

## TOCOFERÓIS EM AZEITES DE OLIVA MONIVARIETAIS NAS SAFRAS 2009/2010 E 2010/2011

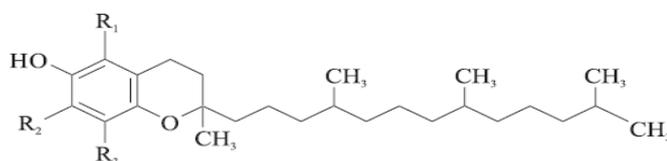
**EINHARDT, Vanessa<sup>1</sup>; GOULARTE-DUTRA, Fabiana Lemos<sup>1</sup>; CRIZEL, M<sup>1</sup>.;**  
**COUTINHO, E. F.<sup>2</sup>; ZAMBIAZI, Rui Carlos<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas; <sup>2</sup>Embrapa Clima Temperado; <sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas,  
 Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos – [vanessa.ott@hotmail.com](mailto:vanessa.ott@hotmail.com)

### 1 INTRODUÇÃO

O cultivo de oliveira bem como o consumo do azeite de oliva vem crescendo mundialmente, ocupando um lugar de destaque em relação aos demais óleos comestíveis. O azeite de oliva é constituído majoritariamente por triacilgliceróis, possuindo em sua composição ácidos graxos monoinsaturados, tocoferóis, compostos fenólicos, fitoestereróis, e pigmentos (CONDE; DELROT; GERÓIS, 2008).

Os tocoferóis ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), Fig. 1, juntamente com os tocotrienóis ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) são compostos lipossolúveis, designados genericamente como vitamina E (KIM e GODBER, 2001), a qual atua na interrupção da cadeia de propagação de radicais livres, reduzindo o efeito de processos oxidativos (HENNEKES; GAZIANO, 1993).



$\alpha$  - tocoferol:  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$   
 $\beta$  - tocoferol:  $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$ ;  $R_2 = \text{H}$   
 $\gamma$  - tocoferol:  $R_1 = \text{H}$ ;  $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$   
 $\delta$  - tocoferol:  $R_1 = R_2 = \text{H}$ ;  $R_3 = \text{CH}_3$

Figura 1. Estrutura molecular dos tocoferóis.

Os tocoferóis agem como captadores de radicais lipídicos peroxila, impedindo que estes possam reagir com as cadeias laterais dos ácidos graxos adjacentes ou com proteínas de membranas, por meio da doação do H do grupo OH, que devido à reações subseqüentes, formam um produto estável, interrompendo a reação de cadeia da peroxidação lipídica (PORTER; CALDWELL; MILLS, 1995).

Portanto, os tocoferóis, que se encontram na fração insaponificável do azeite de oliva, apresentam importância tanto do ponto de vista nutricional como da estabilidade do produto.

O conteúdo encontrado de tocoferóis totais no azeite de oliva varia de 39,4 a 495,2 mg Kg<sup>-1</sup>, tais variações podem ser observadas em função da cultivar (cv.), safra, local de cultivo, índice de maturação (IM), além dos cuidados nos processos de colheita, extração e conservação do azeite (BELTRÁN *et al.*, 2005; TURA *et al.*, 2007; BACCOURI *et al.*, 2008; BELTRÁN *et al.*, 2010)

Objetivo deste trabalho foi determinar o teor de tocoferóis em amostras de azeite de oliva monovarietais oriundos das cvs. Arbequina e Koroneiki das safras 2009/2010 e 2010/2011.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de azeite de oliva avaliadas foram obtidas dos frutos das cvs. Arbequina e Koroneiki, colhidos em Bagé/RS nas safras 2009/2010 e 2010/2011. Na primeira colheita, os frutos da cv. Arbequina apresentavam IM=2,3 e os da Koroneiki IM=2,6, enquanto que na safra 2010/2011 foram de 3,1 e 2,8, respectivamente.

