

INFLUÊNCIA DA ORIGEM GEOGRÁFICA SOBRE O PERFIL VOLÁTIL DE AZEITES DO RIO GRANDE DO SUL

PAULA FREITAS FILODA¹; ROSANE LOPES CRIZEL²; JÉSSICA FERNANDA
HOFFMANN²; FÁBIO CLASEN CHAVES³

¹Universidade Federal de Pelotas – paulaffiloda@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas - rosanecrizel1@hotmail.com; jessicafh91@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas - fabio.chaves@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

O azeite de oliva extra virgem é um óleo vegetal amplamente apreciado pelos consumidores devido a seus atributos sensoriais e benefícios à saúde resultantes de sua composição química (APARICIO et al., 2012). De acordo com dados do International Olive Council (COI), tanto a produção como o consumo de azeite de oliva crescem consideravelmente em áreas fora da região mediterrânea, principalmente nos Estados Unidos, Austrália, Brasil, Japão e China (IOC, 2014). No Brasil, o Rio Grande do Sul é líder nacional na produção de oliveiras (*Olea europaea* L.). Na safra deste ano foram produzidos cerca de 160 mil litros de azeite, sendo 75% a mais que em 2018. O aumento da produção está em parte associado ao aumento da área cultivada que passou de 80 hectares em 2005 para 4,5 mil hectares em 2019, sendo mil desses hectares com plantas em idade produtiva.

Muitos tipos de azeites de oliva são produzidos misturando-se azeites de diferentes cultivares, isto é, de diferentes variedades de espécies de árvores, provenientes de diferentes áreas de cultivo. Entretanto, cada tipo de mistura é caracterizado não só por um odor diferente, mas também por diferentes intensidades de sabor e cor, de modo que o azeite de um determinado produtor poder ser distingível e identificado (Cimato et al., 2006). Neste sentido, a rastreabilidade e a comprovação da autenticidade de azeites de oliva tem sido uma tendência nos hábitos de compra dos consumidores, os quais valorizam cada vez mais produtos que estejam associados a um determinado local (indicação geográfica) e/ou meios especiais de produção (BAJOURB et al., 2018).

Dentro deste contexto, os perfis aromáticos de azeites de oliva são de grande interesse, uma vez que compostos orgânicos voláteis como aldeídos, álcoois, ésteres, cetonas, terpenos foram identificados e considerados potenciais indicadores de qualidade sensorial de azeites (DA SILVA et al., 2012; BAJOURB et al., 2015). Além disso, estes compostos também possibilitam a determinação da origem geográfica deste tipo de produto, sendo possível a partir da análise do perfil volátil de alguns azeites de oliva estabelecer sua procedência (PROCIDA et al., 2005; CAJKA et al., 2010; BAJOURB et al., 2015).

A diversidade e concentração destes compostos no azeite de oliva depende de diversos fatores inclusive da estabilidade dos azeites que podem sofrer degradação de ácidos graxos poli-insaturados por ação de lipoxigenases formando compostos voláteis (DA SILVA et al., 2012). Outros fatores como a cultivar, fatores geográficos (clima, tipo de solo), grau de maturação das azeitonas e métodos de extração do azeite também influenciam no perfil aromático dos azeites (TURA et al., 2004; BUBOLA et al., 2012). O objetivo deste estudo foi caracterizar o perfil de compostos voláteis de azeites de oliva extra virgem monovarietais cultivados em duas regiões do Rio Grande do Sul, a fim de verificar a existência de compostos marcadores regionais.

