0,7 ^b	91,5 ±0,9 ^c	93,0 ±1,4 [*]
AGL	5,4 ± 1,7 ^b	4,9 ±0,5 ^b	5,5 ±0,7 ^b	3,5 ±1,2 ^a	4,4 ±0,7
DAG/ST	4,7 ±0,8 ^b	3,7 ±0,4 ^a	3,5 ±0,2 ^a	3,4 ±0,6 ^a	1,6 ±1,2 [*]
MAG	0,5 ±0,3 ^a	0,3 ±0,0 ^a	0,4 ±0,3 ^a	0,5 ±0,8 ^a	<0,01
PL	2,4 ±1,1 ^b	1,6 ±0,3 ^b	1,7 ±0,8 ^b	0,9 ±0,4 ^a	0,9 ±0,4

TAG triacilglicerol; AGL ácidos graxos livres; DAG/ST diacilglicerol e esterol; MAG monoacilglicerol; PL fosfolipídios; D: óleo de fígado da polaca do Alasca produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado produzido em laboratório durante primavera; Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a P<0.05; * Indica diferença estatística entre os óleos processados no outono e primavera; n= número de réplicas.

Através da Tabela 11 e Tabela 12 pode-se verificar que os óleos da polaca são compostos na maior parte em triacilgliceróis. Foi observado que o conteúdo de diacilglicerol e esterol foram inferiores nos óleos produzidos no navio American

Triumph do que os óleos produzidos em laboratório. Os valores de triacilgliceróis dos óleos de fígados produzidos laboratório aumentaram proporcionalmente com a elevação temperatura (de 50°C para 60°C). Além disso, verificou-se diferença estatística no conteúdo de triacilgliceróis e diacilgliceróis e ésteres nos óleos obtidos nas estações outono (óleo D) e primavera (óleo E) (Tabela 12). Os triacilgliceróis, triésteres de ácidos graxos e gliceróis, são os principais constituintes dos óleos, usualmente são encontrados quantidade acima de 90%. Os componentes restantes consistem parcialmente em glicídios, como mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres (AGL) e outros compostos, em menos quantidades. A diferença entre os óleos e gorduras esta na composição de ácidos graxos, fosfatídeos, compostos das frações insaponificáveis e outros microcomponentes (BORAN, et al., 2006). Adicionalmente, como esperado, todos os óleos (A, B e C) com e sem aditivo e os óleos (D e E) extraídos a 60°C por 30 minutos, apresentaram um conteúdo de triacilgliceróis acima de 90% , portanto, valor acima do que normalmente é encontrado na literatura.

O perfil dos ácidos graxos expressos em mg/g do óleo de polaca dos Alasca produzido pela American Triumph é apresentado na Tabela 13.

Tabela 13. Perfil de ácidos graxos dos óleos de fígado e vísceras produzidos pelo navio American Triumph, expresso em %(peso/peso).

Ácidos graxos	Amostra					
	A*	A	B*	B	C*	C
14:0	5,3 ± 0,0	5,4 ± 0,0	5,4 ± 0,0	5,4 ± 0,0	4,5 ± 0,1	4,4 ± 0,0
16:0	8,8 ± 0,0	9,7 ± 0,0	8,8 ± 0,0	10,0 ± 0,1	10,9 ± 0,4	10,6 ± 0,1
16:1 ω7	10,4 ± 0,0	11,8 ± 0,0	10,4 ± 0,0	11,8 ± 0,1	9,3 ± 0,01	9,0 ± 0,0
18:1 ω9 <i>cis</i>	6,0 ± 0,0	7,4 ± 0,0	5,4 ± 0,0	7,4 ± 0,0	11,2 ± 0,1	11,5 ± 0,0
18:1 ω7	3,5 ± 0,0	4,4 ± 0,0	3,2 ± 0,0	4,4 ± 0,0	4,7 ± 0,0	4,6 ± 0,0
20:1 ω11	15,4 ± 0,0	14,3 ± 0,1	15,5 ± 0,0	14,3 ± 0,0	10,4 ± 0,1	10,6 ± 0,0
20:1 ω9	4,4 ± 0,0	3,9 ± 0,0	4,4 ± 0,0	3,9 ± 0,0	5,3 ± 0,0	5,3 ± 0,0
20:5 ω3 (EPA)	10,1 ± 0,0	10,9 ± 0,1	10,2 ± 0,0	10,8 ± 0,0	9,7 ± 0,1	10,0 ± 0,0
22:1 ω11	14,6 ± 0,1	12,6 ± 0,1	15,2 ± 0,0	12,6 ± 0,0	11,7 ± 0,1	12,2 ± 0,1
22:6 ω3(DHA)	5,25 ± 0,0	4,9 ± 0,0	5,1 ± 0,0	4,8 ± 0,0	5,1 ± 0,6	5,1 ± 0,0
Σ AGPI	20,2 ± 0,1	19,9 ± 0,1	20,2 ± 0,1	19,7 ± 0,3	20,1 ± 0,2	20,9 ± 0,1
Σ ω-3	18,5 ± 0,1	18,3 ± 0,1	18,5 ± 0,1	18,2 ± 0,1	18,1 ± 0,2	17,2 ± 0,0
Σ ω-6	1,7 ± 0,0	1,5 ± 0,2	1,7 ± 0,0	1,5 ± 0,2	2,1 ± 0,0	2,1 ± 0,0
ω-3/ω-6	10,7 ± 0,1	11,7 ± 1,9	10,7 ± 0,0	11,9 ± 1,4	9,2 ± 0,1	9,4 ± 0,2

AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosahexaenóico; A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante produzido durante outono; C: óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera; * Indica que o óleo testado não foi tratado com antioxidante. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $P < 0.05$.

Analisando a Tabela 13, verificou-se que o ácido graxo mais abundante foi o ácido gadoleico (20:1 ω11) que apresentou um maior percentual em todos os óleos (A, B e C) com e sem antioxidante que foram produzidos durante outono. Adicionalmente, pode ser observado que não houve diferença significativa entre os óleos com e sem antioxidante em relação ao conteúdo de ácidos graxos, principalmente, os ácidos graxos poliinsaturados. Acredita-se, que essa não variação no conteúdo de ácidos graxos pode ser devido ao fato que os óleos foram analisados logo após o processo de extração, portanto, não pode ser observado que o antioxidante tenha influenciado nos índices que indicam a hidrólise enzimática (%AGL) e oxidação lipídica (IP, VA e TBA).

A Tabela 14 e mostra o perfil de ácidos graxos dos óleos de fígados produzidos em laboratório em % (peso/peso).

Tabela 14. Perfil de ácidos graxos dos óleos de fígado produzidos em laboratório, expresso em %peso/peso de óleo.

Ácidos graxos	Amostras (n=5)				
	D1	D2	D3	D4	E
	50 °C;15min	50 °C;30 min	60 °C;15 min	60 °C;30 min	60 °C;30 min
14:0	5,4 ±0,1 ^b	5,4 ±0,1 ^b	5,5 ±0,1 ^{ab}	4,4 ±2,4 ^a	4,0 ±0,2 [*]
16:0	8,8 ±0,1 ^{ab}	9,1 ±0,2 ^c	8,6 ±0,0 ^b	7,0 ±3,9 ^{a *}	8,8 ±0,0
16:1 ω7	10,6 ±0,2 ^b	10,7 ±0,2 ^b	10,3 ±0,0 ^b	8,5 ±0,6 ^a	8,5 ±0,2
18:1 ω9 <i>cis</i>	6,5 ±0,3 ^{bc}	6,7 ± 0,4 ^c	6,2 ±0,2 ^b	5,1 ±2,6 ^{a*}	15,0 ±0,1
18:1 ω7	3,8 ±0,13 ^b	3,9 ±0,2 ^b	3,6 ±0,1 ^b	3,0 ±0,48 ^{a*}	5,9 ±0,3
20:1 ω11	17,0 ±0,6 ^b	16,8 ±0,6 ^{ab}	17,6 ±0,1 ^b	14,8 ±0,8 ^a	7,5 ±0,6 [*]
20:1 ω9	4,3 ±0,1 ^b	4,2 ±0,1 ^b	4,3 ±0,0 ^b	3,5 ±1,8 ^{a*}	4,4 ±0,3
20:5 ω3 (EPA)	8,9 ±0,5 ^a	9,8 ±0,1 ^c	9,3 ±0,2 ^b	9,6 ±0,1 ^{bc}	11,3 ±0,4 [*]
22:1 ω11	14,4 ±0,6 ^a	13,9 ±0,3 ^a	14,5 ±0,1 ^a	14,4 ±0,5 ^a	9,3 ±0,9 [*]
22:6 ω3 (DHA)	4,4 ±0,34 ^b	4,7 ±0,0 ^a	4,5 ±0,1 ^b	4,8 ±0,14 ^{a*}	5,1 ±0,17
Σ AGPI	18,6 ±1,5 ^c	19,1 ±0,2 ^b	18,4 ±0,4 ^c	19,30 ±0,2 ^{a*}	22,0 ±0,4
Σ ω-3	13,5 ±0,1 ^b	13,5 ±0,2 ^b	15,9 ±0,1 ^b	16,69 ±1,8 ^a	18,4 ±0,3
Σ ω-6	1,3 ±0,1 ^b	1,1 ±0,3 ^c	1,5 ±0,0 ^a	1,36 ±0,1 ^{b*}	2,1 ±0,0
ω-3/ω-6	10,0 ±0,2 ^c	12,1 ±0,1 ^a	10,5 ±0,3 ^c	12,30 ±0,1 ^a	8,7 ±0,1 [*]

AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosahexaenóico; D: óleo de fígado produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado produzido em laboratório durante primavera; Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $P < 0.05$; * Indica diferença estatística entre os óleos processados no outono e primavera; n= número de réplicas.

Analisando a Tabela 14, verificou-se que o conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados foi maior nos óleos de fígado (D e E) extraídos a 60 °C do que nos óleos processados a 50 °C. O mesmo comportamento foi observado nos ácidos graxos EPA e DHA. Em relação à porcentagem de ômega 3, pode ser visualizado que os maiores quantidades foram obtidas quando aplicada a temperatura mais elevada (60 °C), no entanto, isso evidencia que com o aumento de temperatura e tempo de processo, aumento a concentração de ácidos graxos nos óleos. Além disso, foi

observado que os óleos produzidos durante a primavera apresentaram valores superiores aos óleos produzidos durante o outono, indicando que a estação de captura influencia na quantidade de ácidos graxos.

Comparando as Tabelas 13 e 14 verificou-se que os óleos produzidos no navio American Triumph (A, A*, B; B*, C e C*) e os óleos produzidos em laboratório (D e E) apresentaram componentes majoritários, 16:0 (ácido palmítico), 16:1 ω 7 (ácido palmitoleico), 18:1 ω 9cis (ácido oleico), 20:1 ω 11 (ácido gadoleico) e o 22:1 ω 11 (ácido cetoleico). O ácido gadoleico apresentou-se em maior percentual em todos os óleos de polaca que foram produzidos durante outono, entorno de 14,5%. Porém, foi observado que nos óleos produzidos durante a primavera, esses valores decresceram para 9,5 %.

Os óleos de fígado e vísceras produzidos durante o outono apresentaram um percentual de EPA e de DHA entorno de 15,5% enquanto que óleos produzidos na primavera, o valor de EPA e DHA decresceu para entorno de 9,5%. Verificou-se que esses óleos produzidos durante o outono apresentaram um percentual de EPA e DHA próximos ao percentual citado por HAJALTASON & HARALDSSON (2006a), pois segundo esses autores foi encontrada uma porcentagem de EPA e DHA no fígado de bacalhau de 19% e segundo BREIVK (2007), o óleo de fígado da polaca do contém 16%. As variações na porcentagem de ácidos graxos podem ocorrer em amostras de mesmas espécies de diferentes localizações. Desta forma, fatores biológicos (como sexo, estado de reprodução e tamanho) ou fatores ambientais (como temperatura da água, e estação) podem ter influenciado na composição dos ácidos graxos (BREIVEIK, 2007).

Conforme observado nas Tabelas 13 e 14, o percentual de ácidos graxos poliinsaturados (AGPI) foi maior nos óleos produzidos no navio do que os extraídos em laboratório, porém a porcentagem de ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) comportou-se inversamente aos AGPI. De acordo com BECHTEL e OLIVEIRA (2006); OLIVEIRA AND BECHTEL (2006b) esse resultados estão de acordo com estudos prévios.

A Tabela 15 mostra a cor dos óleos brutos processados no navio American Triumph e óleos produzidos em laboratório.

Tabela 15. Cor apresentada pelos diferentes óleos processados de polaca do Alasca

Amostra	Tratamento	Valor de GDC
A	90 °C;2min	12
A*	90 °C;2min	11
B	90 °C;2min	4
B*	90 °C;2min	4
C	90 °C;2min	7
C*	90 °C;2min	7
D1	50 °C;15min	9
D2	50 °C;30min	5
D3	60 °C;15min	7
D4	60 °C;30min	4
E	60 °C;30min	4

GDC: Colorímetro Gardner Delta; A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante produzido durante outono; C: óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera; D: óleo de fígado produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado produzido em laboratório durante primavera; * Indica que o óleo testado não foi tratado com antioxidante. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $P < 0.05$.

Através da Tabela 15, pode-se verificar que os óleos de fígado de polaca do Alasca foram mais claros (amarelos) que os óleos de víscera, os quais são mais avermelhados, ambos produzidos durante o outono no navio American Triumph (Figura 6). Estes óleos apresentam uma tendência de ser mais claros e amarelados do que os óleos produzidos pela mistura de vísceras durante o outono, que foram mais escuros e vermelhos. Além disso, pode-se de observar que a coloração foi mais amarelada do que os óleos de víscera produzidos na primavera. A variação na cor dos óleos produzidos no outono e primavera esta relacionada com a alimentação da polaca.

O óleo de fígado produzido a 50 e 60 °C por 30 min foi mais claro que os óleos de fígados produzidos a 15 min como pode ser observado na Figura 7, porém não foi

encontrado diferença na coloração nos óleos produzidos em laboratório entre o outono e primavera. Acredita-se que o tempo poderia ter influenciado mais que a baixa temperatura na remoção dos pigmentos, já que foi observado que a coloração amarela foi mais intensa nos óleos obtidos com o tempo prolongado. Todos os óleos apresentaram uma coloração inferior ao limite de 14, recomendado pelo método de Gardner (BIMBO,1998).

A variação na cor dos óleos produzidos no outono e primavera esta relacionada com a alimentação da polaca do Alasca que apresenta uma dieta rica em krill (WILSON et al, 2009) que é um pequeno crustáceo, sendo uma excelente fonte de pigmentos naturais e vitaminas (BREIVEIK, 2007). De acordo com DALY (1990) o outono é o período em que a larva do krill atinge a maturidade, portanto, maior disponibilidade de alimento para a polaca do Alasca que irá ingerir maiores elevadas quantidade de pigmentos pela alimentação.

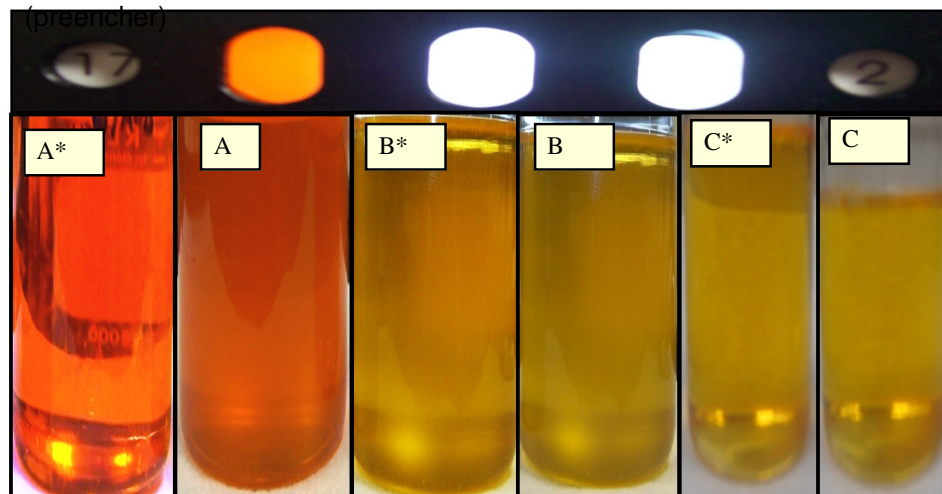


Figura 6. Óleo de fígado e vísceras da polaca do Alasca produzido no navio American Triumph, proveniente do outono e primavera; A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante produzido durante outono; C: óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera; * Indica que o óleo testado não foi tratado com antioxidante.

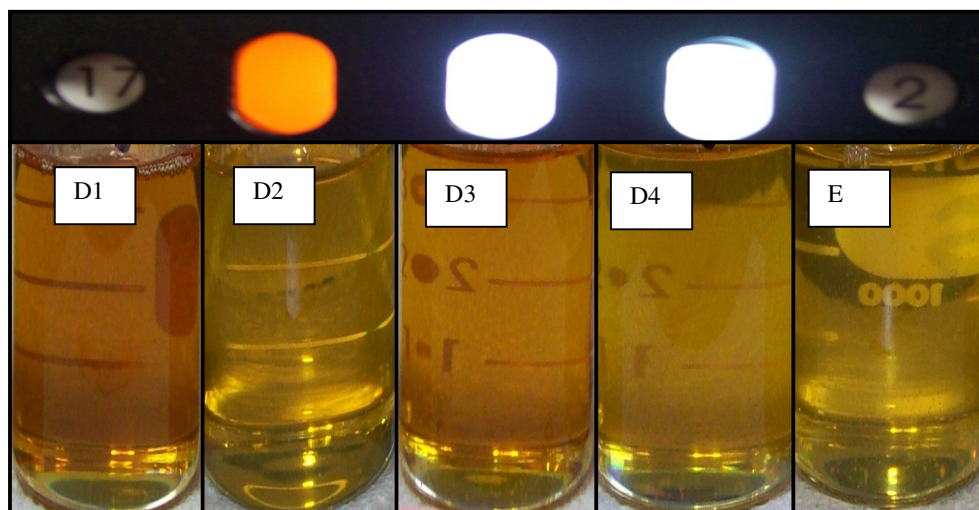


Figura 7. Óleos do fígado de polaca do Alasca produzidos em laboratório durante o outono e primavera. D: óleo de fígado produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado produzido em laboratório durante primavera.

A Tabela 16 mostra o conteúdo de vitaminas solúveis que foram encontradas nos óleos produzidos no navio American Triumph e dos produzidos em laboratório.

Tabela 16. Conteúdo de vitaminas lipossolúveis dos óleos produzidos no navio American Triumph e óleos produzidos em escala laboratorial

Amostras	Tratamento (°C, tempo)	Vitaminas µg/g de óleo			Vitaminas IU		
		A	D	E	A	D	E
A	90;2min	2,9 ±0,7	7,9 ±0,0	125,5 ±0,8	1475	3188	188355
A*	90;2min	17,7 ±0,4	11,6 ±0,5	73,9 ±0,2	8880	4660	110865
B	90;2min	14,4 ±1,2	<0,01	108,6 ±8,9	7230	<0,01	162930
B*	90;2min	10,0 ±0,4	11,3 ±1,3	67,5 ±1,4	5035	4544	101385
D1	50;15min	19,1 ±1,5 ^c	10,7 ±0,1 ^a	<0,01	9560	4280	<0,01
D2	50;30min	36,1 ±0,5 ^d	11,4 ±0,1 ^b	<0,01	18070	4580	<0,01
D3	60;15min	14,5 ±2,4 ^b	10,4 ±1,2 ^a	<0,01	7255	4176	<0,01
D4	60;30min	11,7 ±2,8 ^a	15,4 ±1,2 ^c	<0,01	5860	6196	<0,01

A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante produzido durante outono; D: óleo de fígado produzido em laboratório durante outono; Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $P < 0.05$. IU: unidade internacional usada para quantificar as vitaminas.

Através da Tabela 16 pode-se verificar que a concentrações de vitamina A foram similares entre os óleos de fígados e das vísceras. Não foi encontrada uma

explicação para as diferenças observadas no valor de vitamina A entre os óleos similares com e sem antioxidante, especialmente para os óleos A e A*. Além disso, os valores de vitamina A em todos os óleos ficaram dentro do valor referido por WU e BECHTEL (2009) o qual se encontram entre 10 a 50,00 µg de retinol /g óleo de fígado. Já os valores de vitamina D foram menores nos óleos sem antioxidante do que com antioxidante, porém, não é suficiente para fornecer uma explicação clara do papel que o palmitato de ascobila desempenhou na preservação desse nutriente. Foram encontrados valores muito baixos de vitamina E nos óleos de fígado extraídos em laboratório (óleo D e E), isso poderia ser em decorrência de possível degradação dessa vitamina durante o processo de extração utilizando um tempo prolongado (15 e 30 min) e sem vácuo, pois se comparados com os óleos produzidos no navio American Triumph (A e B com e sem aditivo), onde o tempo do processo foi 2 minutos, foram encontrados conteúdos significativos de vitamina E. Em relação aos os óleos e vísceras produzidos no navio (com antioxidante) apresentaram teores de vitamina E superiores aqueles em que não foi adicionado palmitato de ascobila; porém esses valores ficaram próximos aos valores encontrados por WU e BECHTEL (2009) de 103 µg/g óleo, se comparados com os óleos produzidos no navio American Triumph (A e B com e sem aditivo), onde o tempo do processo foi 2 minutos, foram encontrados conteúdos significativos de vitamina E.

Nas tabelas 17 e tabela 18 estão demonstrados os dados dos minerais encontradas nos óleos de fígado e vísceras produzidos no navio American Triumph e óleos de fígado da produzidos em laboratório, processados em diferentes estações (outono e primavera) do ano, respectivamente.

Tabela 17. Conteúdo de minerais encontrados nos óleos de fígado e víscera da polaca do Alasca produzido no navio American Triumph.

Minerais	Amostra					
	A	A*	B	B*	C	C*
N (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,03
P (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
K (%)	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
Ca (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mg (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na (ppm)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cu (ppm)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zn (ppm)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Mn (ppm)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fe (ppm)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
S (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Co (ppm)	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Mo (ppm)	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	0,44	0,31
Se (ppm)	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40
B (ppm)	89,92	83,89	96,67	97,90	<0,01	<0,01
As (ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	5,27	3,72

A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante produzido durante outono; C: óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera; * Indica que o óleo testado não foi tratado com antioxidante.

Tabela 18. Conteúdo de minerais nos óleos de fígado da polaca do Alasca produzidos em laboratório.

Minerais	Amostra (n=5)				
	D1	D2	D3	D4	E
	50 °C;15min	50 °C;30min	60 °C;15min	60 °C;30min	60 °C;30min
N (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
P (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
K (%)	0,01	0,02	0,02	0,02	<0,01
Ca (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mg (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na (ppm)	<1	<1	<1	<1	<1
Cu (ppm)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zn (ppm)	<1	<1	<1	<1	<1
Mn (ppm)	<1	<1	<1	<1	<1
Fe (ppm)	<1	<1	<1	<1	<1
S (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Co (ppm)	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Mo (ppm)	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	0,83
Se (ppm)	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40
B (ppm)	73,62	106,82	77,35	69,32	<0,01
As (ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	1,72

D: óleo de fígado produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado produzido em laboratório durante primavera; n= números de réplicas.

Analisando a Tabela 17 e Tabela 18 pode-se observar que o mineral mais abundante foi o boro. Os elementos, ferro e cobre, que podem contribuir para a oxidação dos óleos apresentaram valores inferiores aos encontrados na literatura (BIMBO, 1998 e BIMBO, 2009). O teor de boro nos óleos produzidos no navio da American Triumph durante outono foi maior do que na primavera e esse também foi maior que os óleos produzidos em laboratório durante outono e primavera. O boro é um nutriente essencial de algas marinhas (CARRARO, 2009). Além disso, foi observado que o arsênio foi encontrado apenas nos óleos nos óleos (C e E) extraídos durante a primavera.

3.1.5.3 Caracterização física e química da fração sólida do processo

3.1.5.3.1 Composição proximal da fração sólida

A Figura 8 mostra a porção sólida liofilizada do fígado da polaca do Alasca proveniente do processo de extração em diferentes temperaturas (50 e 60 °C), tempo (15 e 30 minutos) e estações do ano (outono e primavera).

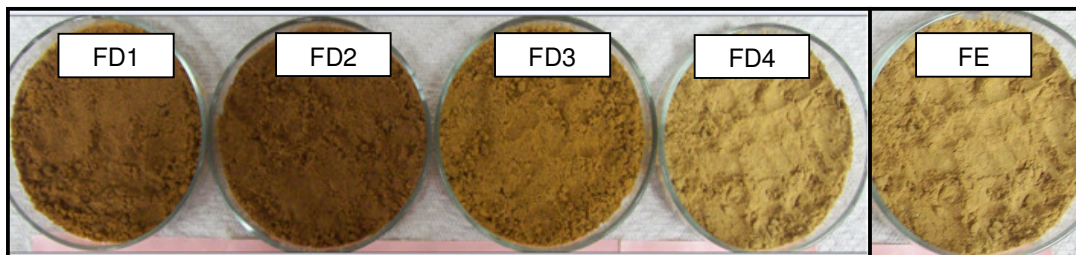


Figura 8. Fração sólida recuperada do processo de extração de óleo da polaca do Alasca. FD1: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50 °C por 15 minutos; FD2: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50 °C por 30 minutos; FD3: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60 °C por 15 minutos; FD4: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60 °C por 30 minutos; FE fração sólida removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante a primavera a 60 °C por 30 minutos.

Analisando a Figura 8, pode-se observar que, com o aumento da temperatura (de 50 °C para 60 °C) e tempo de extração (15 e 30 min), a coloração da fração sólida foi mais amarelada. Isso poderia indicar que a separação das proteínas foi maior utilizando altas temperaturas e longos tempos. SATHIVEL e BECHTEL (2006) ao aplicar uma temperatura mais elevada de 85 °C e curto tempo (2 minutos), obtiveram uma fração sólida mais amarelada.

Na Tabela 19, estão apresentados os dados da composição proximal da fração sólida seca.

Tabela 19. Caracterização proximal da fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo da polaca do Alasca.

Composição proximal (g/100g)	Amostra (n=5)				
	FD1	FD2	FD3	FD4	FE
	50 °C;15min	50 °C;30min	60 °C;15min	60 °C;30min	60 °C;30min
Proteína	45,9 ±0,8 ^c	48,1 ±1,2 ^a	47,4 ±2,3 ^b	49,8 ±2,6 ^a	62,5 ±1,9 [*]
Lipídio	44,6 ±0,8 ^a	42,0 ±1,5 ^b	40,2 ±1,5 ^{bc}	38,5 ±2,4 ^{c *}	26,3 ±2,2
Umidade	6,5 ±0,4 ^c	6,0 ± 0,7 ^b	7,9 ±0,9 ^a	7,0 ±0,7 ^b	6,4 ±0,9
Cinzas	3,1 ±0,3 ^c	3,9 ± 0,5 ^b	4,4 ±1,2 ^{ab}	4,7 ±0,7 ^a	4,8 ±0,7

FD1: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50 °C por 15 minutos; FD2: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50 °C por 30 minutos; FD3: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60 °C por 15 minutos; FD4: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60 °C por 30 minutos; FE fração sólida removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante a primavera a 60 °C por 30 minutos. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística ($p < 0.05$); Letras subscritas indicam quando existe diferença estatística entre FD e FE produzidos a 60 °C a 30 minutos; * Indica diferença estatística entre os óleos processados no outono e primavera; n= número de réplicas.

Através da Tabela 19, verificou-se o teor de proteína foi significamente maior na fração sólidas liofilizadas do outono, quando processada no maior tempo (30 min) que em qualquer outra temperatura. Por outro lado, fração sólida liofilizada produzida a 50 °C por 15 minutos apresentou o menor conteúdo de proteína. Pequenas diferenças no teor de umidade e cinzas foram observadas com os valores de umidade entre 6,0 a 7,9 % e cinzas de 3,1 a 4,8%, respectivamente. A fração sólida do fígado seca da primavera apresentou menor conteúdo de lipídeos e maior teor de proteína. Isso é previsto porque a fração sólida da primavera tem menor teor de umidade.

Comparando as Tabela 8 e Tabela 19, pode ser observado que com o aumento de temperatura (de 50 para 60 °C) e tempo (de 15 para 30 minutos), o rendimento do processo de extração aumento e através da análise da composição proximal da fração sólida observou-se que o teor de lipídios diminui proporcionalmente. Isso indica, que

com o tempo influenciou mais que a temperatura no processo de extração, pois os melhores resultados foram obtidos nas condições que foi aplicado um tempo prolongado.

3.1.5.3.2 Caracterização dos lipídios da fração sólida.

A figura 9 demonstra dados da porcentagem de ácidos graxos livres (% ácido oléico) nos lipídios presentes na fração sólida removida.

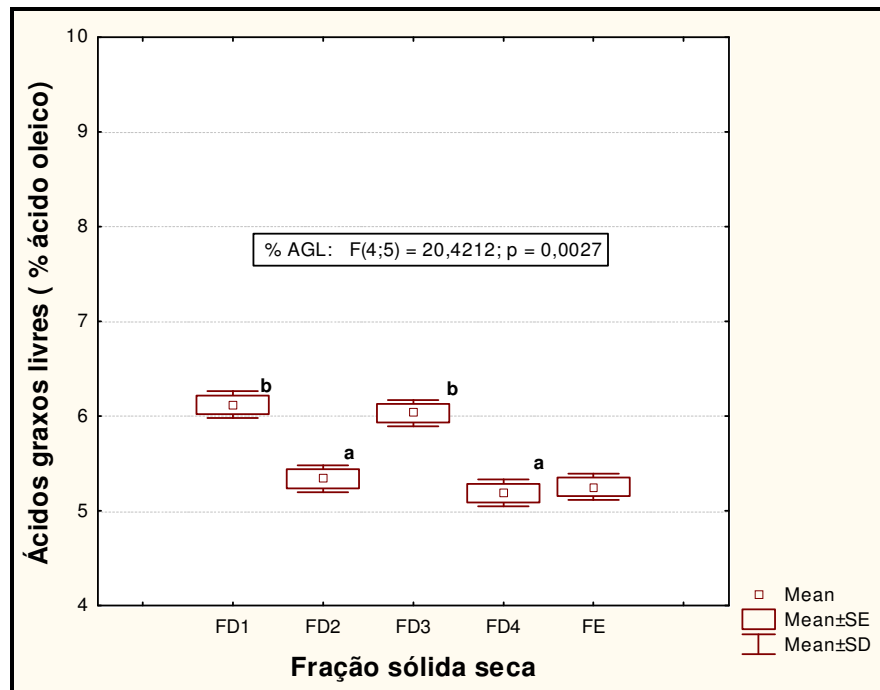


Figura 9. Ácidos graxos livres (% ácido oleico) nos lipídios presentes na fração sólida removida durante o processo. FD1: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50 °C por 15 minutos; FD2: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50 °C por 30 minutos; FD3: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60 °C por 15 minutos; FD4: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60 °C por 30 minutos; FE fração sólida removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante a primavera a 60 °C por 30 minutos. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística ($p < 0.05$).

Através da Figura 9, observou-se que os maiores percentuais de %AGL na fração sólida do fígado foram quando aplicado o menor tempo (15 minutos) de processo, se analisarmos a Tabela 19, podemos observar que o teor de lipídios na fase protéica foi maior nesses óleos extraídos a 15 minutos, portanto, poderia ter ocorrido uma oxidação enzimática maior que a 30 minutos. A %AGL da fração sólida de fígado extraída em diferentes tempos (15 e 30 min) e temperaturas (50 e 60 °C) foram comparados com o percentual máximo de ácidos graxos livres aceitáveis para o óleo de pescada bruto e todos apresentaram valores superiores a 5 % (BIMBO,1998; BORAN et al ,2006 e BIMBO, 2009). Isso mostra que o processo de liofilização poderia causar hidrólise de lipídeos.

A figura 10 demonstra os valores para o índice de peróxidos (meq/Kg) nos lipídios presentes na fração sólida removida.

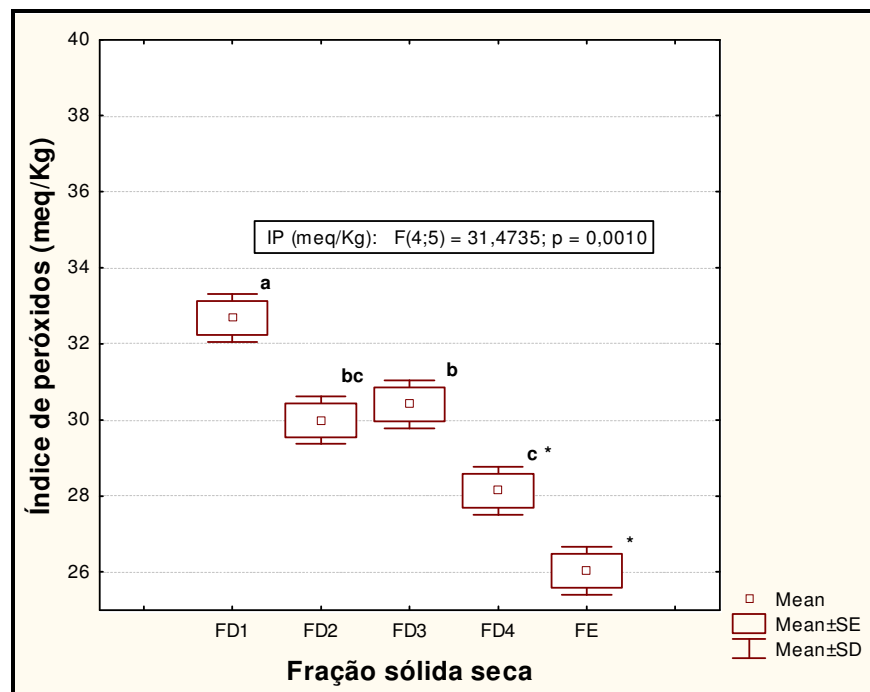


Figura 10. Índice de peróxidos (meq/kg) nos lipídios presentes na fração sólida removida durante o processo. FD1: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50 °C por 15 minutos; FD2: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50 °C por 30 minutos; FD3: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60 °C por 15 minutos; FD4: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do

óleo de fígado durante o outono a 60°C por 30 minutos; FE fração sólida removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante a primavera a 60°C por 30 minutos. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística ($p < 0.05$); * Indica diferença estatística entre os óleos processados no outono e primavera.

