

# Azeite de oliva vendido no Brasil: qualidade e índice nutricional

## *Olive oil marketed in Brazil: Quality and nutritional index*

### ABSTRACT

**Objective:** Lately, scientific knowledge on fats and oils has changed dramatically, not only in relation to medical-pharmacological and nutritional fields, but also to the knowledge of chemical compounds deriving from oxidative reactions and contaminants (such as polycyclic aromatic hydrocarbons) due to undesired effects on human body, associated with several degenerative diseases on the organism such as arteriosclerosis, cardiovascular changes and carcinogenesis. This paper has focused its attention on the presence and quantification of these compounds in olive oils imported and marketed domestically in Brazil. **Methods:** For analysis of natural antioxidants, determination of hydrolysis and oxidized compounds, and screening and authenticity of polycyclic aromatic hydrocarbons, UV high pressure liquid chromatography (HPLC) was used following the methods reported in the bibliography. **Results:** The samples showed significant contents of oxidized compounds and low nutritional health quality indexes. The content of polycyclic aromatic hydrocarbons was within the European Community legislation limit. One of the parameters utilized for authenticity determination, based on equivalent carbon number (ECN42) difference analysis, showed values within the legislation limits for all samples analyzed. **Conclusions:** The samples show significant contents of oxidized compounds and low nutritional health quality indexes, independent of expiry date. The authenticity determination, based on ECN42 difference analysis, show values within the limits for all samples analyzed. The content of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminants was within the European Community legislation limit.

**Keywords:** Antioxidants. Oxidation. Hydrocarbons. Nutritional index. Quality.

### RESUMO

**Objetivo:** O quadro de conhecimento científico acerca dos lipídeos utilizados na alimentação mudou radicalmente, não somente em relação ao campo médico, farmacológico e nutricional, mas também quanto ao conhecimento de antioxidantes – protetores orgânicos – e de compostos derivados de reações de hidrólise, oxidação e contaminantes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que produzem efeitos indesejáveis ao organismo humano, sendo associados a doenças como arteriosclerose, alterações do sistema cardiovascular em geral, carcinogênese etc. Em face do exposto, esse trabalho tem como objetivo o estudo sobre a concentração desses compostos em marcas registradas de azeites de oliva comercializados dentro do território brasileiro para a avaliação da qualidade, genuinidade e índice nutricional. **Métodos:** As determinações de antioxidantes naturais, compostos de hidrólise e de oxidação, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e de genuinidade, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência-UV, segundo métodos referidos em bibliografia, foram aplicadas às amostras de azeite extra virgem de oliva e azeite de oliva de procedências diversas. **Resultados:** As amostras apresentaram valores significativos em relação à hidrólise e à oxidação, consequentemente, com baixos valores de índices de qualidade nutricional. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos mostraram teores dentro dos limites aceitos pelos Regulamentos da Comunidade Europeia (CE) e da União Europeia (UE) e da Federação Europeia das Indústrias de Óleos Vegetais (FEDIOL). A genuinidade apresentou valores dentro dos limites estabelecidos pela Legislação Brasileira e pelo Regulamento da União Europeia. **Conclusões:** As amostras apresentaram resultados significativos de oxidação e baixos índices de qualidade nutricional, independente das

Wilson Gomes da Silva<sup>1,2\*</sup>,  
Pierangela Rovellini<sup>2</sup>, Paola  
Fusari<sup>2</sup>, Stefania Venturini<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Farmácia-  
Bioquímica, Faculdade de Ciências  
da Saúde, Universidade Federal do  
Amazonas – UFA, Manaus-AM,  
Brasil

<sup>2</sup>Laboratório HPLC Oli e Grassi,  
Departamento de Alimentos –  
INNOVHUB, Stazione Sperimentale  
per le Industrie degli Oli e dei  
Grassi – SSOG, Milano - Italia

### \*Dados para correspondência:

Wilson Gomes da Silva  
Laboratório HPLC Oli e Grassi,  
Departamento de alimentos –  
INNOVHUB, Stazione Sperimentale  
per le Industrie degli Oli e dei Grassi  
– SSOG - Via G. Colombo, 79,  
CEP 20133, Milano-Italia  
E-mail: 037134100@iol.it

datas de vencimento. A genuinidade e os contaminantes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, respectivamente, apresentaram teores dentro dos limites permitidos pela Legislação Brasileira e pelo Regulamento da União Europeia.

