

Compostos voláteis do Azeite



Ana Maria Carvalho Partidário

**INIAV - Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária
Unidade Estratégica de Investigação e Serviços de Tecnologia e
Segurança Alimentar**

Azeite

É o óleo extraído dos frutos da oliveira, *Olea Europeae*, por meios mecânicos ou processos físicos, não sendo admitidos solventes ou métodos químicos de extração

Principais diferenças entre *AZEITE* e outros Óleos vegetais:

- é um óleo obtido a partir do **fruto** e não de sementes
- não são permitidos solventes na sua extração, nem processos de re-esterificação ou mistura com outros óleos de origem vegetal

Os aromas e sabores do **Azeite**, incluem descritores como:

Frutado, **Doce** ou **Amargo**, passando por **Erva fresca** cortada e **Tomate**, e ainda sensações tácteis como **Picante**, e odores associados a frutos mais maduros como **Frutos tropicais** e **Banana** ou ainda **Noz, Canela e Especiarias**.



O Azeite é um alimento versátil na sua utilização que, não só enriquece em termos Nutricionais os alimentos, como também contribui para os variados cheiros e paladares, que tornam o ato de comer, para além de necessidade fisiológica, um **prazer para os sentidos**

Fração volátil de um Azeite Virgem Extra

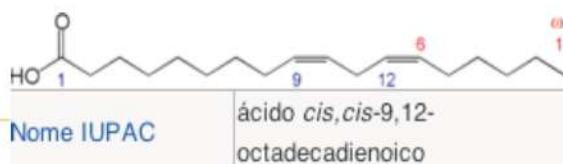
- Azeitonas saudáveis e num **grau de maturação** adequado
- Frutos colhidos no estado de maturação correto, através de técnicas de **colheita adequadas**



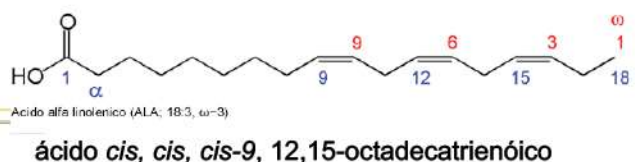
Nesta situação, os **compostos voláteis** do aroma são comuns a muitos frutos e vegetais: **Metabolitos de vias biogénicas intracelulares**

Produzidos por vias enzimáticas a partir de ácidos gordos polinsaturados:

C18:2



C18:3



As boas características organoléticas de um Azeite vão depender do **grau de maturação** e do **processamento**