Através do gráfico, verificou o valor de índice de peróxido na fração sólida decresceu com o aumento de temperatura (50 para 60°C) e tempo (15 para 60°C) utilizado no processo de extração do óleo e, além disso, analisando a Tabela 19, pode ser observado à medida que a temperatura e tempo foram aumentados durante o processo de extração, o teor de lipídeos na fração sólida removida durante o processo de extração liofilizada decresceu. Todos os valores dos índices de peróxido foram superiores ao máximo aceitável para óleos de pescado bruto, de 20 meq/Kg (BIMBO 1998 e BIMBO 2009), e esses resultados poderiam indicar a formação de compostos de oxidação primária durante o processo de liofilização.

A Figura 11 demonstra os dados do valor de TBA nos lipídios presentes na fração sólida removida.

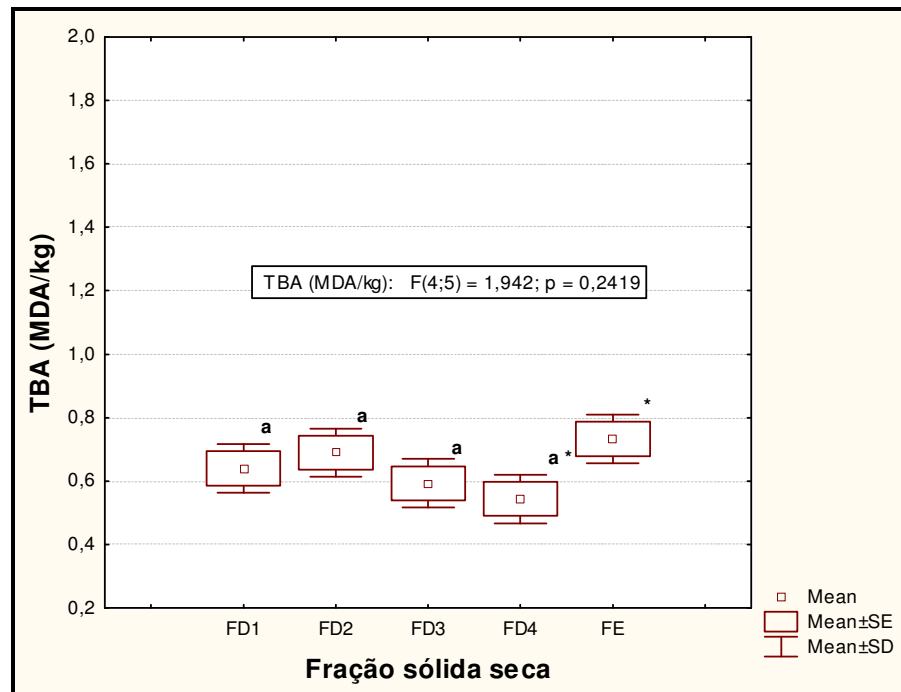


Figura 11. TBA valor de ácido tiobarbitúrico (TBA) nos lipídios presentes na fração sólida removida durante o processo. FD1: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50°C por 15 minutos; FD2: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50°C por 30 minutos; FD3: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60°C por 15 minutos; FD4: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60°C por 30 minutos; FE fração sólida removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante a primavera a 60°C por 30 minutos. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística ($p < 0.05$); * Indica diferença estatística entre os óleos processados no outono e primavera.

Analisando a Figura 11, verificou-se que não mostrou diferença significativa entre as variações das condições de temperatura e tempo, apresentando um comportamento diferente ao observado no índice de peróxido. Os valores de TBA (Figura 11) foram menores que o nível máximo aceitável para óleo de pescado bruto, que varia entre 7 a 8mg malobdato/kg (BORAN, et al., 2006), portanto, todos os óleos estão abaixo do valor máximo. No entanto, sua presença poderia indicar a formação de produtos da oxidação secundária.

A Figura 12 demonstra os dados do valor de anisidina nos lipídios presentes na fração sólida removida.

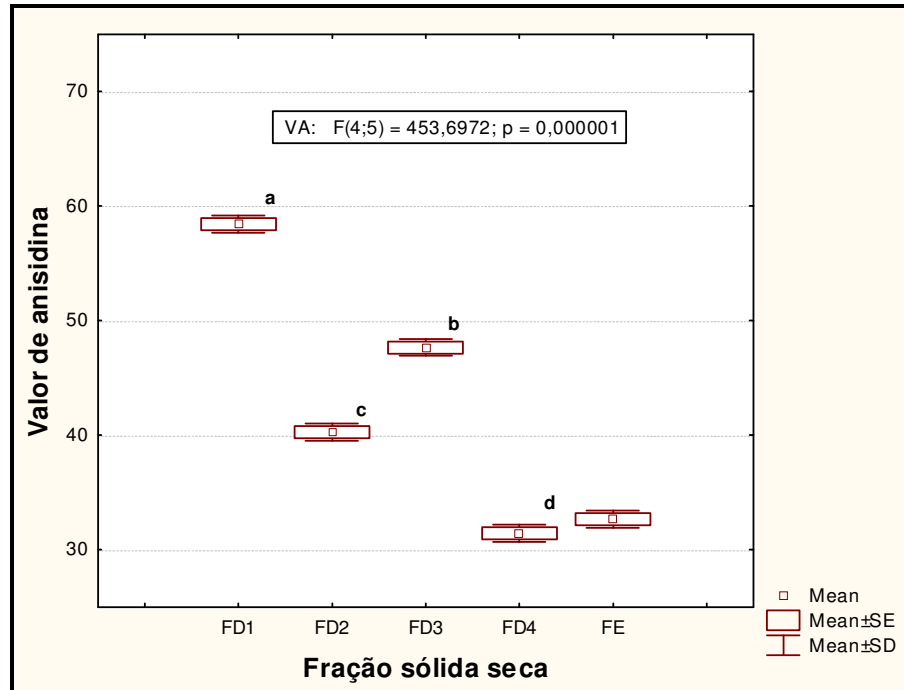


Figura 12. Valor de anisidina nos lipídios presentes na fração sólida removida durante o processo. FD1: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50°C por 15 minutos; FD2: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50°C por 30 minutos; FD3: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60°C por 15 minutos; FD4: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60°C por 30 minutos; FE fração sólida removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante a primavera a 60°C por 30 minutos. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística ($p < 0.05$).

Na Figura 12, pode ser observado que o maior valor de anisidina encontrado na fração sólida foi no tempo (15 min) temperatura (50°C) de processo. Os valores de anisidina de todas as frações sólidas apresentaram acima do valor de anisidina máximo aceitável para óleo de pescado, que é de 20 (BIMBO, 2009 e BORAN, et al, 2006). Isso poderia indicar a presença de compostos voláteis como aldeído responsável pela oxidação secundária na fase sólida do fígado liofilizado. Analisando o

gráfico (Figura 12), observou-se que o valor de anisidina apresentou um comportamento similar ao encontrado no índice de peróxido, evidenciando que foi encontrada oxidação lipídica após o processo de liofilização.

A Tabela 20 demonstra o conteúdo da composição de aminoácidos na fração sólida removida.

Tabela 20. Perfil de aminoácidos da fração sólida recuperada durante o processo de extração do óleo de fígado da polaca do Alasca.

Aminoácidos	Amostras (n=5)				
	FD1	FD2	FD3	FD4	FE
	50°C;15min	50°C;30min	60°C;15min	60°C;30min	60°C;30min
Alanina (ALA)	5.7 ± 0.0 ^b	5.6 ± 0.0 ^b	5.9 ± 0.2 ^{ba}	5.5 ± 0.0 ^b	5.7 ± 0.0*
Arginina (ARG)	7.2 ± 0.0 ^a	6.9 ± 0.0 ^{ab}	6.6 ± 0.5 ^b	6.5 ± 0.2 ^b	7.1 ± 0.1*
Ácido aspártico (ASP)	10.5 ± 0.0 ^b	10.6 ± 0.6 ^b	10.7 ± 0.1 ^b	11.5 ± 0.5 ^a	10.1 ± 0.3*
Ácido glutâmico (GLU)	13.8 ± 0.1 ^a	13.4 ± 0.8 ^a	13.6 ± 0.3 ^a	11.8 ± 0.9 ^b	14.1 ± 0.8*
Glicina (GLY)	4.8 ± 0.0 ^a	4.8 ± 0.0 ^a	4.8 ± 0.0 ^a	4.7 ± 0.0 ^a	4.8 ± 0.0
Histidina (HIS)	2.6 ± 0.0 ^b	2.8 ± 0.0 ^a	2.5 ± 0.0 ^b	2.8 ± 0.1 ^{a*}	2.4 ± 0.1
Isoleucina (ILE)	5.1 ± 0.0 ^a	5.0 ± 0.0 ^a	5.2 ± 0.2 ^a	5.3 ± 0.1 ^{a*}	4.8 ± 0.1
Leucina (LEU)	9.4 ± 0.0 ^a	9.3 ± 0.0 ^a	9.4 ± 0.3 ^a	9.4 ± 0.1 ^{a*}	9.0 ± 0.1
Lisina (LYS)	8.8 ± 0.1 ^a	8.0 ± 0.0 ^b	8.7 ± 0.0 ^a	7.9 ± 0.2 ^b	8.4 ± 0.1*
Metionina (MET)	3.4**	3.3 ± 0.0	3.4**	3.4 ± 0.1*	3.2 ± 0.0
Fenilalanina (PHE)	5.7 ± 0.0 ^a	5.7 ± 0.0 ^a	5.7 ± 0.1 ^a	5.6 ± 0.1 ^{a*}	5.4 ± 0.0
Prolina (PRO)	3.9 ± 0.0 ^a	2.6 ± 0.1 ^b	4.0 ± 0.1 ^a	2.6 ± 0.4 ^b	4.1 ± 0.1*
Serina (SER)	4.9 ± 0.0 ^a	5.0 ± 0.1 ^a	5.1 ± 0.1 ^a	5.1 ± 0.1 ^{b*}	4.8 ± 0.0
Treonina (THR)	5.4 ± 0.0 ^b	5.4 ± 0.1 ^b	5.6 ± 0.2 ^a	5.7 ± 0.1 ^{a*}	5.3 ± 0.1
Tirosina (TYR)	4.9 ± 0.0 ^a	5.0 ± 0.1 ^a	4.6 ± 0.4 ^b	5.1 ± 0.0 ^{a*}	4.2 ± 0.1
Valina (VAL)	6.8 ± 0.0 ^{ab}	6.6 ± 0.1 ^b	6.9 ± 0.2 ^{ab}	7.1 ± 0.2 ^{a*}	6.6 ± 0.1
TEAA (% AA)	47.2	46.2	47.4	47.2	45.1

FD1: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50°C por 15 minutos; FD2: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 50°C por 30 minutos; FD3: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60°C por 15 minutos; FD4: fração sólida liofilizada removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante o outono a 60°C por 30 minutos; FE fração sólida removida durante o processo de extração do óleo de fígado durante a primavera a 60°C por 30 minutos; Diferentes

letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística ($p < 0.05$); * Indica diferença estatística entre os óleos processados no outono e primavera; n= número de réplicas; TEAA é o total de aminoácidos essenciais infantis. ** Foi realizada apenas uma análise.

Através da Tabela 20, foram observadas diferenças significativas na composição de aminoácidos. Os aminoácidos da composição de fígados da polaca do Alasca macho e fêmea a partir de pescado capturados no Golfo do Alasca foram previamente relatados por OLIVEIRA E BECHTEL (2006b), e os resultados desse estudo são similares aos valores apresentados na Tabela 23. Foi observado que os percentuais de TEAA (total de aminoácidos essenciais infantis) foram maiores na fração proteica de outono que na primavera. Isso significa que, a fração de proteína no fígado contém alto valor nutricional e apresentariam um potencial para uso como nutracêutico.

3.1.6 CONCLUSÕES

Foi possível extrair óleo a partir do fígado de pescada utilizando baixa temperatura e também realizar caracterização físico-química dos óleos processados e compará-los com os óleos e fígado e vísceras produzidos pela indústria.

A análise inicial dos resultados permitiu verificar uma variação na composição proximal e no perfil de aminoácidos dos fígados capturados em diferentes estações.

O aditivo palmitato de ascobila teve um efeito positivo na estabilidade oxidativa nos óleos, como pode ser observado através da análise da atividade enzimática e oxidativa nos óleos com e sem antioxidante.

O maior rendimento do processo de extração encontrado foi 52% quando utilizada a maior temperatura (60°C) e tempo (30 minutos) e o menor rendimento encontrado foi 44% a 50°C por 15 minutos.

Os índices de qualidade dos óleos (AGL, IP, VA, TBA, Aw e fósforo) de fígados produzidos em laboratório apresentaram-se dentro os padrões aceitáveis para o consumo humano encontrado na literatura.

Os teores dos ácidos graxos poliinsaturados presentes nos óleos produzidos em laboratório e no navio processador ficaram na faixa 80%, o que indica uma boa fonte de ácidos graxos insaturados.

A estação influenciou na coloração dos óleos, como pode ser verificado nos óleos comerciais, pois foram mais avermelhados no outono e mais amarelado nas primavera, relacionando isto com as mudanças de alimentação.

Em altas temperaturas, o processo de recuperação das proteínas presentes na fração sólida da extração foi melhor, porém combinado com um tempo prolongado no processo poderia ocasionar oxidação lipídica.

Foi observado que o processo de liofilização poderia causar hidrólise lipídica e oxidação primária na fração sólida recuperada.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKMAN, R.G. **Marine biogenic lipids, fats and oils**, v.1, Chapter 3. CRC Press, Inc. Boca Raton, FL. p. 108-115, 1989a.

ACKMAN, R.G. Nutritional composition of fats in seafoods. **Program Food and Nutrition. Science**, v.13, p. 161-241, 1989b.

ACKMAN, R.G.; SEBEDIO, J.L.; KOVACS, M.I.P. Role of eicosenoic and docosenoic fatty acids in freshwater and marine lipids. **Marine Chemistry**, v.9, p. 157-164, 1980.

ACKMAN, R.G., MCLEOD, C.A., BANERJEE, A.K. . An overview of analyses by Chromarod-Iatroscan TLC-FID. **Journal of Planar Chromatography**, v.3, p. 450-462, 1990.

AOAC. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists International**. 16th Ed. AOAC International. Washington, DC.2005.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistry Society**. 5th Ed. Firestone D.(Ed.). AOCS Inc. Champaign, IL, 2004.

BABBITT, J. K. Intrinsic quality and species of north pacific fish. In: **Keller S. editor. Proceedings of the International Conference on Fish By-products Alaska, Fairbanks, Alaska: Alaska Sea Grant College Program, University of Alaska Fairbanks**, p. 39-45, 1990.

BECHTEL, P.J.; OLIVEIRA, A.C.M. Chemical Characterization of livers from fish species harvested in Alasca. **Journal of Food Science**, v.71, p. S480-486, 2006.

BECHTEL, P.J. By-products from seafood processing for aquaculture and animal feeds. In: **Maximizing the value of marine by-products**. Fereidoon Shahidi (editor). CRC Press. Washington, DC. p. 435-445, 2007.

BIMBO, A.P. Guidelines for characterizing food-grade fish oil. **International Fishmeal and Oil Manufactures Association**. v.9, p. 473-483, 1998.

BIMBO, A.P. Fish Meal and Oil. In **Seafood Industry**. Edited by Roy E, Martin and George Flick, p. 342, 1990.

BIMBO, A. Alaska seafood byproducts: **Potential products, markets and competing products**. http://www.afdf.org/past_research/2008_by_product_mkt_study.pdf. Último acesso em Julho de 2010.

BREIVIK, H. 2007. Concentrates (Chapter 5). In: **Long chain Omega-3 specialty oils**. The Oil y Press. Breivik, H (Ed.). Bridgewater, UK, p. 86-95, 2007.

BORAN, G.; KARAC, H.; BORAN, M. Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. **Food Chemistry**, v.98, p. 693–698, 2006.

BRUM, A. A. S; OETTERER, M.; D'ARCE, M. A. B. R.; Óleo de pescado como suplemento alimentar. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v.10, p.71-78, 2002.

CARRANO, C.J.; SHELLENBERG, S.; AMIN, A.A.; GREEN, D. H.; KUPPER, F.C. Boron and marine life: A new look at an enigmatic bioelement. **Marine biotechnology**, v.11, p. 431-440, 2009.

CERIANE, R; MEIRELLESS, J.A. Formation of *trans* PUFA during deodorization of canola oil: A study through computational simulation. **Chemical Engineering and Processing**, v.46, p. 375–385, 2007.

CHANTACHUM, S; BENJAKUL, S.; SRIWIRAT, N. Separation and quality of fish oil from precooked and non-precooked tuna heads. **Food Chemistry**, v.69, p. 289-294, 2000.

HAJALTASON, B.; HARALDSSON, G.G. Fish Oil and Lipids from Marine Source. In. **Modifying Lipids for Use in Food**. (FD Gunstone, ed.), Woodhead Publishing Ltda Cambridge, p. 56-79, 2006a.

DALY, K. Overwintering Development, growth and feeding of laval *Euphausia Superba* in the Antarctic Marginal Ice Zone. **Limnology and Oceanography**, v.35, p. 1564-1576, 1990.

EYMARD, S.; CARCOUET, E.; DUMAY, J.; CHOPIN, C.; ROCHET, M. J.; GENOT, C. Development of lipid oxidation during manufacturing of horse mackerel surimi. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, p. 1750-1756, 2005.

FOLCH, J.; LEES, M.; SLOANE-STANLEY, G.H. A simple method for isolation and purification of total lipids from animal tissues. **Journal of Biological Chemistry**, v.226, p. 497-509, 1957.

FOOD and Drug ADMINISTRATION (FDA) OF United State. Database of SelectCommittee on GRAS Substances (SCOGS) Reviews Ascorbyl palmitate (palmitoyl L-ascorbic)

<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fcn/fcnDetailNavigation.cfm?rpt=scogsListing&id=33> Ultimo acesso em Julho de 2010.

JACHAMANIÁN, I.; MARGENAT, L.; TORRES, A.I.; GROMPONE, M.A. Selectivity of Supercritical CO₂ in the Fractionation of Hake Liver Oil Ethyl Esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.84, p. 597-601, 2007.

KAYDEN, H. J.; HATAM, L. J.; TRABEL, M. G. The measurement of nanograms of tocopherol from needle aspiration biopsies of adipose tissue. **Journal of Lipid Research**, v.24, p. 652-656, 1983.

MANRAL, M.; PANDEY, M. C.; JAYATHILAKAN, K.; RADHAKRISHNA, K.; BAWA, A. S. Effect of fish (*Catla catla*) fring on the quality characteristics of sunflower oil. **Food Chemistry**, vol.106, p. 634-639, 2008.

MAXWELL, R.J.; MARMER, W. N. Systematic protocol for the accumulation of fatty acid data from multiple tissues sample: Tissue handling, lipid extraction, lipid class separation, and gas chromatographic analysis. **Lipids**, v.18, p. 453-459, 1983.

OLIVEIRA, A.C.M.; BECHETEL, P.J. Lipid composition of Alaska pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) and Alaska walleye pollock (*Theragra chalcogramma*) byproducts. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, v.14, p. 73-91, 2005.

OLIVEIRA, A. C. M.; BECHTEL, P. J. A Comparison of lipid content and composition of walleye polaca do Alasca (*Theragra chalcogramma*) male and female livers. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, v.15, p. 5-19, 2006a.

OLIVEIRA, A. C. M.; BECHTEL P. J. Lipid analysis of fillet from Giant Grenadier (*Albatrossia pectoralis*), Arrow Tooth Flounder (*Atherestes stomias*), Pacific Cod (*Gadus macrocephalus*) and Walleye Polaca do Alasca (*Theragra chalcogramma*). **Journal of Muscle Foods**, v.17, p. 20-33, 2006b.

OKADA, T.; MORRISSEY, M.T. Recovery and Characterization of Sardine Oil Extracted by pH Adjustment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, p.1808-1813, 2007.

PARRISH, C. C. Separation of Aquatic Lipid Classes by Chromarod Thin-layer chromatography with measurement by iatroskan flame ionization detection. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v.44, p. 722-731, 1987.

PORTELLA, R. Otimização processo de refino e sua relação com a qualidade do óleo de pescado. **Tese de Mestrado**. FURG, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brasil, 2006.

SAHENA F.; ZAIDUL, I.S.M.; JINAP, S.; YAZID, A.M.; KHATIB, A.; NORULAINI, N.A.N. Fatty Acid Composition of Fish oil Extracted from Different Parts of Indian Mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) using Various Techniques of Supercritical CO₂ Extraction. **Food Chemistry**, v.120, p.879-885, 2010.

SATHIVEL, S.; PRINYAWIWATKUL, W.; KING, J. M.; GRIMM C. C. LLOYD. Oil production from catfish viscera. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.80, p. 377-312, 2003.

SATHIVEL, S. Thermal and Flow Properties of Oils from Salmon Heads. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.82, p.147-152, 2005.

SATHIVEL, S.; BECHTEL, P. J.; BABBITT, J.; PRINYAWIWATKUL, W.; NEGULESCU, I.I. Functional, Thermal, and Rheological Properties of Alaska White Fish Meal Made

from Processing Byproducts. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, v.14, p.5-22, 2006.

SATHIVEL, S.; BECHTEL, P. J. Properties of soluble protein powder from Alasca Pollock (*Theragra Chalcogramma*). **Internacional Journal of Food Sciences and Technology**, v.41, p. 520-529, 2006.

TIMM-HEINRICH, M.; XU, X.; NIELSEN, S.; JACOBSEN C. Application of antioxidants during short-path distillation of structured lipids. **Journal of Food Lipids**. v.14, p. 244-262, 2007.

TOYOSHIMA, K.; NOGUCHI, R.; HOSOKAWA, M.; MIYASHITA, K.; FUKUNAGA, K.; NISHIYAMA, T.; TAKAHASHI, R. Separation of sardine oil without heating from surimi waste and its effect on lipid metabolism in rats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p. 2372-2375, 2004.

WHITSETT, J.F.; KENNISH, J.M.; KRAMER, D.E.; FRENCH, J.S. Fish oil analysis using combined thin-layer chromatography and flame ionization detection (TLC-FID). **In: Proceedings of an International Symposium Coordinated by the University of Alaska Sea Grant College Program**, p. 161-174, 1986.

WILSON, M.T.; JUMP, C.M.; BUCHHEISTER, A. Ecology of small fishes in the western Gulf of Alaska. II. Consumption of krill in relation to krill standing stock and the physical environment. **Marine Ecology Program Series**, v. 392, p. 239-251, 2009.

WU, T.H.; BECHTEL, P.J. Quality of Crude Oil Extracted from Aging Walleye Pollock (*Theragra chalcogramma*) Byproducts. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.86, p. 903-908, 2009.

3.2.1 PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA POLACA DO ALASCA (*Theragra chalcogramma*) UTILIZANDO DESTILAÇÃO MOLECULAR.

RESUMO

Os efeitos benéficos à saúde em uma dieta rica em ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa do tipo ômega-3 (AGPI ω 3) tem sido avaliados nos últimos anos. Os óleos marinhos são importantes fontes dietéticas de AGPI, especialmente pela presença dos ácidos graxos ácido eicosapentaenóico (EPA, 20:5 ω 3) e ácido docosaexaenóico (DHA, 22:6 ω 3). Devido ao seu valor nutricional esta crescendo o interesse no refino de óleo de pescado para consumo humano. A maior parte do óleo de pescado produzido no Alasca é bruto. O óleo bruto destinado ao consumo humano pode ser produzido e depois purificado de acordo com as especificações sanitárias. A maior vantagem do uso dessa tecnologia, quando comparada com as etapas do método comercial de purificação consiste na redução do uso de reagentes químico durante o processo e redução do número de etapas intermediárias para refinar o óleo de pescado visando o uso nutracêutico. O objetivo deste trabalho foi pesquisar a aplicação da destilação molecular para purificação do óleo de fígado e vísceras da polaca do Alasca produzidos no navio American Triumph e óleo de fígado da polaca do Alasca produzido em escala laboratorial para o consumo humano. Estudos preliminares mostraram que as melhores condições encontradas na destilação molecular foram quando se utilizou uma temperatura da evaporação de 210 °C e velocidade de agitação a 450rpm, apresentando rendimento entre 66,0 e 89 %. Após esta etapa, os óleos foram purificados e caracterizados. Para os óleos produzidos no navio American triumph, o valor de ácidos graxos livres (% AGL) determinado foi entre 0,02 e 0,03 %: índice de peróxido (PV) foi 0,10 meq/kg; o valor de anisidina (AV) e valor de ácido tiobarbitúrico (TBA) encontrados variou entre 12,06 a 14,96 e 0,35 a 0,48 MDA/Kg, respectivamente. Para os óleos produzidos em laboratório, o valor de % AGL, PV, AV e TBA foram entre 0,06 a 0,07 %; 0,94 a 0,96 meq/Kg; 3,96 a 7,88 e 0,28 MDA/Kg, respectivamente. Todos os óleos purificados apresentaram altos percentuais de triacilgliceróis (acima de 99 %) e traços de fosfolipídios. A atividade de água mais alta (0,28) e o maior conteúdo de fósforo (7,13 ppm) foram encontrados nos óleos de vísceras produzidos na primavera.

Palavra chave: Óleo, polaca do Alasca, destilação molecular, subprodutos, purificação, caracterização.

3.2.2 PURIFICATION AND CHARACTERIZATION OF ALASKA pollock oils (*Theragra chalcogramma*) BY MOLECULAR DISTILLATION

ABSTRACT

The beneficial health effects of a diet rich in long chain polyunsaturated omega-3 fatty acids (PUFA's- ω 3) have been fully described in recent years. Marine oils are an important dietary source of PUFA's, being especially rich on two of the most important fatty acids of this class namely, eicosapentaenoic acid (EPA; 20:5 ω 3) and DHA docosahexaenoic acid (DHA; 22:6 ω 3), due to its nutritional value, there is growing interest in refining fish oil for human consumption. Most fish oil produced in Alaska is crude. In this case, crude human-grade fish oil can be produced and may be further purified to meet specifications. The main advantages of using this technology, as compared to traditional fish oil purification steps, are that it reduces the use of chemicals reagents during processing and decreases the number of intermediate steps to refine fish oils for nutraceutical use. The aim of this research was to investigate the applicability of molecular distillation for the purification of Alaska pollock liver and viscera oils produced at catcher-processor American Triumph and for Alaska pollock liver oils produced in the laboratory for human consumption. Preliminary studies showed the best condition were found at 210°C to evaporator temperature, at 450rpm for speed presented a processing yield was between 66,0-89,0 %. After, oils were purified in triplicate and characterized. For the pollock oils produced at catcher-processor American Triumph, the value free fatty acid (% FFA) determined was between 0.02 a 0.03 % and oxidative activity: value peroxide (PV), anisidine value (AV) and thiobarbituric acid value (TBA) found were 0.10 meq/kg , 12.06 a 14,96 and 0.35 a 0,48 MDA / kg, respectively. However, for oils produced in the laboratory value of % FFA, PV, AV and TBA were between 0,06 a 0.07%; 0,94 a 0.96 meq / kg; 3.96 a 7.88 and 0.14). All purified oils presented higher picks of triglycerides (above 99%). The water activity maximum (0,28) and phospholipids content maximum (7,13 ppm) were found in pollock viscera oil produced in spring.

Key words: Oil, Alaska pollock, molecular distillation, by-products, purification, characterization,

3.2.3 INTRODUÇÃO

O interesse em processos alternativos que visam melhorar o aproveitamento dos co-produtos do pescado para produzir alimentos de melhor qualidade, mais saudáveis e de alto valor comercial vem aumentando nos últimos anos (SOARES et al., 2007). A indústria de pescado fornece uma grande quantidade de co-produtos marinhos, tais como cabeças, vísceras, espinhas e pele que representam mais de 30% da produção mundial de pescado (COMEAU et al., 2008).

No Alasca, EUA grandes quantidades de subprodutos de pescado são utilizadas para a produção de farinha e óleo. No entanto, o óleo produzido é somente bruto, usado como ingrediente para ração animal. A demanda e o valor dos óleos de pescado para o consumo humano esta aumentando (BECHTEL e OLIVEIRA, 2006). Os óleos marinhos são uma importante fonte alimentar de AGPI (ácidos graxos poliinsaturados) do grupo ômega 3 ($\omega 3$), sendo especialmente rico em dois dos mais importantes ácidos graxos desta classe alimentar, nomeadamente, ácido eicosapentaenóico (EPA, 20:5 $\omega 3$) e ácido docosahexaenóico (DHA, 22:6 $\omega 3$) (GURR 1999; GUNSTONE, 2003). Diferentes estudos têm relatado que esses ácidos graxos têm efeitos benéficos à saúde como na prevenção de doenças cardiovasculares, proteção contra inflamações, artrites e desenvolvimento de tumores (VON SCHACKY, 2003; SAHENA et al., 2010). O consumo de DHA é indicado para o desenvolvimento funcional do cérebro e da retina em crianças prematuras (SAHENA et al., 2010). Devido ao seu valor nutritivo, existe um aumento no interesse do refino de óleo bruto de pescado para consumo humano. Neste caso, o óleo pode ser produzido e ainda ser purificado para atender às especificações para seu consumo (BECHTEL e OLIVEIRA, 2006).

O óleo refinado de pescado para consumo humano poderia ser consumido como produto nutracêutico (cápsulas de óleo de pescado) ou então ser adicionado como ingrediente para aumentar os níveis de AGPI $\omega 3$ em vários alimentos como: bolos, suco de laranja, iogurte, entre outros (BARROW et al., 2006). Os métodos tradicionais de extração, fracionamento e isolamento de matéria-prima incluem o uso de solventes químicos e energia excessiva utilizada para destilação a vácuo. O uso de elevadas temperaturas no processo pode ocasionar a degradação térmica de compostos termosensíveis, como são os ácidos graxos poliinsaturados (KANG, 2005).

A destilação molecular é eficiente com processo na separação e purificação de substâncias de alto peso molecular, que são termicamente sensíveis, como as

vitaminas, minimizando as perdas por decomposição térmica. Este processo é caracterizado pelo uso de alto vácuo durante a destilação, com uma pequena exposição do líquido destilado às temperaturas de operação, e uma pequena distância entre o evaporador e o condensador (20-50 mm) (MARTINS et al., 2006 e FREGOLENTE et al., 2007). Além disso, este processo apresenta vantagens sobre outras técnicas que utilizam reagentes químicos como agentes de separação, evitando problemas de toxicidade (MARTINS et al., 2006), além de aumentar o rendimento do óleo, reduzir a formação de efluentes e também reduzir o tempo de processo (MARTINELLO, et al., 2007).

A destilação molecular tem sido aplicada com sucesso na área de purificação de lipídios; além da concentração de monoacilgliceróis. Um vasto número de trabalhos tem sido publicado na área mencionada, como na recuperação de carotenóides a partir do óleo de palma (BATISTELLA, et al., 2002), ou na recuperação de tocoferol, a partir do destilado da desodorização do óleo de soja, (MORAES et al., 2004),

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso da destilação molecular para a purificação do óleo proveniente de co-produtos da polaca do Alasca para uso nutracêutico.

3.2.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.4.1 Material

3.2.4.1.1 Óleo de fígado e vísceras da polaca do Alasca

Óleo de fígado e vísceras da polaca do Alasca foram extraídos a bordo do navio processador American Triumph, no Porto de Dutch, durante as estações de outono e primavera. O processo de obtenção dos óleos consiste pela passagem da matéria-prima através de três linhas horizontais seqüenciais, localizadas no interior de um cozinhador, operando a uma temperatura aproximadamente entre 85°C e 90°C. O tempo de cozimento do produto foi entorno de dois minutos, sendo transportado através de uma série de tubulações. O material foi separado em óleo, sólidos e água, usando uma centrífuga de três – fases, operando a 85°C. Os óleos foram estabilizados usando 250ppm do antioxidante palmitato de ascobila (AP), recomendado pela literatura (TIMM-HEINRICH, et al., 2007). De acordo com dados da GRA's (Geralmente Reconhecido como Seguro (182.3149), editado pela Food and Drug

Administration (FDA) (1979) dos EUA, esse antioxidante não tem um limite máximo de concentração para sua aplicação. Os óleos foram transportados, sob refrigeração, diretamente do porto de Dutch para os laboratórios em Kodiak (AK), EUA, num período máximo de 60 dias de armazenamento.

3.2.4.2 Infraestrutura

A parte analítica do experimento foi realizada no Laboratório de Bioquímica e o processo de destilação molecular foi desenvolvido no Laboratório de Análise de Pescado Marinho, ambos localizados no Fishery Industrial Technology Center, School of Fisheries and Ocean Sciences, University of Alaska Fairbanks, em Kodiak, Alasca, Estados Unidos.

3.2.4.3 Metodologia

3.2.4.3.1 Metodologia analítica

Todas as análises foram executadas por triplicata.

3.2.4.3.1.1 Ácidos graxos livres (AGL) (AOCS, 2004 # Ca 5a -40)

O óleo foi dissolvido em éter etílico e a acidez foi titulada com hidróxido de sódio, utilizando fenolftaleína como indicador.

3.2.4.3.1.2 Índice de peróxido (IP) (AOCS, 2004 # Cd 8b-90)

O óleo foi titulado com tiosulfato de sódio, utilizando amido como indicador, para definir a fase inicial da oxidação dos lipídios, caracterizados principalmente pela presença de compostos de baixo peso molecular, provenientes de sua degradação.

3.2.4.3.1.3 Valor de anisidina (VA) (AOCS, 2004 # Cd 18-90)

O óleo foi dissolvido em isoctano. Nesta reação, na presença de ácido acético glacial, os aldeídos presentes no óleo reagem com a p-anisidina, e gerando compostos que são medidos no comprimento de onda 350nm.

3.2.4.3.1.4 Valor de ácido tiobarbitúrico (TBA) (AOCS, 2004 # Cd 19-90)

O óleo foi dissolvido em butanol. Nessa reação, na presença de butanol, os produtos provenientes da oxidação secundária reagem com ácido tiobarbitúrico, gerando compostos que são medidos no comprimento de onda de 530nm.