**Palavras-chave:** Antioxidantes. Oxidação. Hidrocarbonetos. Índice nutricional. Qualidade.

## INTRODUÇÃO

Entre os alimentos, os óleos e as gorduras representam as principais fontes de energia para os seres humanos e para os animais. Os azeites extra virgem de oliva, no âmbito nutricional e farmacológico, apresentam funções indispensáveis ao organismo, tais como: proteção da mucosa gástrica, controle na secreção pancreática, prevenção de cálculos biliares e de degenerações celulares, auxílio na absorção das vitaminas lipossolúveis etc. Entretanto, com as últimas descobertas científicas, o quadro de conhecimento dos lipídios e de suas frações mudou radicalmente, não somente em relação aos campos médico, farmacológico e nutricional, mas também quanto ao conhecimento de vários compostos químicos provenientes de reações oxidativas e de contaminantes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que, quando presentes nesses alimentos, produzem efeitos indesejáveis ao organismo.<sup>1-12</sup>

Nos últimos anos, os estudos publicados demonstram interesse também em relação aos antioxidantes naturais, os quais apresentam ação protetora ao sistema orgânico em geral e aos compostos oxidados derivados de reações primárias (peróxidos e hidroperóxidos), conhecidos como ranço, e secundárias (decomposição dos hidroperóxidos) formando hidroxiácidos, cetoácidos, epoxiácidos e epidioxi que, segundo a sua presença e teor, podem interferir negativamente no envelhecimento precoce do organismo, repercutindo na curva de sobrevivência celular e favorecendo o progresso de várias patologias graves como: arteriosclerose, alterações coronarianas, câncer de mama, prostatite, colite, dermatite cutânea, esclerose múltipla, artrite reumatoide, enfisema pulmonar, catarata, mal de Parkinson e Alzheimer.<sup>2-5,8,11,12,13</sup>

O termo *qualidade* é recorrente no léxico cotidiano sem uma definição conceitual que o torne cientificamente válido, confundindo-o na maioria dos casos com as terminologias *aceitabilidade* e *genuidade/identidade*. Considerando-se a estabilidade

relativa, a estrutura química predominantemente monoinsaturada e a presença de antioxidantes naturais faz com que o azeite de oliva não seja um produto estático e, sim, em transformação contínua. Normalmente, o período de conservação (estabilidade) pós-produção de um azeite extra virgem de oliva é de 12 a 18 meses, dependendo de vários fatores que influenciam direta ou indiretamente no seu envelhecimento e consecutiva rancidez, presentes, muitas vezes, antes mesmo de seu consumo, como por exemplo: qualidade inicial das olivas e condições de conservação antes do processo; condições tecnológicas dos processos; condições de conservação (exposição à luz, temperatura, umidade); tipo de embalagem; superfície de contato exposta ao oxigênio; presença de pró-oxidantes (metais de transição, clorofila); concentração de lipoxigenase ativa; quantidade de antioxidantes naturais; percentual inicial de ácidos graxos oxidados; e seu *shelf-life*.<sup>1,3,5,8,9,11,12</sup>

Entre as análises recomendadas pelas Normas e Legislações em vigor no Brasil, para assegurar a qualidade dos lipídeos em geral (óleos, gorduras, azeites) que são destinados à alimentação, pode-se observar que não se faz referência sobre as presenças e teores de ácidos graxos oxidados totais, de antioxidantes oxidados, do índice de qualidade nutricional e dos contaminantes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)<sup>14,15,17</sup>, à exceção da ANVISA - RDC 281<sup>18</sup>, que estabelece o teor de benzo(a)pireno para a importação de azeite de bagaço de oliva ou óleo de bagaço/caroço de oliva.

Para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) atualmente classificados pela International Agency for Research on Cancer e reconhecidos pelos Órgãos SCF/FAO/WHO/JECFA<sup>6</sup>, pelo Regulamento da União Europeia<sup>19</sup> e pela FEDIOL<sup>22</sup> como cancerígenos e mutagênicos, a Autoridade Europeia para Segurança Alimentar (EFSA)<sup>20</sup> estabeleceu que o contaminante benzo(a)pireno, isoladamente, não é adequado como marcador seletivo e indicativo da presença e do efeito dos referidos

compostos em óleos, azeites e gorduras destinados ao consumo humano. A EFSA<sup>20</sup> instituiu novo teor máximo para os contaminantes HPAs, baseada na soma da concentração de quatro compostos, quais sejam: benzo(a)pireno, criseno, benzo(a)antraceno e benzo(b)fluoranteno, com o total de 10 ng/g, mantendo o teor máximo de benzo(a)pireno em 2,0 ng/g, dentro de um determinado período.

