

28



TECNOALIMENTAR®

TECNOLOGIA
INOVAÇÃO
QUALIDADE

REVISTA DA INDÚSTRIA ALIMENTAR



3.º TRIMESTRE DE 2021 7.º TRIMESTRAL PORTUGAL

5 COMPETÊNCIAS
PRINCIPAIS DA CBS-SYSTEM

AQUALIFE, UMA
APOSTA PELOS FRESCOS

QUAL A IMPORTÂNCIA DOS
ACESSÓRIOS *FOOD SAFE*?

A GESTÃO DOS ALERGÊNIOS
ATRAVÉS DA LIMPEZA

O POTENCIAL DOS ÓLEOS E DO AZEITE PARA A INDÚSTRIA

Compostos voláteis em azeites virgens caracterização e importância no perfil sensorial



RESUMO

Os compostos voláteis são determinantes dos atributos sensoriais e da sua percepção por parte do consumidor. Nos azeites, o perfil sensorial, em grande parte relacionado com os compostos voláteis, é um dos aspetos distintivos dos azeites de elevada qualidade. No presente trabalho dão-se a conhecer os principais compostos voláteis presentes em azeites e o seu papel no perfil sensorial. Adicionalmente, descreve-se uma das principais vias da formação destes compostos, a via da lipoxigenase, e referem-se os trabalhos realizados até ao momento e em curso em Portugal ao nível do perfil volátil de azeites.

INTRODUÇÃO

O perfil sensorial dos azeites pode considerar-se um dos pontos-chave para a sua valorização. Neste perfil são considerados um conjunto de atributos que vão contribuir para as sensações recebidas na prova e consumo do azeite. A uma grande quantidade de aromas percebidos está associada uma elevada complexidade, que em princípio tornará o azeite mais apreciado por parte do consumidor. Esses aromas resultam da presença de um conjunto de compostos voláteis e não voláteis. O perfil sensorial e volátil de um azeite pode variar de acordo com alguns fatores que têm papel determinante na sua formação, e que podem ser fatores que se fazem sentir desde o campo até ao produto final. De entre os fatores que são determinados no campo, a quantidade de compostos voláteis, pode ser influenciado pela cultivar (Sanz *et al.*, 2018), pelas características edafoclimáticas (Romero *et al.*, 2015), pelas condições hídricas em que ocorre o cultivo das oliveiras (Gómez-Rico *et al.*, 2006), pelo estado de maturação dos frutos (Lukić *et al.*, 2017), bem como o estado sanitário das azeitonas (García-Vico *et al.*, 2017).

O processo de colheita pode exercer uma influência no perfil volátil do azeite, assim como o tempo que decorre entre a colheita e a extração do azeite. No lagar, vários fatores podem influenciar a composição volátil desde a lavagem da azeitona (Angerosa *et al.*, 2004), a moenda (Veneziani *et al.*, 2018), a termobatedura (Kalua *et al.*, 2007), a centrifugação horizontal (Caponio *et al.*, 2014) e vertical (Vidal *et al.*, 2019), a filtração (Vidal *et al.*, 2019) e o armazenamento do azeite (Malheiro *et al.*, 2018). Geralmente, os azeites quando extraídos a baixas temperaturas (< 28 °C) e apenas por processos mecânicos possuem características sensoriais apreciadas pelos consumidores (Luna *et al.*, 2006).

«O processo de colheita pode exercer uma influência no perfil volátil do azeite, assim como o tempo que decorre entre a colheita e a extração do azeite»

Tal como indicado anteriormente, os compostos voláteis influenciam o perfil sensorial dos azeites, visto serem os responsáveis pelos aromas e sensações percebidos pelo consumidor. Na **Tabela 1** são indicados os aromas geralmente associados a cada composto volátil. No entanto, não é possível estabelecer uma relação direta e única entre um aroma e um composto volátil, mas sim à interação de um conjunto de compostos que interagem para que uma sensação seja percebida. Compostos como aldeídos e álcoois com cinco a seis carbonos, cetonas e ésteres com cinco a sete carbonos, contribuem positivamente para o aroma dos azeites. Contudo, existem exceções, como o caso do 2-metilpropil butanoato que está associado ao defeito de avinhado e tulha. Adicionalmente, ácidos carboxílicos de cadeia curta estão