Concentração final de voláteis

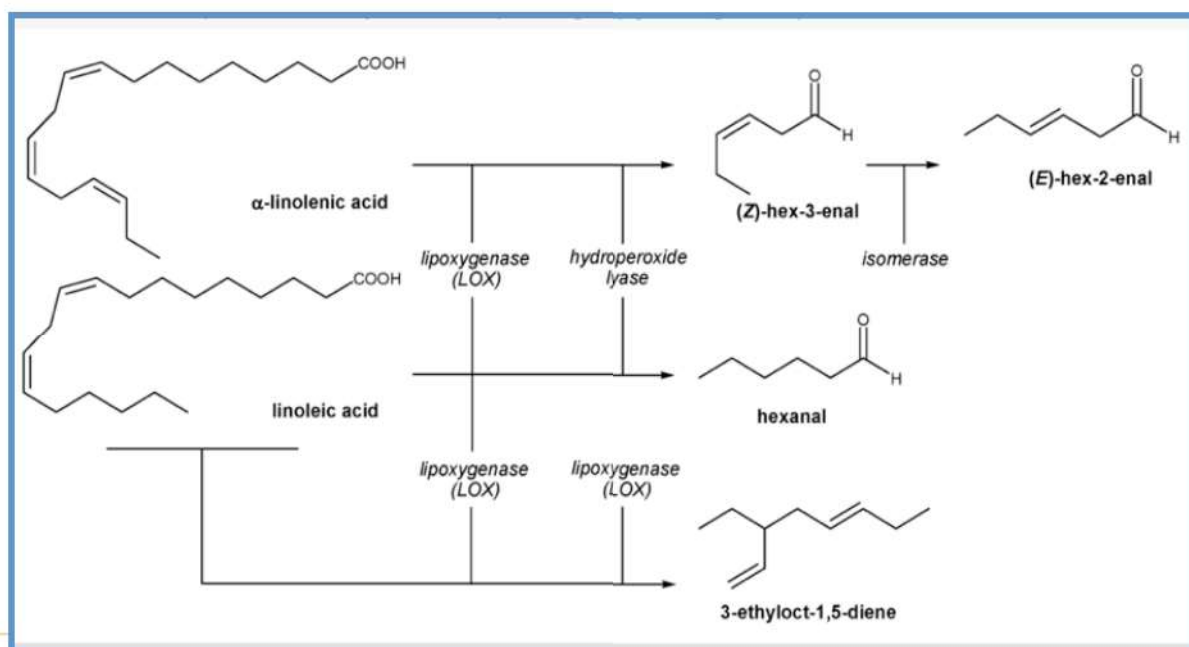
Eficiência da trituração da polpa

Temperatura da pasta durante o esmagamento

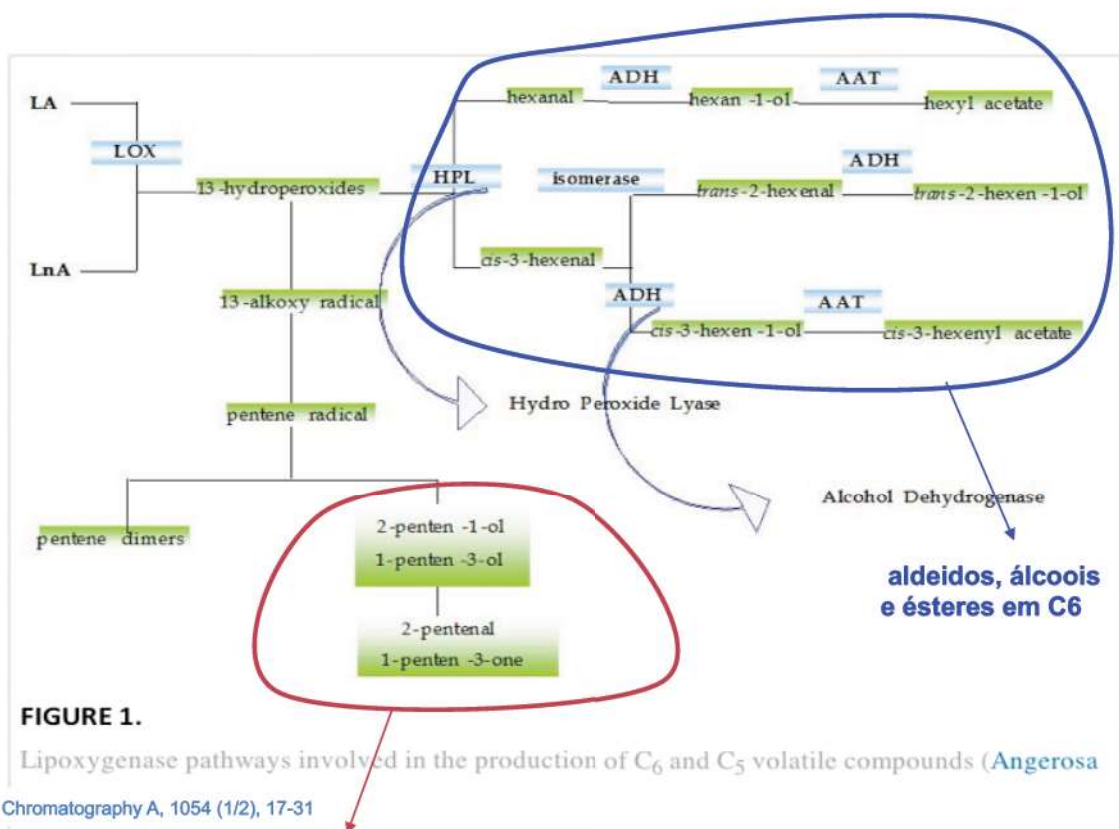
Tempo e temperatura da batedura (malaxagem)

Sistema de extração do óleo

**Principal via de formação dos compostos do aroma
Via da Lipoxigenase - LOX pathway**



In: Molecules 2014, 19 (1), 881-895



Compostos em C5

Características comuns aos compostos responsáveis pelo aroma do Azeite

Baixo peso molecular	
Elevada volatilidade	(atingem o epitélio nasal, como numa dispersão molecular, através da inalação)
Hidrosolúveis	qb para se difundirem na mucosa com facilidade
Lipossolúveis	para se dissolverem nos lipídios das membranas contíguas às proteínas recetoras
Configuração química	adequada para ligação a proteínas específicas

In: Eur.J.Lipid Sci. Technol. 104 (2002) 639-660



Compostos voláteis com contribuição POSITIVA para o aroma

Aldeídos, álcoois e seus ésteres em C6: *trans*-2-hexenal, hexanal, *cis*-3-hexene-1-ol, acetato de *cis*-3-hexenilo...