Para a quantificação de Tocoferóis, pesou-se 150 mg de azeite de oliva em balão volumétrico de 5 mL e completou-se o volume com isopropanol. O extrato foi transferido para tubos “ependorf”, centrifugou-se nas condições de 9.000 rpm por 6 minutos, utilizando-se o sobrenadante para a avaliação dos tocoferóis por cromatografia líquida com volume de injeção de 10 $\mu$ L. As condições cromatográficas para a análise dos tocoferóis foram realizadas de acordo com a metodologia descrita por Pestana et al.(2008). Foi utilizado um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE (SHIMADZU), constituído por um módulo de mistura dos solventes LC-10ATVP, desgaseificador FCV-10ALVP, bomba reodine DGU-14A, sistema de controle SCL-10AVP, forno da coluna CTO-10-ASVP e amostrador automático SIL-10AF. A separação foi realizada em uma coluna analítica de fase reversa, Shim-Pak CLC-ODS (3,9cm x 150mm x 4 $\mu$ m), tendo como fase estacionária grupamentos octadesil. Utilizou-se o detector de fluorescência com excitação de 290nm e emissão a 330nm. Os dados foram adquiridos e processados com uso do software Class-VP. Foi utilizado como fase móvel inicial acetonitrila:metanol:isopropanol nas proporções 50:40:10 (v/v/v) por 10 minutos; alterando-se linearmente para acetonitrila:metanol:isopropanol (30:65:5, v/v/v) até atingir 12 minutos; e retornando linearmente para a fase móvel inicial até 15 minutos de análise. Utilizou-se fluxo constante de 1 mL min<sup>-1</sup>. Para realizar a identificação e quantificação dos tocoferóis, utilizou-se curva de calibração com os padrões de  $\delta$ ,  $\gamma$  (pureza de 90% e  $\geq$  96%, respectivamente; Sigma Co.) e  $\alpha$ -tocoferóis (99% de pureza; Merk). Os resultados foram expressos em mg Kg<sup>-1</sup>.

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. O programa utilizado para análise estatística foi o Statistix versão 8.0 (2003).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tab.1 são apresentados os teores de tocoferóis encontrados nos azeites de oliva das cvs. Arbequina e Koroneiki nas safras 2009/2010 e 2010/2011.

De acordo com os resultados observou-se que o isômero  $\alpha$ -tocoferol foi majoritário nas amostras de azeite de oliva analisadas, variando de 287,15 a 356,11 mg Kg<sup>-1</sup>. O ( $\gamma$ + $\beta$ )-tocoferol manteve-se em níveis consideravelmente baixos em relação ao isômero alfa, e o  $\delta$ - tocoferol não foi detectado nas amostras de azeite de oliva avaliadas. Conforme Guinazi (2009), o isômero  $\alpha$ -tocoferol é predominante no azeite de oliva, enquanto os demais tocoferóis apresentam quantidades menos expressivas.

Tabela 1. Tocoferóis em azeite de oliva das safras 2009/2010 e 2010/2011

Tocoferóis (mg Kg <sup>-1</sup> )	Safra 2009/2010		Safra 2010/2011	
	Arbequina	Koroneiki	Arbequina	Koroneiki
α-tocoferol	287,15 ±8,96b	321,97 ±7,58a	356,11 ±9,96a	292,30 ±9,08b
(γ+ β)-tocoferol	3,38 ±0,00b	3,62 ±0,17a	3,37 ±0,14a	1,09 ±0,01b
δ-tocoferol	nd	Nd	nd	nd
Tocoferóis totais	290,73 ±8,97b	325,59 ±7,41a	359,48 ±10,09a	293,39 ±9,09b

Médias seguidas por letras distintas, dentro de cada safra, diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey; nd = não detectado

Os azeites das cvs. Arbequina e Koroneiki diferiram significativamente quanto ao conteúdo de tocoferóis totais, sendo que na safra 2009/2010 este foi maior na cultivar Koroneiki (325,59 mg Kg<sup>-1</sup>) enquanto que na safra 2010/2011 foi superior na cultivar Arbequina (359,48 mg Kg<sup>-1</sup>).