3.2.4.3.1.5 Conteúdo de fósforo (CF) (AOCS, 2004 # ca12-55)

A amostra foi carbonizada na presença de hidroxicarbonato de magnésio e cinza formada foi dissolvida em ácido clorídrico. O conteúdo de fósforo foi determinado colorimetricamente pelo método de azul de molibdênio. O valor foi expresso em % ppm.

3.2.4.3.1.6 Atividade de água (aw)

A atividade de água foi determinada à temperatura ambiente, usando o medidor de atividade de água (AquaLab, model Series 3TE, Decagon Devices, Inc., Washington, DC) (SATHIVEL, 2005)

3.2.4.3.1.7 Determinação da cor

A cor foi determinada para cada amostra através do colorímetro Gardner Delta (BYK Gardner, Columbia, MD). Esse instrumento foi usado especificamente para determinação da cor dos óleos, onde a cor da amostra é comparada com o padrão de escala de cor, que é fornecido pelo instrumento.

3.2.4.3.1.8 Classe de lipídios

Foi usado um analisador Iatroscan™ TLC/FID modelo MK-6s (Iatron Laboratories Inc., Tokyo, Japan) para determinar a área (%) para os triacilgliceróis (TAG), 1,2 diacilgliceróis (1,2 – DAG), monoacilgliceróis (MAG), ácidos graxos livres (AGL), 1,3- diacilgliceróis(1,3-DAG) e esteróis (ST), e fosfolipídios (PL) na amostras de lipídeos. O material e métodos usados para as análises da classe de lipídeos foram adaptados de WHITSETT et al. (1986), PARRISH (1987) e ACKMAN et al. (1990) como previamente descrito (OLIVEIRA e BECHTEL, 2006b). A classe de lipídios indica a porcentagem de TAG, 1,2 DAG, MAG, AGL, PL e a combinação da porcentagem de 1,3-DAG e ST. A análise da classe de lipídeos foi realizada em triplicatas para cada amostra de óleo.

3.2.4.3.1.9 Determinação de ácidos graxos

Os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) foram preparados usando hidróxido de potássio e metanol como descrito por MAXWELL E MARMER (1983). Os EMAG foram transferidos para frascos de cor âmbar de 1,5mL com tampa e as amostras foram colocadas em um cromatografo gasoso (CG), e imediatamente analisadas. O perfil de ácidos graxos foi determinado através do cromatografo gasoso modelo 6850 (Agilent Technologies, Wilmington, DE) provido com coluna capilar DB-23 (60 m x 0.25 mm diâmetro interno, 0.25 µm filme) com coluna capilar (Agilent Technologies, Wilmington, DE). A injeção no CG foi realizada automaticamente e o volume de injeção foi de 1 µL. As condições cromatográficas foram descritas previamente por BECHTEL E OLIVEIRA (2006). A análise dos ácidos graxos foi realizada em triplicata para cada amostra de óleo.

3.2.4.3.2 Metodologia Experimental

3.2.4.3.2.1 Obtenção do óleo de fígado em escala laboratorial

As etapas usadas para o processo de extração do óleo em laboratório são mostradas na Figura 13. Esse processo seguiu o processamento de extração de óleo aplicado ao pescado, com modificações (SATHIVEL, 2003). Os fígados foram mantidos congelados - 80 °C até o momento do seu processamento.

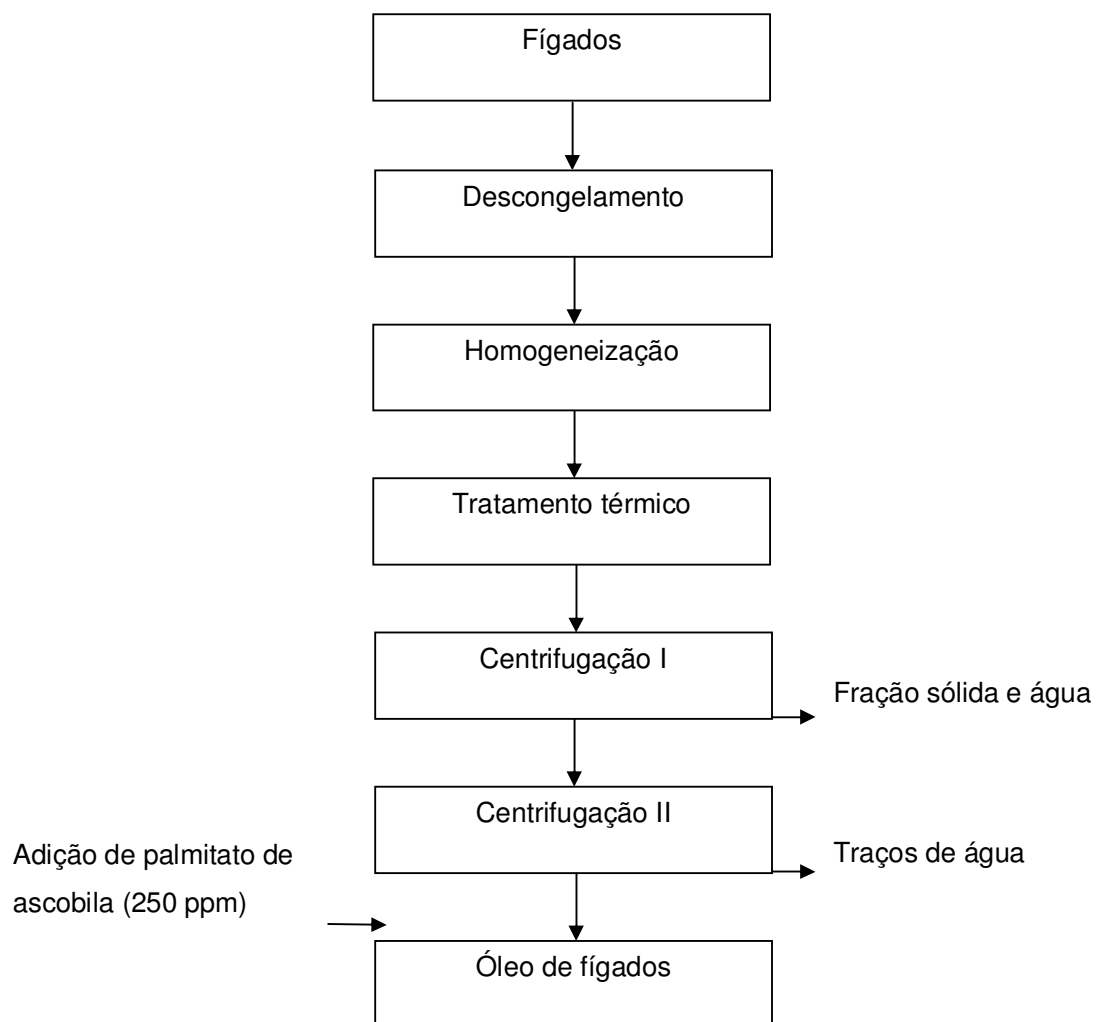


Figura 13. Fluxograma do processo de obtenção do óleo de fígado em escala laboratorial.

Inicialmente, foram utilizados 30 kg de fígados, equivalente a 4 blocos de 7,5kg cada, foram previamente descongelados à temperatura ambiente (22°C) por 12 horas. Os fígados descongelados foram homogeneizado até formação de uma pasta, usando um misturador comercial (Waring comercial modelo CB15, USA) por 2 minutos a 21000 rpm. O produto homogeneizado foi armazenado em frascos de vidro âmbar com atmosfera de nitrogênio e congelados a -80°C. O armazenamento não excedeu a 60 dias. O produto homogeneizado foi aquecido utilizando vários tratamentos em um banho de silicone, a 50 °C e 60 °C, por 15 e 30 min, com agitação constante a 4500rpm. Após os fígados foram centrifugados a 7500 x g utilizando uma centrífuga de copos de alta velocidade (Sorvall Instruments modelo RC5C, USA) por 30 minutos para separação em três fases: óleo, sólidos e água. O óleo extraído foi centrifugado novamente a 7500 x g utilizando uma centrífuga de copos de alta velocidade (Sorvall Instruments modelo RC5C, USA) por 30 minutos, para remoção de traços de água. Logo as amostras foram congeladas e armazenadas em ultrafreezer a -80°C até a etapa de caracterização e purificação.

3.2.4.4.2 Purificação dos óleos usando destilação molecular

O processo de destilação molecular foi conduzido usando uma combinação de variáveis de processamento em seqüência semelhante à recomendação de diferentes autores como BREIVIK et al. (1997), LIANG E HWANG (2000), FREGOLENTE et al. (2006), XU et al. (2002), e TIMM HEINRICH et al. (2007), com modificações. As principais etapas da destilação molecular estão demonstradas na Figura 14.

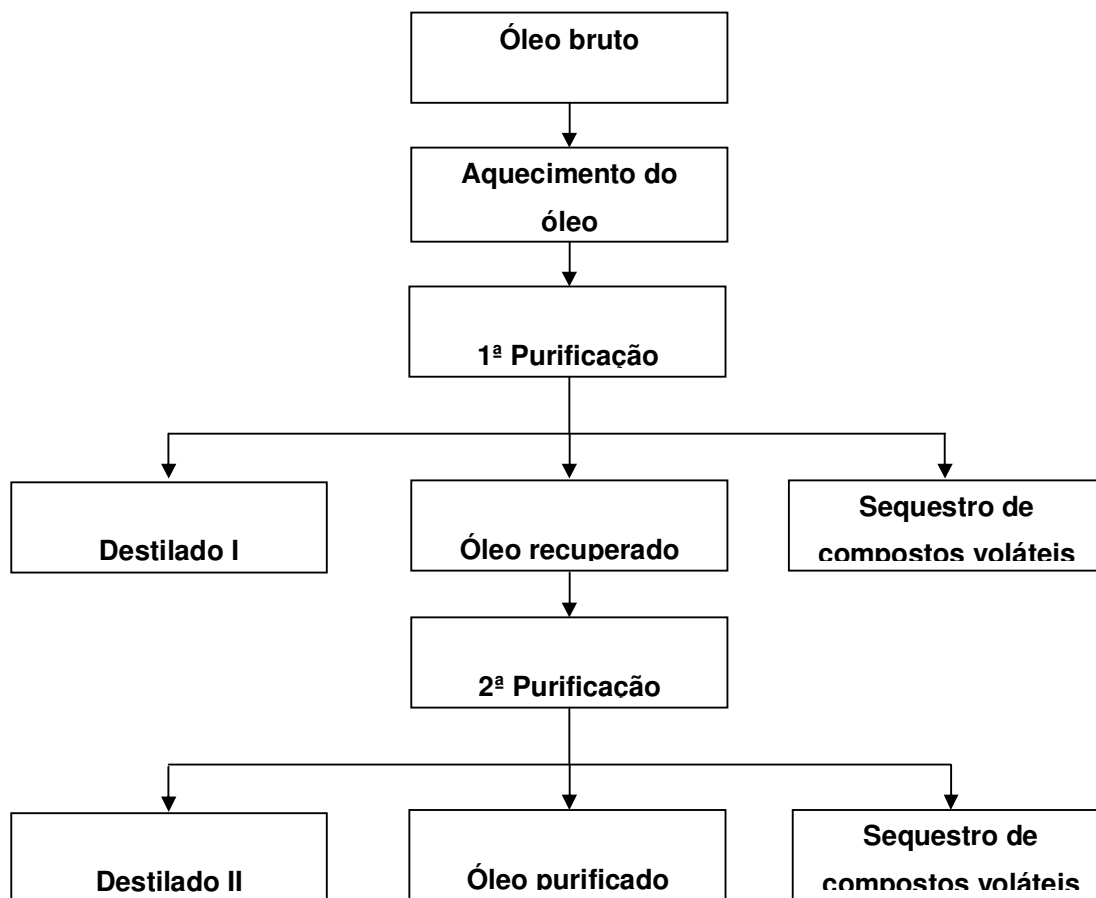


Figura 14. Fluxograma do sistema de purificação de óleo de polaca do Alasca usando destilação molecular.

Inicialmente, o óleo foi aquecido a uma temperatura de 60 °C para aumentar a sua viscosidade de escoamento (FREGOLENTE et al., 2006). O óleo aquecido foi purificado (1ª purificação) a uma temperatura de 150 °C, removendo algumas impurezas como traços de compostos voláteis e água (PIETSCH et. Al., 2007), não sendo obtido destilado durante essa etapa. O óleo recuperado procedente da 1ª purificação foi novamente purificado (2ª purificação) do destilado a altas temperaturas (190, 200 e 210 °C). Um destilado rico em ácidos graxos livres foi removido, além de compostos voláteis (MARTINELO, et al., 2002, XU et al., 2002; PIETSCH et al., 2007, TIMM-HEINRICH et al., 2007).

O sistema de destilação molecular dos óleos de peixe utilizado neste trabalho pode ser observado na Figura 15.

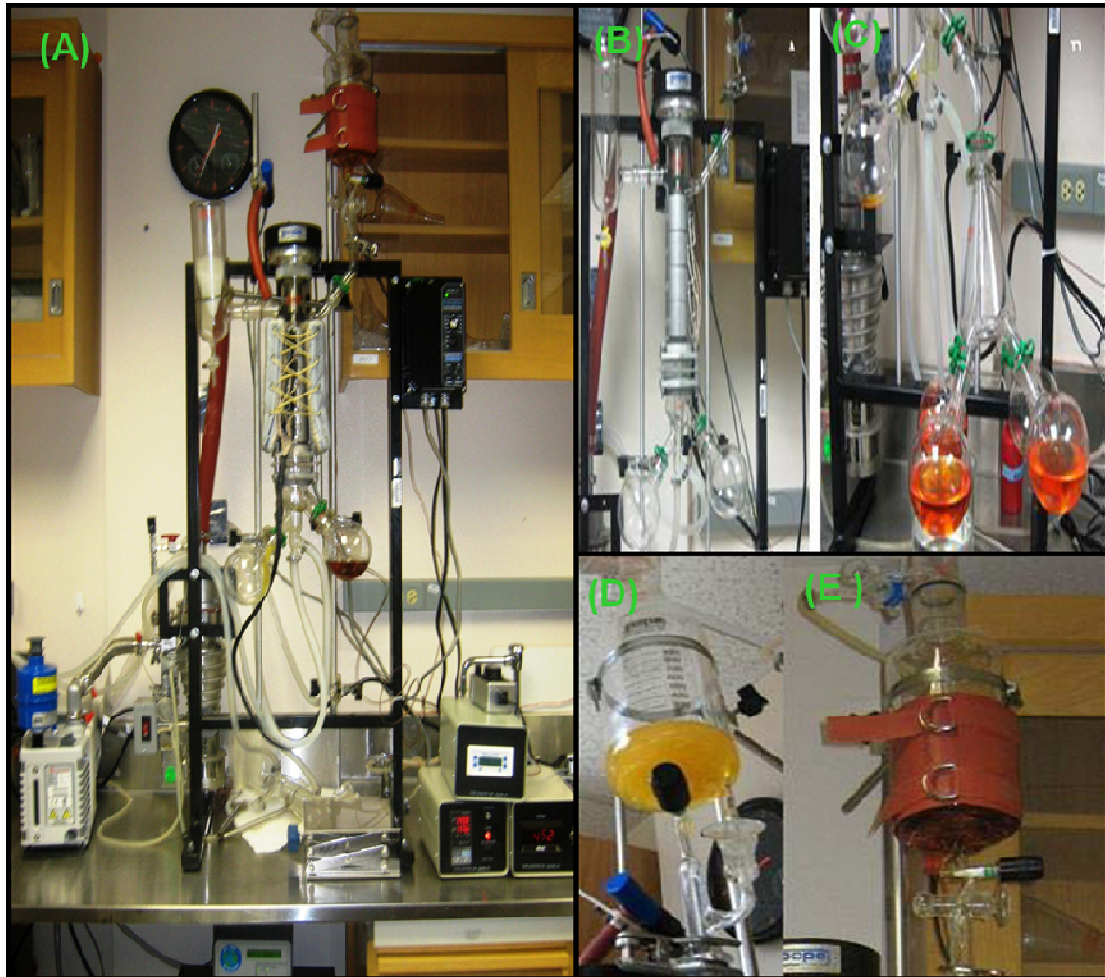


Figura 15. (A) Sistema de destilação molecular; (B) Evaporador mostrando o balão de recolhimento do resíduo e balão de recolhimentos dos destilados. (C) Balões de recebimentos de resíduos; (D) Balão de alimentação sem a manta de aquecimento; (E) Frasco de alimentação com a manta de aquecimento e conectado a linha de nitrogênio.

3.2.4.4 Análise Estatística

Os dados foram tratados experimentalmente aplicando análise de variância com teste de Tukey ao nível de 5% de significância através do programa Statistica for Windows versão 9.0 (StatSoft Inc, Tulsa, OK).

As variáveis independentes e os níveis utilizadas na matriz experimental são demonstrados na Tabela 21.

Tabela 21. Matriz experimental utilizada para tratamentos dos dados

Variáveis Independentes	Níveis das variáveis		
	-1	0	+1
Temperatura do evaporador X1, °C	190	200	210
Velocidade de agitação X2, m ⁻¹	400	450	500

As variáveis resposta neste processo foram: rendimento do óleo recuperado (Y1), ácidos graxos livres (Y2), índice de peróxidos (Y3), valor de anisidina (Y4), valor de 2-ácido tiobarbitúrico (Y5), atividade de água (Y6), conteúdo de fósforo (Y7), perfil de ácidos graxos (Y8), classe de lipídios (Y9) e cor dos óleos (Y10). Foram fixados os valores de temperatura do condensador em 55°C (FRECONLENTE, 2006), taxa de alimentação (7,5 ±1 ml/min) recomendada pelo fabricante do equipamento (Pope Scientific Inc, EUA), e vácuo <0,01mbar (MARTINELO et al., 2002, XU et. Al., 2002; PIETSCH et. al, 2007, TIMM-HEINRICH et al., 2007).

4.2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.5.1 Caracterização dos óleos de pescado purificado

Inicialmente, foram realizados testes preliminares na amostra de óleo com antioxidante para avaliar as melhores condições de purificação.

A Tabela 22 demonstra o rendimento obtido dos óleos de vísceras de polaca do Alasca processado no navio American Triumph após a realização do processo de purificação.

Tabela 22. Rendimento do processo de purificação do óleo de vísceras de polaca do Alasca com antioxidante produzido no navio American Triumph durante o outono.

Tratamento	Velocidade de rotação (rpm)	Temperatura (%)	Rendimento de óleo recuperado (%)
1	500	190	89.0 ±0.4 ^a
2	500	200	85.6 ±1.1 ^b
3	500	210	77.2 ±1.4 ^c
4	450	210	66.0 ±0.8 ^d

Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0.05$;

A partir da análise estatística das respostas obtidas na matriz (Tabela 22), pode-se verificar que a temperatura e a rotação influenciaram no rendimento do processo. O aumento da temperatura do evaporador (de 190 para 210 °C) diminuiu o rendimento do óleo recuperado, portanto, a 210 °C foi possível remover mais impurezas se comparada com as outras temperaturas utilizadas. PIETSCH et al. (2007), obtiveram as melhores condições de operação aplicadas ao evaporador, encontradas para óleo de tubarão entre 215 °C a 230 °C. Já para o óleo de germe de trigo (MARTINELO et al., 2007) foi a 220 °C.

A velocidade da rotação influenciou significativamente nos resultados. Inicialmente, quando aplicada uma rotação de 400rpm, não foi obtido destilado algum, além dessa forma não se removeu impureza alguma. A Tabela 22 mostra que quando utilizada a rotação de 450rpm, o rendimento foi inferior se comparada com o rendimento da purificação usando 500rpm. De acordo com estudos prévios (PIETSCH et al., 2007; MARTINELO et al., 2007; FREGONLENTE et al., 2007), que normalmente

a taxa de alimentação, temperatura de destilação e pressão de vácuo influenciam fortemente no rendimento do processo. Neste experimento, mostrou que a velocidade de rotação do evaporador também influenciou no rendimento, pois nessa rotação, existe uma força centrífuga que é responsável pela formação de um fino filme líquido uniforme presente na superfície do evaporador (FREGOLENTE et al., 2005). Com a variação da velocidade de rotação, poderia ter afetado essa uniformidade do filme que é responsável pela eficiência da transferência de massa e energia, que por sua vez, influenciaria no sistema operacional resultando na variação dos resultados.

A Tabela 23 demonstra a classe de lipídios dos óleos produzidos no navio do American Triumph bruto e purificado.

Tabela 23. Conteúdo de lipídios por classes apresentada do óleo de vísceras da polaca do Alasca com antioxidante produzido no navio American Triumph, seja bruto ou purificado.

Parâmetros	Tratamento (n=3)					
	1	2	3	4	5	6
Temperatura (°C)	-	150	190	200	210	210
Velocidade (rpm)	-	500	500	500	500	450
Classe de Lipídios						
TAG	99,4 ±0,0	99,5 ±0,20	99,6 ± 0,3	99,8 ±0,0	99,8 ±0,1	99,7 ±0,0
FFA	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
DAG	0,5 ±0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ST	<0,01	0,3 ±0,1	0,2 ± 0,2	<0,01	<0,01	<0,01
MAG	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PL	<0,01	0,1 ±0,0	0,1 ±0,1	0,1 ±0,0	0,1 ±0,0	0,2 ±0,0

TAG triacilglicerol; AGL ácidos graxos livres; DAG/ST diacilglicerol e esterol; MAG TAG triacilglicerol; AGL ácidos graxos livres; DAG/ST diacilglicerol e esterol; MAG monoacilglicerol; PL fosfolipídios; Tratamento de 1 a 5: Óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; 6: Óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera; – óleo bruto. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0.05$; n= número de réplicas.

Comparando o óleo bruto com os óleos purificados (Tabela 23) pode-se observar de que não apresentou diferença estatística na composição de triglicerídeos,

quando os óleos foram submetidos a altas temperaturas durante o processo de purificação e, além disso, todos os óleos apresentaram alto conteúdo de triacilgliceróis, concordando com BORAN et al. (2006) e BREIVIK (2007) que encontraram acima de 90%. A composição de esteróis foi menor nos óleos recuperados provenientes da 1ª purificação, decrescendo à medida que a temperatura do processo foi aumentada, desse modo, a destilação molecular pôde remover esteróis, sendo interessante a quantificação do colesterol (OLIVEIRA e BECHTEL, 2006b). Adicionalmente, pode ser observado que o conteúdo de fósforo encontrado no óleo bruto foi baixo e, além disso, observou-se a ocorrência de um ligeiro aumento no conteúdo de fósforo quando aplicada altas temperaturas durante o processo de purificação por destilação molecular. Acredita-se que como esses valores foram baixos e a alta sensibilidade na técnica utilizada para determinação do conteúdo de lipídios por classes, possivelmente, um interferente poderia ter influenciado nos resultados do conteúdo de fósforo.

A fim de verificar se os óleos purificados apresentam características adequadas para fins de consumo humano, comparou-se o percentual de ácidos graxos livres, o índice de peróxido, valor de anisidina, valor de ácido tiobarbitúrico (TBA), atividade de água e conteúdo de fósforo, todos comparados com o óleo de polaca bruto. A Tabela 24 apresenta a caracterização dos óleos brutos e purificados provenientes do sistema de destilação molecular utilizando diferentes temperaturas de evaporação e velocidades de agitação

Tabela 24. Caracterização do óleo de vísceras da polaca do Alasca produzido no navio American Triumph com antioxidante antes e após o processo de destilação molecular visando diferentes temperaturas.

Parâmetros	Tratamento (n=3)					
	1	2	3	4	5	6
Temperatura (°C)	-	150	190	200	210	210
Velocidade (rpm)	-	500	500	500	500	450
Índices						
AGL (%ácido oleico)	0,2 ±0,0 ^c	0,1±0,0 ^b	<0,1	<0,1	0<0,1	<0,1*
IP (meq/kg)	6,3 ±0,6 ^b	0,1 ±0,0 ^a	0,1 ±0,0 ^a	0,1 ±0,0 ^a	0,1 ±0,0 ^a	0,1 ±0,0
VA	22,1 ±0,2 ^d	21,4 ±2,1 ^c	19,8 ±0,8 ^c	14,0 ±2,1 ^b	8,4 ±1,9 ^{a*}	14,9 ±1,9
TBA (MDA/kg)	0,4 ±0,0 ^a	0,5 ±0,0 ^a	0,5 ±0,0 ^a	0,5 ±0,0 ^a	0,4 ±0,0 ^b	0,3 ±0,0*
Aw	0,7 ±0,0 ^b	0,3 ±0,0 ^a	0,3 ±0,0 ^a	0,3 ±0,0 ^a	0,3 ±0,0 ^a	0,2 ±0,0*
Fósforo (ppm)	7,8 ±0,0 ^a	7,7 ±0,7 ^a	7,6 ±0,6 ^a	7,3 ±0,8 ^a	7,2 ±0,6 ^a	6,3 ±0,2*

AGLS índice de acidez; IP índice de peróxidos; VA valor de anisidina; TBA valor de 2-ácido tiobarbitúrico expresso em peso, mg, de malobdato por Kg de amostra ; Aw atividade de água. Tratamento de 1 a 5: Óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; 6: Óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera; – óleo bruto Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0.05$; * Indica diferença estatística entre os óleos processados no outono e primavera; n= número de réplicas.

Através da Tabela 24, pode-se observar que os valores da % AGL dos óleos purificados (0,05%) foram menores do que o óleo bruto (0,23%), portanto, esses resultados mostram que foram removidas impurezas quando foram aplicadas diferentes temperaturas durante o processo e, além disso, todos os valores de AGL dos óleos purificados encontraram abaixo do limite do valor comercial, menos que 0,1% (MARTINELLO et al., 2007). Similar a isto, o valor do índice de peróxido, encontrado nos óleo de pescado purificado (0,10 meq/kg) foi inferior ao óleo bruto estudado (6,32 meq/kg). Todas as amostras dos óleos analisados para a determinação do índice de peróxidos apresentaram resultado próximo do zero, ou seja, não apresentou formação deste composto indicativo do processo deteriorativo. Além disso, as amostras não apresentaram diferença estatística ($p < 0.05$) com a mudança da temperatura. Esses valores indicam que o processo de destilação molecular removeu os produtos provenientes da oxidação primária presentes no óleo. O valor de anisidina, (VA) do óleo de pescado bruto (22) estudado foi superior aos

óleos purificados (8-14), portanto, pode-se observar que a destilação molecular remove produtos provenientes da oxidação secundária. De acordo com BORAN et. al (2006), o limite aceitável de VA para o consumo humano está entre 7–8 mg KOH, e BIMBO (2009) cita que o valor máximo aceitável para óleos para consumo humano é 24, portanto, todos os óleos apresentaram-se dentro desses parâmetros. O valor de TBA (Tabela 24) nos óleos purificados (0,53) foram superiores ao do óleo bruto (0,44); porem, o óleo purificado a 210 °C a 450rpm apresentou um valor inferior (0,35). Dessa forma, todos os óleos encontram-se abaixo de limite máximo para o consumo humano que é de 7-8mg malobdato/kg. O valor de TBA é extensamente usado como um indicador do grau de oxidação lipídica, que para quantificar os produtos secundários da oxidação (BORAN et al., 2006).

Através da Tabela 24, verificou-se que os valores da atividade de água dos óleos recuperados (150 °C) provenientes da 1ª purificação, diminuíram com o aumento de temperatura, e foram inferiores se comparados com o óleo bruto. Isso era esperado, pois a destilação molecular remove compostos voláteis e água (PIETSCH et al.,2007). O conteúdo de fósforo (Tabela 24) dos óleos purificados apresentou uma pequena diferença, porem não significativa em relação aos óleos brutos. De acordo com BIMBO (1998), o valor aceitável de conteúdo de fósforo varia entre 5 a 100ppm.

A Tabela 25 mostra o perfil de ácidos graxos dos óleos purificados em diferentes temperaturas (190, 200 e 210 °C) e velocidade de rotação (450 e 500rpm), expressos em % (peso/peso.) O perfil de ácidos graxos expressos em mg/g de óleo é mostrado no Apêndice nas Tabela A3.

Tabela 25. Perfil de ácidos graxos nos óleo de vísceras da polaca do Alasca produzido no navio American Triumph após o processo de destilação molecular; expresso em %peso/peso.

Parâmetros	Tratamento (n=3)			
	3	4	5	6
Temperatura (°C)	190	200	210	210
Velocidade (rpm)	500	500	500	450
Ácidos graxos				
14:0	4,6 ±0,1 ^a	4,6 ±0,1 ^a	4,7 ±0,0 ^a	4,9 ±0,0
16:0	8,2 ±0,2 ^a	8,2 ±0,1 ^a	8,3 ±0,1 ^{a*}	8,5 ±0,0
16:1ω7	9,6 ±0,2 ^a	9,6 ±0,1 ^a	9,7 ±0,1 ^a	9,9 ±0,1 [*]
18:1ω9 <i>cis</i>	5,3 ±0,0 ^a	5,3 ±0,0 ^a	5,3 ±0,0 ^{a*}	5,3 ±0,0
18:1ω7	3,2 ±0,0 ^a	3,2 ±0,0 ^a	3,2 ±0,0 ^a	3,2 ±0,0
20:1ω11	15,9 ±0,1 ^a	15,9 ±0,1 ^a	15,8 ±0,0 ^a	15,7 ±0,0 [*]
20:1ω9	4,4 ±0,0 ^a	4,5 ±0,6 ^a	4,5 ±0,1 ^a	4,3 ±0,0 [*]
20:5ω3 (EPA)	10,2 ±0,1 ^a	10,2 ±0,6 ^a	10,1 ±0,0	10,1 ±0,0
22:1ω11	15,9 ±0,3 ^a	15,9 ±0,2 ^a	15,8 ±0,2	15,4 ±0,1 [*]
22:6ω3 (DHA)	5,3 ±0,1 ^a	5,3 ±0,0 ^a	5,2 ±0,0 ^a	5,1 ±0,0 [*]
Σ AGPI	20,6 ±0,2 ^a	20,5 ±0,1 ^a	20,4 ±0,1 ^{a*}	20,8 ±0,1
Σ ω-3	18,8 ±0,2 ^a	18,6 ±0,1 ^a	18,6 ±0,6 ^{a*}	18,4 ±0,1
Σ ω-6	1,7 ±0,0 ^a	1,7 ±0,0 ^a	1,7 ±0,0 ^{a*}	2,2 ±0,0
ω-3/ω-6	10,7 ±0,2 ^a	10,5 ±3,2 ^a	10,5 ±0,0 ^a	8,0 ±0,0 [*]

AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosahexaenóico; Tratamento de 3 a 5: Óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; 6: Óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0.05$; * Indica diferença estatística entre os óleos processados no outono e primavera; n= número de réplicas.

Partindo da Tabela A6 encontrada no Apêndice, foram retirados os 10 ácidos graxos mais abundantes e o conteúdo de AGPI. Através da Tabela 25, verificou-se que dentre esses ácidos graxos os mais abundantes encontrados nos óleos purificados foram os ácidos gadoleico (20:1ω11) e ácido cetoleico (22:1 ω11), onde apresentaram os maiores percentuais se comparado com os outros todos os óleos de polaca purificados entorno de 15%.

Os óleos processados durante o outono apresentaram um percentual de EPA e de DHA entorno de 15,5%. Verificou-se que esses óleos apresentaram um percentual de EPA e DHA abaixo do percentual citado por BREIVEK (2007), onde o óleo de pescado usando a destilação molecular concentrou até 65%. Conforme observado na Tabela 25, a percentual de ácidos graxos poliinsaturados (AGPI) e os ácidos graxos monoinsaturados (AGMI), não apresentaram diferença significativa com o aumento de temperatura. Não foram observadas perda de ácidos graxos essenciais, durante o processo de purificação em nenhuma temperatura. A purificação por destilação molecular esta baseada no tamanho da molécula, desse modo, para concentração de AGPI é recomendado o uso de concentração previa para remoção de ácidos saturados (BREIVEIK, 2007). Comparando a Tabela 24 com a Tabela 25, embora tenha ocorrido uma redução da hidrólise enzimática (% AGL) e oxidação lipídica (PV, AV e TBA) no óleo A, verificou-se que não aumentou o conteúdo de ácidos graxos e ácidos graxos poliinsaturados com o aumento de temperatura e rotação.

A Tabela 26 apresenta os rendimentos dos óleos de polaca do Alasca purificados.

Tabela 26. Rendimento do processo de purificação do óleo de fígado e vísceras de polaca do Alasca processados no navio American Triumph e óleos de fígado da polaca do Alasca produzidos em escala laboratorial, a 210 °C e 450rpm.

Amostra	Rendimento do óleo recuperado (%)
A	66,0 ±0,8 ^c
B	81,2 ±5,6 ^b
C	59,2 ±3,8 ^d
D	89,4 ±1,8 ^a
E	88,2 ±1,1 ^a

A: óleo de víscera com antioxidante, produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante outono; C: óleo de víscera com antioxidante, produzido na primavera; D: óleo de fígado com antioxidante, produzido em laboratório durante outono. E: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante primavera. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $P < 0.05$.

Através da Tabela 26, verificou que a recuperação de óleos A e C foi de 66% e 59%, respectivamente, foram significamente menores que o rendimento dos óleos B, D e E, que variaram entre 81 e 89%. Os óleos A e B foram as primeiras amostras a serem purificadas, portanto, existe a possibilidade de ter ocorrido perdas durante o processo, dessa forma contribuindo para a redução desses valores.

As Tabelas 27 e 28 mostram a classe de lipídios apresentados pelos diferentes tipos de óleos da polaca do Alasca brutos e purificados

Tabela 27. Conteúdo de lipídios (%) por classes de óleos de fígado e vísceras da polaca do Alasca produzidos no navio American Triumph, antes e após o processo de purificação a 210°C a 450rpm.