Compostos de carbonilo e álcoois em C5 e dímeros de penteno:
1-pentene-3-ona, 1-pentene-3-ol...

Compostos voláteis relacionados com DEFEITOS de aroma em azeite

Hexanal, *trans*-2-hexene-1-ol, acetato de hexilo, *cis*-2-pentene-1-ol (LOX)

Álcoois e cetonas em C8 (frutos com bolores)

Aldeídos e álcoois de cadeia ramificada em C4 e C5 (degradação de aminoácidos)

Ésteres metílicos e etílicos em C4, etanol e ác.acético (fermentação de açúcares)

Produtos da quebra homolítica dos hidroperóxidos em C13 (auto oxidação)



Compostos voláteis

3-metilbutanol
Hexanol
2-hexene-1-ol
2-heptanol
Pentanona-3
1-pentene-3-ona
2-metilbutanal
Hexanal
Trans-2 - hexenal
Cis-3 - hexenal
Acetato de butilo
Acetato de etilo
Acetato de 2-metilbutilo
Acetato de hexilo

Odor

Madeira, Doce
Frutado, Aromático
Erva verde, Folhas
Doce, terra
Frutado
Pungente
Doce
Maça verde, Erva
Amargo, Adstringente
Folhas verdes
Verde, Pungente
Doce, viscoso
Frutado, Verde
Doce, Frutado

**Limiares de detecção
(mg/Kg)**

0,10 *
2,5
8
0,01 *
1-1,3
1-1,3
0,01 *
0,08 *
0,42 *
3,0
0,30 *
0,94 *
0,005
0,94 *

In: Shaker, 2013. International Food Research J. 20 (1): 197-204;
Morales, 1999. Grasa y aceites, 50, 2: 114-121

* **l.d. em óleo**
(restantes l.d. em água)

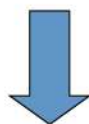


O **aroma único** de um **Azeite de boa qualidade** é o resultado de:

- 1- **Frutos** na melhor **qualidade sanitária**;
- 2- Colhidos no momento certo de **maturação** através de técnicas adequadas;
- 3- **Armazenados** nas melhores condições, evitando processos de degradação e fermentação;
- 4- **Extraídos** com tecnologia adequada (controlo de tempo e temperaturas baixas);

O azeite assim obtido deverá ser **armazenado** em condições que minimizem o **processo de oxidação** que se inicia logo após a **extração**.

As **reações químicas** “inter e intra” específicas que se estabelecem nos **compostos presentes**, são afectadas por toda a **matriz envolvente** (presença de metais, pigmentos, composição em ácidos gordos, quantidade e tipo de anti-oxidantes naturais, etc) e pelas **condições ambientais**, como luz e temperatura.



diferentes atributos sentidos pelos provadores

Para os consumidores, e estando assegurada a questão da **Genuinidade e da Qualidade** (segurança química ou biológica), o que faz a **diferença na escolha** de um azeite é o **factor hedónico**, ou seja o gosto e a sensibilidade particular de cada indivíduo.

**Resultados das análises realizadas por P/T-GC-MS
aos compostos voláteis do aroma de amostras de azeite
no âmbito da Operação REMDA-Olival**