Segundo Beltran (2010), tais variações ocorrem principalmente em função da resposta de cada cultivar à alterações nas condições climáticas. Além disso, os plantios ainda estão na sua fase inicial, devendo-se continuar realizando avaliações durante mais safras. No entanto, os valores obtidos são semelhantes aos encontrados por Allalout et al. (2009) para as mesmas cultivares.

Foi determinado nas amostras azeite de oliva, oriundas de Bagé alto teor de tocoferóis, o que contribui para a estabilidade oxidativa deste produto, além de contribuir de forma relevante para uma adequada ingestão diária de vitamina E.

#### 4 CONCLUSÃO

As amostras de azeite de oliva das cvs. Arbequina e Koroneiki das safras 2009/2010 e 2010/2011 apresentaram um alto teor de tocoferóis totais, os quais variaram de 290,73 a 359,48 mg Kg<sup>-1</sup>, diferindo significativamente entre as cultivares em cada safra. O α-tocoferol foi o isômero majoritário nas amostras de azeite de oliva analisadas. Não foi detectado o δ- tocoferol.

#### 5 REFERÊNCIAS

ALLALOUT, A.; KRICHÈNE, D.; METHENNI, K.; TAAMALLI, A.; OUESLATI, I.; DAOUD, D.; ZARROUK, M. Characterization of virgin olive oil from Super Intensive Spanish and Greek varieties grown in northern Tunisia. **Scientia Horticulturae**, v. 120, p. 77–83, 2009.

BELTRÁN, G.; AGUILERA, M. P.; DEL RIO, C.; SANCHES, S.; MARTINES, L. Influence of fruit ripening process on the natural antioxidante contento f Hojiblanca virgin olive oils. **Food Chemistry**, v. 89, p. 207 -215, 2005.

BACCOURI, O.; GUERFEL, M.; BACCOURI, B.; CERRETANI, L.; BENDINI, A.; LERCKER, G.; ZARROUK, M.; DAOUD MILED, D.D.B. Chemical composition and oxidative stability of Tunisian monovarietal virgin olive oils with regard to fruit ripening. **Food Chemistry**, v. 109, p. 743-754, 2008

BELTRÁN, G.; AGUILERA, M. P.; DEL RIO, C.; SANCHES, S.; MARTINES, L. Variability of vitamin E in virgin olive oil by agronomical and genetic factors. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, p. 633-639, 2010.

CONDE, C.; DELROT, S. GERÓIS, H. Physiological, biochemical and molecular changes occurring during olive development and ripening. **Journal of Plant Physiology**. v. 165, p. 1545-1562, 2008.

GUINAZI, M.; RODRIGUES, C. R.; CHAVES, B. J.; Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, Web, v. 32, n. 8, p. 6. 2098-2013, 2009

HENNEKES, C.; GAZIANO, J. M. Antioxidants and heart diseases epidemiology and clinical evidence. **Clinical Cardiology**, v. 16, n. 4, p. 10-15, 1993.

KIM, J. S.; GODBER, J. S.; Oxidative stability and vitamin levels increased in restructured beef roasts with added rice bran oil. **J. Food Qual.**, n. 24, p. 17-26, 2001.

PESTANA, V. R.; ZAMBIAZI, R. C.; MENDONÇA, C. R. B.; BRUSCATTO, M. H.; LERMA-GARCIA, M. J.; RAMIS-RAMOS, G. Quality changes and tocopherols and  $\gamma$ -orizanol concentrations in rice bran oil during the refining process. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 85, p. 1013-1019, 2008.

PORTER, N. A.; CALDWELL, S. E.; MILLS, K. A. Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. **Lipids**, v. 4, n. 30, 1995.

STATISTIX®; Statistix for Windows: Analytical Software, Tallahassee, EUA, 2003.

TURA, D.; GIGLIOTTI, C.; PEDO, S.; FAILLA, O.; BASSI, D.; SERRAIOTTO, A. Influence of cultivar and site of cultivation on levels of lipophilic and hydrophilic antioxidants in virgin olive oils (*Olea Europea L.*) and correlations with oxidative stability. **Scientia Horticulturae**, v. 12, p. 108-119, 2007.