Na literatura pode-se observar que trabalhos realizados com vários gêneros destinados à alimentação ou utilizados como medicamentos, principalmente de uso oral, estão contaminados com os referidos compostos.<sup>7,10,21-27</sup>

## OBJETIVOS

Baseando-se nas referências acima citadas e tendo em vista o grande consumo de óleos, gorduras e a tendência ao aumento do uso de azeite extra virgem de oliva e de azeite de oliva no Brasil, no presente trabalho foram efetuadas análises com amostras dos azeites referidos com o objetivo de observar a presença e a concentração de antioxidantes naturais, os estados hidrolítico e oxidativo, o índice de qualidade nutricional, os contaminantes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e a genuinidade.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados azeites extra virgem de oliva e azeites de oliva envasados na origem de procedência, com marcas comerciais registradas, e vendidos no Brasil. As amostras especificadas em embalagens de metal foram adquiridas em supermercados brasileiros, mantidas em temperatura ambiente e analisadas em datas anteriores ao vencimento.

Amostra 1. Azeite extra virgem de oliva - procedente de Portugal;

Amostra 2. Azeite de oliva - procedente de Portugal;

Amostra 3. Azeite de oliva - procedente de Portugal;

Amostra 4. Azeite extra virgem de oliva - procedente da Argentina;

Amostra 5. Azeite extra virgem de oliva - procedente de Portugal;

Amostra 6. Azeite extra virgem de oliva - procedente da Argentina;

Amostra 7. Azeite extra virgem de oliva - procedente da Argentina;

Amostra 8. Azeite de oliva - procedente da Espanha.

## ÍNDICE DE QUALIDADE NUTRICIONAL/ OXIDAÇÃO

A qualidade resultante da valorização dos micronutrientes com atividades antioxidantes naturais, com relação ao quadro geral do estado oxidativo, representa o percurso de observação do índice de qualidade nutricional do azeite extra virgem de oliva que é considerado fundamental para a saúde humana, não somente quanto ao aspecto de nutrição, mas também em relação à ação farmacológica dos micronutrientes.

O valor foi obtido através da relação entre o total de antioxidantes naturais - **atributos químicos positivos:** (derivados oleuropeína, ligstrosíde e lignanas naturais, unidade de atividade biológica de tocoferóis totais, flavonoides totais, ácidos secoiridoides totais) e o total dos compostos provenientes do processo de oxidação - **atributos químicos negativos:** (derivados oleuropeína e ligstrosídes oxidados, ácidos secoiridoides oxidados totais, tocoferóis oxidados totais, ácidos graxos oxidados totais, ácidos graxos conjugados linoleico cis-trans e trans-cis, ácidos graxos conjugados linoleico trans-trans, ácidos graxos conjugado linoléico, compostos carbonílicos voláteis e processos de hidrólise (álcoois aromáticos/derivados oleuropeína, ligstrosíde e lignanas naturais), presentes nos azeites de oliva e nos azeites extra virgem de oliva. Os dados dos atributos químicos positivos e dos atributos químicos negativos foram obtidos mediante cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com o emprego de padrões interno segundo as condições referidas na Norma Grassi Derivati NGD C88<sup>28</sup> da Stazione Sperimentale per le Industrie degli Oli e dei Grassi, Milão e em trabalhos publicados por Rovellini<sup>3</sup>, Rovellini e Cortese<sup>2,4</sup> e Rovellini et al.<sup>8</sup>

## GENUINIDADE/IDENTIDADE/ECN42

As análises foram efetuadas através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), aplicando o método de análise dos triacilgliceróis com ECN42 (número de Carbono Equivalente). Os valores foram calculados entre as diferenças de

resultados experimentais, obtidos em função do ECN42, através de CLAE e dos conteúdos teóricos, calculados a partir da composição em ácidos graxos, mediante GLC, aplicando as condições referidas em Regulamentos e Normas.<sup>16,29,30</sup>

## HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)

As análises para as determinações dos compostos HPAs e de suas concentrações foram realizadas através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector de fluorescência programável ( $\lambda$  250–290nm), injeção de 20  $\mu$ L e eluição em gradiente binário, segundo critérios e condições citadas em trabalhos.<sup>7,20–22,24,26</sup>

## RESULTADOS

Na Tabela 1 encontram-se relacionados a composição e a concentração dos parâmetros considerados positivos (compostos antioxidantes) e negativos (compostos oxidados) utilizados para a definição do índice de qualidade nutricional de azeite extra virgem de oliva e de oliva. As diferentes concentrações dos referidos compostos interferem diretamente nos índices de qualidade nutricional dos azeites.