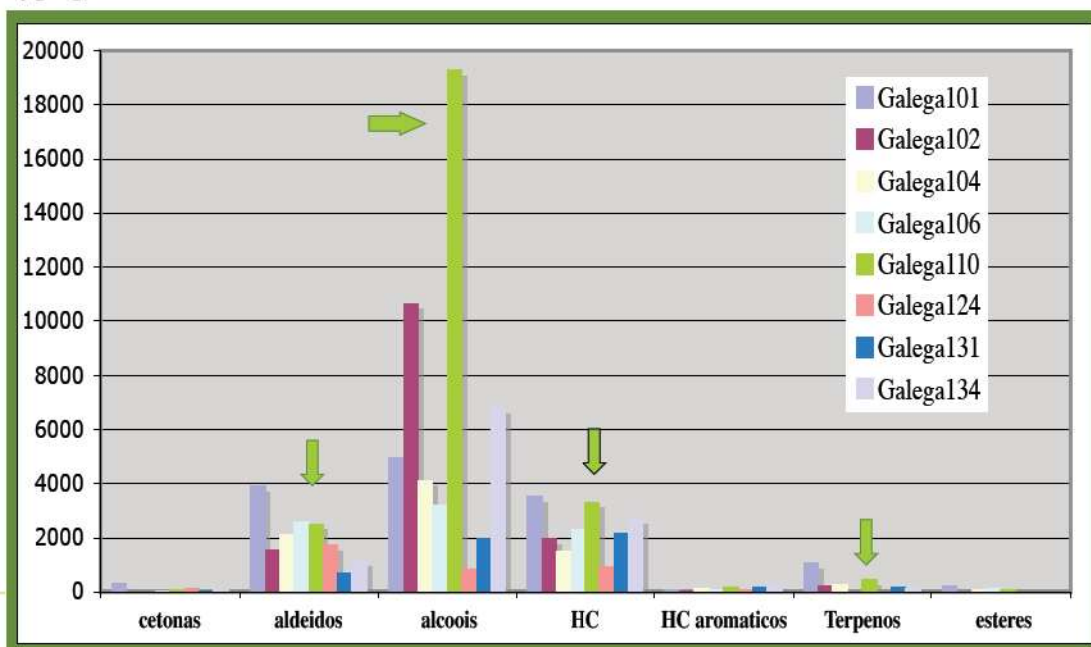
GC MS (Ion Trap MS Detector)