Kevin Silva¹
Nuno Rodrigues¹
José Alberto Pereira¹
Elsa Ramalhosa¹

¹ Centro de Investigação de Montanha (CIMO), ESA, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia



FIGURA 1. Via da Lipoxigenase.

associados a defeitos sensoriais por terem como origem fermentações microbianas, enquanto ácidos carboxílicos de cadeia longa estão associados a processos de ranificação (Kalua *et al.*, 2007).

«Em Portugal o conhecimento da fração volátil dos azeites nacionais é ainda escasso»

Formação dos compostos voláteis

A formação dos compostos voláteis nos azeites pode ser variada. Contudo, a via enzimática é a principal e a que origina aromas agradáveis nos azeites (Sanz *et al.*, 2018), estando as restantes vias, como por exemplo a fermentação, atividade enzimática de fungos e processos oxidativos, associados a defeitos sensoriais (Angerosa *et al.*, 2004). A principal via de produção de compostos voláteis nos azeites é denominada via da lipoxigenase (LOX), que consiste principalmente na oxidação dos ácidos linoleico e linolénico, por ação da lipoxigenase, em 13-hidroperóxidos, que através das hidroperóxido-liases dão origem a aldeídos. Estes por ação da enzima álcool desidrogenase são degradados a álcoois. Parte dos álcoois produzidos transformam-se em ésteres por ação da álcool acetil transferase. Na Figura 1 está representada a via da lipoxigenase. Estes compostos são geralmente determinados por “Headspace” Microextração em Fase Sólida acoplada a cromatografia gasosa – espectrometria de massa (Figura 2).

Perfil volátil em azeites portugueses

Em Portugal o conhecimento da fração volátil dos azeites nacionais é ainda escasso. No entanto, podem ser apontados estudos importantes como os descritos por Martins *et al.* (2020), que estudaram o perfil volátil de azeites virgem extra monovarietais das cultivares Galega Vulgar, Madural, Cobrançosa, Carrasquenha, Blanqueta, Picual, Arbequina, Cordovil de Serpa e Verdeal Alentejana provenientes da região do Alentejo, tendo sido possível verificar que cultivares como a Madural tinham proporções elevadas de álcoois, enquanto que a Arbequina era principalmente constituída por aldeídos, terpenos e cetonas; Malheiro *et al.* (2018) que estudaram o perfil volátil ao longo das diferentes etapas da extração do azeite da cul-

tivar Verdeal Transmontana e ao fim de 12 meses de armazenamento, verificaram que no fruto o principal volátil foi o undecano, na moenda o principal volátil foi o (*E*)-2-hexenal, que se forma aquando do rompimento da película das azeitonas permitindo o contacto com as enzimas da via LOX. Ao fim dos 12 meses de armazenamento, o principal volátil ((*E*)-2-hexenal) sofreu uma redução de 93,5 % da sua concentração; Peres *et al.* (2013) que caracterizaram o perfil volátil de azeites produzidos a partir das cultivares Galega Vulgar e Cobrançosa amostradas na região da Beira Baixa, referem que o (*E*)-2-hexenal é o composto maioritário nas duas cultivares, com concentrações entre 2,3 a 7,0 mg/kg para os azeites monovarietais Galega Vulgar e 1,9 a 3,3 mg/kg para os azeites monovarietais Cobrançosa; e Fernandes-Silva *et al.* (2013) que determinaram a influência de diferentes regimes de irrigação no perfil volátil do azeite da cultivar Cobrançosa, demonstraram que a irrigação tem um efeito variável nos compostos voláteis. No caso do composto volátil 1-hexanol verificou-se um aumento com o regadio, enquanto o (*Z*)-3-hexenol diminuiu 20 a 40% com o regadio.