Com base na diferença ECN42 de triacilglicerídeos das amostras (Tabela 2) é possível observar sua genuinidade (não adulteradas com outros óleos vegetais). Na Tabela 3, pode-se verificar que as amostras de azeite de oliva apresentaram teores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos inferiores àqueles exigidos pela Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (EFSA).<sup>20</sup>

## DISCUSSÃO

É possível verificar na literatura trabalhos realizados por Rovellini<sup>3</sup>, Rovellini e Cortese<sup>4</sup> e Rovellini et al.<sup>8</sup> utilizando azeite extra virgem de oliva de recente produção, provenientes de vários cultivares da Comunidade Europeia (CE), com valores de ácidos graxos oxidados totais  $\leq 2,0$ mg/100mg e 4,5–6,3mg/100mg, com o vencimento de 2 anos.

Na Tabela 1 pode-se observar que as análises realizadas com azeites de oliva, adquiridos em supermercados brasileiros, revelaram compostos de ácidos graxos oxidados totais compreendidos entre os valores de 4,1mg/100mg a 13,9mg/100mg. As amostras 3, 5 e 6, respectivamente, apresentaram

teores superiores àqueles encontrados pelos referidos pesquisadores, significando estado de oxidação avançado, independente das datas de vencimento; conseqüentemente, as amostras revelaram-se com baixos índices de qualidade nutricional, segundo conceitos modernos e globais de avaliação da qualidade de azeites extra virgem de oliva, baseados em novos parâmetros, de ordem quantitativa e qualitativa, de compostos antioxidantes e hidrolíticos-oxidativos, dentro da Comunidade Europeia.<sup>3,4,8</sup> Observa-se, ainda, na referida tabela, que as demais amostras revelaram valor de oxidação menor que os anteriormente citados, todavia, superior àqueles referidos em literatura pelos pesquisadores.

As amostras apresentaram variados percentuais de álcoois aromáticos hidrolisados, compreendidos entre 1,7% a 32,3%, sendo a amostra 8 a mais suscetível ao referido fenômeno. Dentro da classe de compostos oxidados, as formas cetó-derivadas são as que mais incidem sobre a valorização desses parâmetros.

Os índices de qualidade nutricional das amostras analisadas apresentaram valores entre 1,8 e 12,4, inferiores àqueles citados em literatura pelos já referidos pesquisadores com 62,5, 29,1 e 9,9, respectivamente para azeites extra virgem de oliva de recente produção, produzidos com 6 meses a 12 meses de antecedência da análise, e os conservados em temperatura ambiente.<sup>3,4,8</sup> Dentre as amostras que foram analisadas, apenas a de n° 1, apresentou o índice de qualidade nutricional satisfatório (12,4) e, consecutivamente, a maior concentração de antioxidante total (405 mg/kg) e a menor quantidade de ácidos graxos oxidados totais (4,1mg/100mg). Pondera-se, portanto, que quanto maior o índice nutricional do azeite, maior a quantidade de antioxidantes e, conseqüentemente, menor seu estado de oxidação.

Observa-se que a amostra n° 2 não apresentou concentração detectável relacionada à unidade de atividade biológica de tocoferóis totais (antioxidantes), fato anômalo para azeites de oliva, porém, esses constituintes podem sofrer alterações estruturais, principalmente, quando submetido a processos drásticos durante as fases de refinação, ou em estado avançado de conservação.

**Tabela 1.** Teor de antioxidantes naturais, compostos oxidados e compostos de hidrólise das amostras de azeite extra virgem de oliva\* e de azeite de oliva\* vendidos no comércio brasileiro.

