

# **1.- INTRODUCCIÓ**

## 1.- INTRODUCCIÓ

El desenvolupament econòmic de les Illes durant les darreres dècades s'ha fonamentat en el sector terciari, el qual ha determinat l'encariment del preu de la terra i de la ma d'obra. Aquests i altres factors han influït de manera molt important sobre la competitivitat de l'agricultura, de la ramaderia i de la pesca. Davant aquesta conjuntura, el sector primari ha respost amb valentia mantenint els productes tradicionals de les Illes i adaptant les seves produccions a les noves demandes del consumidor. Aquest esforç del sector agrari té el recolzament de l'administració, distingint els productes amb denominacions de qualitat, i del consumidor, el qual cada vegada vol conèixer més i millor els productes de les Balears.

Un clar exemple el representa l'oli d'oliva, aliment de referència a l'Illa de Mallorca, que en els darrers anys ha recuperat el seu prestigi a partir d'una producció d'oli de màxima qualitat reconeguda sota la indicació de qualitat Denominació d'Origen Protegida Oli de Mallorca.

L'olivera, el seu fruit, l'oliva, i el suc natural, l'oli, han tingut, des de la més remota antiguitat, una ampla difusió pels cinc continents. Aquesta projecció mundial obliga, de forma exigent, a cuidar el cultiu, la recol·lecció i la presentació. Es tracta d'un important llegat que és necessari conservar, millorar i transmetre a les futures generacions en benefici de la seva alimentació, salut i vida.

La dietètica moderna ha reconegut l'oli verge extra d'oliva, col·locant-lo en el lloc que es mereix, tant per les seves virtuts culinàries com per les virtuts curatives, aquests fets quedaren exposats al "II International Conference on Olive Oil and Health" que tingué lloc a Jaén i Córdoba el 2008. Aquí es tractà l'oli com un dels elements principals de la dieta mediterrània.

Cada vegada existeixen més proves on suggereixen que el aliments rics en àcids grassos monoinsaturats, com es el cas de l'oli d'oliva, i adoptar la dieta mediterrània com a patró alimentari, redueix el risc de desenvolupar malalties cardiovasculars, obesitat, síndrome metabòlic, hipertensió, diabetis tipus 2, i fins hi tot es por endarrerir l'envelliment i prevenir l'alzheimer (López-Miranda et al, 2010).

## **1.1- L'oli d'oliva a Mallorca**

L'oli d'oliva és un producte fortament arrelat a l'illa de Mallorca. L'oli d'oliva ha estat el causant d'haver fet milers de metres de marges dins la muntanya, d'haver robat terreny al bosc, a la garriga i per tot on es pogués sembrar o empeltar un ullastre. Tenir oli d'oliva representà, durant moltes generacions, tenir el poder econòmic i social. La petita oliva no és conscient de la manera com ha condicionat la gent de la Serra de Tramuntana i l'economia dels seus pobles.

Fins l'any 1960, les activitats agràries, i dintre d'aquestes, el sector de l'oli amb un paper molt destacat, constituïen la base de l'economia de les Illes malgrat el desenvolupament industrial que havia experimentat, sobre tot, l'illa de Mallorca. A partir d'aquest any, l'arribada del turisme de masses pren la major part dels actius agraris i atreu els que s'integren per primera vegada al mercat laboral, aquest fet provoca la pèrdua d'una de les bases del sistema agrari tradicional: la ma d'obra barata i abundant. A més, l'augment dels salaris i l'orientació de la capacitat empresarial i dels capitals cap a inversions turístiques d'alta rendibilitat agreugen la situació del sector agrari.

A més, el desenvolupament tecnològic que fou tan beneficiós a altres branques de l'agricultura no s'aconseguí en el cultiu de l'olivera i, com a conseqüència, l'oli d'oliva es convertí quasi en un producte de luxe.

Els darrers anys de la dècada dels 80 i principis dels 90, marquen un punt d'inflexió important en la història de l'oli a Mallorca. Apareixen noves plantacions d'oliveres, principalment a la zona del pla, la qual cosa facilita el procés de recol·lecció respecte al de les velles oliveres de la Serra de Tramuntana, s'introdueix el mètode d'elaboració d'oli en continu obtenint-se olis de major qualitat i amb característiques pròpies que es poden diferenciar d'altres olis semblants produïts a altres indrets de la península. Aquest cúmul de circumstàncies va fer possible l'obtenció, l'any 2002, d'un distintiu de màxima qualitat com fou la Denominació d'Origen «Oli de Mallorca». On mitjançant l'ordre del Conseller d'Agricultura i Pesca de 31 d'Octubre de 2002 quedà aprovat, amb caràcter transitori establert a l'article 5.5 del Reglament (CEE) 2081/1992, el Reglament

de la denominació d'origen "Oli de Mallorca". Més endavant, l'any 2004, el "Diario Oficial de la Unión Europea", mitjançant el Reglament (CE) 1437/2004 de la comissió de 11 d'agost de 2004, va inscriure la denominació d'origen "Oli de Mallorca" dins el registre oficial de les Denominacions d'Origen Protegides de la Comunitat Europea.

## **1.2.- Cultiu, producció i varietats d'oliveres a l'Illa de Mallorca**

En l'actualitat, la superfície d'olivera a Mallorca, representa aproximadament un 8% del total de la superfície cultivada, amb una distribució geogràfica molt irregular, la major part es concentra a la zona de la Serra de Tramuntana, però des de que han sortit els nous sistemes mecanitzats de recol·lecció, s'ha vist incrementada la superfície oleícola al pla de Mallorca.

L'activitat oleícola de Mallorca constitueix la principal activitat agrícola en determinades zones, com és el cas de la Serra de Tramuntana. Aquesta activitat ha permès el manteniment i la preservació del medi, evitant la desertització i l'erosió del terreny, i a la vegada ha determinat la configuració d'un dels paisatges més emblemàtics de l'illa de Mallorca.

Un estudi realitzat per Jara i Rubert al 1993 indicava la preeminència quasi absoluta de la varietat *empeltre* o *mallorquina*, a l'Illa de Mallorca. Malgrat tot, aquest cens començava a reflectir la implantació de noves varietats que s'han anat introduint darrerament a l'illa de Mallorca, entre aquestes cal destacar les varietats *arbequina* i *picual*. De fet, les darreres dades publicades pel Govern de la Illes Balears (2008), recollides en el diagnosi de la producció i comercialització del productes amb denominació de qualitat, indiquen que les varietats *empeltre*, *arbequina* i *picual* representen el 99,5% de les explotacions d'oliveres a Mallorca. De fet, aquestes tres varietats són les úniques incloses dintre de la Denominació d'Origen «Oli de Mallorca».

Altres varietats que també es cultiven de forma minoritària són les varietats *hojiblanca*, *picudo*, *cornicabra* o *villalonga*, malgrat això, el cultiu d'aquestes varietats representa menys del 0,5% del total.

A la taula 1, es poden observar les principals característiques de cada una de les varietats d'oliva autoritzades per la Denominació d'origen "Oli de Mallorca", així com de les oliveres i dels olis elaborats a partir de cada una de les varietats.

Taula 1: Característiques de les oliveres, les olives i els olis de les varietats *empeltre*, *picual* i *arbequina* (Rosselló et al, 2007)

|         | Empeltre                                                                                                                                                                                                                 | Picual                                                                                                                                                                                            | Arbequina                                                                                                                                                                                                           |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Olivera | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Gran envergadura.</li> <li>- S'empelten sobre d'altres per la seva poca capacitat d'arrelament.</li> <li>- El nom varietal deriva de la paraula "empelt"</li> </ul>             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Vigorosa.</li> <li>- Adaptable a distints climes i sòls.</li> <li>- Tolerant a les gelades.</li> <li>- Alta productivitat.</li> </ul>                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Vigor mitjà.</li> <li>- Mida mitjana que el fa apte per a plantacions intensives.</li> <li>- L'arbre inicia la producció molt jove.</li> </ul>                             |
| Oliva   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Allargada, asimètrica amb un pes d'entre 2,5-3 g.</li> <li>- Maduració primerenca: primers de novembre a primers de desembre.</li> <li>- Rendiment mitjà d'oli: 18%.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Puntiguda. Pes entre 3-3.5g.</li> <li>- Maduració a mitjans de novembre fins a mitjans de desembre.</li> <li>- Rendiment mitjà d'oli: 23-27%.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ovalada, quasi simètrica i petita (1,8-2,2 g).</li> <li>- Maduració tardana: a mitjans de desembre fins a mitjan gener.</li> <li>- Rendiment mitjà d'oli : 20%.</li> </ul> |
| Oli     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensació fluida.</li> <li>- Fruitat suau, delicat, dolç, recorda a l'ametlla.</li> </ul>                                                                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Olis amb cos, fruitats, amargs i amb tons picants. Els de muntanya solen ser més suaus i frescs.</li> <li>- Són olis molt estables.</li> </ul>           | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Olis suaus, poc amargs i poc astringents.</li> <li>- Olor fruitat fresc, aroma d'ametlla, carxofa i poma.</li> </ul>                                                       |

Abans de l'aparició de la DO Oli de Mallorca, la producció mitjana d'oliva a Mallorca es trobava al voltant d'unes 500 mil kg per any, mentre la quantitat mitjana d'oli d'oliva verge que s'elaborava a Mallorca era d'unes 120 mil litres anuals.

Com es pot comprovar a la taula 2, l'augment de la producció d'oliva en aquests darrers anys ha estat força significativa. Així a la campanya 2007-2008, la quantitat total d'oliva superà al milió de kg i la producció d'oli produït s'acostà als 190 mil litres. Les oscil·lacions en la producció d'oli són conseqüència de les diferents etapes de producció de les oliveres, a més de les condicions climàtiques anuals. El fet més destacable és l'evolució positiva en la producció d'oli qualificat, aquest fet posa de manifest l'augment de la qualitat de l'oli produït.

Taula 2. Quantitat totals d'oli d'oliva elaborat a Mallorca. Collites 2003/2004, 2004/2005, 2005/2006, 2006/2007 i 2007/2008 (Conselleria d'Agricultura i Pesca, 2008)

| DO "Oli de Mallorca"       | Campanya<br>2003-2004 | Campanya<br>2004-2005 | Campanya<br>2005-2006 | Campanya<br>2006-2007 | Campanya<br>2007-2008 |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Olives molturades (kg)     | 506936                | 804322                | 953879                | 715184                | 1242299               |
| Elaboració total d'oli (L) | 91770                 | 140597                | 178648                | 131006                | 185827                |
| Total d'oli qualificat (L) | 29238                 | 50033                 | 90899                 | 84481                 | 126211                |

Les perspectives de la producció d'oli de Mallorca són molt positives. Malgrat l'oli que ofereix el sector de Mallorca no pot competir amb les quantitats produïdes a altres zones en les quals el cultiu de l'olivera ocupa grans extensions de terreny, l'oportunitat del mercat de l'oli d'oliva de Mallorca es fonamenta en la competència en termes de qualitat, com a producte diferenciat i tradicional de l'Illa de Mallorca.

Cal esmentar que en els darrers anys s'han incrementat de forma significativa el nombre de productors d'oli d'oliva, així com el nombre de plantacions d'olivera en el pla de Mallorca. En principi, això no hauria de perjudicar al sector, com ja se sap, Mallorca es una illa i no es pot expandir cap al mar, som els que som, i no s'hauria de sacrificar la qualitat de l'oli a canvi d'augmentar la producció. Si no es troben exportadors, Mallorca no podrà absorbir tota la producció, fent que les cooperatives hagin de baixar preus o cercar altres alternatives com la refinació de l'oli no venut.

### 1.2.1.- La varietat d'oliva *empeltre* o *mallorquina*

La varietat d'oliva *empeltre* o *mallorquina* representa l'oliva mallorquina per excel·lència. Es tracta d'una varietat arrelada a la nostra cultura, tradició i història. Segons els historiadors, no es pot afirmar que la varietat *empeltre* sigui una varietat autòctona o pròpia de l'Illa de Mallorca, actualment també es troba de forma majoritari a la zona del baix Aragó.

Segons dades de la Conselleria d'Agricultura i Pesca, a l'any 2008, la superfície ocupada per oliveres de la varietat *empeltre* suposen el 70% del total (19% *arbequina* i

11% *picual*). Mentre que el nombre d'oliveres d'aquesta varietat representen el 56% de la totalitat (32% *arbequina* i 12% *picual*).

Figura 1: Oliva de la varietat *empeltre* i olivera de la mateixa varietat



### 1.3.- Elaboració de l'oli d'oliva

L'oli d'oliva és un suc viscos, amb tonalitat groc-verdosa, obtingut únicament del fruit de l'olivera (*Olea europea* L). L'oli constitueix entre el 15 i el 26 % (segons la varietat) del pes de l'oliva i es troba a l'interior dels vacúols de les cèl·lules de l'oliva. La producció de l'oli d'oliva consisteix en extreure aquest oli i separar-lo dels components sòlids residuals (pinyolada) així com de l'aigua de vegetació (oliasses).

La tendència actual entre els elaboradors d'oli es avançar cap a la producció en continu, aprofitant les millores i els avantatges que aquest sistema ofereix a l'elaboració clàssica tradicional.

No obstant això, encara queden algunes petites tafones on s'extreu l'oli de la manera tradicional realitzant un batut amb molins de pedra i la posterior extracció i separació mitjançant premses i decantadors.

En el procés d'extracció tradicional, les olives, una vegada netejades i separades de les fulles, es dipositen a la solera del trull on són capolades per l'acció d'unes moles o rutlons de forma troncocònica. La pasta que s'obté es col·loca entre una mena d'estores d'espart anomenades esportins que s'apilen i es duen a la premsa. Mitjançant una forta

pressió s'obté un líquid format per aigua i oli que, reposat, se separa en dues capes: l'oli i l'aigua pròpia de l'oliva, anomenada molinada. El residu que queda en els esportins es el que es coneix com a pinyolada.

Aquest sistema d'extracció s'ha anat substituint pel sistema d'extracció en continu, que permet l'obtenció d'un oli de més qualitat i més estable, ja que en sistema tradicional hi ha un excessiva exposició de la pasta a l'aire, cosa que afavoreix els processos d'oxidació, així com certs gusts desagradables i tons d'espart que poden ser deguts al mal estat dels esportins després del seu ús continuat.

El sistema anomenat en continu (sense interrupció entre les etapes del procés) s'ha imposat al sistema clàssic. Les tafones industrials modernes tenen una línia contínua d'extracció d'oli en la qual tot el procés és automàtic: s'introdueixen les olives al començament de la línia d'extracció i al final surt l'oli. Un gran avantatge del procés d'extracció en continu, és que aquest es pot realitzar en fred, evitant, així, la pèrdua de components tant nutritius com de caràcter organolèptic.

Les operacions fonamentals en què es basa el procés d'elaboració de l'oli pel sistema continu són les següents:

Collita i recepció: S'ha de fer en el moment òptim de maduresa de l'oliva. Les olives es transporten fins a la tafona i es dispositen a la màquina de neteja. La qualitat de l'oli d'oliva minva notablement si es retarda el procés d'elaboració (es convenient que des del moment de la recol·lecció fina a l'elaboració passi el menys temps possible,).

Neteja: Un sistema d'impulsió d'aire separa les fulles i les branques de les olives que, després, són rentades amb aigua per eliminar la resta d'impureses (terra, pols...).

Pesada i classificació: Es pesen les olives i se'n pren una mostra que es porta al laboratori a fi de determinar el rendiment d'oli i el seu grau d'acidesa, cosa que s'utilitzarà per a la posterior classificació de les olives.

Mòlta: El més habitual en sistemes continus és l'ús de molins metàl·lics (martells, dents, discs, cilindres o de rodets) per triturar l'oliva. Amb aquests molins metàl·lics es possible fixar la grandària de la pasta, ja que disposen de reixes o tamisos que només deixen passar fragments d'una mida menor. Aquest sistema millora el tradicional, ja que

al ser continu, presenta un menor cost, s'arriba a rendiments mes alts, ocupant menys espai que es molins de pedra.

Batut: La massa es passa a una batedora on se l'hi afegeix aigua i és sotmesa a un moviment d'agitació continu, amb això s'aconsegueix augmentar el tamany de les gotes d'oli. La durada de la batuda depèn de la varietat d'oliva i del seu estat de maduració. Sol oscil·lar entre els 60 i 90 minuts.

En aquesta etapa, la temperatura es el factor determinant, si es produeix un augment d'aquesta, s'incrementa el rendiment de l'extracció, a costa de la pèrdua de components volàtils que defineixen l'aroma i les característiques sensorials del producte final, amb això la temperatura més adient per dur a terme el batut és de 28 a 35°C.

Aquesta és una de les etapes més crítiques del procés, segons la normativa i el criteri de bones pràctiques de l'oli elaborat en la denominació d'origen Mallorca (DO Mallorca). La temperatura màxima que pot assolir la pasta en la batuda es de 28°C. La durada de la pasta batuda és diferent en funció de la varietat predominant. Les varietats *empeltre* i *arbequina* tenen un temps de batuda al voltant de 60 minuts, mentre que en la varietat *picual* es requereix un temps de batuda més prolongat, entre 60 i 90 minuts. Les olives en estat de maduració més avançat requereixen menys temps de batuda respecte a les més verdes.

Extracció: Hi ha dos tipus de sistemes: extracció en tres fases i extracció en dues fases, ambdues es realitzen per centrifugació.

- Extracció en tres fases: A la massa d'oliva capolada se li afegeix aigua i, en una primera centrifugació, s'obtenen inicialment dues fases, una de sòlida, que és la *pinyolada* i que està formada pels pinyols de l'oliva i restes sòlids de la popa; i una fase líquida que en un posterior procés de centrifugació dona lloc a la fase *aquosa*, formada per aigües de vegetació, i *l'oliosa*, que està formada fonamentalment per oli amb alguns restes d'aigua.
- Extracció en dues fases: Amb aquest sistema no s'ha d'addicionar aigua a la massa abans de la centrifugació i se n'obtenen dues fases: una de líquida (fase *oliosa*), formada per l'oli d'oliva, i una segona fase formada per l'aigua de

vegetació mesclada amb el residu sòlid (*pinjolada "humida"*). La utilització d'aquesta tecnologia suposa un considerable estalvi hídric i energètic.

Actualment, s'ha observat com la progressiva millora de la tecnologia i de les condicions d'higiene han conduït a l'obtenció d'olis d'oliva verges d'una qualitat excel·lent.

#### 1.4.- Qualitat de l'oli d'oliva

La qualitat d'un oli d'oliva es pot definir com el conjunt de propietats o atributs propis de l'oli, els quals determinen el grau d'acceptació per part del consumidor respecte a un determinat ús.

Segons el Reglament (CEE) 2568/91 de la Comissió de 11 de Juliol de 1991, els criteris de qualitat que s'apliquen a l'oli d'oliva vénen definits per **determinacions químiques** com: el grau d'acidesa, l'estat d'oxidació, la detecció de components anòmals; i pels resultats de l'**anàlisi sensorial** de les característiques organolèptiques definides per un panell de tastadors experts, a partir d'una degustació realitzada en un laboratori de tast, quantificant la absència-presència de defectes i qualificant els seus atributs positius, principalment el fruitat amb les seves variants.

Les determinacions químiques dels paràmetres de qualitat més importants són (Reglament 2568/91):

- **El grau d'acidesa:** expressa el percentatge d'àcids grassos lliures presents a l'oli. El seu valor s'expressa com a percentatge d'àcid oleic o, el que és el mateix, en graus. Malgrat la seva importància, aquest valor aïllat no es pot considerar com un paràmetre determinant de la qualitat de l'oli. Contràriament al que molta gent pensa, el grau d'acidesa no condiciona el sabor de l'oli, i només es detecta mitjançant l'anàlisi químic.
- **L'índex de peròxids:** és un dels índexs més utilitzats en la química dels olis, ofereix informació sobre l'estat primari d'oxidació dels àcids grassos. L'oxigen atmosfèric actua sobre l'oli provocant l'oxidació dels àcids grassos al fixar-se a les cadenes,

inicialment sobre els dobles enllaços, formant i alliberant el peròxids. Aquest fenomen es pot accelerar notablement amb l'acció de la llum i la temperatura.

- **La prova espectrofotomètrica a l'ultraviolat (índexs  $K_{232}$  i  $K_{270}$ ):** aquests índexs proporcionen diferents indicacions sobre la qualitat de l'oli, el seu estat de conservació i les possibles modificacions causades pels processos tecnològics als quals es sotmet. També permeten detectar una possible contaminació o adulteració. Això es deu a que alguns composts d'oxidació primària (peròxids i hidroperòxids) formats durant l'extracció de l'oli, absorbeixen a 232 nm, mentre que els productes d'oxidació secundària (aldehids, cetones, etc.) ho fan a longituds d'ona més elevades (262 nm, 268 nm, 270 nm i 274 nm) (Jiménez y Gutiérrez, 1970; Pallota, 1994).

D'acord amb les darreres modificacions del reglament comunitari CEE N°2568/2008, un oli d'oliva per assolir la categoria de verge extra ha de presentar valors del grau d'acidesa  $\leq 0,8$ , índex de peròxids  $\leq 20$ , índex  $K_{232} \leq 2,50$  i índex  $K_{270} \leq 0,22$ . Per a la categoria d'oli verge, els valors màxims corresponents als paràmetres de qualitat són els següents: grau d'acidesa  $\leq 2,0$ , índex de peròxids  $\leq 20$ , índex  $K_{232} \leq 2,60$  i índex  $K_{270} \leq 0,25$ . Quan l'oli supera un o més d'aquests últims valors, l'oli es qualifica com a llampant.

#### **1.4.1.- Composició química de l'oli d'oliva**

Els greixos (o lípids) són nutrients indispensables per a l'organisme. La seva funció és fonamentalment energètica. A més de fer que els menjars siguin més apetitosos, tenen un evident valor biològic ja que els teixits necessiten dels lípids per desenvolupar la seva activitat. Així mateix garanteixen l'aportació de certs àcids grassos que ens són essencials per al nostre cos. Per altra banda, el fet que algunes vitamines (A, D, E, K) sols siguin solubles en els greixos, explica la dependència d'aquests per poder ser absorbides pel cos humà.

Els lípids estan constituïts principalment per àcids grassos que pertanyen a dos grans grups:

- els àcids grassos saturats majoritaris en els greixos d'origen animal (carn, formatge, mantega, nata, xocolata) i en alguns olis vegetals com el de coco.
- els àcids grassos insaturats presents en els olis vegetals i en els peixos. Dintre d'aquest grup hi podem trobar els monoinsaturats i els poliinsaturats.

Dintre dels àcids grassos presents en els olis vegetals, n'hi ha dos fonamentals per a la vida humana:

- l'àcid oleic (monoinsaturat), que constitueix entre el 65 i el 80% dels components de l'oli d'oliva, i
- l'àcid linoleic (poliinsaturat), també present a l'oli d'oliva, és un dels àcids grassos essencial per a l'organisme.

Els àcids grassos poliinsaturats són els que presenten menys estabilitat. Aquest fet afavoreix l'inici del procés de formació de radicals lliures i per tant l'oxidació de l'oli. Aquest procés és la causa de què els olis es tornin rancis, donant-los mal sabor i olor com a conseqüència dels compost volàtils que es generen. L'àcid oleic, pel seu caràcter de monoinsaturat, és menys propens a l'oxidació.

Taula 3. Composició d'àcids grassos en olis d'oliva verge extra procedents de diferents varietats d'oliva\*. (Rosselló et al, 2002)

| <b>Varietat</b>      | <b>Palmític</b> | <b>Palmitoleic</b> | <b>Esteàric</b> | <b>Oleic</b> | <b>Linoleic</b> | <b>Linolènic</b> | <b>Ins/Sat</b> |
|----------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------|-----------------|------------------|----------------|
| <b>Arbequina</b>     | 13,5            | 1,5                | 1,9             | 70,2         | 11,4            | 0,8              | 5,3            |
| <b>Blanqueta</b>     | 14,5            | 1,5                | 1,5             | 67,4         | 14,2            | 0,6              | 5,2            |
| <b>Changlot Real</b> | 10,9            | 0,6                | 1,3             | 80,0         | 6,1             | 0,6              | 7,1            |
| <b>Cornicabra</b>    | 8,5             | 0,6                | 3,9             | 80,3         | 5,6             | 0,7              | 6,8            |
| <b>Empeltre</b>      | 12,1            | 1,2                | 1,4             | 74,6         | 9,4             | 1,0              | 6,4            |
| <b>Hojiblanca</b>    | 8,6             | 0,7                | 4,1             | 74,3         | 10,0            | 1,4              | 6,5            |
| <b>Lechin</b>        | 12,3            | 1,1                | 1,7             | 69,2         | 13,5            | 1,4              | 5,9            |
| <b>Picual</b>        | 9,9             | 0,6                | 3,6             | 79,7         | 4,8             | 0,8              | 6,2            |
| <b>Picudo</b>        | 13,5            | 1,4                | 2,2             | 65,6         | 15,6            | 1,4              | 5,2            |
| <b>Verdial</b>       | 10,8            | 0,9                | 2,6             | 71,1         | 3,1             | 0,7              | 6,1            |
| <b>Zorzaleño</b>     | 11,2            | 1,0                | 1,2             | 75,5         | 9,3             | 0,7              | 6,9            |

\*Els resultats es donen referits al percentatge d'àcid gras individual respecte al total d'àcids grassos.

En el cas de l'oli d'oliva, els àcids grassos representen entre el 98,5 i el 99,5% de l'oli. A més de l'àcid oleic, l'àcid palmític i l'àcid linoleic el segueixen en ordre d'importància. La presència d'altres àcids grassos minoritaris com són el palmitoleic, l'esteàric i el linolènic és comú a la major part de varietats d'oliva (veure taula 3).

La composició d'àcids grassos depèn fonamentalment de la varietat d'oliva emprada per a la producció de l'oli (Sánchez-Casas et al, 2003). El factor varietal pot influir en una variació, en quant al contingut d'àcids grassos, de fins a un 70%, en especial si es té en compte les variacions percentuals del contingut en àcid palmític, esteàric, olèic y linolèic (taula 3).

Malgrat això, factors com: el moment de recol·lecció del fruit (grau de maduresa), la procedència i l'estat de conservació de les olives, com també el procés tecnològic d'elaboració, poden tenir una notable influència en la composició final de l'oli (Barranco et al, 2008).

