

Utilização de ferramentas quimiométricas para a caracterização e avaliação de azeites de oliva por espectrometria de massas

Maíra Fasciotti Pinto Lima (IC)², Annibal Duarte Pereira Netto (PQ)^{1,2*} annibal@vm.uff.br

¹ Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista s/n, - Campus do Valonguinho, Centro, Niterói, RJ - CEP: 24.020-150.

² Laboratório de Química Analítica Fundamental e Aplicada - Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UFF, Outeiro de São João Batista s/n, - Campus do Valonguinho, Centro, Niterói, RJ - CEP: 24.020-150.

Palavras Chave: Azeite de oliva, Análise de Componentes Principais, Espectrometria de Massas,.

Introdução

O azeite de oliva é um óleo vegetal de qualidades sensoriais diferenciados que traz benefícios à saúde humana. Triacilgliceróis (TAGs) são os principais componentes dos óleos vegetais, correspondendo a 95-98% de sua composição. A distribuição dos TAGs é característica de cada óleo e também está relacionada à sua origem geográfica. Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas (CLAE-EM) torna-se uma ferramenta analítica ainda mais poderosa quando associada a métodos quimiométricos, como a Análise de Componentes Principais (PCA), para interpretação dos dados cromatográficos e espectrométricos. Desta forma, já foi explorada para a caracterização de azeites de oliva de diferentes regiões do mundo¹. Análise multivariada baseada apenas nos dados de espectrometria de massas é uma alternativa interessante que reduz o tempo de análise já que a separação cromatográfica não é realizada. A ferramenta analítica resultante pode ser utilizada para caracterizar azeites de oliva e suas adulterações, uma vez que a adulteração com outros óleos vegetais altera a composição de TAGs e, conseqüentemente, os espectros de massas dos óleos. Este trabalho apresenta um estudo da aplicação de PCA aos dados de espectrometria de massas obtidos com azeites de diversas origens.

Resultados e Discussão

Um sistema de CLAE-EM (Agilent 1100 Series), dotado de bomba quaternária, degaseificador, injetor automático e interfaciado a detector *Ion Trap* com interface APCI (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization*) foi usado. Azeites de oliva de diferentes origens (Portugal, Argentina, Espanha e Itália) e especificações foram adquiridos no comércio local. Dentre as amostras estudadas, 6 eram classificadas em seus rótulos como azeite de oliva extra-virgem (EV), 2 como uma mistura de EV com azeite de oliva refinado (EV+R) e a outra como uma mistura comercial contendo 15% (p/p) de azeite de oliva em óleo de soja. As amostras foram diluídas em hexano em concentrações da ordem de 25 mg.L⁻¹. Através do injetor do cromatógrafo, 3µL de cada solução foram diretamente injetados (sem coluna) na interface APCI. Isopropanol (0,2 mL.min⁻¹) foi usado

como solvente de arraste. Os espectros de massas foram adquiridos em modo positivo, em triplicata, entre m/z = 200-1000, com posterior exclusão de *background*. Íons pseudomoleculares ([M+1]⁺) correspondentes a TAGs contendo 3 radicais acila com 18 átomos de carbono ou 2 radicais acila com 18 átomos de carbono e outro com 16 ou 20 átomos de carbono predominaram nos espectros de massas, que predominam em azeite de oliva.³ Íons correspondentes a fragmentos relativos à perda de 1 ou 2 radicais acila também foram observados. As médias das intensidades de cada íon nas 3 medidas foram calculadas e divididas pelas concentrações de azeite em cada solução. As intensidades de cada íon, expressas como contagens por mg de azeite, foram escalonadas subtraindo-se seus valores das médias gerais das intensidades de cada íon e dividindo-se pelos desvios padrão.² O programa Statistica[®] 7.0 foi usado nos tratamentos de PCA, que foram feitos com as intensidades de todos os íons ou apenas com os íons predominantes. A mistura comercial de azeite de oliva e óleo de soja foi facilmente discriminada dos azeites em todos os PCAs. A exclusão dos dados relativos a esta mistura permitiu melhorar a discriminação das origens dos azeites estudados nos diagramas PC2 *versus* PC1, que juntos representaram cerca de 80% da variância. O PCA dos íons correspondentes aos principais TAGs mostrou que os azeites portugueses, mesmo o refinado, se agruparam em área distinta dos demais.

Conclusões

O método desenvolvido apresenta potencial para verificar a adição de outros óleos a azeite de oliva, como observado no caso da mistura comercial e também para identificar a origem do azeite de oliva.

Agradecimentos

CNPq, PROPP/UFF, CAPES.

¹ Nagy, K.; Bongiorno, D.; Avellone, G.; Agozzino, P.; Ceraulo, L. e Vékey, K. *J Chromatogr A*. **2005**, *1078*, 90.

² Otto, M. *Chemometrics: Statistics and computer application in Analytical Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

³ Andrikopoulos, N.K.; *Food Rev. Int.* **18**, 71-102 (2002).