Amostras		1**	2*	3*	4**	5**	6**	7**	8*
Data do vencimento		Jul. 2009	Nov. 2008	Abr. 2010	Jan. 2010	Jun. 2011	Jan. 2010	Abr. 2009	Fev. 2010
Data da análise		Set 08	Set 08	Set 08	Set 08	Set 08	Set 08	Jan 09	Jan 09
Antioxidantes:									
Derivados oleuropeina ligstrosíde + lignanas naturais	mg/kg	227	137	124	177	124	92	102	123
Derivados oleuropeina	mg/kg	100	12	42	32	59	46	14	65
Derivados ligstrosíde	mg/kg	118	111	73	128	60	36	37	41
Unidade de atividade biológica de tocoferóis totais <sup>1</sup>	mg/kg	137	0	83	103	113	98	76	218
δ-tocoferol	mg/kg	9	3	7	2	4	3	5	16
α-tocoferol	mg/kg	136	0	82	103	113	98	75	216
Flavonoides totais	mg/kg	5,3	9,5	9,3	22,2	17	10,6	11,5	6,9
Luteolina	mg/kg	3,3	4,1	5,0	17,1	10,8	6,1	6,7	4,9
Apigenina	mg/kg	2,0	5,4	4,3	5,1	6,2	4,5	4,8	2,0
Ácidos secoiridóides totais	mg/kg	38,1	22,9	17,0	15,1	12,8	23,7	14,5	22,7
Ácido decarboximetileléico	mg/kg	6,5	3,1	2,5	3,4	2,4	3,5	3,1	4,6
Ácido elenoico	mg/kg	31,6	19,8	14,5	11,7	10,4	20,2	11,4	18,1
Antioxidantes naturais totais	mg/kg	405	164	229	312	261	220	199	368
Estado de oxidação:									
Relação hidrólise álcoois aromáticos	%	11,3	5,5	13,2	1,7	6,6	14,0	5,8	32,3
Derivados oleuropeina ligstrosíde oxidados	mg/kg	25	37	22	74	39	41	17	17
Relação derivados oleuropeina ligstrosíde oxidados	%	9,2	18,8	12,2	21,8	18,3	26,9	16,6	12,4
Ácidos secoiridóides oxidados totais	mg/kg	3,5	3,0	3,8	3,1	6,0	1,9	3,8	1,7
Ácido decarboximetilelenólico oxidado	mg/kg	1,9	1,5	1,4	0,4	0,4	0,9	0,7	0,7
Ácido epóxi elenólico	mg/kg	1,6	1,5	2,4	2,7	5,6	1,0	3,1	1,0
Tocoferóis oxidados totais	mg/kg	8	48	35	12	10	13	44	27
α-tocoferil quinona	mg/kg	8	48	35	12	10	13	37	27
Epoxi-α-tocoferil quinona	mg/kg	0	0	0	0	0	0	7	3
Ácidos graxos oxidados totais	%	4,1	6,7	13,9	5,7	8,4	10,9	5,9	4,2

Referimento: vencimento/índice nutricional. Alto (vencimento > 12 meses) ≥ 14,8. Médio (vencimento entre 6 a 12 meses) > 5,4 < 14,8. Baixo (vencimento entre 2 meses) ≤ 5,3. \* azeite de oliva. \*\* azeite extra virgem de oliva. <sup>1</sup> Unidade de atividade biológica de tocoferóis: (alfa-tocoferóis + beta + gama tocoferóis).

Tabela 1. Continuação...

Amostras		1**	2*	3*	4**	5**	6**	7**	8*
Ácidos graxos oxidados(OH, OOH, 18:3, 18:2, 18:1, Keto 18:1)	%	0,75	1,02	1,00	0,74	0,65	1,1	0,8	0,69
Ácidos oxidados (Keto 18:3, Keto 18:2)	%	3,39	5,71	12,9	4,98	7,79	9,79	5,06	3,46
Ácidos conjugados linoleico cis-trans, trans-cis	%	1,41	1,28	1,22	1,70	1,73	1,36	0,19	0,16
Ácidos conjugados linoleico trans-trans	%	0,00	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02
Ácidos conjugados linolênicos	%	0,11	2,38	1,03	0,21	0,46	0,59	2,81	2,44
Compostos carbonílicos voláteis (hexanal, nonanal)	mg/kg	88	103	136	102	133	171	176	122
Compostos oxidados totais	mg/kg	125	191	197	191	188	227	231	168
Compostos oxidados totais	%	26	35	42	31	36	54	31	51
Índice de qualidade nutricional		12,4	2,5	2,8	5,2	3,9	1,8	2,8	4,3

Referimento: vencimento/índice nutricional. Alto (vencimento > 12 meses)  $\geq$  14,8. Médio (vencimento entre 6 a 12 meses)  $>$  5,4 < 14,8. Baixo (vencimento entre 2 meses)  $\leq$  5,3. \* azeite de oliva. \*\* azeite extra virgem de oliva. <sup>1</sup> Unidade de atividade biológica de tocoferóis: (alfa-tocoferóis + beta + gama tocoferóis).

Tabela 2. Conteúdo em triacilgliceróis com ECN42 através CLAE (dados experimentais) e GLC (dados teóricos) de azeite extra virgem de oliva\* e azeite de oliva\*\* vendidos no comércio brasileiro.

Amostras	1**	2*	3*	4**	5**	6**	7**	8*
ECN42 CLAE	0,35	0,37	0,43	1,35	1,14	1,25	1,25	0,49
ECN42 GLC	0,40	0,43	0,53	1,35	1,11	1,19	1,27	0,57
ECN42***	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1

\* Azeite de oliva. \*\* Azeite extra virgem de oliva de oliva. \*\*\* Diferença entre os valores absolutos dos triacilgliceróis com ECN42 obtidos mediante CLAE. (dados experimentais) e GLC (dados teóricos). Limite de diferença:  $\leq$  0,2 para azeite extra virgem de oliva e  $\leq$  0,3 para azeite de oliva, segundo Regulamento da Regulamento CE 2742, 1997<sup>16</sup>, União Europeia 1348/2013<sup>29</sup>, MAPA (Port.) 419/2010<sup>30</sup>.

