



**Azeites com Denominação de Origem Protegida (DOP):
estudo comparativo das DOPs portuguesas "Azeite de Trás-
os-Montes", "Azeite da Beira Interior" e "Azeite do Alentejo
Interior"**

Daniela Filipa Magalhães Ruano

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de
Bragança, para a obtenção do Grau de Mestre em Qualidade e
Segurança Alimentar*

Orientado por

**Doutor Nuno Miguel de Sousa Rodrigues
Professor Doutor José Alberto Cardoso Pereira**

Bragança

2023

O trabalho que se apresenta teve o apoio financeiro de:

Projeto: “OLIVE4ALL - Património Olivícola para o Desenvolvimento Sustentável: Sensibilização da Comunidade para o Património Vivo (JPICH/0001/2020)”, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu de
Desenvolvimento Regional

À minha família.

Agradecimentos

Primeiramente, gostava de exprimir os meus sinceros agradecimentos ao meu orientador Doutor Nuno Miguel de Sousa Rodrigues por todos os ensinamentos, pela paciência e por ter acreditado em mim e nas minhas capacidades. Agradeço ainda a motivação e o alento que me proporcionou, pois deu-me a força necessária para continuar a trabalhar. Além disso, transmitiu-me o seu apreço por este tema fascinante que é o azeite.

Agradeço também ao meu coorientador Professor Doutor José Alberto Cardoso Pereira, pois as suas sábias opiniões permitiram-me progredir e aprender. Sou-lhe grata também por todas as vezes que ouviu atentamente as minhas sugestões e me demonstrou o seu ponto de vista, foi importante para eu evoluir.

Gostaria de expressar também os meus agradecimentos ao Engenheiro Francisco Pavão da Casa Santo Amaro pela disponibilização dos azeites referentes a Trás-os-Montes, assim como, à Engenheira Ana Domingues e à Engenheira Filipa Correia da APABI (Associação de Produtores de Azeite da Beira Interior) por terem facultado os azeites da Beira Interior e, por último, à Engenheira Filipa Velez do CEPAAL (Centro de Estudos e Promoção do Azeite do Alentejo) pela disponibilização dos azeites do Alentejo Interior.

Não podia deixar de agradecer aos meus colegas de laboratório Ana Rodrigues, Ana Cordeiro, Kevin Silva (atualmente, já não faz parte do grupo de trabalho), Letícia Bortoluzzi, Nuno Ferreiro, Pedrina Rocha e Sandra Lamas pelo apoio e companheirismo. A vossa ajuda na realização dos procedimentos experimentais foi essencial, assim como, a vossa boa disposição que tornava o ambiente de trabalho mais agradável.

É com muito carinho que agradeço aos meus amigos Bruno Nogueira, Rosalina Pereira e Sérgio Flores que ao longo deste caminho sempre estiveram do meu lado. As vossas palavras e o vosso carinho foram importantes para eu ter forças para continuar. O tempo passado a vosso lado era revitalizante. Obrigada pelo vosso apoio.

Por último, um agradecimento do tamanho do mundo à minha família e ao meu namorado que sempre acreditaram em mim. Ao meu namorado deixo um especial agradecimento por ter contribuído para a elaboração deste trabalho e me ter acompanhado nesta jornada

proporcionando-me sempre o seu carinho. Aos meus pais, irmãos e sobrinha por serem o meu pilar convosco do meu lado tudo é possível. Os vossos valores tornaram-me na mulher forte que sou hoje.

A junção das vossas forças às minhas fizeram com que fosse possível terminar esta etapa tão importante para mim. Ser-vos-ei eternamente grata.

Índice

Resumo	xiii
Abstract.....	xiv
1. Introdução.....	2
2. Revisão bibliográfica.....	6
2.1. Regimes de qualidade.....	6
2.1.1. DOP - Denominação de Origem Protegida	6
2.1.2. IGP - Indicação Geográfica Protegida.....	7
2.1.3. ETG - Especialidade Tradicional Garantida.....	8
2.2. Menções de qualidade facultativas	9
2.2.1. Produto de Montanha	9
2.2.2. Produto de agricultura insular.....	10
2.3. Benefícios dos regimes de qualidade.....	10
2.4. Dados estatísticos relativos aos regimes de qualidade.....	11
2.5. Azeite	14
2.6. Azeites com DOP em Portugal	15
2.6.1. Azeite de Trás-os-Montes.....	15
2.6.2. Azeite da Beira Interior	16
2.6.3. Azeite do Alentejo Interior	17
3. Material e métodos	19
3.1. Parte I – Contabilização e caracterização das DOPs e IGPs de azeite existentes na UE	19
3.2. Parte II – Caracterização de azeites das DOP Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo Interior.....	20
3.2.1. Amostragem e preparação das amostras.....	20
3.2.2. Parâmetros de qualidade do azeite.....	21
3.2.2.1. Acidez.....	21
3.2.2.2. Índice de peróxidos.....	22

3.2.2.3. Espectrofotometria no ultravioleta	23
3.2.3. Análise sensorial descritiva	24
3.2.4. Atividade antioxidante.....	25
3.2.4.1. Preparação dos extratos	25
3.2.4.2. Efeito bloqueador de radicais livres de DPPH	25
3.2.4.3. Teor em fenóis totais	26
3.2.5. Estabilidade oxidativa.....	26
3.2.6. Perfil volátil	27
3.2.7. Análise estatística	28
4. Resultados e discussão	31
4.1. Parte I – Resultados e discussão	31
4.1.1. Quantidade de DOPs e IGPs de azeite registadas ao longo dos anos na UE	31
4.1.2. Distribuição geográfica das DOPs e IGPs de azeite existentes na UE.....	33
4.1.3. Categoria comercial das DOPs e IGPs de azeite existentes na UE	35
4.1.4. Parâmetros de qualidade das DOPs e IGPs de azeite existentes na UE ...	35
4.2. Parte II – Resultados e discussão.....	38
4.2.1. Parâmetros de qualidade.....	38
4.2.2. Análise sensorial descritiva	41
4.2.3. Efeito bloqueador de radicais livres de DPPH	48
4.2.4. Teor em fenóis totais	49
4.2.5. Estabilidade oxidativa.....	50
4.2.7. Perfil volátil	53
5. Conclusão	62
6. Referências bibliográficas	65
Anexos.....	77

Índice de figuras

Figura 1. Logótipos dos regimes de qualidade a) DOP, b) IGP e c) ETG.....	9
Figura 2. Logótipo dos produtos de agricultura insular.	10
Figura 3. Número de produtos registados como DOP, IPG e ETG. Fonte: eAmbrosia database (Acesso em: 21/11/2022).	12
Figura 4. Número de produtos registados como DOP, IGP e ETG para diferentes países pertencentes e não pertencentes à UE (N – UE). A designação “Outros – UE” refere-se aos países pertencentes à UE que não figuram no gráfico. Fonte: eAmbrosia database (Acesso em: 21/11/2022).	13
Figura 5. Número de géneros alimentícios registados por categoria de produto. Fonte: eAmbrosia database (Acesso em: 21/11/2022).	13
Figura 6. Localização das três regiões com regime de qualidade DOP (Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo Interior) para azeite selecionadas para a recolha das amostras.	21
Figura 7. a) Número de DOPs e b) IGPs de azeite registadas por ano até 2022 nos países membros da UE. Fonte: eAmbrosia e GView databases (Acesso em: 12/2022).	31
Figura 8. a) Número de DOPs e b) IGPs de azeite existentes nos países membros da UE em 2022. Fonte: eAmbrosia e GView databases (Acesso em 12/2022).	32
Figura 9. a) Distribuição geográfica das DOPs e b) IGPs de azeite nos países membros da UE em 2022. Fonte: eAmbrosia e GView databases (Acesso em: 12/2022).	34
Figura 10. Categoria comercial das DOPs e IGPs de azeite, contabilizadas até 2022, na UE. Fonte: eAmbrosia e GView databases (Acesso em: 12/2022).	35
Figura 11. Limites máximos presentes nos cadernos de especificações das DOPs de azeite virgem extra, contabilizadas até 2022, para os parâmetros de qualidade: a) acidez, b) índice de peróxidos - IP, c) K ₂₃₂ e d) K ₂₇₀ . Fonte: eAmbrosia e GView databases (Acesso em: 12/2022).	36
Figura 12. Limites máximos presentes nos cadernos de especificações das DOPs de azeite virgem, contabilizadas até 2022, para os parâmetros de qualidade: a) acidez, b) índice de peróxidos - IP, c) K ₂₃₂ e d) K ₂₇₀ . Fonte: eAmbrosia e GView databases (Acesso em: 12/2022).	37
Figura 13. Limites máximos presentes nos cadernos de especificações das IGPs de azeite virgem extra, contabilizadas até 2022, para os parâmetros de qualidade: a) acidez, b)	

índice de peróxidos - IP, **c**) K₂₃₂ e **d**) K₂₇₀. Fonte: eAmbrosia e GView databases (Acesso em: 12/2022)..... 38

Figura 14. Resultados dos parâmetros de qualidade: **a**) acidez, **b**) índice de peróxidos - IP, **c**) K₂₃₂ e **d**) K₂₆₈, para os azeites com DOP das três regiões (Trás-os-Montes – TM, Beira Interior – BI e Alentejo Interior – AI). Letras diferentes entre regiões para os diferentes parâmetros de qualidade significam que estas diferem estatisticamente (*p-value* < 0,05), entre si, para essas análises. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*..... 40

Figura 15. Boxplots relativos às sensações olfativas (sensações de frutos, sensações herbáceas e harmonia) detetadas para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente (*p-value* < 0,05), entre si, para a intensidade do atributo em análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*..... 42

Figura 16. Boxplots relativos às sensações gustativas (sensações de frutos, sensações herbáceas e harmonia) detetadas para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente (*p-value* < 0,05), entre si, para a intensidade do atributo em análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*..... 44

Figura 17. Boxplots relativos aos sabores básicos (doce e amargo) e trigeminal (picante) detetados para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente (*p-value* < 0,05), entre si, para a intensidade do atributo em análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*. 46

Figura 18. Boxplots relativo às sensações olfato-gustativas (complexidade e persistência) detetadas para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente (*p-value* < 0,05), entre si, para a intensidade do atributo em análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*. 47

Figura 19. Resultados da % de inibição do radical livre DPPH pelos antioxidantes presentes nos azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem

estatisticamente ($p\text{-value} < 0,05$), entre si, para esta análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste <i>Tukey</i>	48
Figura 20. Resultados do teor em fenóis totais dos azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente ($p\text{-value} < 0,05$), entre si, para esta análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste <i>Tukey</i>	49
Figura 21. Resultados da estabilidade oxidativa (h) para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente ($p\text{-value} < 0,05$), entre si, para esta análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste <i>Tukey</i>	50
Figura 22. Análise de Componentes Principais (PCA) obtida com os dados das análises efetuadas (acidez, índice de peróxidos - IP, K_{232} , K_{268} , análise sensorial descritiva, efeito bloqueador de radicais livres de DPPH - DPPH, teor em fenóis totais - Fenóis - e estabilidade oxidativa - RO) aos azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI).	52
Figura 23. Análise de Componentes Principais (PCA) obtida com os dados da concentração média das famílias de compostos voláteis detetadas para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI).	60

Índice de tabelas

Tabela 1. Concentração (média \pm desvio padrão, μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) das famílias de compostos voláteis detetadas nos azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), Beira Interior (BI) e Alentejo Interior (AI). Letras diferentes ente regiões significam que estas diferem estatisticamente ($p\text{-value} < 0,05$), entre si, para a concentração da família de compostos voláteis em questão. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*. 55

Tabela 2. Concentração (média \pm desvio padrão, μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) dos compostos voláteis identificados nos azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), Beira Interior (BI) e Alentejo Interior (AI) e descrição do aroma ao qual estão associados. Letras diferentes ente regiões significam que estas diferem estatisticamente ($p\text{-value} < 0,05$), entre si, para a concentração do composto volátil em questão. O n.d significa não detetado. O teste aplicado quando o composto volátil estava presente nas três DOPs foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*. Quando o composto volátil estava presente apenas em duas DOPs o teste aplicado foi *t-Student*. 58

Lista de abreviaturas

AI – Alentejo Interior

AOC – *Appellation d'Origine Contrôlée*

BI – Beira Interior

CEE – Comunidade Económica Europeia

COI – Conselho Oleícola Internacional

DGADR – Direção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural

DG AGRI – *Directorate-General for Agriculture and Rural Development*

Dim1 – Primeira componente

Dim2 – Segunda componente

DOOR – *Database Of Origin & Registration*

DOP – Denominação de Origem Protegida

DPPH – 2,2-difenil-1-picrilhidrazil

ETG – Especialidade Tradicional Garantida

GC/MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

HS-SPME – Microextração em fase sólida em modo *headspace*

H₂O – Água

IGP – Indicação Geográfica Protegida

INE – Instituto Nacional de Estatística

IP – Índice de peróxidos

LDA - Análise Discriminante Linear

Md – Mediana dos defeitos

MeOH – Metanol

Mf – Mediana do frutado

Na₂CO₃ – Carbonato de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

Na₂S₂O₃ – Tiosulfato de sódio

NIST 11 – *National Institute of Standards and Technology*

PCA – Análise de Componentes Principais

PTFE – Politetrafluoretileno

TIC – Cromatograma de iões totais

TM – Trás-os-Montes

UE – União Europeia

% – Percentagem

Resumo

Os países da União Europeia (UE) caracterizam-se por possuir uma grande diversidade de alimentos tradicionais com características diferenciadoras. No sentido da sua proteção, foi criado o Regulamento (UE) n.º 1151/2012 que estabelece três regimes de qualidade a Denominação de Origem Protegida (DOP), a Indicação Geográfica Protegida (IGP) e a Especialidade Tradicional Garantida (ETG). Atualmente Portugal possui seis DOPs de azeite a maioria criadas em 1996. No entanto, existe pouca informação acerca da composição química, dos parâmetros de qualidade e dos atributos sensoriais dos azeites classificados com DOP. Para além do mais, a informação contida nos cadernos de especificações da maioria das DOPs não foi atualizada nem revista após a sua publicação. Assim, o presente trabalho tem como objetivos proceder ao levantamento das regiões pertencentes à UE com regime de qualidade DOP e IGP para azeites e realizar um estudo comparativo dos parâmetros de qualidade, do perfil sensorial e volátil, da atividade antioxidante e da estabilidade oxidativa de azeites de três DOPs portuguesas, nomeadamente, “Azeite de Trás-os-Montes”, “Azeite da Beira Interior” e “Azeite do Alentejo Interior”. Para dar resposta ao primeiro objetivo foi realizada uma pesquisa orientada por vários parâmetros facultados pelas bases de dados eAmbrosia e GView. De forma a concretizar o segundo objetivo foram recolhidos 10 lotes diferentes de azeite virgem extra de produtores das três regiões selecionadas os quais foram, posteriormente, analisados. O levantamento efetuado revelou que, em 2022, se encontravam estabelecidas 112 DOPs e 21 IGP. Os países Itália, Espanha e Grécia são os que possuem um maior número de DOPs de azeite, e são os únicos que possuem IGP para este produto. Em relação ao estudo comparativo constatou-se que os azeites das três DOPs respeitavam os limites legais para a categoria, assim como, os indicados nos seus cadernos de especificações. No perfil sensorial foram identificadas sensações de frutos e herbáceas não mencionadas nos cadernos de especificações. Além disso, ocorreram diferenças estatisticamente significativas entre regiões ao nível de todas as análises efetuadas permitindo o agrupamento dos azeites conforme a sua origem geográfica. Futuramente, seria importante que as entidades competentes reversem os cadernos de especificações das DOPs. Para além disso, seria relevante realizar outras análises como a determinação do perfil fenólico de forma a contribuir para uma melhor diferenciação das DOPs.

Palavras-chave: regimes de qualidade, azeite, parâmetros de qualidade, Portugal.

Abstract

The countries of the European Union (EU) are characterized by having a great diversity of traditional foods with differentiating characteristics. To protect them, Regulation (EU) No 1151/2012 was created, which establishes three quality schemes, the Protected Designation of Origin (PDO), the Protected Geographical Indication (PGI) and the Traditional Speciality Guaranteed (TSG). At the moment, Portugal has six olive oil PDOs, most of them created in 1996. However, there is little information about the chemical composition, quality parameters and sensory attributes of oils classified with PDO. Furthermore, the information contained in the specifications of most PDOs has not been updated or revised after publication. Thus, the present work aims to survey the regions belonging to the EU with a PDO and PGI quality schemes for olive oils and carry out a comparative study of the quality parameters, the sensory and volatile profile, the antioxidant activity, and the oxidative stability of olive oils from three Portuguese PDOs, namely “Azeite de Trás-os-Montes”, “Azeite da Beira Interior” e “Azeite do Alentejo Interior”. To achieve the first objective, a search was carried out guided by several parameters provided by the eAmbrosia and GIview databases. To achieve the second objective, 10 different batches of extra virgin olive oil were collected from producers in the three selected regions, which were subsequently analyzed. The survey carried out revealed that, in 2022, 112 PDOs and 21 PGIs were established. Italy, Spain and Greece are the countries with the highest number of PDOs for olive oil and are the only ones that have PGIs for this product. Regarding the comparative study, it was found that the oils from the three PDOs respected the legal limits for the category, as well as those indicated in their specifications. In the sensory profile, fruits and herbaceous sensations not mentioned in the specifications were identified. In addition, there were statistically significant differences between regions in terms of all the analyzes carried out, allowing the grouping of olive oils according to their geographical origin. In the future, it would be important for the competent authorities to review the PDO specifications. In addition, it would be relevant to carry out other analyzes such as the determination of the phenolic profile to contribute to a better differentiation of PDOs.

Keywords: quality schemes, olive oil, quality parameters, Portugal.

Capítulo 1



Introdução

1. Introdução

Nas últimas décadas tem-se assistido a um aumento da procura de alimentos de qualidade, por parte dos consumidores, assim como, a uma crescente preocupação com as propriedades benéficas para a saúde provenientes da ingestão dos mesmos (Petrescu et al., 2020). Há uma tendência crescente do consumidor pela procura de alimentos que não sejam apenas inócuos, mas que apresentem propriedades nutricionais e sensoriais benéficas e diferenciadoras, que em muitas das vezes são atribuídas à origem geográfica do género alimentício (Hajdukiewicz, 2014). Os países da União Europeia (UE) apresentam uma grande diversidade de alimentos tradicionais com características particulares (Jordana, 2000). Com o objetivo de proteger a identidade desses produtos a UE elaborou diversos regulamentos, encontrando-se atualmente em vigor o Regulamento (UE) n.º 1151/2012 relativo aos regimes de qualidade dos produtos agrícolas e dos géneros alimentícios. Neste regulamento são estabelecidos três regimes de qualidade, nomeadamente, a Denominação de Origem Protegida (DOP), a Indicação Geográfica Protegida (IGP) e a Especialidade Tradicional Garantida (ETG). Assim, para que a um género alimentício seja atribuída a certificação de DOP todas as etapas de produção do mesmo devem ser executadas numa área geográfica delimitada, em contrapartida, no caso da IGP, para que um alimento seja certificado, pelo menos uma das etapas de elaboração do produto deve ser realizada num local específico (Regulamento (UE) n.º 1151/2012). Os géneros alimentícios certificados com DOP ou IGP apresentam uma qualidade diferenciadora que se encontra, fortemente, relacionada com a região de onde o produto é originário e com os fatores naturais e humanos caraterísticos da mesma (Castelló, 2020). Os géneros alimentícios certificados como ETG devem ser produzidos com recurso a matérias-primas ou métodos de produção tradicionais (Regulamento (UE) n.º 1151/2012). Os produtos detentores destes regimes de qualidade devem possuir um caderno de especificações onde conste a descrição do produto, a indicação de como o processo de fabrico é efetuado, etc. (Regulamento (UE) n.º 1151/2012).

No caso do azeite, óleo extraído a partir dos frutos da oliveira (*Olea europaea* L.), o interesse, por parte do consumidor, tem aumentado devido aos seus efeitos benéficos para a saúde, com destaque para as suas propriedades antioxidantes, e pelos seus atributos organoléticos diferenciados (Bajoub et al., 2018; Martins et al., 2020). As categorias de azeite comercializáveis são: azeite virgem extra, azeite virgem e azeite, no entanto,

apenas os azeites virgens ou virgens extra podem ser certificados como DOP ou IGP (Regulamento Delegado (UE) 2022/2104).

Em Portugal a maioria do olival produz azeitona destinada à produção de azeite, 98,9% do território ocupado pelo olival é para produção de azeitona para azeite, e a principal região produtora é o Alentejo seguido das regiões de Trás-os-Montes e Beira Interior (INE, 2022). Ao longo de todo o território nacional, estão reconhecidas seis DOPs de azeite, nomeadamente a DOP azeite de Trás-os-Montes, a DOP azeite da Beira Interior, a DOP azeite do Ribatejo, a DOP azeite do Norte Alentejano, a DOP azeite de Moura e a DOP azeite do Alentejo Interior. As cinco primeiras DOPs de azeite mencionadas foram registadas em 1996 e a última (azeite do Alentejo Interior) foi inscrita em 2007 (GIview, 2022). Apenas os cadernos de especificações dos azeites do Ribatejo e do Norte Alentejano sofreram alterações depois da sua publicação (GIview, 2022). De acordo com Mastralexi & Tsimidou (2021), estudos recentes acerca de azeites com DOP revelam que os azeites espanhóis, gregos e portugueses apresentam lacunas ao nível da informação relativa à sua composição química, parâmetros de qualidade e atributos sensoriais. Apesar de existem vários trabalhos de caracterização de azeites portugueses, que incluem a indicação da composição a maioria desses estudos trabalha com matrizes não certificadas (Albuquerque et al., 2019). Assim sendo, seria necessário proceder à revisão dos cadernos de especificações dos produtos registados, no sentido, de promover a diferenciação destes géneros alimentícios através da sua composição química e atributos sensoriais (Mastralexi & Tsimidou, 2021) uma vez que, nos últimos anos, tem-se assistido a uma constante de alterações climáticas, modificações no sistema de produção e plantação de novas cultivares o que pode ter levado a alterações na composição química da azeitona e dos azeites dela extraídos (Cecchi et al., 2021). Face ao exposto, o presente trabalho pretende proceder ao levantamento das regiões com regime de qualidade DOP e IGP para azeite na UE. Assim como, caracterizar, comparativamente, azeites de três DOPs portuguesas, nomeadamente, “Azeite de Trás-os-Montes”, “Azeite da Beira Interior” e “Azeite do Alentejo Interior”.

Os objetivos específicos deste estudo são:

- 1) Levantamento do número de DOPs e IGP de azeite existentes por país dentro da UE;
- 2) Recolha de informações (data de registo, área abrangida pelo regime de qualidade e parâmetros de qualidade);

- 3) Determinar os parâmetros de qualidade dos azeites com DOP selecionados;
- 4) Avaliar o seu perfil sensorial e volátil;
- 5) Determinar a sua atividade antioxidante e estabilidade oxidativa.

Espera-se que este trabalho possa preencher algumas das lacunas existentes relativas à falta de informação sobre os parâmetros de qualidade, os atributos sensoriais, perfil volátil e atividade antioxidante das DOPs em estudo.

Capítulo 2



Revisão bibliográfica

2. Revisão bibliográfica

2.1. Regimes de qualidade

Os países da UE caracterizam-se por possuírem uma grande diversidade de alimentos tradicionais com características particulares relacionadas com a sua origem geográfica, modo de produção e práticas ancestrais (Glogoveţan et al., 2022; Hajdukiewicz, 2014; Jordana, 2000). Nesse sentido, a Comunidade Económica Europeia (CEE) com o objetivo de proteger a identidade desses géneros alimentícios elaborou dois regulamentos, em 1992, o Regulamento (CEE) n.º 2081/92 relativo à proteção das indicações geográficas e denominações de origem dos produtos agrícolas e dos géneros alimentícios e o Regulamento (CEE) n.º 2082/92 referente aos certificados de especificidade dos produtos agrícolas e dos géneros alimentícios. Estes dois regulamentos foram inspirados em regimes de qualidade, que já existiam, como é o caso do *Appellation d'Origine Contrôlée* (AOC), que foi introduzido em França, em 1935, para os produtos vitivinícolas (Alston & Gaeta, 2021; Hajdukiewicz, 2014). Este sistema encontrava-se, intimamente, ligado ao conceito de *terroir* que, historicamente, está relacionado a uma área ou terreno, normalmente, pequeno onde fatores como solo, clima, tradições locais, *savoir faire*, entre outros, conferem qualidades diferenciadoras aos produtos alimentares (Barham, 2003; Hajdukiewicz, 2014). Assim, os dois regulamentos de 1992 foram revogados pelo Regulamento (CE) n.º 510/2006 e Regulamento (CE) n.º 509/2006 que, posteriormente, foram anulados pelo Regulamento (UE) n.º 1151/2012 relativo aos regimes de qualidade dos produtos agrícolas e dos géneros alimentícios, que se encontra atualmente em vigor.

No presente regulamento são mencionados três tipos de certificação a DOP, a IGP e ETG, no entanto, são também estabelecidas menções de qualidade facultativas como é o caso dos produtos de montanha e dos produtos de agricultura insular (Martins & Ferreira, 2017). Posto isto, as certificações DOP e IGP estão, intimamente, relacionadas a uma determinada origem geográfica, enquanto, a ETG está ligada a um método de produção específico.

2.1.1. DOP - Denominação de Origem Protegida

O regime de qualidade DOP pode ser atribuído a géneros alimentícios e a vinhos (Glogoveţan et al., 2022). Os produtos registados como DOP são os que possuem uma correlação mais forte com o local onde são produzidos (European Commission, s.d.).

Portanto, para que a um género alimentício seja atribuída esta menção de qualidade todas as etapas de produção do mesmo devem ocorrer num local específico (Regulamento (UE) n.º 1151/2012). Assim sendo, os produtos com DOP apresentam uma qualidade diferenciada que está, intimamente, ligada à sua origem geográfica com ênfase para os fatores naturais (condições climáticas, tipo de solo, entre outros) e humanos (saber fazer, práticas tradicionais, património cultural e tradições locais) (Castelló, 2020; Hajdukiewicz, 2014).

De acordo com, o Regulamento (UE) n.º 1151/2012 os géneros alimentícios certificados como DOP devem respeitar um caderno de especificações que contenha pelo menos a denominação a proteger como DOP, a descrição do produto (matérias-primas, características físico-químicas, etc.), a delimitação da área geográfica abrangida pela DOP, as provas de como o produto é originário dessa região, a descrição do método de obtenção do produto, a relação entre a qualidade do género alimentício e o meio geográfico em que se insere. O rótulo correspondente à DOP (Figura 1a) tem carácter obrigatório para os produtos alimentares, que detém esse regime de qualidade, e é opcional para o vinho (European Commission, s.d.). Existem vários produtos registados segundo esta menção de qualidade sendo estes alguns exemplos: o pistacho italiano - *Pistacchio di Raffadali* (registado a 22/03/2021), o vinho francês - *Muscat de Rivesaltes* (registado a 20/12/2011) e o azeite grego - *Kalamata* (registado a 13/06/1997) (eAmbrosia, 2022).