2012

Grupos dos principais compostos voláteis - Galegas

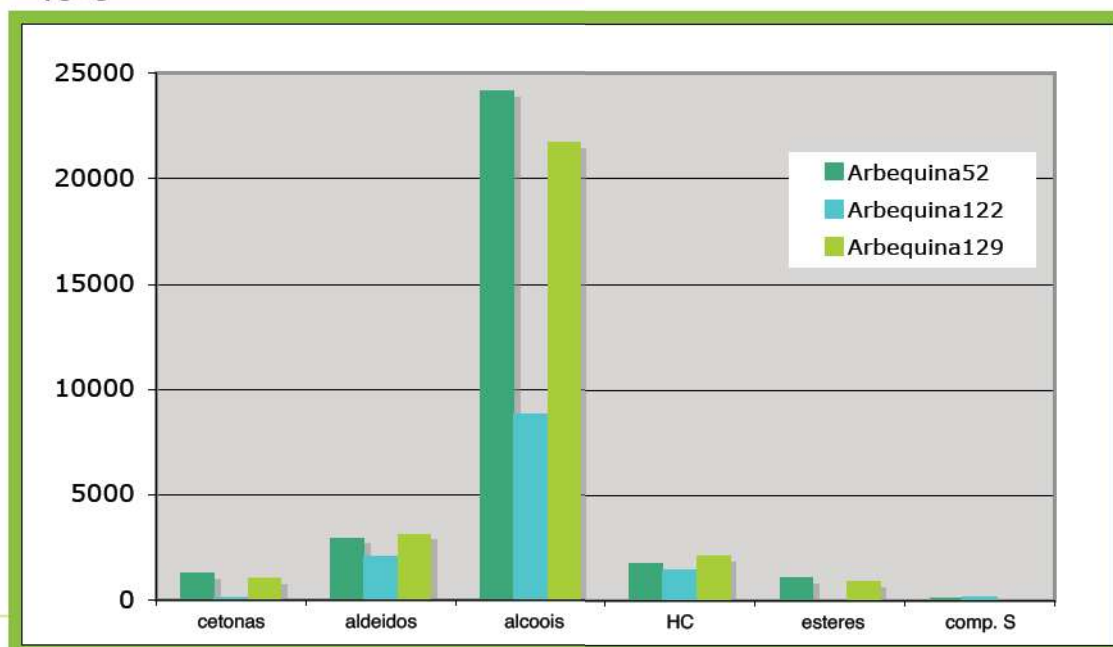
µg/Kg



2012

Grupos dos principais compostos voláteis - **Arbequinas**

µg/Kg

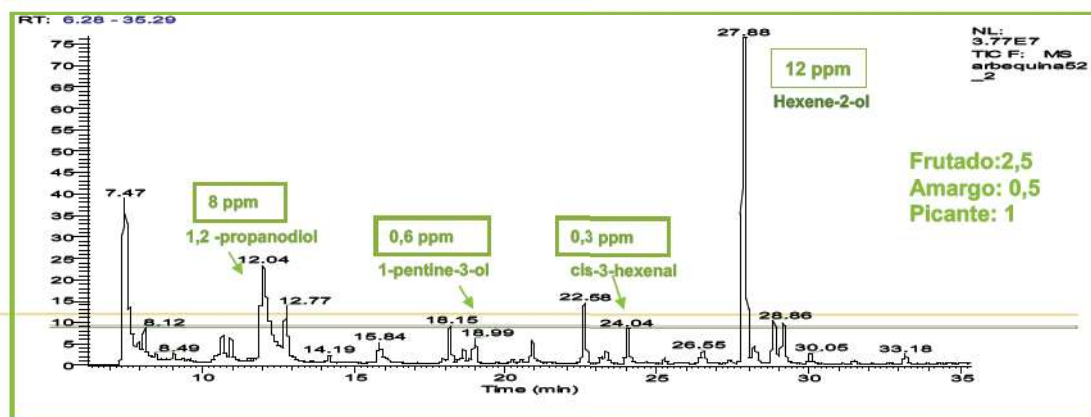
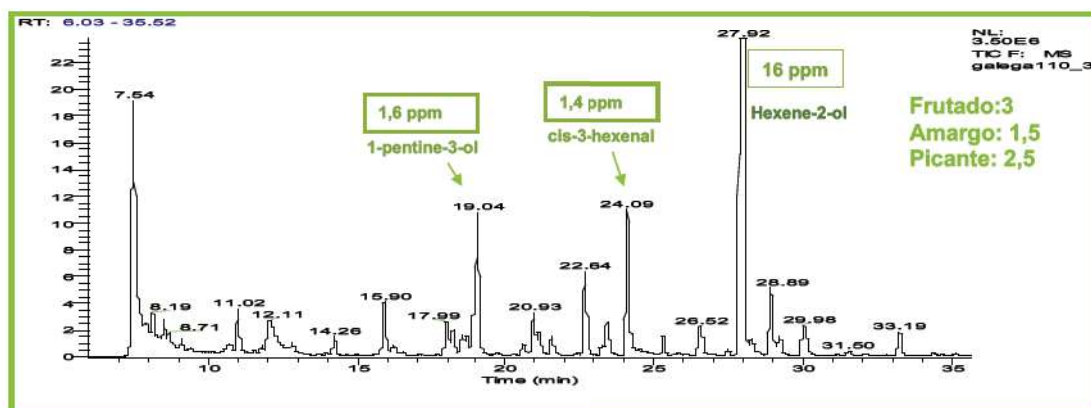


Amostras sem defeitos na AS						
2012	Arbequina 52	Arbequina 122	Arbequina 129		Galega 110	
cetonas	1283	147	1042		112	
aldeidos	2952	2050	3115		2507	
alcoois	24143 (76%)	8773 (68%)	21699 (74%)		19301 (73%)	
hidrocarbonetos	1754	1475	2120		3301	
HC aromaticos	0	0	0		173	
Terpenos	0	0	0		461	
esteres	1108	49	935		75	
comp.enxofre	99	198	52		18	
comp.clorados	172	50	0		179	
outros	357	139	239		190	
Total (µg/Kg)	31867	12881	29202		26317	

2012	Galega 101	Galega 102	Galega 104	Galega 106	Galega 124	Galega 131	Galega 134
cetonas	296	0	0	21	150	64	78
aldeidos	3909	1524	2135	2612	1731	698	1155
alcoois	4977	10650	4136	3227	846	2000	6774
hidrocarbonetos	3542	1969	1498	2297	946	2194	2735
HC aromaticos	112	67	145	85	68	177	326
Terpenos	1059	239	277	0	0	186	138
esteres	249	0	100	142	0	0	0
comp.enxofre	0	0	0	0	21	25	0
comp.clorados	20	20	200	125	75	66	62
outros	94	93	373	66	9	25	192
Total (µg/Kg)	14259	14563	8863	8576	3846	5436	11460
Defeito < 3,5	Tulha/Borras	Outros (queimado)	Tulha/Borras	Tulha/Borras	Outros	Outros	Mofo
Comp.voláteis	ausência de 1-pentine-3-ol e de cis-3-hexenal, baixo teor de 2-hexene-1-ol						