2. METODOLOGIA

Foram analisadas amostras de azeite de oliva monovarietais (Koroneiki, Arbequina, Picual, Arbosana, Manzanilla, Coratina e Frantoio) produzidos em duas regiões do estado do Rio Grande do Sul (Pinheiro Machado e Canguçu). A composição volátil das amostras foi determinada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) empregando-se a técnica de micro extração em fase sólida (SPME). As condições associadas ao procedimento de extração dos voláteis foram selecionadas levando em consideração os resultados obtidos no estudo de Vichi et al. (2003). A coluna Rxi-1MS (30 m x 0,32 mm x 0,24 µm) foi empregada para a separação dos compostos, sendo a temperatura do forno do GC mantida inicialmente a 40 °C por 5 min e aumentada para 200 °C a 4 °C / min por 10 min. As condições do MS foram as seguintes: temperatura da fonte 200 °C; temperatura da interface 290 °C; energia de ionização de 70 eV sendo a faixa de aquisição de massas *m/z* 29-400. A análise multivariada foi realizada utilizando o software MetaboAnalyst, de modo a explorar o conjunto de dados e localizar qualquer agrupamento existente de amostras com base na origem geográfica. Em seguida, a análise discriminante de mínimos quadrados parciais (PLS-DA) foi então utilizada para avaliar contribuição dos metabólicos para a discriminação dos grupos (pontuação VIP score > 1,5). Finalmente, os compostos discriminantes foram identificados comparando-se os espectros de massa dos compostos com os da biblioteca NIST 2011 e com bases de dados on-line.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi possível a partir da análise discriminante por quadrados mínimos parciais (PLS-DA), visualizar claramente, a separação das amostras em dois grandes grupos em função de sua origem geográfica (Figura 1a). A partir da análise de PLS-DA, foram identificados os compostos mais representativos para fins de discriminação baseado na projeção de importância das variáveis (VIP score), na tentativa de identificar marcadores para origem geográfica. O modelo apresentou boa predição e regressão, com valores de R^2 (0,98) e Q^2 (0,95). A figura 1b apresenta os compostos voláteis (Vip score > 1,5) e a sua influência para separação das regiões analisadas.

O composto volátil octanal foi o que mais contribuiu para a distinção entre as amostras das duas regiões analisadas (VIP score > 2,5), sendo encontrada em maior quantidade nas amostras da região de Canguçu. O octanal é um composto característico em azeites contribuindo com notas que lembram limão e gordura, sendo formado durante os processos de oxidação desencadeados durante o próprio processamento do azeite de oliva (ROMERO et al. 2015). Outros compostos que apresentaram maior poder de discriminação das amostras da região de Canguçu foram 2-octanona, 2,4-dimetilhexano e (Z)-2-hexenal. Este último, representa um dos compostos mais importantes em azeites de oliva independentemente da origem geográfica, sendo característico em azeites de alta qualidade, responsável pelo aroma frutado, notas verdes e por conferir sabor amargo aos azeites (BAJOURB et al., 2015). Os compostos 2-octanona e 2,4-dimetilexano são encontrados em menores quantidades nos azeites, sendo o 2-octanona responsável pelo aroma verde, embora também esteja relacionado como defeitos sensoriais (MORALES et al., 2005).

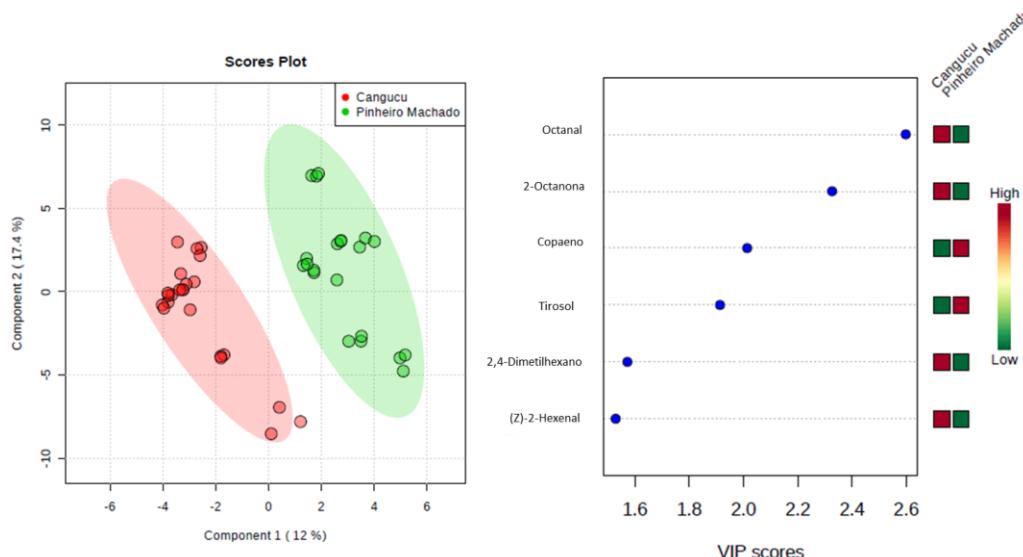


Figura 1. Resultado da análise PLS-DA nas amostras de azeites apresentam perfil volátil de acordo com sua origem geográfica (a). Importância das variáveis (VIP scores derivados do PLS-DA) para a discriminação entre as amostras