Classe de lipídios	Amostra (n=3)					
	A bruto	A purificado	B bruto	B purificado	C bruto	C purificado
TAG	99,4 ±0,00	99,7 ±0,02	100,00 ±0,00	99,7 ±0,0	100,00 ±0,00	99,7 ±0,2
FFA	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
DAG/ST	0,5 ±0,10 ^b	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
MAG	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PL	<0,01	0,2 ±0,0 ^a	<0,01	0,2 ±0,0 ^a	<0,01	0,2 ±0,2 ^a

TAG triacilglicerol; AGL ácidos graxos livres; DAG/ST diacilglicerol e esterol; MAG monoacilglicerol; PL fosfolipídios; A: óleo de víscera com antioxidante, produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante outono; C: óleo de víscera com antioxidante produzido na primavera; Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a P<0.05; n= número de réplicas.

Tabela 28. Conteúdo de lipídios (%) por classes dos óleos de fígado da polaca do Alasca produzidos em laboratório antes e após o processo de purificação a 210°C a 450rpm.

Classe de lipídios	Amostra (n=3)			
	D bruto	D purificado	E bruto	E purificado
TAG	91,5 ±0,9 ^a	99,3 ±0,6 ^b	93,0 ±1,4 _b	99,2 ±0,1 _b
FFA	3,5 ±1,2 ^b	<0,01	4,4 ±0,7 _b	<0,01
DAG/ST	3,4 ±0,6 ^b	<0,01	1,6 ±1,2 _b	<0,01
MAG	0,5 ±0,8 ^b	<0,01	<0,01	<0,01
PL	0,9 ±0,4 ^b	0,6 ±0,6 ^a	0,9 ±0,4 _b	0,7 ±0,1 _a

TAG triacilglicerol; AGL ácidos graxos livres; DAG/ST diacilglicerol e esterol; MAG monoacilglicerol; PL fosfolipídios. D: óleo de fígado com antioxidante, produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante primavera. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a P<0.05; n= número de réplicas.

Através das Tabelas 27 e 28 pode-se verificar que os óleos da polaca são compostos na maior parte em triacilgliceróis. Traços de diacilglicerol e esterol são menores nos óleos produzidos pela American Triumph (A, B e C) que os óleos produzidos em laboratório (D e E). Quando comparados os óleos D e E brutos com os óleos D e E purificados, observou-se que a quantidade de triacilglicerídeos aumentou,

indicando que a destilação molecular removeu compostos indesejáveis (SOARES, et al., 2007). Além disso, todos os óleos apresentaram valores superiores a 90% de triacilgliceróis (BORAN, et al., 2006). Adicionalmente, pode ser observado que o conteúdo de fósforo encontrado no óleo bruto (A, B E C) foi menor do que foi observado nos óleos purificados durante o processo de destilação molecular; acredita-se que esses valores foram baixos e pela alta sensibilidade na técnica utilizada para determinação do conteúdo de lipídios por classes, possivelmente, algum interferente poderia ter influenciado nos resultados do conteúdo de fósforo.

A Tabela 29 e Tabela 30 demonstram a caracterização apresentados pelos diferentes tipos de óleos da polaca do Alasca brutos e purificados.

Tabela 29. Caracterização dos óleos de fígado e vísceras da polaca do Alasca produzidos no navio American Trimph antes e após o processo de purificação a 210°C a 450rpm.

Índices	Amostra (n=3)					
	A bruto	A purificado	B bruto	B purificado	C bruto	C purificado
AGL (%ácido oléico)	0,2 ±0,0 ^b	<0,01	0,4 ±0,0	<0,01*	0,2 ±0,4 _b	<0,01 _a
IP (meq/kg)	6,3 ±0,4 ^b	0,1 ±0,0 ^a	4,7 ±0,0	0,1 ±0,0*	5,7 ±0,2 _b	0,1 ±0,0 _a
AV	22,0 ±0,1 ^b	12,7 ±0,6 ^a	21,0 ±0,4	12,0 ±1,6*	23,8 ±0,2 _b	14,9 ±1,9 _a
TBA (MDA/kg)	0,4 ±0,0 ^b	0,3 ±0,0 ^a	0,2 ±0,0	0,4 ±0,0*	0,2 ±0,0 _b	0,4 ±0,0 _a
Aw	0,7 ±0,0 ^b	0,2 ±0,0 ^a	0,5 ±0,0	0,2 ±0,0*	0,7 ±0,0 _b	0,2 ±0,0 _a
Fósforo (ppm)	7,8 ±0,4 ^b	6,3 ±0,27 ^a	8,1 ±0,7	6,5 ±0,2*	7,7 ±1,0 _b	7,1 ±0,6 _a

AGL índice de acidez; IP índice de peróxidos; VA valor de anisidina; TBA valor de 2-ácido tiobarbitúrico expresso em peso, mg, de malobdato por Kg de amostra ; Aw atividade de água. A: óleo de víscera com antioxidante, produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante outono; C: óleo de víscera com antioxidante produzido na primavera; Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a P<0.05; *Indica diferença estatística entre o óleo B bruto e purificado; n= número de réplicas.

Tabela 30. Caracterização dos óleos de fígados da polaca do Alasca produzidos em laboratório antes e após o processo de purificação a 210 °C a 450rpm.

Índices	Amostra (n=3)			
	D bruto	D purificado	E bruto	B purificado
AGL (%ácido oléico)	0,4 ±0,1 ^b	<0,01	0,4 ±0,23 _b	<0,01
IP (meq/kg)	14,3 ±1,56 ^b	0,9 ±0,04 ^a	13,5 ±0,75 _b	0,9 ±0,02 _a
AV	28,0 ±1,56 ^b	7,8 ±1,32 ^a	26,1 ±1,53 _b	3,9 ±0,71 _a *
TBA (MDA/kg)	0,7 ±0,16 ^b	0,2 ±0,06 ^a	0,5 ±0,08 _b	0,2 ±0,06 _a
Aw	0,4 ±0,02 ^b	0,1 ±0,01 ^a	0,7 ±0,03 _b	0,1 ±0,00 _a *
Fósforo (ppm)	9,9 ±1,49 ^b	6,5 ±0,53 ^a	12,2 ±1,0 _b	6,3 ±0,79 _a

AGL índice de acidez; IP índice de peróxidos; VA valor de anisidina; TBA: valor de 2-ácido tiobarbitúrico expresso em peso, mg, de malobdato por Kg de amostra ; Aw atividade de água.. D: óleo de fígado com antioxidante, produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante primavera. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $P < 0.05$; n= número de réplicas

A Tabela 30 demonstra que os óleos purificados produzidos pelo navio apresentaram diferença estatística ($P < 0,05$) em relação aos óleos brutos. O mesmo comportamento foi apresentando pelos óleos de fígados purificados produzidos em laboratório (D e E) em relação aos óleos brutos antes do processo de purificação, além disso, verificou-se diferença em relação às estações de outono e primavera.

Através da Tabela 29 e 30, pode-se observar que os valores do % de AGL dos óleos purificados foram menores que do que o óleo bruto, portanto, esses resultados mostram que as impurezas foram removidas. Os valores de AGL dos óleos A, B e C encontram-se abaixo do limite do valor comercial menos 0,1% (MARTINELLO et al., 2007) e os valores dos óleos D e E, ficaram dentro dos padrões dos óleos desodorizados de acordo com BORAN et al. (2006). Similarmente, o valor do índice de peróxidos, encontrado nos óleos de pescado purificados foi inferior ao óleo bruto estudado. Todas as amostras dos óleos analisadas para a determinação do índice de peróxidos apresentaram resultado inferiores a 5 meq/Kg (BIMBO,2009). Esses valores indicam que o processo de destilação molecular removeu os produtos provenientes da oxidação primária presentes nos óleos de polaca. Da mesma forma, o VA de óleos purificados ficaram de abaixo de 20 (BIMBO 2009) e os valores de ácido tiobarbitúrico (TBA) foram inferiores ao limite máximo de TBA para o consumo humano 7-8mg malobdato/kg. Comparando as Tabela 29 e 30 em relação aos valores de TBA e AV ,

verificou-se que a redução deste foi maior nos óleos produzidos em laboratório (D e E) que nos óleos produzidos pelo navio (A, B e C). No entanto, isso indicaria que os óleos C e D apresentaram um maior número de compostos originados de produtos que originaram a oxidação secundária e de compostos voláteis sendo facilmente removidos durante o processo de purificação. Foi observado na Tabela 29 e 30, que os valores da atividade de água em todos os óleos purificados foram menores que nos seus óleos brutos. Isso era esperado, pois a destilação molecular remove os compostos voláteis e água (PIETSCH et al., 2007). O conteúdo de fósforo (Tabela 29 e 30) em todos os óleos de pescado purificados apresentou diferença significativa com os óleos de pescado bruto. De acordo com BIMBO (1998) o valor aceitável de conteúdo de fósforo varia entre 5 a 100ppm.

As Tabelas 31 e 32 mostram o perfil de ácidos graxos dos óleos de fígados e vísceras purificados processados no pelo navio American Triumph e óleos de fígados produzidos em escala laboratorial, respectivamente, antes e após o processo de purificação. O perfil de ácidos graxos, expresso em mg/g de óleo é mostrado no Apêndice nas Tabelas A4 e A5, respectivamente.

Tabela 31. Perfil dos ácidos graxos dos óleos de fígado e vísceras produzidos no navio American Trimph antes e após o processo de destilação molecular a 210°C a 450 rpm, expressos em %(peso/peso)

Ácidos graxos	Amostras (n=3)					
	A bruto	A purificado	B bruto	B purificado	C bruto	C purificado
14:0	4,9 ±0,1 ^b	4,9 ±0,0 ^a	5,4 ±0,0*	5,3 ±0,7	4,4 ±0,0 _a	4,2 ±0,5 _b
16:0	8,5 ±0,1 ^a	8,5 ±0,0 ^b	9,9 ±0,1*	9,8 ±0,0	10, ±0,1 _a	10,3 ±0,0 _a
16:1 ω 7	9,9 ±0,1 ^a	9,9 ±0,1 ^a	11,8 ±0,1*	11,7 ±0,0	9,0 ±0,0 _a	8,7 ±0,0 _b
18:1 ω 9 ^{cis}	5,3 ±0,0 ^b	5,3 ±0,0 ^a	7,4 ±0,0	7,4 ±0,0	11,5 ±0,0 _a	11,4 ±0,0 _b
18:1 ω 7	3,2 ±0,0 ^a	3,2 ±0,0 ^a	4,4 ±0,0	4,4 ±0,0	4,6 ±0,0 _a	4,6 ±0,0 _a
20:1 ω 11	15,7 ±0,0 ^b	15,7 ±0,0 ^b	13,9 ±0,0	14,1 ±0,0*	10,6 ±0,0 _b	10,7 ±0,0 _a
20:1 ω 9	4,4 ±0,0 ^b	4,3 ±0,0 ^a	3,8 ±0,0	3,9 ±0,0	5,3 ±0,0 _a	5,4 ±0,0 _a
20:5 ω 3 (EPA)	10,1 ±0,1 ^a	10,1 ±0,0 ^a	10,6 ±0,0	10,6 ±0,0	10,0 ±0,0 _a	10,0 ±0,0 _a
22:1 ω 11	15,5 ±0,2 ^b	15,4 ±0,1 ^a	12,2 ±0,0	12,4 ±0,0*	12,2 ±0,1 _b	12,5 ±0,0 _a
22:6 ω 3 (DHA)	5,1 ±0,1 ^a	5,1 ±0,0 ^a	4,7 ±0,0	4,7 ±0,0	5,1 ±0,0 _a	5,2 ±0,0 _a
Σ AGPI	20,2 ±0,1 ^b	20,8 ±0,1 ^a	20,0 ±0,2	19,9 ±0,0	20,9 ±0,1 _b	20,8 ±0,0 _a
Σ ω -3	18,3 ±0,1 ^b	18,4 ±0,1 ^a	17,8 ±0,2	17,8 ±0,0	17,2 ±0,0 _b	18,5 ±0,0 _a
Σ ω -6	1,4 ±0,0 ^a	2,2 ±0,0 ^a	1,6 ±0,0	2,1 ±0,5*	2,1 ±0,0 _b	2,1 ±0,0 _a
ω -3 / ω -6	11,9 ±0,3 ^a	8,0 ±0,0 ^b	10,8 ±0,0*	8,2 ±0,0	9,4 ±0,15 _b	8,7 ±0,0 _a

AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosahexaenóico; A: óleo de víscera com antioxidante, produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante outono; C: óleo de víscera com antioxidante produzido na primavera; Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a P<0.05; * Indica diferença estatística entre o óleo B bruto e purificado; n= número de réplicas.

Tabela 32. Perfil de ácidos graxos dos óleos de fígado produzidos em laboratório antes e após o processo de destilação molecular a 210°C a 450rpm, expresso % (peso/peso).

Ácidos graxos	Amostras (n=3)			
	D bruto	D purificado	E bruto	E purificado
14:0	4.4 ±2.4 ^b	5.2 ±0.0 ^a	4.0 ±0.16 _a	4.7 ±0.0 _a
16:0	7.0 ±3.9 ^b	9.0 ±0.4 ^a	8.8 ±0.0 _b	12.9 ±0.0 _a
16:1 ω7	8.5 ±0.63 ^b	10.6 ±0.3 ^a	8.5 ±0.2 ^b	8.6 ±0.0 _a
17:1 ω9	0.0 ±0.00 ^b	0.0 ±0.0 ^a	0.0 ±0.0 _b	0.1 ±0.0 _a
18:1 ω9cis	5.1 ±2.6 ^b	6.8 ±0.5 ^a	9.8 ±0.1 _b	15.9 ±0.0 _a
18:1 ω7	3.0 ±0.48 ^b	3.9 ±0.2 ^a	5.9 ±0.3 _b	6.2 ±0.0 _a
20:1ω11	14.8 ±0.8 ^b	16.6 ±0.7 ^a	4.5 ±0.6 _b	7.3 ±0.0 _a
20:1 ω9	3.5 ±1.8 ^b	4.2 ±0.1 ^a	4.4 ±0.3 _b	4.6 ±0.0 _a
20:5 ω3 (EPA)	9.6 ±0.1 ^b	9.7 ±0.3 ^a	8.3 ±0.4 _b	11.6 ±0.1 _a
22:1 ω11	14.4 ±0.5 ^b	14.5 ±0.5 ^a	6.3 ±0.9 _b	8.2 ±0.0 _a
22:6 ω3 (DHA)	4.8 ±0.1	4.7 ±0.1	3.1 ±0.17 _b	4.2 ±0.1 _a
ΣAGPI	19.3 ±0.2 ^b	19.8 ±0.4 ^a	22.0 ±0.4 _a	22.0 ±0.2 _a
Σ ω-3	16.6 ±1.8 ^b	16.9 ±0.4 ^a	18.4 ±0.3 _b	19.9 ±0.2 _a
Σ ω-6	1.3 ±0.1 ^b	2.0 ±0.0 ^a	2.1 ±0.0 _a	2.1 ±0.0 _a
ω-3/ω-6	12.3 ^a ±0,0	8.1 ±0.2 ^b	8.7 ±0.1 _b	9.2 ±0.1 _a

AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosahexaenóico; D: óleo de fígado com antioxidante, produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante primavera. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $P < 0.05$; n= número de réplicas.

Através das Tabelas 31 e 32 verificou-se que os óleos de fígado e vísceras produzidos pelo navio American Triumph (A, B e C) e os óleos de fígado produzidos em laboratório (D e E) apresentaram como componentes majoritários, 16:0 (ácido palmítico), 16:1ω7 (ácido palmitoleico), 18:1ω9cis (ácido oléico), 20:1ω11 (ácido gadoleico) e o 22:1ω11 (ácido cetoleico). O ácido gadoleico e ácido cetoleico apresentaram-se em maior percentual nos óleos que foram produzidos em laboratório durante outono, entorno de 15%. Porém, foi observado que nos óleos produzidos durante a primavera, esses valores reduziram-se pela metade. Em relação aos ácidos graxos insaturados, os óleos apresentaram valores superiores a 70%. Verificou-se que

os óleos purificados produzidos ficaram acima do percentual citado por BREIVEK (2007), onde o óleo de pescado usando a destilação molecular pode concentrar entorno de 65%. Não foram observadas perdas de ácidos graxos essenciais durante o processo de purificação em nenhuma temperatura. A purificação por destilação molecular esta baseada no tamanho da molécula, desse modo, para concentração de AGPI é recomendado o uso concentração prévio, para remoção de ácidos saturados (BREIVEIK, 2007). De acordo com os resultados pode-se observar que a concentração dos ácidos graxos poliinsaturados em todos os óleos foi similar ante e após a sua passagem pelo sistema de destilação molecular, portanto, os ácidos graxos não foram degradados durante o processo.

A Tabela 33 mostra a cor dos óleos purificados da polaca do Alasca

Tabela 33. Cor dos óleos de fígado e vísceras processado no navio American Triumph e óleos de fígados produzidos em escala laboratorial após o processo de purificação a 210 °C a 450 rpm.

Amostra	Temperatura (°C)	Velocidade (rpm)	Valor de GDC
A	150	500	12
A	190	500	12
A	200	500	11
A	210	500	11
A	210	450	11
B	150	450	5
B	210	450	5
C	150	450	6
C	210	450	5
D	150	450	8
D	210	450	10
E	150	450	8
E	210	450	10

GDC Colorímetro Gardner Delta; A: óleo de víscera com antioxidante, produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante outono; C: óleo de víscera com antioxidante produzido na primavera; D: óleo de fígado com antioxidante, produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante primavera. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $P < 0.05$; n= número de réplicas.

Analisando a Tabela 33, verificou-se que a cor do óleo B não foi alterada durante o processo; já a cor nos óleos A e C ficaram mais claras, isso indicaria que pigmentos foram removidos durante o processo. Os óleos D e E apresentaram uma coloração mais escura quando a temperatura do processo de destilação foi aumentada. A cor dos óleos purificados foi mostrada nas Figuras 15 e 16.

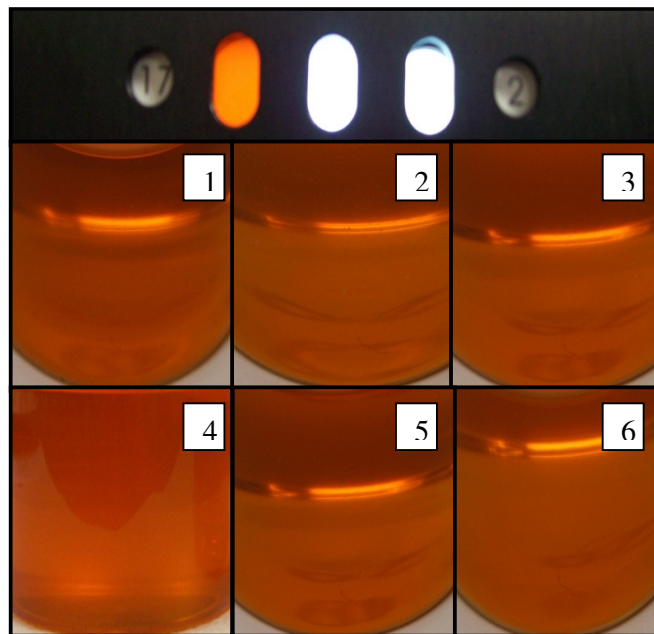


Figura 16. Óleos de víscera da polaca do Alasca produzidos no navio American Triumph com antioxidante antes e após o processo de destilação molecular visando diferentes temperaturas. Tratamento de 3 a 5: Óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; óleo 6: Óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera

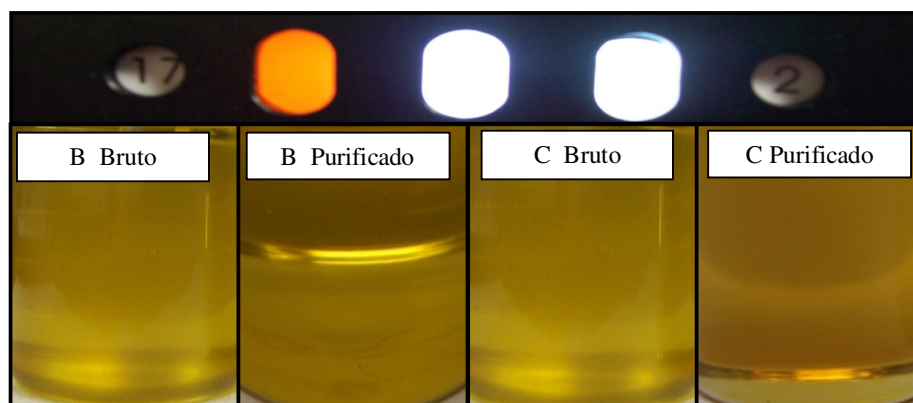


Figura 17. Óleos da polaca do Alasca processados no navio American Trimph após o processo de destilação molecular a 210°C a 450rpm. B: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante outono; C: óleo de víscera com antioxidante produzido na primavera; D: óleo de fígado com antioxidante, produzido em laboratório durante outono;

3.2.6 CONCLUSÕES

Foi possível observar que a temperatura de evaporação e a velocidade de agitação influenciaram no processo de destilação molecular dos óleos de pescado. A melhor condição encontrada nessa etapa mantendo foi à temperatura de 210°C a 450rpm.

O índice dos óleos purificados apresentou-se dentro dos padrões aceitáveis para consumo humano. Portanto, pode-se concluir que a destilação molecular reduziu a quantidade de ácidos graxos livres, removeu impurezas e não causou oxidação no produto, melhorando dessa forma a qualidade nutricional.

Também se pôde observar que a concentração dos ácidos graxos poliinsaturados aumentou em todos os óleos submetidos à passagem pelo destilador molecular, indicando remoção de impurezas dos óleos purificados. Desta maneira, os óleos purificados apresentam melhor qualidade que os óleos brutos.

Em relação à classe de lipídeos, os óleos purificados não apresentaram diferença significativa em sua composição em todos os casos; portanto, a alta temperatura não influenciou na composição química dos óleos. Concluiu-se que a purificação por destilação molecular preservou-se os ácidos graxos e a composição química foi apresentada pelos óleos brutos.

Foi verificado que o óleo de vísceras produzido no outono foi que apresentou um menor rendimento de recuperação após o processo de purificação se comparado com os demais óleos analisados. Isso indicaria que neste óleo, a quantidade de impurezas removidas foi maior que nos outros óleos.

3.2.7 REFERÊNCIAS

ACKMAN, R.G.; MCLEOD, C.A.; BANERJEE, A.K . An overview of analyses by Chromarod-Iatroscan TLC-FID. **Journal of Planar Chromatography**, v.3, p. 450-462, 1990.

AOAC. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists International**. 16th Ed. AOAC International. Washington, DC, 2005.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistry Society**. 5th Ed. Firestone D.(Ed.). AOCS Inc. Champaign, IL, 2004.

BARROW, C.J.; JIN Y.; CURTIS J.; CLOUTIER S. Stabilization and formulation of shelfstable healthy food ingredients fortified with omega-3 oils from fish. In: **Advances in process and value added products. 2nd Trans Atlantic Fisheries Technologists Meeting Ministry of Agriculture and Fisheries**. Québec, Canada. Book of Abstracts, p.1, 2006.

BATISTELLA, C.B.; MORAES, E.B.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M.R.W. Molecular Distillation Process for Recovering Biodiesel and Carotenoids from Palm Oil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98, p.1149–1159, 2002.

BECHTEL, P.J.; OLIVEIRA, A.C.M. Chemical characterization of livers from fish species harvested in Alaska. **Journal of Food Science**, vol.71, p. S480-486, 2006.

BREIVIK, H.; HARALDSSON, G. G.; KRISTINSSON, B. Preparation of highly purified concentrates of eicosapentanoic acid and docosahexaenoic acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.74, p. 1425-1429, 1997.

BREIVIK H. 2007. Concentrates (Chapter 5). In: **Long chain Omega-3 specialty oils**. The Oil y Press. Breivik, H (Ed.). Bridgewater, UK, p. 86-95, 2007.

BIMBO, A. P. Guidelines for characterizing food-grade fish oil. **International Fishmeal and Oil Manufactures Association**, v. 9, p. 473-483, 1998.

Bimbo, A. **Alaska seafood byproducts: Potential products, markets and competing products**, 2009.

http://www.afdf.org/past_research/2008_by_product_mkt_study.pdf. Último acesso Julho de 2010.

BORAN, G.; KARAC, H.; BORAN, M. Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. **Food Chemistry**, v. 98, p. 693–698, 2006.

CERIANE, R.; MEIRELLESS, J.A. Formation of *trans* PUFA during deodorization of canola oil: A study through computational simulation. **Chemical Engineering and Processing**, v.46, p. 375–385, 2007.

COMEAU, M.L.L. Enrichment of Eicosapentaenoic acid and Docosahexaenoic acid from Sardine by Products by Supercritical Fluid Extraction. **Journal of Separation Science**, v.31, p. 1374-1380, 2008.

FREGOLENTE, L. V., BATISTELLA, C. B. FILHO, R.M; MARCIEL M.R.W. Response Surface Methodology Applied to Optimization of Distilled Monoglycerides Production. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.82, p.673-678, 2005.

FREGOLENTE, L. V.; BENEDITO, C. B.; BATISTELLA, C. B. Optimization of distilled monoglycerides production. **Journal of Biochemistry and Biotechnology**, v.131, p. 680 -693, 2006.

FREGOLENTE, L. V.; FREGOLENTE, P.B.L.; CHICUTA, A.M.; BASTITELLA, C.B.; MARCIEL FILHO,R.; WOLF-MARCIEL, M.R. Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides using Molecular Distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 85, p.1524-1528, 2007.

FOOD and DRUG ADMINISTRATION (FDA) OF United State. Database of SelectCommittee on GRAS Substances (SCOGS) Reviews Ascorbyl palmitate (palmitoyl L-ascorbic)

<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fcn/fcnDetailNavigation.cfm?rpt=scogsListing&id=33> Último acesso em Julho de 2010.

GUNSTONE, F. D. Lipids for functional foods and nutraceuticals. The **Oily Press, Bridgwater**, England, p. 225-253, 2003.

GURR, M. I. Lipids in nutrition and health: **A reappraisal. Bridgwater**, England: PJ Barnes & Associates, p.134-168, 1999.

KANG, K. Y.; AHN D.H.; JUNG, S.M.; KIM, D.H.; CHUN, B. S. Separation of Protein and Fatty Acids from Tuna Viscera using Supercritical Carbon Dioxide. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 10, p. 315-321, 2005.

LIANG, J. H.; HWANG, L. S. Fractionation of squid visceral oil ethyl esters by short path distillation. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.77, p. 773-777, 2000.

MANRAL, M.; PANDEY, M. C.; JAYATHILAKAN, K.; RADHAKRISHNA, K. & BAWA, A. S. Effect of fish (*Catla catla*) fring on the quality characteristics of sunflower oil, **Food Chemistry**, v.106, p. 634-639, 2008.

MARTINELLO, M.; HECKER, G.; PRAMPARO, M.D. C. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v.81, p. 60-64, 2007.

MARTINS, P.F.; ITO, V.M., ITO; BATISTELLA, C.B.; MACIEL M.R.W. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. **Applied Separation and Purification Technology**, v.48, p.78–84, 2006.

MAXWELL, R.J.; MARMER, W.N. Systematic protocol for the accumulation of fatty acid data from multiple tissues sample: Tissue handling, lipid extraction, lipid class separation, and gas chromatographic analysis. **Lipids**, v.18, p. 453-459, 1983.

MORAES E.B., C.B.; BATISTELLA, M.E.T.; ALVAREZ, R.; MACIEL FILHO M.R.W. MACIEL. Evaluation of Tocopherol Recovery Through Simulation of Molecular Distillation Process, **ibid.** v.113, p. 689–711, 2004.

OLIVEIRA, A. C. M.; BECHTEL P. J. Lipid analysis of fillet from Giant Grenadier (*Albatrossia pectoralis*), Arrow Tooth Flounder (*Atherestes stomias*), Pacific Cod

(*Gadus macrocephalus*) and Walleye Polaca do Alasca (*Theragra chalcogramma*). **Journal of Muscle Foods**, v.17, p. 20-33, 2006b.

PARRISH, C. C. Separation of Aquatic Lipid Classes by Chromarod Thin-layer chromatography with measurement by iatroskan flame ionization detection. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v.44, p. 722-731, 1987.

PIETSCH, A.; JAEGER P. Concentration of Squalene from Shark Liver Oil by Short-path Distillation. Eur. **Journal Lipid Science Tecnology**, v.109, p. 1077-1082, 2007.

SAHENA F.; ZAIDUL, I.S.M.; JINAP, S.; YAZID, A.M.; KHATIB, A.; NORULAINI, N.A.N. Fatty Acid Composition of Fish oil Extracted from Different Parts of Indian Mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) using Various Techniques of Supercritical CO₂ Extraction. **Food Chemistry**, v.120, p. 879-885, 2010.

SATHIVEL, S.; PRINYAWIWATKUL, W.; KING, J. M.; GRIMM C. C.; LLOYD. Oil production from catfish viscera. **J Journal of the American Oil Chemists Society**, v.80, p. 377-312, 2003.

SATHIVEL, S. Thermal and Flow Properties of Oils from Salmon Heads. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.82, p. 147-152, 2005

SOARES, B.M.C.; GAMARRA, F.M.C; PAVIANI, L.C; GONÇALVES, L.A.G and CABRAL, F.A. Solubility of Triacylglyceróis in Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v.43, p. 25-31, 2007.

TIMM-HEINRICH, M.; XU, X.; NIELSEN, S.; JACOBSEN C. Application of antioxidants during short-path distillation of structured lipids. **Journal of Food Lipids**, v.14, p. 244-262, 2007.

VON SCHACKY, C. The Role of Ômega-3 Fatty Acids in Cardiovascular Disease. **Current Atherosclerosis Reports**, v.5, p.139–145, 2003.

WHITSETT, J.F.; KENNISH, J.M.; KRAMER, D.E.; FRENCH, J.S. Fish oil analysis using combined thin-layer chromatography and flame ionization detection (TLC-FID).

In: Proceedings of an International Symposium Coordinated by the University of Alaska Sea Grant College Program, p. 161-174, 1986.

XU, X.; JACOBSEN, C.; NIELSEN, N. S.; TIMM-HEINRICH, M. Purification and deodorization of structured lipids by short path distillation. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.104, p. 745-755, 2002.

CAPITULO IV
CONCLUSÕES GERAIS

4. Conclusões Gerais

Foi possível processar o óleo a partir do fígado de pescado utilizando baixas temperaturas de extração. Através da análise inicial dos resultados, foi verificada variação na composição proximal e no perfil de aminoácidos dos fígados capturados em diferentes estações.

O maior rendimento do processo de extração encontrado foi 52% quando utilizada a temperatura de 60 °C por 30 minutos.

Os índices de qualidade do óleo produzido em laboratório apresentaram-se dentro os padrões aceitáveis para o consumo humano encontrado na literatura e os teores dos ácidos graxos poliinsaturados presentes no óleo de fígado produzido em laboratório e óleo de fígado e vísceras processado no navio ficaram na faixa de 80%, o que indica uma boa fonte de ácidos graxos insaturados.

Em altas temperaturas, o processo de separação da fração sólida foi melhor, porém, combinada com o tempo prolongado do processo, pode ocasionar oxidação lipídica.

Foi comprovado que a temperatura de evaporação e a velocidade de agitação influenciaram no processo de destilação molecular dos óleos de pescado. A melhor condição encontrada foi à temperatura de 210 °C a 450rpm.

Os índices dos óleos purificados apresentaram-se dentro dos padrões aceitáveis para consumo humano. Portanto, pode-se concluir que a destilação molecular reduziu os ácidos graxos livres, removeu impurezas e não causou oxidação no produto, melhorando dessa forma a qualidade nutricional. Além disso, também se pode observar, que a concentração dos ácidos graxos poliinsaturados aumentou em todos os óleos após a passagem pelo destilador molecular, indicando isto remoção de impurezas dos óleos purificados. Desta maneira, os óleos obtidos apresentam melhor qualidade que os óleos brutos.

Em relação à classe de lipídeos, os óleos purificados não apresentaram diferença significativa na sua composição em todos os casos, portanto, a alta temperatura do processo não influenciou na composição química dos óleos. Concluiu-se que a purificação por destilação molecular preservou-se os ácidos graxos presentes e a composição química apresentada antes pelos óleos brutos.

Foi verificado que o óleo de vísceras produzido no outono foi que apresentou um menor rendimento de recuperação, acreditando-se que a quantidade de impurezas removidas foi maior que nos outros óleos.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar as variáveis que influenciam no processo de destilação molecular quando aplicado para purificação de óleos para consumo humano.
- Estudar o comportamento do antioxidante (palmitato de ascorbila) durante o processo de destilação molecular.
- Avaliar o comportamento das vitaminas presentes nos óleos durante o processo de destilação molecular.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKMAN, R. G. **Marine biogenic lipids, fats and oils**, Chapter 3. CRC Press, Inc. Boca Raton, FL, v.1, p. 108-115, 1989a.

ACKMAN, R.G. Nutritional composition of fats in seafoods. **Program Food and Nutrition. Science**, v.13, p. 161-241, 1989b.

ACKMAN, R.G.; SEBEDIO, J.L; KOVACS, M.I.P. Role of eicosenoic and docosenoic fatty acids in freshwater and marine lipids. **Marine Chemistry**, v.9, p. 157-164, 1980.

ACKMAN, R.G.; MCLEOD, C.A.; BANERJEE, A.K . An overview of analyses by Chromarod-Iatroscan TLC-FID. **Journal of Planar Chromatography**, v.3, p. 450-462, 1990.

ACKMAN, R.G.; RATNAYAKE, W.M.N.; MACPHERSON, E. J. EPA and DHA contents of encapsulated fish oils product. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.66, p.136-138, 1989.

ALBERS, M.; GRAVERHOLT, J. P. **Short path distillation in the fish oil industry**. P.4, 2006. <http://www.uic-gmbh.de>, Último acesso em Julho, de 2010.

AOAC. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists International**. 16th Ed. AOAC International. Washington, DC,2005.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistry Society**. 5th Ed. Firestone D.(Ed.). AOCS Inc. Champaign, IL, 2004.

ARMSTRONG, S.G. Nutritional evaluation of lipids in fish from low temperature Australian waters. **Journal of Food Science**. Chicago, v.56, p.111-1.112, 1991.

BABBITT, J. K. **Intrinsic quality and species of north pacific fish**. In: Keller S. editor. Proceedings of the International Conference on Fish By-products Alaska,

Fairbanks, Alaska: Alaska Sea Grant College Program, University of Alaska Fairbanks. p. 39-45, 1990.