Os compostos carbonílicos voláteis (hexanal, nonanal), derivados da oxidação secundária - decomposição de hidroperóxidos - (Tabela 1), responsáveis pelo aparecimento de nota sensorial negativa que repercute na percepção do consumidor (*off-flavor*), apresentaram valores entre 88 a 176 mg/kg, semelhantes àqueles apresentados em literatura por Rovellini<sup>3</sup> e Rovellini et al.<sup>8</sup>

Diferença ECN42: O Regulamento da União Europeia 1348/2013<sup>29</sup>, Regulamento da Comunidade Europeia, 2472/1997<sup>16</sup> e Norma da Legislação Brasileira – MAPA<sup>30</sup>, definem a identidade/genuinidade de azeites extra virgem de oliva com valor ECN42  $\leq$  0,2 e  $\leq$  0,3 para

o azeite de oliva. Verificando-se os resultados das análises das amostras na Tabela 2, pode-se observar sua genuinidade (não adulteradas com outros óleos vegetais), conforme os órgãos referidos.

Segundo o Regulamento da União Europeia (UE) 835/2011<sup>20</sup>, que estabelece novo limite de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em gêneros alimentícios, baseado na soma da concentração de quatro compostos (benzo(a)pireno, criseno, benzo(a)antraceno e benzo(b)fluoranteno cujo total é  $\leq$  10 ng/g), pode-se observar, na Tabela 3, que as amostras apresentaram teores inferior aos exigidos.

**Tabela 3.** Dados relativos à composição e conteúdo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes em azeite extra virgem de oliva\* e azeite de oliva\*\* vendidos no comércio brasileiro (ng/g).

HPAs ↓	Amostras							
	1**	2*	3*	4**	5**	6**	7**	8*
Benzo(a) antraceno <sup>1,2</sup>	< 0,5	1,1	0,6	< 0,5	0,6	< 0,5	< 0,5	0,6
Criseno <sup>1,2</sup>	0,5	2,9	0,9	0,7	1,3	1,3	1,1	1,3
Benzo(b)fluoranteno <sup>1,2</sup>	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo(k)fluoranteno <sup>1,2</sup>	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo(a)pireno <sup>1,2</sup>	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo(a,h)antraceno <sup>1,2</sup>	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo(g,h,i)perileno <sup>1,2</sup>	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Indenol(1,2,3-c)pireno <sup>1,2</sup>	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo(c)fluoreno+pireno <sup>3</sup>	4,0	8,8	4,9	5,5	8,5	4,1	3,5	5,3
5-metil-criseno	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Dibenzo(a,l)pireno <sup>1</sup>	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Dibenzo(a,e)pireno <sup>1</sup>	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Dibenzo(a,i)pireno <sup>1</sup>	n,d	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Dibenzo(a,h)pireno <sup>1</sup>	n,d	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

\* Azeite de oliva. \*\* Azeite extra virgem de oliva. <sup>1</sup> compostos considerados cancerígenos e mutagênicos pela SCF/FAO/OMS<sup>6</sup>; <sup>2</sup> compostos classificados como cancerígenos e mutagênicos pela SCF/IARC<sup>6</sup>; <sup>3</sup> proposto pela SCF FAO/OMS/WHO/JECFA<sup>6</sup> como 16º composto cancerígeno e mutagênico.

## CONCLUSÕES

Embora a Legislação Brasileira não inclua os limites de oxidação secundária (decomposição de hidroperóxidos) em produtos lipídicos em geral, e em particular em azeites de oliva utilizados em alimentação, as amostras analisadas apresentaram-se com resultados significativos (sinal de estado de oxidação avançado), superiores àqueles encontrados em pesquisas anteriores e, conseqüentemente, com baixos índices de qualidade nutricional, à exceção da amostra 1 que revelou índice razoável, independente das datas de vencimento e segundo novos conceitos de avaliação dentro na Comunidade Europeia.

A genuinidade/identidade e os contaminantes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, respectivamente, revelaram teores dentro dos

limites propostos pela Legislação Brasileira e pelo Regulamento da União Europeia.

A valorização dos micronutrientes com atividades antioxidantes naturais, o estado hidrolítico-oxidativo e os contaminantes representam um percurso possível para avaliar a segurança, qualidade e aspecto nutricionais dos alimentos gordurosos em geral, com o devido resguardo à saúde do consumidor.