«A principal via de produção de compostos voláteis nos azeites é denominada via da lipoxigenase (LOX)»

No nosso grupo de investigação, neste momento estão a decorrer trabalhos de caracterização do perfil volátil dos azeites da região do Douro. Esta região principalmente conhecida por ser uma região produtora de vinho, tem produzido excelentes azeites do ponto de vista químico e sensorial. As suas características diferenciadoras têm vindo a despertar o interesse dos consumidores pela sua qualidade, bem como, pelas características sensoriais que os distingue, tendo azeites produzidos nesta região vindo a ganhar concursos tanto nacionais como internacionais. Apesar de já existir algum conhecimento científico relacionado com o perfil químico dos azeites do Douro, ainda não foram caracterizados os perfis em compostos voláteis e sensorial dos azeites desta região. No entanto, no IPB-CIMO estão a decorrer trabalhos que vão permitir colmatar essas lacunas e que futuramente irão possibilitar a criação de uma Denominação de Origem Protegida/Indicação Geográfica Protegida.



FIGURA 2. Sistema HS-SPME utilizado para determinar o perfil volátil em azeites.

TABELA 1. Aromas associados a cada composto volátil presente no azeite.

| Grupo | Composto Volátil | Aroma |
|---------------------------------|---|--|
| Aldéidos | Acetaldeído | Picante, Doce, Éter |
| | 3-Metilbutanal | Maíte |
| | 2-Metilbutanal | Maíte, Doce |
| | Pentanal | Madeira, Amargo, Oleoso |
| | 2-Metilbutanal | Verde, Maçã |
| | (E)-2-Pentenal | Verde, Amêndoa amarga |
| | Hexanal | Verde, Maçã verde, Erva cortada, Sebo, Gorduroso |
| | (Z)-3-Hexenal | Verde, Folhas verdes |
| | (Z)-2-Hexenal | Verde, Folhas verdes |
| | (E)-2-Hexenal | Verde, Maçã, Amêndoa amarga, Verde adstringente |
| | 2,4-Hexadienal | Verde |
| | Heptanal | Oleoso, Gorduroso, Madeira |
| | (E)-Hept-2-enal | Oxidado, Seboso, Picante |
| | 2,4-Heptadienal | Gorduroso, Rançoso |
| | Heptanal | Gorduroso, Citrinos, Rançoso |
| | Octanal | Gorduroso, Citrinos, Verde, Sabão |
| | (E)-2-Octenal | Herbáceo, Picante |
| | Nonanal | Gorduroso, Cera, Picante, Citrinos, Verde |
| | (2E,4E)-Nona-2,4-dienal | Sabão, Cozido |
| | (Z)-2-Nonenal | Verde, Gorduroso |
| (E)-2-Nonenal | Papel, Gorduroso | |