2.1.2. IGP - Indicação Geográfica Protegida

O regime de qualidade IGP pode ser atribuído a géneros alimentícios e a vinhos (Glogoveţan et al., 2022). Como mencionado, anteriormente, para os produtos com DOP a IGP também remete para a existência de um elo forte entre a qualidade do produto e o território onde é produzido (Belletti et al., 2017; Hajdukiewicz, 2014). Para um género alimentício ser certificado com esta menção de qualidade, pelo menos, uma das etapas de produção, do mesmo, deve ser realizada numa área geográfica específica (Regulamento (UE) n.º 1151/2012). No caso do vinho, pelo menos, 85% da matéria-prima (uvas) utilizada deve ser proveniente, exclusivamente, do local onde o vinho será produzido (European Commission, s.d.; Glogoveţan et al., 2022). A qualidade destes produtos está relacionada com o clima, o tipo de solo, as variedades e as raças autóctones do local onde o género alimentício é produzido, além disso, também se encontra ligada a aspetos antropológicos como o saber fazer e as tradições locais tal como referido, anteriormente,

para os produtos com DOP (Belletti et al., 2017). De acordo com, o Regulamento (UE) n.º 1151/2012 os géneros alimentícios com IGP devem possuir um caderno de especificações que contenha as mesmas informações mencionadas, previamente, para os produtos com DOP com a alteração que apenas é necessário demonstrar a relação entre uma determinada qualidade ou característica do produto com IGP e a sua origem geográfica. O rótulo correspondente à IGP (Figura 1b) tem carácter obrigatório para os produtos alimentares que detém esse regime de qualidade e é opcional para o vinho (European Commission, s.d.). Existem vários produtos registados segundo esta menção de qualidade sendo estes alguns exemplos: o queijo espanhol - *Queso Castellano* (registado a 25/02/2020), as salsichas Alemãs - *Hofer Rindfleischwurst* (registadas a 04/02/2011) e o vinho húngaro - *Duna-Tisza-közi* (registado a 26/01/2006) (eAmbrosia, 2022).

2.1.3. ETG - Especialidade Tradicional Garantida

O regime de qualidade ETG pode ser atribuído a diversos géneros alimentícios com exceção dos produtos vitivinícolas (Dias & Mendes, 2018; Martins & Ferreira, 2017). Assim, contrariamente às duas menções de qualidade anteriores que estavam focadas na origem geográfica do produto, esta, está direccionada para o carácter tradicional do género alimentício (Bardone & Spalvėna, 2019; Martins & Ferreira, 2017). O Regulamento (UE) n.º 1151/2012 estabelece que o termo tradicional é referente a produtos com utilização no mercado nacional comprovada por um período de pelo menos 30 anos de modo a permitir a transmissão entre gerações. Assim, para um produto alimentar ser registado e certificado como ETG deve ser produzido recorrendo a matérias-primas ou métodos tradicionais de produção (Regulamento (UE) n.º 1151/2012). Os produtos registados segundo esta menção de qualidade podem ser produzidos em diversos locais desde que os produtores respeitem o método de produção e os ingredientes usados (European Commission, s.d.). Os géneros alimentícios considerados ETG devem possuir um caderno de especificações que contenha a denominação proposta para o registo, a descrição do produto, o método de produção utilizado e os elementos que comprovam o carácter tradicional do produto (Regulamento (UE) n.º 1151/2012). O rótulo correspondente à ETG (Figura 1c) tem carácter obrigatório para os produtos alimentares que detém este regime de qualidade (European Commission, s.d.). Existem vários produtos registados segundo esta menção de qualidade como por exemplo o hidromel

polaco – *Póltorak staropolski tradycyjny* (registado a 29/07/2008), o queijo italiano – *Mozzarella Tradizionale* (registado a 26/11/1998) e a cerveja belga – *Gueuze* (registada a 07/05/1998) (eAmbrosia, 2022; European Commission, s.d.; Hajdukiewicz, 2014).

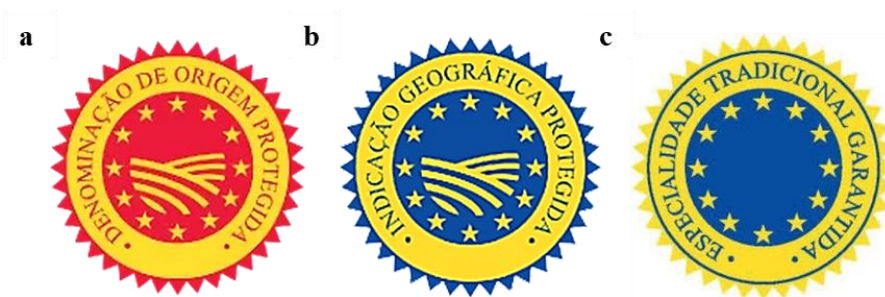


Figura 1. Logótipos dos regimes de qualidade a) DOP, b) IGP e c) ETG.

2.2. Menções de qualidade facultativas

2.2.1. Produto de Montanha

A menção de qualidade facultativa produto de montanha pode ser atribuída a uma grande diversidade de produtos alimentares como, por exemplo, produtos lácteos, carnes, frutas, azeite, produtos de pastelaria, águas minerais, plantas medicinais, etc. (Martins & Ferreira, 2017). O termo produtos de montanha está reservado para produtos elaborados em zonas de montanha com condições naturais adversas (European Commission, s.d.). O Regulamento (UE) n.º 1305/2013 refere que zonas de montanha são as que apresentam uma elevada limitação de utilização da terra e um aumento do custo de trabalho devido, principalmente, a condições climáticas desvantajosas, assim como, a terrenos muito inclinados que obrigam à utilização de máquinas ou equipamentos muito dispendiosos. Assim, para um produto possuir esta menção de qualidade, as matérias-primas utilizadas devem ser originárias de zonas de montanha, por outro lado, para alimentos processados a produção dos mesmos deve ocorrer nessas zonas (Regulamento (UE) n.º 1151/2012). Um género alimentício pode possuir a menção produto de montanha conjuntamente com os rótulos de qualidade DOP, IGP e ETG (Martins & Ferreira, 2017). Contudo, a maior parte dos queijos e produtos à base de carne apesar de serem produzidos em regiões montanhosas apresentam-se somente certificados como DOP ou IGP (Martins & Ferreira, 2017; Mazzocchi & Sali, 2022).

2.2.2. Produto de agricultura insular

A menção de qualidade facultativa produto de agricultura insular pode ser atribuída a diversos produtos alimentares produzidos em regiões ultraperiféricas da UE (Guadalupe, Guiana Francesa, Reunião, Martinica – ilhas francesas – Açores, Madeira – ilhas portuguesas, Canárias – ilha espanhola) (Carcea & Melini, 2013; European Commission, s.d.). Estas regiões são, fortemente, prejudicadas devido ao isolamento, relevo e condições climáticas adversas (Carcea & Melini, 2013; European Commission, s.d.). Para um produto possuir a menção de qualidade produto de agricultura insular, segundo o Regulamento (UE) n.º 1151/2012, as matérias-primas utilizadas devem ser originárias de regiões ultraperiféricas, por outro lado, para alimentos processados a produção dos mesmos deve ocorrer nessas regiões. Deste modo, para assegurar uma maior divulgação dos produtos de agricultura insular e permitir a identificação dos mesmos, por parte dos consumidores, foi criado um logótipo específico (Figura 2) (Carcea & Melini, 2013; European Commission, s.d.).



Figura 2. Logótipo dos produtos de agricultura insular.

2.3. Benefícios dos regimes de qualidade

Os regimes de qualidade mencionados, anteriormente, podem fornecer diversos benefícios para os produtores, para os consumidores e para as regiões de onde os produtos são originários (Hajdukiewicz, 2014). Os principais benefícios para os produtores de géneros alimentícios certificados e com características diferenciadoras são:

- Condições de concorrência leal em relação aos produtores de géneros alimentícios similares (Glogovețan et al., 2022; Regulamento (UE) n.º 1151/2012);
- Direitos de propriedade intelectual, ou seja, estes regimes de qualidade protegem a reputação de uma determinada qualidade do produto que está, diretamente, ligada à origem geográfica do mesmo ou ao seu método tradicional de fabrico (Glogovețan et al., 2022; Hajdukiewicz, 2014; Regulamento (UE) n.º 1151/2012);

- Vender os seus produtos a um preço superior, comparativamente, aos produtos da mesma categoria uma vez que produzir estes géneros alimentícios acarreta uma série de custos adicionais relacionados com a especificidade destes produtos (Albuquerque et al., 2018; Carcea & Melini, 2013; Hajdukiewicz, 2014).

Em 2020, a Comissão Europeia verificou que o valor de venda de um produto com DOP ou IGP era, em média, o dobro do aplicado a produtos similares sem certificação (European Commission, 2020). Por outro lado, os principais benefícios para os consumidores são:

- A disponibilização de informação fiável acerca do produto, facultada pelo produtor, como a sua origem geográfica, as suas características e o método de produção utilizado (Glogoveţan et al., 2022; Hajdukiewicz, 2014; Regulamento (UE) n.º 1151/2012);
- A garantia de que os produtos que compram são autênticos ao invés de falsificações ou imitações uma vez que possuem o logótipo do respetivo regime de qualidade (Glogoveţan et al., 2022; Hajdukiewicz, 2014);
- A certeza de que os alimentos que adquirem são produzidos de acordo com o respetivo caderno de especificações (Carcea & Melini, 2013; Glogoveţan et al., 2022; Hajdukiewicz, 2014).

O principal benefício para a região de onde os produtos certificados são originários é a preservação de valores locais, da cultura e das tradições (Albuquerque et al., 2018). Além disso, a certificação dos géneros alimentícios tem como resultado o aumento da economia rural devido à venda desses produtos, a manutenção das atividades económicas nessas zonas rurais, o aumento da reputação de outros produtos da região devido a esses géneros alimentícios certificados e o fomento do turismo (Albuquerque et al., 2018; Hajdukiewicz, 2014).

2.4. Dados estatísticos relativos aos regimes de qualidade

Para monitorizar o número de produtos alimentares, vinhos e bebidas espirituosas registadas como DOP, IGP ou ETG, a Comissão Europeia usava 3 bases de dados, nomeadamente, a DOOR (*Database Of Origin & Registration* – para géneros alimentícios), a e-Bacchus (para vinho) e a e-Spirit-Drinks (para bebidas espirituosas)

(Directorate-General for Agriculture and Rural Development [DG AGRI], 2020; Mastralexi & Tsimidou, 2021). Estas 3 bases de dados foram substituídas, em 2019, pela eAmbrosia que passou a conter a informação que, anteriormente, estava distribuída nessas bases de dados (DG AGRI, 2020; Mastralexi & Tsimidou, 2021). É uma base de acesso aberto ao público em geral e possibilita a procura de informação de acordo com diversos critérios, como por exemplo, o tipo de certificação, o tipo de produto, a categoria, o país de origem, etc. (DG AGRI, 2020; eAmbrosia, 2022). Para além do mais, disponibiliza as principais datas e publicações da UE correspondentes ao registo dos produtos como DOP, IGP ou ETG (eAmbrosia, 2022; Mastralexi & Tsimidou, 2021).

Em 2013, o número de géneros alimentícios registados segundo os regimes de qualidade DOP, IGP e ETG era 1162, em 2018, o mesmo, aumentou para 1388 (Dias & Mendes, 2018; Hajdukiewicz, 2014), ou seja, houve um incremento de 19,4% no número de produtos inscritos para o período entre 2013-2018. No que diz respeito ao número de géneros alimentícios registados para cada regime de qualidade, em 2013, o sistema de certificação com o maior número de géneros alimentícios inscritos era a DOP (565), em segundo lugar vinha a IGP (557) e em último a ETG (40) (Hajdukiewicz, 2014). Em 2018, o regime de qualidade com mais produtos registados era a IGP (711), seguido pela DOP (622) e a ETG (55) (Dias & Mendes, 2018). Atualmente, o número total de produtos registados segundo os regimes de qualidade DOP, IGP e ETG é de 1673 (Figura 3) verificando-se que a IGP é o principal esquema de certificação com 925 produtos registados, seguida pela DOP com 679 e a ETG com 69 (Figura 3).

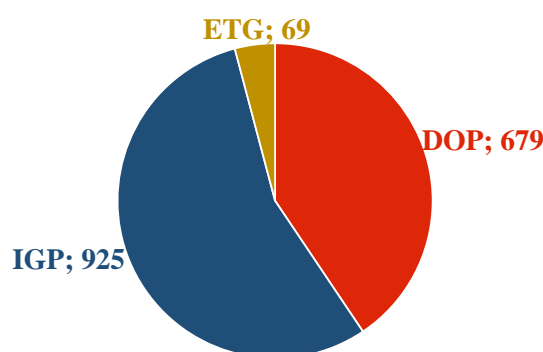


Figura 3. Número de produtos registados como DOP, IPG e ETG. Fonte: eAmbrosia database (Acesso em: 21/11/2022).

Assistiu-se assim a um incremento de 20,5% para o intervalo de tempo entre 2018-2022. Estes valores demonstram um crescente interesse por parte dos produtores em certificar os seus produtos (Hajdukiewicz, 2014). Relativamente, ao número de produtos registados como DOP, IGP e ETG, em 2022, para diferentes países membros e não membros da UE constatou-se que Itália, França, Espanha e Portugal são os países

membros com mais géneros alimentícios registados como DOP ou IGP (Figura 4). Destaca-se também a Polónia por deter um número considerável de produtos certificados como ETG e os países não pertencentes à UE por possuírem poucos géneros alimentícios registados (Figura 4). Assim, Itália, França, Espanha e Portugal em 2013 eram os países, membros da UE, com mais produtos inscritos como DOP ou IGP mantendo-se o padrão em 2018 (Dias & Mendes, 2018; Hajdukiewicz, 2014). Portanto, é plausível afirmar que os países do sul da Europa possuem um maior número de produtos registados segundo os regimes de qualidade DOP, IGP e ETG em comparação com os países do norte da Europa (Albuquerque et al., 2018). Este facto explica-se devido à longa história que alguns países, como por exemplo, Itália e França, têm no que respeita à proteção e promoção dos seus produtos a nível nacional (Castelló, 2020; Hajdukiewicz, 2014).

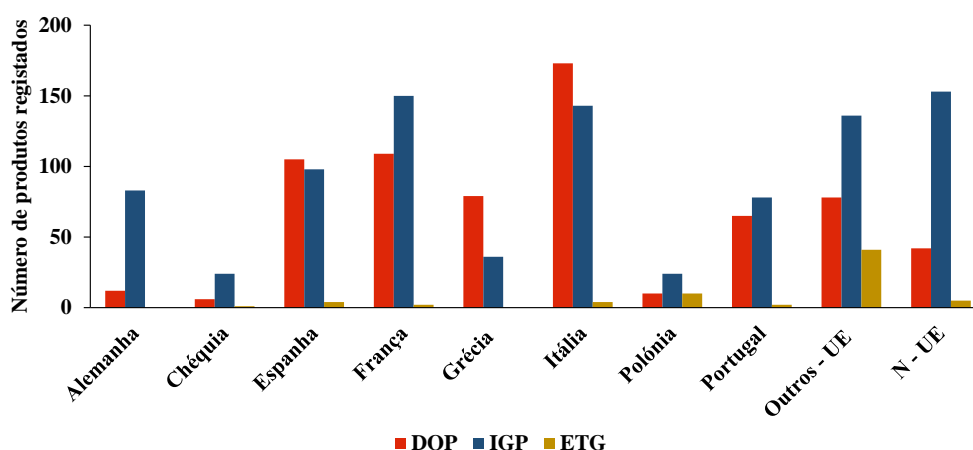


Figura 4. Número de produtos registados como DOP, IGP e ETG para diferentes países pertencentes e não pertencentes à UE (N – UE). A designação “Outros – UE” refere-se aos países pertencentes à UE que não figuram no gráfico. Fonte: eAmbrosia database (Acesso em: 21/11/2022).

No que diz respeito, ao número de géneros alimentícios registados por categoria de produto, em 2022, comprovou-se que as categorias “Frutas, legumes e cereais frescos ou processados” (472) e “Queijos” (261) são as que possuem mais produtos registados, no entanto, os grupos “Produtos de carne (cozidos, salgados, defumados, etc.)” (207), “Carne fresca e vísceras” (175), “Óleos e gorduras (manteiga, margarina, óleo, etc.)” (148) também são igualmente importantes (Figura 5).

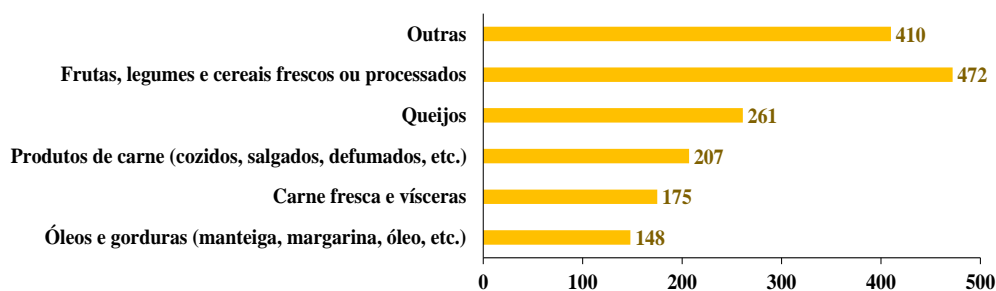


Figura 5. Número de géneros alimentícios registados por categoria de produto. Fonte: eAmbrosia database (Acesso em: 21/11/2022).

Estas cinco categorias, em 2013, assim como, em 2018 já figuravam como as detentoras de um maior número de produtos inscritos (Dias & Mendes, 2018; Hajdukiewicz, 2014).

2.5. Azeite

O azeite é um óleo extraído de azeitonas frescas provenientes da oliveira (Cecchi et al., 2021; Frankel et al., 2013; Jiménez-Sánchez et al., 2022). A oliveira encontra-se distribuída pela Europa, Ásia, Oceânia, África e, é uma das culturas permanentes mais importantes da bacia do mediterrâneo (Martins-Lopes et al., 2008; Uylaşer & Yildiz, 2014). O interesse neste produto tem-se acentuado devido a vários estudos que demonstram os efeitos benéficos para a saúde humana do seu consumo, principalmente, devido às suas propriedades antioxidantes e pelas suas características organolépticas superiores relacionadas com a sua composição química, extremamente, complexa (Albuquerque et al., 2019; Bajoub et al., 2018; Gonzalez-Fernandez et al., 2019; Jiménez-Sánchez et al., 2022; Martins et al., 2020; Mattas et al., 2020). A composição química deste género alimentício é, fortemente, influenciada pela interação entre diversos fatores, como por exemplo, as condições edafoclimáticas, a cultivar, a origem geográfica da oliveira, as práticas agronómicas e as técnicas de processamento e armazenamento do azeite (Albuquerque et al., 2019, Bajoub et al., 2018; Jiménez-Sánchez et al., 2022).

Os azeites devem ser extraídos recorrendo a processos mecânicos ou físicos em condições que não causem alterações nos mesmos (Bajoub et al., 2018). Após a sua obtenção, estes podem ser classificados em diferentes categorias comerciais, no entanto, apenas duas podem ser comercializadas, o azeite virgem extra e o azeite virgem. O Regulamento Delegado (UE) 2022/2104 estipula, no Artigo 8.º, que apenas os azeites virgens ou virgens extra podem ser rotulados como DOP ou IGP. Assim, os azeites que possuam algum destes regimes de qualidade além de obedecerem ao disposto nos seus cadernos de especificações, conforme indicado no Regulamento (UE) n.º 1151/2012, devem cumprir os limites estabelecidos no Regulamento Delegado (UE) 2022/2104 para os parâmetros de qualidade dos azeites virgens ou virgens extra. Assim, para um azeite ser classificado como azeite virgem extra deve obedecer aos seguintes requisitos de qualidade: acidez (expressa em percentagem de ácido oleico) $\leq 0,80\%$, índice de peróxidos (IP) $\leq 20,0$ mEq O₂/kg de azeite, K₂₃₂ $\leq 2,50$, K₂₆₈ ou K₂₇₀ $\leq 0,22$, $\Delta K \leq 0,01$, mediana dos defeitos (Md) = 0,0, mediana do frutado (Mf) $> 0,0$ e conteúdo em ésteres etílicos de ácidos gordos ≤ 35 mg/kg (Regulamento Delegado (UE) 2022/2104). Já um

azeite virgem deve possuir uma acidez $\leq 2,0\%$, IP $\leq 20,0$ mEq O₂/kg de azeite, K₂₃₂ $\leq 2,60$, K₂₆₈ ou K₂₇₀ $\leq 0,25$, $\Delta K \leq 0,01$, Md $\leq 3,5$ e Mf $> 0,0$ (Regulamento Delegado (UE) 2022/2104).

2.6. Azeites com DOP em Portugal

Em Portugal existem 377 234 ha de olival sendo que 98,9% deste é destinado à produção de azeite e o restante é utilizado para a produção de azeitona de mesa (INE, 2022). Assim sendo, a principal região produtora de azeite é o Alentejo (Sales et al., 2020). Esta região representa 82,06% da produção nacional de azeite, enquanto que, a região norte contribui com 9,02% e o centro com 8,37% (INE, 2022). As variedades tradicionais mais importantes são: a “Galega Vulgar” (distribuída ao longo de todo o país), a “Carrasquenha”, a “Redondil”, a “Azeitoneira” (Azeiteira), a “Galega de Serpa”, a “Cordovil de Serpa”, a “Verdeal Alentejana”, a “Maçanilha Carrasquenha”, a “Cordovil de Castelo Branco”, a “Bical de Castelo Branco”, a “Maçanilha Algarvia”, a “Redondal”, a “Verdeal Transmontana”, a “Cobrançosa”, a “Madural” e a “Negrinha” (Velooso et al., 2008). Além disso, Portugal possui seis DOPs para azeite, nomeadamente, azeite de Trás-os-Montes, azeite da Beira Interior, azeite do Ribatejo, azeite do Norte Alentejano, azeite de Moura e azeite do Alentejo Interior (Giview, 2022). A maior parte destas DOPs foram registadas em 1996 com exceção do azeite do Alentejo Interior que foi inscrito em 2007 (Giview, 2022).

2.6.1. Azeite de Trás-os-Montes

A região de Trás-os-Montes apresenta uma grande diversidade ao nível do clima e do relevo dos seus concelhos (Caderno de especificações Azeite de Trás-os-Montes). O clima é, essencialmente, mediterrânico com influência continental, além disso, em altitudes superiores prevalecem as temperaturas mais baixas (Zona da Terra Fria), enquanto que, outras zonas são reconhecidas por possuir temperaturas mais elevadas (Zona da Terra Quente e Douro Superior) (Caderno de especificações Azeite de Trás-os-Montes). A área geográfica que a DOP compreende inclui os concelhos de Mirandela, Macedo de Cavaleiros, Alfândega da Fé (pertencentes à Zona da Terra Quente), Murça (apenas as freguesias de Vales, Palheiros, Murça, Noura e Canedo), Vila Flor, Torre de Moncorvo (somente as freguesias de Lousa, Cabeça Boa, Castedo, Horta da Vilariça, Adeganha, Torre de Moncorvo, Cardanha, Larinho, Felgueiras, Felgar e Souto da Velha),

Carrazeda de Ansiães, Vila Nova de Foz Côa (incluídos no Douro Superior), Valpaços - pertencente à região do Alto Tâmega (apenas as freguesias de Sonim, Barreiros, Santa Valha, Vilarandelo, Fornos do Pinhal, Possacos, Valpaços, Vassal, Santiago da Ribeira, Algeriz, Sanfins, Rio Torto, Água Revés e Castro, Santa Maria de Émeres, Canaveses e São Pedro de Veiga de Lila), Bragança (somente as freguesias de Izeda e Macedo do Mato), Vimioso (apenas a freguesia de Santulhão) e Mogadouro (somente as freguesias de Valverde, Paradela, Brunhoso, Mogadouro, Castro Vicente, Vale da Madre, Remondes, Soutelo e Azinhoso) (Zona da Terra Fria) (Caderno de especificações Azeite de Trás-os-Montes). As variedades que caracterizam os azeites DOP de Trás-os-Montes são: a “Verdeal Transmontana”, a “Cobrançosa”, a “Madural”, a “Cordovil”, a “Santulhana”, a “Borreira”, a “Redondil”, a “Negrinha”, a “Carrasquenha”, a “Bical”, a “Lentisca” e outras variedades em menores percentagens (Caderno de especificações Azeite de Trás-os-Montes). Os azeites desta DOP podem pertencer à categoria comercial virgem extra ou virgem. Para o azeite virgem extra, a acidez deve respeitar o limite máximo estipulado no Regulamento Delegado (UE) 2022/2104 (acidez $\leq 0,8\%$), uma vez que, o limite indicado no caderno de especificações é superior aos valores admitidos para a acidez para esta categoria comercial. Para o azeite virgem, de acordo com o caderno de especificações, a acidez deve ser $\leq 1,5\%$. O caderno estipula ainda que o IP deve ser ≤ 15 mEq O₂/kg de azeite, o $K_{232} \leq 2,00$ e o $K_{270} \leq 0,20$ para os azeites virgens e virgens extra. Sensorialmente o azeite de Trás-os-Montes apresenta um aroma e sabor a fruto fresco, com notas amendoadas, além disso, é, consideravelmente, doce, verde, amargo e picante (Caderno de especificações Azeite de Trás-os-Montes).

2.6.2. Azeite da Beira Interior

A Beira Interior pode ser dividida em duas regiões distintas, ou seja, a Beira Alta e a Beira Baixa que apresentam diferenças ao nível do relevo e clima (Caderno de especificações Azeite da Beira Interior). A Beira Alta está próxima do norte de Portugal e, como tal, apresenta um relevo mais montanhoso e temperaturas mais baixas que a Beira Baixa (Albuquerque et al., 2019). A área englobada pela DOP compreende os seguintes concelhos: Meda, Figueira de Castelo Rodrigo, Pinhel, Guarda, Fornos de Algodres, Trancoso, Celorico da Beira, Seia, Gouveia, Manteigas, Almeida, Sabugal (região da Beira Alta), Covilhã, Belmonte, Fundão, Penamacor, Idanha-a-Nova, Castelo Branco, Vila Velha de Ródão, Proença-a-Nova, Oleiros, Sertã, Vila de Rei e Mação (região da

Beira Baixa) (Caderno de especificações Azeite da Beira Interior). Assim sendo, as variedades que podem ser utilizadas nos azeites desta DOP são: a “Galega”, a “Verdeal Transmontana”, a “Cobrançosa” e a “Cordovil” (Direção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural [DGADR], s.d.). Quanto aos parâmetros de qualidade, os azeites da Beira Interior devem apresentar baixa acidez e um $IP \leq 19$ mEq O₂/kg de azeite (Despacho n.º 59/94). Como no caderno de especificações destes azeites não estão estipulados limites para os outros parâmetros de qualidade os mesmos devem cumprir os limites máximos indicados no Regulamento Delegado (UE) 2022/2104. Além disso, segundo o caderno de especificações dos azeites da Beira Interior estes devem possuir um aroma *sui generis* e um sabor a fruto (Caderno de especificações Azeite da Beira Interior).