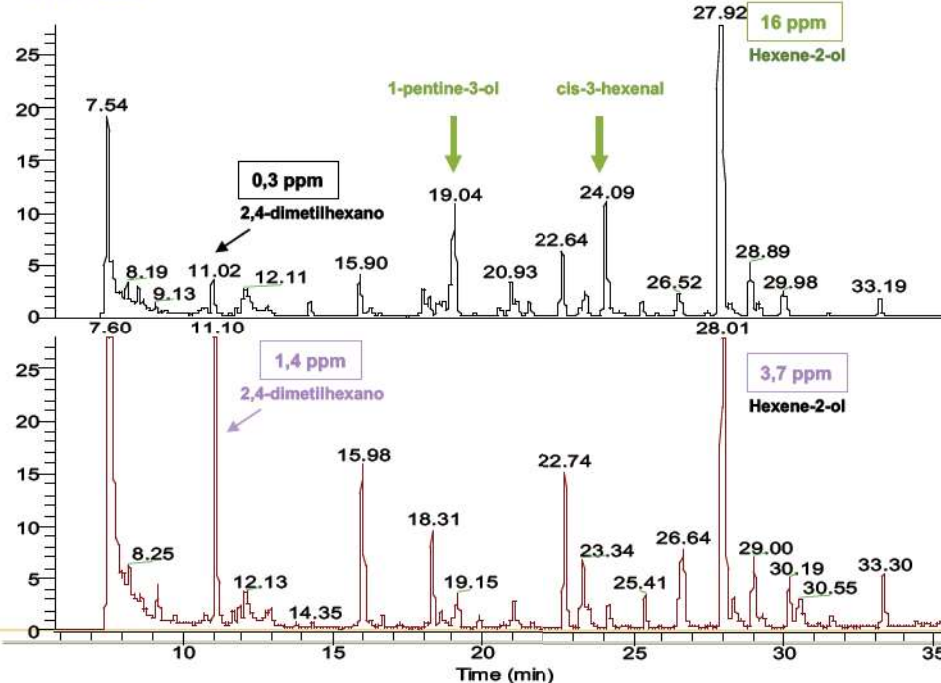


2012



2012

RT: 5.78 - 35.63



NL:
3.50E6
TIC F: MS
galega110_3

Frutado:3
Amargo: 1,5
Picante: 2,5

NL:
1.39E6
TIC F: MS
galega101_3

Tulha/Borras: 3

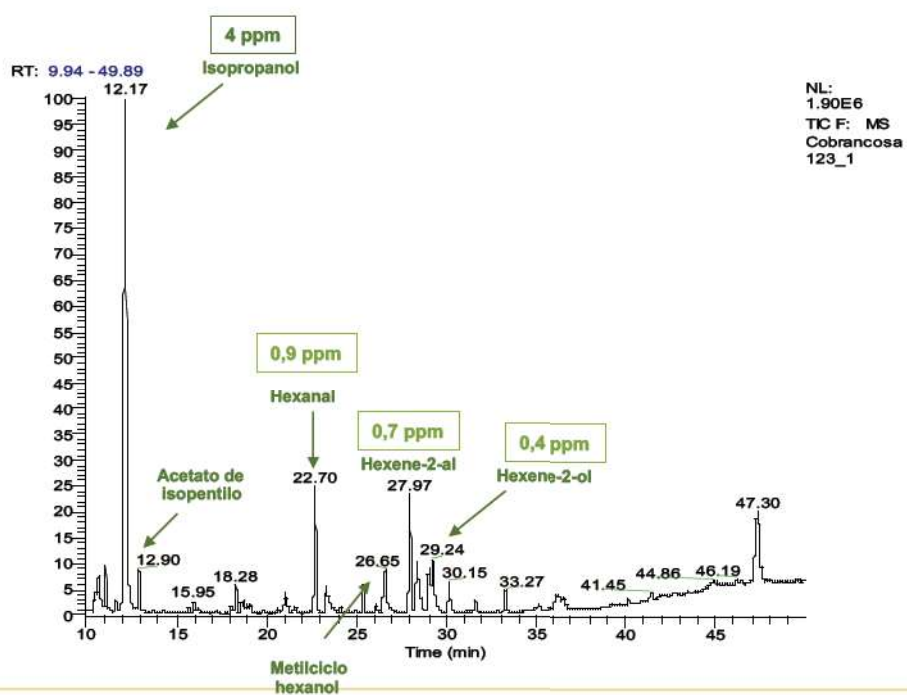


2011	Amostras sem defeitos na AS		2011	Amostras com defeitos na AS		
	Galega 113		Galega 124	Galega 131	Galega 134	
	AAR - tradicional		CAV - tradicional	ESAB - biológico	AJAM - intensivo	
compostos voláteis	µg/Kg	(%)	(%)	(%)	(%)	
cetonas	355	1.47	4.59	3.95	4.37	
aldeídos	9282	38.41	6.99	28.71	33.11	
alcoois	2299	9.51	65.67	40.07	22.62	
hidrocarbonetos	10508	43.48	9.57	22.56	31.13	
ésteres	183	0.76	11.21	0.41	7.33	
terpenos	1208	5	1.59	3.25	0	
comp.aromáticos	218	0.9	0.1	0.13	0	
ácidos	0	0	0	0.02	0	
comp.heterocíclicos	75	0.31	0.07	0.27	0.53	