BADOLATO, E. S. G.; CARVALHO, J. B.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S.; Determinação dos ácidos eicosapentaenóico (EPA) e docopentaenóico (DHA) em óleo de sardinha Brasileira e em suplementos alimentares à base de óleo de sardinha, **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.3, p. 21-23, 1991.

BADOLATO, E. S. G. Composição centesimal de ácidos graxos e valor calórico de cinco espécies de peixes marinhos nas diferentes estações do ano. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, 54: 27-35, 1994.

BAILEY, A. E. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 5th ed., John Wiley: New York, vol. 3, 1996.

BARROW, C.J.; JIN, Y.; CURTIS J.; CLOUTIER, S. Stabilization and formulation of shelfstable healthy food ingredients fortified with omega-3 oils from fish. In: Advances in process and value added products. 2nd Trans Atlantic Fisheries Technologists Meeting Ministry of Agriculture and Fisheries. Québec, Canada. **Book of Abstracts**, p.1, 2006.

BATISTELLA, C.B.; MORAES, E.B.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M.R.W. Molecular Distillation Process for Recovering Biodiesel and Carotenoids from Palm Oil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.98, p.1149-1159, 2002.

BERNARDINI, E. **Tecnologia de Aceites y Grasas**, Editorial Alhambra, S. A. Madrid (Espanha), p.229-316, 1986.

BECHTEL, P.J. By-products from seafood processing for aquaculture and animal feeds. In: **Maximizing the value of marine by-products**. Fereidoon Shahidi (editor). CRC Press. Washington, DC. p. 435-445, 2007.

BECHTEL, P.J.; OLIVEIRA, A.C.M. Chemical characterization of livers from fish species harvested in Alaska. **Journal of Food Science**, v.71, p.S480-486, 2006.

BERDEAUX, O.; FOURNIER, V.; LAMBELET, P.; DIONISI, F.; SEBEDIO, J. L.; DESTAILLATS, F. Isolation and structural analysis of the cyclic fatty acid monomers formed from eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids during fish oil deodorization. **Journal of Chromatography A**, v. 1138, p. 216–224, 2007.

BIMBO, A.P. Fish Meal and Oil. In **Seafood Industry**. Edited by Roy E, Martin and George Flick, p. 342, 1990.

BIMBO, A.P. Guidelines for characterizing food-grade fish oil. **International Fishmeal and Oil Manufacturers Association**. v.9, p. 473-483, 1998.

BIMBO, A. Alaska seafood byproducts: **Potential products, markets and competing products**, 2009. http://www.afdf.org/past_research/2008_by_product_mkt_study.pdf. Último acesso em Julho de 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Resolução nº 04/88. In: Associação Brasileira da Indústria de Alimentação, **Compêndio da Legislação de Alimentos**. São Paulo: ABIA, v. 1, p. 3.26, 2001.

BREIVIK, H.; HARALDSSON, G. G.; KRISTINSSON, B. Preparation of highly purified concentrates of eicosapentanoic acid and docosahexaenoic acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.74, p. 1425-1429, 1997.

BREIVIK, H. 2007. Concentrates (Chapter 5). In: **Long chain Omega-3 specialty oils**. The Oil y Press. Breivik, H (Ed.). Bridgewater, UK, p. 86-95, 2007.

BODUSZYNSKI, M. M. Composition of heavy petroleum, molecular weight, hydrogen deficiency, and heteroatom concentration as a function of atmospheric equivalent boiling point up to 1400°F(760°C). **Energy and Fuels**, v.1, p.1–11, 1987.

BORAN, G.; KARAC, H.; BORAN, M. Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. **Food Chemistry**, v.98, p. 693–698, 2006.

BRUM, A. A. S; OETTERER, M.; D'ARCE, M. A. B. R.; Óleo de pescado como suplemento alimentar. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v.10, p.71-78, 2002.

CARRANO, C.J.; SHELLENBERG, S.; AMIN, A.A.; GREEN, D. H.; KUPPER, F.C. Boron and marine life: A new look at an enigmatic bioelement. **Marine biotechnology**, v.11, p. 431-440, 2009.

CERIANE, R.; MEIRELLESS, J.A. Formation of *trans* PUFA during deodorization of canola oil: A study through computational simulation. **Chemical Engineering and Processing**, v.46, p. 375–385, 2007.

CHANTACHUM, S.; BENJAKUL, S.; SRIWIRAT, N. Separation and quality of fish oil from precooked and non-precooked tuna heads. **Food Chemistry**, v.69, p. 289-294, 2000.

CREXI, V. T. Refino de óleos de Pescado Provenientes dos Processos de silagem Ácida e Termomecânico de Farinha. **Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos**, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2005

CREXI, V. T.; GRUNENVALDT, F. L.; SOARES, L. A. S.; PINTO, L. A. A. Deodorization process variables for croaker (*M. furnier*) oil. **Food Chemistry**, v.114, p.396-40, 2009.

COMEAU, M. L. L. Enrichment of Eicosapentaenoic acid and Docosahexaenoic acid from Sardine by Products by Supercritical Fluid Extraction. **Journal of Separation Science**, v.31, p. 1374-1380, 2008.

COPPEN, P. P. The use of antioxidants. In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. (Ed.). **Rancidity in foods**. 3. ed. Gaithersburg: Aspen Publishers, p. 84-103, 1999.

CVENGROS, J.; FILISTEIN, V. Separation in a PCB- contaminated mineral oils system. **Environmental Engineering Science**, v.16, pg 16, 1999

DALY, K. Overwintering Development, growth and feeding of laval *Euphausia Superba* in the Antarctic Marginal Ice Zone. **Limnology and Oceanography**, v.35, p. 1564-1576, 1990.

DIJSTRA, A.; OPSTAL, M. V. The total degumming process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.66, p.1002-1009, 1989.

DUNFORD, N. T.; TEMELLI, F.; LEBLANC, E. Supercritical CO₂ extraction of oil and residual proteins from Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) as affected by moisture content. **Journal of Food Science**, v.62, p.289-294, 1997.

ESTERBAUER, H. Cytotoxicity and genotoxicity of lipid-oxidation products. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.57, p.779S-86S, 1993.

EYMARD, S.; CARCOUET, E.; DUMAY, J.; CHOPIN, C.; ROCHET, M. J.; GENOT, C. Development of lipid oxidation during manufacturing of horse mackerel surimi. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, p. 1750-1756, 2005.

FREGOLENTE, L. V.; BATISTELLA, C. B.; FILHO, R.M.; MARCIEL M.R.W. Response Surface Methodology Applied to Optimization of Distilled Monoglycerides Production. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.82, p.673-678, 2005

FREGOLENTE, L. V.; BENEDITO, C. B.; BATISTELLA, C. B.; FILHO, R.M. Optimization of distilled monoglycerides production. **Journal of Biochemistry and Biotechnology**, v.131, p. 680 -693, 2006.

FREGOLENTE, L. V.; FREGOLENTE, P.B.L.; CHICUTA, A.M.; BASTITELLA, C.B.; MARCIEL FILHO,R.; WOLF-MARCIEL M.R. Effect of Operating conditions on the concentration of monoglycerides using molecular distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 85, p.1524-1528, 2007.

FOLGH, J.; LEES, M.; SLOANE-STANLEY, G.H. A simple method for isolation and purification of total lipids from animal tissues. **Journal of Biological Chemistry**, v.226, p. 497-509, 1957.

FOOD and DRUG ADMINISTRATION (FDA) OF United State. Database of SelectCommittee on GRAS Substances (SCOGS) Reviews Ascorbyl palmitate (palmitoyl L-ascorbic)

<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fcn/fcnDetailNavigation.cfm?rpt=scogsListing&id=33>

Ultimo acesso em Julho de 2010.

GAVING, A.M. Edible oil deodorization. **Journal American Oil Chemistry Society**. v.55, p.783-791,1978.

GERTZ, C.; KLOSTERMANN, S.; KOCHHAR, S. P. Testing and comparing oxidative stability of vegetable oil fats at frying temperature. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.102, p. 543- 551, 2000.

GUNSTONE, F. D. Lipids for functional foods and nutraceuticals. **The Oily Press, Bridgwater**, England, p. 225-253, 2003.

GURR, M. I. Lipids in nutrition and health: **A reappraisal**. **Bridgewater**, England: PJ Barnes & Associates, p.134-168, 1999.

HAJALTASON, B.; HARALDSSON, G.G. Fish Oil and Lipids from Marine Source. In. **Modifying Lipids for Use in Food**. (FD Gunstone, ed.), Woodhead Publishing Ltda Cambridge, p. 56-79, 2006a.

HAYES, D.G.; VAN ASTINE, J. M.; SETTERWALL, F. Urea-based fractionation of seed oil samples containing fatty acids and acylglycerols of polyunsaturated and hydroxyl fatty acids. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 77, p.207-213, 2000.

HIRATA, F.; SAEKI, H.; NONAKA, M.; KAWASAKI, K.; OOIZUMI, T.; MOTOE, K. Recovery of fish oil from the manufacturing process of highly nutritional fish meat for foodstuffs from sardine. **Nippon Suisan Gakkaishi** , v.59, p.111-116, 1993.

IFFO Fishmeal Industry Overview, International Fishmeal and Fish Oil organization, St Albans, UK (www.iffonet.net acessado em Julho de 2010).

JACHAMANIÁN, I.; MARGENAT, L.; TORRES, A.I.; GROMPONE, M.A. Selectivity of Supercritical CO₂ in the Fractionation of Hake Liver Oil Ethyl Esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.84, p. 597-601, 2007.

KANG, K. Y.; AHN D.H.; JUNG, S.M.; KIM, D.H.; CHUN, B. S. Separation of Protein and Fatty Acids from Tuna Viscera using Supercritical Carbon Dioxide. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 10, p. 315-321, 2005.

KAYDEN, H. J.; HATAM, L. J.; TRABEL, M. G. The measurement of nanograms of tocopherol from needle aspiration biopsies of adipose tissue. **Journal of Lipid Research**, vol.24, p. 652-656, 1983.

KINSELLA, J. **Seafood and fish oils in human health and disease**. Marcel Dekker. Inc. New York. NY. P: 1-168, 1987.

KIZEVETTER, I.V. **Chemistry and Technology of Pacific Fish**, (Translated in 1973 by Israel Program for Scientific Translations Ltd.). Springfield, Virginia: US Department of Commerce, 1971.

KUBOW, S. 1993. Lipid oxidation products in food and atherogenesis. *Nutr. Rev.*, v.51, p.33-40, 1993.

LIANG, J. H.; HWANG, L. S. Fractionation of squid visceral oil ethyl esters by short path distillation. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 77, p.773-777, 2000.

LOPES M. S.; WINTER A.; BASTILLA C. B.; FILHO R. M.; MACIEL M. R. W.; MEDINA L. L. Curvas de destilação obtidas pelo processo de destilação molecular (PEV- Ponto de Ebulição Verdadeiro). 4° **Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás – Unicamp** , p 4.2.408-1 a 4.2.408-7, 2007.

MANRAL, M.; PANDEY, M. C.; JAYATHILAKAN, K.; RADHAKRISHNA, K.; BAWA, A. S. Effect of fish (*Catla catla*) fring on the quality characteristics of sunflower oil. **Food Chemistry**, vol.106, p. 634-639, 2008.

MARTINELLO, M.; HECKER, G.; PRAMPARO, M.D. C. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v.81, p. 60-64, 2007.

MARTINS, P.F.; ITO, V.M.; BATISTELLA, C.B.; MACIEL M.R.W. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. **Applied Separation and Purification Technology**, v.48, p.78–84, 2006.

MAXWELL, R.J.; MARMER, W.N.. Systematic protocol for the accumulation of fatty acid data from multiple tissues sample: Tissue handling, lipid extraction, lipid class separation, and gas chromatographic analysis. **Lipids**, v.18, p. 453-459, 1983.

MOFFAT, C. F., MCGILL, A. S., HARDY, R., & ANDERSON, R. S. The production of fish oils enriched in polyunsaturated fatty acid-containing triglycerides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.70, p.133-138, 1993.

MORAES, E. B., BATISTELLA, C. B., ALVAREZ, M. E. T., MACIEL FILHO, R. and MACIEL, M. R. W. Evaluation of Tocopherol Recovery Through Simulation of Molecular Distillation Process, **Ibid.** v.113, p. 689–711, 2004.

MORAIS, M. M. Estudo do Processo de Refino do Óleo de Pescado. **Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos**, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, Rio Grande, 2000.

MOREL, D.W.; HESSLER, J. R.; CHISOLM, G.M. Low density lipoprotein cytotoxicity induced by free radical peroxidation of lipid. **Journal of Lipid Research**, v. 24, p.1070-1076, 1983.

NWANGUMA, B.C.; ACHEBE A.C.; EZEANYIKA L.U.S.; EZE L.C. Toxicity of oxidized fats II: Levels of peroxides in rats fed a thermally oxidized corn oil diet. **Food and Chemical Toxicology**, v. 37, p. 413-416, 1998.

NUNES, J. A. R. Silagem de Pescado em: OGAWIA, M., MAIA, E. L. **Manual de Pesca**. São Paulo, SP. Ed. Livraria Varela, p. 322, 1999.

OCHERMAN, H. W.; HANSEN, C.L. **Industrialización de Subproductos de Origen Animal**. Editorial Acríbia, S.A., p.307-309, 1994.

OLIVEIRA, A.C.M.; BECHETEL, P.J. Lipid composition of Alaska pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) and Alaska walleye pollock (*Theragra chalcogramma*) byproducts. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, v.14, p. 73-91, 2005.

OLIVEIRA, A. C. M.; BALABAN, M. O. Comparison of a colorimeter with a computer vision system in measuring color of Gulf of Mexico sturgeon fillets. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 22, p. 538-587, 2006.

OLIVEIRA, A. C. M.; BECHTEL, P. J. A Comparison of lipid content and composition of walleye polaca do Alasca (*Theragra chalcogramma*) male and female livers. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, v.15, p. 5-19, 2006a.

OLIVEIRA, A. C. M.; BECHTEL P. J. Lipid analysis of fillet from Giant Grenadier (*Albatrossia pectoralis*), Arrow Tooth Flounder (*Atherestes stomias*), Pacific Cod (*Gadus macrocephalus*) and Walleye Polaca do Alasca (*Theragra chalcogramma*). **Journal of Muscle Foods**, v.17, p. 20-33, 2006b.

OLIVEIRA A.C.M.; STONE D.; PLANTE S.; SMILEY S.; BECHTEL P.J.; HARDY R. Fish oils from Alaskan seafood processing by-products: an unexploited sustainable resource for aquaculture. **World Aquaculture. June issue**, p. 50-51 and 69, 2008.

OCHERMAN, H. W.; HANSEN, C.L. **Industrialización de Subproductos de Origen Animal**. Editorial Acríbia, S.A. p,307-309, 1994.

OKADA T.; MORRISSEY M.T. **Recovery and Characterization of Sardine Oil Extracted by pH Adjustment**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol.55, p.1808-1813, 2007.

PARRISH, C. C. Separation of Aquatic Lipid Classes by Chromarod Thin-layer chromatography with measurement by iatroskan flame ionization detection. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v.44, p. 722-731, 1987.

PIGOTT, G.M.; TUCKER, B. W. Fish oil. In. Production. S. A. Resources Engineering. Inc., KirKland, WA, USA., p. 2491-2495, 2003.

PIETSCH, A.; JAEGER P. Concentration of Squalene from Shark Liver Oil by Short-path Distillation. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 1077-1082, 2007.

PORTELLA, R. Otimização processo de refino e sua relação com a qualidade do óleo de pescado. **Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos**, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2006.

PUUSTINEN, T.; PUNNONEN, K. The fatty acid composition of 12 North-European fish species. **Acta Medicine Scandinavia, Stockholm**, v. 218, p.59-62, 1985.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, p. 755-760, 2006.

RATNAYAKE, W.M.N.; OLSSON, B.; MATTHEWS, D.; ACKMAN, R.G. Preparation of Omega-3 PUFA Concentrates from Fish Oil via Urea Complexation. **Fat Science. Technology**, v.90, p.381-386, 1988.

REISCHE, D. W., LILLARD, D. A., EITENMILLER, R. R. Antioxidants. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. 2^{ed}. New York: Marcel Dekker, p. 489-516, 2002.

RITTNER, H. **Óleo de Palma: processamento e utilização**. Ed. São Paulo, 1996, p. 311-320, 1996.

SAHENA F.; ZAIDUL, I.S.M.; JINAP, S.; YAZID, A.M.; KHATIB, A.; NORULAINI, N.A.N. Fatty Acid Composition of Fish oil Extracted from Different Parts of Indian Mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) using Various Techniques of Supercritical CO₂ Extraction. **Food Chemistry**, v.120, p.879-885, 2010.

SHAHIDI F. Marine oils from seafood waste. In: Maximizing the value of marine byproducts. **Fereidoon Shahidi (Ed.). CRC Press. Washington, DC**, p. 258-272, 2007.

SATHIVEL, S.; PRINYAWIWATKUL, W.; KING, J. M.; GRIMM C. C.; LLOYD. Oil production from catfish viscera. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.80, p. 377-312, 2003.

SATHIVEL, S.; PRINYAWIWATKUL, W. Adsorption of FFA in crude catfish oil onto chitosan, activated carbon, and activated earth: A kinetics study. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.81, p. 493-496, 2004.

SATHIVEL, S. Thermal and Flow Properties of Oils from Salmon Heads. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.82, p.147-152, 2005.

SATHIVEL, S.; BECHTEL, P. J.; BABBITT, J.; PRINYAWIWATKUL, W.; NEGULESCU, I.I. Functional, Thermal, and Rheological Properties of Alaska White Fish Meal Made from Processing Byproducts. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, vol.14, p.5-22, 2006.

SATHIVEL, S.; BECHTEL, P. J. Properties of soluble protein powder from Alaska Pollock (*Theragra Chalcogramma*). **Journal of Food Sciences and Technology**, v.41, p. 520-529, 2006.

SEIBEL, N. F. Valoração de resíduo de Pescado: Emprego na Dieta de Codornas e Estudo de seu Efeito nos Ovos. **Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos**, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2002.

SWERN, D. **Technique of separation, E, Urea complexes**, In: Fatty acids, Part 3 (KS Markley, ed), Interscience, New York, p. 2309-2358, 1963.

SOARES, B. M. C.; GAMARRA, F. M. C.; PAVIANI, L.C; GONÇALVES, L.A.G.; CABRAL, F.A. Solubility of Triacylglyceróis in Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v.43, p. 25-31, 2007.

TIMM-HEINRICH, M.; XU, X.; NIELSEN, S.; JACOBSEN C. Application of antioxidants during short-path distillation of structured lipids. **Journal of Food Lipids**. v.14, p. 244-262, 2007.

TOYOSHIMA, K.; NOGUCHI, R.; HOSOKAWA, M.; MIYASHITA, K.; FUKUNAGA, K.; NISHIYAMA, T.; TAKAHASHI, R. Separation of sardine oil without heating from surimi waste and its effect on lipid metabolism in rats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p. 2372-2375, 2004.

VLIEG, P.; BODY, D. B. Lipid contents and fatty acid composition of some New Zealand freshwater finfish and marine finfish, shellfish and roes. **New Zealand Journal Marine Freshwater Research**, v. 22, p.151-155, 1988.

VISENTAINER, J. V.; GOMES, S. T. M.; SILVA, A. B. M.; SANTOS-JÚNIOR, O. O.; JUSTI K. C.; SOUZA, N. E.; HAYASHI, C.; MATSUSHITA, M. Composição físico-química e de ácidos graxos em fígados de tilápias (*Oreochromis niloticus*) submetidas as fornecimento de rações diferenciadas à base de óleos de girassol e linhaça. **Anais da Associação Brasileira de Química**, São Paulo, v.51, p.18-21, 2003^a.

VON SCHACKY, C. The Role of Ômega-3 Fatty Acids in Cardiovascular Disease. *Current Atherosclerosis Reports*, Vol.5, p.139–145, 2003.

WHITSETT, J.F.; KENNISH, J.M.; KRAMER, D.E.; FRENCH, J.S. Fish oil analysis using combined thin-layer chromatography and flame ionization detection (TLC-FID). **In: Proceedings of an International Symposium Coordinated by the University of Alaska Sea Grant College Program**, p. 161-174, 1986.

WIJESUNDERA, R.C.; RATNAYAKE, W.M. N.; ACKMAN, R.G. Eicosapentanoic acid geometrical isomer artifacts in heated fish oil ester. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 66, p.1822 -1830, 1989.

WILSON, M.T.; JUMP, C.M.; BUCHHEISTER, A. Ecology of small fishes in the western Gulf of Alaska. II. Consumption of krill in relation to krill standing stock and the physical environment. **Marine Ecology Program Series**, v. 392, p. 239-251, 2009.

WU, T.H.; BECHTEL, P.J. Quality of **Crude Oil Extracted from Aging Walleye Pollock (*Theragra chalcogramma*) Byproducts**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 86, p.903-908.

XU, X.; JACOBSEN, C.; NIELSEN, N. S.; TIMM-HEINRICH, M. Purification and deodorization of structured lipids by short path distillation. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.104, p.745-755, 2002.

YOUNG, F. V. K. Processing of oils and fats. Chem. Ind., v.16, p. 692-703, 1978.

ZANOTTA, P. A. **Ensaio Cinéticos de Branqueamento de Óleo de Soja.**

Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis. P. 5-12; 22-23; 26-29, 1999.

ZETZL, C.; CHOUCI, D.; BARTH, D.; NICOUD, R. M. Extrography: In situ coupling between supercritical fluid extraction and chromatography. In: Processing of 3rd International Symposium on Supercritical Fluids, Strasbourg (G Brunner and M Perrut, eds), International Society for the Advancement of Supercritical Fluids, Nancy, France, v.2, p. 203-210, 1994.

APÊNDICE

Tabela A1. Perfil dos ácidos graxos do óleo proveniente do fígado de polaca do Alasca (expresso em mg/g e % (peso/peso)).

Ácidos graxos	Estações			
	Outono	Outono	Primavera	Primavera
	mg/g	%peso/peso	mg/g	%peso/peso
14:0	41,58 ±0,4 ^b	5,66 ±0,0 ^b	33,32 ±0,7 ^a	5,31 ±0,1 ^a
14:1ω7	0,73 ±0,0 ^b	0,10 ±0,0 ^b	0,57 ±0,0 ^a	0,09 ±0,0 ^a
14:1ω5	1,02 ±0,0 ^b	0,14 ±0,0 ^b	0,82 ±0,0 ^a	0,13 ±0,0 ^a
Iso ou Ante iso15:0	0,51 ±0,0 ^a	0,07 ±0,0 ^a	0,44 ±0,0 ^a	0,07 ±0,0 ^a
15:0	1,16 ±0,0 ^b	0,16 ±0,0 ^b	0,95 ±0,0 ^a	0,15 ±0,0 ^a
Iso ou Ante iso16:0	1,48 ±0,0 ^b	0,20 ±0,0 ^a	1,28 ±0,0 ^a	0,20 ±0,0 ^a
16:0	63,12 ±0,5 ^b	8,59 ±0,0 ^b	53,14 ±1,1 ^a	8,48 ±0,1 ^a
16:1ω11	0,50 ±0,0 ^b	0,07 ±0,0 ^b	0,38 ±0,0 ^a	0,06 ±0,0 ^a
16:1ω9	1,14 ±0,0 ^b	0,16 ±0,0 ^b	0,92 ±0,0 ^a	0,15 ±0,0 ^a
NI 1	0,53 ±0,0 ^b	0,07 ±0,0 ^a	0,46 ±0,0 ^a	0,07 ±0,0 ^a
16:1ω7	75,27 ±0,6 ^b	10,65 ±0,0 ^b	66,43 ±1,4 ^a	10,60 ±0,2 ^a
16:1ω5	2,18 ±0,0 ^b	0,30 ±0,0 ^b	1,76 ±0,0 ^a	0,28 ±0,0 ^a
NI 2	0,82 ±0,0 ^b	0,11 ±0,0 ^b	0,62 ±0,0 ^a	0,10 ±0,0 ^a
Iso 17:0	0,43 ±0,0 ^a	0,06 ±0,0 ^a	0,36 ±0,0 ^a	0,06 ±0,0 ^a
Ante iso 17:0	6,37 ±0,1 ^b	0,87 ±0,0 ^b	5,20 ±0,1 ^a	0,83 ±0,0 ^a
17:0	4,94 ±0,1 ^b	0,67 ±0,0 ^b	3,82 ±0,1 ^a	0,59 ±0,0 ^a
17:1ω11	4,33 ±0,2 ^a	0,65 ±0,0 ^a	4,32 ±0,3 ^a	0,65 ±0,0 ^a
17:1ω9	0,67 ±0,0 ^a	0,09 ±0,0 ^a	0,59 ±0,1 ^b	0,09 ±0,0 ^b
Iso ou Ante iso18:0	8,85 ±0,1 ^b	1,20 ±0,0 ^b	6,69 ±0,1 ^a	1,07 ±0,0 ^a
18:0	8,72 ±0,1 ^b	1,29 ±0,0 ^b	7,57 ±0,1 ^a	1,21 ±0,0 ^a
18:1ω11	1,07 ±0,0 ^b	0,15 ±0,0 ^b	0,81 ±0,1 ^a	0,13 ±0,0 ^a
18:1ω9trans	16,64 ±0,1 ^b	2,27 ±0,0 ^b	13,26 ±0,2 ^a	2,11 ±0,0 ^a
18:1ω9cis	43,00 ±0,3 ^a	6,37 ±0,1 ^b	39,94 ±0,8 ^b	5,85 ±0,0 ^a
18:1ω7	25,32 ±0,2 ^b	3,77 ±0,0 ^b	23,62 ±0,5 ^a	3,75 ±0,1 ^a
18:2ω6 trans	3,94 ±0,0 ^b	0,54 ±0,0 ^b	2,99 ±0,1 ^a	0,48 ±0,0 ^a
18:2ω6 cis	3,02 ±0,0 ^a	0,42 ±0,0 ^a	2,64 ±0,0 ^a	0,42 ±0,0 ^a
18:3ω6	2,50 ±0,0 ^b	0,64 ±0,0 ^b	2,05 ±0,1 ^a	0,33 ±0,0 ^a
18:3ω3	1,42 ±0,0 ^b	0,22 ±0,0 ^b	1,23 ±0,0 ^a	0,20 ±0,0 ^a
18:3ω4	7,82 ±0,1 ^b	1,06 ±0,0 ^b	6,48 ±0,1 ^a	1,03 ±0,0 ^a

18:4 ω 3	2,39 \pm 0,0 ^b	0,33 \pm 0,0 ^b	1,72 \pm 0,0 ^a	0,27 \pm 0,0 ^a
Iso ou Anteiiso20:0	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a	0,17 \pm 0,0 ^b	0,03 \pm 0,0 ^b
20:0	0,46 \pm 0,0 ^a	0,06 \pm 0,0 ^a	0,31 \pm 0,4 ^a	0,05 \pm 0,0 ^a
NI 3	0,39 \pm 0,6 ^b	0,05 \pm 0,0 ^b	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a
20:1 ω 11	128,57 \pm 0,9 ^b	17,50 \pm 0,0 ^b	105,42 \pm 1,9 ^a	16,81 \pm 0,2 ^a
20:1 ω 9	31,70 \pm 0,3 ^b	4,32 \pm 0,0 ^b	26,18 \pm 0,5 ^a	4,18 \pm 0,1 ^a
20:1 ω 7	1,94 \pm 0,0 ^b	0,26 \pm 0,0 ^a	1,78 \pm 0,1 ^a	0,28 \pm 0,0 ^b
20:1 ω 5	0,87 \pm 0,0 ^b	0,12 \pm 0,0 ^b	0,34 \pm 0,5 ^a	0,05 \pm 0,0 ^a
20:2 ω 6	0,78 \pm 0,0 ^a	0,11 \pm 0,0 ^a	0,72 \pm 0,0 ^a	0,11 \pm 0,0 ^a
20:3 ω 6	0,91 \pm 0,0	0,13 \pm 0,0	0,84 \pm 0,0	0,13 \pm 0,0
20:4 ω 3	1,98 \pm 0,0 ^b	0,27 \pm 0,0 ^b	1,64 \pm 0,0 ^a	0,26 \pm 0,0 ^a
20:5 ω 3 (EPA)	71,29 \pm 1,2 ^b	9,70 \pm 0,1 ^b	59,41 \pm 1,2 ^a	9,47 \pm 0,2 ^a
22:1 ω 11	104,89 \pm 1,2 ^b	14,28 \pm 0,0 ^b	88,94 \pm ,7 ^a	14,19 \pm 0,2 ^a
22:1 ω 9	6,84 \pm 0,1 ^b	0,93 \pm 0,0 ^b	5,68 \pm 0,1 ^a	0,91 \pm 0,0 ^a
22:1 ω 7	1,94 \pm 0,0 ^b	0,29 \pm 0,0 ^b	1,68 \pm 0,0 ^a	0,27 \pm 0,0 ^a
22:2 ω 6	3,80 \pm 0,0 ^b	0,52 \pm 0,0 ^b	3,13 \pm 0,01 ^a	0,50 \pm 0,0 ^a
22:5 ω 3	5,50 \pm 0,1 ^b	0,75 \pm 0,0 ^b	4,52 \pm 0,1 ^a	0,72 \pm 0,0 ^a
22:6 ω 3 (DHA)	35,23 \pm 0,7 ^b	4,89 \pm 0,1 ^b	30,63 \pm 0,6 ^a	4,80 \pm 0,1 ^a
NI 4	1,76 \pm 0,0 ^b	0,25 \pm 0,0 ^b	1,49 \pm 0,0 ^a	0,24 \pm 0,0 ^a
24:1 ω 9	2,54 \pm 0,0 ^b	0,35 \pm 0,0 ^b	2,07 \pm 0,0 ^a	0,33 \pm 0,0 ^a
Saponificáveis	734,57 \pm 6,5 ^b	100,00 \pm 0,0 ^b	620,21 \pm 10,9 ^a	100,0 \pm 0,0 ^a
Σ SAT	138,00 \pm 1,7 ^b	18,79 \pm 0,1 ^b	113,24 \pm 1,5 ^a	18,06 \pm 0,2 ^a
Σ AGMI	451,15 \pm 4,0 ^b	61,42 \pm 0,1 ^b	383,73 \pm 6,9 ^a	61,20 \pm 0,9 ^a
Σ AGPI	140,58 \pm 2,3 ^b	19,14 \pm 0,1 ^b	117,99 \pm 2,2 ^a	18,82 \pm 0,3 ^a
Σ ω -3	117,81 \pm 2,0 ^b	16,04 \pm 0,1 ^b	99,14 \pm 1,9 ^a	15,81 \pm 0,2 ^a
Σ ω -6	14,95 \pm 0,1 ^b	2,04 \pm 0,0 ^b	10,31 \pm 0,2 ^a	1,65 \pm 0,0 ^a
P/S	1,02 \pm 0,0 ^a	1,02 \pm 0,0 ^a	1,04 \pm 0,0 ^a	1,04 \pm 0,0 ^a
ω -3/ ω -6	7,88 \pm 0,1 ^a	7,88 \pm 0,1 ^b	9,61 \pm 0,0 ^b	9,61 \pm 0,0 ^b

SAT ácidos graxos saturados; AGMI ácidos graxos monoinsaturados; AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosaheptaenóico; A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0,05$.

Tabela A2. Perfil de ácidos graxos dos óleos de fígado e vísceras produzidos no navio American Triumph, expresso em %(peso/peso).