2.6.3. Azeite do Alentejo Interior

A região do Alentejo Interior apresenta temperaturas e humidade ótimas para o desenvolvimento adequado da oliveira (Caderno de especificações Azeite do Alentejo Interior). Os conselhos incluídos na área desta DOP são: Portel, Vidigueira, Cuba, Alvito, Viana do Alentejo, Ferreira do Alentejo, Beja, Aljustrel (apenas as freguesias de Aljustrel, S. João de Negrilhos e Ervidel), Castro Verde (somente a freguesia de Entradas), Mértola (apenas a freguesia de Alcaria Ruiva) e Alcácer do Sal (somente a freguesia de Torrão) (Caderno de especificações Azeite do Alentejo Interior). Os azeites desta DOP devem possuir as seguintes variedades: “Galega Vulgar” (mínimo 60%), “Cordovil de Serpa” e/ou “Cobrançosa” (máximo 40%) e podem ser incluídas outras variedades (máximo 5%), no entanto, é proibida a utilização de “Picual” e “Maçanilha” (Caderno de especificações Azeite do Alentejo Interior). Os azeites da DOP Alentejo Interior podem ser classificados como virgem extra ou virgem. De acordo com o caderno de especificações a acidez deve ser $\leq 0,8\%$ para o azeite virgem extra, ou seja, o limite imposto no caderno é igual ao estipulado no Regulamento Delegado (UE) 2022/2104, e $\leq 1,5\%$ para o azeite virgem. Para os azeites virgem extra e virgem o IP deve ser ≤ 15 mEq O₂/kg de azeite, o $K_{232} \leq 2,40$ e o $K_{270} \leq 0,20$. Sensorialmente este azeite apresenta um aroma frutado suave de azeitona madura e/ou verde e outros frutos, nomeadamente de maçã e/ou figo, além disso, é particularmente doce (Caderno de especificações Azeite do Alentejo Interior).

Capítulo 3

eAmbrosia

the EU geographical indications register



eAmbrosia is a legal register of the names of agricultural products and foodstuffs, wine, and spirit drinks that are registered and protected across the EU.

It provides a direct access to information on all registered geographical indications, including the legal instruments of protection and product specifications. It also displays key dates and links for applications and publications before the geographical indications are registered.

You can also find information about the traditional terms for wine and the traditional specialities guaranteed in the section Related links below.

Wine register

Agricultural products and foodstuffs register

Spirit drinks register



GIview

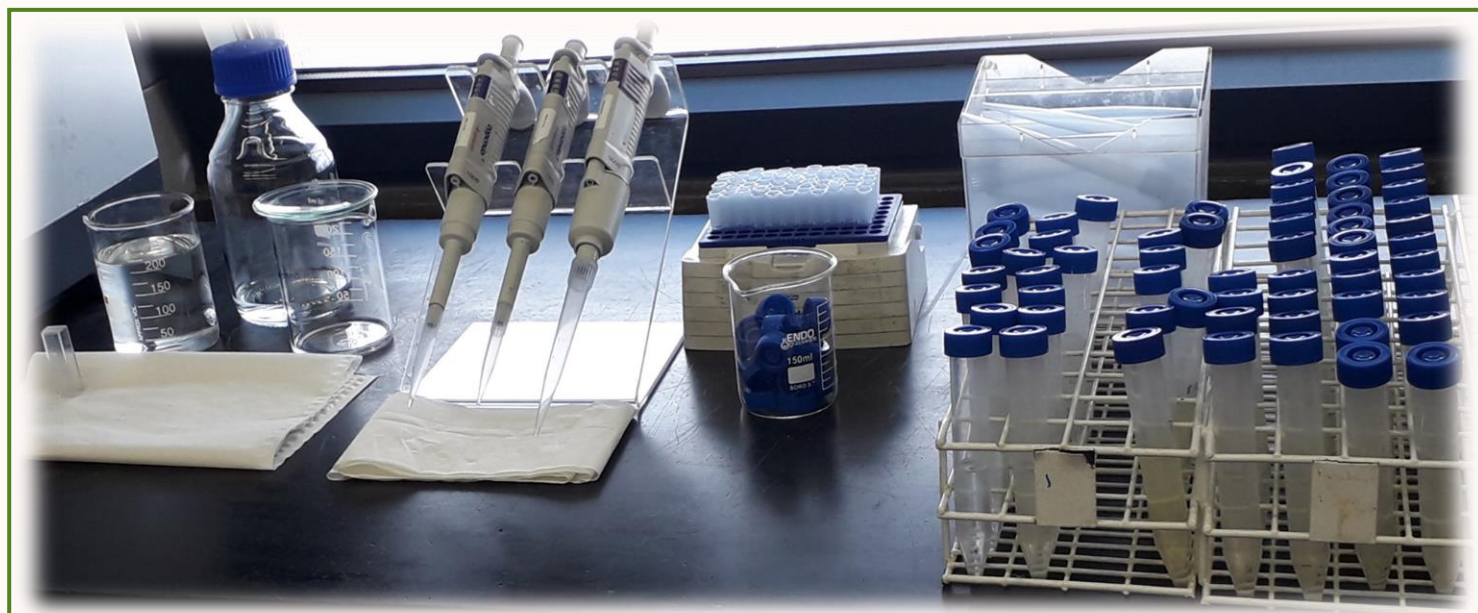


Search for Geographical Indications across the European Union and beyond

Country

Geographical Indication / File number

Search



Material e métodos

3. Material e métodos

De forma a concretizar os objetivos estabelecidos no ponto 1. o presente trabalho foi dividido em duas partes.

Na primeira parte foi realizada a contabilização e a caracterização das DOPs e IGP de azeite existentes na UE, como tal, foi recolhida informação relevante, acerca das mesmas, como a data de registo, a área geográfica abrangida pelo regime de qualidade e os parâmetros de qualidade que esses azeites devem cumprir.

Na segunda parte três DOPs portuguesas de azeite, nomeadamente, “Azeite de Trás-os-Montes”, “Azeite da Beira Interior” e “Azeite do Alentejo Interior”, foram caracterizadas, comparativamente, quanto aos seus parâmetros de qualidade, perfil sensorial e volátil, atividade antioxidante e estabilidade oxidativa.

3.1. Parte I – Contabilização e caracterização das DOPs e IGP de azeite existentes na UE

O levantamento do número de DOPs e IGP de azeite existentes por país da UE, assim como, a recolha de informação dos documentos legais foi realizada, durante o mês de dezembro de 2022, com recurso a duas bases de dados: a eAmbrosia (mencionada no ponto 2.4. do presente trabalho) e a GView, sendo que, esta última foi utilizada com o intuito de complementar os dados extraídos da primeira. Os dados foram recolhidos até 31/12/2022 e as DOPs ou IGP de azeite registadas após esta data não constam no presente trabalho. O processo de recolha destas informações pode ser dividido em duas etapas: a primeira corresponde ao levantamento do número total de DOPs e IGP de azeite ao nível dos países membros da UE e a segunda à recolha de informações relevantes acerca das mesmas.

Na 1ª etapa foi realizada uma pesquisa orientada por diversos parâmetros facultados por as bases de dados eAmbrosia e GView. Particularizando, no parâmetro país apenas foram selecionados países pertencentes à UE, na categoria de produto foi assinalada somente a categoria “Óleos e gorduras (manteiga, margarina, óleo, etc.)”, uma vez que, é nessa categoria que se inclui o azeite, no regime de qualidade foram selecionados os regimes DOP e IGP, por último, no estado foram tidos em conta apenas os azeites registados. Após a aplicação destes parâmetros à pesquisa, as bases de dados apresentaram uma série de resultados os quais foram verificados um a um no sentido de excluir os respeitantes a outros géneros alimentícios que não fossem azeite. Deste

levantamento resultaram duas tabelas uma para as DOPs e outra para as IGP de azeite com as seguintes entradas: nome do país, designação do produto e data de registo.

Na 2º etapa, foram recolhidas diversas informações respeitantes às DOPs e IGPs de azeite como a área geográfica abrangida pelo regime de qualidade, a categoria comercial desses azeites e os parâmetros de qualidade (acidez, IP, K₂₃₂ e K₂₇₀) característicos dos mesmos. Esses dados foram obtidos dos documentos únicos desses produtos publicados no Jornal Oficial da União Europeia e dos cadernos de especificações dos mesmos. Estes documentos foram acedidos através das bases de dados eAmbrosia e GView depois de realizada a pesquisa orientada mencionada na 1º etapa. Os documentos únicos encontram-se traduzidos nas diversas línguas dos países pertencentes à UE, o que facilitou a compreensão e reunião dos dados relevantes. Por outro lado, os cadernos de especificações são fornecidos na língua oficial do país de onde a DOP ou IGP de azeite é originária. Como tal, para os cadernos de especificações dos azeites croatas, eslovenos, franceses, gregos e italianos foi necessário recorrer a ferramentas de tradução online de forma a ser possível extrair as informações pertinentes. Caso os documentos acedidos não possuíssem os dados pretendidos eram consultados sites oficiais de cada país com o intuito de obter a informação em falta. Contudo, alguns dos elementos recolhidos foram excluídos como o teor em fenóis totais, a estabilidade oxidativa e as características sensoriais devido a não estarem disponíveis para todas as DOPs ou IGPs de azeite pertencentes aos países da UE. Em contrapartida, os dados obtidos relativos à área geográfica, à categoria comercial, à acidez, ao IP, ao K₂₃₂ e ao K₂₇₀ foram agrupados e distribuídos pelas duas tabelas referidas na 1º etapa. A elaboração destas duas tabelas permitiu realizar uma análise das informações recolhidas através de mapas e gráficos de barras.

3.2. Parte II – Caracterização de azeites das DOP Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo Interior

3.2.1. Amostragem e preparação das amostras

Para a realização do trabalho, foram selecionadas três regiões com regime de qualidade DOP para azeite localizadas em Portugal, nomeadamente, Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo Interior (Figura 6).

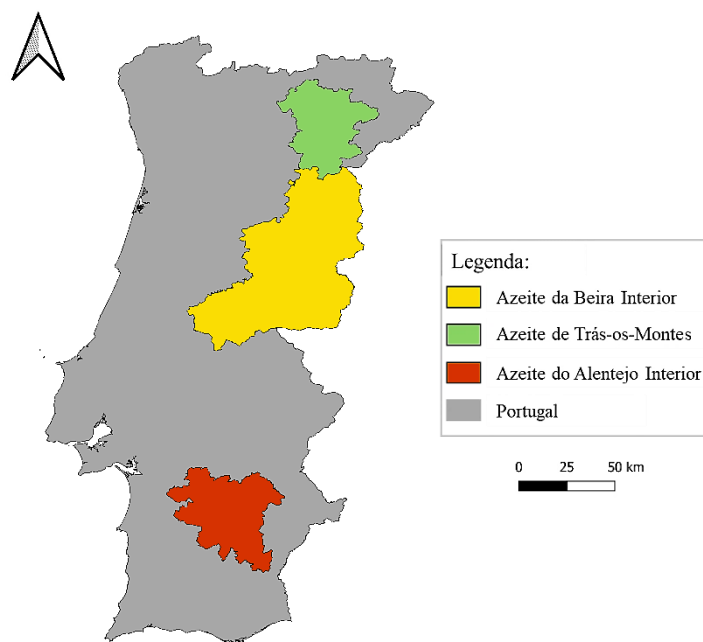


Figura 6. Localização das três regiões com regime de qualidade DOP (Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo Interior) para azeite selecionadas para a recolha das amostras.

De cada região foram recolhidos, diretamente de produtores, 10 lotes diferentes de azeite virgem extra certificado como DOP. No laboratório de Agrobiotecnologia Azeites, situado na Escola Superior Agrária de Bragança, as 30 amostras foram filtradas com sulfato de sódio anidro para frascos herméticos de vidro âmbar de 100 mL. Esta etapa foi realizada com a intenção de serem removidas algumas partículas sólidas e gotículas de água que pudessem estar presentes. Após este procedimento, os frascos foram devidamente identificados e guardados no escuro à temperatura ambiente, até à sua análise.

3.2.2. Parâmetros de qualidade do azeite

3.2.2.1. Acidez

A acidez das amostras recolhidas foi determinada de acordo com a referência indicada no anexo I do Regulamento de Execução (UE) 2022/2105, da Comissão, de 29 de julho de 2022. Seguindo os procedimentos descritos nesse documento, começou-se por pesar 5,00 g de amostra para um Erlenmeyer de 100 mL. Após a pesagem, foi adicionada à amostra 50 mL de uma solução constituída por éter dietílico mais etanol a 96% (v/v) numa proporção de 1:1. De seguida, acrescentaram-se 3 gotas de fenolftaleína

a 2% (indicador ácido-base) e agitou-se o Erlenmeyer para promover a homogeneização. Depois de efetuadas estas etapas, a amostra foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 M até ao seu ponto de viragem, ou seja, até à mudança de cor da solução, devido à presença do indicador, de amarelo-pálido para laranja-tijolo. A acidez das 30 amostras selecionadas (10 de cada região) foi determinada em duplicado e expressa em percentagem (%) de ácido oleico utilizando a seguinte equação:

$$\text{Acidez (\% de ácido oleico)} = \frac{V \times c \times M}{10 \times m}$$

Em que:

V = volume de NaOH utilizado na titulação (mL)

c = concentração do NaOH (mol/L)

M = massa molar do ácido oleico (g/mol)

m = massa de amostra (g)

3.2.2.2. Índice de peróxidos

O índice de peróxidos das diferentes amostras foi determinado através da referência indicada no anexo I do Regulamento de Execução (UE) 2022/2105, da Comissão, de 29 de julho de 2022. Seguindo os procedimentos descritos nesse documento, começou-se por pesar 1,20 g de amostra para um Erlenmeyer de 250 mL. Posteriormente, adicionaram-se 10 mL de clorofórmio, 15 mL de ácido acético glacial e 1 mL de solução saturada de iodeto de potássio ao Erlenmeyer. De seguida, este foi tapado com parafilm e agitado por 1 minuto ao fim do qual foi guardado no escuro, à temperatura ambiente, durante 5 minutos. Terminada esta etapa, foram adicionados 75 mL de água destilada à mistura anterior e 4 gotas de cozimento de amido a 1 g/100 mL. Por último, a amostra foi titulada com uma solução padrão de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) a 0,01 M até ao seu ponto de viragem, ou seja, até à mudança de cor da solução de uma coloração escura para uma coloração totalmente transparente. Todos os ensaios foram realizados em duplicado e o índice de peróxidos foi determinado utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{Índice de peróxidos} \left(\text{mEq} \frac{\text{O}_2}{\text{kg}} \right) = \frac{V \times T \times 1000}{m}$$

Em que:

V = volume de Na₂S₂O₃ utilizado na titulação (mL)

T = concentração do Na₂S₂O₃ (mol/L)

m = massa de amostra (g)

3.2.2.3. Espectrofotometria no ultravioleta

Os coeficientes de extinção a 232 e 268 nm (K_{232} e K_{268}) das diferentes amostras foram determinados de acordo com a referência presente no anexo I do Regulamento de Execução (UE) 2022/2105 da Comissão, de 29 de julho de 2022, com algumas alterações. Primeiramente, pesaram-se 0,60 g de amostra para tubos falcon de 15 mL e completou-se o volume com isooctano (2,2,4-trimetilpentano) até aos 10 mL. Após a agitação no vortex, foram realizadas duas diluições a 1:20 e 1:5. A diluição 1:20 permite ler a absorbância da amostra a 232 nm, enquanto que, a 1:5 possibilita obter a absorbância da amostra a 264, 268 e 272 nm. Os resultados das absorbâncias nestes comprimentos de onda devem estar compreendidos entre 0,1 e 0,8 caso isso não se verifique devem adequar-se as diluições. Os coeficientes de extinção a 232 e 268 nm das amostras selecionadas foram determinados em duplicado. A leitura das absorbâncias das diferentes amostras para esses comprimentos de onda foi realizada no espectrofotómetro UV-VIS/UV-1280 Shimadzu.

As equações utilizadas para calcular K_{232} , K_{268} e o ΔK foram as seguintes:

$$K_{232} = \frac{A_{232} \times FD}{m \times 10}$$

$$K_{264} = \frac{A_{264} \times FD}{m \times 10}$$

$$K_{268} = \frac{A_{268} \times FD}{m \times 10}$$

$$K_{272} = \frac{A_{272} \times FD}{m \times 10}$$

$$\Delta K = K_m - \left(\frac{K_{m-4} + K_{m+4}}{2} \right)$$

Em que:

A_{232} = valor da absorvância da amostra no comprimento de onda 232 nm

A_{264} = valor da absorvância da amostra no comprimento de onda 264 nm

A_{268} = valor da absorvância da amostra no comprimento de onda 268 nm

A_{272} = valor da absorvância da amostra no comprimento de onda 272 nm

FD = fator de diluição

m = massa de amostra (g)

K_m = representa a extinção específica no comprimento de onda 268, correspondente a um valor máximo de absorvância na gama de 268 nm

3.2.3. Análise sensorial descritiva

O perfil sensorial das amostras selecionadas foi avaliado através da análise sensorial descritiva realizada por um painel de oito provadores treinados, da Escola Superior Agrária de Bragança, utilizando como base a metodologia descrita por Rodrigues et al. (2020). A folha de prova (Anexo I) usada pelos provadores para avaliar o perfil descritivo das amostras encontrava-se dividida em três secções: as sensações olfativas, gustativas e olfato-gustativas. A intensidade dos diferentes atributos percebidos foi avaliada através de uma escala de 0-10 cm não estruturada, onde o zero correspondia a nenhuma sensação percebida e o dez equivalia à intensidade máxima percebida desse atributo. Assim, dentro das sensações olfativas foi avaliada a intensidade do frutado (verde ou maduro), das sensações de frutas e herbáceas percebidas, assim como, da harmonia. Relativamente, às sensações gustativas foi determinada a intensidade dos mesmos parâmetros mencionados para as sensações olfativas, acrescentando, a avaliação do doce, amargo e picante. Nas sensações olfato-gustativas foi determinada a complexidade e a persistência. A complexidade diz respeito à combinação das diferentes sensações positivas percebidas no azeite, ou seja, a atribuição de uma intensidade elevada neste parâmetro revela que a amostra apresenta muitas sensações positivas. Por outro lado, a persistência refere-se às sensações que persistem na boca após a prova, logo, amostras cujas sensações permanecem na boca por algum tempo apresentam uma intensidade para este parâmetro elevada. De forma, a não condicionar o perfil sensorial

estabelecido pelos provadores foram incluídas na folha de prova linhas em branco para a identificação, por parte dos mesmos, de possíveis sensações que não estivessem previamente listadas.

A análise sensorial descritiva foi realizada numa sala apropriada com luz natural, temperatura ambiente e isenta de odores. Os copos utilizados pelos provadores foram os oficiais de prova, estabelecidos pelo Conselho Oleícola Internacional (COI), que exibem uma coloração azul ou vermelha para eliminar a interferência da cor da amostra na avaliação do provador. A temperatura do azeite deve rondar os 28 °C, no momento da prova, de forma a serem libertados os aromas caraterísticos do mesmo, o que levará a resultados mais fidedignos.

3.2.4. Atividade antioxidante

3.2.4.1. Preparação dos extratos

Para avaliar a atividade antioxidante das amostras recolhidas foi necessário realizar micro extrações metanol-água, seguindo a metodologia descrita por Pizarro et al. (2013). Cada amostra de azeite foi extraída em duplicado, assim, começou-se por pesar 0,50 g de amostra para um eppendorf de 2 mL ao qual se adicionou 1 mL de uma solução metanol-água (80 % MeOH-H₂O, v/v). Após mistura no vortex, durante 1 minuto, as amostras foram centrifugadas a 13400 rpm, por 5 minutos. Posteriormente, o sobrenadante foi retirado com a ajuda de um micropipeta para tubos falcon de 15 mL. Este procedimento foi realizado mais duas vezes para cada amostra, ou seja, no final, obteve-se um volume de 3 mL de extrato por amostra e completou-se o tubo até 5 mL com a solução 80 % MeOH-H₂O.

3.2.4.2. Efeito bloqueador de radicais livres de DPPH

A avaliação da atividade sequestradora realizada pelo radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) foi executada de acordo com a metodologia descrita por Cherif et al. (2021) com algumas modificações. O branco foi realizado colocando, num tubo de ensaio, 0,5 mL da solução 80 % MeOH-H₂O e 3,5 mL da solução de DPPH (em metanol) a uma concentração de 0,06 mM. Para as amostras de azeite foi adicionado aos tubos de ensaio 0,5 mL do extrato obtido, previamente, e 3,5 mL da solução de DPPH. Após esta etapa, o branco e os tubos de ensaio, correspondentes às amostras, foram agitados no

vortex e colocados no escuro, por 30 minutos, à temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado em duplicado para cada extrato obtido das amostras em estudo. Por último, a absorbância do branco e das amostras foi lida num espectrofotômetro (UV/Visível modelo Genesys™) no comprimento de onda 517 nm. O efeito bloqueador de radicais livres de DPPH foi expresso em percentagem de inibição da atividade do DPPH.

$$\text{DPPH (\% de inibição)} = \frac{A_{\text{branco}} - A_{\text{amostra}}}{A_{\text{branco}}} \times 100$$

Em que:

A_{branco} = valor da absorbância do branco no comprimento de onda 517 nm

A_{amostra} = valor da absorbância da amostra no comprimento de onda 517 nm

3.2.4.3. Teor em fenóis totais

O teor em fenóis totais foi determinado seguindo a metodologia descrita por Cherif et al. (2021) com algumas modificações. O branco desta análise é constituído por 1,5 mL de água destilada, 0,1 mL da solução 80 % MeOH-H₂O e 0,1 mL do reagente Folin-Ciocalteu. Após mistura no vortex, o tubo de ensaio (correspondente ao branco) é deixado em repouso, por 3 minutos, e adicionam-se 0,3 mL de carbonato de sódio (Na₂CO₃) a 20%. As amostras são preparadas da mesma forma que o branco alterando-se apenas uma das etapas, ou seja, em vez de se colocarem 0,1 mL da solução 80 % MeOH-H₂O adicionam-se 0,1 mL do extrato obtido, previamente, de cada amostra. Posteriormente, o branco e os tubos de ensaio (correspondentes as amostras) são agitados no vortex e colocados no escuro, por 1 hora, à temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado em duplicado para cada extrato obtido das amostras em estudo. Por último, a absorbância do branco e das amostras foi lida num espectrofotômetro (UV/Visível modelo Genesys™) no comprimento de onda 765 nm. A quantificação do teor em fenóis totais das amostras foi realizada usando uma curva de calibração de ácido gálico dissolvido em metanol a diferentes concentrações (0,002 a 0,125 mg/mL) e os resultados foram expressos em mg de ácido gálico por kg de azeite.

3.2.5. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa de cada amostra foi determinada tendo como base a metodologia descrita por Rodrigues et al. (2016) e o aparelho utilizado para realizar a medição deste parâmetro foi o Rancimat 743 (Metrohm CH, Suíça). Primeiramente,

foram pesadas 3,00 g de azeite, de seguida, o mesmo foi exposto a uma temperatura de $120 \pm 1,6$ °C e a um caudal de ar (filtrado, limpo e seco) de 20 L/h. Os compostos voláteis resultantes da exposição das amostras a estas condições são arrastados pelo fluxo de ar e depositados em água. O aumento da condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) da água é continuamente medido pelo aparelho. O tempo (em horas) que demora até ser atingido o ponto de inflexão da curva da condutividade é registado, automaticamente, e corresponde ao valor da estabilidade oxidativa do azeite em análise. Este ensaio foi realizado em duplicado para as amostras em estudo.

3.2.6. Perfil volátil

O perfil volátil dos azeites selecionados foi determinado seguindo a metodologia descrita por Silva et al. (2022). Para tal, utilizou-se cromatografia gasosa acoplada à espetrometria de massas (GC/MS), sendo a extração feita com recurso a uma microextração em fase sólida em modo *headspace* (HS-SPME). Para o efeito, o cromatógrafo gasoso utilizado foi o Shimadzu GC-2010 Plus (Japão) equipado com um espectrómetro de massas Shimadzu GC/MS-QP 2010 SE (Japão), enquanto que, a coluna usada para a separação dos compostos voláteis foi a TRB-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) (Teknokroma, Espanha). Foram pesadas 3,00 g de amostra para um frasco de vidro de 50 mL com tampa de rosca e abertura na parte superior onde foi encaixado um septo de silicone revestido com PTFE (politetrafluoretileno) para permitir a inserção da seringa assim como da fibra. O frasco com a amostra foi mantido, por 5 minutos, em banho-maria a 40 °C e sob uma agitação constante de 350 rpm de forma a ocorrer a libertação dos compostos voláteis presentes na matriz. Após esse procedimento e mantendo as condições supramencionadas foram injetados, com uma seringa, 5 μL de padrão interno (4-methyl-2-pentanol, 98% da Sigma Aldrich), em metanol, a uma concentração de 0,127 mg/mL. Decorridos 5 minutos após a injeção do padrão interno, foi inserida uma fibra SPME revestida com divinilbenzeno/carbonex/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS 50/30 μm) (Supelco, Bellefonte, EUA), que ficou exposta durante 30 minutos, para a adsorção dos compostos voláteis presentes no *headspace* do frasco. Posteriormente, a fibra foi injetada no GC em modo *splitless* e os compostos retidos na mesma foram removidos por dessorção térmica na porta de injeção do cromatógrafo (220 °C), durante 1 minuto. Contudo, a fibra foi mantida no injetor, por 10 minutos, para a limpeza e acondicionamento da mesma de forma a poder ser utilizada nas amostras seguintes. Este procedimento foi realizado em duplicado para os azeites DOP selecionados.

A fase móvel utilizada foi hélio (Alphagaz from Air Liquide, Portugal) com um fluxo linear de 30 cm/s e um fluxo total de 24,4 mL/min. A rampa de temperaturas do forno iniciou nos 40 °C, nos quais permaneceu durante 1 minuto, e seguiu-se um aumento de 2 °C por minuto até aos 158 °C permanecendo nesta temperatura 5 minutos. A fonte de ionização foi mantida a 250 °C com energia de ionização de 70 eV e uma corrente de ionização de 0,1 kV. Todos os espectros de massa foram obtidos por ionização eletrónica na faixa de 35-500 m/z.