| Decanal | Doce, Cera, Sabão, Casca de laranja, Sebo | |
| (E)-2-Decenal | Tinta, Peixe, Sebo | |
| 2,4-Decadienal | Gorduroso | |
| (E,E)-2,4-Decadienal | Cozido | |
| trans,cis-2,4-Decadienal | Cozido | |
| trans-4,5-Epoxi-trans-2-decanal | Metálico | |
| Álcoois | Etanol | Alcool |
| | Butan-2-ol | Avinhado |
| | 1-Octanol | Metálico, Musgo, Noz, Cogumelos |
| | 2-Metil-1-butanol | Avinhado, Picante |
| | 3-Metil-1-butanol | Madeira, Whisky, Doce, Frutado |
| | Pentanol | Frutado, Pegajoso, Balsâmico |
| | 3-Penten-2-ol | Perfume, Madeira |
| | Hexanol | Frutado, Banana, Suave, Indesejável |
| | (E)-2-Hexen-1-ol | Erva verde, Folhas, Doce, Amêndoa amarga |
| | (E)-3-Hexen-1-ol | Verde |
| | (Z)-Hex-3-en-1-ol | Verde, Folhas |
| | Heptan-2-ol | Terra |
| | 6-Metil-5-hepten-3-ol | Perfumado, Nozes |
| | Octan-2-ol | Terra, Gorduroso |
| | Octen-3-ol | Mofo, Terra |
| | Nonanol | Gorduroso, Rançoso |
| | Etil acetato | Pegajoso, Doce |
| | Butil acetato | Verde, Frutado, Picante |
| | Hexil acetato | Verde, Frutado, Doce |
| | (Z)-3-Hexenil acetato | Verde, Banana |
| Etil propanoato | Frutado | |
| Etil butanoato | Doce, Frutado, Queijo | |
| Etil isobutirato | Frutado | |
| Propil butanoato | Ananás | |
| 2-Metilpropil butanoato | Indesejável, Avinhado, Tulha | |
| 2-Metilbutirato de etilo | Frutado | |
| 3-Metilbutirato de etilo | Frutado | |
| Ciclohexilcarboxilato de etilo | Aromático, Frutado | |
| Butan-2-ona | Éter, Frutado | |
| 1-Penten-3-ona | Verde, Picante, Peixe | |
| Heptan-2-ona | Doce, Frutado | |
| 6-Metil-5-hepten-2-ona | Picante, Verde | |
| Octan-2-ona | Mofo | |
| 1-Octen-3-ona | Mofo, Picante | |
| (Z)-1,5-Octadien-3-ona | Gerânio | |
| trans- β -Damascenona | Maçã cozida | |
| Ácido acético | Fermentado, Avinhado | |
| Ácido propanóico | Picante, Fermentado | |
| Ácido butanóico | Rançoso, Queijo | |
| Ácido 3-metilbutírico | Suado | |
| Ácido pentanóico | Desagradável, Picante | |
| Ácido hexanóico | Picante, Rançoso | |
| Ácido heptanóico | Rançoso, Gorduroso | |
| Ácido octanóico | Oleoso, Gorduroso | |
| Ácido nonanóico | Gorduroso, Suor, Azedo, Mofo | |
| Octano | Doce | |
| Outros Compostos | 4-Metoxi-2-metil-2-butanetiol | Cassis |
| | Guaiacol | Queimado |