Ácidos graxos	Amostra					
	A*	A	B*	B	C*	C
14:0	5,31 ± 0,0	5,4 ± 0,0	5,41 ± 0,0	5,41 ± 0,0	4,54 ± 0,1	4,45 ± 0,0
14:1 ω5	0,12 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,13 ± 0,0	0,112 ± 0,0	0,12 ± 0,0
NI 1	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,14 ± 0,0	0,14 ± 0,0
15:0	0,19 ± 0,0	0,19 ± 0,0	0,19 ± 0,0	0,19 ± 0,0	0,24 ± 0,0	0,24 ± 0,0
Iso or Ante-iso 16:0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,18 ± 0,0	0,19 ± 0,0
16:0	8,85 ± 0,0	9,79 ± 0,0	8,84 ± 0,0	10,03 ± 0,1	10,98 ± 0,4	10,6 ± 0,1
16:1 ω11	0,20 ± 0,0	0,17 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,17 ± 0,0	0,14 ± 0,0	0,15 ± 0,0
16:1 ω7	10,46 ± 0,0	11,86 ± 0,0	10,42 ± 0,0	11,83 ± 0,1	9,36 ± 0,01	9,05 ± 0,0
16:1 ω5	0,31 ± 0,0	0,29 ± 0,0	0,31 ± 0,0	0,29 ± 0,0	0,31 ± 0,0	0,31 ± 0,0
NI 2	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,11 ± 0,0	0,11 ± 0,0
Ante-iso 17:0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,88 ± 0,0	0,89 ± 0,0
17:0	0,6 ± 0,00	0,64 ± 0,0	0,61 ± 0,0	0,63 ± 0,0	0,45 ± 0,0	0,45 ± 0,0
17:1 ω11	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,96 ± 0,0	1,01 ± 0,1
17:1 ω9	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,15 ± 0,0	0,15 ± 0,0
Iso or Ante-iso 18:0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,62 ± 0,0	0,65 ± 0,0
18:0	1,34 ± 0,0	1,5 ± 0,0	1,27 ± 0,0	1,48 ± 0,0	1,58 ± 0,1	1,43 ± 0,0
18:1 ω9 <i>trans</i>	2,2 ± 0,1	2,00 ± 0,0	2,05 ± 0,0	1,98 ± 0,0	1,95 ± 0,0	1,93 ± 0,0
18:1 ω9 <i>cis</i>	6,00 ± 0,0	7,48 ± 0,0	5,435 ± 0,0	7,47 ± 0,0	11,28 ± 0,1	11,50 ± 0,0
18:1 ω7	3,52 ± 0,0	4,44 ± 0,0	3,28 ± 0,0	4,45 ± 0,0	4,72 ± 0,0	4,65 ± 0,0
18:2 ω6 <i>trans</i>	0,54 ± 0,0	0,48 ± 0,0	0,545 ± 0,0	0,48 ± 0,0	0,35 ± 0,0	0,32 ± 0,0
18:2 ω6 <i>cis</i>	0,58 ± 0,0	0,53 ± 0,0	0,57 ± 0,0	0,51 ± 0,0	0,64 ± 0,0	0,65 ± 0,0
18:3 ω6	0,345 ± 0,0	0,38 ± 0,0	0,36 ± 0,0	0,36 ± 0,0	0,29 ± 0,0	0,28 ± 0,0
18:3 ω3	0,32 ± 0,0	0,26 ± 0,0	0,32 ± 0,0	0,24 ± 0,0	0,42 ± 0,0	0,44 ± 0,0
18:4 ω3	1,63 ± 0,0	1,26 ± 0,0	1,62 ± 0,0	1,24 ± 0,0	1,44 ± 0,0	1,52 ± 0,0
20:1 ω11	15,415 ± 0,0	14,39 ± 0,1	15,56 ± 0,0	14,34 ± 0,0	10,49 ± 0,1	10,63 ± 0,0
20:1 ω9	4,47 ± 0,0	3,96 ± 0,0	4,47 ± 0,0	3,94 ± 0,0	5,35 ± 0,0	5,36 ± 0,0
20:1 ω7	0,30 ± 0,0	0,30 ± 0,0	0,3 ± 0,00	0,31 ± 0,0	0,29 ± 0,0	0,25 ± 0,0
20:1 ω5	0,06 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,13 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,0,0 ± 0,0	0,10 ± 0,0
20:2 ω6	0,14 ± 0,0	0,07 ± 0,1	0,14 ± 0,00	0,07 ± 0,9	0,17 ± 0,0	0,16 ± 0,0
20:3 ω6	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,19 ± 0,0	0,18 ± 0,0

20:4 ω 3	0,39 \pm 0,0	0,33 \pm 0,0	0,38 \pm 0,00	0,33 \pm 0,0	0,45 \pm 0,0	0,48 \pm 0,0
20:5 ω 3 (EPA)	10,18 \pm 0,0	10,90 \pm 0,1	10,26 \pm 0,0	10,83 \pm 0,0	9,77 \pm 0,1	10,0 \pm 0,0
22:1 ω 11	14,67 \pm 0,1	12,67 \pm 0,1	15,23 \pm 0,0	12,65 \pm 0,0	11,72 \pm 0,1	12,2 \pm 0,1
22:1 ω 9	1,03 \pm 0,0	0,93 \pm 0,0	1,08 \pm 0,0	0,92 \pm 0,0	1,35 \pm 0,0	1,4 \pm 0,01
22:1 ω 7	0,30 \pm 0,0	0,275 \pm 0,0	0,33 \pm 0,0	0,27 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,24 \pm 0,0
22:2 ω 6	0,51 \pm 0,0	0,54 \pm 0,0	0,52 \pm 0,0	0,53 \pm 0,0	0,50 \pm 0,0	0,51 \pm 0,0
22:5 ω 3	0,81 \pm 0,0	0,72 \pm 0,0	0,81 \pm 0,0	0,73 \pm 0,0	0,90 \pm 0,0	0,93 \pm 0,0
22:6 ω 3(DHA)	5,25 \pm 0,0	4,93 \pm 0,0	5,16 \pm 0,0	4,84 \pm 0,0	5,15 \pm 0,6	5,15 \pm 0,0
NI 3	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0	0,21 \pm 0,0	0,20 \pm 0,0
24:1 ω 9	0,44 \pm 0,0	0,35 \pm 0,0	0,46 \pm 0,0	0,35 \pm 0,01	0,58 \pm 0,0	0,58 \pm 0,0
Saponificáveis	100,00 \pm 0,0	100,00 \pm 0,0	100,00 \pm 0,0	100,00 \pm 0,0	100,00 \pm 0,0	100,0 \pm 0,0
Σ SAT	16,285 \pm 0,1	17,54 \pm 0,1	16,31 \pm 0,1	17,74 \pm 0,1	18,63 \pm 0,6	17,16 \pm 0,1
Σ AGMI	60,12 \pm 0,1	59,58 \pm 0,2	59,97 \pm 0,0	59,56 \pm 0,1	58,02 \pm 0,2	57,92 \pm 0,2
Σ AGPI	20,27 \pm 0,1	19,97 \pm 0,1	20,26 \pm 0,1	19,74 \pm 0,3	20,10 \pm 0,2	20,93 \pm 0,1
Σ ω -3	18,54 \pm 0,1	18,39 \pm 0,1	18,53 \pm 0,1	18,21 \pm 0,1	18,14 \pm 0,2	17,29 \pm 0,0
Σ ω -6	1,73 \pm 0,0	1,59 \pm 0,2	1,73 \pm 0,0	1,53 \pm 0,2	2,13 \pm 0,0	2,11 \pm 0,0
P/S	1,24 \pm 0,0	1,14 \pm 0,0	1,24 \pm 0,0	1,11 \pm 0,0	1,08 \pm 0,0	1,22 \pm 0,5
ω -3 / ω -6	10,71 \pm 0,1	11,73 \pm 1,9	10,71 \pm 0,0	11,99 \pm 1,4	9,23 \pm 0,1	9,44 \pm 0,2

SAT ácidos graxos saturados; AGMI ácidos graxos monoinsaturados; AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosahexaenóico; A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante produzido durante outono; C: óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera; * Indica que o óleo testado não foi tratado com antioxidante.

Tabela A3. Perfil de ácidos graxos dos óleos de pescado produzidos no navio American Triumph, expresso em mg/g de óleo

Ácidos graxos	Amostras					
	A*	A	B*	B	C*	C
14:0	47,21 \pm 0,74	44,8 \pm 1,6	46,82 \pm 0,5	45,98 \pm 0,2	40,56 \pm 0,9	40,15 \pm 0,2
14:1 ω 5	1,08 \pm 0,0	00,0 \pm 0,0	1,03 \pm 0,0	1,13 \pm 0,0	1,10 \pm 0,0	1,06 \pm 0,0
NI 1	00,0 \pm 0,0	00,0 \pm 0,0	00,0 \pm 0,0	00,0 \pm 0,0	1,20 \pm 0,0	1,24 \pm 0,0
15:0	1,65 \pm 0,0	1,62 \pm 0,1	1,63 \pm 0,0	1,59 \pm 0,0	2,18 \pm 0,1	2,12 \pm 0,0
Iso or Ante-iso 16:0	00,0 \pm 0,0	00,0 \pm 0,0	00,0 \pm 0,0	00,0 \pm 0,0	1,59 \pm 0,2	1,72 \pm 0,2

16:0	78,66 ± 0,9	81,14 ± 2,6	76,44 ± 1,2	85,29 ± 0,4	97,99 ± 3,4	95,42 ± 0,6
16:1 ω11	1,74 ± 0,0	1,37 ± 0,1	1,72 ± 0,0	1,45 ± 0,0	1,26 ± 0,1	1,32 ± 0,0
16:1 ω7	92,97 ± 1,1	98,18 ± 2,8	90,13 ± 1,3	100,57 ± 0,1	83,6 ± 0,3	81,50 ± 0,2
16:1 ω5	2,78 ± 0,0	2,43 ± 0,1	2,68 ± 0,4	2,48 ± 0,0	2,74 ± 0,0	2,75 ± 0,0
NI 2	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	1,00 ± 0,0	0,95 ± 0,0
Ante-iso 17:0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	7,83 ± 0,1	8,03 ± 0,1
17:0	5,30 ± 0,1	5,3 ± 0,2	5,29 ± 0,1	5,35 ± 0,0	4,03 ± 0,0	4,03 ± 0,0
17:1 ω11	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	8,58 ± 0,2	9,11 ± 0,4
17:1 ω9	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	1,32 ± 0,0	1,33 ± 0,0
Iso or Ante-iso 18:0	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	5,55 ± 0,0	5,80 ± 0,0
18:0	11,93 ± 0,1	12,43 ± 0,8	10,98 ± 0,2	12,57 ± 0,2	14,11 ± 0,5	12,85 ± 0,1
18:1 ω9 <i>trans</i>	19,75 ± 1,1	16,56 ± 0,6	17,75 ± 0,6	16,8 ± 0,0	17,38 ± 0,1	17,37 ± 0,0
18:1 ω9 <i>cis</i>	53,31 ± 0,5	61,97 ± 1,9	47,03 ± 0,9	63,47 ± 0,9	100,72 ± 1,0	103,62 ± 0,5
18:1 ω7	31,22 ± 0,3	36,79 ± 0,9	28,42 ± 0,4	37,79 ± 0,9	42,15 ± 0,4	41,88 ± 0,2
18:2 ω6 <i>trans</i>	4,78 ± 0,6	3,925 ± 0,0	4,72 ± 0,1	4,04 ± 0,0	3,10 ± 0,0	2,91 ± 0,0
18:2 ω6 <i>cis</i>	5,18 ± 0,0	4,325 ± 0,2	4,96 ± 0,1	4,33 ± 0,0	5,74 ± 0,1	5,86 ± 0,0
18:3 ω6	3,08 ± 0,0	3,1 ± 0,2	3,08 ± 0,1	3,08 ± 0,0	2,61 ± 0,0	2,54 ± 0,0
18:3 ω3	2,83 ± 0,0	2,11 ± 0,2	2,71 ± 0,0	2,07 ± 0,0	3,72 ± 0,0	3,93 ± 0,0
18:4 ω3	14,28 ± 0,1	10,40 ± 0,2	14,01 ± 0,2	10,54 ± 0,9	12,85 ± 0,1	13,73 ± 0,0
20:1 ω11	136,98 ± 1,3	119,21 ± 2,9	134,64 ± 2,3	121,91 ± 0,5	93,67 ± 1,2	95,72 ± 0,4
20:1 ω9	39,71 ± 0,4	32,75 ± 0,9	38,66 ± 0,6	33,47 ± 0,1	47,80 ± 0,6	48,30 ± 0,2
20:1 ω7	2,67 ± 0,0	2,50 ± 0,0	2,6 ± 0,1	2,59 ± 0,0	2,60 ± 0,0	2,28 ± 0,0
20:1 ω5	0,54 ± 0,7	1,11 ± 0,0	0,0,0 ± 0,0	0,0,0 ± 0,0	0,93 ± 0,0	0,90 ± 0,0
20:2 ω6	1,28 ± 0,0	0,63 ± 0,7	1,22 ± 0,0	0,56 ± 0,8	1,51 ± 0,0	1,49 ± 0,0
20:3 ω6	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	1,67 ± 0,0	1,65 ± 0,0
20:4 ω3	3,42 ± 0,08	2,72 ± 0,1	3,3 ± 0,08	2,78 ± 0,0	4,03 ± 0,1	4,31 ± 0,0
20:5 ω3 (EPA)	90,43 ± 0,9	90,26 ± 2,2	88,73 ± 1,3	92,03 ± 0,6	87,25 ± 1,0	90,37 ± 0,3
22:1 ω11	130,37 ± 1,6	104,98 ± 2,8	131,745 ± 2,1	107,52 ± 0,3	104,57 ± 1,4	110,04 ± 0,7
22:1 ω9	9,20 ± 0,1	7,7 ± 0,3	9,29 ± 0,1	7,83 ± 0,0	12,01 ± 0,1	12,56 ± 0,1
22:1 ω7	2,66 ± 0,0	2,27 ± 0,0	2,88 ± 0,0	2,32 ± 0,0	2,26 ± 0,0	2,16 ± 0,0
22:2 ω6	4,47 ± 0,0	4,47 ± 0,2	4,49 ± 0,1	4,49 ± 0,0	4,39 ± 0,1	4,60 ± 0,0
22:5 ω3	7,16 ± 0,0	5,94 ± 0,1	6,96 ± 0,2	6,2 ± 0,0	8,08 ± 0,1	7,19 ± 0,1
22:6 ω3(DHA)	46,64 ± 0,6	40,85 ± 1,0	44,65 ± 0,5	41,16 ± 0,5	45,97 ± 0,5	46,41 ± 0,1

NI 3	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	00,0 ± 0,0	1,86 ± 0,0	1,77 ± 0,1
24:1 ω9	3,87 ± 0,1	2,915 ± 0,2	3,98 ± 0,0	2,99 ± 0,1	5,20 ± 0,1	5,18 ± 0,0
Saponificáveis	888,67 ± 6,6	828,56 ± 25,8	864,98 ± 6,8	850,26 ± 2,6	848,96 ± 12,9	902,0 ± 5,1
Σ SAT	144,76 ± 1,8	145,30 ± 5,3	141,17 ± 2,0	150,78 ± 0,7	158,88 ± 4,8	154,57 ± 1,0
Σ AGMI	534,29 ± 4,9	493,6 ± 13,6	519,02 ± 9,5	506,38 ± 0,9	514,03 ± 5,3	522,76 ± 2,4
Σ AGPI	180,14 ± 1,8	165,46 ± 6,1	175,35 ± 2,5	167,80 ± 2,9	181,64 ± 2,1	187,01 ± 0,7
Σ ω-3	164,75 ± 1,8	152,29 ± 3,7	160,37 ± 2,3	154,8 ± 1,0	151,30 ± 1,8	155,72 ± 0,6
Σ ω-6	15,38 ± 0,1	13,17 ± 2,4	14,98 ± 0,2	13,01 ± 1,6	16,39 ± 0,2	16,50 ± 0,1
P/S	1,24 ± 0,0	1,14 ± 0,0	1,24 ± 0,0	1,11 ± 0,0	1,14 ± 0,4	1,21 ± 0,7
ω-3 / ω6	10,71 ± 0,1	11,73 ± 1,9	10,71 ± 0,0	11,99 ± 1,4	9,23 ± 0,1	9,44 ± 0,2

SAT ácidos graxos saturados; AGMI ácidos graxos monoinsaturados; AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosahexaenóico; A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante produzido durante outono; C: óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera; * Indica que o óleo testado não foi tratado com antioxidante.

Tabela A4. Perfil de ácidos graxos dos óleos de fígado produzidos em laboratório, expresso em %(peso/peso).

Ácidos graxos	Amostras (n=5)				
	D1	D2	D3	D4	E
	50°;15`	50°;30`	60°;15`	60°;30`	60°;30`
14:0	5,44 ± 0,1 ^b	5,46 ± 0,1 ^b	5,50 ± 0,1 ^{ab}	4,40 ± 2,4 ^a	4,05 ± 0,2 [*]
NI 1	0,09 ± 0,0 ^b	0,02 ± 0,0 ^a	0,09 ± 0,0 ^a	0,04 ± 0,1 ^{a*}	0,08 ± 0,0
14:1 ω5	0,14 ± 0,1 ^c	0,06 ± 0,1 ^a	0,14 ± 0,0 ^c	0,10 ± 0,0 ^b	0,11 ± 0,0
NI 2	0,07 ± 0,0 ^c	0,01 ± 0,0 ^b	0,07 ± 0,0 ^b	0,0 ± 0,0 ^{c*}	0,13 ± 0,0
15:0	0,17 ± 0,0 ^b	0,15 ± 0,0 ^b	0,16 ± 0,0 ^b	0,13 ± 0,0 ^{a*}	0,24 ± 0,0
15:1	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,0 ^a	0,04 ± 0,0 ^b	0,0 ± 0,0 [*]
Iso or Ante iso16:0	0,21 ± 0,0 ^b	0,20 ± 0,0 ^b	0,22 ± 0,0 ^b	1,85 ± 0,0 ^{a*}	0,20 ± 0,0
16:0	8,84 ± 0,1 ^{ab}	9,17 ± 0,2 ^c	8,67 ± 0,0 ^b	7,05 ± 3,9 ^{a *}	8,8 ± 0,0
16:1 ω11	0,06 ± 0,0 ^b	0,01 ± 0,0 ^a	0,06 ± 0,0 ^b	0,0 ± 0,0 ^{a *}	0,15 ± 0,0
16:1 ω9	0,15 ± 0,0 ^a	0,16 ± 0,0 ^a	0,15 ± 0,0 ^a	0,25 ± 0,0 ^b	0,15 ± 0,0 [*]
16:1 ω7	10,67 ± 0,2 ^b	10,78 ± 0,2 ^b	10,34 ± 0,0 ^b	8,56 ± 0,6 ^a	8,54 ± 0,2
16:1 ω5	0,29 ± 0,0 ^a	0,29 ± 0,0 ^a	0,29 ± 0,0 ^a	0,41 ± 0,3 ^b	0,27 ± 0,0 [*]
Iso 17:0	0,10 ± 0,0 ^c	0,00 ± 0,0 ^a	0,11 ± 0,0 ^c	0,02 ± 0,0 ^{b*}	0,10 ± 0,0

Ante iso17:0	0,61 ± 0,0 ^a	0,64 ± 0,0 ^a	0,85 ± 0,0 ^b	0,68 ± 0,0 ^a	0,36 ± 0,0*
17:0	0,69 ± 0,0 ^{bc}	0,70 ± 0,1 ^c	0,64 ± 0,0 ^b	0,52 ± 0,3 ^{a*}	1,41 ± 0,1
17:1 ω9	0,0 ± 0,0 ^a	0,01 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^a	0,21 ± 0,0 ^b	0,14 ± 0,0*
Iso or Ante iso18:0	1,03 ± 0,0 ^a	1,12 ± 0,0 ^b	1,13 ± 0,0 ^b	1,18 ± 0,0 ^b	0,50 ± 0,0*
18:0	1,32 ± 0,0 ^b	1,31 ± 0,0 ^b	1,21 ± 0,0 ^a	1,46 ± 0,4 ^c	0,0 ± 0,0*
18:1 ω9 <i>trans</i>	2,19 ± 0,1 ^a	2,15 ± 0,1 ^a	2,20 ± 0,0 ^a	2,58 ± 0,9 ^b	1,44 ± 0,1*
18:1 ω9 <i>cis</i>	6,52 ± 0,3 ^{bc}	6,79 ± 0,4 ^c	6,27 ± 0,2 ^b	5,13 ± 2,6 ^{a*}	15,08 ± 0,1
18:1 ω7	3,87 ± 0,13 ^b	3,95 ± 0,2 ^b	3,64 ± 0,1 ^b	3,09 ± 0,48 ^{a*}	5,90 ± 0,3
18:2 ω6 <i>trans</i>	0,50 ± 0,0 ^a	0,51 ± 0,0 ^a	0,52 ± 0,0 ^a	0,42 ± 0,2 ^b	0,27 ± 0,0*
18:2 ω6 <i>cis</i>	0,44 ± 0,0 ^b	0,44 ± 0,0 ^b	0,42 ± 0,0 ^b	0,41 ± 0,0 ^{a*}	0,64 ± 0,0
18:3 ω6	0,29 ± 0,0 ^a	0,33 ± 0,0 ^b	0,33 ± 0,0 ^b	0,29 ± 0,0 ^a	0,26 ± 0,0*
NI 3	0,12 ± 0,1 ^b	0,00 ± 0,0 ^a	0,01 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,00
18:3 ω3	0,20 ± 0,0 ^b	0,18 ± 0,6 ^a	0,19 ± 0,0 ^a	0,26 ± 0,0 ^{c*}	0,34 ± 0,0
18:3 ω4	0,99 ± 0,0 ^a	1,11 ± 0,0 ^b	1,03 ± 0,0 ^b	1,44 ± 0,3 ^b	1,45 ± 0,0
18:4 ω3	0,28 ± 0,0 ^b	0,31 ± 0,0 ^c	0,31 ± 0,0 ^c	0,25 ± 0,1 ^a	0,25 ± 0,0
NI 4	0,03 ± 0,0 ^a	0,01 ± 0,0 ^a	0,06 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0
20:0	0,13 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0 ^a	0,10 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0
20:1 ω11	17,05 ± 0,6 ^b	16,81 ± 0,6 ^{ab}	17,65 ± 0,1 ^b	14,83 ± 0,8 ^a	7,51 ± 0,6*
20:1 ω9	4,35 ± 0,1 ^b	4,25 ± 0,1 ^b	4,30 ± 0,0 ^b	3,57 ± 1,8 ^{a*}	4,49 ± 0,3
20:1 ω7	0,28 ± 0,0 ^b	0,29 ± 0,0 ^b	0,27 ± 0,0 ^b	0,23 ± 0,1 ^a	0,24 ± 0,0
20:1 ω5	0,12 ± 0,0 ^b	0,01 ± 0,0 ^a	0,12 ± 0,0 ^b	0,01 ± 0,0 ^{a*}	0,05 ± 0,0
20:2 ω6	0,12 ± 0,0 ^b	0,01 ± 0,0 ^a	0,11 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0 ^{a*}	0,17 ± 0,0
NI 5	0,13 ± 0,0 ^b	0,03 ± 0,0 ^a	0,12 ± 0,0 ^b	0,04 ± 0,0 ^{a*}	0,19 ± 0,0
20:3 ω	0,00 ± 0,0 ^a	0,22 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0
20:4 ω3	0,27 ± 0,0 ^a	0,29 ± 0,0 ^{ab}	0,27 ± 0,0 ^a	0,37 ± 0,0 ^{c*}	0,44 ± 0,0
20:5 ω3 (EPA)	8,92 ± 0,5 ^a	9,86 ± 0,1 ^c	9,35 ± 0,2 ^b	9,68 ± 0,1 ^{bc}	11,38 ± 0,4*
22:1 ω11	14,46 ± 0,6 ^a	13,98 ± 0,3 ^a	14,51 ± 0,1 ^a	14,49 ± 0,5 ^a	9,30 ± 0,9*
22:1 ω9	0,96 ± 0,0 ^a	0,91 ± 0,0 ^a	0,92 ± 0,0 ^a	0,94 ± 0,0 ^{a*}	1,27 ± 0,1
22:1 ω7	0,28 ± 0,0 ^a	0,27 ± 0,0 ^a	0,26 ± 0,0 ^a	0,29 ± 0,0 ^a	0,22 ± 0,0*
22:2 ω6	0,48 ± 0,0 ^a	0,51 ± 0,0 ^a	0,49 ± 0,0 ^a	0,51 ± 0,0 ^{a*}	0,58 ± 0,0
22:5 ω3	0,68 ± 0,0 ^a	0,72 ± 0,0 ^a	0,71 ± 0,0 ^a	0,73 ± 0,0 ^a	0,81 ± 0,0
22:6 ω3 (DHA)	4,42 ± 0,34 ^b	4,79 ± 0,0 ^a	4,55 ± 0,1 ^b	4,87 ± 0,14 ^{a*}	5,15 ± 0,17
NI 6	0,24 ± 0,0 ^b	0,03 ± 0,0 ^a	0,24 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0 ^{a*}	0,09 ± 0,0

24:1 ω 9	0,36 \pm 0,0 ^a	0,33 \pm 0,0 ^a	0,34 \pm 0,0 ^a	0,35 \pm 0,0 ^{a*}	0,51 \pm 0,0
Saponificáveis	100,0 \pm 0,0	100,0 \pm 0,0	100,00 \pm 0,1	100,00 \pm 0,0	100,0 \pm 0,0
Σ SAT	18,78 \pm 0,2 ^b	18,93 \pm 0,1 ^{ab}	18,58 \pm 0,1 ^b	19,33 \pm 2,8 ^{a*}	21,04 \pm 0,52
Σ AGMI	60,92 \pm 1,4 ^b	61,10 \pm 0,4 ^{ab}	61,50 \pm 0,4 ^a	61,48 \pm 0,6 ^a	54,95 \pm 0,8*
Σ AGPI	18,69 \pm 1,5 ^c	19,16 \pm 0,2 ^b	18,43 \pm 0,4 ^c	19,30 \pm 0,2 ^{a*}	22,017 \pm 0,4
Σ ω -3	13,55 \pm 0,10 ^b	13,55 \pm 0,2 ^b	15,92 \pm 0,1 ^b	16,69 \pm 1,8 ^a	18,49 \pm 0,3
Σ ω -6	1,35 \pm 0,1 ^b	1,12 \pm 0,3 ^c	1,52 \pm 0,0 ^a	1,36 \pm 0,1 ^{b*}	2,12 \pm 0,0
P/S	1,10 \pm 0,0 ^a	1,10 \pm 0,3 ^a	1,10 \pm 0,43 ^a	1,10 \pm 0,0 ^a	0,98 \pm 0,10
ω -3 / ω -6	10,0 \pm 0,2 ^c	12,10 \pm 0,1 ^a	10,50 \pm 0,3 ^c	12,30 \pm 0,1 ^a	8,72 \pm 0,1*

SAT ácidos graxos saturados; AGMI ácidos graxos monoinsaturados; AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico ; DHA ácidos docosahexaenóico; D: óleo de fígado produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado produzido em laboratório durante primavera; Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0,05$; * Indica diferença estatística entre os óleos provenientes de diferentes do outono e primavera; n= número de réplicas

Tabela A5. Perfil de ácidos graxos dos óleos de pescada produzidos em laboratório, expresso em mg/g de óleo.

Ácidos graxos	Amostras (n=5)				
	D1	D2	D3	D4	E
	50 °C;15'	50 °C;30'	60 °C;15'	60 °C;30'	60 °C;30'
14:0	38,42 \pm 1,2 ^b	41,76 \pm 1,3 ^{ab}	41,44 \pm 0,5 ^{ab}	45,45 \pm 2,2 ^a	25,68 \pm 0,8 *
NI 1	0,66 \pm 0,0 ^b	0,86 \pm 0,2 ^a	0,70 \pm 0,0 ^b	0,94 \pm 0,0 ^a	0,54 \pm 0,1 *
14:1 ω 5	1,00 \pm 0,1 ^a	0,44 \pm 0,4 ^b	1,03 \pm 0,0 ^a	0,60 \pm 0,0 ^b	0,67 \pm 0,0
NI 2	1,0 \pm 0,0 ^a	0,56 \pm 0,0 ^b	1,03 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^{c *}	0,83 \pm 0,0
15:0	1,19 \pm 0,1 ^b	1,27 \pm 0,0 ^{ab}	1,17 \pm 0,0 ^b	1,35 \pm 0,1 ^{a *}	1,49 \pm 0,0
15:1	0,33 \pm 0,1 ^a	0,00 \pm 0,0 ^b	0,00 \pm 0,0 ^b	0,00 \pm 0,0 ^b	0,00 \pm 0,0
Iso or Ante iso16:0	1,48 \pm 0,1 ^c	1,56 \pm 0,7 ^b	1,59 \pm 0,0 ^b	1,69 \pm 0,0 ^a	1,26 \pm 0,1 *
16:0	62,41 \pm 1,6 ^b	70,11 \pm 2,6 ^a	65,33 \pm 0,5 ^b	73,11 \pm 3,8 ^{a *}	80,34 \pm 0,6
16:1 ω 11	0,44 \pm 0,0 ^b	0,48 \pm 0,0 ^b	0,50 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^{c *}	0,95 \pm 0,0
16:1 ω 9	1,07 \pm 0,0 ^b	1,19 \pm 0,0 ^b	1,15 \pm 0,0 ^b	1,29 \pm 0,0 ^a	0,95 \pm 0,0 *
16:1 ω 7	75,25 \pm 2,5 ^b	82,47 \pm 2,7 ^b	77,96 \pm 0,6 ^c	89,44 \pm 0,9 ^a	53,70 \pm 0,5 *
16:1 ω 5	2,03 \pm 0,1 ^b	2,25 \pm 0,1 ^b	2,20 \pm 0,0 ^b	2,47 \pm 0,1 ^{a_x}	1,71 \pm 0,1 *
Iso 17:0	0,73 \pm 0,0 ^a	0,40 \pm 0,0 ^b	0,82 \pm 0,02 ^a	0,75 \pm 0,3 ^b	0,00 \pm 0,0 *
Ante iso17:0	5,93 \pm 0,1 ^c	6,75 \pm 0,2 ^b	6,43 \pm 0,1 ^b	7,32 \pm 0,1 ^a	4,99 \pm 0,2 *

17:0	4,31 ± 0,1 ^c	4,91 ± 0,2 ^a	4,83 ± 0,1 ^a	5,42 ± 0,2 ^b	2,29 ± 0,1 *
17:1 ω ₉	0,61 ± 0,1 ^a	0,00 ± 0,0 ^b	0,68 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^b *	0,91 ± 0,0
Iso or Ante iso18:0	6,54 ± 1,6 ^c	8,53 ± 0,4 ^b	8,50 ± 0,3 ^b	9,51 ± 0,4 ^a	3,22 ± 0,2 *
18:0	9,19 ± 0,6 ^c	10,08 ± 0,4 ^b	9,17 ± 0,1 ^c	10,69 ± 0,3 ^a	11,49 ± 0,3
18:1 ω ₉ <i>trans</i>	14,05 ± 3,4 ^c	16,49 ± 0,5 ^b	16,60 ± 0,9 ^b	18,46 ± 0,4 ^a	9,28 ± 0,8 *
18:1 ω ₉ <i>cis</i>	42,6 ± 7,3 ^{cb}	51,97 ± 3,3 ^a	47,25 ± 1,6 ^c	53,57 ± 1,8 ^a *	93,22 ± 2,3
18:1 ω ₇	29,20 ± 4,4 ^b	30,20 ± 1,6 ^a	27,45 ± 0,7 ^{ab}	31,97 ± 0,9 ^a *	36,59 ± 0,5
18:2 ω ₆ <i>trans</i>	5,89 ± 5,2 ^b	3,94 ± 0,2 ^c	3,95 ± 0,1 ^c	4,36 ± 0,2 ^a	1,72 ± 0,1 *
18:2 ω ₆ <i>cis</i>	3,12 ± 0,1 ^b	3,39 ± 0,1 ^b	3,15 ± 0,0 ^b	3,66 ± 0,0 ^a *	4,05 ± 0,1
18:3 ω ₆	2,08 ± 0,3 ^a	2,53 ± 0,1 ^b	2,47 ± 0,2 ^b	2,63 ± 0,1 ^c	1,62 ± 0,1 *
NI 3	1,03 ± 0,4 ^a	0,00 ± 0,0 ^d	0,67 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0 ^d	0,00 ± 0,0
18:3 ω ₃	1,47 ± 0,1 ^b	1,40 ± 0,4 ^c	1,47 ± 0,0 ^b	1,66 ± 0,0 ^a *	2,64 ± 0,1
18:3 ω ₄	7,01 ± 0,2 ^c	8,46 ± 0,2 ^{ab}	7,73 ± 0,2 ^b	9,20 ± 0,3 ^a	9,26 ± 0,4
18:4 ω ₃	1,96 ± 0,0 ^b	2,37 ± 0,1 ^b	2,28 ± 0,1 ^b	2,61 ± 0,1 ^a	1,30 ± 0,1 *
NI 4	0,37 ± 0,0 ^b	0,41 ± 0,0 ^{ab}	0,44 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^c	0,00 ± 0,0
20:0	0,93 ± 0,2 ^a	0,00 ± 0,0 ^b	0,85 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0
20:1 ω ₁₁	120,34 ± 4,8 ^c	128,56 ± 5,4 ^{bc}	133,03 ± 0,8 ^b	145,36 ± 5,4 ^a	48,8 ± 3,8 *
20:1 ω ₉	30,67 ± 1,0 ^a	32,52 ± 1,0 ^a	32,39 ± 0,2 ^a	36,71 ± 1,34 ^a	29,03 ± 2,6 *
20:1 ω ₇	2,00 ± 0,1 ^b	2,22 ± 0,1 ^a	2,05 ± 0,1 ^b	2,41 ± 0,1 ^a	1,52 ± 0,1 *
20:1 ω ₅	0,82 ± 0,0 ^a	0,17 ± 0,4 ^b	0,88 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^c *	0,45 ± 0,3
20:2 ω ₆	0,90 ± 0,1 ^a	0,47 ± 0,0 ^b	0,83 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^c *	1,08 ± 0,0
NI 5	0,96 ± 0,1 ^a	0,00 ± 0,0 ^c	0,94 ± 0,0 ^a	0,42 ± 0,5 ^b *	1,21 ± 0,0
20:3 ω	0,11 ± 0,3 ^b	1,11 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^c	0,00 ± 0,0 ^c	0,00 ± 0,0
20:4 ω ₃	1,93 ± 0,2 ^c	2,21 ± 0,9 ^{ab}	2,00 ± 0,1 ^b	2,41 ± 0,1 ^a	2,78 ± 0,1
20:5 ω ₃ (EPA)	62,91 ± 3,3 ^d	75,36 ± 2,4 ^b	70,50 ± 1,7 ^c	81,07 ± 0,1 ^a	71,15 ± 1,2 *
22:1 ω ₁₁	102,04 ± 4,4 ^c	106,86 ± 3,8 ^b	109,38 ± 1,0 ^b	121,50 ± 5,5 ^a	61,05 ± 5,6 *
22:1 ω ₉	6,78 ± 0,3 ^a	6,94 ± 0,2 ^b	6,93 ± 0,1 ^b	7,91 ± 0,4 ^a *	8,31 ± 0,6
22:1 ω ₇	2,01 ± 0,1 ^b	2,08 ± 0,1 ^b	1,99 ± 0,0 ^c	2,42 ± 0,1 ^a	1,40 ± 0,1 *
22:2 ω ₆	3,38 ± 0,2 ^c	3,93 ± 0,1 ^b	3,70 ± 0,1 ^b	4,27 ± 0,1 ^a	3,65 ± 0,1 *
22:5 ω ₃	4,82 ± 0,2 ^c	5,49 ± 0,2 ^b	5,37 ± 0,1 ^b	6,13 ± 0,2 ^a	5,17 ± 0,3 *
22:6 ω ₃ (DHA)	31,19 ± 2,1 ^d	36,65 ± 1,0 ^b	34,28 ± 0,1 ^b	40,84 ± 1,1 ^a	32,56 ± 1,4 *
NI 6	1,70 ± 0,1 ^b	1,78 ± 0,0 ^b	1,84 ± 0,0 ^c	0,00 ± 0,0 *	0,70 ± 0,5
24:1 ω ₉	2,55 ± 0,1 ^{ab}	2,51 ± 0,1 ^b	2,60 ± 0,0 ^a	2,90 ± 0,0 *	3,36 ± 0,3

Saponificáveis	705,72 ± 9,94 ^c	754,70 ± 9,97 ^b	742,49 ± 5,28 ^b	841,08 ± 17,01 ^a	632,43 ± 14,5 *
Σ SAT	116,44 ± 3,7 ^c	128,13 ± 4,5 ^b	122,79 ± 1,3 ^b	136,03 ± 6,5 ^a	130,76 ± 0,9
Σ AGMI	439,11 ± 33,8 ^c	471,55 ± 19,7 ^b	467,34 ± 5,5 ^b	521,96 ± 17,2 ^a	351,03 ± 11,4 *
ΣAGPI	121,79 ± 7,3 ^d	143,36 ± 4,8 ^b	134,73 ± 3,3 ^c	154,87 ± 3,0 ^a	138,15 ± 2,1 *
Σ ω-3	104,33 ± 6,2 ^d	124,58 ± 4,2 ^b	115,91 ± 2,8 ^c	134,70 ± 2,0 ^a	115,57 ± 1,5 *
Σ ω-6	10,45 ± 0,9 ^b	10,31 ± 0,37 ^b	11,09 ± 0,3 ^a	10,97 ± 0,7 ^{a*}	13,32 ± 0,3
P/S	1,10 ± 0,0 ^a	1,10 ± 0,3 ^a	1,10 ± 0,4 ^a	1,10 ± 0,0 ^a	0,98 ± 0,1
ω-3 / ω-6	10,0 ± 0,2 ^b	12,10 ± 0,1 ^a	10,50 ± 0,3 ^b	12,30 ± 0,1 ^a	8,72 ± 0,1 *

SAT ácidos graxos saturados; AGMI ácidos graxos monoinsaturados; AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico ; DHA ácidos docosahexaenóico; D: óleo de fígado produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado produzido em laboratório durante primavera; Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0,05$; * Indica diferença estatística entre os óleos provenientes de diferentes do outono e primavera; n= número de réplicas.