Os compostos voláteis foram identificados comparando os espectros de massa obtidos com os presentes na base de dados NIST 11 (*National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, MD, USA) utilizando como critério de identificação percentagens de similaridade iguais ou superiores a 85%. Além disso, foi realizada a comparação de índices de Kovat recorrendo às bases de dados NIST 69, PubChem e ChemSpider. A área dos compostos foi determinada por integração de TIC (cromatograma de iões totais). Por último, a semiquantificação dos compostos voláteis foi efetuada através da área relativa de cada pico que foi convertida em massa equivalente à massa do padrão interno adicionada através da seguinte equação:

$$Y (\mu\text{g de equivalentes de padrão interno/g de azeite}) = \frac{A_y \times C_{PI}}{A_{PI}}$$

Em que:

Y = concentração do composto volátil y

A_y = área do pico referente ao composto volátil y

C_{PI} = concentração de padrão interno presente na amostra (μg de padrão interno/g de azeite)

A_{PI} = área do pico referente ao padrão interno

3.2.7. Análise estatística

O efeito da localização geográfica, ou seja, da região (Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo Interior) nos diferentes parâmetros de qualidade, no perfil sensorial, na atividade antioxidante e na estabilidade oxidativa dos azeites com DOP selecionados foi avaliado através de ANOVA de um fator (*One-Way ANOVA*). Por outro lado, no caso do perfil volátil o efeito da região foi avaliado pela ANOVA de um fator, quando o composto volátil estava presente nas três DOPs, e pelo teste *t-Student*, quando o composto estava presente apenas em duas das DOPs. Na ANOVA se a variável em estudo fosse estatisticamente significativa (*p-value* < 0,05) eram aplicados testes *post-hoc* de

comparação múltipla de médias de *Turkey*. Além disso, realizaram-se duas Análises de Componentes Principais (PCA) a primeira com os dados dos parâmetros de qualidade, perfil sensorial, atividade antioxidante e estabilidade oxidativa dos azeites com DOP das três regiões. A segunda foi efetuada com os resultados do perfil volátil das amostras selecionados. As ANOVAS, o teste *t-Student* e as PCAs foram realizadas usando o programa estatístico de código aberto R (versão 4.1.1).

Capítulo 4

Product type	Country	File number	Name	Product category	Status	Date
Food	Spain	PGI-ES-02459	Aceite de Ibiza / Oli d'Eivissa	Class 1.5. Oils and fats (butter, margarine, oil, etc.)	Registered	21/10/2020
Food	Spain	PGI-ES-2322	Aceite de Jaén	Class 1.5. Oils and fats (butter, margarine, oil, etc.)	Registered	19/05/2020
Food	Spain	PDO-ES-1161	Oli de l'Empordà / Aceite de L'Empordà	Class 1.5. Oils and fats (butter, margarine, oil, etc.)	Registered	10/03/2015

GIview English

148 results found Results per page 20

ES | Geographical Indication / File number | List Map

Filters

Product type

- Wine
- Food
- Spirit drink
- Other

Filter by categories [↗](#)

Priority date [ⓘ](#)

from [📅](#)

Product name	Product type	Country	Priority date / Status
Aceite Campo de Calatrava PDO-ES-0642	Food Class 1.5. Oils and fats (butter, margarine, oil, etc.)	Spain	11/09/2007 Registered
Aceite Campo de Montiel PDO-ES-0590	Food Class 1.5. Oils and fats (butter, margarine, oil, etc.)	Spain	30/01/2007 Registered
Aceite Monterrubio PDO-ES-0198	Food Class 1.5. Oils and fats (butter, margarine, oil, etc.)	Spain	24/06/2006 Registered



Resultados e discussão

4. Resultados e discussão

4.1. Parte I – Resultados e discussão

4.1.1. Quantidade de DOPs e IGP de azeite registadas ao longo dos anos na UE

O número de DOPs e IGP de azeite foi sofrendo alterações ao longo do tempo (Mattas et al., 2020). A Figura 7 diz respeito à periodicidade com que cada país membro da UE registou as suas DOPs (Figura 7a) e IGP (Figura 7b) de azeite entre 1996-2022. Por observação da Figura 7a verifica-se que 42,8% das DOPs de azeite foram inscritas entre 1996-2000 e 39,3% entre os anos de 2001-2010. Assim, 82,1% das DOPs foram inscritas antes da implementação do Regulamento (UE) n.º 1151/2012. Após 2010, apenas 17,9% novas DOPs foram registadas (Figura 7a). Avaliando a periodicidade com que cada país membro registou as suas DOPs de azeite constatou-se que Espanha apresentou um ritmo de registo mais consistente e equilibrado (Figura 7a). O mesmo não se verificou em Portugal e Itália que registaram a maior parte das suas DOPs de azeite em 1996 e 1997, respetivamente (Figura 7a). Além disso, após 2012, estes dois países não registaram mais nenhuma DOP, contrariamente, ao verificado para Espanha, França e Grécia (Figura 7a).

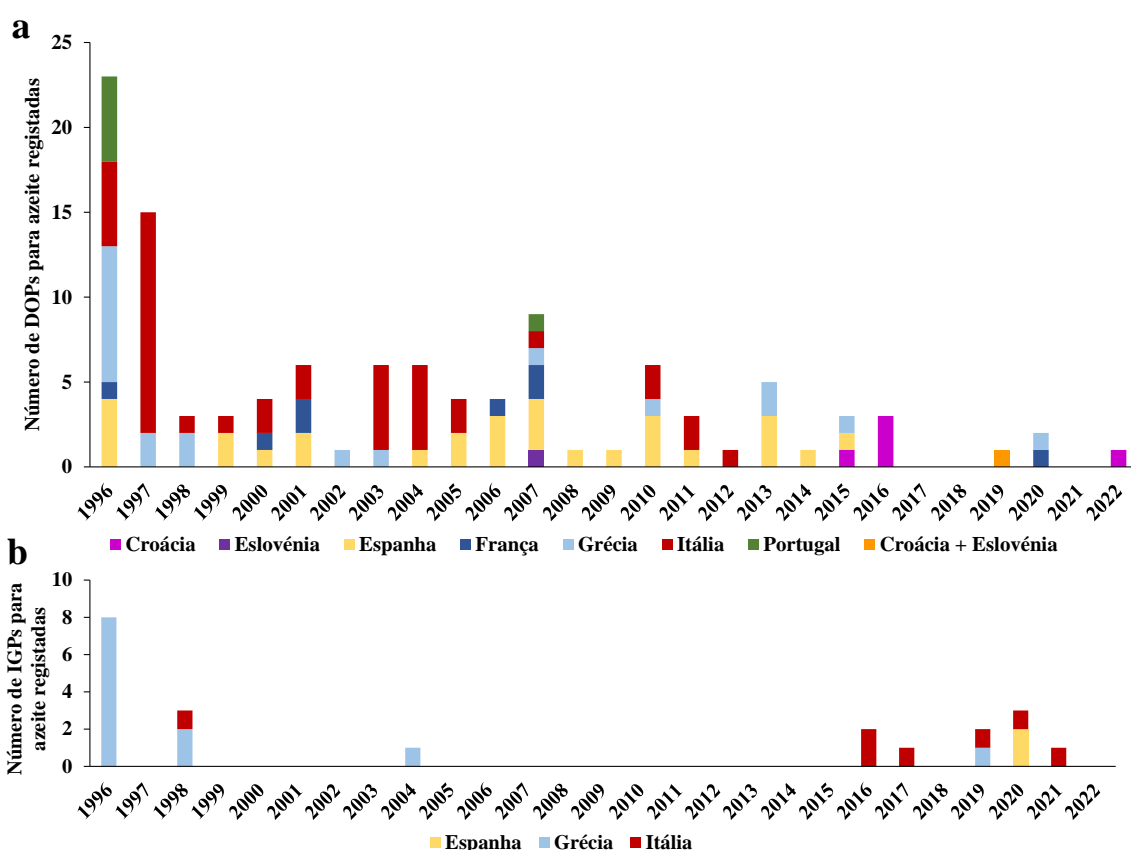


Figura 7. a) Número de DOPs e **b)** IGP de azeite registadas por ano até 2022 nos países membros da UE. Fonte: eAmbrosia e Giview databases (Acesso em: 12/2022).

A Eslovénia apenas possui uma DOP de azeite que foi registada em 2007, enquanto que, a Croácia só começou a registar as suas DOPs a partir de 2015 (Figura 7a). A Croácia e a Eslovénia partilham uma DOP de azeite que foi registada em 2019 (Figura 7a). Relativamente, à quantidade de IGP de azeite inscritas por ano constatou-se que 52,4% foram registadas entre 1996-2000 e 4,7% entre 2001-2010 (Figura 7b). Como tal, 57,1% das IGPs foram registadas antes da implementação do Regulamento (UE) n.º 1151/2012 (Figura 7b). Contudo, em oposição ao constado para as DOPs de azeite, após 2010, ainda foram registadas 42,9% novas IGPs (Figura 7b). No que respeita à frequência com que cada país inscreveu as suas IGPs de azeite constatou-se que a Grécia registou a maior parte das suas IGPs em 1996 (Figura 7b). Além disso, entre 1999-2003 não houve qualquer registo de IGPs de azeite, assim como, entre 2005-2015 (Figura 7b). Por último, Espanha e Itália registaram a maior parte das suas IGPs a partir de 2016 (Figura 7b).

Em 2022, o número de DOPs e IGPs de azeite existentes na UE era de 112 (Figura 8a) e 21 (Figura 8b), respetivamente. Segundo, Mattas et al. (2020), em 2017, na UE, o número de DOPs de azeite era 103 e de IGPs era 15.

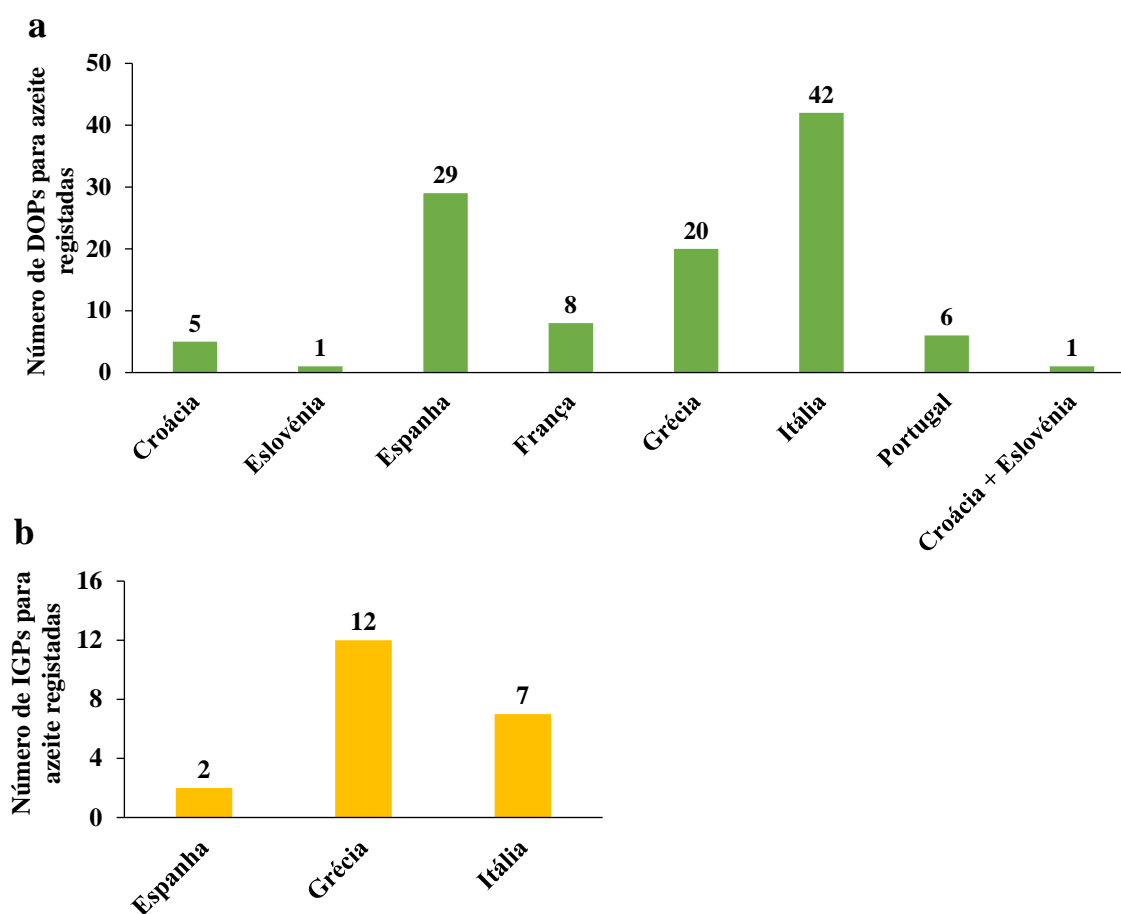


Figura 8. a) Número de DOPs e b) IGPs de azeite existentes nos países membros da UE em 2022. Fonte: eAmbrosia e GIview databases (Acesso em 12/2022).

Por outro lado, em 2020 o número de DOPs aumentou para 112 e o número de IGP's permaneceu em 15 (Mastralexi & Tsimidou, 2021). Por observação destes valores é possível afirmar que ao longo do tempo houve uma maior tendência por parte dos produtores em certificar os seus azeites como DOP (Mattas et al., 2020). Relativamente, aos países membros da UE com mais denominações registadas, em 2022, destaca-se Itália, Espanha e Grécia com 42, 29 e 20 DOPs de azeite inscritas, respetivamente (Figura 8a). Pode-se também verificar que França e Portugal são os países que logo a seguir aos acima mencionados apresentam mais DOPs de azeite registadas (Figura 8a). Em 2017 e 2020 estes países já figuravam como os detentores de um maior número de DOPs (Mattas et al., 2020; Mastralexi & Tsimidou, 2021). A Croácia possui 5 DOPs e partilha com a Eslovénia uma DOP (Figura 8a). A Eslovénia possui mais 1 DOP para além da que partilha com a Croácia (Figura 8a). No que se refere às IGP's de azeite registadas constatou-se que apenas a Grécia (12 IGP's), Itália (7 IGP's) e Espanha (2 IGP's) possuem regiões com esta menção de qualidade para azeite (Figura 8b). Estes resultados revelam que os países membros têm estratégias de certificação bastante distintas para os seus azeites, destacando-se a Grécia por apresentar uma estratégia que visa o estabelecimento de DOPs e IGP's de azeite de igual forma (Mastralexi & Tsimidou, 2021).

4.1.2. Distribuição geográfica das DOPs e IGP's de azeite existentes na UE

A distribuição geográfica das DOPs e IGP's de azeite é bastante diferente entre os países membros da UE (Figura 9). Assim, em França e na Grécia as DOPs de azeite estão localizadas em zonas restritas destes países (Figura 9a). Contrariamente, ao verificado para Portugal e Itália que exibem uma distribuição uniforme das DOPs ao longo da sua área geográfica (Figura 9a). De acordo com Skiada et al. (2019), 70% da produção de azeite na Grécia está concentrada nas regiões de Peloponeso e Creta. Por outro lado, na França a produção de azeite encontra-se localizada preferencialmente na região sudeste do país, enquanto em Portugal e Itália ela é distribuída igualmente por toda a área geográfica desses países (Mattas et al., 2020). Estas informações são concordantes com a distribuição das DOPs mencionada, anteriormente, para esses países. Em Espanha as DOPs registadas localizam-se preferencialmente na região sul do país (Figura 9a). Essa distribuição é coerente, uma vez que, a produção de azeite em Espanha está concentrada no sul do país, mais propriamente, na região da Andaluzia (Fernández-Lobato et al., 2021). Relativamente, às IGP's de azeite constatou-se que em Itália as mesmas estão

espalhadas de forma aleatória pela área geográfica do país o que não se verifica na Grécia onde as IGP's estão localizados em zonas específicas, por outro lado, em Espanha as mesmas encontram-se na região sul do país (Figura 9b). Esta distribuição é concordante com a mencionada, anteriormente, para as DOP's de azeite desses países.

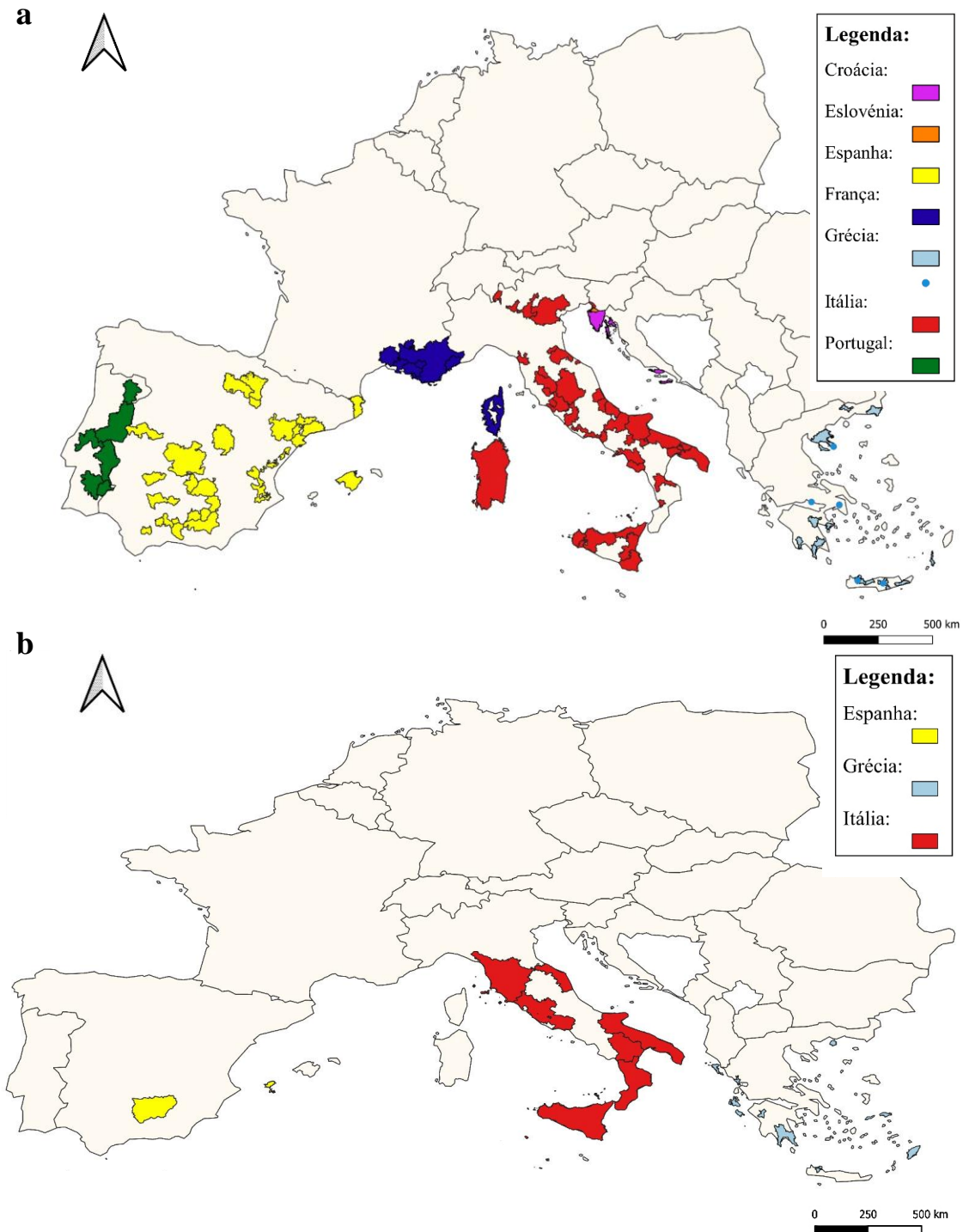


Figura 9. a) Distribuição geográfica das DOP's e b) IGP's de azeite nos países membros da UE em 2022. Fonte: eAmbrosia e GView databases (Acesso em: 12/2022).

4.1.3. Categoria comercial das DOPs e IGP de azeite existentes na UE

O azeite pode ser classificado em três categorias comerciais: azeite virgem extra, azeite virgem e azeite, no entanto, apenas o azeite virgem extra e virgem pode ser rotulado como DOP ou IGP, tal como mencionado no ponto 2.5. deste trabalho. Assim, das 112 DOPs de azeite, contabilizadas até 2022, 95 dizem respeito a azeites, que segundo os cadernos de especificações das mesmas, pertencem à categoria virgem extra, enquanto que, apenas 4 são relativas a azeites virgens e 13 como podendo pertencer às categorias virgem extra ou virgem (Figura 10). A mesma tendência foi verificada para as 21 IGPs de azeite, contabilizadas até 2022, ou seja, conforme os cadernos de especificações das mesmas, 19 dizem respeito a azeites virgem extra e apenas 2 a azeites virgens (Figura 10). Esta discussão é corroborada por Albuquerque et al. (2019) que, em 2018, verificaram que, dentro dos países da UE, 81% das DOPs e IGPs de azeite diziam respeito a azeites virgem extra.

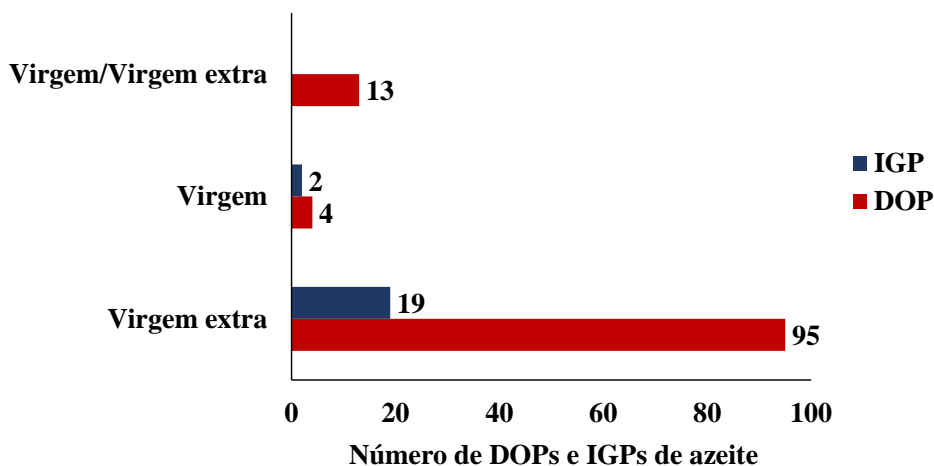


Figura 10. Categoria comercial das DOPs e IGPs de azeite, contabilizadas até 2022, na UE. Fonte: eAmbrosia e GView databases (Acesso em: 12/2022).

4.1.4. Parâmetros de qualidade das DOPs e IGPs de azeite existentes na UE

Os produtos certificados como DOPs ou IGPs devem possuir um caderno de especificações, tal como mencionado anteriormente. Desse modo, as DOPs e IGPs de azeite podem conter nos seus cadernos de especificações limites máximos para os parâmetros de qualidade que esses azeites devem cumprir, no entanto, esses limites devem ser sempre inferiores ou iguais aos impostos no Regulamento Delegado (UE) 2022/2104.

As Figuras 11, 12 e 13 agrupam as DOPs e IGP de azeite virgem extra e virgem, contabilizadas até 2022 na UE, conforme os limites máximos que as mesmas apresentam nos seus cadernos de especificações para os parâmetros de qualidade: acidez, índice de peróxidos - IP, K_{232} e K_{270} . Assim, 66,7% das DOPs de azeite virgem extra apresentam um limite para a acidez, estabelecido nos seus cadernos de especificações, $\leq 0,60\%$ (Figura 11a), o que é bastante inferior ao limite legal (acidez $\leq 0,80\%$) mencionado no ponto 2.5. deste trabalho. Apenas, 23,5% das DOPs apresentam um limite para a acidez que se enquadra no intervalo $]0,70-0,80\%]$ (Figura 11a). O limite máximo para o IP, de acordo com os cadernos de especificações, de 72,5% das DOPs de azeite virgem extra é ≤ 15 mEq O_2 /kg de azeite (Figura 11b), ou seja, também é, consideravelmente, inferior ao limite legal imposto (IP ≤ 20 mEq O_2 /kg de azeite). Além disso, o limite máximo, indicado nos cadernos de especificações, para o K_{232} em 57,8% das DOPs encontra-se incluído no intervalo $]2,4-2,5]$ (Figura 11c), o que revela que mais de metade das DOPs de azeite virgem extra registadas apresentam limites próximos do limite estipulado ($K_{232} \leq 2,5$). Por outro lado, o limite máximo, estipulado nos cadernos de especificações, para o K_{270} para 53,9% das DOPs de azeite virgem extra exibe valores $\leq 0,20$, ou seja, são valores inferiores ao limite legal ($K_{270} \leq 0,22$), enquanto que, 46,1% dos mesmos apresentam valores próximos desse limite (Figura 11d).

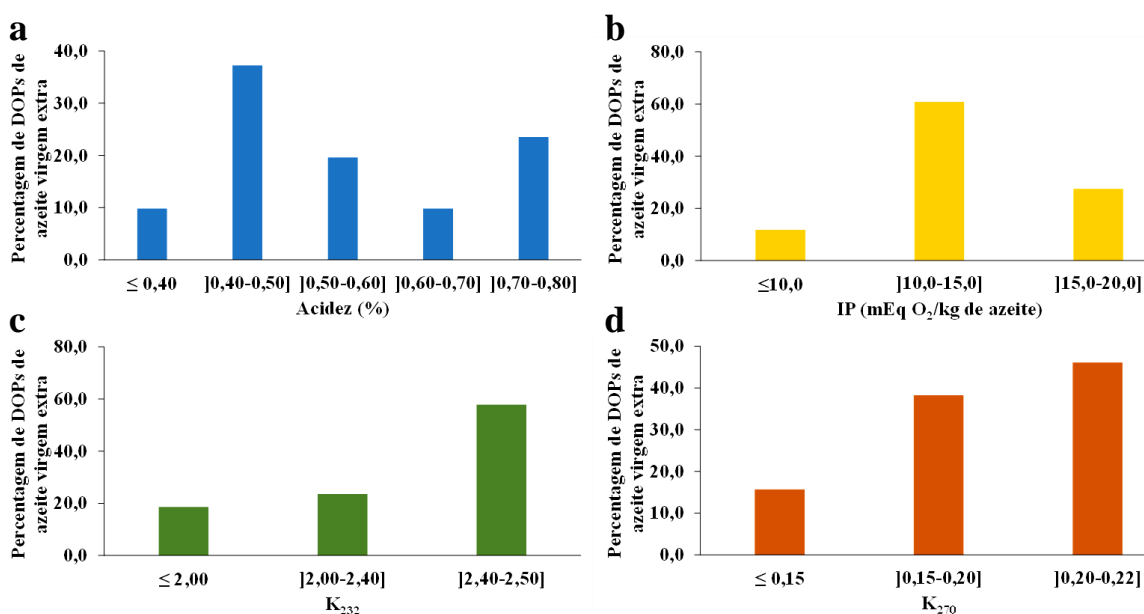


Figura 11. Limites máximos presentes nos cadernos de especificações das DOPs de azeite virgem extra, contabilizadas até 2022, para os parâmetros de qualidade: **a)** acidez, **b)** índice de peróxidos - IP, **c)** K_{232} e **d)** K_{270} . Fonte: eAmbrosia e GIview databases (Acesso em: 12/2022).