Taula 4. Contingut de polifenols en oli d'oliva verge extra de diferents varietats d'oliva (Rosselló et al, 2002)

| <b>Varietat</b> | <b>Polifenols*</b> |
|-----------------|--------------------|
| Cornicabra      | 593                |
| Changlot Real   | 488                |
| Picual          | 475                |
| Lechin          | 438                |
| Picudo          | 419                |
| Empeltre        | 376                |
| Morrut          | 306                |
| Blanqueta       | 302                |
| Hojiblanca      | 271                |
| Sevillenca      | 234                |
| Arbequina       | 218                |

\*Els resultats s'expressen com a mg d'àcid cafèic/kg d'oli

A l'oli d'oliva verge, a més dels àcids grassos, es troba un grup de components minoritaris que es coneix com a fracció insaponificable (denominada així, ja que, a diferència dels àcids grassos, aquests composts no tenen la capacitat d'esterificar-se o saponificar-se). Els principals components que integren aquesta fracció són: polifenols, tocoferols, esterols, hidrocarburs, pigments, així com diferents productes volàtils (alcohols, ésters i cetones) que poden influir notablement en les qualitats organolèptiques de l'oli d'oliva.

Pel que fa a l'activitat antioxidant, la forta resistència front a l'enranciment que es pot observar a l'oli d'oliva, es deu en gran part als polifenols. Dintre d'aquest grup destaca l'hidroxitirosol, compost present en els olis d'oliva de qualitat, que procedeix de la transformació del glucòsid «oleuropeïna», component característic de l'oliva. Els polifenols s'oxiden ràpidament fins a desaparèixer, per tant el contingut total de polifenols de l'oli d'oliva és un indicatiu de la estabilitat de l'oli i de la frescor dels fruits utilitzats. Cal assenyalar, que el contingut en polifenols depèn en gran mesura de la varietat d'oliva, el qual explica la diferent estabilitat observada en els olis en funció de la seva procedència varietal (veure taula 4).

Des d'un punt de vista fisiològic, probablement un dels components minoritaris més rellevant de l'oli d'oliva sigui l' $\alpha$ -tocoferol (vitamina E). Els tocoferols són antioxidants naturals que al igual que els polifenols protegeixen els olis del procés d'enranciment, oxidant-se ells abans i així evitant per tant que l'oxigen arribi a reaccionar amb els àcids grassos. L' $\alpha$ -tocoferol representa entre el 90-95% dels tocoferols totals presents a l'oli d'oliva. En el procés d'elaboració de l'oli, cal tenir en compte que les temperatures superiors als 35°C descomponen la vitamina E, privant a l'oli d'un dels seus antioxidants naturals més important.

Altres components minoritaris però importants presents a l'oli d'oliva són els hidrocarburs, principalment el  $\beta$ -caroté, precursor de la vitamina A i l'escualè, emprat en cosmètica, i els pigments, en particular, la clorofil·la, que és el pigment més abundant en els olis. La menor o major presència de clorofil·la influeix en la gamma cromàtica dels olis, que oscil·la dels tons daurats als grocs verdosos, color característic dels olis produïts a partir d'olives relativament verdes, època en la qual s'hi troba una major presència d'aquest pigment.

#### 1.4.2.- Característiques organolèptiques

La valoració dels **atributs organolèptics** dels olis d'oliva verges es regeix per un mètode científic elaborat pel Consell Oleícola Internacional (COI). El mètode té com a objectiu establir els criteris necessaris per valorar les característiques del flavor (conjunt de percepcions d'estímuls olfactogustatius, tàctils, quimiosintètics que permeten identificar un aliment) de l'oli verge d'oliva i desenvolupar la sistematització necessària.

És una apreciació general entre els tastadors experts en olis verges d'oliva que la situació geogràfica i les condicions climàtiques incideixen tant en la composició química com en les característiques organolèptiques.

Encara que en les diferents normatives sobre qualitat tenen més rellevància les característiques analítiques que les organolèptiques, són aquestes les que defineixen millor la qualitat de l'oli i determinen el grau d'acceptació per part del tastador que el classifica i, en darrer terme per part del potencial consumidor.

Les diferències entre la composició de l'oli d'oliva d'una mateixa varietat corresponent a regions o llocs de producció diferents, posa de manifest les característiques diferencials que la zona de producció pot aportar a la mostra. De fet, l'Illa de Mallorca, donat el seu component insular és un clar exemple de zona geogràfica perfectament definida amb unes característiques edafoclimàtiques, socials i culturals prou diferenciades, que deixen la seva marca en els cultius agrícoles, i en particular en l'oliva produïda a Mallorca.

Els tastadors experts d'olis no disposen d'un patró concret de qualitats que permeti catalogar els olis verges en les diferents categories, ja que és quasi impossible trobar dos olis verges amb característiques sensorials exactament idèntiques.

El panell de tastadors avalua si les qualitats sensorials pròpies, l'olor i el sabor, d'un oli produït a partir d'olives sanes i en un punt de maduració adient, romanen intactes a la mostra d'oli d'oliva verge que es vol tastar, o si per altra banda ha sofert alguna alteració al llarg del procés d'obtenció de l'oli. El panell informa sobre si es presenten **defectes** o no, es mesura la intensitat dels mateixos en cas de ser detectats, i es valoren els **atributs positius**, entre els quals cal destacar (Rosselló et al, 2007):

- Fruitat d'oliva: conjunt de sensacions olfactives, depenent de la varietat d'oliva i característiques de l'oli procedent de fruits sans i frescs, verds o madurs, percebuts per via directa o retronassal. Si les olives s'han recollit en el punt òptim de maduració, apareix una olor franca, neta, que recorda a l'oliva fresca. Si l'oliva es molt madura, l'olor es fa menys intensa i es torna agradable i, a més sol anar acompanyada d'un sabor dolç.
- Verd fulla: Si les olives son verdes i/o van acompanyades de quantitats significatives de tiges i fulles, l'olor tendrà unes notes verdes que recorden a l'herba. Segons la varietat, també pot recordar a les herbes aromàtiques o, fins i tot, ser de tipus floral.
- Amarg: gust característic de l'oli obtingut a partir d'olives verdes o “en envero”. Les olives verdes tenen un elevat contingut de substàncies polifenòliques que proporcionen amargor i que es concentra a la part posterior de la llengua.
- Picant: sensació tàctil de picor, característica dels olis produïts a l'inici de la campanya, principalment d'olives encara verdes.
- Astringent: sensació de sequedat dins la boca. Quan l'oliva és verda conté substàncies polifenòliques que fan una sensació tàctil intensa que resulta de la concentració de la mucosa i que impregna tota la boca especialment la llengua.
- Dolç: L'oli fet l'olives molt madures fa una sensació agradable de suavitat en la boca, a causa de l'absència d'amargor, de picor i d'astringència. Això es coneix en el cas dels olis, com a dolçor, Els olis adquireixen dolçor a mesura que augmenta el temps d'emmagatzematge.

Alguns dels **atributs negatius** que es poden detectar als olis són (Rosselló et al, 2007):

- Amuntagades/Baixos: flavor característic de l'oli que ha estat en contacte amb el sediment dels dipòsits. Si l'oli s'ha mantingut en contacte amb els fangs de decantació, els glúcids i les proteïnes que contenen poden fermentar i produir olors i sabors desagradables que són captats per l'oli. Sol anar acompanyat de terbolesa.
- Fongs/Humitat: flavor característic de l'oli obtingut a partir d'olives en les quals s'han desenvolupat fongs i llevats per haver estat emmagatzemades durant dies amb humitat.

- Avinat/Avinagrat: flavor que recorda al vinagre, causat per la fermentació amb producció d'àcid acètic. Si les olives fermenten en condicions aeròbiques es produeixen, entre altres composts, àcid acètic i alcohol etílic que proporcionen a l'oli certs tons que recorden al vi, el vinagre o ambdós simultàniament.
- Ranci: flavor característic dels olis que han sofert un procés d'oxidació.
- Metà·lic: flavor característic dels olis que han estat emmagatzemats dins dipòsits metà·lics no inoxidable.

Malgrat el color no és un atribut valorat pel pannel de tast (de fet els tastadors utilitzen un tassó de vidre obscur per no deixar-se influir) l'oli presenta un ample espectre de tonalitats que van des del color verd, passant pel groc pà·lid, fins arribar al groc daurat intens. El color de l'oli és un reflex de la fase de maduresa del fruit i té una important incidència en les seves característiques. Així, al principi de la campanya s'obtenen olis amb matisos sensorials més acusats, fonamentalment els atributs de fruitat i amarg, i tons verdosos o groc-verdosos degut a una major presència de clorofil·la. A mesura que la maduració del fruits avança, s'obtenen tons més groguencs i els atributs sensorials d'amarg i picant es difuminen.

Els valors i criteris per classificar un oli d'oliva venen descrits en el Reglament CEE 2568/91 de la comissió de 11 de Juny del 1991, en aquest reglament figuren les bases per a caracteritzar i classificar l'oli d'oliva dins les diferents qualitats. Posteriorment s'han anat fent modificacions fins a arribar al Reglament CEE 240/2008, de la comissió de 4 de Juliol de 2008, on s'ha fet la darrera actualització.

Si es té en compte la normativa vigent, des del punt de vista sensorial, per poder classificar un oli d'oliva dins la màxima categoria (oli verge extra), aquest ha de tenir una mitjana de defectes igual a zero (zero defectes), i presentar un valor positiu en l'atribut fruitat d'oliva. Si la mitjana de defectes no supera el valor d'intensitat de 3,5 punts, i es detecta l'atribut fruitat d'oliva, aquest oli passa a classificar-se com a oli d'oliva verge. Finalment, si l'oli presenta un valor d'intensitat dels defectes superior als 3,5 punts, independentment de la intensitat que presenti en el fruitat d'oliva, aquest oli es classificaria com a llampant (i per tant no apte pel consum humà).

## **1.5.- Conservació de l'oli d'oliva**

L'oli d'oliva es considerat com un producte viu, i com a tal s'ha de tenir especial cura a l'hora de manipular-lo, d'emmagatzemar-lo i conservar-lo, ja que si es fa en condicions deficientes pot experimentar canvis que poden alterar les seves propietats (Bendini et al, 2009).

Avui en dia, la principal preocupació dels productors i venedors d'oli d'oliva es poder garantir l'estabilitat i la qualitat de l'oli, el major temps possible. En el cas dels olis, l'oxidació és la principal causa de la pèrdua de qualitat, i la velocitat amb la qual aquesta es dona és un dels factors més importants que determinen la vida útil d'aquest producte.

Per mantenir la qualitat dels components volàtils i no volàtils (fenols i components minoritaris) responsables de les característiques organolèptiques i propietats nutritives tan apreciades de l'oli d'oliva durant el seu emmagatzematge, és absolutament essencial controlar tots i cada un dels factors que afecten a l'oxidació lipídica.

L'elevada estabilitat oxidativa de l'oli d'oliva verge extra respecte als altres olis vegetals es deu principalment a la composició d'àcids grassos, en particular, a l'alta relació mono/poliinsaturats i a la presència d'alguns components minoritaris que juguen un paper molt important en la preservació de l'oxidació.

Malgrat l'alta estabilitat de l'oli d'oliva verge extra, aquest també és susceptible a experimentar processos oxidatius, com són l'oxidació enzimàtica, que es produeix normalment durant el procés d'extracció i en fritures, la foto-oxidació, quan l'oli s'exposa a la llum i l'auto-oxidació que es produeix, principalment, quan l'oli està en contacte amb l'oxigen durant el processament, envasament i emmagatzematge (Frankel, 1985).

L'oxidació lipídica és conseqüència de la interacció entre el triacilglicerol dels àcids grassos i l'oxigen molecular present a la matriu de l'oli. El principal producte de la reacció són els hidroperòxids que es generen mitjançant un mecanisme que inclou l'aparició de radicals lliures. Aquesta reacció d'oxidació presenta una energia d'activació elevada, això fa que la reacció augmenti la seva velocitat en presència de

precursors com poden ser traces de metall o per l'acció de la llum. També s'ha observat com la temperatura de conservació de l'oli pot accelerar les reaccions d'oxidació lipídica (Bendini et al, 2009).

La inestabilitat dels hidroperòxids fa que es descomposin originant una gamma de productes volàtils i no volàtils, entre els volàtils hi destaquen els aldehids que són la causa principal del gust a ranci en els olis vegetals (Angerosa, 2002).

Alguns factors importants que influeixen en l'oxidació dels lípids són la quantitat d'oxigen dissolt dins l'oli (el qual segons alguns autors no es pot extreure), la permeabilitat de l'oxigen del tipus de material de l'envàs, la temperatura de conservació, l'exposició a la llum i els diferents tipus d'àcids grassos presents a la mostra d'oli d'oliva (Bendini et al, 2009).

Un fet que cal destacar és l'augment de l'oxidació dels lípids en presència d'àcids grassos lliures i de traces de metalls com el ferro i el coure. En canvi els compostos fenòlics i els carotens disminueixen aquestes reaccions d'autooxidació, mentre que els tocoferols, les clorofil·les i els fosfolípids demostren les seves activitats anti i pro-oxidants en funció de l'oli i de les condicions d'emmagatzematge (Choe i Min, 2006).

#### **1.5.1.- Factors físics que influeixen en el procés de conservació**

Com ja s'ha esmentat anteriorment, hi ha factors físics que poden jugar un paper molt important en el control de l'oxidació de l'oli d'oliva durant l'emmagatzematge, és per això que s'han de controlar i minimitzar aquests factors amb la finalitat d'evitar l'alteració de l'oli i, en conseqüència, augmentar el seu temps de vida útil.

- Disponibilitat d'oxigen

El gran efecte que exerceix la disponibilitat d'oxigen sobre la velocitat de les reaccions d'oxidació està relacionat amb la pressió parcial d'aquest. El nivell d'oxigen a l'oli, com ja s'ha mencionat anteriorment, depèn o està relacionat, amb les condicions i processos emprats durant l'elaboració de l'oli (centrifugació, decantació, filtratge, etc.).

Una vegada s'ha realitzat el procés d'elaboració de l'oli d'oliva, aquest s'emmagatzema dintre de recipients. La configuració d'aquests també pot influir de forma notable en la conservació del oli. En el cas d'una botella o un dipòsit, en el qual la relació volum-superfície en contacte amb l'aire es relativament petita, la difusió de l'aire cap a l'interior de l'oli és un factor que determina la velocitat d'oxidació i depèn del mecanisme de difusió (Yanishlieva-Maslarova, 2001). Amb relació amb la difusió de l'oxigen de l'aire a l'oli, el volum d'aire que hi ha entre la superfície del líquid i el tap del recipient és un dels factors més importants que s'ha de considerar amb la finalitat de reduir la disponibilitat d'oxigen; és evident que quan més gran és del volum d'aire en contacte amb l'oli, més elevada és la quantitat d'oxigen que pot interaccionar amb l'oli. A més, també cal tenir en compte i controlar la porositat de la tapa del dipòsit o tap de la botella, així com la permeabilitat de l'oxigen a través del material amb el qual està fabricat el recipient. Tots aquests factors poden jugar un paper molt important en l'estabilitat de l'oli durant l'emmagatzematge (Gutiérrez et al, 1988; Del Nobile et al, 2003).

Per eliminar el factor d'oxidació atribuït a l'oxigen de l'aire present entre la superfície del líquid i la tapa del recipient, s'han fet estudis desplaçant l'aire amb gasos inerts. S'ha vist que l'ús de Nitrogen o Argó com a gas inert dintre del recipient o botella, pot evitar o reduir de forma significativa el grau d'oxidació de l'oli durant l'emmagatzematge (Di Giovacchino et al, 2002)

S'han publicat alguns resultats sobre la permeabilitat de l'oxigen en diferents materials de plàstic. Comparant l'estabilitat de l'oli d'oliva en funció del material plàstic utilitzat en l'envàs, s'ha vist que l'estabilitat en botelles de PVC (policlorur de vinil) és major que en botelles de PET (polietilenterftalat) i aquesta, a la vegada, és major que en botelles de PP (polipropilè) i major que en botelles de PS (poliestirè) (Tawfik i Kuyghebaert, 1999).

D'altra banda, les diferències observades en el temps de vida d'olis envasats en botelles de PVC o vidre, són atribuïdes principalment a la diferència d'oxigen que es troba inicialment dissolt dintre l'oli i no a la permeabilitat del PVC o del vidre (Sacchi et al; 2008).

No s'ha trobat cap estudi on l'oli dissolt dintre de la matriu de l'oli hagi estat total o parcialment eliminat mitjançant procediments físics. Fins i tot, es troben alguns autors com Bendini et al (2009), els quals asseguren que no és possible l'eliminació d'aquest oxigen.

- Temperatura d'emmagatzematge.

Com ja s'ha comentat anteriorment, la temperatura d'emmagatzematge és un dels paràmetres més rellevants i a tenir més en compte donat el seu efecte sobre el procés d'oxidació del lípids. Són moltes les investigacions realitzades, estudiant aquest efecte sobre l'estabilitat de l'oli d'oliva.

Cal destacar un estudi cinètic on s'observà l'evolució de la reacció d'oxidació de l'oli d'oliva emmagatzemat a diferents temperatures (25, 40, 50, 60, i 75°C) en absència de composts pro- i antioxidants. Els autors d'aquest estudi observaren com el valor de la constant de la reacció d'oxidació augmentava de manera exponencial amb la temperatura (Gómez-Alonso et al, 2004).

L'efecte de la temperatura sobre l'oxidació de l'oli es bastant complex, ja que si bé, com s'ha comentat, un augment en la temperatura d'emmagatzament promou un augment de la formació d'hidroperòxids, al mateix temps es redueix la solubilitat de l'oxigen dintre de l'oli i augmenta la descomposició dels hidroperòxids, alterant el perfil dels productes formats (Ragnarsson i Labuza, 1977; Velasco i Dobarganes, 2002).

- Exposició a la llum.

La llum és un altre factor important a tenir en compte en el procés d'oxidació dels lípids durant la conservació de l'oli d'oliva, ja que pot actuar com iniciador de l'auto-oxidació de l'oli o també promoure el que es coneix com a foto-oxidació. Per tant, evitar el contacte de l'oli d'oliva amb la llum durant l'emmagatzematge es necessari per allargar la seva vida útil. Els olis exposats a la llum són menys estables que els que es mantenen en condicions opaques (Caponio et al, 2005). No obstant això, amb freqüència, l'oli d'oliva verge extra el solen protegir de la llum a partir del moment de l'extracció fins que s'exposa com a oli envasat al mercat. És a partir d'aquest moment on l'opacitat de la botella és fonamental per a la conservació (Gutiérrez et al, 1988;

Méndez i Falques, 2007). S'ha observat que fins i tot petites exposicions a radiacions UV poden provocar l'oxidació de l'oli d'oliva (Luna et al, 2006).

### **1.5.2.- Factors químics que influeixen en el procés de conservació**

A més dels factors físics externs descrits anteriorment, la susceptibilitat del olis a l'oxidació també està influenciada per la seva composició química.

- Triglicèrids (TAGs).

La susceptibilitat dels lípids al procés d'oxidació augmenta de forma notable amb el grau d'insaturacions que presenten els seus àcids grassos presents en forma de TAGs. Com es va demostrar a l'estudi de Holman i Elmer (1947), el linoleat és 40 vegades més reactiu que l'oleat, i el linolenat, 2,4 vegades més reactiu que el linoleat.

- Àcids Grassos Lliures (AGL).

Els AGL presenten un efecte pro-oxidant (Mayshita i Takagi, 1986; Mistry i Min, 1987). Per tant, és molt important comptar amb nivells baixos d'aquests AGL (així com d'hidroperòxids) a l'oli d'oliva acabat d'extreure, ja que aquests compostos poden accelerar de forma notable el procés d'oxidació.

L'efecte pro-oxidant dels AGL es deu al grup carboxílic, el qual accelera la descomposició dels hidroperòxids (Miyashita i Takagi, 1986; Frega et al, 1999). De fet, els valors de l'estabilitat oxidativa d'un oli d'oliva, disminueixen proporcionalment amb l'augment del percentatge d'àcid oleic.

- Fenols.

Com ja s'ha mencionat anteriorment, hi ha una relació directa entre el contingut de components fenòlics a l'oli d'oliva verge extra i la seva estabilitat oxidativa, aquest fet fa temps que es coneix i s'ha anat confirmant al llarg del temps en diferents estudis (Vázquez-Romero et al, 1973; Gutiérrez et al, 1977; Gutfinger, 1981; Montedoro et al, 1992; Baldioni et al, 1996; Salvador et al, 1999). El cas de l'hidroxitiroso i els seus derivats secoiridoids mostren una activitat antioxidant prou semblant al fenols (Baldioli et al, 1996; Carrasco-Pandoro et al, 2005), la seva capacitat antioxidant es deu a la

formació d'un radical estable, que evita al iniciació de les reaccions d'oxidació (Visioli i Galli, 1998). D'altra banda el tirosol i els seus derivats presenten una baixa activitat no antioxidant a causa de l'absència de grups donants d'electrons i una alta energia de transició que dificulta la formació de radicals lliures.

Amb això, la presència d'aquests composts fenòlics a l'oli d'oliva verge, és extremadament important pel fet que aquestes compostos tenen la capacitat d'evitar l'oxidació dels lípids a les etapes inicials on es donen, principalment, aquest tipus de reaccions.

- Pigments.

Els carotens, en particular el beta-carotè, es comporten com a vertaders protectors contra la foto-oxidació de l'oli d'oliva ja que són capaços de desactivar l'oxigen singlet tornant-lo al seu estat no reactiu de triplet (Wagner i Elmafda, 1999).

Per altra banda, la capacitat de la molècula de clorofil·la d'absorbir la energia de la llum i transferir-la a altres substàncies químiques, fa que aquest component sigui molt actiu a l'oxidació lipídica del olis d'oliva. Malgrat això, les clorofil·les també poden actuar com antioxidants quan els olis es conserven en absència de llum, probablement degut a la seva capacitat com a donants d'hidrogen (Psomiadou i Tsimidou, 2002)

- Traces de Metalls.

Els metalls de transició, principalment el Fe i el Cu, poden catalitzar la descomposició dels hidroperòxids, generant radicals lliures peroxils i alcohoxils, els quals inicien una oxidació en cadena via radicals lliures (Benjelloun et al, 1991). Bendini et al (2006) observaren com l'estabilitat de l'oli d'oliva verge extra, mesurada a partir de l'índex de peròxids i l'índex  $K_{270}$ , fou menor quan l'oli fou emmagatzemat dintre d'un contenidor d'acer al carboni, que quan fou conservat, sota les mateixes condicions, dintre d'un contenidor no metàl·lic. També es realitzaren experiències amb recipients de coure, arribant a la mateixa conclusió. Això demostra l'elevada capacitat de les traces d'aquests metalls de promoure el procés d'autoxidació de l'oli d'oliva.

A la taula 5 es mostra de forma esquemàtica i resumida alguns dels punts claus i/o dels aspectes més rellevants relacionats amb els principals factors externs i els components de l'oli d'oliva que poden influir de forma notable en l'oxidació dels lípids.

Taula 5. Efectes rellevants dels principals factors externs i dels components de l'oli d'oliva que influeixen en l'oxidació lipídica.

| <b>Factors</b>               | <b>Aspectes Rellevants</b>                                                                                                                                                                                                                                                                           | <b>Referències</b>                                                                                                                                            |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Disponibilitat d'oxigen      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pressió parcial i difusió.</li> <li>- Permeabilitat dels materials d'envasat.</li> <li>- L'ús de gasos inerts dintre de l'envàs.</li> </ul>                                                                                                                 | Gutierrez et al, 1988<br>Yanishlieva, 2001<br>Di Giovacchino et al, 2002<br>Sacchi et al, 2008                                                                |
| Temperatura d'emmagatzematge | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Augment de la constant de reacció.</li> <li>- Augmenta la velocitat de formació i descomposició dels hidroperòxids.</li> <li>- Disminueix la solubilitat de l'oxigen.</li> </ul>                                                                            | Ragnarsson i Labuza, 1977<br>Frankel, 1998<br>Velasco et al, 2002<br>Gómez-Alonso et al, 2004                                                                 |
| Exposició a la llum          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Inicia l'auto-oxidació.</li> <li>- Produeix foto-oxidació.</li> <li>- Material d'envàs ha de ser opac a la llum.</li> </ul>                                                                                                                                 | Gutiérrez et al, 1988<br>Caponio et al, 2005<br>Mendez et al, 2007                                                                                            |
| Triglicèrids                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Grau d'insaturacions dels àcids grassos</li> </ul>                                                                                                                                                                                                          | Holman i Elmer, 1947                                                                                                                                          |
| Àcids grassos lliures        | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Efecte pro-oxidant exercit pels grups carboxílics.</li> </ul>                                                                                                                                                                                               | Miyashita and Takagi, 1986<br>Kiritsakis et al, 1992<br>Frega et al, 1999                                                                                     |
| Traces de metalls            | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Catalitzadors de la descomposició dels hidroperòxids.</li> </ul>                                                                                                                                                                                            | Benjelloun et al, 1991                                                                                                                                        |
| Fenols                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Relació directe entre el contingut i l'estabilitat oxidativa.</li> <li>- L'hidroxitirosol i derivats secoiricoids són els antioxidants més actius.</li> <li>- El tirosol i els seus derivats presenten una baixa o nul·la activitat antioxidant.</li> </ul> | Vázquez-Romero et al, 1973<br>Gitiérrez et al, 1977<br>Montedoro et al, 1992<br>Baldioli et al, 1996<br>Salvador et al, 1999<br>Carrasco-Pancorbo et al, 2005 |
| Pigments                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Carotens: Protectors eficaços contra la foto-oxidació.</li> <li>- Clorofil·les: Pro-oxidants en presència de llum. Antioxidants en absència de llum.</li> </ul>                                                                                             | Endo et al, 1984<br>Gutiérrez et al, 1992<br>Rahmani et al, 1998<br>Psomiadou i Tsimidou, 2002                                                                |

## 1.6.- Utilització de noves tecnologies a la indústria alimentària: els ultrasons

Una de les tecnologies que es poden considerar com emergents dintre del camp de l'alimentació és la basada en l'aplicació d'ultrasons (US) (Demirdöven & Baysal, 2009).

Els US són ones mecàniques amb freqüències superiors a 16kHz. Aquestes ones viatgen a través del material o superfície d'aquest amb una velocitat, que es funció de la naturalesa de l'ona i del material pel qual es propaga (Knorr et al, 2004).

Els US es poden dividir en dos grups en funció de la freqüència de propagació:

- Els US de baixa intensitat o de senyal són els que presenten unes freqüències compreses entre 100 kHz i 20MHz, amb intensitats inferiors a  $1\text{W}/\text{cm}^2$ . Les aplicacions de baixa intensitat són aquelles en que les ones ultrasòniques s'utilitzen per obtenir informació sobre el medi en que es propaguen sense que es produeixin alteracions del mateix.
- Els US d'alta intensitat o potència presenten freqüències compreses entre 20 - 500 kHz i intensitats superiors a  $1\text{ W}/\text{cm}^2$ , aquestes ones si que produeixen efectes permanents en el medi on es propaguen, cosa que els fa interessants a l'hora de modificar certes propietats del material objecte d'estudi i observar l'evolució.