Tabela A6. Perfil de ácidos graxos nos óleo de vísceras da polaca do Alasca produzido no navio American Triumph após o processo de destilação molecular; expresso em %(peso/peso).

Parâmetros	Tratamento (n=3)			
	3	4	5	6
Temperatura (°C)	190	200	210	210
Velocidade (rpm)	500	500	500	450
Ácidos graxos				
14:0	4,67 ± 0,1 ^a	4,69 ± 0,1 ^a	4,76 ± 0,0 ^a	4,91 ± 0,0
14:1ω7	0,10 ± 0,0 ^a	0,10 ± 0,0 ^a	0,10 ± 0,0 ^a	0,10 ± 0,0
14:1ω5	0,11 ± 0,0 ^a	0,11 ± 0,0 ^a	0,10 ± 0,0 ^a	0,11 ± 0,0
Iso or Ante iso 15:0	0,10 ± 0,0 ^a	0,10 ± 0,0 ^a	0,10 ± 0,0 ^a	0,10 ± 0,0
15:0	0,18 ± 0,0 ^a	0,18 ± 0,0 ^a	0,17 ± 0,0 ^a	0,18 ± 0,0
Iso or Anteiso 16:0	0,18 ± 0,0 ^a	0,13 ± 0,1 ^a	0,18 ± 0,0 ^a	0,18 ± 0,0
16:0	8,29 ± 0,2 ^a	8,29 ± 0,1 ^a	8,37 ± 0,1 ^{a*}	8,50 ± 0,0
NI1	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0
16:1ω11	0,07 ± 0,0 ^a	0,07 ± 0,0 ^a	0,07 ± 0,0 ^{a*}	0,19 ± 0,0
16:1ω9	0,18 ± 0,0 ^a	0,18 ± 0,0 ^a	0,19 ± 0,0 ^a	0,08 ± 0,0*
NI 2	0,07 ± 0,0 ^a	0,07 ± 0,0 ^a	0,07 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0*

16:1 ω 7	9,64 \pm 0,2 ^a	9,63 \pm 0,1 ^a	9,71 \pm 0,1 ^a	9,95 \pm 0,1*
16:1 ω 5	0,29 \pm 0,0 ^a	0,29 \pm 0,0 ^a	0,29 \pm 0,0 ^a	0,30 \pm 0,0
16:1 ω 4	0,14 \pm 0,0 ^a	0,14 \pm 0,0 ^a	0,14 \pm 0,0 ^a	0,14 \pm 0,0
16:2 ω 4	0,09 \pm 0,0 ^a	0,09 \pm 0,0 ^a	0,09 \pm 0,0 ^a	0,09 \pm 0,0
Iso 17:0	0,0 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0*	0,04 \pm 0,0
Ante iso 17:0	0,84 \pm 0,0 ^a	0,84 \pm 0,0 ^a	0,84 \pm 0,0 ^{a*}	0,87 \pm 0,3
17:0	0,57 \pm 0,0 ^a	0,57 \pm 0,0 ^a	0,58 \pm 0,0 ^a	0,59 \pm 0,2
NI 3	0,42 \pm 0,0 ^a	0,42 \pm 0,0 ^a	0,45 \pm 0,0 ^{a*}	0,42 \pm 0,0*
17:1 ω 11	0,09 \pm 0,0 ^a	0,09 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0 ^{a*}	0,09 \pm 0,0
17:1 ω 9	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0
17:1 ω 7	0,97 \pm 0,0 ^a	0,97 \pm 0,0 ^a	0,97 \pm 0,0 ^{a*}	1,00 \pm 0,0
18:0	1,37 \pm 0,0 ^a	1,37 \pm 0,0 ^a	1,36 \pm 0,0 ^a	1,37 \pm 0,0
NI 4	0,00 \pm 0,0 ^b	0,00 \pm 0,0 ^b	0,0 \pm 0,0 ^b	0,00 \pm 0,0
18:1 ω 9 <i>trans</i>	2,03 \pm 0,0 ^a	2,02 \pm 0,0 ^a	2,02 \pm 0,0 ^{a*}	2,04 \pm 0,0
18:1 ω 9 <i>cis</i>	5,31 \pm 0,0 ^a	5,30 \pm 0,0 ^a	5,31 \pm 0,0 ^{a*}	5,34 \pm 0,0
18:1 ω 7	3,21 \pm 0,0 ^a	3,20 \pm 0,0 ^a	3,22 \pm 0,0 ^a	3,23 \pm 0,0
NI 5	0,54 \pm 0,0 ^a	0,54 \pm 0,0 ^a	0,54 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0*
18:2 ω 6 <i>trans</i>	0,0 \pm 0,00 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0*	0,54 \pm 0,0
18:2 ω 6 <i>cis</i>	0,57 \pm 0,0 ^a	0,56 \pm 0,0 ^a	0,56 \pm 0,0 ^{a†}	0,57 \pm 0,0
NI 6	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
18:3 ω 6	0,38 \pm 0,0 ^a	0,38 \pm 0,0 ^a	0,39 \pm 0,0 ^a	0,38 \pm 0,0
NI 7	0,06 \pm 0,0 ^b	0,05 \pm 0,0 ^b	0,00 \pm 0,0 ^{a*}	0,06 \pm 0,0
18:3 ω 3	0,32 \pm 0,0 ^a	0,32 \pm 0,0 ^a	0,31 \pm 0,0 ^a	0,32 \pm 0,0
18:4 ω 3	1,57 \pm 0,0 ^a	1,56 \pm 0,0 ^a	1,57 \pm 0,0 ^a	1,58 \pm 0,0
NI 8	0,35 \pm 0,0 ^b	0,35 \pm 0,0 ^b	0,0 \pm 0,0 ^{a*}	0,36 \pm 0,0
Iso or anteiso20:0	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0*	0,06 \pm 0,0
20:0	0,11 \pm 0,0 ^a	0,12 \pm 0,0 ^a	0,11 \pm 0,0 ^a	0,09 \pm 0,0*
20:1 ω 11	15,96 \pm 0,1 ^a	15,94 \pm 0,1 ^a	15,85 \pm 0,0 ^a	15,78 \pm 0,0*
20:1 ω 9	4,48 \pm 0,0 ^a	4,50 \pm 0,6 ^a	4,51 \pm 0,1 ^a	4,38 \pm 0,0*
20:1 ω 7	0,33 \pm 0,0 ^a	0,33 \pm 0,0 ^a	0,33 \pm 0,0 ^a	0,33 \pm 0,0
20:1 ω 5	0,12 \pm 0,0 ^a	0,12 \pm 0,0 ^a	0,12 \pm 0,0 ^a	0,12 \pm 0,0
20:2 ω 6	0,14 \pm 0,0 ^a	0,14 \pm 0,0 ^a	0,14 \pm 0,0 ^a	0,14 \pm 0,0
21:0	0,07 \pm 0,0 ^a	0,07 \pm 0,0 ^a	0,07 \pm 0,0 ^a	0,07 \pm 0,0
20:3 ω 6	0,15 \pm 0,0 ^a	0,15 \pm 0,0 ^a	0,14 \pm 0,0 ^a	0,15 \pm 0,0

20:3 ω 3	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0
NI 9	0,07 \pm 0,0 ^a	0,07 \pm 0,0 ^a	0,07 \pm 0,0	0,07 \pm 0,0
20:4 ω 3	0,39 \pm 0,0 ^a	0,39 \pm 0,0 ^a	0,38 \pm 0,0 ^a	0,39 \pm 0,0
20:5 ω 3 (EPA)	10,25 \pm 0,1 ^a	10,21 \pm 0,6 ^a	10,19 \pm 0,0	10,16 \pm 0,0
22:0	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0
22:1 ω 11	15,98 \pm 0,3 ^a	15,98 \pm 0,2 ^a	15,87 \pm 0,2	15,45 \pm 0,1*
22:1 ω 9	1,13 \pm 0,0 ^a	1,13 \pm 0,0 ^a	1,12 \pm 0,0 ^a	1,08 \pm 0,0*
22:1 ω 7	0,37 \pm 0,0 ^a	0,38 \pm 0,0 ^a	0,37 \pm 0,0 ^a	0,36 \pm 0,0
22:2 ω 6	0,53 \pm 0,0 ^a	0,54 \pm 0,0 ^a	0,53 \pm 0,0 ^a	0,52 \pm 0,0
NI 10	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0
22:5 ω 3	0,83 \pm 0,0 ^a	0,83 \pm 0,0 ^a	0,83 \pm 0,0 ^a	0,80 \pm 0,0*
22:6 ω 3 (DHA)	5,32 \pm 0,1 ^a	5,31 \pm 0,0 ^a	5,27 \pm 0,0 ^a	5,18 \pm 0,0*
NI 11	0,27 \pm 0,0 ^a	0,27 \pm 0,0 ^a	0,26 \pm 0,0 ^a	0,26 \pm 0,0*
24:1 ω 9	0,51 \pm 0,0 ^a	0,51 \pm 0,0 ^a	0,50 \pm 0,0 ^a	0,47 \pm 0,0*
Saponificáveis	100,00 \pm 0,0	100,00 \pm 0,0	100,0 \pm 0,0	100,0 \pm 0,0
Σ SAT	16,30 \pm 0,4 ^a	16,49 \pm 0,3 ^a	16,54 \pm 0,1 ^{a*}	16,98 \pm 0,1
Σ AGMI	61,88 \pm 0,2 ^a	60,98 \pm 0,2 ^b	60,90 \pm 0,12 ^b	60,86 \pm 0,1
Σ AGPI	20,60 \pm 0,2 ^a	20,56 \pm 0,1 ^a	20,46 \pm 0,1 ^{a*}	20,81 \pm 0,1
Σ ω -3	18,89 \pm 0,2 ^a	18,69 \pm 0,1 ^a	18,62 \pm 0,6 ^{a*}	18,43 \pm 0,1
Σ ω -6	1,77 \pm 0,0 ^a	1,78 \pm 0,0 ^a	1,76 \pm 0,0 ^{a*}	2,29 \pm 0,0
P/S	1,26 \pm 0,0 ^a	1,25 \pm 0,2 ^a	1,24 \pm 0,0 ^a	1,23 \pm 0,0
ω -3 / ω -6	10,70 \pm 0,2 ^a	10,50 \pm 3,2 ^a	10,58 \pm 0,0 ^a	8,06 \pm 0,0*

SAT ácidos graxos saturados; AGMI ácidos graxos monoinsaturados; AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico ; DHA ácidos docosahexaenóico. Tratamento de 3 a 5: Óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; óleo 6: Óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0,05$; * Indica diferença estatística entre os óleos purificados a 210°C em diferentes velocidade de rotação; n= número de réplicas.

Tabela A7. Perfil de ácidos graxos nos óleos da polaca do Alasca produzido pelo navio American Trimph após o processo de destilação molecular em diferentes temperaturas (190, 200 e 210 °C) e rotação (450 e 500rpm), expresso em mg/g de óleo

Parâmetros	Tratamentos (n=3)			
	3	4	5	6
Temperatura (°C)	190	200	210	210
Velocidade (rpm)	500	500	500	450
Ácidos graxos				
14:0	39,99 ± 2,3 ^b	39,61 ± 1,1 ^b	43,52 ± 0,3 ^{a*}	45,21 ± 1,8
14:1ω7	0,84 ± 0,0 ^{ab}	0,83 ± 0,0 ^b	0,90 ± 0,0 ^{a*}	0,95 ± 0,0
14:1ω5	0,90 ± 0,1 ^a	0,90 ± 0,1 ^a	0,95 ± 0,0 ^{a*}	0,99 ± 0,0
Iso or Ante iso 15:0	0,82 ± 0,0 ^b	0,81 ± 0,0 ^b	0,89 ± 0,0 ^{a*}	0,92 ± 0,0
15:0	1,50 ± 0,1 ^b	1,49 ± 0,1 ^b	1,60 ± 0,0 ^{a*}	1,65 ± 0,1
Iso or Anteiso 16:0	1,55 ± 0,1 ^b	1,11 ± 0,8 ^c	1,61 ± 0,0 ^{a*}	1,67 ± 0,1
16:0	70,96 ± 3,5 ^b	69,97 ± 1,2 ^{bc}	76,56 ± 0,1 ^{a*}	78,27 ± 2,5
NI 1	0,57 ± 0,0 ^a	0,57 ± 0,0 ^a	0,59 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 [*]
16:1ω11	1,57 ± 0,1 ^b	1,54 ± 0,0 ^c	1,68 ± 0,0 ^{a*}	1,74 ± 0,1
16:1ω9	0,62 ± 0,0 ^b	0,62 ± 0,0 ^b	0,68 ± 0,0 ^{a*}	0,71 ± 0,0
NI 2	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0
16:1ω7	82,53 ± 4,0 ^b	81,26 ± 1,4 ^b	88,83 ± 0,0 ^{a*}	91,58 ± 3,3
16:1ω5	2,49 ± 0,1 ^b	2,46 ± 0,0 ^b	2,69 ± 0,0 ^{a*}	2,77 ± 0,1
16:1ω4	1,18 ± 0,1 ^b	1,16 ± 0,0 ^b	1,26 ± 0,0 ^{a*}	1,30 ± 0,0
16:2ω4	0,75 ± 0,0 ^b	0,74 ± 0,0 ^b	0,81 ± 0,0 ^a	0,83 ± 0,0
Iso 17:0	0,10 ± 0,2 ^b	0,10 ± 0,0 ^b	0,32 ± 0,0 ^a	0,33 ± 0,0
Ante iso 17:0	7,20 ± 0,4 ^b	7,06 ± 0,16 ^b	7,78 ± 0,0 [*]	8,02 ± 0,3
17:0	4,92 ± 0,26 ^{ab}	4,83 ± 0,1 ^b	5,25 ± 0,0 ^{a*}	5,41 ± 0,2
NI 3	3,57 ± 0,1 ^b	3,52 ± 0,0 ^b	3,97 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 [*]
17:1ω11	0,75 ± 0,1 ^b	0,76 ± 0,1 ^b	0,93 ± 0,0 ^{a*}	3,91 ± 0,1
17:1ω9	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^{a*}	0,11 ± 0,1
17:1ω7	8,29 ± 0,4 ^b	8,14 ± 0,2 ^c	8,94 ± 0,0 ^{a*}	9,24 ± 0,3
18:0	11,76 ± 0,5 ^{ab}	11,55 ± 0,2 ^b	12,52 ± 0,0 ^{a*}	12,57 ± 0,4
NI 4	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0
18:1ω9 ^{trans}	17,34 ± 0,8 ^b	17,06 ± 0,1 ^c	18,47 ± 0,0 ^{a*}	18,81 ± 0,6

18:1 ω 9 <i>cis</i>	45,45 \pm 2,0 ^b	44,73 \pm 0,3 ^c	48,37 \pm 0,1 ^{a*}	49,16 \pm 1,5
18:1 ω 7	27,45 \pm 0,10 ^b	27,02 \pm 0,2 ^b	29,27 \pm 0,1 ^{a*}	29,70 \pm 0,9
NI 5	4,58 \pm 0,16 ^b	4,53 \pm 0,0 ^b	4,94 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 [*]
18:2 ω 6 <i>trans</i>	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^{a*}	4,98 \pm 0,14
18:2 ω 6 <i>cis</i>	4,84 \pm 0,2 ^b	4,75 \pm 0,1 ^c	5,16 \pm 0,0 ^{a*}	5,26 \pm 0,2
NI 6	0,00 \pm 0,0 ^b	0,00 \pm 0,0 ^b	0,42 \pm 0,0 ^a	0,30 \pm 0,3 [*]
18:3 ω 6	3,25 \pm 0,2 ^b	3,23 \pm 0,0 ^b	3,41 \pm 0,0 ^{a*}	3,46 \pm 0,1
NI 7	0,47 \pm 0,0 ^b	0,45 \pm 0,17 ^b	0,50 \pm 0,0 ^a	0,51 \pm 0,0
18:3 ω 3	2,75 \pm 0,2 ^{ab}	2,69 \pm 0,1 ^b	2,87 \pm 0,0 [*]	2,91 \pm 0,1
18:4 ω 3	13,41 \pm 0,6 ^{ab}	13,18 \pm 0,2 ^b	14,24 \pm 0,0 [*]	14,59 \pm 0,4
NI 8	3,0 \pm 0,2 ^b	2,98 \pm 0,1 ^b	3,19 \pm 0,0 ^{a*}	3,33 \pm 0,1
Iso or anteiso20:0	0,45 \pm 0,0 ^b	0,46 \pm 0,0 ^a	0,47 \pm 0,0 ^{a*}	0,52 \pm 0,0
20:0	0,96 \pm 0,15 ^b	0,98 \pm 0,1 ^a	0,95 \pm 0,0 ^b	0,87 \pm 0,0 [*]
20:1 ω 11	136,51 \pm 4,2 ^b	134,47 \pm 0,4 ^b	144,92 \pm 0,0 ^{a*}	145,26 \pm 3,8
20:1 ω 9	38,32 \pm 1,4 ^b	37,97 \pm 0,4 ^b	40,35 \pm 0,0 ^a	40,33 \pm 1,1
20:1 ω 7	2,79 \pm 0,1 ^b	2,77 \pm 0,0 ^b	2,98 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 [*]
20:1 ω 5	1,03 \pm 0,0 ^b	1,00 \pm 0,0 ^b	1,11 \pm 0,0 ^a	1,07 \pm 0,0
20:2 ω 6	1,23 \pm 0,1 ^b	1,21 \pm 0,1 ^b	1,27 \pm 0,0 ^{a_x}	1,27 \pm 0,0
21:0	0,60 \pm 0,1 ^a	0,60 \pm 0,1 ^a	0,60 \pm 0,0 ^{a*}	0,62 \pm 0,0
20:3 ω 6	1,28 \pm 0,1 ^b	1,26 \pm 0,1 ^b	1,32 \pm 0,0 ^{a*}	1,35 \pm 0,0
20:3 ω 3	0,61 \pm 0,0 ^{ab}	0,59 \pm 0,0 ^b	0,65 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 [*]
NI9	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0 ^{a*}	0,63 \pm 0,0 _x
20:4 ω 3	3,35 \pm 0,10 ^b	3,27 \pm 0,0 ^c	3,57 \pm 0,0 ^a	3,55 \pm 0,1 [*]
20:5 ω 3 (EPA)	87,66 \pm 3,0 ^b	86,19 \pm 0,2 ^b	92,62 \pm 0,2 ^{a*}	93,55 \pm 2,4
22:0	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0
22:1 ω 11	136,67 \pm 3,2 ^b	134,81 \pm 0,8 ^b	144,59 \pm 2,5 ^a	142,23 \pm 2,8 [*]
22:1 ω 9	9,65 \pm 0,3 ^b	9,54 \pm 0,0 ^b	10,20 \pm 0,2 ^a	9,93 \pm 0,2 [*]
22:1 ω 7	3,20 \pm 0,1 ^b	3,18 \pm 0,0 ^a	3,41 \pm 0,1 ^a	3,31 \pm 0,1 [*]
22:2 ω 6	4,51 \pm 0,2 ^b	4,56 \pm 0,0 ^b	4,84 \pm 0,1 ^a	0,00 \pm 0,0 [*]
NI 10	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a	0,63 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 [*]
22:5 ω 3	7,10 \pm 0,2 ^b	7,00 \pm 0,0 ^b	7,49 \pm 0,1 ^a	4,75 \pm 0,1 [*]
22:6 ω 3 (DHA)	45,50 \pm 1,30 ^b	44,77 \pm 0,1 ^b	47,88 \pm 0,6 ^{a*}	47,70 \pm 1,0
NI 11	2,32 \pm 0,1 ^{ab}	2,27 \pm 0,0 ^b	2,46 \pm 0,1 ^a	2,40 \pm 0,0 [*]

24:1 ω 9	4,33 \pm 0,1 ^b	4,28 \pm 0,1 ^c	4,56 \pm 0,1 ^a	4,34 \pm 0,1 [*]
Saponificáveis	855,56 \pm 31,0 ^b	843,68 \pm 4,1 ^c	913,56 \pm 4,6 ^{a*}	920,63 \pm 24,3
Σ SAT	139,49 \pm 7,9 ^b	139,17 \pm 3,4 ^b	152,35 \pm 0,15 ^{a*}	156,33 \pm 5,4
Σ AGMI	529,34 \pm 17,7 ^b	514,51 \pm 1,7 ^b	555,01 \pm 3,5 ^{a*}	560,31 \pm 15,1
Σ AGPI	176,25 \pm 6,1 ^b	173,44 \pm 0,4 ^b	186,13 \pm 1,1 ^{a*}	191,59 \pm 4,7
Σ ω -3	161,66 \pm 5,4 ^{ab}	157,69 \pm 0,32 ^b	169,32 \pm 1,0 ^a	169,7 \pm 4,1
Σ ω -6	15,12 \pm 0,8 ^b	15,01 \pm 0,25 ^c	15,99 \pm 0,1 ^{a*}	21,06 \pm 0,60
P/S	1,26 \pm 0,0 ^a	1,25 \pm 0,1 ^a	1,22 \pm 0,0 ^a	1,23 \pm 0,6
ω -3 / ω -6	10,7 \pm 0,2 ^a	10,50 \pm 1,3 ^a	10,59 \pm 0,0 ^a	8,06 \pm 0,0 [*]

SAT ácidos graxos saturados; AGMI ácidos graxos monoinsaturados; AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico ; DHA ácidos docosahexaenóico. Tratamento de 3 a 5: Óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; óleo 6: Óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0,05$; * Indica diferença estatística entre os óleos purificados a 210°C em diferentes velocidade de rotação; n= número de réplicas.

Tabela A8. Perfil dos ácidos graxos dos óleos de fígado e vísceras produzidos no navio American Trimph antes e após o processo de destilação molecular a 210°C a 450 rpm, expressos em % (peso/peso)

Ácidos graxos	Amostras (n=3)					
	A bruto	A purificado	B bruto	B purificado	C bruto	C purificado
14:0	4,97 \pm 0,1 ^b	4,91 \pm 0,0 ^a	5,40 \pm 0,0 [*]	5,33 \pm 0,7	4,45 \pm 0,0 _a	4,28 \pm 0,5 _b
14:1 ω 7	0,10 \pm 0,0 ^a	0,10 \pm 0,0 ^a	0,10 \pm 0,0	0,09 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0 _b	0,12 \pm 0,0 _a
14:1 ω 5	0,11 \pm 0,1 ^a	0,11 \pm 0,0 ^a	0,14 \pm 0,0	0,13 \pm 0,0	0,12 \pm 0,0 _a	0,11 \pm 0,0 _a
Iso or Ante iso 15:0	0,10 \pm 0,0 ^a	0,10 \pm 0,0 ^a	0,09 \pm 0,0	0,09 \pm 0,0	0,14 \pm 0,0 _a	0,13 \pm 0,0 _a
15:0	0,19 \pm 0,0 ^a	0,18 \pm 0,0 ^a	0,19 \pm 0,0	0,19 \pm 0,0	0,24 \pm 0,0 _a	0,23 \pm 0,0 _a
Iso or Anteiso 16:0	0,19 \pm 0,0 ^a	0,18 \pm 0,0 ^a	0,19 \pm 0,0	0,19 \pm 0,0	0,19 \pm 0,0 _b	0,21 \pm 0,0 _a
16:0	8,54 \pm 0,1 ^a	8,50 \pm 0,0 ^b	9,93 \pm 0,1 [*]	9,86 \pm 0,0	10,6 \pm 0,1 _a	10,39 \pm 0,0 _a
16:1 ω 11	0,07 \pm 0,0 ^b	0,19 \pm 0,0 ^a	0,14 \pm 0,0	0,14 \pm 0,0	0,15 \pm 0,0 _a	0,15 \pm 0,0 _a
16:1 ω 9	0,19 \pm 0,0 ^a	0,08 \pm 0,0 ^b	0,07 \pm 0,0	0,05 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0 ^b	0,13 \pm 0,0 _a
NI 1	0,00 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 _a
16:1 ω 7	9,95 \pm 0,1 ^a	9,95 \pm 0,1 ^a	11,83 \pm 0,1 [*]	11,70 \pm 0,0	9,05 \pm 0,0 _a	8,79 \pm 0,0 _b
16:1 ω 5	0,30 \pm 0,0 ^a	0,30 \pm 0,0 ^b	0,29 \pm 0,0	0,29 \pm 0,0	0,31 \pm 0,0 _a	0,30 \pm 0,0 _b
16:1 ω 4	0,14 \pm 0,0 ^a	0,14 \pm 0,0 ^c	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,11 \pm 0,0 _a	0,0 \pm 0,0 _b

16:2 ω 4	0,09 \pm 0,0 ^a	0,09 \pm 0,0 ^a	0,12 \pm 0,0	0,11 \pm 0,0	0,89 \pm 0,0 _a	0,0 \pm 0,0 _b
Iso 17:0	0,0 \pm 0,0 ^b	0,04 \pm 0,0 ^a	0,08 \pm 0,0	0,08 \pm 0,0	0,11 \pm 0,0 _a	0,11 \pm 0,0 _a
Ante iso 17:0	0,86 \pm 0,0 ^a	0,87 \pm 0,3 ^a	0,94 \pm 0,0	0,93 \pm 0,0	0,89 \pm 0,0 _a	0,87 \pm 0,0 _a
17:0	0,59 \pm 0,1 ^a	0,59 \pm 0,2 ^a	0,63 \pm 0,0	0,62 \pm 0,0	0,45 \pm 0,0 _a	0,44 \pm 0,0 _a
NI 2	0,41 \pm 0,0 ^a	0,42 \pm 0,0 ^b	0,73 \pm 0,0	0,71 \pm 0,0	1,01 \pm 0,1	0,99 \pm 0,0 ^a
17:1 ω 11	0,09 \pm 0,0 ^a	0,09 \pm 0,0 ^a	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,15 \pm 0,0 _a	0,14 \pm 0,0 _a
17:1 ω 9	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0 _a	0,00 \pm 0,0 _a
17:1 ω 7	0,99 \pm 0,0 ^a	1,00 \pm 0,0 ^a	1,02 \pm 0,0	1,01 \pm 0,0	0,65 \pm 0,0 _a	0,62 \pm 0,0 _b
18:0	1,31 \pm 0,1 ^b	1,37 \pm 0,0 ^a	1,60 \pm 0,0	1,56 \pm 0,1	1,43 \pm 0,0 _b	1,52 \pm 0,0 _a
NI 3	0,11 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0 ^b	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0 _a	0,0 \pm 0,0 _a
18:1 ω 9 <i>trans</i>	2,05 \pm 0,0 ^a	2,04 \pm 0,0 ^a	2,00 \pm 0,0	1,99 \pm 0,0	1,93 \pm 0,0 _a	1,94 \pm 0,0 _a
18:1 ω 9 <i>cis</i>	5,36 \pm 0,0 ^b	5,34 \pm 0,0 ^a	7,43 \pm 0,0	7,41 \pm 0,0	11,50 \pm 0,0 _a	11,42 \pm 0,0 _b
18:1 ω 7	3,23 \pm 0,01 ^a	3,23 \pm 0,0 ^a	4,42 \pm 0,0	4,41 \pm 0,0	4,65 \pm 0,0 _a	4,63 \pm 0,0 _a
NI 4	0,54 \pm 0,0 ^b	0,00 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0 _a	0,00 \pm 0,0 _a
C18:2 ω 6 <i>trans</i>	0,0 \pm 0,0 _a	0,54 \pm 0,0 ^b	0,47 \pm 0,0	0,47 \pm 0,0	0,32 \pm 0,0	0,32 \pm 0,0 ^a
18:2 ω 6 <i>cis</i>	0,57 \pm 0,0	0,57 \pm 0,0 ^b	0,51 \pm 0,0	0,50 \pm 0,0	0,65 \pm 0,0 _a	0,64 \pm 0,0 _a
NI 5	0,0 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0 _a	0,0 \pm 0,0 _a
18:3 ω 6	0,40 \pm 0,0 ^a	0,38 \pm 0,0 ^a	0,38 \pm 0,0	0,38 \pm 0,0	0,28 \pm 0,0 _a	0,29 \pm 0,0 _a
NI 6	0,0 \pm 0,0 ^b	0,06 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0 _a	0,0 \pm 0,0 _a
18:3 ω 3	0,32 \pm 0,0 ^a	0,32 \pm 0,0 ^a	0,25 \pm 0,0	0,24 \pm 0,0	0,44 \pm 0,0 _a	0,43 \pm 0,0 _a
18:4 ω 3	1,58 \pm 0,0 ^a	1,58 \pm 0,0 ^a	1,25 \pm 0,0	1,24 \pm 0,0	1,52 \pm 0,0 _a	1,51 \pm 0,0 _a
NI 7	0,35 \pm 0,0 ^a	0,36 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0 _a	0,0 \pm 0,0 _a
Iso or anteiso20:0	0,0 \pm 0,0 ^b	0,06 \pm 0,0 ^a	0,32 \pm 0,0	0,31 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0 _b	0,24 \pm 0,0 _a
20:0	0,12 \pm 0,0 ^a	0,09 \pm 0,0 ^b	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0 _a	0,0 \pm 0,0 _a
20:1 ω 11	15,72 \pm 0,0 ^b	15,78 \pm 0,0 ^b	13,99 \pm 0,0	14,14 \pm 0,0*	10,63 \pm 0,0 _b	10,72 \pm 0,0 _a
20:1 ω 9	4,46 \pm 0,0 ^b	4,38 \pm 0,0 ^a	3,87 \pm 0,0	3,90 \pm 0,0	5,36 \pm 0,0 _a	5,40 \pm 0,0 _a
20:1 ω 7	0,32 \pm 0,0 ^a	0,33 \pm 0,0 ^b	0,32 \pm 0,0	0,32 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0 _a	0,29 \pm 0,0 _a
20:1 ω 5	0,12 \pm 0,0 ^a	0,12 \pm 0,0 ^a	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0 _a	0,09 \pm 0,0 _a
20:2 ω 6	0,14 \pm 0,0 ^a	0,14 \pm 0,0 ^a	0,13 \pm 0,0	0,13 \pm 0,0	0,16 \pm 0,0 _a	0,17 \pm 0,0 _a
21:0	0,07 \pm 0,0 ^a	0,07 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0 _a	0,0 \pm 0,0 _a
20:3 ω 6	0,15 \pm 0,0 ^a	0,15 \pm 0,0 ^a	0,14 \pm 0,0	0,15 \pm 0,0	0,18 \pm 0,0 _a	0,19 \pm 0,0 _a
NI 8	0,07 \pm 0,0 ^a	0,07 \pm 0,0 ^a	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0 _a	0,0 \pm 0,0 _a
20:4 ω 3	0,38 \pm 0,0 ^a	0,39 \pm 0,0 ^a	0,30 \pm 0,0	0,30 \pm 0,0	0,48 \pm 0,0 _a	0,47 \pm 0,0 _c
20:5 ω 3 (EPA)	10,12 \pm 0,1 ^a	10,16 \pm 0,0 ^a	10,64 \pm 0,0	10,63 \pm 0,0	10,0 \pm 0,0 _a	10,04 \pm 0,0 _a

22:0	0,27 ± 0,5 ^b	0,00 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0 _a
22:1ω11	15,52 ± 0,2 ^b	15,45 ± 0,1 ^a	12,20 ± 0,0	12,47 ± 0,0*	12,2 ± 0,1 _b	12,50 ± 0,0 _a
22:1ω9	1,10 ± 0,0 ^b	1,08 ± 0,0 ^a	0,91 ± 0,0	0,92 ± 0,0	1,40 ± 0,01 _a	1,42 ± 0,0 _a
22:1ω7	0,36 ± 0,0 ^a	0,36 ± 0,0 ^a	0,29 ± 0,0	0,29 ± 0,0	0,24 ± 0,0 _a	0,27 ± 0,0 _a
22:2ω6	0,54 ± 0,0 ^a	0,52 ± 0,0 ^a	0,53 ± 0,0	0,53 ± 0,0	0,51 ± 0,0 _a	0,52 ± 0,0 _a
22:5ω3	0,81 ± 0,0 ^a	0,80 ± 0,0 ^a	0,70 ± 0,0	0,70 ± 0,0	0,93 ± 0,0 _a	0,93 ± 0,0 _a
22:6ω3 (DHA)	5,16 ± 0,1 ^a	5,18 ± 0,0 ^a	4,70 ± 0,0	4,70 ± 0,0	5,15 ± 0,0 _a	5,21 ± 0,0 _a
NI 9	0,26 ± 0,0 ^a	0,26 ± 0,0 ^a	0,21 ± 0,0	0,21 ± 0,0	0,20 ± 0,0 _a	0,22 ± 0,0 _a
24:1ω9	0,49 ± 0,0 ^a	0,47 ± 0,0 ^a	0,35 ± 0,0	0,35 ± 0,0	0,58 ± 0,0 _a	0,61 ± 0,0 _a
Saponificáveis	100,00 ± 0,0	100,00 ± 0,0 ^b	100,00 ± 0,0	100,0 ± 0,0 _a	100,00 ± 0,0	100,00 ± 0,0 _a
Σ SAT	16,98 ± 0,3 ^a	16,98 ± 0,1 ^a	19,35 ± 0,1*	19,16 ± 0,1	17,16 ± 0,1 _b	18,42 ± 0,0 _a
Σ AGMI	60,68 ± 0,2 ^b	60,86 ± 0,1 ^a	60,43 ± 0,3	60,66 ± 0,0*	57,92 ± 0,2 _b	60,53 ± 0,0 _a
Σ AGPI	20,26 ± 0,1 ^b	20,81 ± 0,1 ^a	20,01 ± 0,2	19,97 ± 0,0	20,93 ± 0,1 _b	20,82 ± 0,0 _a
Σ ω-3	18,37 ± 0,1 ^b	18,43 ± 0,1 ^a	17,84 ± 0,2	17,80 ± 0,0	17,29 ± 0,0 _b	18,59 ± 0,0 _a
Σ ω-6	1,40 ± 0,0 ^a	2,29 ± 0,0 ^a	1,64 ± 0,0	2,17 ± 0,5*	2,11 ± 0,0 _b	2,13 ± 0,0 _a
P/S	1,12 ± 0,0 ^b	1,23 ± 0,0 ^b	1,03 ± 0,0	1,04 ± 0,5	1,22 ± 0,5 _a	1,13 ± 0,0 _a
ω-3 / ω-6	11,93 ± 0,36 ^a	8,06 ± 0,0 ^b	10,88 ± 0,0*	8,22 ± 0,0	9,44 ± 0,15 _b	8,72 ± 0,0 _a

SAT ácidos graxos saturados; AGMI ácidos graxos monoinsaturados; AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosaheptaenóico. A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante produzido durante outono; C: óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera; * Indica diferença estatística entre o óleo B bruto e purificado. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0,05$; n= número de réplicas.