No que respeita, aos limites máximos estipulados nos cadernos de especificações das DOPs de azeite virgem para a acidez (Figura 12a) constatou-se que 64,3% apresentam

valores compreendidos entre]1,00-1,50%], para este parâmetro, o que é inferior ao limite legal imposto para a categoria comercial ($\leq 2,00\%$), mencionado no ponto 2.5. deste trabalho. O limite máximo indicado nos cadernos de especificações para o IP de 71,4% das DOPs de azeite virgem é ≤ 15 mEq O₂/kg de azeite (Figura 12b), ou seja, é inferior ao limite estipulado (IP ≤ 20 mEq O₂/kg de azeite). Por outro lado, o limite máximo para o K₂₃₂ indicado no caderno de especificações de 64,3% das DOPs de azeite virgem encontra-se incluído no intervalo]2,50-2,60] (Figura 12c) o que é próximo do limite legal (K₂₃₂ $\leq 2,6$). Contrariamente, o limite máximo para o K₂₇₀ expresso nos cadernos de especificações de 64,3% das DOPs de azeite virgem é $\leq 0,22$ (Figura 12d) o que é inferior ao limite imposto (K₂₇₀ $\leq 0,25$).

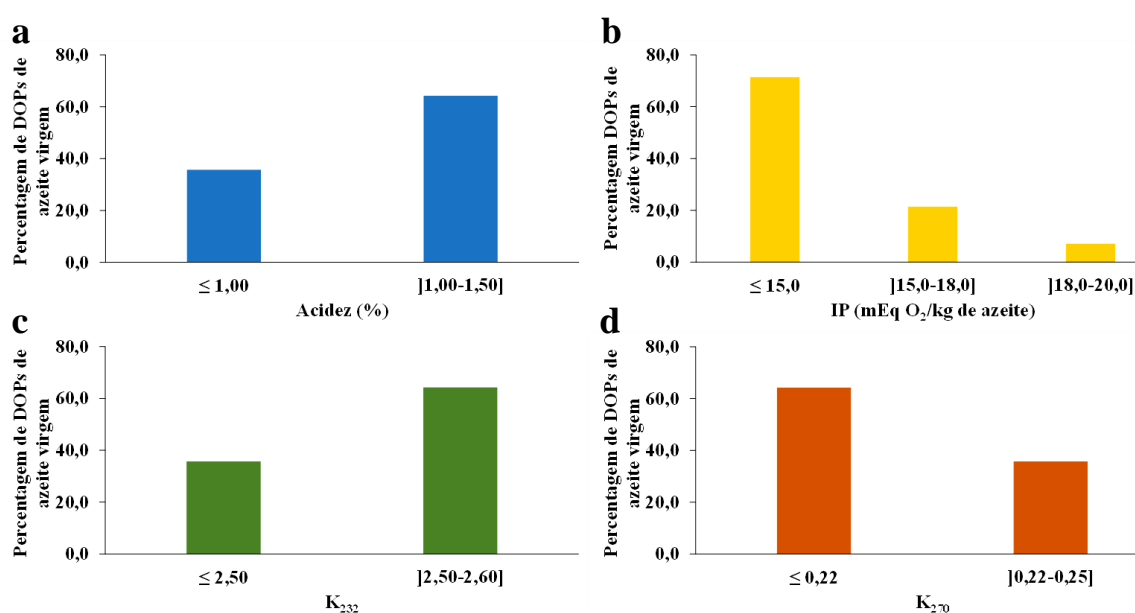


Figura 12. Limites máximos presentes nos cadernos de especificações das DOPs de azeite virgem, contabilizadas até 2022, para os parâmetros de qualidade: a) acidez, b) índice de peróxidos - IP, c) K₂₃₂ e d) K₂₇₀. Fonte: eAmbrosia e GIview databases (Acesso em: 12/2022).

No que concerne, aos limites máximos para a acidez estipulados nos cadernos de especificações das IGP de azeite virgem extra constatou-se que 73,7% apresentam valores $\leq 0,60\%$ (Figura 13a), o que é inferior ao limite legal imposto para a categoria comercial. O limite máximo para o IP presente nos cadernos de especificações de 42,1% das IGP está compreendido entre]15,0-20,0 mEq O₂/kg de azeite] (Figura 13b) o que se aproxima do limite estipulado, enquanto que, 57,9% exibem valores, para este parâmetro, ≤ 15 mEq O₂/kg de azeite. Por outro lado, o limite máximo para o K₂₃₂ presente nos cadernos de especificações de 52,6% das IGP de azeite virgem extra encontra-se incluído no intervalo]2,40-2,50] (Figura 13c) o que se aproxima do limite legal, por outro lado, 47,4% apresentam valores, para este parâmetro, $\leq 2,40$. O mesmo padrão é identificado para o limite máximo indicado nos cadernos de especificações das IGP de azeite virgem

extra para o K_{270} , ou seja, 52,6% apresentam limites para este parâmetro compreendidos entre]0,20-0,22] (Figura 13d), ou seja, são valores próximos ao limite estipulado, enquanto que, 47,4% apresentam valores $\leq 0,20$. Para além do mais, as 2 IGPs de azeite virgem registadas apresentam limites para os parâmetros de qualidade (acidez, IP, K_{232} e K_{270}) iguais aos limites legais impostos para a categoria comercial azeite virgem.

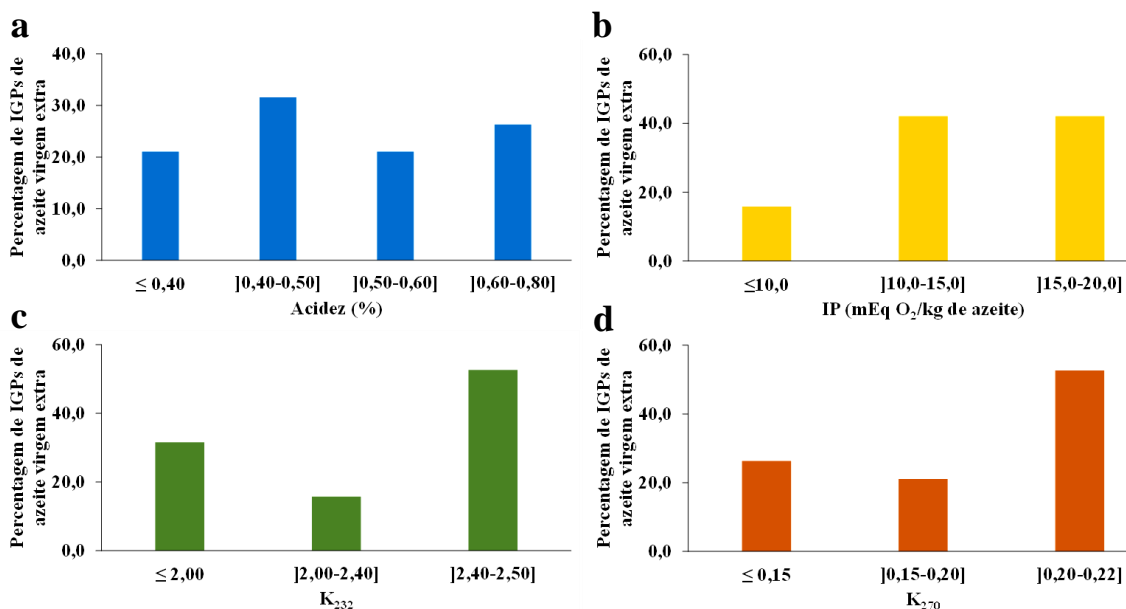


Figura 13. Limites máximos presentes nos cadernos de especificações das IGPs de azeite virgem extra, contabilizadas até 2022, para os parâmetros de qualidade: a) acidez, b) índice de peróxidos - IP, c) K_{232} e d) K_{270} . Fonte: eAmbrosia e GIview databases (Acesso em: 12/2022).

4.2. Parte II – Resultados e discussão

4.2.1. Parâmetros de qualidade

Os valores médios de acidez, IP, K_{232} e K_{268} obtidos para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira interior (BI) e do Alentejo Interior (AI) estão apresentados na Figura 14. A acidez revela o conteúdo de ácidos gordos livres que estão presentes no azeite e é expressa em percentagem de ácido oleico, como mencionado anteriormente (Bajoub et al., 2018). A presença de ácidos gordos livres neste produto deve-se à ocorrência de reações hidrolíticas, que podem acontecer durante o processo de extração e armazenamento do produto, devido à ação de enzimas naturalmente presentes no fruto ou produzidas por microrganismos que crescem no mesmo (Bajoub et al., 2018). Este parâmetro de qualidade não é influenciado pela variedade da azeitona, no entanto, valores inferiores de acidez estão, intimamente, relacionados com o estado fitossanitário do fruto e com a rapidez com que a azeitona é processada após a sua colheita (Špika et al., 2021). Assim, pode-se verificar que os valores mais elevados de acidez foram

encontrados para os azeites com DOP do AI ($0,41 \pm 0,04\%$), seguindo-se os azeites com DOP da BI ($0,23 \pm 0,09\%$) e, por último, com valores inferiores para este parâmetro destacam-se os azeites com DOP de TM ($0,19 \pm 0,03\%$) (Figura 14a). Os resultados obtidos revelam que os valores de acidez para as amostras do AI diferem estatisticamente dos obtidos para as amostras de TM e da BI, por outro lado, a acidez determinada para os azeites destas duas regiões não diferiu estatisticamente entre si (Figura 14a).

O IP é um indicador do estado de oxidação primária do azeite e, como tal, deve ser conjugado com outras análises para se obter uma visão geral do estado de oxidação do produto (Conte et al., 2020). Os compostos gerados durante a oxidação primária variam ao longo do tempo, ou seja, primeiro aumentam até atingirem um máximo e depois diminuem devido à sua conversão em produtos de oxidação secundária (cetonas, aldeídos, dienos conjugados, etc.) (Bajoub et al., 2018). Os compostos formados durante estas reações são responsáveis por defeitos sensoriais no azeite (El Yamani et al., 2022). O IP foi superior nas amostras do AI ($5,7 \pm 1,2$ mEq O₂/kg de azeite) e inferior para as amostras de TM ($3,8 \pm 1,0$ mEq O₂/kg de azeite), enquanto, as amostras da BI ($4,3 \pm 1,2$ mEq O₂/kg de azeite) se situaram numa posição intermédia (Figura 14b). Além disso, não ocorreram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras de TM e da BI para este parâmetro de qualidade, contudo, os azeites com DOP do AI apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação aos restantes (Figura 14b).

Os coeficientes de extinção a 232 nm e 268 nm (K_{232} e K_{268}) também são um indicador do estado de oxidação do azeite. Assim, os comprimentos de onda 232 e 268 nm correspondem à absorção máxima dos dienos e trienos conjugados, respetivamente, que são produtos da oxidação secundária (Bajoub et al., 2018). Os azeites com DOP de TM e da BI apresentaram um K_{232} de $1,8 \pm 0,1$, por outro lado, as amostras do AI exibiram um K_{232} de $1,9 \pm 0,1$ (Figura 14c). Como tal, os azeites com DOP de TM e da BI não diferiram estatisticamente entre si para esta análise, em contrapartida, as amostras do AI diferiram estatisticamente das restantes (Figura 14c). Relativamente, ao K_{268} os azeites com DOP do AI apresentaram os valores superiores $0,16 \pm 0,01$, seguindo-se as amostras da BI com $0,14 \pm 0,02$ e, por último, os azeites com DOP de TM com $0,13 \pm 0,01$ (Figura 14d). As amostras com DOP das três regiões apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si para este parâmetro de qualidade (Figura 14d).

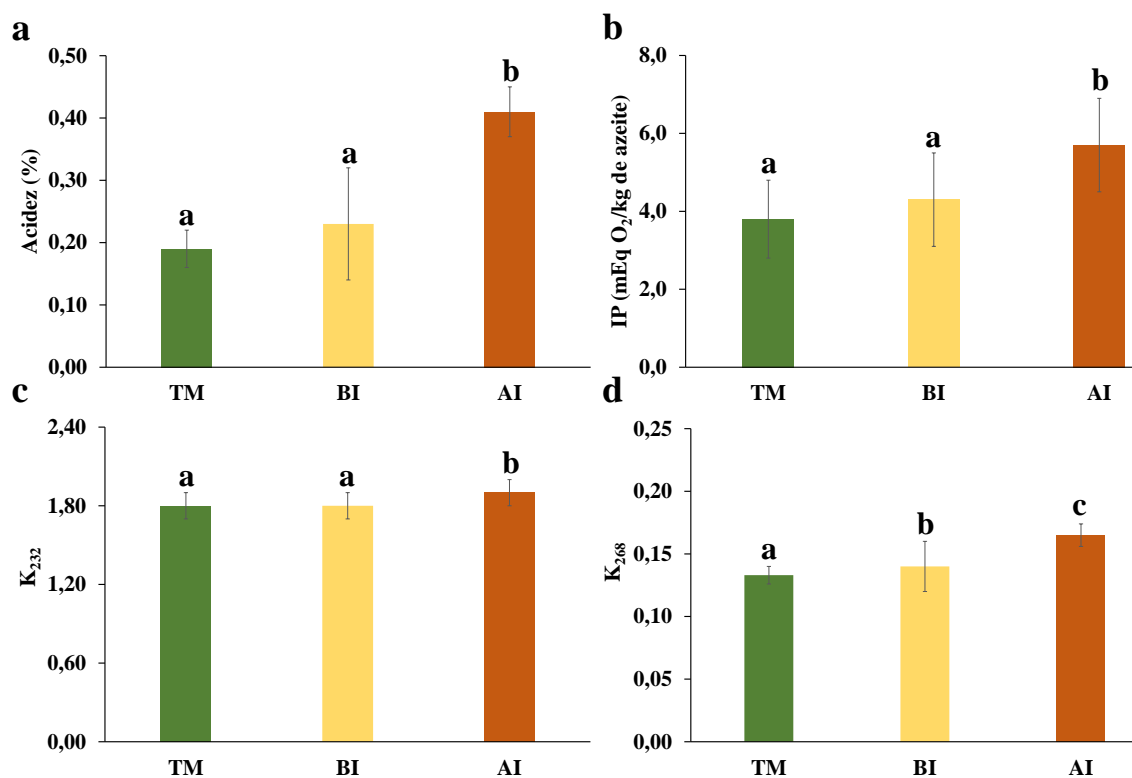


Figura 14. Resultados dos parâmetros de qualidade: **a)** acidez, **b)** índice de peróxidos - IP, **c)** K₂₃₂ e **d)** K₂₆₈, para os azeites com DOP das três regiões (Trás-os-Montes – TM, Beira Interior – BI e Alentejo Interior – AI). Letras diferentes entre regiões para os diferentes parâmetros de qualidade significam que estas diferem estatisticamente (*p-value* < 0,05), entre si, para essas análises. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*.

Todos os azeites com DOP selecionados estavam em conformidade com os limites máximos estabelecidos no Regulamento Delegado (UE) 2022/2104, para a categoria comercial virgem extra, e com o indicado nos seus cadernos de especificações. No entanto, é importante salientar que os cadernos de especificações dos azeites com DOP de TM e do AI estabelecem um limite para o IP ≤ 15 mEq O₂/kg de azeite o que é bastante superior aos valores obtidos. O mesmo se constatou para os azeites da BI que também exibiram valores inferiores ao limite imposto no Despacho n.º 59/94 para o IP dos mesmos (IP ≤ 19 mEq O₂/kg de azeite). Por outro lado, o limite estipulado nos cadernos de especificações dos azeites de TM e do AI para o K₂₃₂ é, respetivamente, $\leq 2,00$ e $\leq 2,40$, assim pode-se afirmar que os valores obtidos para as amostras de TM encontravam-se próximos desse limite, contrariamente, ao verificado para as amostras do AI que apresentaram valores, consideravelmente, inferiores ao limite imposto. O K₂₆₈ para os azeites com DOP de TM e do AI devia ser $\leq 0,20$, segundo os cadernos de especificações destes produtos, e os valores determinados foram, substancialmente, inferiores.

Assim sendo, de uma forma geral vê-se que os valores obtidos neste estudo para o IP são inferiores aos limites impostos nos cadernos de especificações dos azeites das três DOPs em análise. Por outro lado, os valores do K₂₃₂ para as amostras de TM

encontravam-se próximos do limite imposto no caderno de especificações desses azeites, contrariamente, ao verificado para os azeites com DOP do AI. Por último, os valores do K_{268} para os azeites de TM e do AI foram inferiores ao limite estipulado nos cadernos de especificações dos mesmos.

4.2.2. Análise sensorial descritiva

O perfil sensorial descritivo dos azeites das três regiões é exposto nas Figuras 15, 16, 17 e 18. Essas figuras mostram os atributos detetados nos azeites com DOP selecionados e a intensidade (0-10) com que os mesmos foram percebidos pelos provadores.

A Figura 15 diz respeito às sensações olfativas (frutado verde ou maduro, sensações de frutos, sensações herbáceas e harmonia) detetadas nas diferentes amostras. Desse modo, a sensação de frutado verde foi percebida com maior intensidade para os azeites com DOP de TM (4,1), comparativamente, aos valores obtidos para as amostras da BI (0,7) (Figura 15). Os azeites com DOP do AI não apresentaram sensações olfativas de frutado verde (Figura 15). Em relação a esse atributo pode-se afirmar que as amostras das três regiões apresentam diferenças estatisticamente significativas entre si (Figura 15). A sensação de frutado maduro foi percebida com maior intensidade para os azeites com DOP do AI (7,7) e com menor intensidade nas amostras da BI (Figura 15). Os azeites com DOP de TM não apresentaram sensações olfativas de frutado maduro (Figura 15). As amostras das três regiões diferiram estatisticamente entre si para esse atributo (Figura 15).

As sensações de banana, frutos secos, maçã e tomate (sensações de frutos) foram detetadas para os azeites com DOP das três regiões (Figura 15). No entanto, as sensações de banana foram percebidas em maiores intensidades para os azeites com DOP da BI e de TM, comparativamente, aos valores determinados para as amostras do AI (Figura 15). Os azeites das três regiões não apresentaram diferenças estatisticamente significativas para esse atributo (Figura 15). Em relação às sensações de frutos secos e maçã destacam-se as amostras do AI e de TM (mediana da intensidade das sensações frutos secos e maçã para as amostras do AI e de TM: 3,8, 4,8, 3,1 e 4,0, respetivamente) com intensidades para esses atributos superiores às detetadas para os azeites da BI (mediana da intensidade das sensações frutos secos e maçã para as amostras da BI: 2,5 e 3,6, respetivamente) (Figura 15). Assim, para esses dois atributos os azeites do AI e de TM não diferiram estatisticamente entre si e as amostras da BI diferem estatisticamente das restantes (Figura

15). Em contrapartida, para a sensação de tomate os azeites de TM (3,2) apresentaram intensidades superiores às percebidas para as amostras da BI (2,5) e do AI (Figura 15). Para esse atributo, as amostras da BI e do AI não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si e os azeites de TM diferiram estatisticamente dos restantes (Figura 15).

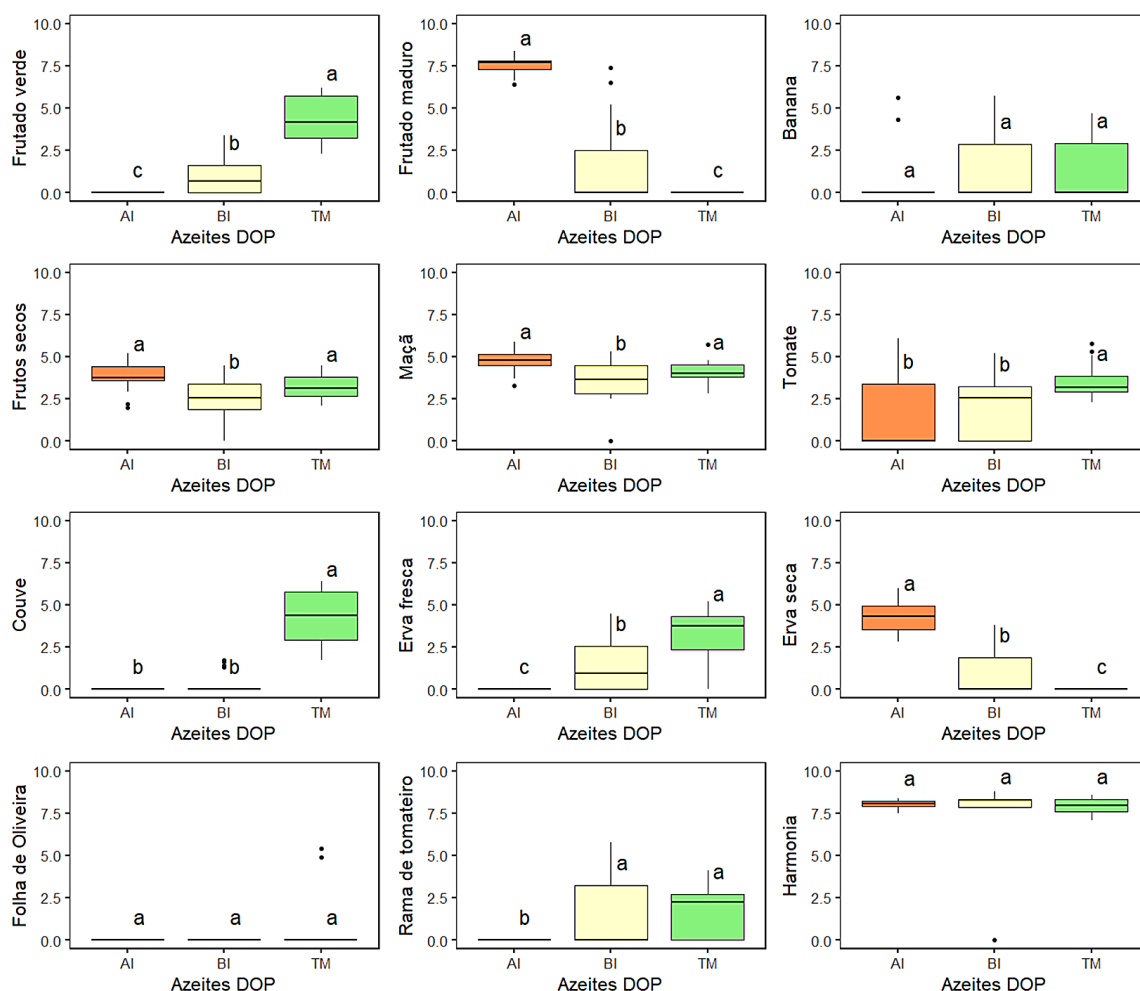


Figura 15. Boxplots relativos às sensações olfativas (sensações de frutos, sensações herbáceas e harmonia) detetadas para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente (p -value < 0,05), entre si, para a intensidade do atributo em análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*.

As sensações herbáceas como couve, erva fresca e rama de tomateiro apenas foram detetadas para as amostras de TM e da BI (Figura 15). Especificando, para os atributos couve, erva fresca e rama de tomateiro os azeites de TM apresentaram intensidades superiores (mediana da intensidade dos atributos couve, erva fresca e rama de tomateiro para as amostras de TM: 4,3, 3,7 e 2,3, respetivamente), comparativamente, aos valores referentes às amostras da BI (Figura 15). Como tal, para a sensação olfativa de couve as amostras de TM diferiram estatisticamente das da BI as quais, por sua vez,

não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação às amostras do AI onde esse atributo não foi detetado (Figura 15). Em relação à sensação de erva fresca os azeites das três regiões diferiram estatisticamente entre si (Figura 15). Por outro lado, para o atributo rama de tomateiro as amostras de TM não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação às amostras da BI (Figura 15). A sensação de folha de oliveira foi detetada num pequeno número de amostras de TM (Figura 15). Assim, os azeites das três regiões não diferiram estatisticamente entre si, apesar de, nas amostras da BI e do AI esse atributo não ter sido percebido (Figura 15). Rodrigues et al. (2020) afirmam que os resultados obtidos para as sensações herbáceas estão diretamente relacionados ao frutado verde dos azeites, o que está de acordo com o constatado neste estudo. A sensação de erva seca foi percebida pelos provadores com maior intensidade para as amostras do AI (4,3), relativamente, às da BI (Figura 15). Os azeites do AI apresentaram diferenças estatisticamente significativas para esse atributo em relação aos azeites da BI (Figura 15).

A harmonia é definida como uma sensação global que avalia o conjunto de todos os atributos percebidos pelo provador (Rodrigues et al., 2020). A intensidade deste atributo é um indicador do equilíbrio entre as sensações encontradas, como tal, intensidades mais elevadas são atribuídas a azeites onde o provador deteta várias sensações, mas nenhuma se sobrepõe às restantes (Rodrigues et al., 2020). Os azeites da BI (8,2) e do AI (8,0) apresentaram uma harmonia superior aos de TM (7,9) (Figura 15). No entanto, as amostras das três regiões não diferem estatisticamente entre si para esse atributo (Figura 15).

A Figura 16 diz respeito às sensações gustativas (frutado verde ou maduro, sensações de frutos, sensações herbáceas e harmonia) detetadas nas amostras. Tal como verificado para as sensações olfativas, o frutado verde apenas foi detetado para as amostras de TM (4,4) e da BI (1,2), enquanto, o frutado maduro só foi percebido para os azeites do AI (7,7) e da BI (Figura 16). As amostras das três regiões apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si para esses dois atributos (Figura 16).

No que concerne às sensações de frutos, a sensações de banana, frutos secos, maçã e tomate foram percebidas nas amostras das três regiões (Figura 16). A sensação de banana foi detetada com maior intensidade nos azeites da BI (1,2), em relação, aos valores obtidos para as amostras de TM e do AI (Figura 16). Os azeites da BI diferiam estatisticamente dos do AI para esse atributo e os de TM não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação aos restantes (Figura 16). No que se refere, às

sensações de frutos secos e maçã foram detetadas com maior intensidade para as amostras do AI e de TM (mediana da intensidade das sensações frutos secos e maçã para as amostras do AI e de TM: 3,8, 4,9, 3,9 e 4,2, respetivamente), comparativamente, aos valores encontrados para os azeites da BI (mediana da intensidade das sensações frutos secos e maçã para as amostras da BI: 2,7 e 3,6, respetivamente) (Figura 16).