outros	37	0.15	0.27	0.64	0.9	
Total (µg/Kg)	24167		16610	9290	11270	

Defeitos	Tulha > 3,5	Tulha > 3,5	Tulha = 3,5
comp. voláteis	Etanol	Etanol	Acetato isopentilo
	Acetato etilo		

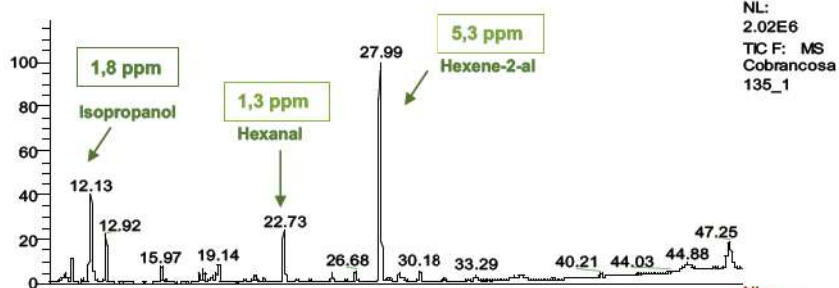
2011	Amostras sem defeitos na AS					
	Cobrançosa 123 (%)		Cobrançosa 135 (%)		Cobrançosa 136 (%)	
compostos voláteis	CAV - tradicional		AJAM - intensivo		AJAM - intensivo	
cetonas	130	1.36	206	1.5	198	1.46
aldeídos	1963	20.63	7233	52.79	7519	55.45
alcoois	5885	61.85	3301	24.09	1692	12.48
hidrocarbonetos	1161	12.2	1919	14	3720	27.44
esteres	202	2.12	887	6.48	375	2.76
terpenos	73	0.77	0	0	0	0
comp.aromáticos	49	0.51	28	0.21	31	0.23
ácidos	0	0	0	0	0	0
comp.heterociclicos	16	0.17	27	0.2	25	0.19
outros	36	0.38	101	0.74	0	0
Total (µg/Kg)	9515		13702		13560	