Si es consideren els líquids, l'efecte dels US de potència estan relacionats principalment amb els fenòmens de cavitació. Els ultrasons es propaguen mitjançant una sèrie d'ones de compressió i expansió induïda per les molècules del mitjà pel qual es propaga (Soria et al, 2010).

Actualment, en el mercat, hi ha dos sistemes que es poden utilitzar per fer un tractament amb ultrasons, en funció del producte a tractar. Aquests són.

Els banys d'ultrasons: Con el seu nom indica, es tracta d'un bany, normalment d'acer inoxidable, on en la part del fons s'hi col·loquen els transductors que són els que generen els ultrasons, molts d'aquests tancs incorporen una resistència per termostatitzar el líquid i així poder controlar la temperatura. Avui en dia aquests poden

treballar en continu o mitjançant polsos electrònics, també incorporen un sistema per regular la potència o intensitat de d'ultrasò.

Sonda: Aquí, el principi és el mateix que en el cas dels tancs, però el sistema d'aplicació no és el mateix. L'avantatge d'aquest mètode, es que es poden reemplaçar les sondes. Hi ha tot un ventall de sondes cada una diferent de les altres i amb aplicacions diferents. Per exemple, segons la secció de la sonda, es genera més o menys energia a la punta per unitat de superfície.

Dintre de les aplicacions actuals dels US de potència, cal destacar la utilització d'aquests, com una tècnica econòmica, reproducible i eficient en processos d'extracció de components bioactius.

Tots els efectes mecànics que generen els US de potència poden accelerar la difusió interna, donant lloc al augment en la transferència de massa (Jian-Bing et al, 2006) fent que augmenti la penetració del dissolvent dins la matriu de la mostra (Rostagno et al, 2003). Si la mostra es eixuta, es pot utilitzar els ultrasons de potència per generar "l'inflament" i la hidratació, ja que s'obren els porus de les parets cel·lulars (Vinatoru, 2001). D'altra banda les condicions suaus de funcionament normalment emprades en l'extracció assistida per ultrasons fa que no es generin canvis significatius en l'estructura o propietats moleculars i en la funcionalitat dels components bioactius, aspecte essencial en el cas de components sensibles al calor, com són els components antioxidants (Chafloor et al, 2009).

En els darrers anys, també s'ha estudiat l'efecte dels US de potència en processos d'assecatge en aliments (De la Fuente-Blanco et al, 2006). Els ultrasons de potència produeixen una sèrie de canvis dins l'estructura dels aliments (micro-agitació, formació de canals microscòpics i cavitació de l'aigua) que faciliten l'eliminació de l'aigua, assecant l'aliment (Mulet et al, 2003). Aquest efecte es tradueix en què es poden dur a terme processos d'assecatge d'aliments en condicions més suaus de temperatura (García-Pérez, 2007), obtenint-se productes assecats de màxima qualitat.

A més, els ultrasons de potència també poden modificar els processos de cristallització a partir del control de la nucleació i la taxa de creixement dels cristalls en aliments congelats (Luque de Castro et al, 2007).

L'aplicació de forma incontrolada o abusiva del ultrasons de potència, pot ser perjudicial per la conservació o qualitat dels aliments, a causa de l'aparició de radicals lliures, que poden reaccionar i fer malbé l'aliment mitjançant reaccions d'oxidació fent que aquest perdi, en gran mesura, tant els atributs nutritius com sensorials.

Si aquesta tecnologia s'aplica de manera controlada, per exemple mitjançant polsos ultrasònics, es poden evitar o reduir les implosions de les bombolles d'aire i amb això s'obtenen resultats molt interessants com per exemple la degasificació de diferents líquids.

De fet, aquest ha estat el principi que s'ha fet servir en aquest estudi per intentar eliminar la major quantitat possible d'oxigen retengut dins la matriu de l'oli d'oliva. Mitjançant l'aplicació de polsos ultrasònics, dintre de l'oli es formen les bombolles d'aire (oxigen) però quan la potència no és suficientment gran per fer-les implosionar, aquestes augmenten de volum, i per diferència de densitat, emigren cap a la superfície del líquid. Una altra conseqüència de la no implosió de les microbombolles és la no formació de microjects, els quals podrien causar un augment important de la temperatura, amb això fa que no s'arribi a escalfar el líquid, evitant la formació de radicals lliures i en conseqüència les reaccions d'oxidació.

Un dels objectius que han motivat l'execució del treball que es presenta és l'estudi del potencial ús d'aquesta tècnica com a pretractament per a la conservació, sense alterar les condicions físico-químiques ni els atributs sensorials, de l'oli d'oliva verge extra.

## **2.- OBJECTIU DEL TREBALL**

## 2.- OBJECTIU DEL TREBALL

Actualment l'oli d'oliva verge extra està considerat com un dels aliments més rellevants de l'anomenada dieta mediterrània. Aquesta dieta i dintre d'aquesta l'oli d'oliva està considerat un dels aliments més saludables per lluitar contra les malalties cardiovasculars i per a la prevenció de certs tipus de càncer (Huang et al, 2008). Aquest fet ha generat un gran interès per aquest aliment, tant en termes de producció, com d'obtenció d'un oli d'oliva cada vegada de més qualitat, així com en tot els aspectes relacionats amb la conservació d'aquest valuós producte.

El present projecte s'emmarca dintre d'aquest darrer punt: la conservació de l'oli d'oliva; així, l'OBJECTIU GENERAL de l'estudi es basa en establir la metodologia o procediment més adient per a la conservació de l'oli d'oliva verge extra, amb la finalitat d'allargar la seva vida útil, entenent com a vida útil l'estabilitat dels paràmetres de qualitat tan físico-químics com sensorials. En concret, en aquest estudi s'ha utilitzat un oli d'oliva monovarietal elaborat amb olives de la varietat *empeltre o mallorquina*. Aquest oli fou elaborat expressament per a la realització d'aquest projecte a la Cooperativa de Sóller i sota la directa supervisió de la DO Oli de Mallorca.

D'acord amb la literatura científica, alguns dels aspectes que cal tenir més en compte alhora de conservar l'oli d'oliva són la temperatura, la presència/absència de llum, l'ús d'atmosferes modificades i el tipus d'envàs. Tots aquests aspectes s'han tingut en consideració en la planificació experimental del projecte, i a més a més, s'ha incorporat una nou procediment per a la conservació de l'oli, basat en la utilització d'ultrasons de potència, aplicats en forma de polsos ultrasònics amb la finalitat d'eliminar parcial o totalment l'oxigen present a la matriu de l'oli d'oliva, i així, minimitzar les potencials reaccions d'oxidació. El període d'estudi fou de setze mesos, durant els quals es realitzaren de forma regular anàlisis físico-químics i sensorials amb la finalitat de seguir l'evolució de la qualitat dels olis.

Dintre d'aquest context i per tal d'assolir l'objectiu general, es varen establir els següents objectius concrets:

- En primer lloc, avaluar l'efecte del pretractament amb US de potència sobre els principals paràmetres de qualitat de l'oli d'oliva verge extra. Donat que

l'aplicació d'ultrasons podria modificar les característiques de l'oli d'oliva, per a la validesa d'aquest procediment de conservació es essencial que la qualitat de l'oli d'oliva verge extra no es vegi alterada

- Investigar l'efecte de l'absència/presència de llum sobre la qualitat de l'oli d'oliva verge extra durant el període d'emmagatzematge.
- Investigar l'efecte de l'ús d'una atmosfera inert (argó) sobre la qualitat de l'oli d'oliva verge extra durant el període d'emmagatzematge.
- Investigar l'efecte de la temperatura (6°C i 20°C) sobre la qualitat de l'oli d'oliva verge extra durant el període d'emmagatzematge.
- Investigar l'efecte de l'aplicació d'un pretractament amb US de potència, combinat amb l'ús d'una atmosfera modificada, absència de llum i baixa temperatura (6°C), sobre la qualitat de l'oli d'oliva verge extra durant el període d'emmagatzematge.

El caire innovador que ofereix aquest projecte dintre de l'àmbit oleícola, no és només per què no es té constància de que s'hagin fet estudis basats en l'oli monovarietal elaborat a partir de la varietat d'oliva *empeltre* o *mallorquina*, sinó, sobre tot, pel que suposa l'aplicació dels ultrasons de potència com a possible pretractament per a la conservació de l'oli. Després d'una exhaustiva recerca bibliogràfica, no es té coneixement de l'aplicació d'aquest procediment, ni de cap altre basat en aquesta tecnologia, amb la finalitat de contribuir a la millora de la conservació de la qualitat l'oli d'oliva verge extra.

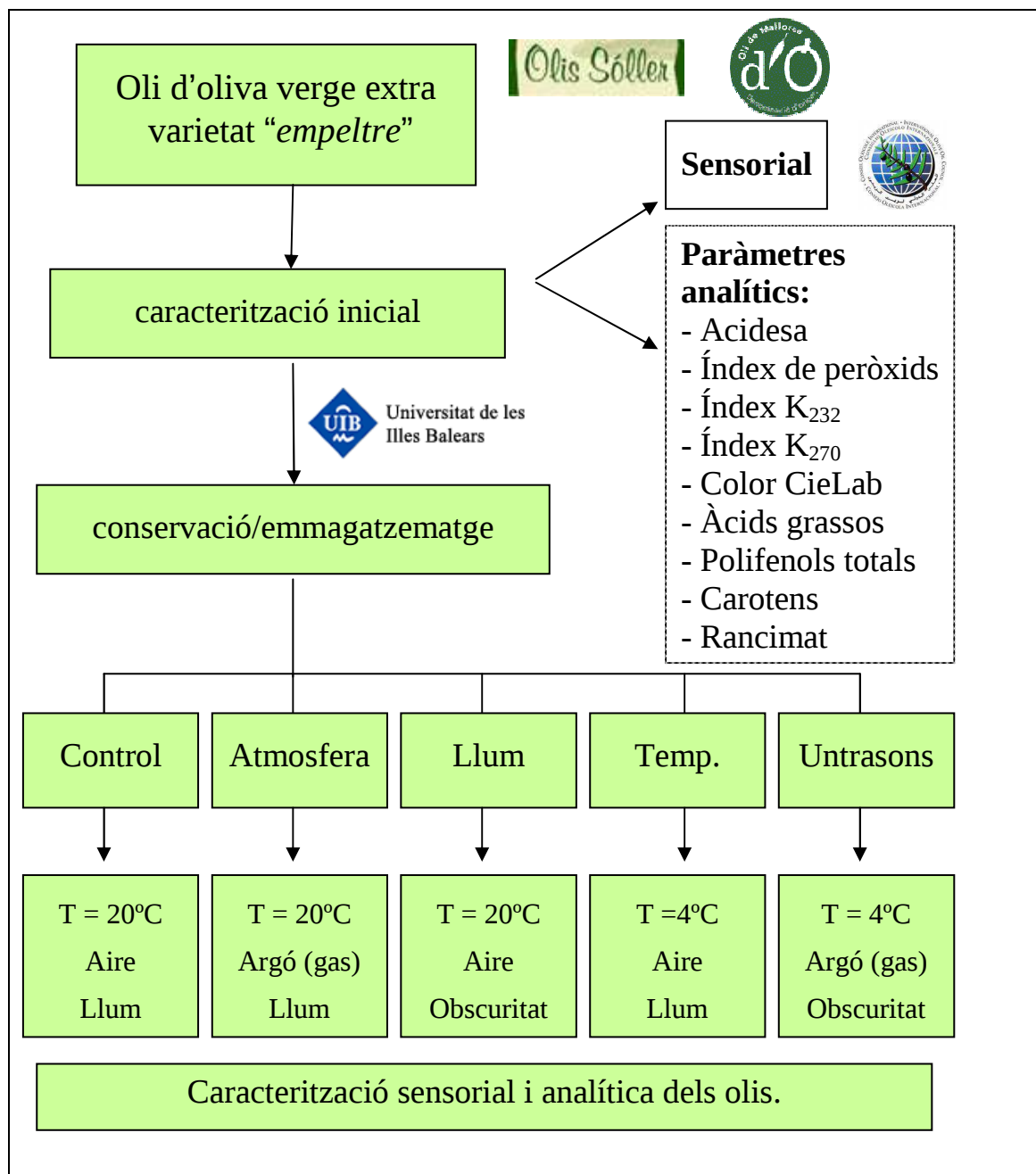
El projecte està dirigit a un sector clau dintre del sector agroalimentari de les Illes Balears com és el de l'oli d'oliva, reconegut sota la màxima indicació de qualitat com és la Denominació d'Origen protegida. A més, l'elecció d'aquest sector s'ha fet motivada pel notable augment, tant de les dades de producció com en el nombre d'elaboradors i productors adscrits a la Denominació d'Origen, que ha experimentat aquest sector en els darrers anys.

### **3.- MATERIALS I METODES**

### 3.- MATERIALS I MÈTODES

A la figura següent apareix representat de forma esquemàtica la planificació experimental dut a terme per a la realització del projecte que es presenta.

Figura 2 Planificació experimental corresponent al treball sobre metodologies de conservació de l'oli verge extra elaborat a partir d'olives de la varietat *empeltre* o *mallorquina*.



### 3.1.- Materials: oliva i elaboració de l'oli d'oliva verge extra

Per realitzar aquest estudi s'ha utilitzat un oli d'oliva verge extra monovarietal procedent d'olives *empeltre* o *mallorquina*. L'oli es va elaborar a la Cooperativa Agrícola de Sóller "Sant Bartomeu". Les olives es van recollir d'una finca afiliada a la cooperativa de Sóller, situada a la Serra de Tramuntana el dia 10 de novembre de 2008. Amb la finalitat de minimitzar el temps entre la collita i l'extracció de l'oli, l'elaboració de l'oli es va realitzar al mateix dia. Es van obtenir aproximadament uns 30 litres d'oli d'oliva verge extra, mitjançant el procés continu de tres fases, amb aquest sistema s'obtenen olis de màxima qualitat, tant pel que fa a les propietats físico-químiques com als atributs sensorials característics de l'oli d'oliva verge extra.

#### 3.1.1.- Envasament de l'oli.

Una vegada elaborat l'oli, es va envasar emprant botelles comercials de vidre obscur amb una capacitat de 250 ml (figura 3), subministrades per la Cooperativa de Sóller. Es va decidir embotellar l'oli sense filtrar, amb això, malgrat l'aspecte inicialment tèrbol, es garanteixen al màxim les propietats sensorials (Gomez-Caravaca et al, 2007). Es van destinar 24 botelles per cada un dels diferents procediments d'emmagatzematge objecte d'estudi.

Les metodologies o tècniques d'envasament de l'oli utilitzades foren les següents:

- **Control (1):** aquesta mostra pretén simular l'oli que un consumidor habitual pot conservar a casa seva, malgrat això les mostres (botelles de vidre obscur de 250 ml) es conservaren a 20°C per evitar sobtats canvis de temperatura durant el llarg període d'emmagatzematge.
- **Atmosfera modificada (2):** aquesta mostra fou conservada en botelles de vidre obscur de 250 ml en atmosfera inert. Això s'aconseguí desplaçant l'aire de la botella amb argó. La temperatura d'emmagatzematge fou de 20°C.
- **Absència de llum (3):** aquesta mostra fou conservada dintre de botelles de vidre de 250 ml recobertes amb varies capes de paper d'alumini per garantir l'opacitat

total, evitant la presència de llum. La temperatura d'emmagatzematge fou de 20°C.

- **Baixa temperatura (4):** donat que l'oli d'oliva no és més que un suc d'una fruita, aquesta mostra es conserva en botelles de vidre obscur de 250 ml a temperatura de refrigeració (6°C).
- **Ultrasons (5):** aquesta mostra fou pretractada amb ultrasons de potència (s'aplicaren polsos ultrasònics durant 10 minuts en un bany d'ultrasons termostatzat, la temperatura del bany en cap moment superà els 30°C) i conservada en botelles de vidre obscur de 250 ml a temperatura de refrigeració (6°C), en atmosfera modificada (Ar) i en absència de llum.

Figura 3 Fotografia del tipus de botella utilitzada per a cada envasament



### 3.2.- Anàlisis físico-químico i sensorial dels olis

Per estudiar l'evolució de la qualitat dels olis conservats emprant les diferent metodologies anteriorment descrites es realitzà un seguiment dels principals paràmetres físico-químics i sensorials durant un període aproximat de setze mesos. La major part dels diferents anàlisis es realitzaren en intervals aproximats de dos mesos.

A la taula 6, es mostren les dates en les quals es realitzaren les anàlisis dels paràmetres físico-químics, a més del lloc específic on es dugueren a terme.

Taula 6. Dates i laboratoris en els quals es realitzaren els diferents anàlisis fisicoquímics de les diferents mostres d'oli d'oliva

| <b>Caracterització físico-química</b> | <b>Data</b>            | <b>Lloc</b>  | <b>Evolució (mesos)</b> |
|---------------------------------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| <b>Inicial</b>                        | 12 de Novembre de 2008 | Lab. UIB     | 0                       |
|                                       | 18 de Novembre de 2008 | Lab. Reus    |                         |
|                                       | 1 de Desembre de 2008  | Lab. Granada |                         |
| <b>Anàlisi 1</b>                      | 12 de Gener de 2009    | Lab. UIB     | 2                       |
|                                       | 15 de Gener de 2009    | Lab. Granada |                         |
| <b>Anàlisi 2</b>                      | 17 de Març de 2009     | Lab. UIB     | 4                       |
| <b>Anàlisi 3</b>                      | 11 de Maig de 2009     | Lab. UIB     | 6                       |
| <b>Anàlisi 4</b>                      | 10 de Juliol de 2009   | Lab. UIB     | 8                       |
| <b>Anàlisi 5</b>                      | 15 de Setembre de 2009 | Lab. UIB     | 10                      |
| <b>Anàlisi 6</b>                      | 9 de Novembre de 2009  | Lab. UIB     | 12                      |
| <b>Anàlisi 7</b>                      | 9 de Març de 2010      | Lab. UIB     | 16                      |

De forma paral·lela als anàlisis fisicoquímics, es van dur a terme els anàlisis organolèptics. Aquest tipus d'anàlisis foren realitzats per una banda al laboratori d'anàlisi sensorial del pannell de tast oficial de Catalunya que es troba a Reus (Tarragona) i per altra, a un dels panells de tast oficials d'Andalusia, en concret el Laboratori Agroalimentari de Granada, que es troba a la localitat d'Atarfe (Granada).

Ambdós laboratoris disposen del reconeixement nacional i internacional del Consell Oleícola Internacional (COI) per a la realització d'anàlisis sensorial d'olis d'oliva, i per a la certificació oficial de la qualitat dels mateixos.

El pannell de tast de Granada ofereix un anàlisi simplificat de la qualitat sensorial dels olis d'oliva analitzats, valorant per una banda la mitjana dels possibles defectes, així com la mitjana dels possibles atributs positius detectats. En canvi el panell de tast oficial de Catalunya, ofereix un anàlisi sensorial més exhaustiu, on s'especifiquen les intensitats, tant dels diferents atributs positius (fruitat d'oliva, amarga, picant, dolç, astringent, etc.), com dels diferent tipus de defectes (amuntagades, humitat, avinagrat, ranci, metàl·lic, etc.). Per aquest fet, es va decidir enviar un major número de mostres al pannell de tast de Catalunya, que al de Granada. A la taula 7, hi apareixen les dates d'enviament, així com les dates en les quals els olis foren analitzats per a cada un dels laboratoris de tast.

Taula 7. Dates i llocs en els quals s'efectuaren les diferents anàlisis sensorials de les diferents mostres d'oli d'oliva

| <b>Pannell de Tast Oficial de Catalunya (Reus).</b> |                        |                        |
|-----------------------------------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>Anàlisi Sensorial</b>                            | <b>Enviat</b>          | <b>Analitzat</b>       |
| <b>Inicial</b>                                      | 12 de Novembre de 2008 | 18 de Novembre de 2008 |
| <b>4t mes</b>                                       | 6 de Març de 2009      | 10 de Març de 2009     |
| <b>6è mes</b>                                       | 8 de Maig de 2009      | 14 de Maig de 2009     |
| <b>8è mes</b>                                       | 25 de Juny de 2009     | 2 de Juliol de 2009    |
| <b>10è mes</b>                                      | 16 de Setembre de 2009 | 23 de Setembre de 2009 |
| <b>12è mes</b>                                      | 30 d'Octubre de 2009   | 03 de Novembre de 2009 |
| <b>16è mes</b>                                      | 4 de Març de 2010      | 10 de Març de 2010     |

| <b>Pannell de Tast del Laboratori Agroalimentari de Granada (Atarfe).</b> |                        |                        |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>Anàlisi Sensorial</b>                                                  | <b>Enviat</b>          | <b>Analitzat</b>       |
| <b>Inicial</b>                                                            | 17 de Novembre de 2008 | 20 de Gener de 2009    |
| <b>2n mes</b>                                                             | 18 de Gener de 2009    | 3 de Març de 2009      |
| <b>12è mes</b>                                                            | 3 de Novembre de 2009  | 11 de Novembre de 2009 |
| <b>16è mes</b>                                                            | 8 de Març de 2010      | 2 de Maig de 2010      |

Seguidament es descriuen els diferents paràmetres físico-químics analitzats per a cada una de les diferents metodologies de conservació assajades: grau d'acidesa, índex de peròxids, paràmetres d'absorció a l'UV (coeficients d'extinció), composició d'àcids grassos, color, polifenols totals, contingut en carotens i estabilitat oxidativa.

### 3.2.1.- Grau d'Acidesa

El grau d'acidesa determina la quantitat d'àcids grassos lliures que hi ha a un oli, expressant-se en percentatge d'àcid oleic. El procediment consisteix en dissoldre la mostra d'oli en una mescla d'èter etílic i etanol (1:1 v/v) prèviament neutralitzada y valorar amb una dissolució d'hidròxid potassi 0.1M fins a arribar al viratge indicat per la fenolftaleïna. El pes de la mostra es pren tenint en compte el grau d'acidesa esperat, 20 g si es preveu un grau d'acidesa inferior a 1 y 10 g si el grau d'acidesa es preveu que estigui entre 1 i 4. (Reglament CEE 2568/91 Annex II).

L'expressió de l'acidesa ve definida per:

$$GA = \frac{V \cdot C \cdot M}{10 \cdot P}$$

On:

GA: Grau d'acidesa expressat en % d'àcid oleic.

V: Volum de la solució alcohòlica d'hidròxid potassi consumit durant la valoració (ml).

C: Concentració exacta de la solució alcohòlica d'hidròxid potassi.

M: Massa molecular de l'àcid en que s'expressa el resultat (àcid oleic 282,27).

P: Pes de la mostra d'oli (g).

### 3.2.2.- Índex de Peròxids

L'índex de peròxids dóna informació sobre l'estat d'oxidació d'un oli i fa referència a la quantitat (expressada com a miliequivalents d'oxigen actiu per kg d'oli) d'hidroperòxids de l'oli que provoquen l'oxidació del iodur potassi en les condicions descrites en el reglament CEE 2568/91 annex II. El iodur alliberat es valora amb una solució valorada de tiosulfat sòdic.

El procediment és el següent: dins un erlenmeyer, previst de tap esmerilat, es desplaça l'aire de l'interior amb un gas inert, en el nostre cas l'argó, després es pesen 2.5 g d'oli y es dissolen amb 25 ml d'una solució de cloroform:àcid acètic (10:15 v/v) i s'hi afegeix 1 ml d'una solució saturada de iodur potassi. Es tapa l'erlenmeyer, es cobreix amb paper d'alumini, s'agita 1 minut i es guarda durant 5 minuts a l'obscuritat. Transcorregut aquest temps s'afegeixen 75 ml d'aigua destil·lada i es valora el iode alliberat amb una solució de tiosulfat sòdic 0.01 N, utilitzant una solució de midó com indicador. Simultàniament es realitza una prova amb un blanc per comprovar l'estat dels reactius.

L'índex de peròxids es calcula mitjançant la següent expressió:

$$IP = \frac{V \cdot N \cdot 1000}{P}$$

On:

IP: Índex de peròxids expressat en miliequivalents d'oxigen actiu per kg d'oli.

V: Volum de la solució de tiosulfat sòdic emprada per a la valoració (mL).

N: Normalitat de la solució de tiosulfat sòdic.

P: Pes de la mostra d'oli (g).

### 3.2.3.- Absorbància a l'Ultraviolat (UV): Paràmetres $K_{232}$ i $K_{270}$

La prova espectrofotomètrica a l'UV proporciona informació sobre l'estat de conservació de l'oli i de com els processos tecnològics han influït en aquesta conservació.

Les absorcions a les longituds d'ona indicades en el mètode es deuen a la presència de sistemes diènics i triènics conjugats. Els valors d'aquestes absorcions s'expressen com extinció específica  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  (extinció d'una solució de matèria oliosa al 1% en un dissolvent determinat dins un espessor d'un centímetre) que s'expressa convencionalment com a K, també denominat coeficient d'extinció.

El procediment consisteix en pesar 0.25 g d'oli dins un matrau aforat de 25 ml. S'enrasa amb isooctà. Després es llegeix l'absorbància de la solució a 232 i 270 nm en front a l'isooctà. (Reg CEE 2568/91 Annex IX).

Ambdós paràmetres s'expressen com:

$$K_1 = \frac{E_1}{C \cdot e}$$

On:

$K_1$ : Extinció específica a la longitud d'ona "1".

$E_1$ : Extinció mesurada a la longitud d'ona "1".

C: Concentració de la dissolució (g/100 ml).

e: Espessor de la cubeta (cm).

### 3.2.4.- Determinació de la composició d'àcids grassos

El mètode per determinar el contingut d'àcids grassos es basa en la determinació dels ésters metíl·lics dels àcids grassos de l'oli d'oliva mitjançant cromatografia de gasos.

Preparació dels ésters metíl·lics: La preparació dels ésters metíl·lics es dur a terme seguint el procediment descrit en el reglament CEE 2568/91 Annex X. El procediment consisteix en pesar 0.25 g de mostra en un tub de vidre amb rosca, afegir 500 µL d'hidròxid de potassi en metanol 2M i 5 ml d'èter de petroli. Agitar durant 2 minuts en "vortex" i deixar reposar una hora. Transcorregut aquest temps es passa la part superior de la solució als vials per el mostrejador automàtic del cromatògraf, es programa la seqüència i es procedeix a realitzar l'injecció.

Anàlisi dels ésters metíl·lics: S'ha determinat la composició qualitativa d'una mescla d'ésters metíl·lics d'àcids grassos, obtinguts pel procediment anterior, per cromatografia de gasos, segons el mètode descrit en el Reg CEE 2568/91. La identificació de cada un d'ells s'ha realitzat per comparació dels temps de retenció amb una solució patró dels ésters metíl·lics dels àcids grassos purs.

S'ha utilitzat un cromatògraf Hewlett Packard (HP 5890) equipat amb un detector d'ionització de flama, connectat a un integrador del programa HP 3365 Chem Station. S'ha utilitzat una columna capil·lar HP-INNOWAX (Crosslinked Polyethylene Glycol) de 30 m de longitud, 0.32 mm de diàmetre intern i 0.50 µm d'espessor de fase.