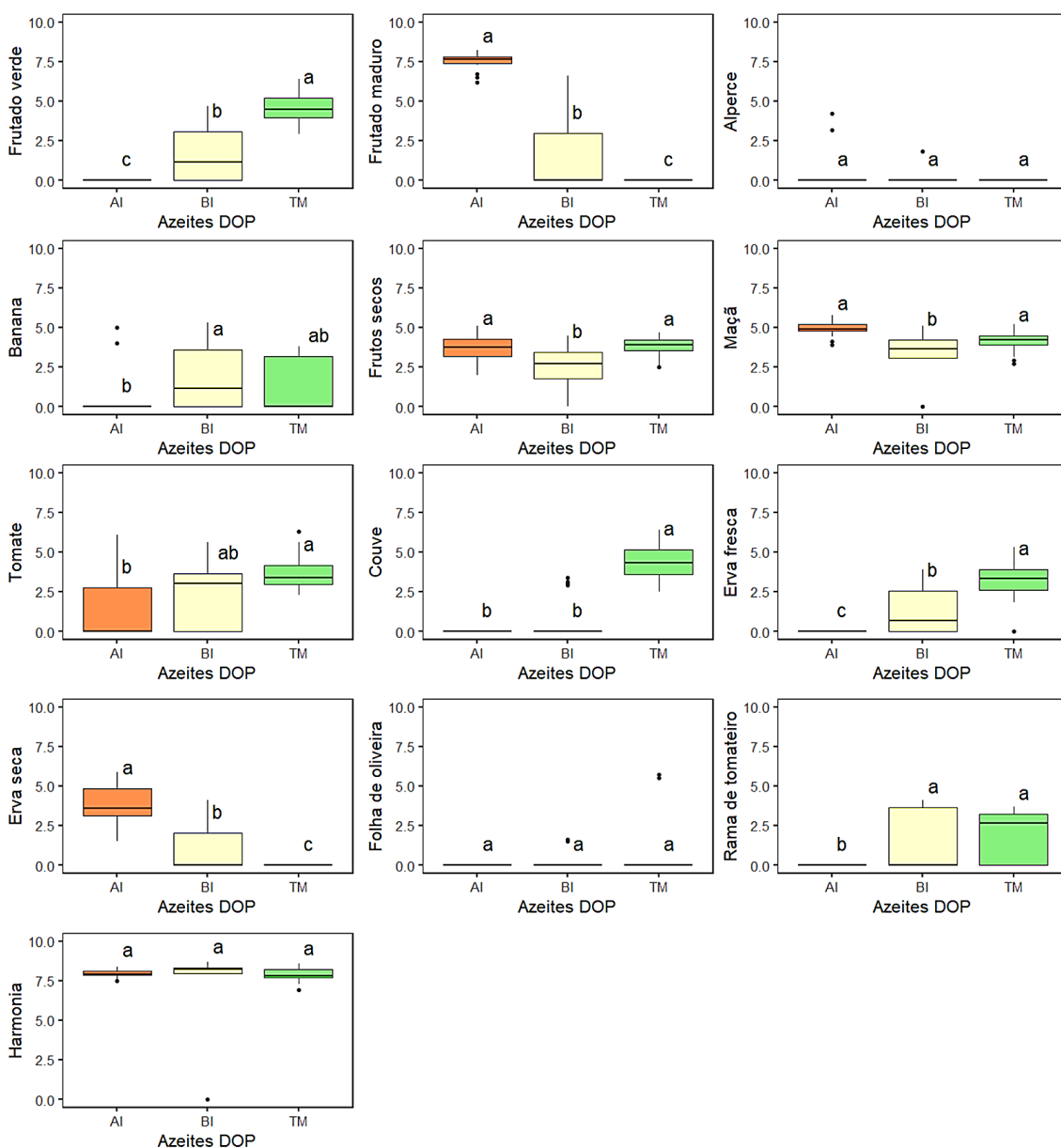


Figura 16. Boxplots relativos às sensações gustativas (sensações de frutos, sensações herbáceas e harmonia) detetadas para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente (p -value < 0,05), entre si, para a intensidade do atributo em análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*.

As amostras do AI e de TM não diferiram estatisticamente entre si para esses dois atributos, enquanto, as da BI apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação as restantes. A sensação de tomate foi detetada com maior intensidade para os azeites de TM (3,4) e da BI (3,0), relativamente, aos valores obtidos para as amostras do AI. As amostras de TM diferiram estatisticamente das do AI para esse atributo e as da BI não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação às restantes (Figura 16). A sensação de alperce apenas foi detetada para um número reduzido de amostras do AI e da BI (Figura 16). No entanto, não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre regiões para esse atributo, apesar de, nos azeites de TM, o mesmo, não ter sido detetado (Figura 16).

As sensações herbáceas couve, erva fresca, folha de oliveira e rama de tomateiro foram percebidas, somente, nas amostras de TM e da BI (Figura 16). Particularizando, a sensação de couve foi detetada com maior intensidade nas amostras de TM (4,3), em relação, às da BI (Figura 16). Para esse atributo, os azeites de TM diferiram estatisticamente dos da BI os quais, por sua vez, não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação aos do AI onde esse atributo não foi detetado (Figura 16). A sensação de erva fresca foi sentida com maior intensidade nas amostras de TM (3,3), comparativamente, às da BI (0,7) (Figura 16). Os azeites destas duas regiões diferiram estatisticamente entre si para esse atributo (Figura 16). A sensação de folha de oliveira apenas foi detetada num reduzido número de amostras de TM e da BI (Figura 16). Os azeites das três regiões não diferiram estatisticamente entre si para esse atributo, apesar de, nas amostras do AI, o mesmo, não ter sido detetado (Figura 16). A sensação de rama de tomateiro foi percebida com maior intensidade para as amostras de TM (2,6), em relação, às da BI (Figura 16). No entanto, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre os azeites destas duas regiões para esse atributo (Figura 16). Em contrapartida, a sensação de erva seca apenas foi detetada para as amostras do AI (3,6) e da BI (Figura 16). Os azeites destas duas regiões diferiram estatisticamente entre si para esse atributo (Figura 16).

As amostras mais harmoniosas, ou seja, as que sensorialmente apresentaram um equilíbrio entre os atributos detetados, foram as da BI (8,2) e do AI (7,9). Por outro lado, os azeites menos harmoniosos foram os de TM (7,8) (Figura 16). No entanto, as amostras das três regiões não diferiram estatisticamente entre si para esse atributo (Figura 16).

A Figura 17 é referente aos sabores básicos (doce e amargo) e trigeminal (picante) percebidos nas diferentes amostras. O gosto doce foi percebido com maior intensidade para os azeites com DOP do AI (5,8), comparativamente, aos valores referentes às amostras de TM (2,1) e da BI (1,7) (Figura 17). Os azeites de TM e da BI não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si para esse atributo, enquanto, os do AI diferiram estatisticamente dos restantes (Figura 17). Os gostos amargo e picante foram percebidos com maior intensidade para as amostras da BI e de TM (mediana da intensidade dos atributos amargo e picante para as amostras da BI e de TM: 3,8, 4,1, 3,6 e 3,9, respetivamente), comparativamente, aos valores referentes às amostras do AI (mediana da intensidade dos atributos amargo e picante para as amostras do AI: 1,4 e 1,4, respetivamente) (Figura 17). Para esses dois atributos os azeites da BI não diferiram estatisticamente dos de TM e os do AI diferiram estatisticamente dos restantes (Figura 17). Vitaglione et al. (2015) referem que os azeites mais amargos e picantes são os mais ricos em polifenóis. Esta afirmação pode ser confirmada ou refutada no presente estudo uma vez que foi avaliado o conteúdo em fenóis totais dos azeites selecionados.

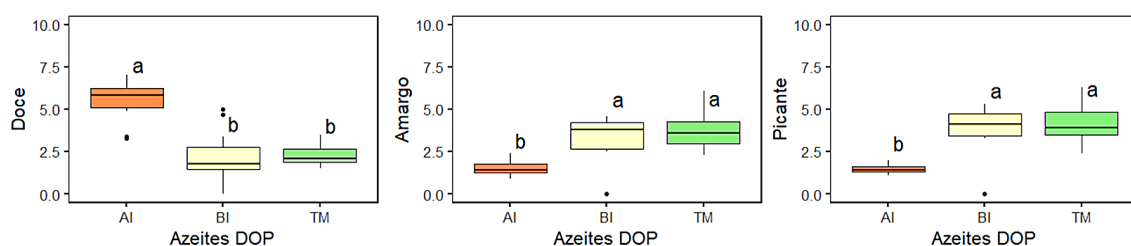


Figura 17. Boxplots relativos aos sabores básicos (doce e amargo) e trigeminal (picante) detetados para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente (p -value < 0,05), entre si, para a intensidade do atributo em análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*.

A Figura 18 diz respeito às sensações olfato-gustativas (complexidade e persistência) percebidas nos azeites com DOP selecionados. Ao nível da complexidade e da persistência das amostras, em estudo, verificou-se que os azeites de TM e da BI são mais complexos e persistentes (mediana da intensidade da complexidade e da persistência das amostras de TM e da BI: 7,7, 8,0, 7,6 e 8,0, respetivamente), comparativamente, aos do AI (mediana da intensidade da complexidade e da persistência das amostras do AI: 6,9 e 7,7, respetivamente) (Figura 18). Relativamente, à complexidade não houve diferenças estatisticamente significativas entre os azeites das três regiões (Figura 18). Contudo, para a persistência as amostras de TM diferiram estatisticamente das da BI e as do AI não

apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação às restantes (Figura 18).

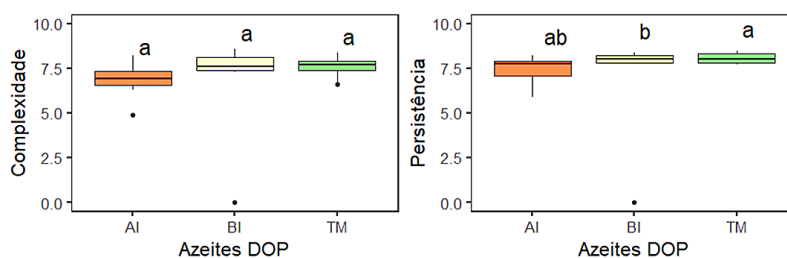


Figura 18. Boxplots relativo às sensações olfato-gustativas (complexidade e persistência) detetadas para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente (p -value < 0,05), entre si, para a intensidade do atributo em análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste Tukey.

Todos os azeites com DOP analisados estavam conformes com o indicado no Regulamento Delegado (UE) 2022/2104, para a categoria comercial virgem extra, ou seja, possuíam uma $M_f > 0,0$ e $M_d = 0,0$, e com o estabelecido nos seus cadernos de especificações. Particularizando, o caderno de especificações dos azeites de TM estabelece que, sensorialmente, esses azeites apresentam um aroma e sabor a fruto fresco, com notas amendoadas e que são, particularmente, doces, verdes, amargos e picantes. Neste estudo, obteve-se que os azeites de TM selecionados se caracterizam por possuir um frutado verde, sensações olfativas e gustativas de frutos secos, maçã, tomate, couve, erva fresca, rama de tomateiro e por serem bastante amargos e picantes. Por outro lado, o caderno de especificações dos azeites da BI refere que os azeites dessa DOP exibem um aroma *sui generis* e um sabor a fruto. Em contrapartida, neste trabalho, constatou-se que os azeites da BI selecionados se caracterizam por possuírem um frutado verde ou maduro, sensações olfativas e gustativas de banana, tomate, erva fresca, erva seca, rama de tomateiro e por serem, particularmente, amargos e picantes. O caderno de especificações dos azeites do AI estabelece que, sensorialmente, esses azeites apresentam um aroma frutado suave de azeitona madura e/ou verde e outros frutos, nomeadamente maçã e/ou figo e são, consideravelmente, doces. Os resultados obtidos, neste estudo, para os azeites do AI selecionados permitem caracterizar os mesmos por possuírem um frutado maduro, sensações olfativas e gustativas de frutos secos, maçã, erva seca e por serem, particularmente, doces.

De uma forma geral, apesar de os resultados obtidos serem concordantes com a informação contida nos cadernos de especificações dos azeites das três DOPs foram detetadas sensações de frutos e sensações herbáceas que não constam nos mesmos. Assim

sendo, é plausível afirmar que, embora, os cadernos de especificações destes azeites contenham informação acerca do seu perfil sensorial, a mesma, é pouco pormenorizada e apresenta algumas lacunas. O caderno de especificações dos azeites da BI é o que apresenta maior escassez de informação relativamente aos atributos sensoriais dos azeites dessa DOP.

4.2.3. Efeito bloqueador de radicais livres de DPPH

A atividade antioxidante do azeite pode ser estimada de forma simples e fácil através do método DPPH. Este ensaio estima a capacidade de os antioxidantes presentes na matriz em estudo eliminarem os radicais livres de DPPH (Christodouleas et al., 2015). Na Figura 19 encontram-se representados os resultados obtidos para a percentagem de inibição do radical livre de DPPH pelos antioxidantes presentes nos azeites com DOP selecionados. As amostras que exibiram uma percentagem de inibição do radical livre de DPPH superior foram as de TM ($34 \pm 8\%$), seguidas pelas da BI ($33 \pm 13\%$) e do AI ($15 \pm 2\%$) (Figura 19). Assim, estima-se que os azeites de TM possuam mais compostos antioxidantes, comparativamente, aos azeites da BI e do AI. Contudo, os azeites de TM não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação aos da BI, para esta análise, e os do AI diferiram estatisticamente dos restantes (Figura 19).

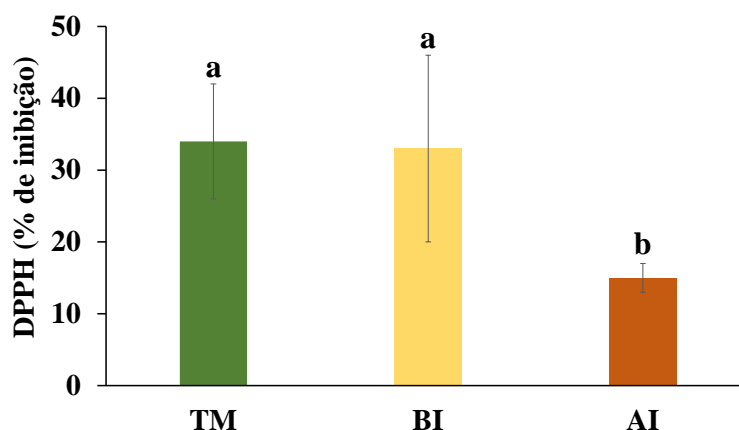


Figura 19. Resultados da % de inibição do radical livre DPPH pelos antioxidantes presentes nos azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente (p -value < 0,05), entre si, para esta análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*.

Devido à escassez de trabalhos acerca da atividade antioxidante dos azeites com DOP em estudo os resultados obtidos foram comparados com a pesquisa desenvolvida por Gouvinhas et al. (2014) sobre a composição fenólica e a atividade antioxidante de azeites monovarietais e comerciais portugueses. Nesse trabalho, verificou-se que os

azeites monovarietais de “Cobrançosa” apresentam maior atividade antioxidante do que os azeites monovarietais de “Galega”, sendo que, a primeira variedade é utilizada na extração de azeites com DOP de TM, enquanto, a segunda é usada na elaboração de azeites com DOP da BI e do AI. Como tal, pode-se afirmar que os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com o constatado por Gouvinhas et al. (2014).

4.2.4. Teor em fenóis totais

Os compostos fenólicos presentes no azeite podem ser agrupados em várias classes: ácidos fenólicos, álcoois fenólicos, lignanas, flavonóides e secoiridóides (Pedan et al., 2019). Estes compostos são os principais responsáveis pelas propriedades antioxidantes, atributos sensoriais e estabilidade oxidativa do azeite (Navajas-Porras et al., 2020; Reboredo-Rodríguez et al., 2016). A Figura 20 apresenta os valores médios obtidos para o teor em fenóis totais dos azeites com DOP das três regiões em estudo. As amostras de TM e da BI apresentaram um teor em fenóis totais superior (valores médios do teor em fenóis totais dos azeites com DOP de TM e BI: 412 ± 84 e 360 ± 138 mg de ácido gálico/kg de azeite, respetivamente) ao obtido para os azeites com DOP do AI (137 ± 9 mg de ácido gálico/kg de azeite) (Figura 20). Estes resultados confirmam a afirmação de Vitaglione et al. (2015), referida no ponto 4.2.3. deste trabalho, uma vez que os azeites com um maior teor em polifenóis são os mais amargos e picantes. No entanto, as amostras de TM não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação às da BI, para esta análise, e os azeites do AI diferiram estatisticamente dos restantes (Figura 20).

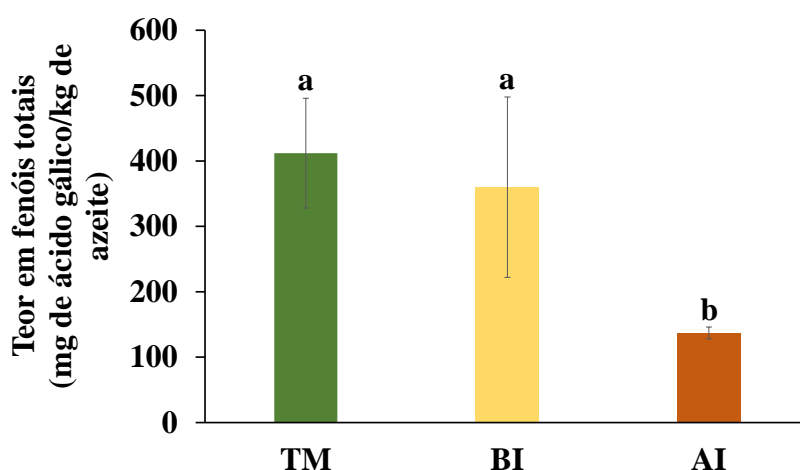


Figura 20. Resultados do teor em fenóis totais dos azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente (p -value < 0,05), entre si, para esta análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*.

Devido à inexistência de trabalhos sobre o teor em fenóis totais dos azeites das três DOPs em estudo os valores obtidos foram comparados com os encontrados por outros autores para azeites não certificados extraídos a partir das principais variedades utilizadas na extração dos azeites com DOP em análise. Assim, Rodrigues et al. (2022) obteve um teor em fenóis totais de 505 ± 188 mg de ácido gálico/kg de azeite para um azeite não certificado extraído a partir das variedades “Madural”, “Negrinha” e “Verdeal Transmontana” (variedades utilizadas na extração de azeites com DOP de TM) o que está de acordo com o constatado, neste estudo, para as amostras de TM. Por outro lado, o teor em fenóis totais obtido, neste trabalho, para os azeites da BI foi um pouco inferior ao indicado por Peres et al. (2016) para um azeite monovarietal de “Galega”, não certificado, da região da Beira Baixa ($577,40$ mg de ácido gálico/kg de azeite). Por último, o valor obtido, neste estudo, para o teor em fenóis totais dos azeites com DOP do AI é concordante com o encontrado por Gouvinhas et al. (2014) para um azeite monovarietal de “Galega” ($118,00 \pm 3,90$ mg de ácido gálico/kg de azeite) que é a principal variedade utilizada na extração de azeites com DOP do AI.

4.2.5. Estabilidade oxidativa

O azeite apresenta uma maior estabilidade oxidativa do que outros óleos comestíveis e, como tal, é mais resistente a processos de oxidação e aquecimento (Montesano et al., 2019). O tempo de prateleira deste produto está relacionado com a estabilidade oxidativa do mesmo (Rodrigues et al., 2019). A Figura 21 diz respeito à estabilidade oxidativa dos azeites com DOP das três regiões em estudo.

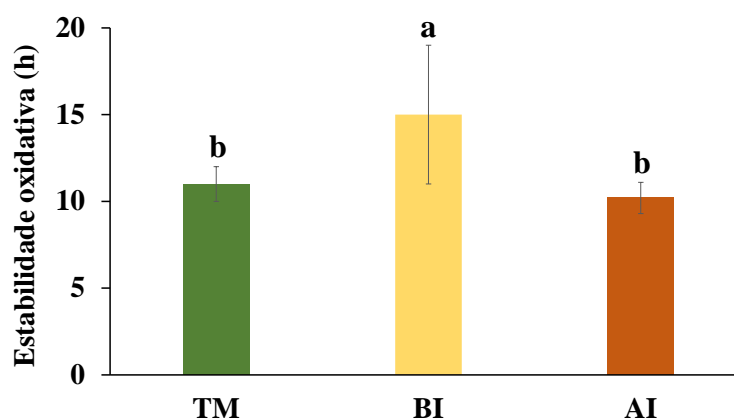


Figura 21. Resultados da estabilidade oxidativa (h) para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI). Letras diferentes entre regiões significam que estas diferem estatisticamente (p -value < 0,05), entre si, para esta análise. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*.

Os azeites com DOP da BI apresentaram maior estabilidade oxidativa (15 ± 4 h), relativamente, aos azeites de TM (11 ± 1 h) e do AI (10 ± 1 h) (Figura 21). As amostras da BI apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação aos azeites com DOP de TM e do AI para esta análise, enquanto que, estes dois não diferiram estatisticamente entre si (Figura 21). Em 2016, Rodrigues et al. obtiveram uma estabilidade oxidativa de 12 h para um azeite com DOP de TM o que é concordante com os valores obtidos neste estudo para as amostras de TM. Devido à escassez de trabalhos sobre a estabilidade oxidativa dos azeites com DOP da BI e do AI os resultados obtidos, neste estudo, foram, novamente, comparados com trabalhos sobre azeites não certificados extraídos a partir das principais variedades utilizadas na extração dos azeites com DOP em análise. Assim, o valor obtido para a estabilidade oxidativa das amostras da BI está de acordo com o determinado por Peres et al. (2021) para um azeite monovarietal de “Galega”, não certificado, da região da Beira Baixa (14,07 h). Por último, o valor obtido para a estabilidade oxidativa das amostras do AI foi um pouco superior ao determinado por Ben Hmida et al. (2022) para um azeite monovarietal, não certificado, de “Galega” ($6,1 \pm 0,1$ h) que é a principal variedade utilizada na extração de azeites com DOP do AI.

A Análise de Componentes Principais (PCA) é uma técnica de análise multivariada que reduz a dimensionalidade dos dados sem que ocorram perdas de informação (Calò et al., 2022; Nasr et al., 2022). Além disso, fornece uma visão geral dos resultados onde é possível identificar agrupamentos de dados, tendências e *outliers* (Calò et al., 2022). Como os resultados obtidos neste estudo evidenciam um efeito significativo da origem geográfica do azeite ao nível das análises efetuadas foi realizada uma PCA (Figura 22) tendo em conta os resultados recolhidos (acidez, índice de peróxidos - IP, K_{232} , K_{268} , análise sensorial descritiva, efeito bloqueador de radicais livres de DPPH - DPPH, teor em fenóis totais - Fenóis - e estabilidade oxidativa - RO) com o intuito de verificar se os azeites com DOP selecionados eram agrupados conforme a sua região de origem. Por observação de Figura 22 vemos que há um agrupamento das amostras de acordo com a sua origem geográfica, ou seja, na parte superior esquerda da figura temos os azeites com DOP do AI, ao centro surgem os azeites com DOP da BI e na parte superior direita estão representados os azeites com DOP de TM. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Rodrigues et al. (2023) e Klikarová et al. (2020). Especificando, no primeiro estudo, os autores conseguiram agrupar azeites monovariais de “Galega” provenientes de sete concelhos de Portugal, através de uma PCA realizada com os dados de diversas análises (determinação dos parâmetros de qualidade, estabilidade oxidativa,

perfil de ácidos gordos, etc.) executadas aos azeites selecionados. No segundo trabalho, os autores conseguiram classificar azeites provenientes do Norte e Sul de Itália e da Sicília através de uma Análise Discriminante Linear (LDA) efetuada com os resultados do teor em fenóis totais e perfil fenólico dos azeites das 3 regiões em análise.

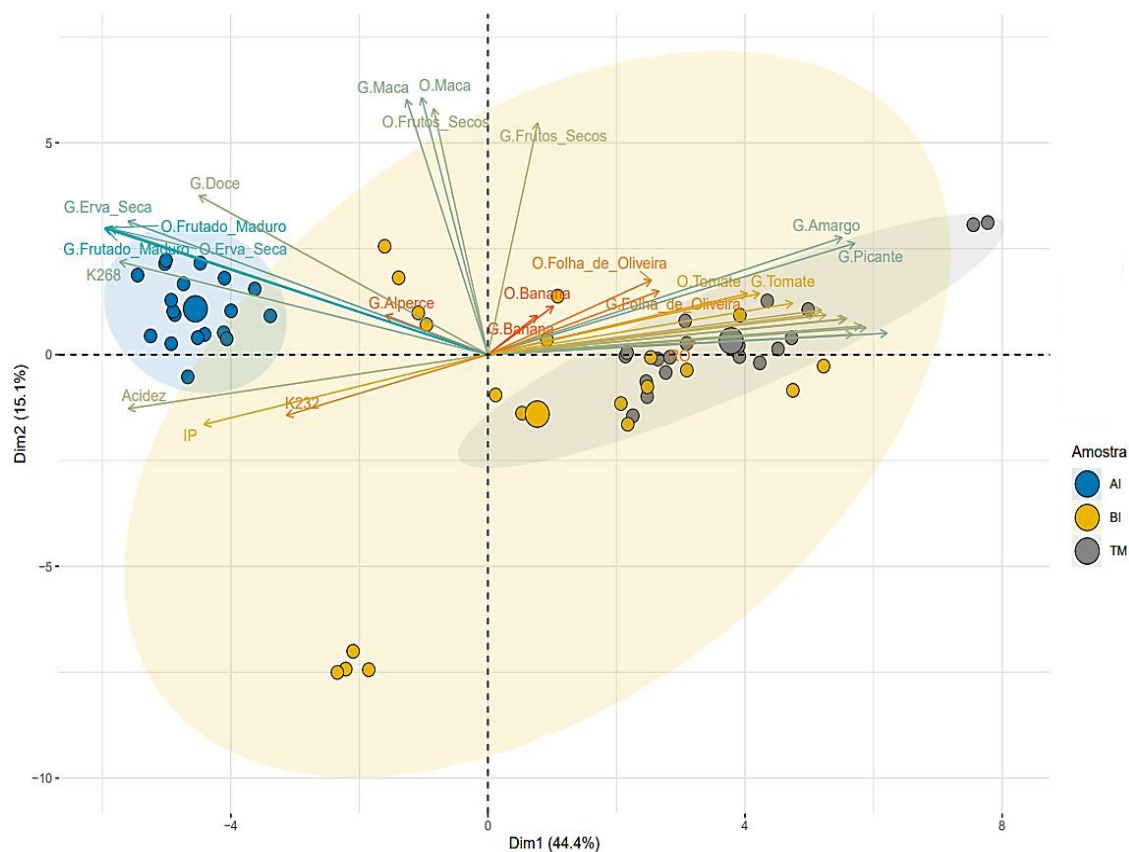


Figura 22. Análise de Componentes Principais (PCA) obtida com os dados das análises efetuadas (acidez, índice de peróxidos - IP, K_{232} , K_{268} , análise sensorial descritiva, efeito bloqueador de radicais livres de DPPH - DPPH, teor em fenóis totais - Fenóis - e estabilidade oxidativa - RO) aos azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI).

Além disso, foram extraídas duas componentes ortogonais que juntas explicavam 59,5% (Dim1: 44,4%; Dim2: 15,1%) da variabilidade total dos dados (Figura 22). Assim, a primeira componente (Dim1) está associada, principalmente, às variáveis: sensação olfativa de frutado de verde (O.Frutado_Verde: 0,850), fenóis (0,817) e DPPH (0,769), e em sentido oposto, à sensação olfativa de frutado maduro (O.Frutado_Maduro: -0,871), ao K_{268} (-0,839), à acidez (-0,819) e ao IP (-0,646) (Figura 22). De referir que, os valores entre parênteses dizem respeito ao peso que cada variável tem na componente. Por outro lado, a segunda componente (Dim2) está associada, particularmente, à sensação olfativa de maçã (O.Maca: 0,888) (Figura 22).