2011

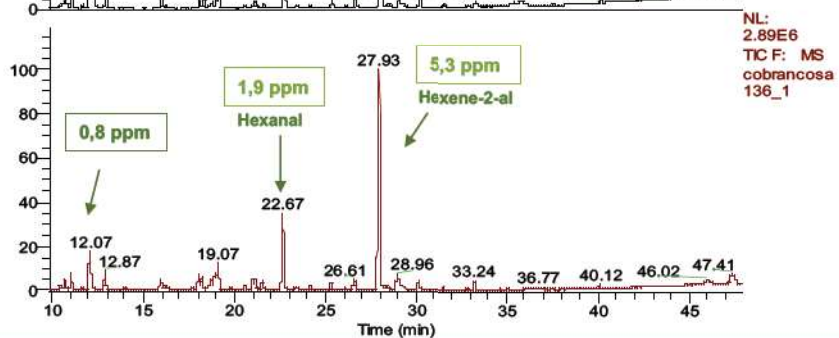


2011

RT: 9.85 - 47.87



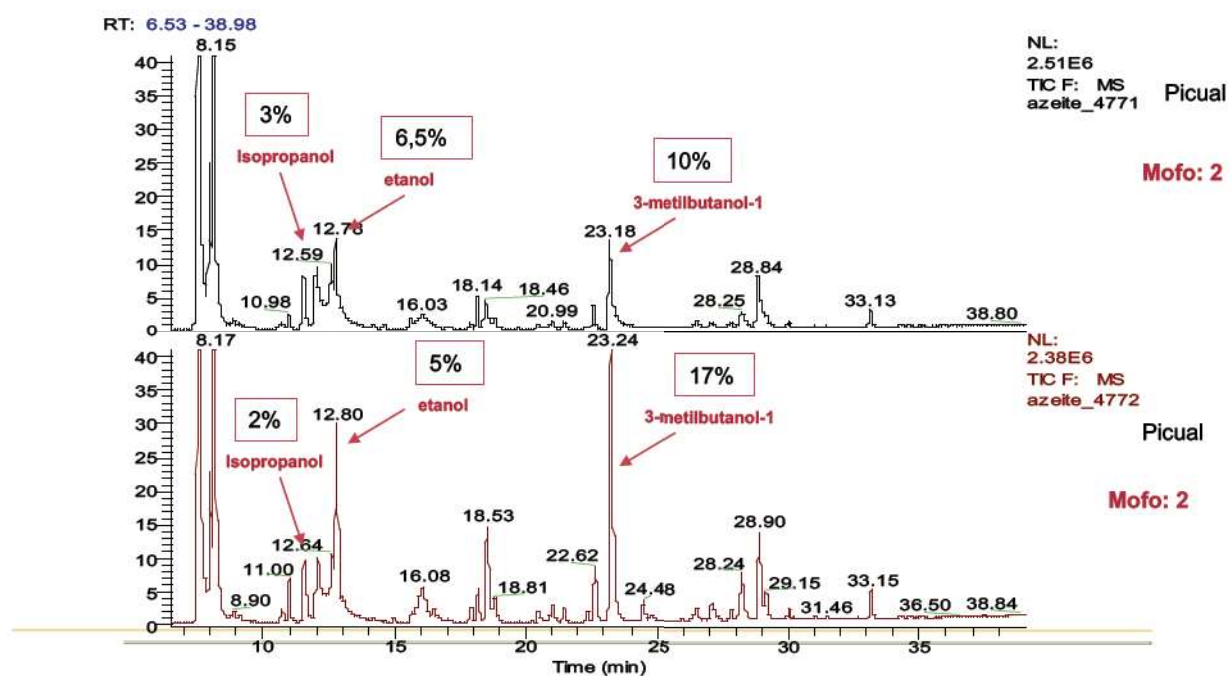
Frutado: 4,5
Amargo: 3,5
Picante: 2



Frutado: 4,5
Amargo: 2,5
Picante: 2



2010



Factos comuns e algumas **Conclusões** da análise cromatográfica realizada aos compostos voláteis de Azeites produzidos em Portugal

1- valores de **totais de voláteis** situados entre 3846 µg/Kg (**3,8 ppm**) em azeites obtidos de **Galega** e 31867 µg/Kg (**31,9 ppm**) em azeites de **Arbequina**. Estes valores estão dentro dos encontrados em bibliografia

2- nos azeites das 3 cultivares, **Arbequina**, **Cobrançosa** e **Galega**, verificou-se uma quase total **ausência de ésteres**. Apenas foram detectados: **acetato de etilo**, **acetato de pentilo**, **butirato de metilo e de isopentilo**, valores **< 1 ppm**, nalgumas das amostras analisadas.

3- os **principais grupos de voláteis** nos azeites das 3 campanhas, com variações, nas importâncias relativas, foram : **alcoóis**, **aldeídos** e **hidrocarbonetos**

4- a análise por cromatografia gasosa - espectrometria de massa (**GC-MS**), com pré concentração de voláteis pela técnica de purga e armadilha (**P/T**), revelou-se uma técnica **rápida, eficiente e simples**, para o estudo da **composição do aroma de Azeite**.

5- exemplos de compostos voláteis, presentes nas amostras analisadas, que aparentaram uma ligação mais directa com alguns dos atributos sensoriais.

Atributos	Compostos voláteis
FRUTADO	HEXENE-2-AL; HEXENE-2-OL; 1-PENTINE-3-OL; CIS-3-HEXENAL 2-HEXINE-1-OL
FENO	ACETATO ETILO; ISOPROPANOL
MOFO	3-METILBUTANOL-1; ISOPROPANOL; (ETANOL)
TULHA	ACETATO DE ETILO; 2-METIL-1,4-PENTADIENO ; 1,2-PROPANODIOL; (ETANOL)
MADEIRA	NONENE-3-OL; 3-METILBUTANOL; 2,4-DIMETILHEXANO



Em face dos resultados obtidos pensa-se ser fundamental, para se conseguir uma caracterização mais completa dos compostos voláteis do aroma de azeites portugueses, alargar este estudo a um muito maior número de amostras provenientes da mesma cultivar, modo de produção e regiões produtoras.

Obrigada pela Vossa atenção