As amostras da região de Pinheiro Machado foram discriminadas em função das variáveis copaeno e tirofeno. No estudo de Youssef et al (2011), os autores sugerem que sesquiterpenos como copaeno podem ser utilizados como marcadores para diferenciar azeites de diferentes origens geográficas, sendo usualmente identificado em azeites como responsável por conferir sabor descrito como amadeirado. Enquanto que compostos fenólicos como o tirofeno, possuem influência no sabor, contribuindo para os níveis de amargura e pungência dos azeites de oliva (KESEN et al, 2013).

4. CONCLUSÕES

O emprego da técnica SPME combinada com GC-MS para a identificação de compostos aromáticos em azeites de oliva monovarietais permitiu a diferenciação entre as amostras, sendo possível identificar compostos marcadores de acordo com a origem geográfica. Além disso, a abordagem apresentada neste trabalho contribui para que os produtores possam ter um melhor conhecimento sobre a composição de seus produtos, de modo a fortalecer sua identidade e posição no mercado.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APARICIO, R.; MORALES, M. T.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L. Towards new analyses of aroma and volatiles to understand sensory perception of olive oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, n. 10, p. 1114-1125, 2012. ISSN 1438-7697.

BAJOURB, A. et al. A metabolic fingerprinting approach based on selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) and chemometrics: A reliable tool for Mediterranean origin-labeled olive oils authentication. **Food Research International**, v. 106, p. 233-242, 2018. ISSN 0963-9969.

BAJOUR, A. et al. First comprehensive characterization of volatile profile of north Moroccan olive oils: a geographic discriminant approach. **Food Research International**, v. 76, p. 410-417, 2015. ISSN 0963-9969.

BUBOLA, K. B.; KOPRIVNJAK, O.; SLADONJA, B. Influence of filtration on volatile compounds and sensory profile of virgin olive oils. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 98-103, 2012. ISSN 0308-8146.

CAJKA, T. et al. Traceability of olive oil based on volatiles pattern and multivariate analysis. **Food Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 282-289, 2010. ISSN 0308-8146.

CIMATO, A. et al. Analysis of single-cultivar extra virgin olive oils by means of an Electronic Nose and SPME/GC/MS methods. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 114, n. 2, p. 674-680, 2006. ISSN 0925-4005.

DA SILVA, M. D. G. et al. Olive oil composition: volatile compounds. In: (Ed.). Olive Oil-Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions: InTech, 2012.

KESEN, S., KELEBEK, H., SELLI, S. Characterization of the volatile, phenolic and antioxidant properties of monovarietal olive oil obtained from cv. Halhali. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 11, p. 1685-1696, 2013.

MORALES, M. T., LUNA, G., APARICIO, R. Comparative study of virgin olive oil sensory defects. **Food Chemistry**, v. 91, n. 2, p. 293-301, 2005.

PROCIDA, G. et al. Study of volatile compounds of defective virgin olive oils and sensory evaluation: a chemometric approach. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, n. 13, p. 2175-2183, 2005. ISSN 1097-0010.

ROMERO, I. et al. Validation of SPME-GCMS method for the analysis of virgin olive oil volatiles responsible for sensory defects. **Talanta**, v. 134, p. 394-401, 2015.

TURA, D. et al. Varietal and processing effects on the volatile profile of Australian olive oils. **Food Chemistry**, v. 84, n. 3, p. 341-349, 2004. ISSN 0308-8146.

VICHI, S. et al. Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. **Journal of Chromatography A**, v. 983, n. 1-2, p. 19-33, 2003.

YOUSSEF, O. et al. Volatile compounds and compositional quality of virgin olive oil from Oueslati variety: Influence of geographical origin. **Food Chemistry**, v. 124, n. 4, p. 1770-1776, 2011.