Com base nestas informações pode-se afirmar que os azeites com DOP do AI se caracterizam por possuir valores mais elevados de acidez, IP e K_{268} , assim como, por

apresentarem maior intensidade das sensações olfativas de frutado maduro e maçã, por exibirem uma menor percentagem de inibição do radical livre de DPPH e menor conteúdo em fenóis totais (Figura 22). Os azeites com DOP de TM caracterizam-se exatamente pelo oposto, ou seja, por exibirem valores inferiores de acidez, IP e K_{268} , por apresentarem maior intensidade das sensações olfativas de frutado verde e maçã, por exibirem uma maior percentagem de inibição do radical livre de DPPH e um maior conteúdo em fenóis totais (Figura 22). Os azeites da BI encontram-se numa posição intermédia, ou seja, compreendem amostras que se aproximam da caracterização feita para os azeites com DOP do AI e amostras que se adequam à caracterização feita para os azeites com DOP de TM, o que é claramente visível na Figura 22. Esta peculiaridade pode dever-se ao facto da DOP da BI incluir na sua delimitação geográfica duas regiões distintas: a região da Beira Alta e a região da Beira Baixa. A região da Beira Alta está mais próxima do Norte de Portugal e, como tal, apresenta um relevo mais montanhoso e temperaturas mais baixas que a região da Beira Baixa. Assim, os azeites com DOP da BI produzidos na região da Beira Alta e os produzidos na região da Beira Baixa podem apresentar valores para os parâmetros de qualidade, características sensoriais e atividade antioxidante aproximados dos verificados para azeites com DOP de TM e do AI, respetivamente, uma vez que, as condições climáticas são semelhantes apesar de haver diferenças ao nível das variedades, condições de extração, entre outras.

4.2.7. Perfil volátil

O perfil volátil do azeite é uma mistura complexa de vários compostos presentes em quantidades reduzidas e que pertencem a diferentes famílias químicas (aldeídos, álcoois, ésteres, hidrocarbonetos, terpenos, furanos etc.) (Cecchi et al., 2021; Fernandez et al., 2014; Stilo et al., 2021). Além disso, está intimamente relacionado com os atributos sensoriais positivos e negativos característicos deste produto (Aparicio-Ruiz et al., 2022; Zhu et al., 2014). Contudo, o perfil volátil é extremamente influenciado por diversos fatores como a variedade de azeitona, as condições climáticas, as práticas agronómicas e origem geográfica (Zhu et al., 2014).

Os compostos voláteis identificados nos azeites com DOP selecionados foram agrupados em 7 famílias (Tabela 1). Foram identificados e quantificados 28 compostos que se distribuíram da seguinte forma: 1 ácido carboxílico, 5 álcoois, 5 aldeídos, 3 cetonas, 3 ésteres, 4 hidrocarbonetos e 7 terpenos (Tabela 1). Nos resultados apresentados

na Tabela 1, é possível observar que a família dos aldeídos, apesar de não possuir o maior número de compostos voláteis diferentes, foi a que apresentou uma concentração mais elevada para os azeites das três DOPs em estudo. Os azeites do AI destacaram-se por possuir valores superiores para essa família ($6,15 \pm 2,82$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite), seguindo-se os azeites de TM ($5,56 \pm 1,66$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) e da BI ($5,19 \pm 2,26$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) (Tabela 1). No entanto, é visível que os azeites das três DOPs não apresentaram diferenças com significado estatístico ao nível da concentração média dos aldeídos (Tabela 1). Estes resultados estão de acordo com Cecchi et al. (2021) que refere que os aldeídos são o grupo de compostos voláteis mais abundante presente nos azeites virgem extra. Relativamente, às restantes famílias com concentrações de voláteis mais elevadas, destacam-se os álcoois e os hidrocarbonetos que aparecem nas amostras do AI e de TM com $2,70 \pm 2,21$, $2,64 \pm 1,07$, $2,10 \pm 0,40$ e $1,64 \pm 1,21$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite, respetivamente (Tabela 1). De acordo com Silva et al. (2022), os álcoois foram a segunda família com maior concentração de voláteis, para um azeite não certificado proveniente da região do Douro superior, extraído a partir das variedades “Cobrançosa”, “Cordovil”, “Galega”, “Madural”, “Negrinha” e “Verdeal”. Cinco destas variedades (Cobrançosa, Cordovil, Madural, Negrinha e Verdeal) são a base dos azeites com DOP de TM, sendo também admitidas outras como é o caso da “Galega” ainda que em baixas quantidades, como tal, os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com os apresentados por Silva et al. (2022). Em contrapartida, nos azeites da BI, observou-se que as famílias com maiores concentrações foram os hidrocarbonetos ($4,49 \pm 1,72$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) seguidos pelos álcoois ($3,58 \pm 0,84$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) (Tabela 1). Estes resultados vão de encontro aos obtidos por Martins et al. (2020), onde no estudo sobre azeites monovarietais de “Galega” (principal variedade utilizada na extração de azeites com DOP da BI) encontrou uma elevada quantidade de alcanos com grupos alquila (hidrocarbonetos). Ao nível da concentração média dos álcoois as amostras de TM diferiram estatisticamente das da BI e as do AI não apresentaram diferenças estatisticamente significativas relativamente às anteriores (Tabela 1). No que respeita aos hidrocarbonetos os azeites de TM e do AI não diferem estatisticamente entre si, enquanto, os da BI apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação aos restantes (Tabela 1). Por último, os azeites da BI exibiram uma maior concentração de voláteis ($18,2 \pm 4,4$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) comparativamente aos

azeites do AI ($13,3 \pm 4,6$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) e de TM ($11,9 \pm 4,6$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) (Tabela 1). Como tal, as amostras da BI diferiram estatisticamente das do AI e de TM, enquanto, estas não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si (Tabela 1).

Tabela 1. Concentração (média \pm desvio padrão, μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) das famílias de compostos voláteis detetadas nos azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), Beira Interior (BI) e Alentejo Interior (AI). Letras diferentes ente regiões significam que estas diferem estatisticamente ($p\text{-value} < 0,05$), entre si, para a concentração da família de compostos voláteis em questão. O teste aplicado foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*.

Famílias	Nº. de compostos voláteis	Azeites DOP TM	Azeites DOP BI	Azeites DOP AI	<i>p-value</i>
Ácidos carboxílicos	1	$0,013 \pm 0,011^{ab}$	$0,021 \pm 0,012^b$	$0,010 \pm 0,012^a$	$< 0,05$
Álcoois	5	$2,10 \pm 0,40^a$	$3,58 \pm 0,84^b$	$2,70 \pm 2,21^{ab}$	$< 0,05$
Aldeídos	5	$5,56 \pm 1,66^a$	$5,19 \pm 2,26^a$	$6,15 \pm 2,82^a$	0,43
Cetonas	3	$0,58 \pm 0,24^a$	$0,84 \pm 0,39^b$	$0,54 \pm 0,24^a$	$< 0,05$
Ésteres	3	$1,09 \pm 0,67^{ab}$	$3,07 \pm 5,25^b$	$0,10 \pm 0,07^a$	$< 0,05$
Hidrocarbonetos	4	$1,64 \pm 1,21^a$	$4,49 \pm 1,72^b$	$2,64 \pm 1,07^a$	$< 0,05$
Terpenos	7	$0,87 \pm 0,26^a$	$1,05 \pm 0,53^a$	$1,13 \pm 0,41^a$	0,16
Total	28	$11,9 \pm 1,8^a$	$18,2 \pm 4,4^b$	$13,3 \pm 4,6^a$	$< 0,05$

Na Tabela 2, pode ser observada a concentração média dos compostos voláteis identificados nos azeites das diferentes DOPs, assim como, a descrição do aroma que lhe está associado. Nas amostras de TM e da BI foram identificados 27 compostos voláteis, enquanto, no AI foram apenas identificados 24 compostos (Tabela 2). O (E)-2-Hexenal foi o composto maioritário nas diferentes DOPs destacando-se nos azeites do AI com valores superiores ($6,13 \pm 2,79$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) seguindo-se os azeites da BI ($3,85 \pm 2,18$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) e de TM ($2,75 \pm 1,87$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) (Tabela 2). Este composto está diretamente associado a notas verdes e sensações de maçã, porém, os resultados não estão em concordância com os resultados obtidos na análise sensorial descritiva abordada no ponto 4.2.2 deste trabalho, visto que, os azeites do AI, onde o (E)-2-Hexenal foi detetado em maiores concentrações, apresentaram um perfil sensorial maduro. No entanto, exibiram intensidades elevadas do atributo maçã o que está de

acordo com o descrito na Tabela 2. Assim, para este composto as amostras do AI diferiram estatisticamente das da BI e de TM sendo que estas não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si (Tabela 2). Estes resultados são coerentes com o afirmado por Cecchi et al. (2021) que o (E)-2-Hexenal é, geralmente, o composto volátil mais abundante em azeites virgem extra de alta qualidade. Além disso, Peres et al. (2013), observou que o (E)-2-Hexenal foi determinado em maiores concentrações para azeites monovarietais de “Galega” em comparação com azeites monovarietais de “Cobrançosa”. Como tal, os resultados obtidos nesse estudo estão em concordância com os do presente trabalho, uma vez que, a primeira variedade mencionada é muito utilizada ou mesmo a base dos azeites com DOP da BI e AI, enquanto, a segunda é utilizada na elaboração de azeites com DOP de TM.

O segundo composto mais abundante avaliado nos azeites de TM foi o (Z)-3-Hexenal. Este composto foi apenas detetado nos azeites de TM ($2,39 \pm 1,17$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) e da BI ($1,06 \pm 0,75$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) (Tabela 2). Em contrapartida, para as amostras da BI ($2,70 \pm 1,05$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) e do AI ($1,61 \pm 0,70$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) o 4,8-dimethyl-1,7-nonadiene foi o segundo composto mais abundante (Tabela 2). O (Z)-3-Hexenal está relacionado às sensações de verde e erva fresca (Tabela 2) o que está em concordância com os resultados da análise sensorial efetuada, neste trabalho, onde os azeites de TM e da BI se caracterizaram por possuir um frutado verde e sensações de erva fresca. Para esse composto houve diferenças estatisticamente significativas entre as amostras de TM e da BI (Tabela 2). Relativamente ao composto 4,8-dimethyl-1,7-nonadiene, na literatura pesquisada, nenhuma informação foi encontrada sobre o aroma que pode estar associado a este composto (Tabela 2). Contudo, Olmo-Cunillera et al. (2022), verificou que relacionando o perfil volátil de azeites monovarietais de “Arbequina” com a análise sensorial dos mesmos que esse composto em conjugação com outros pode estar relacionado às sensações de doce e maçã. Assim, esta constatação estaria de acordo com os resultados obtidos na análise sensorial dos azeites da BI e do AI efetuada, no presente estudo, onde estes apresentaram elevadas intensidade do atributo doce, assim como, maçã. Para a concentração do 4,8-dimethyl-1,7-nonadiene os azeites da BI diferiam estatisticamente dos do AI e de TM, enquanto, estes não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si (Tabela 2).

O terceiro composto detetado em maior concentração nos azeites de TM foi o (Z)-3-Hexen-1-ol ($1,07 \pm 0,56$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite), enquanto,

para as amostras da BI e do AI foi o Z-3-Hexenyl acetate ($2,66 \pm 4,54$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) e o (Z)-2-Hexen-1-ol ($1,56 \pm 1,63$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite), respetivamente (Tabela 2). O (Z)-3-Hexen-1-ol está relacionado as sensações de verde e banana (Tabela 2) o que vai de encontro aos resultados obtidos na análise sensorial dos azeites de TM. Contudo, para este composto os azeites de TM não diferiram dos do AI, enquanto, os da BI apresentaram diferenças estatísticas em relação aos anteriores (Tabela 2). O Z-3-Hexenyl acetate é associado às sensações de verde e banana (Tabela 2) o que se coaduna com a análise sensorial dos azeites da BI efetuada neste trabalho. Para este composto as amostras da BI apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação as do AI, enquanto, as de TM não diferiram estatisticamente das restantes (Tabela 2). O (Z)-2-Hexen-1-ol está relacionado às sensações de verde e amêndoa (Tabela 2) o que não corresponde na totalidade aos resultados da análise sensorial dos azeites do AI realizada neste estudo. Especificando, os azeites do AI de acordo com a análise sensorial caracterizaram-se por possuir notas maduras, no entanto, apresentaram grandes intensidades da sensação de frutos secos. Para este composto os azeites do AI apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação aos da BI e de TM, enquanto, estes não diferiram estatisticamente entre si (Tabela 2).

Por último, houve compostos voláteis que apenas foram detetados nos azeites com DOP de TM e da BI como é o caso do (E)-2-Pentenal e do (Z)-1-methoxy-3-hexene (Tabela 2). Ambos os compostos estão relacionados com sensações de verde (Tabela 2) o que é concordante com os resultados da análise sensorial realizada neste trabalho onde os azeites de TM e da BI apresentaram um frutado verde. Para estes dois compostos não houve diferenças estatisticamente significativas entre as amostras de TM e da BI (Tabela 2). O .alpha.-Pinene apareceu exclusivamente nos azeites de TM, no entanto, o seu teor foi residual ($0,01 \pm 0,01$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) (Tabela 2). Por outro lado, o .alpha.-Muurolene só foi detetado para os azeites da BI e do AI, ainda que, em teores residuais $0,02 \pm 0,01$ e $0,01 \pm 0,00$ μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite, respetivamente (Tabela 2). Para este composto as amostras da BI não diferiram estatisticamente das do AI (Tabela 2).

Tabela 2. Concentração (média \pm desvio padrão, μg de equivalentes de padrão interno/g de azeite) dos compostos voláteis identificados nos azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), Beira Interior (BI) e Alentejo Interior (AI) e descrição do aroma ao qual estão associados. Letras diferentes ente regiões significam que estas diferem estatisticamente ($p\text{-value} < 0,05$), entre si, para a concentração do composto volátil em questão. O n.d significa não detetado. O teste aplicado quando o composto volátil estava presente nas três DOPs foi a ANOVA de um fator seguida pela aplicação do teste *Tukey*. Quando o composto volátil estava presente apenas em duas DOPs o teste aplicado foi *t-Student*.

Compostos Voláteis	Tempo	Azeites DOP TM	Azeites DOP BI	Azeites DOP AI	<i>p-value</i>	Descrição do aroma
	de retenção (min)					
1-Penten-3-one	4,5	0,43 \pm 0,23 ^b	0,49 \pm 0,42 ^b	0,13 \pm 0,21 ^a	< 0,05	Notas verdes ^{1,2} ; amargo ³ e picante ³
3-Pentanone	4,7	0,13 \pm 0,11 ^a	0,33 \pm 0,14 ^b	0,37 \pm 0,10 ^b	< 0,05	Doce ^{4,5}
(E)-2-Pentenal	5,9	0,01 \pm 0,02 ^a	0,01 \pm 0,01 ^a	n.d	0,74	Verde ^{2,6}
(Z)-2-Penten-1-ol	6,8	0,15 \pm 0,05 ^b	0,20 \pm 0,09 ^b	0,05 \pm 0,07 ^a	< 0,05	Notas verdes ⁷ , amargo ⁸
(Z)-3-Hexenal	7,8	2,39 \pm 1,17 ^a	1,06 \pm 0,75 ^b	n.d	< 0,05	Notas verdes ⁸ , erva fresca ⁸
(Z)-1-methoxy-3-hexene	9,2	0,20 \pm 0,12 ^a	0,14 \pm 0,27 ^a	n.d	0,41	Verde ⁹ , frutado ⁹
(E)-2-Hexenal	10,2	2,75 \pm 1,87 ^a	3,85 \pm 2,18 ^a	6,13 \pm 2,79 ^b	< 0,05	Verde ² , maçã ²
(Z)-3-Hexen-1-ol	10,4	1,07 \pm 0,56 ^a	1,90 \pm 1,01 ^b	0,65 \pm 0,74 ^a	< 0,05	Verde ¹⁰ , banana ⁴
(Z)-2-Hexen-1-ol	11,0	0,18 \pm 0,28 ^a	0,65 \pm 0,67 ^a	1,56 \pm 1,63 ^b	< 0,05	Verde ⁴ , amêndoa ¹¹
1-Hexanol	11,1	0,50 \pm 0,13 ^a	0,69 \pm 0,24 ^a	0,45 \pm 0,55 ^a	0,09	Erva fresca ¹² , banana ¹³
3-Ethyl-1,5-octadiene (Isómero I)	12,6	0,03 \pm 0,02 ^a	0,07 \pm 0,02 ^b	0,02 \pm 0,02 ^a	< 0,05	
(E,E)-2,4-Hexadienal	13,4	0,07 \pm 0,02 ^b	0,06 \pm 0,04 ^b	0,02 \pm 0,02 ^a	< 0,05	Verde ¹⁴ , erva fresca ¹⁰
.alpha.-Pinene	14,8	0,01 \pm 0,01	n.d	n.d		Notas herbáceas ⁷ , picante ⁷

3-Ethyl-1,5-octadiene (Isómero II)	15,2	0,26 ± 0,20 ^a	0,78 ± 0,28 ^c	0,47 ± 0,17 ^b	< 0,05	
3-Ethyl-1,5-octadiene (Isómero III)	15,6	0,39 ± 0,26 ^a	0,93 ± 0,38 ^b	0,55 ± 0,21 ^a	< 0,05	
(E)-4-Oxohex-2-enal	16,4	0,36 ± 0,21 ^c	0,20 ± 0,17 ^b	0,01 ± 0,02 ^a	< 0,05	
Hexanoic acid	18,0	0,01 ± 0,01 ^{ab}	0,02 ± 0,01 ^b	0,01 ± 0,01 ^a	< 0,05	Picante ¹² , doce ¹⁵
6-methyl-5-hepten-2-one	18,3	0,02 ± 0,01 ^a	0,02 ± 0,01 ^a	0,04 ± 0,01 ^b	< 0,05	Frutado ^{9,14}
4,8-dimethyl-1,7-nonadiene	19,1	0,95 ± 0,73 ^a	2,70 ± 1,05 ^b	1,61 ± 0,70 ^a	< 0,05	
Z-3-Hexenyl acetate	19,7	0,96 ± 0,61 ^{ab}	2,66 ± 4,54 ^b	0,06 ± 0,05 ^a	< 0,05	Notas verdes ¹⁶ , banana ¹⁶
Hexyl acetate	20,2	0,10 ± 0,09 ^{ab}	0,38 ± 0,72 ^b	0,02 ± 0,02 ^a	< 0,05	Frutado ¹⁷ , verde ¹⁷
D-Limonene	21,2	0,03 ± 0,04 ^a	0,02 ± 0,01 ^a	0,01 ± 0,01 ^a	0,15	Verde ²⁰ , notas florais ²⁰ e cítricas ¹⁶
(Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene	22,6	0,20 ± 0,06 ^a	0,24 ± 0,14 ^a	0,23 ± 0,10 ^a	0,51	Doce ¹⁸
Geranyl nitrile	27,4	0,54 ± 0,28 ^a	0,64 ± 0,37 ^{ab}	0,81 ± 0,28 ^b	< 0,05	
Methyl salicylate	32,8	0,03 ± 0,02 ^b	0,03 ± 0,02 ^b	0,02 ± 0,01 ^a	< 0,05	Frutado ⁷
.alpha.-Copaene	45,3	0,02 ± 0,02 ^a	0,07 ± 0,04 ^b	0,05 ± 0,02 ^b	< 0,05	Doce ¹⁶ , frutado ¹⁹
.alpha.-Muurolene	53,1	n.d	0,02 ± 0,01 ^a	0,01 ± 0,00 ^a	0,22	Notas herbáceas ¹⁶ , picante ¹⁶
.alpha.-Farnesene	53,5	0,08 ± 0,07 ^b	0,06 ± 0,06 ^{ab}	0,02 ± 0,01 ^a	< 0,05	Verde ²⁰ e notas florais ²⁰

¹Genovese et al., 2021; ²Kalua et al., 2007; ³Campestre et al., 2017; ⁴Caporaso, 2016; ⁵Díaz-Montaña et al., 2023; ⁶Kiritsakis, 1998; ⁷Mariotti et al., 2022;

⁸Bubola et al., 2019; ⁹Ríos-Reina et al., 2022; ¹⁰Kalua et al., 2005; ¹¹Shaker & Azza, 2013; ¹²Angerosa et al., 2004; ¹³Masella et al., 2019; ¹⁴Yan et al., 2020;

¹⁵Stilo et al., 2021; ¹⁶Üçüncüoğlu & Sivri-Özay, 2020; ¹⁷Korkmaz, 2023; ¹⁸Sánchez-Rodríguez et al., 2019; ¹⁹Lioupi et al., 2022; ²⁰Cecchi et al., 2021

Tendo em conta os resultados anteriores, pode afirmar-se que a origem geográfica dos azeites com DOP apresenta um efeito significativo no perfil volátil dos mesmos. Assim, foi realizada uma PCA utilizando os dados da concentração média das famílias de compostos voláteis detetadas para os azeites com DOP selecionados (Figura 23). As componentes principais extraídas PC 1 (36,65%), PC 2 (19,76%) e PC 3 (17,29%) no seu conjunto explicam 70,7% da variabilidade total dos dados (Figura 23). Assim, na Figura 23 é possível verificar um agrupamento das amostras conforme a sua proveniência, ou seja, na parte superior da imagem encontram-se os azeites com DOP de TM e do AI, enquanto, na parte inferior surgem os azeites da BI, sendo que a composição volátil serviu para separar a região de origem dos azeites. Estes resultados vão de encontro aos obtidos por Mariotti et al. (2022) que para azeites provenientes de diferentes áreas localizadas na Umbria, região italiana, constataram que a classe dos alcanos (hidrocarbonetos), dióis (álcoois), ésteres e terpenos tiveram um papel crucial na discriminação dos azeites em análise.

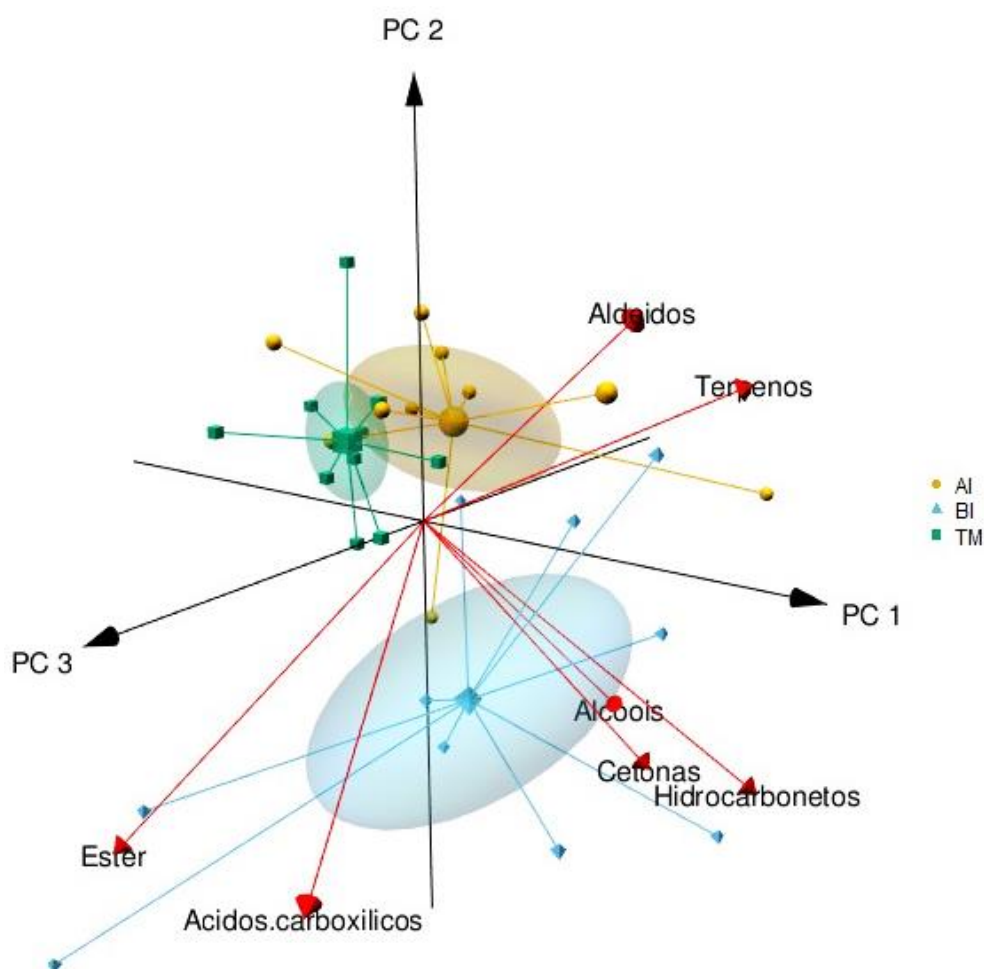


Figura 23. Análise de Componentes Principais (PCA) obtida com os dados da concentração média das famílias de compostos voláteis detetadas para os azeites com DOP de Trás-os-Montes (TM), da Beira Interior (BI) e do Alentejo Interior (AI).

Capítulo 5



Conclusão

5. Conclusão

Este trabalho permitiu avaliar que ao longo do tempo houve uma tendência crescente por parte dos produtores, nos países membros da UE, em certificar os seus azeites como DOPs e IGP. Por outro lado, contribui também para a caracterização dos azeites com DOPs de TM, BI e AI e demonstrou a influência significativa que a origem geográfica tem nos valores dos parâmetros de qualidade, perfil sensorial e volátil, atividade antioxidante e estabilidade oxidativa desses azeites.

Posto isto, em relação ao levantamento do número de DOPs e IGP de azeite, existentes na UE, conclui-se que mais de metade foram registadas antes da implementação do Regulamento (UE) n.º 1151/2012. Contudo, após 2012, ainda foram inscritas 42,9% novas IGP. Por outro lado, Portugal e Itália não registaram mais nenhuma DOP a partir de 2012, contrariamente, ao verificado para Espanha, França e Grécia. Em 2022, o número de DOPs e IGP de azeite, existentes na UE, era 112 e 21, respetivamente. Itália, Espanha e Grécia são os países membros da UE com mais DOPs de azeite e os únicos com IGP para esse produto. Com a elaboração deste trabalho verificou-se ainda que a maior parte dos países membros optam pela certificação DOP em detrimento da IGP. A Grécia é o país onde a discrepância entre o número de DOPs e IGP de azeite é mais reduzida. Por último, constatou-se que mais de metade das DOPs de azeite virgem extra e virgem, assim como, mais de metade das IGP de azeite virgem extra apresentam limites, estipulados nos seus cadernos de especificações, para a acidez e para o índice de peróxidos muito inferiores aos máximos legais.