Assim, após os resultados preliminares do presente estudo, sugere-se a continuação de novas pesquisas utilizando azeites de oliva catalogados e classificados conforme a origem do produtor, a data de produção, o local do evase, o tipo de embalagem e o vencimento de azeites vendidos no Brasil, a fim de estabelecer sua qualidade e índice nutricionais.

## REFERÊNCIAS

1. Capella P, Fedeli E, Bonaga G, Lercker G. Manuale degli oli e dei Grassi. Milano: Tecniche Nuove; 1997.
2. Rovellini P, Cortesi N. Alfa-tocopherol oxidation products. Riv Ital Sostanze Grasse. 2002;79(10):333-5.

3. Rovellini P. Indice di qualità dell'olio extra vergine di oliva, antiossidanti naturali e stato di ossidazione. Riv Ital Sostanze Grasse. 2004;81(6):335-41.
4. Rovellini P, Cortesi N. Oxidative status off extra virgin olive oils: HPLC evaluation. Ital J Food Sci. 2004;16(3):333-42.
5. Frankel NE. Lipidi oxidation. 2nd ed. Bridgwater: The Oily Press; 2005. <http://dx.doi.org/10.1533/9780857097927>.
6. Scientific Committee for Food – SCF, Food and Agriculture Organization – FAO, World Health Organization – WHO, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives – JECFA. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food: scientific opinion of panel on contaminants in the food chain. European Food Safety Authority. 2008;724:1-114.
7. Rovellini P, Fusari P, Venturini S. Contenuto di idrocarburi policiclici aromatici in oli e grassi vegetali. Riv Ital Sostanze Grasse. 2009;86(2):85-91.
8. Rovellini P, Cortesi N, Fusari P, Zaganelli P. Nutritional-health quality index evaluation of novel extra virgin olive oils. Note I Riv Ital Sostanze Grasse. 2010;87(2):75-83.
9. Lercker G, Caramia MG. Composizione e aspetti salutistici dell'olio d'oliva. Riv Ital Sostanze Grasse. 2010; 87(3):147-69.
10. Silva GW, Cortesi N, Fusari P. Copaiba oleoresin: evaluation of the presence of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs). Braz J Pharm Sci. 2010;46(3):597-602.
11. Marques AC, Bitencourt VT, Da Rosa SC. Formação de toxinas durante o processamento de alimentos e as possíveis consequências para o organismo humano. Rev Nutr. 2009;22(2):1-11. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-52732009000200010>.
12. Marinovaa EM, Eldinb AK, Yanishlievaa NV, Tonevaa AG. Antioxidant activity of  $\alpha$ - and  $\gamma$ - tocopherols in vegetable oil triacylglycerols. Riv Ital Sostanze Grasse. 2004;80(2):98-100.
13. Silva GW, Rovellini P. Guaraná dell'Amazzonia. Determinazione dello stato di ossidazione lipidica e del contenuto in tocoferoli. Riv Ital Sostanze Grasse. 2005;82(4):185-90.
14. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Aprova o Regulamento Técnico: “Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos” e seu Anexo: “Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos”. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília; 1998 [citado 2013 out. 03]. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/contaminantes.htm>.
15. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 270, 2005. Aprova o regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de óleos e gorduras vegetais. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília; 2005.
16. Comunidade Européia. Regulamento (CE) n. 2472 della Commissione dell'11 dicembre 1997. Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee del 12 dicembre 1997. Caratteristiche degli oli Di oliva e degli oli di sansa de oliva. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea. 1997; p. 25, L341, testo 31997R2471. [citado 20 abr. 2013]. Disponível em: [eur-lex.europa.eu/oj/direct-access.html?locale=it](http://eur-lex.europa.eu/oj/direct-access.html?locale=it).
17. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 42 de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o regulamento técnico MERCOSUL sobre limites máximos de contaminantes químicos em alimentos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília; 2013. [citado 03 out. 2013]. Disponível em: [portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/.../RDC+nº+42\\_2013\\_final.pdf?](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/.../RDC+nº+42_2013_final.pdf?).
18. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 281 de 06 outubro de 2003. Exige como procedimento de importação para “aceite de orujo de oliva” ou óleo de bagaço e ou caroço de oliva, sem prejuízo da documentação exigida para este fim, a apresentação do laudo de análise do produto quanto à presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, especificamente o alfa-benzopireno, com identificação do lote e ou data de produção ou fabricação. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília; 2003. [citado 03 out. 2013]. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/contaminantes.htm>.
19. Gazzetta ufficiale dell'IT'Unione europea. Regolamento delle Comunità Europee (CE) n. 208/2005 della Commissione del 4 febbraio de 2005. Italia. Idrocarburi policiclici aromatici. 8 febbraio 2005, estratto n. L.34/5.
20. União Européia. Regulamento (UE) n.o 835/2011 da Comissão de 19 de Agosto de 2011 - que altera o Regulamento (CE) n.o 1881/2006 no que diz respeito aos teores máximos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos presentes nos géneros alimentícios. Jornal Oficial da União Europeia, 2011; L 215/4-L 215/8.
21. Cortesi N, Fusari P, Rovellini P. Idrocarburi policiclici aromatici: determinazione quantitativa in matrici lipidiche. Riv Ital Sostanze Grassa. 2001;78(2):75-83.



