

Otimização de Modelos PLS para Quantificação de Óleos Vegetais Adulterantes em Azeite de Oliva por ESI-MS usando OSC

Júnia de O. Alves¹ (PG)*, Waldomiro Borges Neto² (PQ), Bruno G. Botelho¹ (PG), Marcelo M. Sena¹ (PQ), Rodinei Augusti¹ (PQ), juquimica@yahoo.com.br

¹Depto. de Química, ICEx, UFMG, Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte MG Brasil.

²Instituto de Química – UFU, Av. João Naves de Ávila, 2121, Uberlândia MG Brasil.

Palavras Chave: Azeite de oliva, ESI-MS, calibração multivariada, correção de sinal ortogonal, OSC, PLS.

Introdução

O azeite de oliva representa apenas 2% da produção mundial total de óleos comestíveis, mas contribui com aproximadamente 15% do valor do comércio global destes insumos. Como consequência deste alto valor de mercado, o azeite de oliva vem sendo alvo freqüente de adulterações com outros óleos vegetais de menor valor comercial. Com isso, há a necessidade de se desenvolver métodos analíticos capazes de identificar possíveis fraudes. Neste trabalho visou-se quantificar três tipos de adulterantes (óleos de soja, milho e girassol) adicionados à amostras de azeite de oliva. Assim, os dados provenientes dos espectros de massas com ionização *electrospray* no modo negativo, ESI(-)-MS, foram submetidos à correção do sinal ortogonal (OSC) e modelos de calibração multivariada (PLS) obtidos.¹ O pré-tratamento OSC é indicado para situações em que as primeiras variáveis latentes (VL) explicam muita variância nos dados espectrais (X) e pouca nos dados de concentração (Y), exatamente a situação observada neste trabalho. A OSC filtra a informação de X ortogonal (não correlacionada) a Y.

Resultados e Discussão

As amostras de óleos vegetais (100 µL) foram misturadas com 1,0 mL de uma solução de metanol/água 1:1 e as misturas resultantes vigorosamente agitadas. A fase aquosa foi separada por decantação e injetada, através de uma microseringa, na fonte de ionização do espectrômetro de massas (modelo LCQ Fleet, ThermoScientific, San Jose, CA). Nos ESI(-)-MS foi possível identificar alguns ânions referentes às formas desprotonadas de alguns ácidos graxos. Por exemplo, notou-se que no ESI(-)-MS de uma mistura de azeite de oliva/óleo de soja 10% m/m (Fig. 1), o ânion mais abundante é aquele de *m/z* 281 (a forma desprotonada do ácido oléico). Observa-se, ainda, a presença dos ânions de *m/z* 279 e 255 (ácidos linoléico e palmítico, respectivamente). Para a construção dos modelos PLS foram analisadas 40 amostras com concentrações de adulterante variando de 0,5 a 20% m/m, com um incremento de 0,5% m/m. Utilizando o algoritmo de Kennard-Stone, 30 e 10 amostras foram selecionadas para os conjuntos de calibração

e validação, respectivamente. Os ESI(-)-MS foram centrados na média e os dados pré-tratados pelo método OSC. Os modelos foram otimizados através da detecção de *outliers* (1 *outlier* na calibração do modelo com girassol e 3 na validação dos modelos com soja e milho), nos valores dos resíduos de X e Y e usando *jackknife*.² Os resultados com e sem o uso de OSC são mostrados na Tab. 1. Todos os parâmetros de desempenho dos modelos foram melhorados com o uso de OSC. Testes F com 98% de confiança mostraram que os valores de RMSEC (3 modelos) e de RMSEP (modelo adulterado com soja) foram significativamente melhorados.

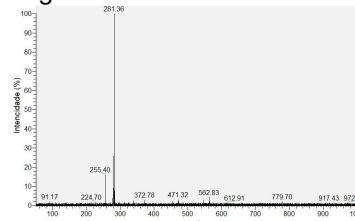


Figura 1: ESI(-)-MS de uma amostra de azeite de oliva adulterada com 10% m/m de óleo soja

Tabela 1. Parâmetros de desempenho obtidos dos modelos PLS.

	Adulterante					
	Soja		Milho		Girassol	
	sem OSC	com OSC	sem OSC	com OSC	sem OSC	com OSC
VL ^s	4	4	6	4	5	4
RMSEC*	1,14	0,13	0,70	0,01	0,66	0,15
R ²	0,97	1,00	0,98	1,00	0,99	1,00
RMSEP*	2,15	0,89	0,65	0,61	2,57	2,00
R ²	0,90	0,96	0,99	0,99	0,84	0,93

(*) % m/m

Conclusões

O uso de OSC permitiu obter modelos PLS significativamente melhores para a quantificação dos 3 adulterantes (óleos de soja, milho e girassol) em amostras de azeite de oliva.

Agradecimentos

CAPES; CNPq; FAPEMIG (EDT PRONEX 479/07)

¹Wold, S.; Anti, H.; Lindgren, F. e Öhman, J. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* **1998**, *44*:175.

²Valderrama, P.; Braga, J.W.B e Poppi, R.J. *J. Agric. Food Chem.* **2007** *56*, 8331.