Fonte: Kalua et al., 2007; Krichene et al., 2010; Romero et al., 2015; Shaker & Azza, 2013; Zhu et al., 2015)

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) pelo apoio financeiro prestado ao CIMO (UID/AGR/00690/2020), através de fundos nacionais e, quando aplicável co-financiado pelo FEDER, no âmbito do Acordo de Parceria PT2020. Nuno Rodrigues agradece ao financiamento Nacional da FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, P.I., através do contra-programa institucional de emprego científico. ☺

BIBLIOGRAFIA

- Angerosa, F., Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposito, S., Montedoro, G. - Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *Journal of Chromatography A*. ISSN 0021-9673. 1054:1-2 (2004) 17-3.
- Caponio, F., Summo, C., Paradiso, V. M., Pasqualone, A. - Influence of decanter working parameters on the extra virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*. ISSN 1438-9312. 116:12 (2014) 1626-1633.
- Fernandes-Silva, A. A., Falco, V., Correia, C. M., Villalobos, F. J. - Sensory analysis and volatile compounds of olive oil (cv. Cobrançosa) from different irrigation regimes. *Grasas y Aceites*. ISSN 0017-3495. 64:1 (2013) 59-67.
- García-Vico, L., García-Rodríguez, R., Sanz, C., Pérez, A. G. - Biochemical aspects of olive freezing-damage: Impact on the phenolic and volatile profiles of virgin olive oil. *LWT*. ISSN 1096-1127. 86 (2017) 240-246.
- Gómez-Rico, A., Salvador, M. D., La Greca, M., Fregapane, G. - Phenolic and volatile compounds of extra virgin olive oil (*Olea europea* L. cv. Cornicabra) with regard to fruit ripening and irrigation management. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. ISSN 1520-5118. 54:19 (2006) 7130-7136.
- Kalua, C. M., Allen, M. S., Bedgood, D. R., Bishop, A. G., Prenzler, P. D., Roberts, K. - Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chemistry*. ISSN 0308-8146. 100:1 (2007) 273-286.
- Krichene, D., Haddada, F. M., Fernandez, X., Cuvelier, L. L., Zarrouk, M. - Volatile compounds characterizing Tunisian virgin olive oils: the influence of cultivar. *International Journal of Food Science & Technology*. ISSN 1365-2621. 45:5 (2010) 944-950.
- Lukić, I., Žanetić, M., Jukić Špika, M., Lukić, M., Koprivnjak, O., Brkić Bubola, K. - Complex interactive effects of ripening degree, malaxation duration and temperature on Oblica cv. virgin olive oil phenols, volatiles and sensory quality. *Food Chemistry*. ISSN 0308-8146. 232 (2017) 610-620.
- Luna, G., Morales, M. T., Aparicio, R. - Characterisation of 39 varietal virgin olive oils by their volatile compositions. *Food Chemistry*. ISSN 0308-8146. 98:2 (2006) 243-252.
- Malheiro, R., Casal, S., Rodrigues, N., Renard, C. M. G. C., Pereira, J. A. - Volatile changes in cv. Verdeal Transmontana olive oil: From the drupe to the table, including storage. *Food Research International*. ISSN 0963-9968. 106 (2018) 374-382.
- Martins, N., Jiménez-Morillo, N. T., Freitas, F., Garcia, R., Gomes da Silva, M., Cabrita, M. J. - Revisiting 3D van Krevelen diagrams as a tool for the visualization of volatile profile of varietal olive oils from Alentejo region, Portugal. *Talanta*. ISSN 0039-9140. 207 (2020) 120276.
- Peres, F., Jelefi, H. H., Majcher, M. M., Arraias, M., Martins, L. L., Ferreira-Dias, S. - Characterization of aroma compounds in Portuguese extra virgin olive oils from Galega Vulgar and Cobrançosa cultivars using GC-O and GC x GC-ToFMS. *Food Research International*. ISSN 0963-9968. 54:2 (2013) 1979-1986.
- Romero, N., Saavedra, J., Tapia, F., Sepúlveda, B., Aparicio, R. - Influence of agroclimatic parameters on phenolic and volatile compounds of Chilean virgin olive oils and characterization based on geographical origin, cultivar and ripening stage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. ISSN 1097-0010. 96:2 (2015) 583-592.
- Sanz, C., Belaj, A., Sánchez-Ortiz, A., Pérez, A. G. - Natural variation of volatile compounds in virgin olive oil analyzed by HS-SPME/GC-MS-FID. *Separations*. ISSN 2297-8739. 5:2 (2018) 24.
- Shaker, M. A., Azza, A. A. - Relationship between volatile compounds of olive oil and sensory attributes. *International Food Research Journal*. ISSN 2231-7546. 20:1 (2013) 197-204.
- Veneziani, G., Esposito, S., Taticchi, A., Urbani, S., Selvaggini, R., Sordini, B., Servili, M. - Characterization of phenolic and volatile composition of extra virgin olive oil extracted from six Italian cultivars using a cooling treatment of olive paste. *LWT*. ISSN 0023-6438. 87 (2018) 523-528.
- Vidal, A. M., Alcalá, S., de Torres, A., Moya, M., Espinola, F. - Centrifugation, storage, and filtration of olive oil in an oil mill: Effect on the quality and content of minority compounds. *Journal of Food Quality*. ISSN 1745-4557. 2019 (2019) 7.
- Zhu, H., Wang, S. C., Schoemaker, C. F. - Volatile constituents in sensory defective virgin olive oils. *Flavour and Fragrance Journal*. ISSN 1099-1026. 31:1 (2015) 22-30.