Les condicions cromatogràfiques utilitzades foren les següents:

- T detector: 250°C.
- T injector: 250°C
- Programa de temperatura del forn: 120°C durant 5 minuts, augmentar la temperatura a raó de 10°C/min fins a 180°C, mantenir durant 30 minuts. Tornar a augmentar a raó de 10°C/ min fins a 210°C i mantenir durant 21 minuts (total 65 minuts).
- Pressió del gas portador (heli): 15 psi
- Split: 1,5:100
- Volum d'injecció: 1µL.

Per calcular el contingut d'un component donat (i) (expressat amb percentatge en massa d'esters metí·lics), mitjançant la determinació del percentatge que representa l'àrea del seu pic en relació amb la suma de les àrees de tots els pics, s'aplica la següent expressió:

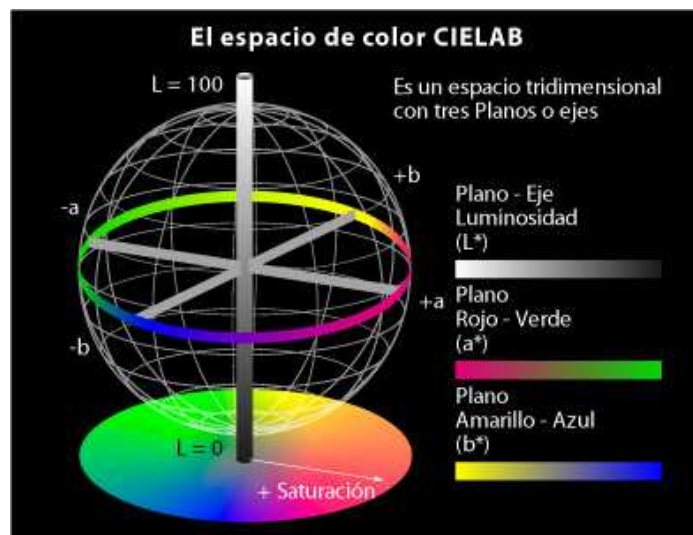
$$\frac{A_i}{\sum A} \times 100$$

On  $A_i$  correspon a l'àrea del pic corresponent al component (i), mentre que el  $\sum A$  correspon a la suma de les àrees de tots els pics.

### 3.2.5.- Determinació de les coordenades de color (CieLab)

Per a la determinació del color s'ha utilitzat un colorímetre CR-300 de la casa MINOLTA i treballant dins l'espai cromàtic CIELab, definit l'any 1974 per la "Commission Internationale de l'Éclairage (CIE)".

Figura 4. Espai de color CIELab.



L'espai CIELab és un sistema de coordenades cartesianes definit per les variables  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$ . La coordenada  $L^*$  rep el nom de lluminositat i pot agafar valors de 0 pel negre a 100 pel blanc. Les coordenades colorimètriques  $a^*$  i  $b^*$  formen el pla perpendicular a la lluminositat. La coordenada  $a^*$  defineix la desviació del punt acromàtic corresponent a

la lluminositat cap al vermell si  $a^* > 0$  i verd si  $a^* < 0$ . Paral·lelament la coordenada  $b^*$  defineix la desviació cap al groc si  $b^* > 0$  fins al blau si  $b^* < 0$ , com es mostra en la següent figura.

Per realitzar la mesura, s'utilitza una capsula de petri 35 x 10 mm de poliestirè sobre un fons blanc, s'ha de tenir en compte a l'hora de realitzar la mesura, que no quedi aire entre la superfície de l'oli i la tapa de la capsula.

Una altra forma d'observar la variació global de color es duent a terme l'anàlisi de la variació de color utilitzant la següent expressió:

$$\Delta E = \sqrt{(L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2}$$

On  $\Delta E$  representa la variació de color entre dues mostres determinades.

### 3.2.6.- Carotens

La concentració total de carotens s'ha calculat mesurant l'absorbància a 449 nm, a partir de 0.25 g l'oli d'oliva dissolt en 5 mL d'hexà, utilitzant una recta de calibratge construïda a partir de diferents dissolucions de  $\beta$ -Carotè emprant les mateixes condicions (Caponio et al, 2005), el resultat s'expressa com a mg de carotens/kg d'oli.

### 3.2.7.- Polifenols totals

La determinació dels polifenols totals s'ha realitzat tenint en compte el mètode descrit per (Vázquez et al, 1973) modificant la utilització del reactiu Folin-Ciocalteu en lloc de Folin-Denis. El procediment consta de dues parts, en la primera fase es fa l'extracció dels polifenols i en la segona es determina la quantitat total mitjançant colorimetria.

*Obtenció de l'extracte de polifenols:* Es dissolen 10 g de mostra d'oli en 50 mL d'hexà i s'extreuen amb tres porcions de 20 mL d'una solució de metanol:aigua (60:40 v/v) en un embut de decantació agitant cada vegada durant 2 minuts. Les capes inferiors

(extracte de polifenols) es decanten directament en un matrau aforat de 100 mL que s'enrasa finalment fins a la marca amb aigua destil·lada.

*Determinació colorimètrica del polifenols:* El reactiu de Folin-Ciocalteu està constituït per una mescla dels àcids fosfomolibdíl·lic i fosfowolfràmic, els quals es redueixen amb els polifenols en medi bàsic generant una mescla d'òxids de molibdè i de wolframi que presenten coloració blava i on la intensitat del color blau és proporcional a la quantitat de polifenols presents a l'extracte.

El procediment és el següent: dins un erlenmeyer de 50 mL s'addicionen 7,5 mL d'aigua destil·lada, 1 mL d'extracte de polifenols i 0,5 mL del reactiu Folin-Ciocalteu. S'agita per mesclar-ho, es deixa reposar 3 minuts i s'hi afegeix 1 mL d'una solució de carbonat sòdic al 7,5%, s'agita per mesclar-ho i es deixa reposar a l'obscuritat durant una hora. Passat aquest temps es mesura l'absorbància a 725 nm d'una alíquota filtrada dins d'una cubeta d'un centímetre de pas òptic.

Per a quantificar-los es construeix una recta patró, operant de la mateixa manera però substituint l'extracte de polifenols per varies dissolucions d'àcid cafèic de concentració coneguda. Les concentracions de les dissolucions emprades pel calibratge es troben entre 50 i 500 ppm d'àcid cafèic. Els resultats s'expressen com mg d'àcid cafèic per kg d'oli.

### **3.2.8.- Estabilitat oxidativa. Mètode Rancimat**

L'estabilitat oxidativa d'un oli es defineix com el temps necessari per a que l'oli comenci a presentar símptomes d'enranciment. Aquesta estabilitat depèn de les característiques pròpies de l'oli, com poden ser el grau d'insaturacions, el contingut d'antioxidants naturals (polifenols) i la presència de traces metàl·liques, l'estat d'oxidació, etc. A més a més, aquest paràmetre pot variar en funció de les condicions ambientals, és a dir: temperatura, presència de llum, presència d'oxigen, qualitat i mida del recipient, etc.

Per a la determinació de l'estabilitat oxidativa, s'ha utilitzat un Rancimat 679 marca (Metrohm Ltd CH-9101, Herisau, Suïssa).

El procediment emprat fou el següent: es pesen 3g de mostra dins el tub de reacció i es col·loca dins el bloc calefactor. Es connecta el sortidor d'aire i les sondes de mesura. Les corbes d'oxidació es van enregistrant automàticament per mesura de conductivitats, representant l'estabilitat per temps en hores del període d'incubació mitjançant la detecció del punt de major curvatura de la corba experimental. Les determinacions es realitzaren a 100°C i amb un flux d'aire de 10 L/h.

### **3.2.9.- Anàlisi sensorial**

Com ja s'ha comentat, l'anàlisi organolèptic de les mostres d'oli fou realitzat pel Panell de Tast Oficial d'Olis Verges d'Oliva de Catalunya, així com pel Panell de Tast del Laboratori Agroalimentari de Granada.

Per a la caracterització sensorial i classificació organolèptica dels olis s'ha utilitzat el mètode de tast descriptiu sense repeticions, descrit pel Consell Oleícola Internacional aplicant la norma CE N.640/2008, de 4 de juliol de 2008.

El mètode descrit només es aplicable en olis d'oliva verge i en la classificació d'aquests, en funció de la intensitat dels defectes percebuts, determinada per un grup de tastadors especialment seleccionats, entrenats i avaluats que conformen el panell de tast, per a què l'anàlisi sigui significatiu, aquest panell ha d'estar format per entre 8 i 12 tastadors.

Les condicions de l'assaig són molt específiques i s'ajusten a la norma del Consell Oleícola Internacional (COI/T.20/Doc.nº 15/Res. 2). Cada tastador disposa d'una copa opaca normalitzada (mida i material) tapada amb un vidre de rellotge, per evitar que s'escapin els aromes, que conté entre 14 i 16 ml d'oli. Aquesta copa es diposita sobre una manta calefactora, ja que, segons la normativa, la copa s'ha de mantenir a una temperatura de  $28 \pm 2^{\circ}\text{C}$  durant l'assaig.

Una vegada que l'oli s'estabilitza a la temperatura de treball, es pot començar amb l'anàlisi organolèptic, el qual es realitza en varies fases:

La primera fase, és una fase visual, on es valora el color i l'aspecte de l'oli d'oliva en repòs a través de la copa incolora. Per a la viscositat, es fan varies voltes a la copa quasi vertical i se n'observa la permanència de l'oli a les parets.

Per a la fase olfactiva els tastadors han d'inclinar al màxim possible la copa coberta pel vidre de rellotge, i fer-li varies voltes a fi de mullar-ne completament el seu interior. Immediatament s'ha d'olorar la mostra amb inspiracions lentes i intenses per tal d'identificar-ne les aromes. No s'han de sobrepassar els 30 segons per evitar la saturació olfactiva, finalment s'anoten les aromes trobades.

A la fase en boca, es prenen uns 3-4 ml d'oli i es distribueixen per tota la cavitat bucal cercant les zones més sensibles per detectar cada un dels atributs gustatius i tàctils. També es valora la combinació d'ambdós amb els olfactius, coneguda com a flavor. Passat un temps dins la boca, l'oli s'oxigena i escalfa i es pot valorar per via retronasal l'aparició de noves aromes secundàries. Finalment el tastador anota al full de tast les sensacions a mesura que es perceben.

Un cop ingerit l'oli es podrà apreciar la persistència i, finalment, retificar la coherència del conjunt i fer-ne una valoració global dels atributs i el grau d'equilibri i l'harmonia que assoleixen, la qual cosa es traduirà en un valor d'intensitat de 0 a 10.

Una vegada que el tastador ha realitzat l'anàlisi, entrega el full de tast degudament emplenat al cap del panell, on aquest, reagrupant els fulls de tots el tastadors, confeccionarà el resultat final, expressat com a una mitjana de intensitat de cada atribut i defecte, avaluant també la seva desviació típica sòlida.

Per a que pugui ser expressat un defecte o atribut, com a tal valor, aquest ha d'haver estat identificat per més del 33% dels tastadors.

### **3.3.- Anàlisi estadístic**

Per a cada un del paràmetres físico-químics estudiats s'han enregistrat tres replicats, calculant en cada un d'ells la mitjana i la desviació Standard (SD), utilitzant el paquet Microsoft Office (EXCEL) en la versió de 2007, com a eina informàtica. Utilitzant el

mateix full de càlcul, es van determinar si hi havia diferències significatives entre les mostres, mitjançant una anàlisi de variància (ANOVA) seguint el test de Tukey's amb un nivell de significació del 5% ( $p \leq 0,05$ ).

Pel que fa als valors corresponents a l'anàlisi sensorial. Cada un dels membres del panell de tast (format per entre 8 i 12 membres) expressa la intensitat de cada paràmetre, després el cap del panell avalua les intensitats, calculant la mitjana de cada un d'ells així com la desviació típica (COI/T.20 n°15/Rev.2. Setembre de 2007).

## **4.- RESULTATS I DISCUSSIÓ**

## **4.- RESULTATS I DISCUSSIÓ.**

### **4.1.- Caracterització físico-química i sensorial de l'oli d'oliva inicial i de l'oli d'oliva tractat amb ultrasons de potència (US)**

Un dels objectius que ens plantejàrem a la fase inicial del desenvolupament d'aquest projecte és el de determinar si el pretractament de les mostres d'oli d'oliva amb ultrasons de potència podria promoure modificacions significatives de la qualitat de l'oli d'oliva verge extra, en el nostre cas un oli de caràcter monovarietal procedent de la varietat coneguda com *empeltre* o també *mallorquina*. La finalitat que es pretén amb l'aplicació dels ultrasons de potència és la de reduir les reaccions d'oxidació, mitjançant l'eliminació total o parcial de l'oxigen de dintre de la matriu de l'oli, i amb això aconseguir un augment significatiu del període de vida útil de l'oli. Per tant, el primer que es va realitzar fou l'anàlisi físico-químic i sensorial tant de l'oli inicial com de l'oli tractat amb polsos ultrasònics, amb la finalitat d'observar si aquest pretractament havia alterat de forma significativa les propietats físico-químiques i sensorials de l'oli objecte d'estudi.

A més dels resultats obtinguts als laboratoris de la UIB, s'enviaren mostres d'oli a dos laboratoris espanyols de renom i d'una ampla experiència dins el món de l'oleïcultura, com són els del Panell de Tast Oficial de la Generalitat de Catalunya i el Laboratori Agroalimentari de Granada. A cada un d'aquests dos organismes es van enviar una mostra d'oli d'oliva sense tractar i una altra tractada amb polsos ultrasònics, per a què realitzessin l'anàlisi físicoquímic i sensorial d'ambdues mostres.

Els resultats dels diferents paràmetres físicoquímics analitzats, és a dir grau d'acidesa (GA), índex de peròxids (IP), i els coeficients d'extinció  $K_{232}$  i  $K_{270}$  es mostren a la taula 8.

Com es pot observar, els valors obtinguts per als tres laboratoris es troben dintre del mateix ordre i, de fet, no presenten diferències significatives per a cap dels paràmetres analitzats. A més tots els paràmetres presenten valors per sota dels límits que estableix la Reglamentació Comunitària (CEE 640/2008) per a qualificar un oli d'oliva com a verge extra.

Malgrat això, cal destacar que el GA que presenten els dos olis és força elevat i es troba quasi al límit ( $GA \leq 0,8$ ) de la desqualificació com a verge extra. Aquest fet, com es veurà al llarg del projecte, tindrà una gran importància en el comportament dels olis d'oliva durant el període de conservació.

Però de fet, la conclusió més important que es pot extreure d'aquesta primera anàlisi, és que el tractament amb polsos ultrasònics (un tractament purament físic) no modifica els valors dels principals paràmetres químics que determinen la qualitat de l'oli d'oliva verge extra.

Taula 8. Caracterització dels paràmetres de qualitat de l'oli inicial i de la mostra tractada amb ultrasons de potència

| Laboratori | Mostra    | GA<br>(% àcid olèic) | IP<br>(meqO <sub>2</sub> /kg oli) | K <sub>270</sub> | K <sub>232</sub> |
|------------|-----------|----------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|
| UIB        | Inicial   | 0,7 ± 0,1            | 10,0 ± 1,5                        | 0,11 ± 0,02      | 1,63 ± 0,03      |
|            | Ultrasons | 0,7 ± 0,1            | 10,0 ± 1,4                        | 0,11 ± 0,03      | 1,64 ± 0,04      |
| Granada    | Inicial   | 0,7 ± 0,1            | 11,5 ± 1,5                        | 0,11 ± 0,02      | 1,87 ± 0,04      |
|            | Ultrasons | 0,8 ± 0,1            | 11,0 ± 1,3                        | 0,12 ± 0,02      | 1,82 ± 0,03      |
| Reus       | Inicial   | 0,6 ± 0,1            | 9,0 ± 1,4                         | 0,12 ± 0,03      | 1,73 ± 0,02      |
|            | Ultrasons | 0,7 ± 0,1            | 9,0 ± 1,4                         | 0,13 ± 0,02      | 1,70 ± 0,02      |

D'altra banda es realitzà l'anàlisi sensorial de les dues mostres (inicial i US) per observar si hi havia diferències entre elles. Es van enviar dues mostres idèntiques a cadascun dels laboratoris oficials de tast d'olis d'oliva (Panell de Tast Oficial de Catalunya i Laboratori Agroalimentari de Granada). Com ja s'ha comentat, aquest dos laboratoris no treballen de la mateixa manera, ni tan sols donen la mateixa informació. Mentre que el laboratori de Catalunya fa una descripció exhaustiva de cada mostra desglossant cada un dels possibles atributs positius i dels seus possibles defectes, el laboratori de Granada, només facilita la valoració global tant dels atributs positius com del total de defectes.

Com es pot observar a la taula 9 corresponent a l'anàlisi sensorial realitzat per part del laboratori agroalimentari de Granada (Atarfe), la valoració global dels atributs positius és de 5,4 per a les dues mostres d'oli d'oliva, tampoc hi apareixen defectes de cap tipus. Per tant, és evident que, d'acord amb els resultats obtinguts per aquest laboratori

d'anàlisi sensorial, el fet de tractar la mostra inicial amb ultrasons pràcticament no modifica la valoració dels atributs positius com tampoc origina l'aparició de defectes.

Taula 9. Avaluació sensorial de l'oli inicial i de la mostra tractada amb ultrasons de potència. (Panell de tast del Laboratori Agroalimentari de Granada)

| <b>Mostra Inicial</b>        |                    |
|------------------------------|--------------------|
| <b>Determinació</b>          | <b>Valor</b>       |
| Mitjana del defecte          | 0                  |
| Mitjana de l'atribut positiu | 5,4                |
| Classificació                | <b>Verge Extra</b> |

| <b>Mostra Ultrasons</b>      |                    |
|------------------------------|--------------------|
| <b>Determinació</b>          | <b>Valor</b>       |
| Mitjana del defecte          | 0                  |
| Mitjana de l'atribut positiu | 5,4                |
| Classificació                | <b>Verge Extra</b> |

El tipus d'anàlisi realitzat pel Pannell de Tast Oficial de Catalunya ens va permetre poder profunditzar en la caracterització i valoració sensorial de l'oli d'oliva monovarietal de la varietat *empeltre*, així com poder-lo comparar amb detall amb l'oli de la mateixa varietat pre-tractat amb US de potència.

La caracterització organolèptica de la mostra inicial i de la mostra tractada amb US es mostra de forma esquemàtica a les figures 5a i 5b.

Com es pot comprovar a la figura 5a, corresponent als atributs positius, les mostres d'oli d'oliva verge extra de la varietat *empeltre* presenten una gran intensitat en fruitat d'oliva, també hi destaquen els atributs de dolçor, picant, amarg i el verd fulla, sense ser massa astringent. A l'apartat d'altres atributs tolerables, s'hi destaquen el d'ametlla, nous, carxofa i tomàquet. A més a més, a la figura 5b corresponent als defectes, es pot observar que no n'hi apareix cap.

Però el més important d'aquest control és comprovar que, com s'observà a l'anàlisi químic, el fet de tractar l'oli d'oliva amb polsos ultrasònics pràcticament no altera les intensitats sensorials dels diferents atributs avaluats com tampoc origina l'aparició de cap tipus de defecte.

Figura 5a. Qualificació dels atributs positius de la mostra inicial no tractada i la mostra inicial tractada amb ultrasons (pannell de tast oficial de Catalunya)

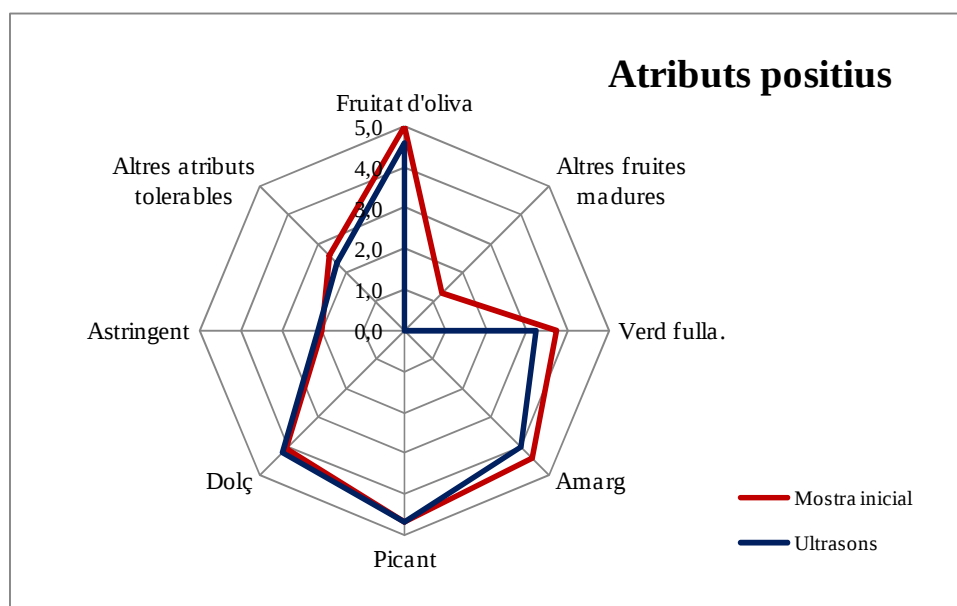
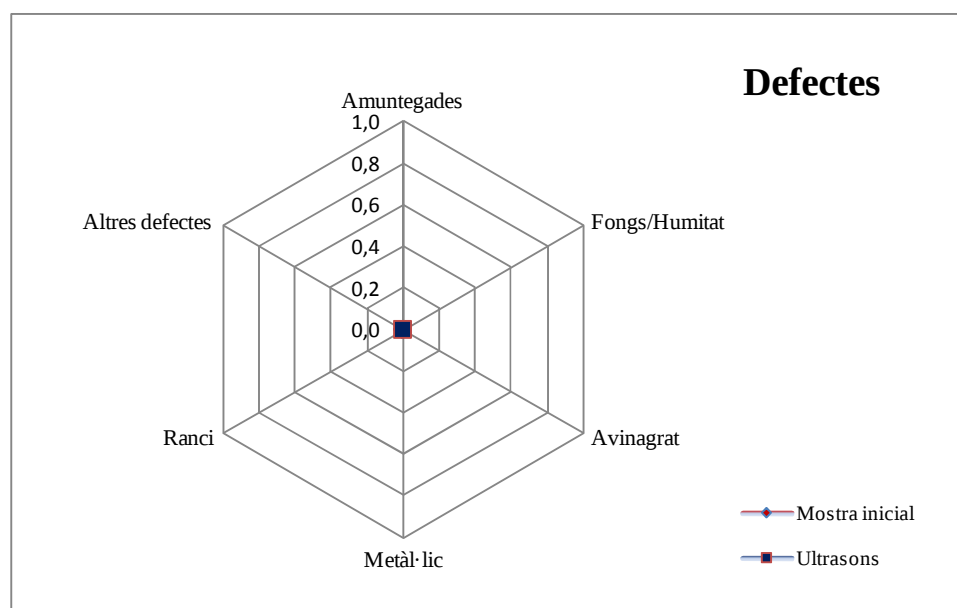


Figura 5b. Qualificació dels possibles defectes de la mostra inicial no tractada i la mostra inicial tractada amb ultrasons (Pannell de Tast Oficial de Catalunya)



Si s'observen globalment la caracterització química i l'anàlisi sensorial de les dues mostres, es pot observar com tots els valors de les dues mostres no sols són quasi idèntics sinó que també es troben dintre dels rangs establerts per la legislació vigent de la categoria d'oli verge extra. Per tant, el fet de tractar la mostra d'oli d'oliva verge

extra amb ultrasons, no altera ni la composició química ni la valoració organolèptica de la mateixa.

Aquests resultats va fer possible, el poder incloure la mostra pretractada amb US dintre de l'estudi de conservació de l'oli d'oliva i estudiar la seva evolució durant l'emmagatzament juntament amb les altres mostres sotmeses a diferents procediments de conservació.

#### **4.2.- Evolució fisicoquímica de l'oli d'oliva verge extra durant el procés de conservació**

Una vegada vist que el pretractament amb polsos ultrasònics no havia alterat de forma significativa les característiques físico-químiques i sensorials de l'oli d'oliva inicial, es va seguir d'acord amb la planificació establerta en el pla de treball.

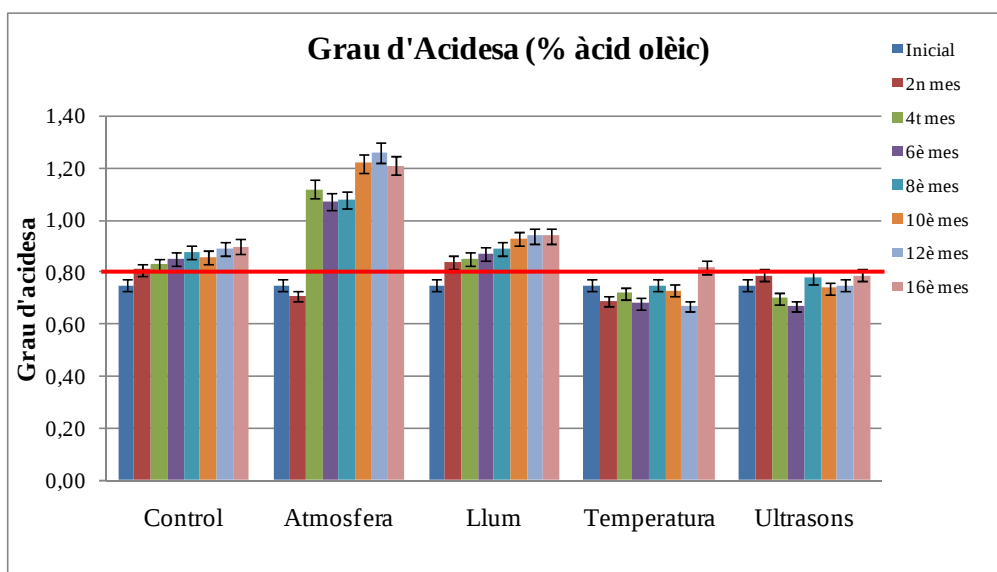
Les mostres d'oli conservades sota diferents condicions d'emmagatzament foren sotmeses a un control periòdic dels principals paràmetres físico-químics i sensorials amb la finalitat de determinar la influència de les diferents variables: atmosfera inert, absència de llum i baixa temperatura sobre la qualitat de l'oli d'oliva, a més s'incorporà la mostra pretractada amb US, donat que, com ha quedat clar, aquest tractament pràcticament no modifica les característiques (químiques i sensorials) de l'oli d'oliva verge extra de la varietat *empeltre*.