22. Bocca B, Crebelli R, Menichini E. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. Italian: Istituto Superiore di Sanità; 2003. (Rapporti ISTISAN 03/22; p. 26). [citado 26 abr. 2014]. Disponível em: <http://www.iss.it/binary/publ/publi/0322.1109155861.pdf>.
23. Veiga VF Jr, Pinto AC. O gênero *copaifera* L. Quim Nova. 2002;25(2):273-86. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000200016>.
24. Cortesi N, Fusari P. Progressi nella determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici in matrici lipidiche. Riv Ital Sostanze Grasse. 2005;82(4):167-72.
25. Camargo MCR, Tfouni SAV, Vitorino SHP, Menegario TF, Toledo MCF. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em guaraná em pó (*Paullinia cupana*). Ciênc Tecnol Aliment. 2006;26(1):230-4. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612006000100036>.
26. Cortesi N, Fusari P, Gigliotti C. Indagine quadriennale sulla contaminazione da idrocarburi policiclici aromatici in oli di oliva e valutazione del contenuto del benzo(a) pirene come indicatore della loro presenza. Riv Ital Sostanze Grasse. 2006;83(7):151-56.
27. Tfouni SAV, Vitorino SHP, Toledo MCF. Efeito do processamento na contaminação da cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Ciênc Tecnol Aliment. 2007;27(1):76-82. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612007000100014>.
28. Innovhub Stazioni Sperimentali Per L'Industria. Norme Grassi Derivati - NGD C88. Determinazione dello stato di ossidazione degli oli vergini di oliva mediante HPLC. Milano: Stazione Sperimentale per le Industrie degli Oli e dei Grassi/Divisione Oli e Grassi – Innovhub; 2007. [citado 01 jun. 2014]. Disponível em: [www.innovhub-ssi.it/web/stazione-sperimentale-per.../home/](http://www.innovhub-ssi.it/web/stazione-sperimentale-per.../home/).
29. União Européia. Regulamento di esecuzione (UE) N.1348/2013 della Commissione del 16 dicembre 2013 che modifica il regolamento (CEE) n. 2568/91 relativo alle caratteristiche degli oli d'oliva e degli oli di sansa d'oliva nonché ai metodi ad essi attinenti. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea, 2013, L 338/31-L338/67. [citado 01 jun. 2014]. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:338:0031:0067:IT:PDF>.
30. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria no. 419, de 26 de agosto de 2010. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília; 2010. [citado 20 abr. 2013]. Disponível em: [www.azeiteonline.com.br/.../ministerio-da-agricultura-portaria-sda-mapa-419-2010.pdf](http://www.azeiteonline.com.br/.../ministerio-da-agricultura-portaria-sda-mapa-419-2010.pdf).

## INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Silva WG: Doutor em Ciências dos Alimentos: Pesquisador colaborador - INNOVHUB-Stazione Sperimentale per le Industrie degli Oli e Grassi (SSOG), Milano, Italia.

Rovellini P: Doutora in Biologia: Pesquisadora: INNOVHUB-Stazione Sperimentale per le Industrie degli Oli e dei Grassi (SSO), Milano, Italia.

Fusari P e Venturini S: Perito químico: INNOVHUB-Stazione Sperimentale per le Industrie degli Oli e dei Grassi (SSOG), Milano, Italia.

**Local de realização do trabalho:** Laboratório HPLC Oli e Grassi, Departamento de Alimentos I INNOVHUB-Stazione Sperimentale per le Industrie degli Oli e dei Grassi (SSOG), Milano, Italia.

**Fonte de financiamento:** Não houve suporte financiamento para a pesquisa.

**Declaração de conflito de interesse:** Os autores declaram não haver conflito de interesse.

**Parecer do Comitê de Ética e Pesquisa:** O trabalho não envolveu animais de laboratório (ensaios clínicos).

Recebido: Jul. 21, 2014

Aprovado: Jan. 9, 2015