Tabela A9. Perfil dos ácidos graxos dos óleos purificados produzidos pelo navio American Triumph após o processo de destilação molecular a 210 °C a 450rpm, expressos em mg/g de óleo

Ácidos graxos	Amostra (n=3)					
	A bruto	A purificado	B bruto	B purificado	C bruto	C purificado
14:0	38,46 ± 1,5 ^b	45,21 ± 1,8 ^a	40,15 ± 0,2 _a	39,76 ± 0,5 _b	46,71 ± 0,3	49,10 ± 0,7*
14:1ω7	0,80 ± 0,2 ^b	0,95 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 _b	1,07 ± 0,0 _a	0,84 ± 0,0	0,86 ± 0,0
14:1ω5	0,88 ± 0,1 ^b	0,99 ± 0,0 ^a	1,06 ± 0,0 _a	1,06 ± 0,0 _a	1,18 ± 0,0	1,24 ± 0,0*
Iso 15:0	0,77 ± 0,0 ^b	0,92 ± 0,0 ^a	1,24 ± 0,0 _a	1,25 ± 0,0 _a	0,76 ± 0,0	0,80 ± 0,0
15:0	1,44 ± 0,1 ^b	1,65 ± 0,1 ^a	2,12 ± 0,0 _a	2,13 ± 0,0 _a	1,64 ± 0,0	1,73 ± 0,0*

Iso 16:0	1,45 ± 0,0 ^b	1,67 ± 0,1 ^a	1,72 ± 0,2 _b	1,95 ± 0,0 _a	1,62 ± 0,1	1,77 ± 0,0*
16:0	66,12 ± 2,0 ^b	78,27 ± 2,5 ^a	95,42 ± 0,6 _b	96,58 ± 1,1 _a	85,91 ± 0,4	90,92 ± 1,7*
16:1ω11	0,56 ± 0,0 ^b	1,74 ± 0,1 ^a	1,32 ± 0,0 _a	1,35 ± 0,1 _a	1,18 ± 0,0	1,29 ± 0,1*
16:1ω9	1,46 ± 0,0 ^b	0,71 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 _b	1,19 ± 0,1 _a	0,63 ± 0,0*	0,47 ± 0,4
NI 1	0,56 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0
16:1ω7	77,04 ± 2,4 ^b	91,58 ± 3,3 ^a	81,50 ± 0,2 _a	81,69 ± 1,1 _a	102,34 ± 0,6	107,90 ± 2,0*
16:1ω5	2,32 ± 0,0 ^b	2,77 ± 0,1 ^a	2,75 ± 0,0 _a	2,80 ± 0,0 _a	2,55 ± 0,0	2,69 ± 0,1*
16:1ω4	1,05 ± 0,1 ^a	1,30 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0 _a	1,00 ± 0,0	1,04 ± 0,1
16:2ω4	0,68 ± 0,0 ^b	0,83 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0
Iso 17:0	0,00 ± 0,0 ^b	0,33 ± 0,0 ^a	0,95 ± 0,0 _b	1,05 ± 0,1 _a	0,68 ± 0,0	0,71 ± 0,1
Ante iso 17:0	6,66 ± 0,2 ^b	8,02 ± 0,3 ^a	8,03 ± 0,1 _a	8,07 ± 0,1 _a	8,10 ± 0,0	8,56 ± 0,2*
17:0	4,60 ± 0,2 ^b	5,41 ± 0,2 ^a	4,03 ± 0,0 _a	4,06 ± 0,1 _a	5,46 ± 0,0	5,76 ± 0,1*
NI 2	3,21 ± 0,1 ^a	0,00 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0
17:1ω11	0,69 ± 0,1 ^b	3,91 ± 0,1 ^a	9,11 ± 0,4 _a	9,17 ± 0,1 _a	6,30 ± 0,1	6,57 ± 0,1*
17:1ω9	0,00 ± 0,0 ^a	0,0 ± 0,1 ^a	1,33 ± 0,0 _a	1,34 ± 0,0 _a	0,84 ± 0,0	0,88 ± 0,0*
17:1ω7	7,68 ± 0,3 ^b	9,24 ± 0,3 ^a	5,80 ± 0,0 _a	5,76 ± 0,1 _a	8,87 ± 0,1	9,36 ± 0,2*
18:0	10,16 ± 0,7 ^b	12,57 ± 0,4 ^a	12,85 ± 0,1 _b	14,10 ± 0,1 _a	13,84 ± 0,1	14,36 ± 1,0*
NI 3	5,93 ± 8,8 ^a	0,00 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0
18:1ω9 <i>trans</i>	15,88 ± 0,9 ^b	18,81 ± 0,6 ^a	17,37 ± 0,0 _b	18,07 ± 0,2 _a	17,31 ± 0,1	18,31 ± 0,5*
18:1ω9 <i>cis</i>	41,47 ± 0,3 ^b	49,16 ± 1,5 ^a	103,62 ± 0,5 _b	106,10 ± 1,2 _a	64,31 ± 0,3	68,34 ± 1,4*
18:1ω7	24,72 ± 0,5 ^b	29,70 ± 0,92 ^a	41,88 ± 0,2 _b	42,98 ± 0,5 _a	38,28 ± 0,2	40,66 ± 0,8
NI 4	4,15 ± 0,2 ^a	0,00 ± 0,0 ^b	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0
18:2ω6 <i>trans</i>	0,0 ± 0,0 ^b	4,98 ± 0,14 ^a	2,91 ± 0,0 _a	3,00 ± 0,6 _a	4,11 ± 0,0	4,37 ± 0,1*
18:2ω6 <i>cis</i>	4,3 ± 0,1 ^b	5,26 ± 0,2 ^a	5,86 ± 0,0 _b	5,97 ± 0,1 _a	4,38 ± 0,0	4,64 ± 0,1*
NI 5	0,0 ± 0,0 ^b	0,30 ± 0,3 ^a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0
18:3ω6	3,09 ± 0,1 ^b	3,46 ± 0,1 ^a	2,54 ± 0,0 _b	2,65 ± 0,0 _a	3,33 ± 0,0	3,53 ± 0,1*
NI 6	0,0 ± 0,0 ^b	0,51 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0
18:3ω3	2,51 ± 0,1 ^b	2,91 ± 0,1 ^a	3,93 ± 0,0 _a	3,98 ± 0,0 _b	2,12 ± 0,0	2,25 ± 0,0*
18:4ω3	12,2 ± 1,6 ^b	14,59 ± 0,4 ^a	13,73 ± 0,0 _a	14,05 ± 0,2 _a	10,78 ± 0,1	11,45 ± 0,2*
NI 7	2,74 ± 0,3 ^b	3,33 ± 0,1 ^a	0,00 ± 0,0 _b	2,27 ± 0,0 _a	2,74 ± 0,0	2,90 ± 0,1*
Iso 20:0	0,0 ± 0,0 _b	0,52 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0 ^a
20:0	0,93 ± 0,2 ^b	0,87 ± 0,0 ^a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0 _a	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0 ^a
20:1ω11	121,67 ± 2,4 ^b	145,26 ± 3,8 ^a	95,72 ± 0,4 _b	99,61 ± 1,0 _a	121,09 ± 1,6	130,40 ± 2,7*
20:1ω9	34,53 ± 0,4 ^b	40,33 ± 1,1 ^a	48,30 ± 0,2 _b	50,15 ± 0,5 _a	33,50 ± 0,2	35,97 ± 0,7*

20:1 ω 7	2,46 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 ^b	2,28 \pm 0,0 _b	2,73 \pm 0,0 _a	2,79 \pm 0,0	2,98 \pm 0,1*
20:1 ω 5	0,90 \pm 0,0 ^b	1,07 \pm 0,0 ^a	0,90 \pm 0,0 _a	0,88 \pm 0,0 _a	0,89 \pm 0,0	0,94 \pm 0,0*
20:2 ω 6	1,11 \pm 0,1 ^b	1,27 \pm 0,0 ^a	1,49 \pm 0,0 _b	1,59 \pm 0,0 _a	1,12 \pm 0,0	1,22 \pm 0,0*
21:0	0,54 \pm 0,1 ^b	0,62 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0 _a	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0
20:3 ω 6	1,15 \pm 0,1 ^b	1,35 \pm 0,0 ^a	1,65 \pm 0,0 _b	1,73 \pm 0,0 _a	1,25 \pm 0,0	1,34 \pm 0,0*
NI 8	0,52 \pm 0,0 ^b	0,63 \pm 0,0 ^a	0,00 \pm 0,0 _a	0,00 \pm 0,0 _a	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0
20:4 ω 3	2,95 \pm 0,1 ^b	3,55 \pm 0,1 ^a	4,31 \pm 0,0 _a	4,35 \pm 0,1 _a	2,61 \pm 0,0	2,74 \pm 0,0*
20:5 ω 3 (EPA)	78,3 0 \pm 1,2 ^b	93,55 \pm 2,4 ^a	90,37 \pm 0,3 _a	93,29 \pm 01,0 _b	92,08 \pm 0,6	97,96 \pm 2,3*
22:0	0,27 \pm 0,5 ^a	0,00 \pm 0,0 ^b	0,00 \pm 0,0 _a	0,00 \pm 0,0 _a	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0
22:1 ω 11	120,05 \pm 1,2 ^b	142,23 \pm 2,8 ^a	110,04 \pm 0,7 _a	116,12 \pm 0 1,0 _a	105,61 \pm 2,8	115,0 \pm 2,4*
22:1 ω 9	8,55 \pm 0,17 ^b	9,93 \pm 0,2 ^a	12,56 \pm 0,1 _b	13,20 \pm 0,1 _a	7,90 \pm 0,0	8,48 \pm 0,2*
22:1 ω 7	2,82 \pm 0,0 ^b	3,31 \pm 0,1 ^a	2,16 \pm 0,0 _a	2,55 \pm 0,0 _a	2,51 \pm 0,0	2,66 \pm 0,0*
22:2 ω 6	4,21 \pm 0,2 ^a	0,00 \pm 0,0 ^b	0,00 \pm 0,0 _a	0,00 \pm 0,0 _a	0,00 \pm 0,0	0,00 \pm 0,0
22:5 ω 3	6,27 \pm 0,1 ^a	4,75 \pm 0,1 ^b	4,60 \pm 0,0 _b	4,86 \pm 0,0 _a	4,56 \pm 0,0	4,87 \pm 0,1*
22:6 ω 3 (DHA)	39,96 \pm 0,4 ^b	47,70 \pm 1,0 ^a	46,41 \pm 0,1 _b	48,46 \pm 0,5 _a	40,68 \pm 0,3	43,29 \pm 1,0*
NI 9	1,99 \pm 0,1 ^b	2,40 \pm 0,0 ^a	1,77 \pm 0,1 _b	2,07 \pm 0,0 _a	1,86 \pm 0,0	1,98 \pm 0,1*
24:1 ω 9	3,77 \pm 0,1 ^b	4,34 \pm 0,1 ^a	5,18 \pm 0,0 _b	5,65 \pm 0,0 _a	3,00 \pm 0,0	3,23 \pm 0,1*
Saponificáveis	864,98 \pm 6,8 ^b	920,44 \pm 25,6 ^a	902,0 \pm 5,1 _b	929,35 \pm 10,0 _a	850,26 \pm 2,6	922,01 \pm 19,7*
Σ SAT	131,51 \pm 5,1 ^b	156,33 \pm 5,4 ^a	154,57 \pm 1,0 _b	171,22 \pm 2,0 _a	167,46 \pm 0,7	176,62 \pm 3,8*
Σ AGMI	465,58 \pm 8,8 ^b	560,31 \pm 15,1 ^a	522,76 \pm 2,4 _a	562,58 \pm 5,9 _a	522,90 \pm 4,3	559,28 \pm 1,7*
Σ AGPI	157,75 \pm 2,7 ^b	191,59 \pm 4,7 ^a	187,01 \pm 0,7 _b	193,48 \pm 2,0 _a	173,12 \pm 1,0	184,13 \pm 4,2*
Σ ω -3	142,24 \pm 2,1 ^b	169,7 \pm 4,1 ^a	155,72 \pm 0,6 _b	172,79 \pm 1,8 _a	154,37 \pm 1,0	164,16 \pm 3,8*
Σ ω -6	11,92 \pm 0,4 ^b	21,06 \pm 0,60 ^a	16,50 \pm 0,1 _b	19,81 \pm 0,2 _a	14,19 \pm 0,0	19,97 \pm 0,5*
P/S	1,12 \pm 0,0 ^a	1,23 \pm 0,6 ^a	1,22 \pm 0,7 _a	1,13 \pm 0,0 _b	1,03 \pm 0,0	1,04 \pm 0,0
ω -3 / ω -6	11,93 \pm 0,4 ^a	8,06 \pm 0,0 ^b	9,44 \pm 0,2 _a	8,72 \pm 0,0 _b	10,88 \pm 0,0*	8,22 \pm 0,0

SAT ácidos graxos saturados; AGMI ácidos graxos monoinsaturados; AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosahexaenóico. A: óleo de vísceras com antioxidante produzido no outono; B: óleo de fígado com antioxidante produzido durante outono; C: óleo de vísceras com antioxidante produzido na primavera; * Indica diferença estatística entre o óleo B bruto e purificado. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0,05$; n= número de réplicas.

Tabela A10. Perfil de ácidos graxos dos óleos de fígado produzidos em laboratório antes e após o processo de destilação molecular a 210°C a 450rpm, expresso % (peso/peso).

Ácidos graxos	Amostras (n=3)			
	D bruto	D purificado	E bruto	E purificado
14:0	4.40 ±2.4 ^b	5.28 ±0.0 ^a	4.05 ±0.16 _a	4.75 ±0.0 _a
14:1 ω7	0.04 ±0.1 ^b	0.09 ±0.0 ^a	0.08 ±0.0 ^a	0.09 ±0.0 ^a
14:1 ω5	0.10 ±0.0 ^b	0.13 ±0.0 ^a	0.11 ±0.0 _b	0.12 ±0.0 _a
Iso or anteiso 15:0	0.06 ±0.0 ^a	0.07 ±0.0 ^a	0.13 ±0.0 _b	0.15 ±0.0 _a
15:0	0.13 ±0.0 ^b	0.16 ±0.0 ^a	0.24 ±0.0 _b	0.25 ±0.0 _a
Iso or ante iso 16:0	0.85 ±0.0 ^a	0.73 ±0.0 ^b	0.20 ±0.0 _b	0.24 ±0.1 _a
16:0	7.05 ±3.9 ^b	9.06 ±0.4 ^a	8.8 ±0.0 _b	12.98 ±0.0 _a
16:1 ω11	0.0 ±0.0 ^b	0.13 ±0.0 ^a	0.15 ±0.0 _b	0.17 ±0.0 _a
16:1 ω9	0.25 ±0.0 ^a	0.07 ±0.0 ^b	0.15 ±0.0 _b	0.16 ±0.0 _a
16:1 ω7	8.56 ±0.63 ^b	10.62 ±0.3 ^a	8.54 ±0.2 ^b	8.66 ±0.0 _a
16:1 ω 5	0.41 ±0.3 ^a	0.42 ±0.0 ^a	0.27 ±0.0 ^b	0.28 ±0.0 _a
16:1 ω4	0.00 ±0.0 ^b	0.11 ±0.0 ^a	0.00 ±0.00 ^b	0.11 ±0.0 _a
16:2 ω4	0.00 ±0.00 ^b	0.07 ±0.0 ^a	0.00 ±0.00 ^a	0.00 ±0.00 _a
Iso 17:0	0.2 ±0.0 ^a	0.00 ±0.0 ^b	0.00 ±0.00 ^a	0.00 ±0.00 _a
Iso or ante iso 17:0	0.68 ±0.0 ^b	0.75 ±0.0 ^a	0.40 ±0.00	0.65 ±0.0 _a
17:0	0.52 ±0.3 ^b	0.62 ±0.0 ^a	0.36 ±0.0 ^b	0.38 ±0.0 _a
17:1 ω11	0.00 ±0.0 ^b	0.56 ±0.0 ^a	0.00 ±0.00 ^b	1.31 ±0.1 ^a
17:1 ω9	0.00 ±0.00 ^b	0.08 ±0.0 ^a	0.09 ±0.00 _b	0.14 ±0.0 _a
Iso or ante iso 18:0	1.18 ±0.0	1.06 ±0.0	0.44±0.0 _b	0.47 ±0.0 _a
18:0	1.46 ±0.42 ^b	1.55 ±0.0 ^a	1.30 ±0.0 _b	2.04 ±0.0 _a
18:1 ω11	0.00 ±0.00 ^b	0.13 ±0.0 ^a	0.0 ±0.0	0.00 ±0.00
18:1 ω9trans	2.58 ±0.9 ^b	2.64 ±0.0 ^a	1.44 ±0.1 _b	1.46 ±0.0 _a
18:1 ω9cis	5.13 ± 2.6 ^b	6.83 ±0.5 ^a	9.8 ±0.1 _b	15.95 ±0.0 _a
18:1 ω7	3.09 ±0.48 ^b	3.98 ±0.2 ^a	5.90 ±0.3 _b	6.28 ±0.0 _a
18:1 ω6 trans	0.42 ±0.2 ^b	0.51 ±0.0 ^a	0.27 ±0.0 _b	0.30 ±0.0 _a
18:2 ω6 cis	0.41 ±0.0 ^b	0.44 ±0.0 ^a	0.64 ±0.0 _b	0.66 ±0.0 _a
18:3 ω6	0.29 ±0.0 ^b	0.35 ±0.0 ^a	0.26 ±0.0 _b	0.28 ±0.0 _a
18:3 ω3	0.26 ±0.0 ^b	0.28 ±0.0 ^a	0.34 ±0.0 _b	0.42 ±0.0 _a

18:3 ω 4	1.44 \pm 0.3 ^b	1.89 \pm 0.0 ^a	1.45 \pm 0.0 ^b	1.46 \pm 0.0 ^a
18:4 ω 3	0.25 \pm 0.1	0.29 \pm 0.0	0.2 \pm 0.0 ^a	0.00 \pm 0.0 ^b
Iso or anteiso 20:0	0.0 \pm 0.0	0.00 \pm 0.00	0.0 \pm 0.0 ^b	0.16 \pm 0.0 ^a
20:0	0.0 \pm 0.0	0.04 \pm 0.0	0.0 \pm 0.0 ^a	0.00 \pm 0.00 ^a
20:1 ω 11	14.83 \pm 0.8 ^b	16.69 \pm 0.7 ^a	4.51 \pm 0.6 ^b	7.34 \pm 0.0 ^a
20:1 ω 9	3.57 \pm 1.8 ^b	4.23 \pm 0.1 ^a	4.49 \pm 0.3 ^b	4.62 \pm 0.0 ^a
20:1 ω 7	0.23 \pm 0.1 ^b	0.30 \pm 0.0 ^a	0.24 \pm 0.0 ^b	0.28 \pm 0.0 ^a
20:1 ω 5	0.00 \pm 0.0 ^b	0.11 \pm 0.0 ^a	0.05 \pm 0.0 ^a	0.00 \pm 0.00 ^b
20:2 ω 6	0.00 \pm 0.0 ^b	0.12 \pm 0.0 ^a	0.17 \pm 0.0 ^b	0.19 \pm 0.0 ^a
20:3 ω 6	0.04 \pm 0.0 ^a	0.00 \pm 0.0 ^b	0.19 \pm 0.0 ^b	0.23 \pm 0.0 ^a
20:4 ω 3	0.27 \pm 0.0	0.27 \pm 0.0	0.34 \pm 0.0 ^b	0.45 \pm 0.0 ^a
20:5 ω 3 (EPA)	9.68 \pm 0.1 ^b	9.74 \pm 0.3 ^a	8.38 \pm 0.4 ^b	11.63 \pm 0.1 ^a
22:1 ω 11	14.49 \pm 0.5 ^b	14.55 \pm 0.5 ^a	6.30 \pm 0.9 ^b	8.22 \pm 0.0 ^a
22:1 ω 9	0.94 \pm 0.0 ^b	0.96 \pm 0.0 ^a	1.27 \pm 0.1 ^b	1.88 \pm 0.0 ^a
22:1 ω 7	0.29 \pm 0.0	0.29 \pm 0.0	0.22 \pm 0.0 ^b	0.24 \pm 0.0 ^a
22:2 ω 6	0.51 \pm 0.0	0.53 \pm 0.0	0.58 \pm 0.0 ^b	0.60 \pm 0.0 ^a
22:5 ω 3	0.73 \pm 0.0	0.74 \pm 0.0	0.61 \pm 0.0 ^b	0.81 \pm 0.0 ^a
22:6 ω 3 (DHA)	4.87 \pm 0.1	4.74 \pm 0.1	3.15 \pm 0.17 ^b	4.23 \pm 0.1 ^a
NI	0.0 \pm 0.0 ^b	0.24 \pm 0.0 ^a	0.09 \pm 0.0 ^b	0.06 \pm 0.1 ^a
24:1 ω 9	0.35 \pm 0.0	0.33 \pm 0.0	0.51 \pm 0.0 ^b	0.55 \pm 0.0 ^a
Saponificáveis	100.0 \pm 0.0	100.0 \pm 0.0	100.0 \pm 0.0	100.0 \pm 0.0
Σ SAT	19.33 \pm 2.8 ^b	20.7 \pm 0.1 ^a	21.04 \pm 0.52 ^a	20.54 \pm 0.1 ^b
Σ AGMI	61.48 \pm 0.6 ^b	62.93 \pm 0.5 ^a	54.95 \pm 0.8 ^b	56.87 \pm 0.1 ^a
Σ AGPI	19.30 \pm 0.2 ^b	19.85 \pm 0.4 ^a	22.017 \pm 0.4 ^a	22.08 \pm 0.2 ^a
Σ ω -3	16.69 \pm 1.8 ^b	16.94 \pm 0.4 ^a	18.49 \pm 0.3 ^b	19.94 \pm 0.2 ^a
Σ ω -6	1.36 \pm 0.1 ^b	2.05 \pm 0.0 ^a	2.12 \pm 0.0 ^a	2.15 \pm 0.0 ^a
P/S	1.1 \pm 0.02 ^a	1.1 \pm 0.0 ^b	0.98 \pm 0.1 ^b	1.08 \pm 0.0 ^a
ω -3 / ω -6	12.3 ^a	8.17 \pm 0.2 ^b	8.72 \pm 0.1 ^b	9.29 \pm 0.1 ^a

SAT ácidos graxos saturados; AGMI ácidos graxos monoinsaturados; AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosahexaenóico; D: óleo de fígado com antioxidante, produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante primavera. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0,05$; n= número de réplicas

Tabela A11. Perfil de ácidos graxos dos óleos de fígados produzidos em laboratório após o processo de destilação molecular a 210 °C a 450rpm, expressos em mg/g de óleo.

Ácidos graxos	Amostra (n=3)			
	D bruto	D purificado	E bruto	E purificado
14:0	45,45 ±2,23 ^a	48,37±0,9 ^b	25,68 ±0,77 _b	30,88 ± 1,3 _a
14:1ω7	0,94 ±0,01 ^a	0,81±0,0 ^b	0,54 ±0,05 _b	0,66 ±0,0 _a
14:1ω5	0,60±0,03 ^a	1,20 ±0,0 ^b	0,67 ±0,02 _b	0,80 ±0,0 _a
Iso or anteiso 15:0	0,00 ±0,00 ^a	0,63 ±0,0 ^b	0,83 ±0,04 _b	0,99 ±0,0 _a
15:0	1,35 ±0,05 ^a	1,49 ±0,1 ^b	1,49 ±0,04 _b	1,87 ±0,1 _a
Iso or ante iso 16:0	1,69 ±0,04	1,22 ±0,3 ^b	1,26 ±0,05 _b	1,42 ±0,4 _a
16:0	73,11 ±3,77 ^b	83,09 ±3,4 ^a	80,34 ±0,58 _b	107,04 ±4,7 _a
16:1ω11	0,00 ±0,00 ^b	1,17 ±0,0 ^a	0,95 ±0,03 _b	1,31 ±0,2 _a
16:1ω9	1,29 ±0,02 ^a	0,66 ±0,0 ^b	0,95 ±0,03 _b	1,16 ±0,0 _a
16:1ω7	89,44 ±0,94 ^b	97,33 ±4,3 ^a	53,70 ±0,51 _b	67,74 ±2,6 _a
16:1ω5	2,47 ±0,06 ^b	2,63 ±0,1 ^a	1,71 ±0,06 _b	2,16 ±0,1 _a
16:1ω4	0,00 ±0,00 ^b	1,01 ±0,0 ^a	0,00 ±0,00 _b	0,93 ±0,0 _a
16:2 ω4	0,00 ±0,00 ^b	0,62 ±0,0 ^a	0,00 ±0,00 _a	0,00 ±0,00 _a
Iso 17:0	3,75 ±0,30 ^a	0,00 ±0,00 ^b	0,00 ±0,00 _a	0,00 ±0,00 _a
Iso or ante iso 17:0	7,32 ±0,14 ^b	7,80 ±0,3 ^a	4,99 ±0,15 _b	6,19 ±0,3 _a
17:0	5,42 ±0,20 ^b	5,73 ±0,1 ^a	2,29 ±0,13 _b	2,76 ±0,1 _a
17:1ω11	0,00 ±0,00 ^b	5,16 ±0,2 ^a	0,00 ±0,00 _b	10,81 ±1,6 _a
17:1ω9	0,00 ±0,00 ^b	0,76 ±0,0 ^a	0,91 ±0,04 _b	1,14 ±0,1 _a
Iso or ante iso 18:0	9,51 ±0,43 ^b	9,75 ±0,2 ^a	3,22 ±0,23 _a	3,70 ±0,1 _a
18:0	10,69 ±0,30 ^b	12,34 ±0,5 ^a	11,49 ±0,26 _b	16,82 ±0,7 _a
18:1ω11	0,00 ±0,00 ^b	1,16 ±0,0 ^a	0,00 ±0,00 _a	0,00 ±0,00 _a
18:1ω9 ^{trans}	18,46 ±0,43 ^b	19,57 ±0,4 ^a	9,28 ±0,75 _b	11,57 ±0,4 _a
18:1ω9 ^{cis}	53,57 ±1,80 ^b	62,67 ±5,2 ^a	93,22 ±2,25 _b	128,23 ±5,0 _a
18:1ω7	31,97 ±0,88 ^b	36,46 ±2,4 ^a	36,59 ±0,51 _b	50,13 ±2,0 _a
18:1ω6 ^{trans}	4,36 ±0,21 ^b	4,66 ±0,1 ^a	1,72 ±0,10 _b	2,22 ±0,3 _a
18:2ω6 ^{cis}	3,66 ±0,03 ^b	3,99 ±0,2 ^a	4,05 ±0,09 _b	5,32 ±0,2 _a
18:3ω6	2,63 ±0,08 ^b	3,20 ±0,1 ^a	1,62 ±0,05 _b	2,10 ±0,2 _a
18:3ω3	1,66 ±0,04 ^b	1,85 ±0,1 ^a	2,64 ±0,09 _b	3,42 ±0,1 _a
18:3ω4	9,20 ±0,27 ^b	9,95 ±0,4 ^a	9,26 ±0,37 _b	11,67 ±0,4 _a

18:4 ω 3	2,61 \pm 0,13	2,64 \pm 0,1	1,30 \pm 0,10 _a	0,00 \pm 0,00 _b
Iso or anteiso 20:0	0,00 \pm 0,00 ^a	0,00 \pm 0,00 ^a	0,00 \pm 0,00 _b	1,36 \pm 0,0 _a
20:0	0,00 \pm 0,00 ^b	0,37 \pm 0,1 ^a	0,00 \pm 0,00 _a	0,00 \pm 0,00 _a
20:1 ω 11	145,36 \pm 5,40 ^b	152,90 \pm 4,4 ^a	48,8 \pm 3,83 _b	60,50 \pm 2,4 _a
20:1 ω 9	36,71 \pm 1,34 ^b	38,77 \pm 0,1 ^a	29,03 \pm 2,63 _b	36,45 \pm 1,5 _a
20:1 ω 7	2,41 \pm 0,05 ^b	2,79 \pm 0,1 ^a	1,52 \pm 0,06 _b	2,27 \pm 0,1 _a
20:1 ω 5	0,00 \pm 0,00 ^b	0,99 \pm 0,0 ^a	0,45 \pm 0,25 _a	0,00 \pm 0,00 _b
20:2 ω 6	0,00 \pm 0,00 ^b	1,09 \pm 0,1 ^a	1,08 \pm 0,04 _b	1,48 \pm 0,1 _a
20:3 ω 6	0,42 \pm 0,53 ^a	0,00 \pm 0,00 ^b	1,21 \pm 0,02 _b	1,60 \pm 0,1 _a
20:4 ω 3	2,41 \pm 0,05 ^b	2,49 \pm 0,1 ^a	2,78 \pm 0,09 _b	3,68 \pm 0,2 _a
20:5 ω 3 (EPA)	81,07 \pm 0,56 ^b	89,28 \pm 4,3 ^a	71,15 \pm 1,23 _b	95,85 \pm 3,5 _a
22:1 ω 11	121,50 \pm 5,50 ^b	128,23 \pm 2,8 ^a	61,05 \pm 5,62 _b	76,06 \pm 3,2 _a
22:1 ω 9	7,91 \pm 0,43 ^b	8,32 \pm 0,1 ^a	8,31 \pm 0,64 _b	10,59 \pm 0,4 _a
22:1 ω 7	2,42 \pm 0,11 ^b	2,67 \pm 0,1 ^a	1,40 \pm 0,12 _b	1,99 \pm 0,1 _a
22:2 ω 6	4,27 \pm 0,07 ^b	4,68 \pm 0,13 ^a	3,65 \pm 0,05 _b	4,96 \pm 0,2 _a
22:5 ω 3	6,13 \pm 0,19 ^a	6,14 \pm 0,2 ^a	5,17 \pm 0,32 _b	6,64 \pm 0,3 _a
22:6 ω 3 (DHA)	40,84 \pm 1,09	43,44 \pm 1,6	32,56 \pm 1,37 _b	43,09 \pm 1,4 _a
NI 1	0,00 \pm 0,00 ^b	2,17 \pm 0,0 ^a	0,70 \pm 0,50 _b	0,50 \pm 0,9 _a
24:1 ω 9	2,90 \pm 0,0 ^b	3,05 \pm 0,1 ^a	3,36 \pm 0,28 _b	4,41 \pm 0,2 _a
Saponificáveis	841,0 \pm 17,01 ^b	916,52 \pm 20,7 ^a	632,43 \pm 14,53 _b	824,51 \pm 34,5 _a
Σ SAT	136,03 \pm 6,55 ^b	162,20 \pm 4,4 ^a	130,76 \pm 0,90 _b	169,33 \pm 7,7 _a
Σ AGMI	521,96 \pm 17,20 ^b	576,68 \pm 10,1 ^a	351,03 \pm 11,41 _b	468,92 \pm 19,6 _a
Σ AGPI	154,87 \pm 3,04 ^b	172,83 \pm 7,0 ^a	138,15 \pm 2,10 _b	182,05 \pm 6,5 _a
Σ ω -3	134,70 \pm 2,06 ^b	153,42 \pm 6,6 ^a	115,57 \pm 1,50 _b	164,36 \pm 5,8 _a
Σ ω -6	10,97 \pm 0,72 ^b	18,78 \pm 0,5 ^a	13,32 \pm 0,29 _b	17,69 \pm 0,7 _a
P/S	1,1 \pm 0,0 _a	1,1 \pm 0,0 _a	0,98 \pm 0,10 _a	1,1 \pm 0,0 _a
ω -3 / ω -6	12,3 \pm 0,1	8,17 \pm 0,1 _b	8,72 \pm 0,1 _b	9,29 \pm 0,1 _a

SAT ácidos graxos saturados; AGMI ácidos graxos monoinsaturados; AGPI ácidos graxos poliinsaturados; EPA ácidos eicosapentaenóico; DHA ácidos docosahexaenóico; D: óleo de fígado com antioxidante, produzido em laboratório durante outono; E: óleo de fígado com antioxidante, produzido durante primavera. Diferentes letras inseridas dentro da tabela indicam diferença estatística a $p < 0,05$; n= número de réplicas.