Durant el seguiment de l'evolució de les diferents mostres d'oli es determinaren, per una banda els principals indicadors químics de la qualitat que estableix la regulació dels olis d'oliva, és a dir, el grau d'acidesa, l'índex de peròxids, i els índexs espectrofotomètrics K232 i K270. Per altra banda, també es realitzà el seguiment d'altres paràmetres físico-químics com la composició en àcids grassos, el color, el contingut en polifenols, el contingut de carotens, i l'estabilitat oxidativa.

#### 4.2.1.- Grau d'acidesa (GA)

La matèria biològicament sintetitzada és neutra, per tant l'existència d'àcids grassos lliures a l'oli és una anomalia o desordre molecular producte d'un mal estat de conservació dels fruits, d'un procés incorrecte d'elaboració o d'una mala conservació. L'evolució del GA per a cada una de les diferents mostres d'oli en funció del temps d'emmagatzematge es mostren a la figura 6.

Figura 6. Evolució del grau d'acidesa per a cada una de les mostres d'oli d'oliva envasades sota diferents condicions



A la figura 6 s'ha representat en color vermell el valor màxim que pot assolir el GA per sobre del qual l'oli d'oliva no obtindria la qualificació de verge extra. Com es pot observar, l'anàlisi inicial ja es troba en un valor molt pròxim al 0,8. Aquest fet a més de donar poc marge de variació per no perdre la categoria d'oli verge extra (reglament CEE 2568/91), implica la presència d'anomalies, és a dir àcids grassos lliures amb capacitat pro-oxidant.

Com es pot observar a la figura 6, el GA corresponent a les mostres control, temperatura i ultrasons pràcticament no experimentaren variacions importants durant els 16 mesos en els quals es dugué a terme el seguiment de l'evolució del GA, mantenint-se sempre per davall del nivell màxim. No passà el mateix amb les mostres conservades sota atmosfera inert i en envàs opac, així com amb la mostra control. Com es pot observar en el primer cas, les mostres conservades en atmosfera inert experimentaren un sobtat

augment del GA entre el segon i el quart mes d'emmagatzament, mentre que en el cas de la mostra conservada en absència de llum, l'augment fou més gradual, si bé al segon mes el valor del GA determinat ja fou de 0,82, és a dir lleugerament superior al límit establert per la reglamentació europea per als olis verges extra.

Cal esmentar que l'augment del GA sofert per les mostres conservades sota atmosfera inert en cap cas superaren el valor de 1 durant els setze mesos d'emmagatzament, i en el cas de les mostres en envàs opac, a partir del quart mes de l'elaboració de l'oli presentaren valors al voltant d'1,2. Per tant, pel que fa referència a aquest paràmetre, ambdues mostres passaren de la categoria verge extra a la categoria de verge. Així i tot, les dues mostres presentaren valors llunyans al límit establert per a la categoria d'oli verge ( $GA \leq 2,0$ ). Això és, sens dubte, una prova de l'elevada estabilitat de l'oli d'oliva monovarietal elaborat a partir de la varietat *mallorquina* o *empeltre*.

Varis autors han estudiat l'evolució d'aquest paràmetre (GA) sota diferents condicions d'emmagatzematge com són l'absència/presència de llum (Caponio et al, 2005; Vacca et al, 2005), l'ús d'atmosfera inert i l'aplicació de diferents temperatures (Di Giovacchino et al, 2002). Tots els autors esmentats presenten la mateixa conclusió: l'oli d'oliva amb el temps augmenta el seu GA degut a la aparició de compostos generats durant les reaccions de degradació dels triglicèrids. En la major part dels estudis anteriors, s'observa que l'augment del GA és menor si es minimitzen les fonts potencialment oxidatives; és a dir, per a una mateixa temperatura, l'augment en el GA d'un oli d'oliva conservat en atmosfera inert és menor que un altra que no s'hi conserva i el mateix passa quan l'oli es manté en absència de llum o a baixa temperatura. Això sembla ser cert si l'oli de partida presenta un GA prou baix, on predominen les reaccions d'oxidació iniciades pels factors externs (llum, atmosfera inert, temperatura) sobre les reaccions d'oxidació generades per la presència d'àcids grassos, conseqüència del procés d'elaboració o de l'estat dels fruit en el moment de l'extracció de l'oli. En tots els estudis citats anteriorment, l'oli de partida presentava un GA al voltant de 0,3% àcid olèic, fent que prioritzin els factors externs en les reaccions d'oxidació.

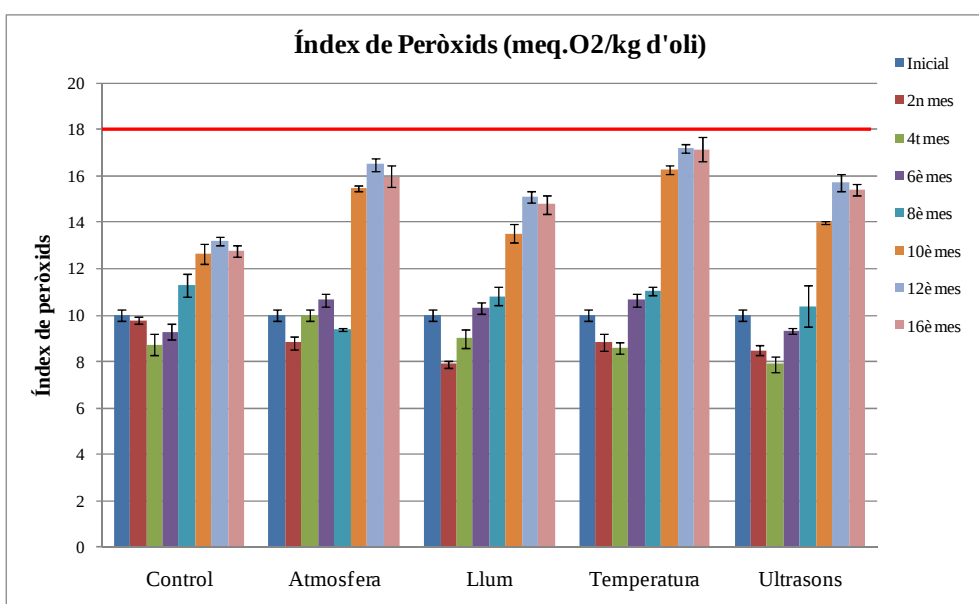
Els olis que presenten un GA inicial relativament elevat, com és en el nostre cas (0,7% àcid olèic), presenten una quantitat relativament important d'àcids grassos lliures que donat el seu caràcter pro-oxidant poden promoure posteriors reaccions d'oxidació, així pel fet de protegir-los de l'oxigen o de la llum, no s'aconsegueix minimitzar els

processos d'oxidació (Bendini et al, 2009). Els resultats d'aquest estudi indiquen que el grau d'oxidació, en aquests tipus d'olis, es pot minimitzar si es baixa la temperatura, ja que aquesta afecta a la mobilitat de les molècules. Aquest fet podria explicar el perquè en el nostre estudi, les mostres conservades en atmosfera inert i en envàs opac, exhibiren un augment significatiu del valor del GA durant d'emmagatzament.

#### 4.2.2.- Índex de Peròxids (IP)

Aquest paràmetre ens ofereix informació sobre l'estat d'oxidació de l'oli. Un valor elevat de l'IP indica que a l'oli conté a la seva matriu una quantitat considerable d'oxigen actiu i per tant pot haver-hi més reaccions d'oxidació o el que és el mateix l'oli es pot fer malbé amb més rapidesa. L'índex de peròxids (IP) s'expressa com a mil·liequivalent d'oxigen actiu per quilogram d'oli (meq.O<sub>2</sub>/Kg d'oli).

Figura 7. Evolució de l'índex de peròxids per a cada una de les mostres d'oli d'oliva envasades sota diferents condicions



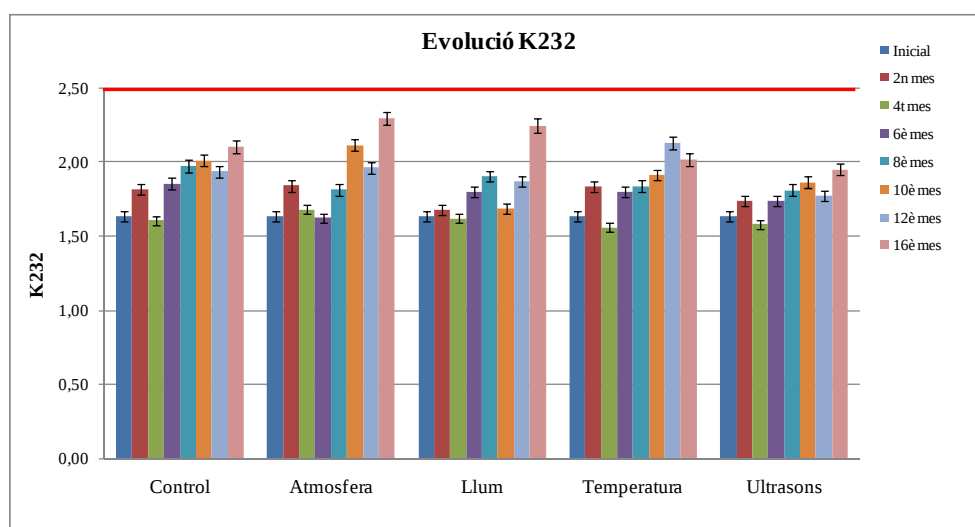
A la figura 7 es pot observar l'evolució d'aquest índex per a les diferents mostres d'oli emmagatzamades durant un període de setze mesos. Com es pot observar a la figura, per a totes les mostres el valor de l'IP es va mantenir per davall del límit legislat (línia de color vermell a 18 meq.O<sub>2</sub>/kg oli), havent-hi, en general, un augment progressiu d'aquest paràmetre, accelerant-se a partir del desè més en la major part de les mostres.

Aquesta mateixa tendència ha estat observada per altres autors (Caponio et al, 2005; Vacca et al, 2005; Di Gioavacchino et al, 2002) en estudis basats en l'efecte de la llum, l'atmosfera inert i la temperatura sobre les condicions d'emmagatzematge de l'oli d'oliva. A la major part dels estudis revisats s'observà un augment progressiu d'aquest paràmetre al llarg del temps, i com passava en el cas del GA, l'increment era menor quan es minimitzaven les condicions oxidants. Aquest fet pareix estar en contradicció amb el que s'observa en el present estudi amb la varietat *empeltre*. Una possible explicació d'aquesta contradicció aparent podria ser la mateixa que en el cas del GA: el fet de partir d'un oli amb un IP i un GA relativament elevats (superiors als dels olis d'oliva dels estudis esmentats), suposa un factor a tenir molt en compte en l'augment de les reaccions d'autooxidació, inclús més important que les oxidacions promogudes per factors externs.

#### 4.2.3.- Coeficient d'extinció $K_{232}$

Aquest índex permet detectar la presència de composts d'oxidació primària (peròxids i hidroperòxids). A la figura 8 es mostra l'evolució del coeficient d'extinció  $K_{232}$  per a les diferents mostres d'oli durant el període d'emmagatzematge. El valor de la ratlla vermella correspon al valor límit que pot presentar un oli d'oliva per ser qualificat com verge extra.

Figura 8. Evolució del paràmetre  $K_{232}$  per a cada una de les mostres d'oli d'oliva envasades sota diferents condicions



Com es pot observar a la figura 11, els valors corresponents a l'índex  $K_{232}$  augmenten de manera progressiva al llarg dels 16 mesos que ha durat l'estudi. Altres autors han observat una tendència semblant durant l'emmagatzament d'olis d'oliva sota diferents condicions (Caponio et al, 2004), a més d'una bona correlació amb l'IP (Di Giovacchino et al, 2002).

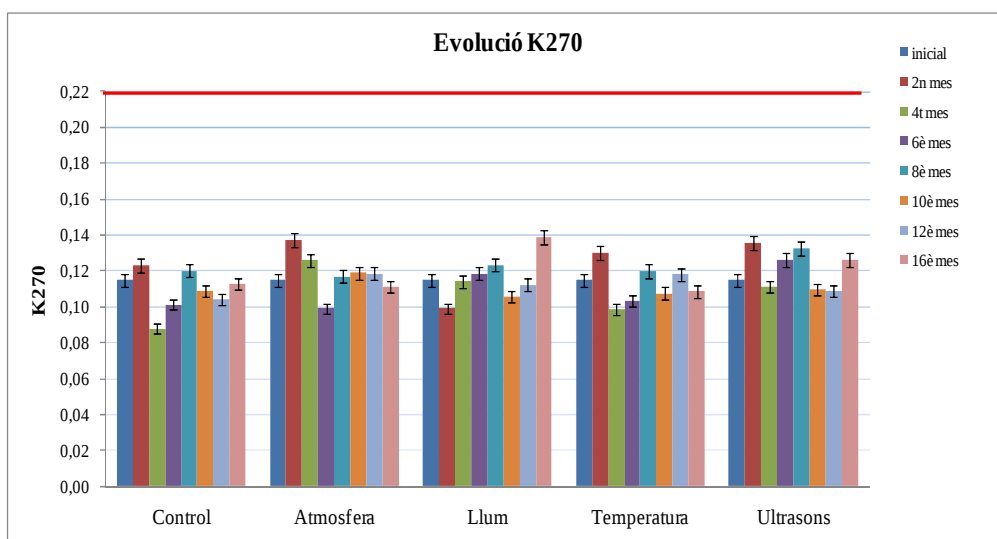
D'altra banda és interessant remarcar que els valors d'aquest paràmetre es trobaren, en tot moment i per a totes les mostres, clarament per sota del valor màxim legislat, fet que suggereix l'elevada estabilitat de l'oli *Empeltre*

En aquest sentit també cal destacar la mostra pretractada amb US, i per tant amb un menor contingut d'oxigen a l'interior de l'oli, la qual presentà valors per sota de 2,0 durant tot el període d'emmagatzamatge.

#### 4.2.4.- Coeficient d'extinció $K_{270}$

A diferència de l'anterior, aquest índex permet la detecció de productes d'oxidació secundària (aldehids, cetones, àcids, etc.). A la figura 9 es mostra l'evolució del coeficient d'extinció a 270 nm. Com es pot observar els valors de  $K_{270}$ , no presenta variacions significatives al llarg del temps d'emmagatzematge, per a cap de les diferents metodologies d'emmagatzament assajades.

Figura 9. Evolució del paràmetre  $K_{270}$  per a cada una de les mostres d'oli d'oliva envasades sota diferents condicions



De forma semblant al que s'observà amb el paràmetre  $K_{232}$ , i tenint en compte el valor màxim (0,22) al qual un oli pot arribar sense perdre la qualificació de verge extra, es pot veure com els valors experimentals en tot els anàlisis i per a tots els mètodes de conservació es troben clarament allunyats d'aquest valor.

Di Giovacchino et al. (2002), tampoc observà canvis significatius durant l'emmagatzamatge de dues mostres d'oli d'oliva verge, una mostra conservada amb atmosfera gas inert i una altra amb aire. Per altra banda, a l'estudi de Caponio et al. (2005) on s'analitzava l'efecte de la presència de llum sobre la conservació de l'oli d'oliva, el paràmetre  $K_{270}$  tampoc experimentà canvis significatius amb el temps en el cas d'una mostra d'oli conservada en envàs opac.

#### 4.2.5.- Perfil dels àcids grassos

Donat que els àcids grassos representen entre el 98,5 i el 99,5% de l'oli d'oliva, es realitzà el seguiment de l'evolució d'aquests compostos per a cada una de les diferents mostres emmagatzamades.

A les següents taules (taules 10-14) es mostra l'evolució del perfil d'àcids grassos per a cada un de les diferents anàlisis realitzats a cada una de les diferents mostres emmagatzemades. Els resultats es donen referits al percentatge d'àcid gras individual respecte al total d'àcids grassos.

Taula 10. Evolució de la composició dels diferents àcids grassos durant el període d'emmagatzematge de la mostra d'oli utilitzada com a control

| Control   |              |              |              |              |              |              |              |              |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Àcid Gras | Inicial      | 2n mes       | 4t mes       | 6è mes       | 8è mes       | 10è mes      | 12è mes      | 16è mes      |
| C16:0     | 10,94 ± 0,01 | 11,19 ± 0,00 | 11,24 ± 0,01 | 11,24 ± 0,13 | 11,34 ± 0,01 | 10,81 ± 0,31 | 10,80 ± 0,18 | 11,34 ± 0,10 |
| C16:1     | 0,47 ± 0,02  | 0,44 ± 0,02  | 0,47 ± 0,00  | 0,48 ± 0,01  | 0,48 ± 0,01  | 0,45 ± 0,02  | 0,43 ± 0,01  | 0,48 ± 0,01  |
| C18:0     | 2,62 ± 0,03  | 2,71 ± 0,05  | 2,62 ± 0,03  | 2,62 ± 0,01  | 2,62 ± 0,02  | 2,63 ± 0,01  | 2,60 ± 0,04  | 2,61 ± 0,02  |
| C18:1     | 72,08 ± 0,02 | 71,74 ± 0,03 | 72,08 ± 0,02 | 72,16 ± 0,06 | 72,11 ± 0,03 | 72,52 ± 0,26 | 72,57 ± 0,09 | 72,08 ± 0,05 |
| C18:2     | 12,44 ± 0,04 | 12,19 ± 0,03 | 12,33 ± 0,01 | 12,28 ± 0,01 | 12,23 ± 0,01 | 12,32 ± 0,06 | 12,32 ± 0,02 | 12,26 ± 0,00 |
| C18:3     | 0,56 ± 0,06  | 0,70 ± 0,05  | 0,54 ± 0,01  | 0,55 ± 0,01  | 0,54 ± 0,00  | 0,53 ± 0,02  | 0,52 ± 0,02  | 0,55 ± 0,01  |
| C20:0     | 0,52 ± 0,00  | 0,48 ± 0,02  | 0,41 ± 0,02  | 0,38 ± 0,03  | 0,39 ± 0,00  | 0,42 ± 0,02  | 0,45 ± 0,06  | 0,38 ± 0,04  |
| C20:1     | 0,37 ± 0,01  | 0,54 ± 0,00  | 0,30 ± 0,01  | 0,29 ± 0,01  | 0,29 ± 0,01  | 0,31 ± 0,01  | 0,31 ± 0,01  | 0,30 ± 0,00  |

Com es pot observar a la taula 10, l'oli d'oliva de la varietat *empeltre o mallorquina*, presenta el següent perfil d'àcid grassos: aproximadament un 72% d'àcid oleic, un 12% d'àcid linoleic, un 11% d'àcid palmític i un 2,6% d'àcid esteàric, mentre que en un percentatge menor es troben la resta dels àcids grassos: àcid palmitolènic, àcid linolènic (àcid dels anomenats omega-3), àcid araquídric i àcid gadolèic. Com es pot observar aquest perfil no presenta variacions significatives al llarg del temps d'emmagatzematge. Amb això es pot dir, que durant el període en que ha transcorregut l'estudi, no s'ha produït una modificació substancial del perfil d'àcids grassos.

Taula 11. Evolució de la composició dels diferents àcids grassos durant el període d'emmagatzematge de la mostra d'oli conservada sota atmosfera modificada

| Atmosfera |              |              |              |              |              |              |              |              |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Àcid Gras | Inicial      | 2n mes       | 4t mes       | 6è mes       | 8è mes       | 10è mes      | 12è mes      | 16è mes      |
| C16:0     | 10,94 ± 0,01 | 10,97 ± 0,01 | 11,52 ± 0,00 | 12,12 ± 0,74 | 12,33 ± 0,72 | 11,35 ± 0,01 | 10,97 ± 0,14 | 11,38 ± 0,01 |
| C16:1     | 0,47 ± 0,02  | 0,47 ± 0,00  | 0,52 ± 0,00  | 0,55 ± 0,02  | 0,51 ± 0,02  | 0,52 ± 0,00  | 0,49 ± 0,00  | 0,48 ± 0,00  |
| C18:0     | 2,62 ± 0,03  | 2,69 ± 0,00  | 2,59 ± 0,02  | 2,49 ± 0,02  | 2,54 ± 0,06  | 2,57 ± 0,02  | 2,59 ± 0,02  | 2,61 ± 0,01  |
| C18:1     | 72,08 ± 0,02 | 72,23 ± 0,03 | 71,88 ± 0,01 | 71,46 ± 0,64 | 71,47 ± 0,32 | 72,08 ± 0,01 | 72,33 ± 0,09 | 72,06 ± 0,02 |
| C18:2     | 12,44 ± 0,04 | 12,13 ± 0,01 | 12,22 ± 0,01 | 12,18 ± 0,06 | 12,06 ± 0,27 | 12,23 ± 0,04 | 12,27 ± 0,00 | 12,21 ± 0,03 |
| C18:3     | 0,56 ± 0,06  | 0,64 ± 0,04  | 0,57 ± 0,01  | 0,55 ± 0,03  | 0,51 ± 0,01  | 0,55 ± 0,02  | 0,55 ± 0,01  | 0,55 ± 0,01  |
| C20:0     | 0,52 ± 0,00  | 0,52 ± 0,00  | 0,40 ± 0,01  | 0,36 ± 0,02  | 0,35 ± 0,05  | 0,40 ± 0,00  | 0,48 ± 0,01  | 0,41 ± 0,00  |
| C20:1     | 0,37 ± 0,01  | 0,36 ± 0,02  | 0,30 ± 0,00  | 0,28 ± 0,03  | 0,24 ± 0,03  | 0,35 ± 0,00  | 0,32 ± 0,01  | 0,30 ± 0,00  |

Taula 12. Evolució de la composició dels diferents àcids grassos durant el període d'emmagatzematge de la mostra d'oli conservada en absència de llum (envàs opac)

| Llum      |              |              |              |              |              |              |              |              |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Àcid Gras | Inicial      | 2n mes       | 4t mes       | 6è mes       | 8è mes       | 10è mes      | 12è mes      | 16è mes      |
| C16:0     | 10,94 ± 0,01 | 11,64 ± 0,01 | 11,31 ± 0,07 | 11,57 ± 0,03 | 11,76 ± 0,19 | 11,22 ± 0,16 | 11,17 ± 0,08 | 11,31 ± 0,08 |
| C16:1     | 0,47 ± 0,02  | 0,54 ± 0,01  | 0,49 ± 0,00  | 0,54 ± 0,00  | 0,50 ± 0,01  | 0,49 ± 0,01  | 0,47 ± 0,01  | 0,49 ± 0,01  |
| C18:0     | 2,62 ± 0,03  | 2,57 ± 0,00  | 2,60 ± 0,02  | 2,59 ± 0,02  | 2,59 ± 0,04  | 2,59 ± 0,00  | 2,55 ± 0,07  | 2,59 ± 0,03  |
| C18:1     | 72,08 ± 0,02 | 71,29 ± 0,02 | 72,07 ± 0,09 | 71,85 ± 0,00 | 71,74 ± 0,11 | 72,05 ± 0,10 | 72,21 ± 0,04 | 72,18 ± 0,09 |
| C18:2     | 12,44 ± 0,04 | 12,51 ± 0,04 | 12,28 ± 0,00 | 12,19 ± 0,01 | 12,23 ± 0,00 | 12,33 ± 0,01 | 12,29 ± 0,01 | 12,20 ± 0,03 |
| C18:3     | 0,56 ± 0,06  | 0,61 ± 0,01  | 0,55 ± 0,01  | 0,56 ± 0,00  | 0,53 ± 0,02  | 0,56 ± 0,00  | 0,54 ± 0,02  | 0,55 ± 0,02  |
| C20:0     | 0,52 ± 0,00  | 0,45 ± 0,03  | 0,41 ± 0,01  | 0,40 ± 0,00  | 0,37 ± 0,01  | 0,46 ± 0,06  | 0,45 ± 0,01  | 0,37 ± 0,04  |
| C20:1     | 0,37 ± 0,01  | 0,39 ± 0,01  | 0,29 ± 0,00  | 0,29 ± 0,00  | 0,28 ± 0,02  | 0,30 ± 0,00  | 0,31 ± 0,01  | 0,31 ± 0,00  |

Taula 13. Evolució de la composició dels diferents àcids grassos durant el període d'emmagatzematge de la mostra d'oli conservada a baixa temperatura

| Temperatura |              |              |              |              |              |              |              |              |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Àcid Gras   | Inicial      | 2n mes       | 4t mes       | 6è mes       | 8è mes       | 10è mes      | 12è mes      | 16è mes      |
| C16:0       | 10,94 ± 0,01 | 10,87 ± 0,00 | 11,57 ± 0,13 | 11,45 ± 0,17 | 11,50 ± 0,36 | 11,67 ± 0,07 | 11,72 ± 0,02 | 11,94 ± 0,10 |
| C16:1       | 0,47 ± 0,02  | 0,47 ± 0,01  | 0,49 ± 0,01  | 0,49 ± 0,00  | 0,50 ± 0,00  | 0,50 ± 0,01  | 0,48 ± 0,00  | 0,49 ± 0,01  |
| C18:0       | 2,62 ± 0,03  | 2,74 ± 0,03  | 2,59 ± 0,04  | 2,61 ± 0,01  | 2,60 ± 0,05  | 2,63 ± 0,02  | 2,63 ± 0,01  | 2,59 ± 0,00  |
| C18:1       | 72,08 ± 0,02 | 72,11 ± 0,02 | 71,84 ± 0,06 | 71,98 ± 0,13 | 71,95 ± 0,26 | 71,69 ± 0,06 | 71,72 ± 0,01 | 71,73 ± 0,10 |
| C18:2       | 12,44 ± 0,04 | 12,42 ± 0,00 | 12,32 ± 0,00 | 12,27 ± 0,00 | 12,27 ± 0,04 | 12,15 ± 0,02 | 12,11 ± 0,02 | 12,07 ± 0,01 |
| C18:3       | 0,56 ± 0,06  | 0,60 ± 0,01  | 0,53 ± 0,00  | 0,54 ± 0,01  | 0,53 ± 0,01  | 0,59 ± 0,01  | 0,55 ± 0,01  | 0,53 ± 0,02  |
| C20:0       | 0,52 ± 0,00  | 0,45 ± 0,00  | 0,38 ± 0,01  | 0,38 ± 0,01  | 0,37 ± 0,01  | 0,44 ± 0,02  | 0,46 ± 0,01  | 0,37 ± 0,01  |
| C20:1       | 0,37 ± 0,01  | 0,34 ± 0,02  | 0,28 ± 0,02  | 0,28 ± 0,02  | 0,28 ± 0,02  | 0,33 ± 0,00  | 0,33 ± 0,00  | 0,29 ± 0,00  |

Taula 14. Evolució de la composició dels diferents àcids grassos durant el període d'emmagatzematge de la mostra d'oli pretractada amb ultrasons i conservada sota atmosfera inert, en absència de llum i a baixa temperatura

| Ultrasons |              |              |              |              |              |              |              |              |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Àcid Gras | Inicial      | 2n mes       | 4t mes       | 6è mes       | 8è mes       | 10è mes      | 12è mes      | 16è mes      |
| C16:0     | 10,94 ± 0,01 | 11,19 ± 0,01 | 11,33 ± 0,00 | 11,40 ± 0,07 | 12,09 ± 0,17 | 11,08 ± 0,09 | 10,83 ± 0,12 | 11,40 ± 0,03 |
| C16:1     | 0,47 ± 0,02  | 0,47 ± 0,00  | 0,47 ± 0,00  | 0,48 ± 0,00  | 0,51 ± 0,00  | 0,47 ± 0,00  | 0,46 ± 0,01  | 0,49 ± 0,00  |
| C18:0     | 2,62 ± 0,03  | 2,53 ± 0,01  | 2,61 ± 0,02  | 2,61 ± 0,02  | 2,56 ± 0,01  | 2,62 ± 0,03  | 2,61 ± 0,01  | 2,59 ± 0,02  |
| C18:1     | 72,08 ± 0,02 | 72,17 ± 0,00 | 72,05 ± 0,05 | 71,98 ± 0,07 | 71,60 ± 0,15 | 72,22 ± 0,08 | 72,43 ± 0,13 | 72,11 ± 0,06 |
| C18:2     | 12,44 ± 0,04 | 12,46 ± 0,03 | 12,31 ± 0,03 | 12,29 ± 0,01 | 12,24 ± 0,02 | 12,33 ± 0,01 | 12,35 ± 0,00 | 12,18 ± 0,02 |
| C18:3     | 0,56 ± 0,06  | 0,52 ± 0,01  | 0,54 ± 0,00  | 0,54 ± 0,01  | 0,52 ± 0,02  | 0,55 ± 0,00  | 0,54 ± 0,00  | 0,56 ± 0,00  |
| C20:0     | 0,52 ± 0,00  | 0,35 ± 0,01  | 0,40 ± 0,00  | 0,40 ± 0,02  | 0,35 ± 0,00  | 0,42 ± 0,01  | 0,46 ± 0,00  | 0,38 ± 0,00  |
| C20:1     | 0,37 ± 0,01  | 0,30 ± 0,02  | 0,30 ± 0,01  | 0,29 ± 0,01  | 0,25 ± 0,00  | 0,31 ± 0,01  | 0,32 ± 0,01  | 0,30 ± 0,00  |

Com es pot observar a les taules 11, 12, 13 i 14, corresponents al diferents mètodes de conservació, s'observa una tendència semblant, sense variacions significatives en el perfil d'àcids grassos durant tot l'emmagatzement.

Morello et al, (2004) realitzà un estudi avaluant com variava el contingut dels àcids grassos en condicions d'obscuritat. Tenint en compte els àcids grassos majoritaris, (olèic i linolèic), observà que durant un període de dotze mesos l'àcid linolèic (amb 2 insaturacions) disminuïa la seva proporció en la mateixa proporció que augmentava l'àcid oleic. Els autors proposaren una transformació mitjançant processos d'oxidació de l'àcid linolèic (C16:2) en àcid oleic (C16:1).

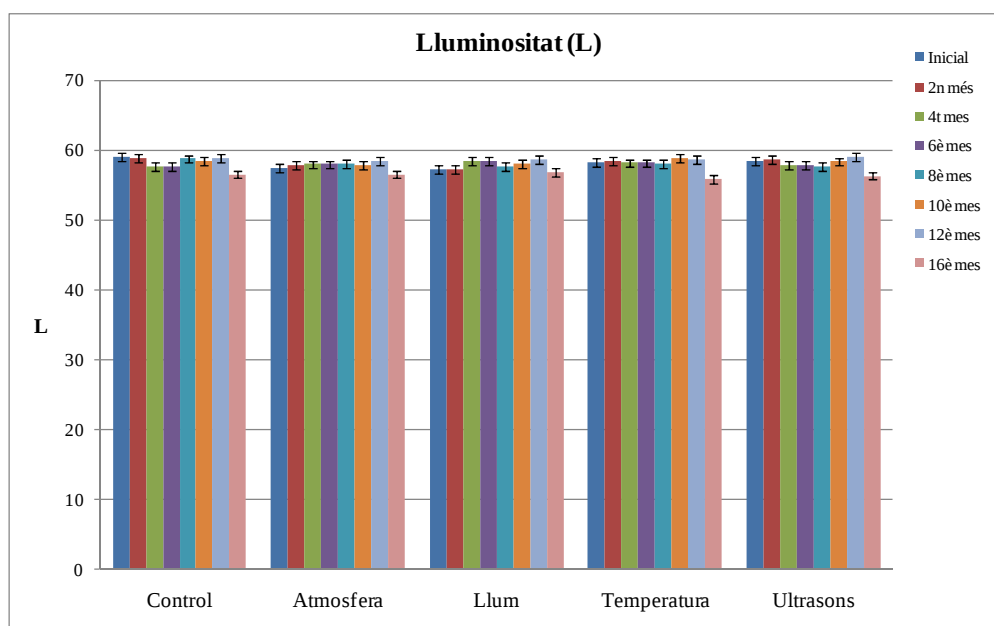
En el cas de la varietat monovarietal *empeltre*, després de realitzar un exhaustiu anàlisi estadístic no s'observen diferències significatives en la proporció d'àcids grassos per a cap de les metodologies de conservació aplicades. Això es podria traduir en que aquesta varietat produeix olis d'oliva d'alta estabilitat oxidativa.

#### 4.2.6.- Color

Malgrat que el color de l'oli d'oliva no es pot considerar com un paràmetre indicatiu de la qualitat de l'oli, l'estudi de l'evolució del color durant el període d'emmagatzematge permet observar possibles diferències entre els olis emmagatzemats emprant diferents variables de conservació.

A les següents figures es presenta l'evolució de cada un dels paràmetres que formen l'espai de color CIELab. A la figura 10 es mostra l'evolució del paràmetre L que representa la lluminositat de l'oli d'oliva (L=0 color negre; L=100 color blanc) per a cada una de les diferents mostres emmagatzemades.

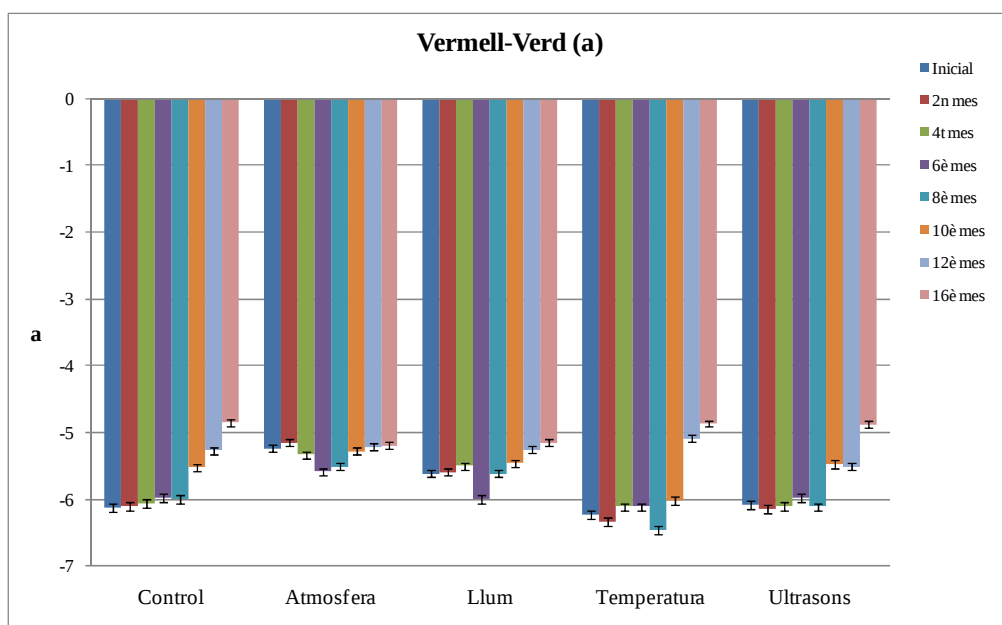
Figura 10. Evolució del paràmetre L per a cada una de les mostres d'oli d'oliva envasades sota diferents condicions



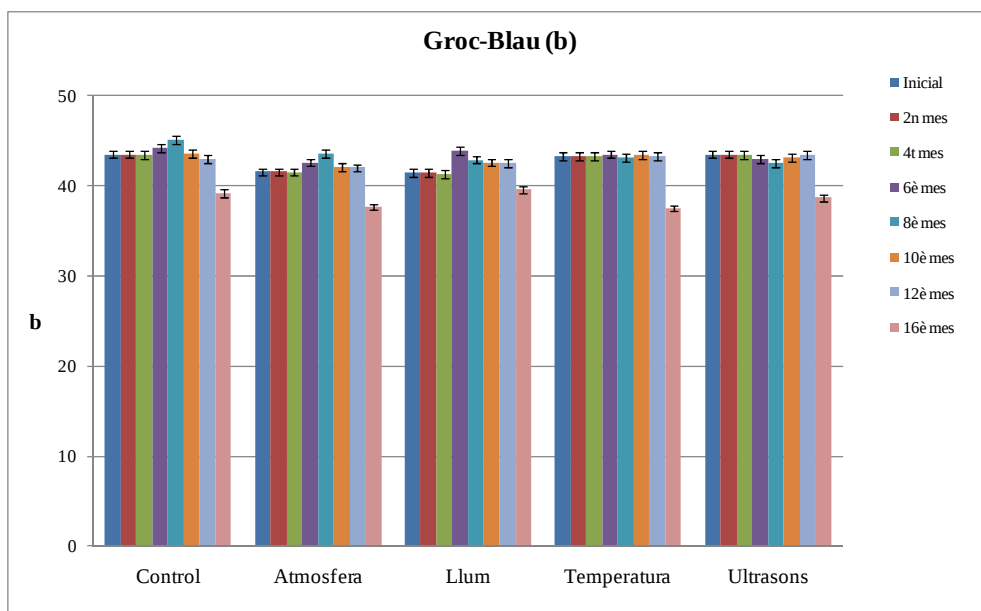
Com es pot veure, la lluminositat varia molt poc situant-se en un valor mitjà comprès entre 57 i 59 per a totes les mostres, amb això, i observant la figura, es pot dir que aquest paràmetre no ha experimentat variacions significatives al llarg del temps d'emmagatzematge, si bé s'observa una lleugera baixada per a totes les mostres a la darrera determinació corresponent als 16 mesos d'emmagatzement. Aquesta coordenada de color (L) està relacionada amb la pigmentació de la mostra (Morello et al, 2003), si augmenta el valor de L, es tradueix en una degradació dels pigments, amb conseqüència si no s'observa variació, vol dir que la mostra ha conservat tota la pigmentació durant el temps d'estudi i per a cada una de les metodologies d'emmagatzematge.

La figura 11 correspon a l'evolució de la coordenada "a" de l'espai CieLab. En aquesta figura es pot observar com tots els valors són negatius, això és indicatiu de la tonalitat verdosa. A la major part de les mostres s'observa una lleugera variació d'aquest paràmetre (cap a tonalitat més clares o grogues) al llarg del període d'emmagatzament, fet que podria ser degut a la degradació de pigments com la clorofil·la.

**Figura 11.** Evolució del paràmetre  $a^*$  per a cada una de les mostres d'oli d'oliva envasades sota diferents condicions



**Figura 12.** Evolució del paràmetre  $b^*$  per a cada una de les mostres d'oli d'oliva envasades sota diferents condicions



La figura 12 representa l'evolució del comportament de la coordenada “b” al llarg del període d'emmagatzematge. Aquest paràmetre agafa valors positius, això es tradueix en tonalitats grogues. La variació d'aquest paràmetre, per a totes les mostres, fou mínima al llarg del temps, excepte per a l'anàlisi realitzat als 16 mesos d'emmagatzematge, suggerint la degradació de pigments al cap dels dotze mesos d'emmagatzematge

A la taula 15 es poden observar els valors corresponents a la variació de color que ha tingut lloc al llarg del temps, la mostra inicial d'oli d'oliva fou utilitzada com a referència per a cada una de les mostres.

Taula 15. Evolució de la variació global de color ( $\Delta E$ ) durant el període d'emmagatzematge per a cada una de les mostres

| Variació global de color |        |        |        |        |         |         |         |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| Mostra                   | 2n mes | 4t mes | 6è mes | 8è mes | 10è mes | 12è mes | 16è mes |
| Control                  | 0,19   | 0,22   | 1,49   | 1,65   | 0,82    | 1,02    | 5,11    |
| Atmosfera                | 0,34   | 0,28   | 1,16   | 2,08   | 0,60    | 0,96    | 4,04    |
| Llum                     | 0,06   | 0,51   | 2,76   | 1,47   | 1,35    | 1,87    | 1,96    |
| Temperatura              | 0,19   | 0,26   | 0,23   | 0,39   | 0,61    | 1,22    | 6,43    |
| Ultrasons                | 0,17   | 0,33   | 0,86   | 1,23   | 0,70    | 0,87    | 5,40    |

Si no es té en compte el darrer anàlisi (16 mesos), es pot observar com fins als dotze mesos d'emmagatzement, la variació de color més gran fou assolida per la mostra envasada a l'obscuritat, mentre que les menors variacions corresponen a les mostres conservades a baixa temperatura (amb i sense US).

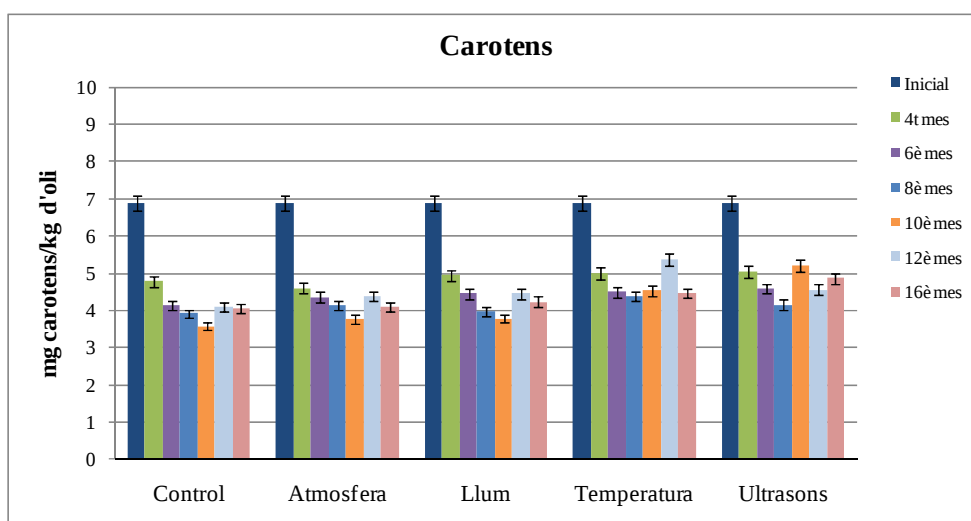
#### 4.2.7.- Carotens

A la figura 13 es mostra l'evolució dels valors dels carotens per a les diferents metodologies d'envasament i per a cada control. Com es pot observar a la figura 16, per a totes les mostres, durant el quatre primers mesos d'emmagatzematge, hi ha hagut un descens notable en el contingut de carotens, és a partir d'aquest 4t mes on s'observa una disminució mes atenuada o nul·la.

Altres autors (Vacca et al, 2005; Caponio et al, 2005) observaren la mateixa tendència en experiències on s'estudiava l'efecte de la llum sobre la conservació de l'oli d'oliva.

Segons Vacca et al. (2005), les mostres conservades en presència de llum, a una mateixa temperatura, haurien d'experimentar un descens més important del contingut en carotens, que les mostres conservades en obscuritat. En aquest cas, i com es pot observar a la figura 13, aquesta tendència no es produeix, això es pot deure a que en el nostre estudi, l'oli es conservà dins botelles comercials de vidre fosc, fet que ja pot ser suficient per protegir-lo parcialment de la llum.

Figura 13. Evolució del contingut en carotens durant el període d'emmagatzematge per a cada una de les mostres



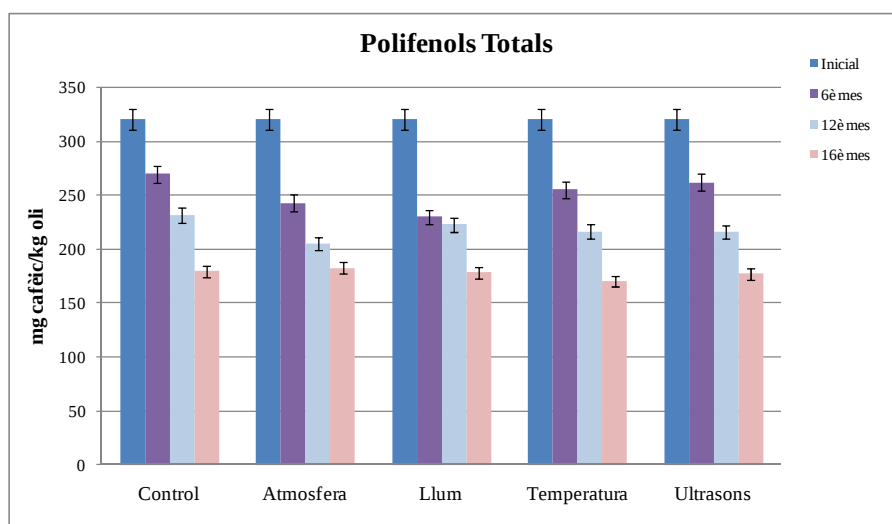
Si es comparen els carotens entre les diferents metodologies d'emmagatzematge, es pot dir que en el cas de l'emmagatzematge a baixa temperatura i amb la d'ultrasons hi ha hagut menys deteriorament, ja que presenten valors, en general, més elevats. Però generalment, si no es té en compte l'anàlisi inicial, es pot dir que les variacions han estat mínimes sempre mantenint-se dins l'interval de 4-5 mg de carotens per kg d'oli.

#### 4.2.8.- Polifenols totals

En els cas dels polifenols s'enregistraren quatre punts de control. El primer punt correspon a la mostra inicial, després es realitzaren anàlisis, als sis mesos, al cap de l'any d'haver elaborat l'oli i un darrer control als setze mesos. Els valors obtinguts es mostren a la figura 14.

Com es pot veure, a mesura que passa el temps, per a totes les metodologies de conservació, el contingut de polifenols totals disminueix de forma progressiva durant el període d'emmagatzement, passant de 320 mg de cafèic/kg d'oli, al principi de l'estudi fins a uns valors aproximats de 170 mg de cafèic/kg d'oli al final d'aquest.

Figura 14. Evolució del contingut en polifenols totals durant el període d'emmagatzement per a cada una de les mostres



La reducció del contingut de polifenols totals es deu als processos d'oxidació que experimenten aquests components (Psomiadou and Tsimidou, 2002). Els resultats obtinguts concorden amb els que han observat altres autors estudiant l'evolució de l'oli d'oliva en presència de llum (Caponio et al, 2005; Vacca et al, 2005), sota condicions d'atmosfera inert (Cinquanta et al, 1997) i a baixa temperatura (Di Giovacchino et al, 2002).

La disminució és semblant per a tots els mètodes de conservació, podent afirmar que no hi ha diferències significatives entre els diferents procediments de conservació. De forma semblant, Caponio et al. (2005), en un treball on analitzà l'efecte de la llum sobre la conservació de l'oli d'oliva, observà com la disminució en el contingut de polifenols totals al llarg del temps no presentava diferències significatives entre la mostra conservada amb presència de llum i la mostra envasada en botelles opaques. En canvi, altres autors com Di Giovacchino et al. (2002), sí han observat diferències en l'evolució dels polifenols totals comparant condicions d'atmosfera inert i temperatura, es a dir, el contingut en polifenols totals de les mostres conservades en botelles on s'ha desplaçat l'aire per un gas inert, per a una mateixa temperatura, presentaren valors més alts en el

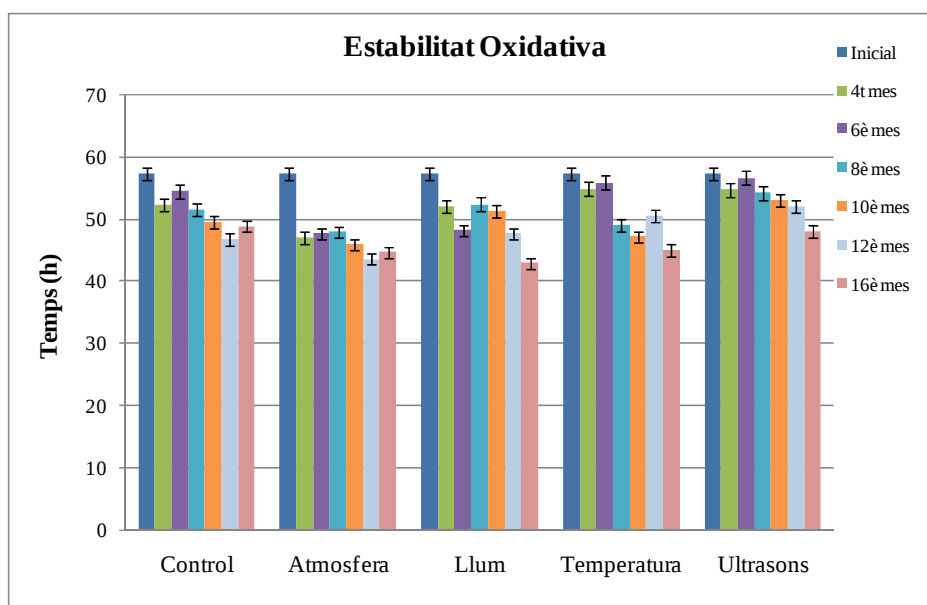
contingut de polifenols totals, que les mostres conservades en botelles on no s'havia desplaçat l'aire.

#### 4.2.9.- Estabilitat oxidativa. Mètode Rancimat

Alguns investigadors afirmen que l'estabilitat oxidativa mesurada a partir del mètode Rancimat malgrat no estar considerat un paràmetre de qualitat, proporciona una informació molt valuosa sobre la vida útil de l'oli d'oliva (Aparicio et al, 1999).

A la figura 15 es pot observar l'evolució de l'estabilitat oxidativa en funció de la metodologia de conservació.

Figura 15. Estabilitat oxidativa inicial i final per a cada una de les mostres emmagatzemades



L'estabilitat oxidativa de l'oli d'oliva està directament relacionada tant amb la seva composició d'àcids grassos (especialment la relació entre l'àcid oleic i el linolèic), així com amb els components minoritaris com són els polifenols i els carotens (Vacca et al, 2005). Tenint en compte que no s'han trobades diferències entre l'evolució dels àcids grassos, i sí una disminució al llarg del temps en el contingut de polifenols totals i en carotens, per a totes les metodologies d'emmagatzematge, el descens observat de l'estabilitat oxidativa es podria atribuir a la degradació d'aquests components minoritaris.

Per altra banda, el que es veu clarament és que el mètode de conservació en fred i, en particular, els sotmesos al pretractament amb ultrasons, presenten al cap de dotze mesos d'emmagatzematge els valors més elevats per a l'estabilitat oxidativa dels olis.

#### **4.3.- Anàlisi organolèptic de l'oli d'oliva verge extra de la varietat *empeltre* durant el període de conservació**

A continuació es presenten els resultats de l'anàlisi organolèptic obtinguts per a cada una de les mostres emmagatzemades sota diferents condicions de conservació corresponents als diferents controls realitzats durant el període de setze mesos en el qual s'ha realitzat aquest estudi.

Com ja s'ha comentat, el mètode de treball dels dos Laboratoris Oficials de Tast d'Olis d'Oliva que han participat en aquest estudi és molt diferent. Així, els resultats obtinguts al Pannell de Tast Oficial de Catalunya ens ha permès poder fer el seguiment de l'evolució dels diferents atributs positius i/o negatius de les diferents mostres, mentre que el Pannell de Tast Oficial d'Andalusia ens proporcionà una valoració mitjana tant dels atributs positius com dels negatius, a més de la classificació global del tipus d'oli analitzat.

##### **4.3.1.- Evolució dels atributs positius de les diferents mostres emmagatzamades**

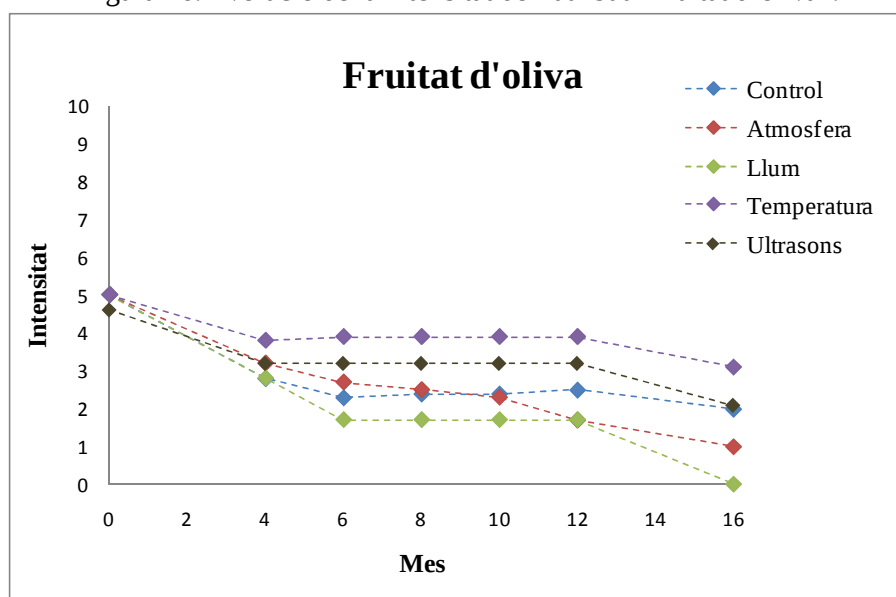
L'anàlisi sensorial del pannell de tast de Catalunya desglossa de manera exhaustiva tots i cada un dels atributs positius i cada un dels possibles defectes, avaluant en cada cas la intensitat de cada un d'ells. El valor final de la intensitat es la mitjana observada per a cada tastador dins una escala d'intensitat de 0 a 10.

Un dels atributs positius més apreciats a l'oli d'oliva verge extra és el de fruitat d'oliva. A la figura 16 es mostra l'evolució, al llarg del temps, d'aquest atribut per a cada una de les metodologies d'emmagatzematge emprades.

Com es pot observar, el valor inicial d'intensitat, en totes les mostres es troba al voltant de 5 punt, el qual es pot considerar com a d'intensitat mitjana. Per a totes les mostres, aquest valor disminueix fins a l'anàlisi corresponent al quart mes, a partir d'aquí, aquest

atribut roman estable fins en arribar aproximadament als dotze mesos de la data d'elaboració de l'oli. Al control realitzat als setze mesos es pot apreciar un notable descens d'aquest atribut per a totes les mostres. A més, en el cas de la mostra conservada en absència de llum aquest valor assoleix el valor de zero, indicant la pèrdua de l'atribut fruitat.

Figura 16. Evolució de la intensitat de l'atribut "Fruitat d'oliva".

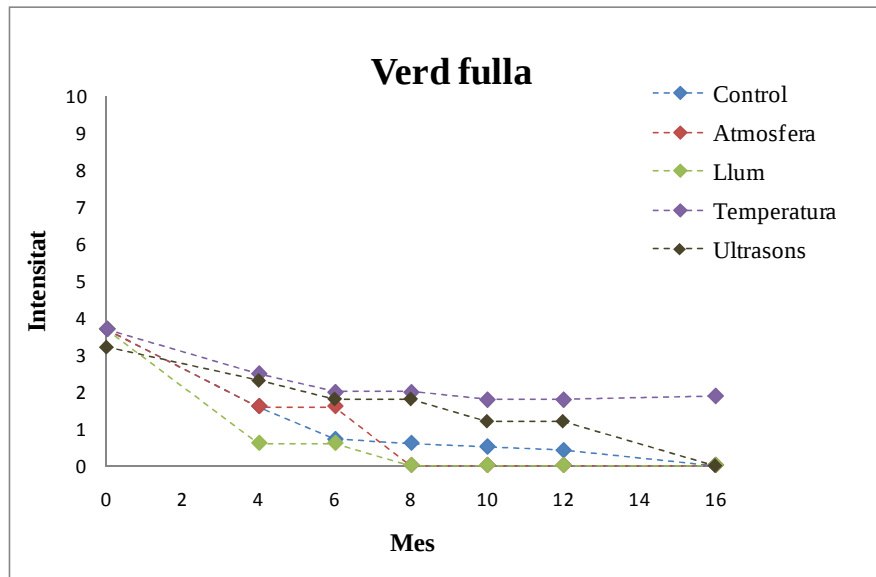


Malgrat la tendència d'aquest atribut és molt semblant per a totes les mostres, es pot observar com les mostra conservades a temperatura de refrigeració, amb i sense pretractament amb ultrasons són les que presenten, durant la major part del període d'emmagatzematge, uns valors d'intensitat en fruitat d'oliva significativament més elevats que els corresponents a les altres mostres.

A la figura 17 es mostra l'evolució de l'atribut "verd fulla". Com es pot observar aquest atribut no presenta valors d'intensitat tan elevats com el cas del fruitat d'oliva, si bé també es poden considerar d'intensitat mitjana a l'inici del període de conservació.

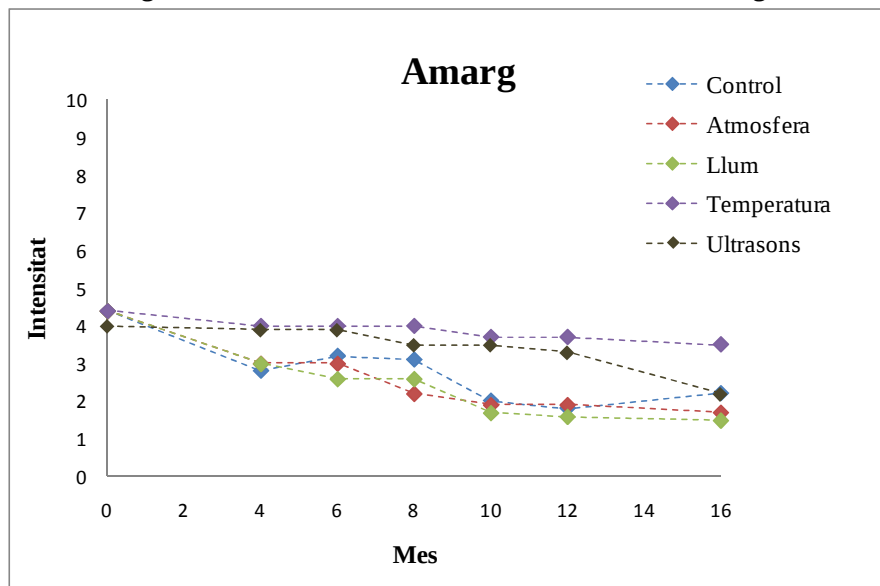
Per a totes les mostres estudiades, es pot observar un descens gradual en la intensitat de l'atribut "Verd fulla" al llarg del període d'estudi, anul·lant-se al vuitè mes en el cas de les mostres conservades en atmosfera inert i envàs opac. Les que presenten un menor descens d'intensitat, de forma semblant al que passava en el cas de fruitat d'oliva, són les mostres conservades en fred, amb i sense pretractament amb ultrasons.

Figura 17. Evolució de la intensitat de l'atribut "Verd fulla".



A la figura 18 es mostra l'evolució de la intensitat de l'atribut amarg per a cada una de les diferents mostres d'oli d'oliva emmagatzemades.

Figura 18. Evolució de la intensitat de l'atribut "Amarg".

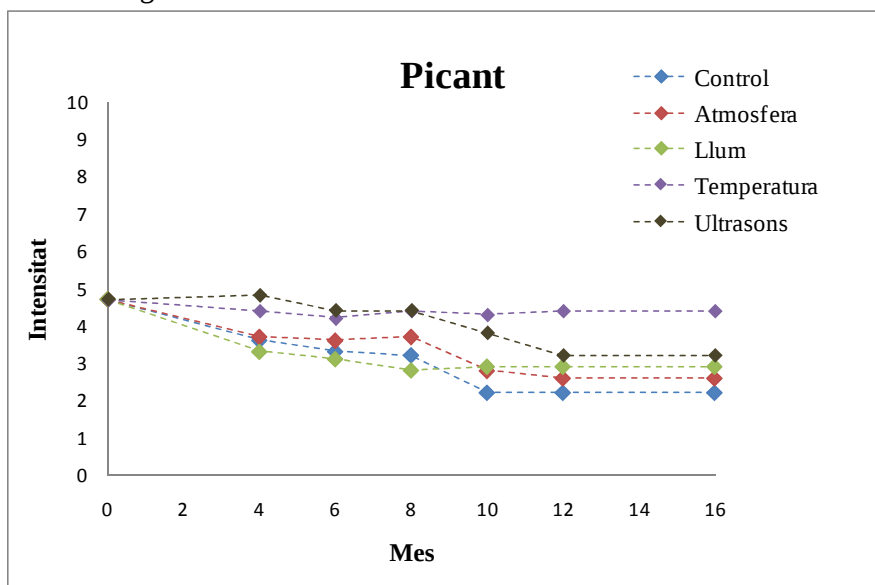


Com es pot observar a la figura, la mostra control, la conservada en atmosfera inert i la mostra emmagatzemada en envàs opac experimentaren un descens gradual d'aquest atribut, passant d'un valor considerat com intensitat mitjana a intensitat baixa. En canvi, tant les mostres conservades a temperatura de refrigeració, no experimentaren

variacions significatives de la intensitat de l'atribut amarg fins als dotze mesos, en el cas de la pretractada amb US, i fins al setze mesos, és a dir el final del període d'emmagatzematge, en el cas de la no tractada conservada a baixa temperatura.

Un altre atribut positiu que caracteritza l'oli monovarietal empeltre és el “picant”. A la figura 19 es mostra l'evolució de la intensitat d'aquest atribut al llarg del període d'emmagatzematge.

Figura 19. Evolució de la intensitat de l'atribut “Picant”.



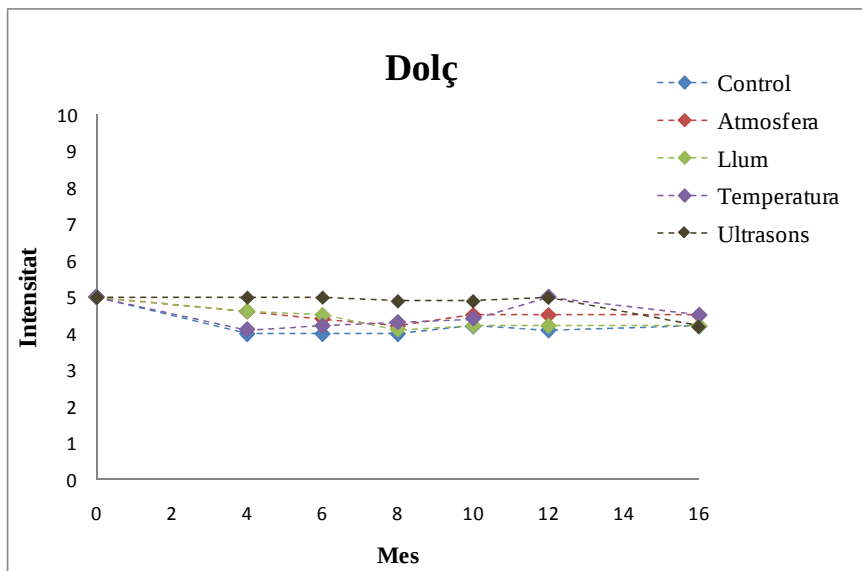
Per a la mostra conservada a baixa temperatura (sense tractament amb US), la intensitat d'aquest atribut presenta valors semblants al voltant de 4,5-4,9 (intensitat mitjana) durant els setze mesos en el que es realitzà l'estudi.

Per altra banda, la mostra tractada amb US, presentà valors al voltant del 5 fins al 8è mes d'emmagatzament, a partir d'aquest punt experimentà un lleuger descens. Les altres mostres presentaren un descens gradual des de l'inici de l'estudi fins aproximadament el 8è-10è mes on s'estabilitzaren al voltant del 2,5-3, essent la mostra control la que presenta els menors valors.

Un altre dels atributs més característics de la varietat *empeltre*, és l'atribut “dolç”. L'evolució de la intensitat d'aquest atribut es mostra a la figura 20. El valor de la mostra inicial ens indica una intensitat mitjana i com es pot veure a la figura, no s'observaren canvis significatius entre les diferents mostres durant tot el període d'estudi considerat.

Aquest fet indica la gran estabilitat d'aquest atribut positiu a l'oli monovarietal de la varietat d'oliva *mallorquina* o *empeltre*.

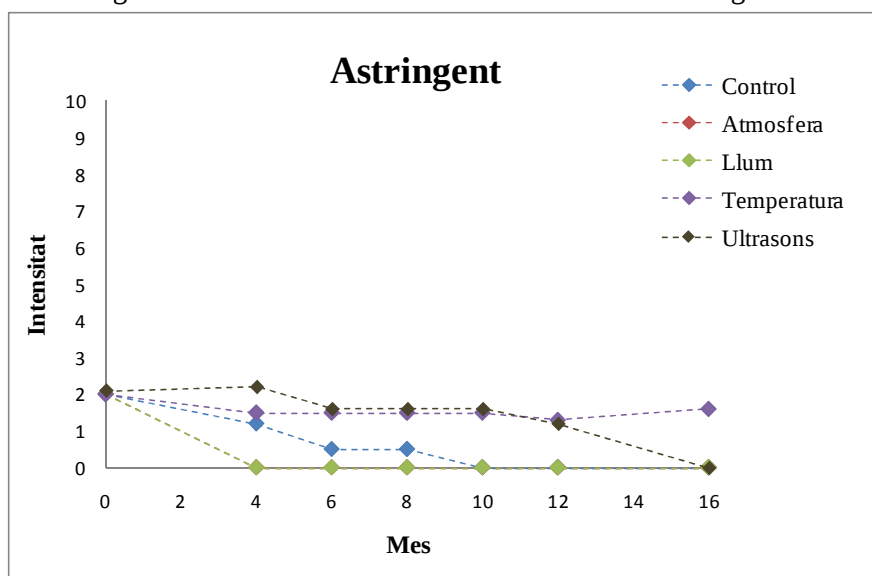
Figura 20. Evolució de la intensitat de l'atribut “Dolç”.



A la figura 21 es pot observar l'evolució de l'atribut “astringent” per a cada una de les mostres durant el període d'emmagatzematge. El valor inicial d'aquest atribut indica una intensitat baixa per a aquest tipus d'oli.

A més, com es pot veure a la figura, aquest atribut, per a les mostres conservades en atmosfera modificada i en envàs opac, desapareix al quart mes de conservació (de fet ambdues mostres mostraren un comportament idèntic per a aquest atribut al llarg del període de conservació). Per a la mostra control, aquest atribut disminueix de manera gradual, fins a desaparèixer al 10è mes de conservació. Pel que fa a la mostra conservada a temperatura de refrigeració, es pot dir que la intensitat de l'astringència es manté pràcticament constant al llarg dels setze mesos en que s'ha realitzat l'estudi i en el cas de la mostra pretractada amb ultrasons, el valor de la intensitat es manté més o menys constant fins al desè mes, i a partir d'aquí experimenta un descens progressiu, fins a desaparèixer a l'anàlisi corresponent al 16è mes.

Figura 21. Evolució de la intensitat de l'atribut "Astringent".

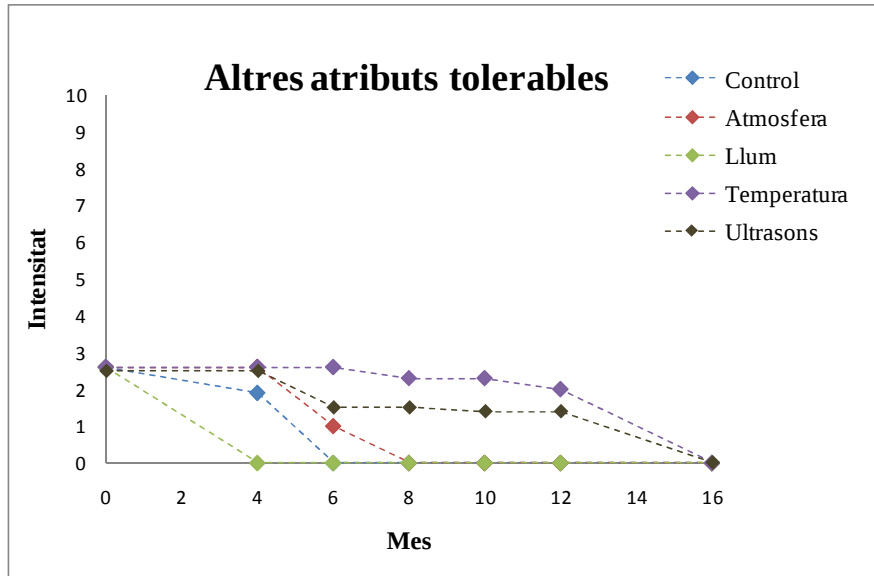


A més dels atributs positius esmentats, el panell de tast Oficial de Catalunya, realitza una valoració global d'altres atributs que es poden trobar en freqüència als olis d'oliva. La intensitat dels mateixos s'agrupa de forma global sota l'atribut denominat com "altres atributs tolerables". A la figura 22 apareix l'evolució d'aquest conjunt d'atributs per a les diferents metodologies de conservació al llarg del període d'emmagatzement.

A l'oli inicial, el pannell de tast hi trobar olors i sabors que recordaven a l'ametlla, les nous, el tomàquet i la carxofa. Aquests mateixos atributs, excepte el tomàquet, foren identificats a la mostra inicial pretractada amb US.

La mostra control, així com les mostres conservades en envàs opac, i en atmosfera modificada, experimentaren de manera gradual una pèrdua d'aquests atributs al llarg del 6è, 4t, i 8è mes de conservació, respectivament.

Figura 22. Evolució de la intensitat de l'atribut "Altres atributs tolerables".



Les mostres conservades a temperatura de refrigeració, amb i sense tractament amb US no mostraren aquesta pèrdua en la intensitat, així els atributs d'ametlla i nous es detectaren conjuntament amb certa intensitat fins al dotze mesos d'emmagatzement.

#### 4.3.2.- Evolució dels defectes

En aquest estudi el panell de tastadors també avaluà si les diferents mostres d'oli verge havien sofert alguna alteració al llarg del procés de conservació. Aquestes alteracions es presenten en forma de defectes. La detecció d'algun tipus de defecte implica la pèrdua de la categoria verge extra.

Com es pot observar a la taula 16, la mostra d'oli utilitzada com a control, així com les mostra conservada sota atmosfera modificada i la mostra conservada en obscuritat, a partir de l'anàlisi realitzat al quart mes d'haver elaborat l'oli presenten el defecte corresponent a fongs i humitat, a més en el cas de la mostra conservada en absència de lluminositat també s'aprecia el defecte ranci. A partir d'aquest anàlisi aquests olis, des de el punt de vista sensorial, perdrien la categoria d'oli d'oliva verge extra. Com es pot veure a la taula 16, per a les mostres esmentades, la intensitat d'aquests defectes augmenten progressivament amb el temps. Al final del període d'emmagatzematge

també es detecten el defecte anomenat baixos o amuntagades a la mostra etiquetada com a control i el defecte avinegrat a la mostra conservada sota atmosfera modificada.

A la taula 16 es mostra l'evolució de la qualificació dels diferents defectes atorgada pel Pannell de Tast Oficial de Catalunya per a cada metodologia d'emmagatzematge

Taula 16. Evolució dels defectes segons el laboratori agroalimentari de Catalunya (Reus).

| Control                |            |             |             |             |             |             |              |
|------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Defectes               | 0 (Nov 08) | 4 (Març 09) | 6 (Maig 09) | 8 (Juny 09) | 10 (Set 09) | 12 (Nov 09) | 16 (Març 10) |
| Amuntagades/Baixos     | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,7   | 0,0 ± 1,0   | 0,0 ± 0,7   | 0,0 ± 0,8   | 0,0 ± 0,0   | 3,3 ± 1,2    |
| Fongs/Humitat          | 0,0 ± 0,3  | 2,4 ± 0,4   | 4,1 ± 1,0   | 4,1 ± 1,4   | 4,1 ± 0,7   | 4,0 ± 0,6   | 4,7 ± 1,5    |
| Avinatnagre/avinegrat. | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,5   | 0,0 ± 0,9   | 0,0 ± 0,6   | 0,0 ± 0,7   | 0,0 ± 0,6   | 0,0 ± 0,8    |
| Metal·lic              | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0    |
| Ranci                  | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,7   | 0,0 ± 0,5   | 0,0 ± 0,5   | 0,0 ± 0,2   | 0,0 ± 0,6   | 4,0 ± 1,1    |
| Altres defectes        | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,1   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,3   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0    |
| Atmosfera              |            |             |             |             |             |             |              |
| Defectes               | 0 (Nov 08) | 4 (Març 09) | 6 (Maig 09) | 8 (Juny 09) | 10 (Set 09) | 12 (Nov 09) | 16 (Març 10) |
| Amuntagades/Baixos     | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,8   | 0,0 ± 0,3   | 0,0 ± 1,4   | 0,0 ± 0,7   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 1,0    |
| Fongs/Humitat          | 0,0 ± 0,3  | 2,4 ± 0,5   | 2,7 ± 0,5   | 3,1 ± 0,8   | 3,4 ± 0,3   | 3,6 ± 0,6   | 6,0 ± 1,0    |
| Avinatnagre/avinegrat. | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,5   | 0,0 ± 0,6   | 0,0 ± 0,9   | 0,0 ± 0,3   | 0,0 ± 0,6   | 2,3 ± 0,9    |
| Metal·lic              | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0    |
| Ranci                  | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,6   | 2,6 ± 0,6   | 2,6 ± 0,6   | 2,6 ± 0,8   | 3,7 ± 0,8   | 5,4 ± 0,8    |
| Altres defectes        | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,6   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,2   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0    |
| Llum                   |            |             |             |             |             |             |              |
| Defectes               | 0 (Nov 08) | 4 (Març 09) | 6 (Maig 09) | 8 (Juny 09) | 10 (Set 09) | 12 (Nov 09) | 16 (Març 10) |
| Amuntagades/Baixos     | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,5   | 0,0 ± 0,5   | 0,0 ± 1,3   | 0,0 ± 1,4   | 0,0 ± 0,6   | 0,0 ± 1,1    |
| Fongs/Humitat          | 0,0 ± 0,3  | 3,9 ± 0,9   | 3,9 ± 0,6   | 3,9 ± 1,0   | 3,7 ± 0,9   | 4,2 ± 0,7   | 7,8 ± 0,1    |
| Avinatnagre/avinegrat. | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,2   | 0,0 ± 0,9   | 0,0 ± 0,3   | 0,0 ± 0,4   | 0,0 ± 0,3   | 0,0 ± 0,3    |
| Metal·lic              | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0    |
| Ranci                  | 0,0 ± 0,0  | 2,0 ± 0,6   | 2,0 ± 0,6   | 2,2 ± 0,6   | 2,2 ± 0,4   | 2,2 ± 0,6   | 3,7 ± 1,6    |
| Altres defectes        | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 1,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0    |
| Temperatura            |            |             |             |             |             |             |              |
| Defectes               | 0 (Nov 08) | 4 (Març 09) | 6 (Maig 09) | 8 (Juny 09) | 10 (Set 09) | 12 (Nov 09) | 16 (Març 10) |
| Amuntagades/Baixos     | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,4   | 0,0 ± 1,0   | 0,0 ± 0,8   | 0,0 ± 1,0   | 0,0 ± 0,3   | 0,0 ± 0,4    |
| Fongs/Humitat          | 0,0 ± 0,3  | 0,0 ± 0,2   | 0,0 ± 0,2   | 0,0 ± 0,3   | 0,0 ± 0,1   | 0,0 ± 0,2   | 4,1 ± 0,8    |
| Avinatnagre/avinegrat. | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,9   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,8   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0    |
| Metal·lic              | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0    |
| Ranci                  | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,3   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,4   | 0,0 ± 0,0   | 1,4 ± 1,3    |
| Altres defectes        | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,5   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0    |
| Ultrasons              |            |             |             |             |             |             |              |
| Defectes               | 0 (Nov 08) | 4 (Març 09) | 6 (Maig 09) | 8 (Juny 09) | 10 (Set 09) | 12 (Nov 09) | 16 (Març 10) |
| Amuntagades/Baixos     | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,2   | 0,0 ± 0,4   | 0,0 ± 0,6   | 0,0 ± 0,4   | 0,0 ± 0,2   | 2,5 ± 0,9    |
| Fongs/Humitat          | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,3   | 0,0 ± 0,4   | 0,0 ± 0,5   | 0,0 ± 0,4   | 0,0 ± 0,5   | 3,4 ± 0,6    |
| Avinatnagre/avinegrat. | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,5   | 0,0 ± 0,4   | 0,0 ± 0,8   | 0,0 ± 0,5   | 0,0 ± 0,1   | 2,5 ± 0,3    |
| Metal·lic              | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0    |
| Ranci                  | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,1   | 0,0 ± 0,3   | 0,0 ± 0,2   | 0,0 ± 0,3   | 0,0 ± 0,5    |
| Altres defectes        | 0,0 ± 0,0  | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,1   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,0   | 0,0 ± 0,2   | 0,0 ± 0,0    |

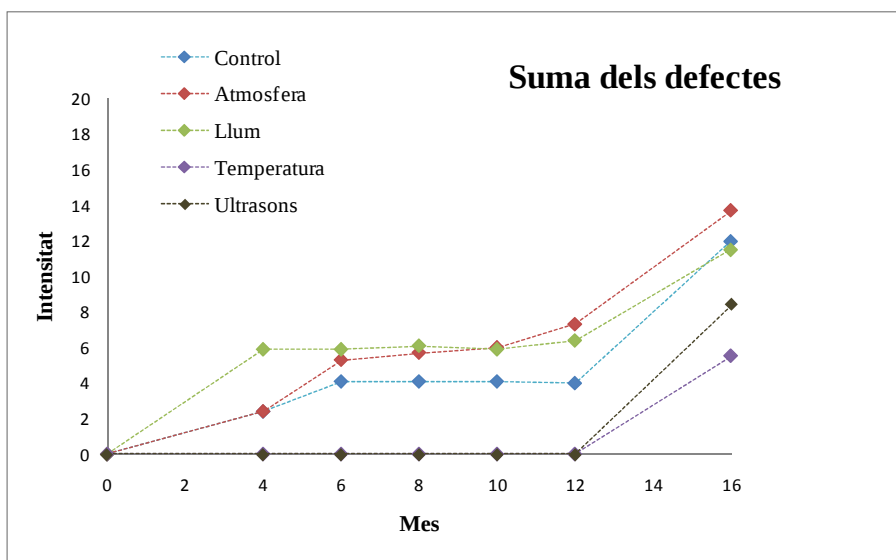
En canvi, les mostres conservades a temperatura de refrigeració i les pretractades amb ultrasons de potència (també emmagatzamades a baixa temperatura) presenten comportaments força diferenciats pel que fa a l'aparició de defectes. Pel que fa a l'oli conservat a temperatura de refrigeració, no es detecten cap defecte fins a l'últim anàlisi (16è mes), on s'observen certes sensacions a humitat i ranci. En el cas de l'oli pretractat

amb ultrasons de potència, presenta un comportament força semblant i no és fins al setzè mes on comencen a aparèixer els defectes corresponent a fongs i humitat, a més d'aparèixer certs sabors i aromes atribuïts a baixos i a vinagre. Cal dir que no s'aprecia el defecte atribuït a l'enranciment de l'oli.

Per concloure aquest apartat, a la figura 23 es pot observar l'evolució de la suma de les intensitats dels defectes per a cada control realitzat i per a cada una de les diferents mostres d'oli al llarg del període de conservació. Això permet visualitzar de forma clara el moment aproximat en el qual les mostres d'oli perdrien la màxima categoria d'oli verge extra atorgat a la mostra inicial.

Per tant, sembla clar, que la metodologia més adient, des del punt de vista sensorial, per a la conservació d'un oli d'oliva verge extra, és la conservació a baixa temperatura, amb o sense tractament previ amb US. Utilitzant aquestes condicions s'ha aconseguit mantenir la màxima categoria d'oli verge extra durant al manco un període de 12 mesos. En el nostre cas un oli monovarietal de la varietat *empeltre*, encara que probablement els resultats podrien fer-se extensius a altres olis verges extra elaborats a partir d'altres varietats d'oliva.

Figura 23. Evolució de la suma dels defectes per a cada una de les mostres.



El fet que utilitzant altres metodologies com l'atmosfera inert o la absència de llum, a partir del quart mes, ja es comencin a apreciar certs defectes com humitat o

enranciment, poden ser deguts, molt probablement, al grau d'acidesa relativament elevat (0,7% àcid oleic) que presentava l'oli inicial.

#### 4.3.3.- Resultats del Pannell de Tast de Granada.

Com ja s'ha explicat en la metodologia, els resultats oferts pel pannell de tast de Granada, no detallen tots els atributs o defectes trobats, sino la mitjana de l'atribut positiu i la mitjana del defecte, a més de la classificació del tipus d'oli analitzat.

Taula 17. Anàlisi sensorial realitzat pel pannell de tast de Granada corresponent a l'anàlisi del segon mes d'emmagatzematge

| Control                      |             |
|------------------------------|-------------|
| Determinació                 | Valor       |
| Mitjana del defecte          | 0           |
| Mitjana de l'atribut positiu | 4,0         |
| Classificació                | Verge Extra |

| Atmosfera                    |             |
|------------------------------|-------------|
| Determinació                 | Valor       |
| Mitjana del defecte          | 0           |
| Mitjana de l'atribut positiu | 3,7         |
| Classificació                | Verge Extra |

| Llum                         |             |
|------------------------------|-------------|
| Determinació                 | Valor       |
| Mitjana del defecte          | 0           |
| Mitjana de l'atribut positiu | 3,6         |
| Classificació                | Verge Extra |

| Temperatura                  |             |
|------------------------------|-------------|
| Determinació                 | Valor       |
| Mitjana del defecte          | 0           |
| Mitjana de l'atribut positiu | 4,8         |
| Classificació                | Verge Extra |

| Ultrasons                    |             |
|------------------------------|-------------|
| Determinació                 | Valor       |
| Mitjana del defecte          | 0           |
| Mitjana de l'atribut positiu | 4,6         |
| Classificació                | Verge Extra |

A aquest panell de tast s'enviaren a més de les mostres corresponents a l'oli inicial i a l'oli pretractat amb US, mostres emmagatzemades utilitzant els diferents mètodes de conservació corresponents als mesos 2, 12 i 16 del període de conservació.

Com es pot observar a la taula 17, l'anàlisi realitzat per a les mostres enviades per a cada un dels mètodes de conservació al segon mes d'emmagatzematge no presentaren cap defecte. No obstant, si s'analitzen els valors dels atributs positius, i els comparem amb els valors de l'anàlisi inicial (valoració mitjana dels atributs positius = 5,4), ja es pot observar de forma clara que el mètode sota el qual les mostres d'oli pareix que es conserven millor és el de conservació a temperatura de refrigeració (sense tractament amb US), seguit de la mostra tractada amb ultrasons. Mentre que les mostres conservades en atmosfera inert i envàs opac són les que més alteracions han sofert des del punt de vista organolèptic, ja que presenten una disminució més pronunciada dels atributs positius. Això es troba en concordança amb els valors dels GA obtinguts per aquestes mostres durant els primers mesos d'emmagatzematge.

A la taula 18 es mostren els valors de les intensitats mitjanes corresponents tant als atributs positius com als defectes per a cada tipus metodologia de conservació de l'oli després del 12è mes d'emmagatzement.

Com es pot observar, a l'anàlisi organolèptic corresponent a l'any d'emmagatzement realitzat pel laboratori de Granada, apareixen defectes a les mostres identificades com a control (20°C), i a les conservades en atmosfera modificada, i en absència total de lluminositat. Aquestes mostres, d'acord amb la legislació vigent, modificarien la seva categoria, passant d'oli verge extra a oli verge.

En canvi, com es pot observar a la taula 19, les mostres conservades a temperatura de refrigeració (amb i sense tractament amb US), encara no presenten cap defecte, mantenint-se dintre dels marges legiscats de màxima categoria (verge extra). A més a més, si s'observa la mitjana d'atributs positius es veu com aquests són semblants als obtinguts a la mostra inicial. I de fet, és la mostra tractada amb US la que presenta la valoració mitjana d'atributs positius més elevada.

Finalment, a la taula 19, es mostren els valors de l'anàlisi corresponent al darrer control realitzat al final (16è mes) del període d'emmagatzement.

Taula 18. Anàlisi sensorial realitzat pel panell de tast de Granada corresponent a l'anàlisi del dotzè mes d'emmagatzement.

| <b>Control</b>               |              |
|------------------------------|--------------|
| <b>Determinació</b>          | <b>Valor</b> |
| Mitjana del defecte          | 2,3          |
| Mitjana de l'atribut positiu | 2,5          |
| Classificació                | <b>Verge</b> |

| <b>Atmosfera</b>             |              |
|------------------------------|--------------|
| <b>Determinació</b>          | <b>Valor</b> |
| Mitjana del defecte          | 2,0          |
| Mitjana de l'atribut positiu | 3,6          |
| Classificació                | <b>Verge</b> |

| <b>Llum</b>                  |              |
|------------------------------|--------------|
| <b>Determinació</b>          | <b>Valor</b> |
| Mitjana del defecte          | 2,0          |
| Mitjana de l'atribut positiu | 3,9          |
| Classificació                | <b>Verge</b> |

| <b>Temperatura</b>           |                    |
|------------------------------|--------------------|
| <b>Determinació</b>          | <b>Valor</b>       |
| Mitjana del defecte          | 0                  |
| Mitjana de l'atribut positiu | 4,6                |
| Classificació                | <b>Verge Extra</b> |

| <b>Ultrasons</b>             |                    |
|------------------------------|--------------------|
| <b>Determinació</b>          | <b>Valor</b>       |
| Mitjana del defecte          | 0                  |
| Mitjana de l'atribut positiu | 5,6                |
| Classificació                | <b>Verge Extra</b> |

Com es pot observar, d'acord amb els resultats obtinguts pel panell de tast de Granada, els olis emmagatzemats a baixa temperatura (amb i sense pretractamet amb US), des d'un punt de vista organolèptic, mantingueren la categoria de verge extra (defectes = 0, atributs positius > 0), si bé la valoració mitjana dels atributs positius ha disminuït amb

comparació amb l'anàlisi realitzat als 12 mesos. Aquest descens fou més notable en el cas de la mostra pretractada amb US, passant d'una valoració de 5,6 a 3,5. En canvi, la mostra conservada a baixa temperatura sense pretractament amb US, la valoració passà de 4,6 a 3,8.

Taula 19. Anàlisi sensorial realitzat pel panell de tast de Granada corresponent a l'anàlisi del setzè mes.

| <b>Control</b>               |              |
|------------------------------|--------------|
| <b>Determinació</b>          | <b>Valor</b> |
| Mitjana del defecte          | 2,7          |
| Mitjana de l'atribut positiu | 2,1          |
| Classificació                | <b>Verge</b> |

| <b>Atmosfera</b>             |              |
|------------------------------|--------------|
| <b>Determinació</b>          | <b>Valor</b> |
| Mitjana del defecte          | 2,4          |
| Mitjana de l'atribut positiu | 2,9          |
| Classificació                | <b>Verge</b> |

| <b>Llum</b>                  |              |
|------------------------------|--------------|
| <b>Determinació</b>          | <b>Valor</b> |
| Mitjana del defecte          | 2,3          |
| Mitjana de l'atribut positiu | 2,9          |
| Classificació                | <b>Verge</b> |

| <b>Temperatura</b>           |                    |
|------------------------------|--------------------|
| <b>Determinació</b>          | <b>Valor</b>       |
| Mitjana del defecte          | 0                  |
| Mitjana de l'atribut positiu | 3,8                |
| Classificació                | <b>Verge Extra</b> |

| <b>Ultrasons</b>             |                    |
|------------------------------|--------------------|
| <b>Determinació</b>          | <b>Valor</b>       |
| Mitjana del defecte          | 0                  |
| Mitjana de l'atribut positiu | 3,5                |
| Classificació                | <b>Verge Extra</b> |

Les mostres conservades a 20°C (control), sota atmosfera inert i en absència de llum, mantingueren, al cap de setze mesos, la categoria de oli d'oliva verge, ja que malgrat la

valoració dels atributs negatius augmentà respecte del control realitzat als 12 mesos, cap de les mostres superà la valoració de 3,5.

#### **4.4.- Altres observacions: cristal·lització de les mostres durant el període de conservació**

Analitzant de forma conjunta els resultats dels anàlisis físico-químics i sensorials, realitzats al llarg de l'evolució de la conservació de l'oli d'oliva, sembla clar que la metodologia més adient per a la conservació de l'oli d'oliva verge extra procedent d'olives de la varietat *empeltre* o *mallorquina* és, sens dubte, la conservació a baixa temperatura. Malgrat això, cal destacar el fet que quan l'oli d'oliva es troba dins el rang de temperatures compreses entre 0 i 8°C s'observa la formació d'un precipitat blanc-grogós degut fonamentalment a la cristal·lització dels triglicèrids (TAGs), és a dir, els àcids grassos.

La varietat d'àcids grassos que formen els triglicèrids presents a l'oli d'oliva són en part els responsables de la complexitat de la cristal·lització (Jansen et al, 2008). Si es considera que els àcids grassos representen aproximadament un 99% en pes de l'oli d'oliva i d'aquests el majoritari (65-80%) és l'àcid oleic, aquest serà el component principal que condicionarà la cristal·lització de l'oli d'oliva.

Tenint en compte això, calia esperar que les mostres conservades a temperatura de refrigeració, a mesura que passava el temps, mostraren símptomes de cristal·lització, i de fet, en part, així va succeir.

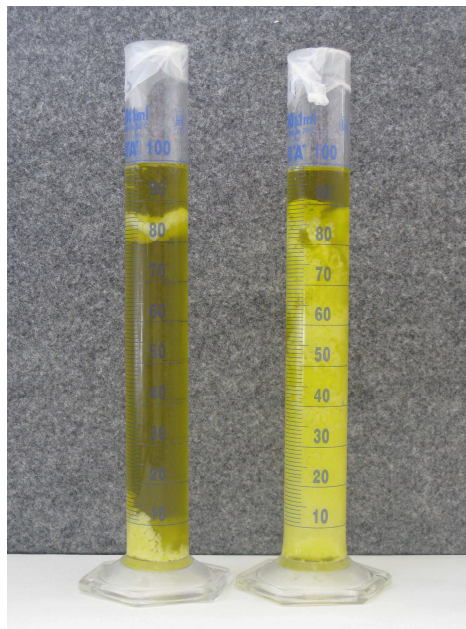
Les mostres conservades a temperatura de refrigeració, tant la tractada amb ultrasons com la que no fou tractada, com ja s'ha comentat a l'apartat d'envasament, es conservaren termostatitzades a 6°C. Durant els anàlisis periòdics als que foren sotmeses, a partir del 4rt mes es començaren a detectar importants diferències en el grau de cristal·lització que presentaven ambdues mostres. Així, malgrat el color fosc del vidre, les botelles conservades a temperatura de refrigeració sense tractament previ amb US presentaven més grums o símptomes de cristal·lització que la botella conservada a la mateixa temperatura, però tractada amb polsos ultrasònics.

Aquest fet, inicialment sorprenent i inesperat, va generar curiositat per entendre el que passava, i per que l'oli d'oliva tractat amb ultrasons no s'havia cristal·litzat de la mateixa forma que la mostra sense tractar. Si es té en compte que els dos olis presentaven proporcions semblants d'àcid oleic, i es conservaven a la mateixa temperatura, no s'entenia massa el perquè d'aquest fet.

Una possible explicació d'aquest fenomen es basa en el fet que l'aplicació dels US pugui afectar als agents de nucleació presents a la matriu de l'oli d'oliva, reduint la seva capacitat d'actuar com a tals, això explicaria el per que a l'oli tractat amb ultrasons, no s'observa el mateix grau de cristal·lització com la mostra d'oli no tractada. No obstant, caldria investigar amb més profunditat aquest important aspecte, donada la importància d'aquest fenomen a nivell industrial pels elaboradors d'oli d'oliva.

A la figura 24, es pot observar la diferència en el grau de cristal·lització entre una mostra tractada amb US (proveta de l'esquerra) i una no tractada (proveta de la dreta) després de ser conservades per un període de 2 mesos a 6°C. En aquesta experiència, es va utilitzar una atmosfera modificada per ambdues mostres.

Figura 24. Comparació de la cristal·lització d'una mostra d'oliva verge extra tractada amb ultrasons i una mostra no tractada, després de 2 mesos d'emmagatzament a 6°C.



Aquest fet, recolzat per les conclusions derivades dels anàlisis físico-químics i sensorials, ha fet que s'iniciï un procés de protecció de la propietat intel·lectual del procediment aplicat mitjançant una patent a nivell nacional.

## **5.- CONCLUSIONS**

## 5.- CONCLUSIONS

En resposta als objectius inicialment proposats al present estudi, a continuació es detallen les conclusions més rellevants que s'han extret una vegada analitzat els resultats obtinguts.

1. Una vegada fet la caracterització inicial de l'oli d'oliva verge extra de la varietat *empeltre* o *mallorquina*, i de l'oli tractat amb ultrasons, es pot concloure que el fet de tractar l'oli d'oliva amb polsos ultrasonics, no altera ni les propietats fisicoquímiques ni els seus atributs sensorials.
2. La conservació de l'oli d'oliva verge extra a baixa temperatura (sense i amb US) sembla ser la metodologia més eficaç per mantenir l'oli d'oliva dintre de la categoria de verge extra, per un període de al manco 12 mesos (segons el Panell de Tast Oficial de Catalunya) i fins a setze mesos (segons el Panell de tast de Granada, Andalusia).
3. Ni el fet de conservar l'oli d'oliva en condicions d'atmosfera inert, ni en absència de llum foren eficaces per mantenir les qualitats d'oli verge extra més enllà dels quatre mesos. Aquest fet probablement es pot atribuir a l'elevat valor del grau d'acidesa de l'oli de partida. Això es tradueix en que poden guanyar terreny les reaccions d'autooxidació, fent que els possibles efectes inhibidors dels elements oxidatius externs quedin en un segon pla.
4. A més, quan s'emmagatzema l'oli d'oliva a baixa temperatura, poden aparèixer els anomenats símptomes de cristal·lització. Al llarg de l'estudi, s'ha observat que la mostra pretractada amb ultrasons de potència, conservada a la mateixa temperatura, presenta una cristal·lització dels greixos significativament menor que la que és dona en la mostra no pretractada.
5. Malgrat tot l'estudi s'hagi realitzat utilitzant un oli d'oliva verge extra obtingut a partir de la varietat *empeltre* o *mallorquina*, és molt probable que els resultats obtinguts siguin generalitzables a altres varietats d'oliva.

## **6.- RELACIÓ BIBLIOGRÀFICA**

## 6.- RELACIÓ BIBLIOGRÀFICA

- Angerosa, F. (2002). Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 639-647.
- Aparicio, R., Roda, L., Albi, M.A., Gutiérrez, J. (1999). Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by rancimat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4150-4155.
- Baldioli, M., Servili, M., Perritti, G., Montedoro, G.F. (1996). Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 73, 1589-1593.
- Barranco, D., Fernández-Escobar, R., Rallo, L. (2008). El cultivo del olivo (6ª Edición): Capítulo 17. Calidad del aceite de oliva. 701-726. *Consejería de Agricultura y Pesca. Junta de Andalucía*.
- Bendini, A., Cerretani, L., Salvador, M.D., Fregapane, G., Lercker, G. (2009). Stability of the sensory quality of virgin olive oil during storage: an overview. *Italian Journal of Food Science*, 21, 389-406.
- Bendini, A., Carretani, L., Vecchi, S., Carrasco-Pancorbo, A., Lercker, G. (2006). Protective effects of extra virgin olive oil phenolics on oxidative stability in the presence or absence of copper ions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 4880-4887.
- Benjolloun, B., Talou, T., Delmas, M., Gaset, A. (1991). Oxidation of repaseed oil: Effect of metall traces. *Journal of American Oil Chemistry Social*, 68, 210-211.
- Caponio, F., Bilancia, M.T., Pasqualone, A., Sikorska, E., Gomes, T. (2005). Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage. *European Food Research and Technology*, 221, 92-98.
- Carrasco-Pandoro, A., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., Del Carlo, L., Gallina-Toschi, T., Lercker, G., Compagnore, D., Fernández-Gutiérrez, A. (2005). Evaluation of the antioxidant capacity of individual phenolic compounds in virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 8918-8925.

- Chafoor, K., Choi, Y.M., Jeon, J.Y., Jo, I.H. (2009). Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds, antioxidants and anthocyanins from grape (*Vitis vinifera*) seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 4988-4994.
- Choe, E., Min, D.B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5, 169-186.
- Cinquanta, L., Esti, M., LaNotte, E. (1997). Evolution of phenolic compounds virgin olive oil during storage. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 74, 1259-1264.
- Del Caro, A., Vacca, V., Poiana, M., Fenu, P., Piga, A. (2006). Influence of technology, storage and exposure on components of extra virgin olive oil (*Bosana cv*) from whole and de-stoned fruits. *Food Chemistry*, 98, 311-316.
- Del Nobile, M.A., Bove, S., La Notte, E., Sacchi, R. (2003). Influence of packaging geometry and material properties on the oxidation kinetics of bottled virgin olive oil. *Journal of Food Engineering*, 57, 189-197.
- De la Fuente-Blanco, S., Riera-Franco de Sarabia, E., Acosta-Aparicio, V.C., Blanco-Blanco, A., Gallego-Juárez, J.A. (2006). Food drying process by power ultrasound. *Ultrasonics*, 44, 523-527.
- Demirdöven, A., Baysal, T. (2009). The use of ultrasound and combined technologies in food preservation. *Food Reviews International*, 25, 1-11.
- Di Giovacchino, L., Mucciarella, M.R., Costantini, N., Ferrante, M.L., Surricchio, G. (2002). Use of nitrogen to improve stability of virgin olive oil during storage. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 79, 339-344.
- Dobarganes, M.C. (1993). Evaluación de la calidad del aceite de oliva virgen. *Olivicultura*, 97-104.
- Endo, Y., Usuki, R., Kaneda, T. (1984). Prooxidant activities of chlorophylls and their decomposition products on the photooxidant of methyl linolate. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 61, 781-784.
- Frankel, E.N. (1985). Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance. In "Flavor Chemistry of Fats and Oils". D.B. Min, T.H. Smouse. Eds. P 1. AOCS Press, Champaign, IL (USA).
- Frega, N., Mozzon, M., Lercker, G. (1999). Effect of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 76, 325-329.

- García-Gómez, M.S. (2001). Composición química de distintas calidades de aceite de oliva virgen de la variedad “Empeltre” en el Bajo Aragón. *Grasas y Aceites*, 52, 52-58.
- García-Pérez, J.V., Rosselló, C., Cárcel, J.A., De la Fuente, S., Mulet, A. (2007). Effect of air temperature on convective drying assisted by high power ultrasound. *Deffect and Diffusion Forum*, 258-260, 563-574.
- Gómez-Alonso, S., Salvador, MD., Fregapane, G. (2004). Evolution of the oxidation process in olive oil triacylglycerol under accelerated storage conditions (40-60 degrees C). *Journal of the American Oil Chemists Society*, 81, 177-184.
- Gutierrez, R., Janer del Valle, C., Janer del Valle, M.L., Gutiérrez, F. (1977). Relación entre los polifenoles y la calidad y estabilidad del aceite de oliva virgen. *Grasas y Aceites*, 28, 101-106.
- Gutiérrez-Rosales, F., Gómez-Herrera, C., Gutiérrez-González-Quijano, R. (1988). Estudio de la cinética de evolución de los índices de calidad del aceite de oliva virgen durante su conservación en envases comerciales. *Grasas y Aceites*, 39, 245-252.
- Gutiérrez-Rosales, F. (1989). Determinación de la estabilidad oxidativa de aceite de oliva vírgenes: Comparación entre el método del Oxígeno Activo (A.O.M) y el método Rancimat. *Grasas y Aceites*, 40, 1-5.
- Gutiérrez-Rosales, F., Garrido-Fernández, J., Gallardo-Guerrero, L., Gardol-Rojas, B. Mínguez-Mosquera, M.I. (1992). Action of chlorophylls on the stability of virgin olive oil. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 69, 866-871.
- Gutfinger, T. (1981). Polyphenols in olive oil. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 58, 966-968.
- Hidalgo, F., Navas, M.A., Guinda, A., Ruiz, A., León, M., Lanón, A., Maestro, R., Janer del Valle, M.L., Pérez, M.C., Cert, A., Alba, J., Gutierrez, F., Dobagarnes, C., Graciani, E. (1993). La calidad del aceite de oliva virgen: Posibles nuevos criterios para su evaluación. *Grasas y Aceites*, 44, 10-17.
- Holman, R.T., Elmer, O.C. (1947). The rates of oxidation of unsaturated fatty acids and esters. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 24, 127-134.
- Huang, C., Sumpio, D. (2008). Olive oil, the mediterranean diet, and cardiovascular health. *Journal of the American College of Surgeons*, 207, 407-415.
- Jara, R., Rubert, B. (1993). Oli verge de la Serra de Tramuntana. Edicions Conselleria d’Agricultura i Pesca.

- Jian-Bing, J., Xiang-Hong, L., Mei-Qiang, C., Zhi-Chao, X. (2006). Improvement of leaching process of Geniposide with ultrasounds. *Ultrasonic Sonochemistry*, 13, 455-462.
- Knorr, D., Zenker, M., Heinz, V., Lee, D.U. (2004). Applications and potential of ultrasounds in food processing. *Food Science and Technology*, 15, 261-266.
- Kiritzakis, A.K. (1992). El aceite de olive. Madrid Vicente, Ediciones. Madrid.
- López-Miranda, J., Pérez-Jiménez, J., Ros, E., et al. (2010). Olive oil and health: Summary of the II International Conference on Olive Oil and Health Consensus Report, (Jaén and Córdoba, Spain, 2008). *Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases*, 20, 284-294.
- Luna, G., Morales, M.T., Aparicio, R. (2006). Changes induced by UV radiation during virgin olive oil storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 4790-4794.
- Luque de Castro, M.D., Priego-Capote, F. (2007). Ultrasound assisted crystallization (sonocrystallization). *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 717-724.
- Mancebo-Campos, V., Salvador, M.D., Fregapane, G. (2007). Comparative study of virgin olive oil behavior under rancimat accelerated oxidation conditions and long-term room temperature storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 8231-8236.
- Mendez, A.I., Falqué, E. (2007). Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil. *Food Control*, 18, 521-529.
- Mistry, B.S., Min, D.B. (1987). Effects of fatty acids on the oxidative stability of soybean oil. *Journal of Food Science*, 52, 831-836.
- Miyashita, K., Takagi, T. (1986). Study on the oxidative rate and prooxidant activity of free fatty acids. *Journal of American Oil Chemistry Social*, 63, 1380-1384.
- Montedoro, G.F., Servili, M., Baldioli, M., Miniati, E. (1992). Simple and hydrolizable phenolic compounds in olive oil. Note 1. Their extraction, separation and quantitative and semi-quantitative separation and evaluation by HPLC. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 1571-1576.
- Morello, J.R., Motilva, M.J., Tovar, M.J., Romero, M.P. (2004). Changes in commercial virgin olive oil (cv *Arbequina*) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chemistry*, 85, 357-364.
- Mulet, A., Cárcel, J.A., Sanjuán, N., Bon, J. (2003). New food drying technologies-use of ultrasounds. *Food Science and Technology International*, 9, 215-221.

- Paz Antolín, I., Molero Meneses, M. (2000). Aplicación de la espectrofotometría UV-visible al estudio de la estabilidad térmica de aceites vegetales comestibles. *Grasas y Aceites*, 51, 424-428.
- Psomiadou, E., Tsimidou, M. (2002). Stability of virgin olive oil. 1. Autoxidation study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 716-721.
- Ragnarsson, J.O., Labuza, T.P. (1977). Accelerated shelf-life testing for oxidative rancidity in foods – A Review. *Food Chemistry*, 2, 291-308.
- Rahmani, L., Saasi-Csallany, A. (1998). Role of minor constituents in the photocidation of virgin olive oil. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 75, 837-843.
- Reglamento CEE N°2568/91 de la Comisión del 11 de julio de 1991, relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva sobre sus métodos de análisis. DOCE N° L248. Anexos II y III.
- Reglamento CEE 2081/1992 del Consejo, de 14 de Julio de 1992, relativo a la protección de las indicaciones geográficas de las denominaciones de origen de los productos agrícolas y alimentarios.
- Reglamento CE N° 1437/2004 de la Comisión de 11 de agosto de 2004.
- Reglamento CEE N° 240/2008 de 4 de Julio de 2008.
- Rosselló, C., Bestard, I., Cañellas, J., Femenia, A., Simal, S. (2002). Conèixer i gaudir els aliments de les Illes Balears. Ed. *Universitat de les Illes Balears i Conselleria d'Agricultura i Pesca*.
- Rossello, C., Bestard, I., Cañellas, J., Femenia, A., Simal, S. (2007). Guia de Tast de l'Oli de Mallorca. *Govern de les Illes Balears. Conselleria d'Agricultura i Pesca*.
- Rostagno, M.A., Palma, M., Barrosa, C.G. (2003). Ultrasound assisted extraction of soy isoflavones. *Journal of Chromatography*, 1012, 119-128.
- Sacchi, R., Savarese, M., Del Regno, A., Paduano, A., Terminiello, R., Ambrosino, M.L. (2008). Shelf life of vegetable oils bottles in different scavenging polyethylene terephthalate (PET) containers. *Packaging Technology Science*, 21, 269-276.
- Salvador, M.D., Aranda, F., Fregapane, G. (1999). Contribution of chemical components of “Cornicabra” virgin olive oils to oxidative stability. A study of three successive crops seasons. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 76, 427-432.

- Sánchez-Casas, J.J., Osorio Bueno, E., Montaña García, A.M., Martínez-Cano, M. (2003). Estudio del contenido en ácidos grasos en aceites de oliva monovarietal elaborados a partir de aceitunas producidas en la región extremeña. *Grasas y Aceites*, 54, 371-377.
- Soria, A.C., Villamiel, M. (2010). Effect of ultrasounds on the technological properties and bioactivity on food: a review. *Food Science and Technology*, (in press)
- Tawfik, M.S., Huyghebaert, A. (1999). Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. *Food Chemistry*, 64, 451-459.
- Uceda, M., Hermoso, M. (1997). La calidad del aceite de oliva. *El cultivo del olivo 2ª Edición*, 547-572.
- Vacca, V., Del Caro, A., Poiana, M., Piga, A. (2006). Effect of storage period and exposure conditions on the quality of Bosana extra-virgin olive oil. *Journal of Food Quality*, 29, 139-150.
- Vázquez Romero, A., Janer del Valle, C., Janer del Valle, M.L. (1973). Determinación de los polifenoles totales del aceite de oliva. *Grasas y Aceites*, 24, 350-357.
- Velasco, J., Dobargones, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 661-676.
- Vera, M., Munar, I., Frau, M.A., (2008). Diagnosi de la producció i comercialització dels productes amb denominació d'origen. *Govern de les Illes Balears*.
- Vinatoru, M. (2001). An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrasonic Sonochemistry*, 8, 303-313.
- Visolini, F., Galli, G. (1998). Olive oil phenols and their potential effects on human health. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 4292-4296.
- Wagner, K.H and Elmafda, I. (1999). Nutrient antioxidants and stability of frying oils: tocopherols,  $\beta$ -carotene, phyloquinone, ubiquinone, In "Frying Foods". Boskou, D. and Elmafda, I. Eds. p 163. Technomic Publishing, Lancaster, P.E.
- Yanishlieva-Maslarova, N.V. (2001). Inhibiting oxidation. In "Antioxidants in Food". Pokorny, J., Yanishlieva, N., Gordon, M. Eds. p 22. Wood-head Publishing Ltd., Cambridge.