No que diz respeito aos azeites com DOP de TM, da BI e do AI constatou-se que todas as amostras respeitavam os limites estipulados no Regulamento Delegado (UE) 2022/2104 para os parâmetros de qualidade, assim como, os limites indicados nos cadernos de especificações das mesmas. Em relação ao perfil sensorial, não foram detetados defeitos e foram identificadas sensações de frutos e herbáceas que não constavam nos cadernos de especificações das três DOPs. Ao nível da atividade antioxidante destacaram-se os azeites de TM e da BI. Por outro lado, os azeites da BI apresentaram uma estabilidade oxidativa superior relativamente aos azeites de TM e do AI. Em relação ao perfil volátil foram identificados 28 compostos voláteis pertencentes a 7 famílias diferentes sendo que os azeites da BI foram os que apresentaram maior diversidade e quantidade de voláteis. O (E)-2-Hexenal foi o composto detetado em maiores concentrações nas três DOPs seguido pelo 4,8-dimethyl-1,7-nonadiene para as

amostras da BI e do AI e pelo (Z)-3-Hexenal para os azeites de TM. Além disso, ocorreram diferenças estatisticamente significativas entre regiões ao nível de todas as análises efetuadas possibilitando o agrupamento dos azeites das três DOPs, através das duas PCAs realizadas, conforme a sua origem geográfica.

Futuramente, seria importante que as entidades competentes reversem os cadernos de especificações das três DOPs, uma vez que, os resultados obtidos neste estudo apesar de concordantes com a informação contida nos mesmos revelam novas informações. Além disso, seria pertinente realizar outras análises como a avaliação do perfil fenólico de forma a contribuir para uma melhor diferenciação dos azeites com DOPs de TM, da BI e do AI.

Capítulo 6



Referências bibliográficas

6. Referências bibliográficas

- Albuquerque, T. G., Costa, H. S., & Oliveira, M. B. P. P. (2019). An overview of Portuguese olive oils and table olives with Protected Designation of Origin. *European Journal of Lipid Science and Technology*, *121*, 1800129. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800129>
- Albuquerque, T. G., Oliveira, M. B. P., & Costa, H. S. (2018). 25 years of European Union (EU) quality schemes for agricultural products and foodstuffs across EU Member States. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *98*, 2475–2489. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8811>
- Alston, J. M., & Gaeta, D. (2021). Reflections on the political economy of European wine appellations. *Italian Economic Journal*, *7*, 219–258. <https://doi.org/10.1007/s40797-021-00145-4>
- Angerosa, F., Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposto, S., & Montedoro, G. (2004). Volatile compounds in virgin olive oil: Occurrence and their relationship with the quality. *Journal of Chromatography A*, *1054*(1), 17–31. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.07.093>
- Aparicio-Ruiz, R., Ortiz Romero, C., Casadei, E., García-González, D. L., Servili, M., Selvaggini, R., Lacoste, F., Escobessa, J., Vichi, S., Quintanilla-Casas, B., Golay, P.-A., Lucci, P., Moret, E., Valli, E., Bendini, A., & Gallina Toschi, T. (2022). Collaborative peer validation of a harmonized SPME-GC-MS method for analysis of selected volatile compounds in virgin olive oils. *Food Control*, *135*, 108756. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108756>
- Bajoub, A., Bendini, A., Fernández-Gutiérrez, A., & Carrasco-Pancorbo, A. (2018). Olive oil authentication: A comparative analysis of regulatory frameworks with especial emphasis on quality and authenticity indices, and recent analytical techniques developed for their assessment. A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *58*, 832–857. <https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1225666>
- Bardone, E., & Spalvēna, A. (2019). European Union food quality schemes and the transformation of traditional foods into European products in Latvia and Estonia. *Appetite*, *135*, 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.appet.2018.12.029>

- Barham, E. (2003). Translating terroir: The global challenge of French AOC labeling. *Journal of Rural Studies*, *19*, 127–138.
[https://doi.org/10.1016/S0743-0167\(02\)00052-9](https://doi.org/10.1016/S0743-0167(02)00052-9)
- Belletti, G., Marescotti, A., & Touzard, J. M. (2017). Geographical Indications, public goods, and sustainable development: The roles of actors' strategies and public policies. *World Development*, *98*, 45–57.
<https://doi.org/10.1016/j.worlddev.2015.05.004>
- Ben Hmida, R., Gargouri, B., Chtourou, F., Sevim, D., & Bouaziz, M. (2022). Fatty acid and triacylglycerid as markers of virgin olive oil from Mediterranean region: Traceability and chemometric authentication. *European Food Research and Technology*, *248*, 1749–1764. <https://doi.org/10.1007/s00217-022-04002-1>
- Bubola, K., Lukić, M., Lukić, I., & Koprivnjak, O. (2019). Effect of different clarification methods on volatile aroma compound composition of virgin olive oil. *Food Technology and Biotechnology*, *57*(4), 503–512.
<https://doi.org/10.17113/ftb.57.04.19.6401>
- Caderno de especificações Azeite da Beira Interior. “Condições a que deve obedecer a produção de azeite da Beira Interior”. <https://ec.europa.eu/geographical-indications-register/eambrosia-public-api/api/v1/attachments/59426>.
Acedido em 22 de dezembro de 2022.
- Caderno de especificações Azeite de Trás-os-Montes. “Azeites de Trás-os-Montes DOP”. <https://ec.europa.eu/geographical-indications-register/eambrosia-public-api/api/v1/attachments/59424>
Acedido em 22 de dezembro de 2022.
- Caderno de especificações Azeite do Alentejo Interior. “Azeite do Alentejo Interior caderno de especificações”. <https://ec.europa.eu/geographical-indications-register/eambrosia-public-api/api/v1/attachments/59425>
Acedido em 22 de dezembro de 2022.
- Calò, F., Girelli, C. R., Wang, S. C., & Fanizzi, F. P. (2022). Geographical origin assessment of extra virgin olive oil via NMR and MS combined with chemometrics as analytical approaches. *Foods*, *11*, 113.
<https://doi.org/10.3390/foods11010113>
- Campestre, C., Angelini, G., Gasbarri, C., & Angerosa, F. (2017). The compounds responsible for the sensory profile in monovarietal virgin olive oils. *Molecules* :

- A Journal of Synthetic Chemistry and Natural Product Chemistry*, 22(11), 1833.
<https://doi.org/10.3390/molecules22111833>
- Caporaso, N. (2016). Virgin olive oils: Environmental conditions, agronomical factors and processing technology affecting the chemistry of flavor profile. *Journal of Food Chemistry and Nanotechnology*, 2(1): 21-31.
<https://doi.org/10.17756/jfcn.2016-007>
- Carcea, M., & Melini, F. (2013). Chapter 1-Legal aspects of food protected designations. Em M. de la Guardia & A. González (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, 60, 3-30. Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59562-1.00001-3>
- Castelló, E. (2020). Storytelling in applications for the EU quality schemes for agricultural products and foodstuffs: Place, origin and tradition. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 18, e0105.
<https://doi.org/10.5424/sjar/2020182-16192>
- Cecchi, L., Migliorini, M., & Mulinacci, N. (2021). Virgin olive oil volatile compounds: composition, sensory characteristics, analytical approaches, quality control, and authentication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69, 2013-2040.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c07744>
- Cherif, M., Rodrigues, N., Veloso, A. C. A., Pereira, J. A., & Peres, A. M. (2021). Kinetic study of the microwave-induced thermal degradation of cv. Arbequina olive oils flavored with lemon verbena essential oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 98, 1021–1032. <https://doi.org/10.1002/aocs.12519>
- Christodouleas, D. C., Fotakis, C., Nikokavoura, A., Papadopoulos, K., & Calokerinos, A. C. (2015). Modified DPPH and ABTS assays to assess the antioxidant profile of untreated oils. *Food Analytical Methods*, 8, 1294–1302.
<https://doi.org/10.1007/s12161-014-0005-6>
- Despacho n.º 59/94. (1994). Diário da República: II série, n.º 28.
https://tradicional.dgadr.gov.pt/images/prod_imagens/azeites/docs/Desp_59_1994.pdf. Acedido em 14 de dezembro de 2022
- Dias, C., & Mendes, L. (2018). Protected Designation of Origin (PDO), Protected Geographical Indication (PGI) and Traditional Speciality Guaranteed (TSG): A bibliometric analysis. *Food Research International*, 103, 492–508.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.09.059>

- Díaz-Montaña, E. J., Aparicio-Ruiz, R., & Morales, M. T. (2023). Effect of Flavorization on Virgin Olive Oil Oxidation and Volatile Profile. *Antioxidants*, 12(2), 242. <https://doi.org/10.3390/antiox12020242>
- Directorate-General for Agriculture and Rural Development. (2020). *Geographical indications for food, wine and spirit drinks now available on new public database*. https://agriculture.ec.europa.eu/news/geographical-indications-food-wine-and-spirit-drinks-now-available-new-public-database-2020-01-10_en
Acedido em 18 de novembro de 2022.
- Direção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural. (s.d.). *Produtos Tradicionais Portugueses*. <https://tradicional.dgadr.gov.pt/pt/cat/azeites-e-azeitonas/52-azeites-da-beira-interior-dop-azeites-da-beira-alta-e-beira-baixa>
Acedido em 14 de dezembro de 2022.
- eAmbrosia. (2022). <https://ec.europa.eu/info/food-farming-fisheries/food-safety-and-quality/certification/quality-labels/geographical-indications-register/>
Acedido em 21 de novembro de 2022.
- El Yamani, M., Sakar, E. H., Boussakouran, A., & Rharrabti, Y. (2022). Effect of storage time and conditions on the quality characteristics of ‘Moroccan Picholine’ olive oil. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 39, 102244. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102244>
- European Commission. (2020). *Geographical Indications—a European treasure worth €75 billion*. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_20_683
Acedido em 22 de novembro de 2022.
- European Commission. (s. d.). *Geographical indications and quality schemes explained*. https://agriculture.ec.europa.eu/farming/geographical-indications-and-quality-schemes/geographical-indications-and-quality-schemes-explained_en
Acedido em 22 de novembro de 2022.
- Fernández-Lobato, L., López-Sánchez, Y., Blejman, G., Jurado, F., Moyano-Fuentes, J., & Vera, D. (2021). Life cycle assessment of the Spanish virgin olive oil production: A case study for Andalusian region. *Journal of Cleaner Production*, 290, 125677. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125677>
- Fernandez, M., Assof, M., Jofre, V., & Silva, M. F. (2014). Volatile profile characterization of extra virgin olive oils from Argentina by HS-SPME/GC-MS and multivariate pattern recognition tools. *Food Analytical Methods*, 7(10), 2122–2136. <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9854-2>

- Frankel, E., Bakhouché, A., Lozano-Sánchez, J., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. (2013). Literature review on production process to obtain extra virgin olive oil enriched in bioactive compounds. Potential use of byproducts as alternative sources of polyphenols. *Journal of Agricultural and Food*, *61*, 5179-5188. <https://doi.org/10.1021/jf400806z>
- Genovese, A., Caporaso, N., & Sacchi, R. (2021). Flavor chemistry of virgin olive oil: An overview. *Applied Sciences*, *11*(4), 1639. <https://doi.org/10.3390/app11041639>
- GIview. (2022). <https://www.tmdn.org/giview/>. Acedido em dezembro de 2022.
- Glogoveţan, A.I., Dabija, D.C., Fiore, M., & Pocol, C. B. (2022). Consumer perception and understanding of European Union quality schemes: A systematic literature review. *Sustainability*, *14*, 1667. <https://doi.org/10.3390/su14031667>
- Gonzalez-Fernandez, I., Iglesias-Otero, M. A., Esteki, M., Moldes, O. A., Mejuto, J. C., & Simal-Gandara, J. (2019). A critical review on the use of artificial neural networks in olive oil production, characterization and authentication. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *59*, 1913–1926. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1433628>
- Gouvinhas, I., Machado, J., Gomes, S., Lopes, J., Martins-Lopes, P., & Barros, A. I. R. N. A. (2014). Phenolic composition and antioxidant activity of monovarietal and commercial Portuguese olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *91*, 1197–1203. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2462-x>
- Hajdukiewicz, A. (2014). European Union agri-food quality schemes for the protection and promotion of geographical indications and traditional specialities: An economic perspective. *Folia Horticulturae*, *26*, 3–17. <https://doi.org/10.2478/fhort-2014-0001>
- INE, Instituto Nacional de Estatística, (2022). *Estatísticas - Agricultura, floresta e pescas*. https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_main
- Jiménez-Sánchez, A., Martínez-Ortega, A. J., Remón-Ruiz, P. J., Piñar-Gutiérrez, A., Pereira-Cunill, J. L., & García-Luna, P. P. (2022). Therapeutic properties and use of extra virgin olive oil in clinical nutrition: A narrative review and literature update. *Nutrients*, *14*, 1440. <https://doi.org/10.3390/nu14071440>
- Jordana, J. (2000). Traditional foods: Challenges facing the European food industry. *Food Research International*, *33*(3), 147–152. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(00\)00028-4](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(00)00028-4)

- Kalua, C. M., Allen, M. S., Bedgood, D. R., Bishop, A. G., Prenzler, P. D., & Robards, K. (2007). Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chemistry*, *100*(1), 273–286.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.059>
- Kiritsakis, A. K. (1998). Flavor components of olive oil—A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *75*(6), 673–681. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0205-6>
- Klikarová, J., Česlová, L., Kalendová, P., Dugo, P., Mondello, L., & Cacciola, F. (2020). Evaluation of Italian extra virgin olive oils based on the phenolic compounds composition using multivariate statistical methods. *European Food Research and Technology*, *246*, 1241–1249. <https://doi.org/10.1007/s00217-020-03484-1>
- Korkmaz, A. (2023). Characterization and comparison of extra virgin olive oils of Turkish olive cultivars. *Molecules*, *28*(3), 1483.
<https://doi.org/10.3390/molecules28031483>
- Lioupi, A., Sampsonidis, I., Virgiliou, C., Papoti, V. T., Zinoviadou, K. G., Spyros, A., & Theodoridis, G. (2022). Optimisation of the HS-SPME/GC-MS Approach by Design of Experiments Combined with Chemometrics for the Classification of Cretan Virgin Olive Oils. *Metabolites*, *12*(2), 114.
<https://doi.org/10.3390/metabo12020114>
- Mariotti, R., Núñez-Carmona, E., Genzardi, D., Pandolfi, S., Sberveglieri, V., & Mousavi, S. (2022). Volatile olfactory profiles of Umbrian extra virgin olive oils and their discrimination through MOX chemical Sensors. *Sensors*, *22*(19), 7164.
<https://doi.org/10.3390/s22197164>
- Martins, N., & Ferreira, I. C. F. R. (2017). Mountain food products: A broad spectrum of market potential to be exploited. *Trends in Food Science & Technology*, *67*, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.06.013>
- Martins, N., Jiménez-Morillo, N. T., Freitas, F., Garcia, R., Gomes da Silva, M., & Cabrita, M. J. (2020). Revisiting 3D van Krevelen diagrams as a tool for the visualization of volatile profile of varietal olive oils from Alentejo region, Portugal. *Talanta*, *207*, 120276. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120276>
- Martins-Lopes, P., Gomes, S., Santos, E., & Guedes-Pinto, H. (2008). DNA markers for Portuguese olive oil fingerprinting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*, 11786–11791. <https://doi.org/10.1021/jf801146z>

- Masella, P., Guerrini, L., Angeloni, G., Spadi, A., Baldi, F., & Parenti, A. (2019). Freezing/storing olives, consequences for extra virgin olive oil quality. *International Journal of Refrigeration*, *106*, 24–32.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.06.035>
- Mastralexi, A., & Tsimidou, M. Z. (2021). Chapter Seven - Quality aspects of European virgin olive oils with registered geographical indications: Emphasis on nutrient and non-nutrient bioactives. Em F. Toldrá (Ed.), *Advances in Food and Nutrition Research*, *95*, 257–293. Academic Press.
<https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2020.09.003>
- Mattas, K., Baourakis, G., Tsakiridou, E., Hedoui, M. A., & Hosni, H. (2020). PDO olive oil products: A powerful tool for farmers and rural areas. *Journal of International Food & Agribusiness Marketing*, *32*, 313-336.
<https://doi.org/10.1080/08974438.2019.1599763>
- Mazzocchi, C., & Sali, G. (2022). Supporting mountain agriculture through “mountain product” label: A choice experiment approach. *Environment, Development and Sustainability*, *24*, 701–723. <https://doi.org/10.1007/s10668-021-01464-3>
- Montesano, D., Rocchetti, G., Cossignani, L., Senizza, B., Pollini, L., Lucini, L., & Blasi, F. (2019). Untargeted metabolomics to evaluate the stability of extra-virgin olive oil with added *Lycium barbarum* carotenoids during storage. *Foods*, *8*, 179.
<https://doi.org/10.3390/foods8060179>
- Nasr, E. G., Epova, E. N., de Diego, A., Souissi, R., Hammami, M., Abderrazak, H., & F. X. Donard, O. (2022). Trace elements analysis of Tunisian and European extra virgin olive oils by ICP-MS and chemometrics for geographical discrimination. *Foods*, *11*, 82. <https://doi.org/10.3390/foods11010082>
- Navajas-Porras, B., Pérez-Burillo, S., Morales-Pérez, J., Rufián-Henares, J. A., & Pastoriza, S. (2020). Relationship of quality parameters, antioxidant capacity and total phenolic content of EVOO with ripening state and olive variety. *Food Chemistry*, *325*, 126926. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126926>
- Olmo-Cunillera, A., Casadei, E., Valli, E., Lozano-Castellón, J., Miliarakis, E., Domínguez-López, I., Ninot, A., Romero-Aroca, A., Lamuela-Raventós, R. M., Pérez, M., Vallverdú-Queralt, A., & Bendini, A. (2022). Aromatic, sensory, and fatty acid profiles of Arbequina extra virgin olive oils produced using different malaxation conditions. *Foods*, *11*(21), 3446.
<https://doi.org/10.3390/foods11213446>

- Pedan, V., Popp, M., Rohn, S., Nyfeler, M., & Bongartz, A. (2019). Characterization of phenolic compounds and their contribution to sensory properties of olive oil. *Molecules*, *24*, 2041. <https://doi.org/10.3390/molecules24112041>
- Peres, F., Jeleń, H. H., Majcher, M. M., Arraias, M., Martins, L. L., & Ferreira-Dias, S. (2013). Characterization of aroma compounds in Portuguese extra virgin olive oils from Galega Vulgar and Cobrançosa cultivars using GC–O and GC×GC–ToFMS. *Food Research International*, *54*(2), 1979–1986. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.06.015>
- Peres, F., Martins, L. L., Mourato, M., Vitorino, C., & Ferreira-Dias, S. (2016). Bioactive compounds of Portuguese virgin olive oils discriminate cultivar and ripening stage. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *93*, 1137–1147. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2848-z>
- Peres, F., Roldão, M., Mourato, M., Martins, L. L., & Ferreira-Dias, S. (2021). Co-Processed olive oils with *Thymus mastichina* L.—New product optimization. *Life*, *11*, 1048. <https://doi.org/10.3390/life11101048>
- Petrescu, D. C., Vermeir, I., & Petrescu-Mag, R. M. (2020). Consumer understanding of food quality, healthiness, and environmental impact: A cross-national perspective. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *17*, 169. <https://doi.org/10.3390/ijerph17010169>
- Pizarro, M. L., Becerra, M., Sayago, A., Beltrán, M., & Beltrán, R. (2013). Comparison of different extraction methods to determine phenolic compounds in virgin olive oil. *Food Analytical Methods*, *6*, 123–132. <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9420-8>
- Reboredo-Rodríguez, P., Valli, E., Bendini, A., Di Lecce, G., Simal-Gándara, J., & Gallina Toschi, T. (2016). A widely used spectrophotometric assay to quantify olive oil biophenols according to the health claim (EU Reg. 432/2012). *European Journal of Lipid Science and Technology*, *118*, 1593–1599. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500313>
- Regulamento de Execução (UE) 2022/2105 da Comissão, de 29 de julho de 2022, que estabelece as regras relativas aos controlos de conformidade das normas de comercialização do azeite e aos métodos de análise das características do azeite. Jornal oficial L284, pp. 23-48. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022R2105&from=PT>

- Regulamento Delegado (UE) 2022/2104 da Comissão, de 29 de julho de 2022, que complementa o Regulamento (UE) n.º 1308/2013 do Parlamento Europeu e do Conselho no respeitante às normas de comercialização do azeite e que revoga o Regulamento (CEE) n.º 2568/91 da Comissão e o Regulamento de Execução (UE) n.º 29/2012 da Comissão. Jornal oficial L284, pp. 1-22.
https://eur-lex.europa.eu/eli/reg_del/2022/2104/oj?locale=pt
- Regulamento (UE) n.º 1305/2013 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 17 de dezembro de 2013, relativo ao apoio ao desenvolvimento rural pelo Fundo Europeu Agrícola de Desenvolvimento Rural (FEADER) e que revoga o Regulamento (CE) n.º 1698/2005 do Conselho. Jornal oficial L347, pp. 487-548.
<https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2013/1305/oj/por>
- Regulamento (UE) n.º 1151/2012 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de novembro de 2012, relativo aos regimes de qualidade dos produtos agrícolas e dos géneros alimentícios. Jornal oficial L343, pp. 1-29.
<https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2012/1151/2022-06-08/por>
- Rodrigues, N., Casal, S., Peres, A. M., Baptista, P., & Pereira, J. A. (2020). Seeking for sensory differentiated olive oils? The urge to preserve old autochthonous olive cultivars. *Food Research International*, 128, 108759.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108759>
- Rodrigues, N., Dias, L. G., Veloso, A. C. A., Pereira, J. A., & Peres, A. M. (2016). Monitoring olive oils quality and oxidative resistance during storage using an electronic tongue. *LWT- Food Science and Technology*, 73, 683–692.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.07.002>
- Rodrigues, N., Ferreiro, N., Veloso, A. C. A., Pereira, J. A., & Peres, A. M. (2022). An electronic nose as a non-destructive analytical tool to identify the geographical origin of Portuguese olive oils from two adjacent regions. *Sensors*, 22, 9651.
<https://doi.org/10.3390/s22249651>
- Rodrigues, N., Marx, Í. M. G., Casal, S., Dias, L. G., Veloso, A. C. A., Pereira, J. A., & Peres, A. M. (2019). Application of an electronic tongue as a single-run tool for olive oils' physicochemical and sensory simultaneous assessment. *Talanta*, 197, 363–373. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.055>
- Rodrigues, N., Peres, F., Casal, S., Santamaria-Echart, A., Barreiro, F., Peres, A. M., & Pereira, J. A. (2023). Geographical discrimination of olive oils from Cv. 'Galega Vulgar'. *Food Chemistry*, 398, 133945.

- <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133945>
- Sales, H., Nunes, J., & Vaz Patto, M. C. (2020). Achievements and challenges towards a sustainable conservation and use of ‘Galega vulgar’ *Olea europaea* variety. *Agronomy*, *10*, 1467. <https://doi.org/10.3390/agronomy10101467>
- Sánchez-Rodríguez, L., Kranjac, M., Marijanović, Z., Jerković, I., Corell, M., Moriana, A., Carbonell-Barrachina, Á. A., Sendra, E., & Hernández, F. (2019). Quality attributes and fatty acid, volatile and sensory profiles of “Arbequina” hydroSOSustainable olive oil. *Molecules*, *24*(11), 2148. <https://doi.org/10.3390/molecules24112148>
- Shaker, M. A. & Azza, A. A. (2013). Relationship between volatile compounds of olive oil and sensory attributes. *International Food Research Journal*, *20*(1), 197-204. [http://www.ifrj.upm.edu.my/20%20\(01\)%202013/26%20IFRJ%2020%20\(01\)%202013%20Shaker%20\(269\).pdf](http://www.ifrj.upm.edu.my/20%20(01)%202013/26%20IFRJ%2020%20(01)%202013%20Shaker%20(269).pdf)
- Silva, K., Rodrigues, N., Pereira, J. A., & Ramalhosa, E. (2022). Characterisation of olive oils from the Douro Valley, Portugal: Study of the volatile fraction and its relationship with sensory characteristics. *Applied Sciences*, *12*(18), 9246. <https://doi.org/10.3390/app12189246>
- Skiada, V., Tsarouhas, P., & Varzakas, T. (2019). Preliminary study and observation of “Kalamata PDO” extra virgin olive oil, in the Messinia region, southwest of Peloponnese (Greece). *Foods*, *8*, 610. <https://doi.org/10.3390/foods8120610>
- Špika, M. J., Perica, S., Žanetić, M., & Škevin, D. (2021). Virgin olive oil phenols, fatty acid composition and sensory profile: can cultivar overpower environmental and ripening effect? *Antioxidants*, *10*, 689. <https://doi.org/10.3390/antiox10050689>
- Stilo, F., Liberto, E., Reichenbach, S. E., Tao, Q., Bicchi, C., & Cordero, C. (2021). Exploring the extra-virgin olive oil volatilome by adding extra dimensions to comprehensive two-dimensional Gas Chromatography and time-of-flight mass spectrometry featuring tandem ionization: Validation of ripening markers in headspace linearity conditions. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, *104*(2), 274–287. <https://doi.org/10.1093/jaoacint/qsaa095>
- Üçüncüoğlu, D., & Sivri-Özay, D. (2020). Geographical origin impact on volatile composition and some quality parameters of virgin olive oils extracted from the “Ayvalık” variety. *Heliyon*, *6*(9), e04919. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04919>

- Uylaşer, V., & Yildiz, G. (2014). The historical development and nutritional importance of olive and olive oil constituted an important part of the Mediterranean diet. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *54*, 1092–1101. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.626874>
- Veloso, M., Duarte, M., & Moreira, P. (2008). Chapter 2. The state of in situ management. Em Instituto Nacional de Recursos Biológicos (Ed.), *State of plant genetic resources for food and agriculture in Portugal*, 17-22. <https://www.fao.org/3/i1500e/Portugal.pdf>
- Vitaglione, P., Savarese, M., Paduano, A., Scalfi, L., Fogliano, V., & Sacchi, R. (2015). Healthy virgin olive oil: a matter of bitterness. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *55*, 1808–1818. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.708685>
- Yan, J., Alewijn, M., & van Ruth, S. M. (2020). From extra virgin olive oil to refined products: Intensity and balance shifts of the volatile compounds versus odor. *Molecules*, *25*(11), 2469. <https://doi.org/10.3390/molecules25112469>
- Zhu, H., Tang, S., Shoemaker, C. F., & Wang, S. C. (2015). Characterization of volatile compounds of virgin olive oil originating from the USA. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *92*(1), 77–85. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2572-5>



Anexos

Anexos

Anexo I. Folha de prova utilizada para avaliar o perfil sensorial descritivo.



FOLHA DE PERFIL DE AZEITES VIRGENS

Código de Amostra : _____ Proveedor: _____

SENSAÇÕES OLFATIVAS

Frutado

Maduro Verde

Sensações de Frutos:

(_____)

(_____)

(_____)

(_____)

(_____)

Sensações Herbáceas:

(_____)

(_____)

(_____)

(_____)

Outras Sensações:

(_____)

(_____)

Harmonia:

Observações Gerais:

SENSAÇÕES GUSTATIVAS

Frutado

Maduro Verde

Doce

Amargo

Picante

Sensações de Frutos:

(_____)

(_____)

(_____)

(_____)

(_____)

Sensações Herbáceas:

(_____)

(_____)

(_____)

(_____)

Outras Sensações:

(_____)

(_____)

Harmonia:

SENSAÇÕES OLFATO-GUSTATIVAS

Complexidade:

Persistência:
