



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

L'oli d'oliva en gastronomia: des de la congelació fins a 180 °C

Anna Díez Betriu

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Departament de Nutrició, Ciències de l'Alimentació i Gastronomia
Facultat de Farmàcia i Ciències de l'Alimentació

L'OLI D'OLIVA EN GASTRONOMIA: DES DE LA CONGELACIÓ FINS A 180 °C

Anna Díez Betriu

Barcelona, 2020



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Departament de Nutrició, Ciències de l'Alimentació i Gastronomia
Facultat de Farmàcia i Ciències de l'Alimentació

Programa de Doctorat
Alimentació i Nutrició

L'OLI D'OLIVA EN GASTRONOMIA: DES DE LA CONGELACIÓ FINS A 180 °C

Memòria presentada per Anna Díez Betriu
per optar al títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

Dr. Francesc Guardiola Ibarz
Director i tutor

Dra. Stefania Vichi
Directora

Anna Díez Betriu
Doctoranda

Barcelona, 2020

FINANÇAMENT I SUPORT INSTITUCIONAL



Projecte DI 2016 058



Institut de Recerca en Nutrició
i Seguretat Alimentària



Al meu tiet Paco,

AGRAÏMENTS

Aquest treball ha estat possible gràcies al suport i ajuda, tant a nivell professional com personal, de les persones que han estat al meu voltant durant aquest temps. És per això que voldria agrair a totes elles el seu ajut inestimable.

En primer lloc, vull agrair als meus directors Dr. Francesc Guardiola i Dra. Stefania Vichi, que han fet possible el desenvolupament d'aquesta tesi. Gràcies per la vostra dedicació i paciència, i per les innombrables hores invertides. Gràcies per compartir amb mi el vostre coneixement, he après moltes coses de vosaltres durant aquests anys. Al vostre costat he crescut professionalment i personalment. Gràcies per creure en mi i ajudar-me a superar els entrebancs que han anat sorgint durant aquest temps.

A la resta de membres del grup de recerca Libifood, per totes les experiències compartides (els congressos, els mostreigs!!!). A la Dra. Alba Tres per la disponibilitat i l'ajuda (no sé què hauria fet sense el workshop de Word!); a l'Elisa Varona, per la seva alegria contagiosa i per ensenyar-me tants mètodes d'anàlisi; a la Beatriz Quintanilla, per compartir amb mi els seus coneixements de quimiometria i sempre trobar temps per ajudar-me (especialment durant la recta final, moltes gràcies!); a la Paula Albendea, per totes les hores de laboratori compartides i per la seva disposició a ajudar-me a resoldre els meus dubtes sobre química; a la Berta Torres, sempre atenta i la que fa els millors pastissos! Al Dr. Julen Bustamante per la seva col·laboració amb les determinacions de polifenols i clorofil·les. Als meus "estudiants", el Xavi i la Valeria, per la seva col·laboració en aquesta tesi.

A l'empresa Design Cook SL, el Dr. Rubiralta i el Dr. Boatella, gràcies per confiar en mi des del principi i iniciar aquest projecte que ara es materialitza en la meva tesi doctoral.

A tots els professors del Departament de Nutrició, Ciències de l'Alimentació i Gastronomia. A la Dra. Cristina Andrés, per deixar-me utilitzar el seu laboratori quan el vaig necessitar. A la Dra. Ana Isabel Castellote, per la seva paciència i ajuda, i per ensenyar-me quasi tot el que sé de cromatografia.

També vull agrair a tots els doctors i doctorands del Departament, per tots els moments compartits i per la seva disponibilitat quan he necessitat la seva ajuda. En especial a la Dra. Fernanda Zerón, pels consells i el suport moral els últims mesos de la tesi.

Voldria agrair a l'Institut de Recerca en Nutrició i Seguretat Alimentària de la Universitat de Barcelona (INSA-UB), pel suport institucional i econòmic en l'assistència a congressos.

A la Dra. Rosa Grieria i la Dra. Mercedes Amat, del Departament de Química Orgànica, per deixar-me utilitzar la seva estufa de buit.

Al Dr. Josep Maria Suñé, del Servei de Desenvolupament del Medicament, per deixar-me utilitzar el seu aparell de Karl-Fischer, i al Lluís Domènech, per la seva ajuda i paciència.

Al Panell de Tast Oficial d'olis Verges d'Oliva de Catalunya i especialment al seu director, Xavier Vicens, i a la seva cap, Àngels Calvo, per la seva col·laboració en l'avaluació organolèptica de les meves mostres i per la donació de mostres d'olis d'oliva verges per a l'estudi del punt de fum. A l'Agustí Romero i al Juan Francisco Hermoso de l'IRTA Mas de Bové per la seva ajuda en la determinació del color.

Als meus pares i al meu germà, per creure en mi i pel seu suport incondicional.

A la Maria Àngels i l'Enric, perquè sempre hi heu sigut, però sobretot per fer-me costat aquests últims anys.

A l'Alicia, per totes les vivències compartides (i les que queden!), i pel disseny d'aquesta preciosa portada.

Al Pol, la Geo, l'Adri i l'EJE (Gala, Alvie, Dadú, Marcos), sou el meu 'centro di gravità permanente'.

ABREVIATURES

3,4-DHPEA-EA	Aglicona de l'oleuropeïna
3,4-DHPEA-EDA	Forma dialdehídica de la forma decarboximetil de l'aglicona de l'oleuropeïna
A	Olis conservats a temperatura ambient
AAT	Alcohol aciltransferasa
ADH	Alcohol deshidrogenasa
AFM	Altra fruita madura
AG	Àcids grassos
AGL	Àcids grassos lliures
AGMI	Àcids grassos monoinsaturats
AGPI	Àcids grassos poliinsaturats
AGS	Àcids grassos saturats
AM	Oli d'oliva verge extra Premium monovarietal (Arbequina) de final de collita
ANOVA	Anàlisi de la variància, de l'anglès <i>analysis of variance</i>
AOCS	American Oil Chemists' Society
AV	Oli d'oliva verge extra Premium monovarietal (Arbequina) d'inici de collita
BHT	2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol
C	Olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C
CA	Clorofil·la <i>a</i>
CB	Clorofil·la <i>b</i>
CD	Olis congelats a -20 °C, conservats 12 mesos a -20 °C i descongelats
CEE	Comunitat Econòmica Europea
CIE	Commission Internacional de l'éclairage
CoefFCS	Coefficient de regressió escalat i centrat
COI	Consell Oleícola Internacional
cvSE	Error estàndard Jackknife de validació encreuada

DGF	Societat Alemanya de Ciència dels Greixos, de l'alemany <i>Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft</i>
DOP	Denominació d'Origen Protegida
EA	Àcid elenòlic, de l'anglès <i>elenolic acid</i>
EFSA	Agència Europea de Seguretat Alimentària, de l'anglès <i>European Food Safety Authority</i>
EVA	Extra Virgin Alliance
F	Olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C
FAME	Èsters metílics dels àcids grassos, de l'anglès <i>fatty acid methyl esters</i>
FD	Olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, conservats 12 mesos a -20 °C i descongelats
FI	Oli d'oliva verge extra Premium monovarietal (Picual) d'inici de collita, filtrat
FID	Detector de ionització de flama, de l'anglès <i>flame ionization detector</i>
HORECA	Acrònim d'hotels, restaurants i cafeteries, que s'utilitza per referir-se al sector dels serveis de menjars
HPL	Hidroperòxid liasa
HPLC	Cromatografia líquida d'alta resolució, de l'anglès <i>high performance liquid chromatography</i>
HS-SPME	Microextracció en fase sòlida de l'espai de cap, de l'anglès <i>headspace solid phase microextraction</i>
HTy	Hidroxitirosol o 3,4-DHPEA
IEO	Índex d'estabilitat oxidativa
IP	Índex de peròxids
ISO	Organització Internacional per a l'Estandardització, de l'anglès <i>International Organization for Standardization</i>
K ₂₃₂	Coefficient extinció específica a 232 nm
K ₂₆₈	Coefficient extinció específica a 268 nm

LED	Díode emissor de llum, de l'anglès <i>Light-Emitting Diode</i>
LIG	Formes derivades del ligstròsid
LOX	Lipooxigenasa
N	Olis conservats amb nitrogen en l'espai de cap
NFI	Oli d'oliva verge extra Premium monovarietal (Picual) d'inici de collita, sense filtrar
NI	Compost no identificat
O	Olis conservats amb aire en l'espai de cap
OL	Formes derivades de l'oleuropeïna
OO	Oli d'oliva, barreja de d'oli d'oliva refinat i verge (categoria comercial)
OOV	Oli d'oliva verge (categoria comercial)
OOVE	Oli d'oliva verge extra (categoria comercial)
<i>p</i> -HPEA-EA	Aglicona del ligstròsid
<i>p</i> -HPEA-EDA	Forma dialdehídica de la forma decarboximetil de l'aglicona del ligstròsid
PA	Feofitina <i>a</i>
PB	Feofitina <i>b</i>
PD	Dímer pentènic, de l'anglès <i>pentene dimer</i>
PDA	Matriu de fotodíodes, de l'anglès <i>photodiode array</i>
pdf	Punt de fum
PET	Polietilentereftalat
PI	Patró intern
PLS	Mínims quadrats parcials, de l'anglès <i>partial least squares</i>
PM	Oli d'oliva verge extra Premium monovarietal (Picual) de final de collita
PP	Polipropilè
PV	Oli d'oliva verge extra Premium monovarietal (Picual) d'inici de collita
Q ²	Coeficient de determinació
R	Olis conservats a 4 °C

RMSEcv	Mínim error quadràtic mitjà de validació encreuada, de l'anglès <i>root-mean-square error of cross-validation</i>
R ² X	Percentatge de la variància d'X explicada pel model PLS
R ² Y	Percentatge de la variància d'Y explicada pel model PLS
SEC	Secoiridoides
SPE	Extracció en fase sòlida, de l'anglès <i>solid-phase extraction</i>
TAG	Triacilglicerol
Ty	Tirosol o <i>p</i> -HPEA
UE	Unió Europea
UP	Ultra Premium Extra Virgin Olive Oil
UPLC	Cromatografia líquida d'ultra alta resolució, de l'anglès <i>ultra performance liquid performance</i>

ÍNDEX

1	INTRODUCCIÓ	1
2	ANTECEDENTS BIBLIOGRÀFICS	7
2.1	Qualitat de l'oli d'oliva	7
2.1.1	Paràmetres oficials de qualitat dels olis d'oliva	7
2.1.1.1	Acidesa	8
2.1.1.2	Paràmetres oxidatius	8
2.1.1.3	Avaluació organolèptica	9
2.1.2	Altres paràmetres relacionats amb la qualitat.....	11
2.1.2.1	Contingut de fenols.....	11
2.1.2.2	Pigments.....	15
2.1.2.3	Índex d'estabilitat oxidativa	16
2.1.2.4	Compostos volàtils	17
2.1.3	Olis d'oliva verges extra Premium	20
2.2	Estudi de la qualitat durant l'emmagatzematge de l'oli d'oliva	21
2.2.1	Factors que afecten la qualitat durant la conservació	23
2.2.1.1	Factors externs	23
2.2.1.2	Factors interns	24
2.2.2	Canvis en l'acidesa i en la qualitat oxidativa durant l'emmagatzematge... 31	
2.2.2.1	Acidesa	31
2.2.2.2	Paràmetres oxidatius	31
2.2.2.3	Contingut de fenols.....	32
2.2.2.4	Índex d'estabilitat oxidativa	33
2.2.3	Canvis en la qualitat organolèptica durant l'emmagatzematge	33
2.2.3.1	Color	34
2.2.3.1	Aroma i sabor.....	35
2.3	Importància del punt de fum dels olis	37
2.3.1	Determinació del punt de fum dels olis.....	38
2.3.2	Estudi de punt de fum en olis.....	41
2.3.2.1	Punt de fum en olis d'oliva verges	43

3	OBJECTIUS I DISSENY EXPERIMENTAL.....	47
3.1	Objectius.....	47
3.2	Plantejament experimental	49
3.2.1	Efecte de diferents condicions de conservació sobre la qualitat dels OOVE Premium	49
3.2.1.1	Disseny experimental.....	49
3.2.1.2	Determinacions analítiques.....	51
3.2.2	Estudi de l'evolució de la qualitat dels olis Premium després de descongelar.....	52
3.2.2.1	Disseny experimental.....	52
3.2.3	Estudi del perfil de clorofil·les en olis congelats	52
3.2.4	Relació del punt de fum amb altres paràmetres de composició de l'oli d'oliva	53
3.2.4.1	Disseny experimental.....	53
3.2.4.2	Determinacions analítiques.....	54
4	MATERIAL I MÈTODES	57
4.1	Reactius i patrons	57
4.2	Determinacions analítiques a partir de mètodes oficials o recomanats	57
4.2.1	Acidesa	57
4.2.2	Índex de peròxids (IP)	57
4.2.3	Proves espectrofotomètriques en l'ultraviolat (K_{232} , K_{268})	58
4.2.4	Avaluació organolèptica.....	58
4.2.5	Perfil de tocoferols	58
4.2.6	Humitat i matèria volàtil	59
4.2.7	Índex d'estabilitat oxidativa (IEO)	59
4.2.8	Punt de fum	59
4.3	Altres determinacions analítiques	60
4.3.1	Composició en àcids grassos	60
4.3.2	Color $L^*a^*b^*$	61
4.3.3	Perfil de clorofil·les	61

4.3.4	Perfil de polifenols	62
4.3.5	Perfil de compostos volàtils	63
4.4	Anàlisi estadística	64
5	RESULTATS I DISCUSSIÓ	67
5.1	Efecte de diferents condicions de conservació sobre la qualitat dels OOVE Premium.....	67
5.1.1	Caracterització inicial	67
5.1.2	Efecte de les condicions de conservació sobre els paràmetres estudiats..	74
5.1.2.1	Efecte de la composició de l'espai de cap	74
5.1.2.2	Efecte de la temperatura d'emmagatzematge.....	75
5.1.2.3	Efecte de la velocitat de congelació.....	95
5.1.3	Conclusions sobre l'efecte de diferents condicions de conservació sobre la qualitat dels OOVE Premium	96
5.2	Efecte de la filtració en l'evolució de la qualitat dels OOVE Premium durant la conservació en diferents condicions	97
5.2.1	Caracterització inicial	97
5.2.2	Evolució dels paràmetres durant l'emmagatzematge.....	103
5.2.3	Conclusions sobre l'efecte de la filtració en l'evolució de la qualitat dels OOVE Premium durant la conservació en diferents condicions.....	117
5.3	Estudi de l'evolució de la qualitat dels olis Premium després de descongelar	118
5.3.1	Efecte de la congelació en l'evolució de la qualitat dels olis Premium després de descongelar	118
5.3.1.1	Període d'un mes	119
5.3.1.2	Període de sis mesos.....	122
5.3.2	Evolució de la qualitat d'un oli Premium filtrat i un no filtrat després de descongelar.....	127
5.3.3	Conclusions sobre l'estudi de l'evolució de la qualitat dels olis Premium després de descongelar	129
5.4	Estudi del perfil de clorofil·les en olis congelats	130

5.4.1	Correlacions entre el contingut clorofil·les i les coordenades de color L*a*b* en els olis congelats del primer estudi de conservació.....	131
5.4.2	Estudi de la feofitinització de les clorofil·les en olis congelats amb nitrogen líquid.....	132
5.4.3	Conclusions sobre l'estudi del perfil de clorofil·les en olis congelats	134
5.5	Relació del punt de fum amb altres paràmetres de composició de l'oli d'oliva.....	135
5.5.1	Modificacions del mètode oficial de determinació del punt de fum	135
5.5.2	Relació del punt de fum amb altres paràmetres de composició de l'oli d'oliva..	136
5.5.2.1	Models per a olis d'oliva de totes les categories comercials (M1)...	138
5.5.2.2	Models per a olis d'oliva verges (M2)	141
5.5.3	Punt de fum en olis d'oliva verges.....	145
5.5.4	Conclusions sobre l'estudi del punt de fum en olis d'oliva.....	146
6	CONCLUSIONS	149
6.1	Conclusions derivades dels estudis de conservació d'OOVE Premium.....	149
6.2	Conclusions derivades de l'estudi del punt de fum en olis d'oliva	150
7	BIBLIOGRAFIA	153
8	ANNEXOS.....	173
8.1	Informació complementària del capítol 5.1: Efecte de diferents condicions de conservació sobre la qualitat dels OOVE Premium.....	173
8.2	Informació complementària del capítol 5.2: Efecte de la filtració en l'evolució de la qualitat dels OOVE Premium durant la conservació en diferents condicions	179
8.3	Informació complementària del capítol 5.3: Estudi de l'evolució de la qualitat dels olis Premium després de descongelar	183
8.4	Informació complementària del capítol 5.4: Estudi del perfil de clorofil·les en olis congelats	195

8.5	Informació complementària del capítol 5.5: Relació del punt de fum amb altres paràmetres de composició de l'oli d'oliva	197
------------	--	------------

ÍNDIX DE FIGURES

Figura 2.1-1. Full de tast utilitzat en l'avaluació organolèptica d'olis d'oliva verges del mètode oficial del COI.....	10
Figura 2.1-2. Estructures químiques dels principals secoiridoides i alcohols fenòlics de l'oli d'oliva.....	13
Figura 2.1-3. Estructures dels tocoferols	15
Figura 2.1-4. Vies de la LOX implicades en la formació de compostos volàtils C ₅ i C ₆ ..	18
Figura 2.2-1. Transformació de l'oxigen singlet en triplet per part dels carotenoides ..	29
Figura 2.2-2. Transformació d'un fotosensibilitzador (FS) excitat energèticament en un fotosensibilitzador en el seu estat basal.....	29
Figura 2.3-1. Estructura i mides de la vitrina utilitzada al mètode de determinació del punt de fum	39
Figura 2.3-2. Representació aproximada de la temperatura segons certs colors de la llum visible.....	41
Figura 3.2-1. Disseny experimental dels estudis 1 i 2	49
Figura 3.2-2. Disseny experimental de l'estudi dels olis descongelats.....	52
Figura 4.2-1. Aparell utilitzat en la determinació del punt de fum	59
Figura 4.3-1. Programa del forn utilitzat en la determinació de la composició en àcids grassos.....	60
Figura 4.3-2. Programa del forn utilitzat en la determinació del perfil de compostos volàtils	63
Figura 5.1-1. Gràfiques d'interacció entre la temperatura i el temps de conservació per a IP (a), K ₂₃₂ (b), K ₂₆₈ (c), α -tocoferol (d) i IEO (e)	79
Figura 5.1-2. Gràfiques d'interacció entre la temperatura i temps de conservació per als paràmetres relacionats amb el perfil de polifenols.....	82
Figura 5.1-3. Gràfiques d'interacció entre la temperatura i el temps de conservació per a certs compostos volàtils	88
Figura 5.1-4. Gràfiques d'interacció entre la temperatura i el temps de conservació per als atributs sensorials fruitat (a), amarg (b), picant (c), verd (d), astringent (e), fruitat madur (f) i carxofa (g)	93

Figura 5.1-5. Gràfica d'interacció entre la temperatura i el temps de conservació per a la coordenada cromàtica a^*	94
Figura 5.2-1. Gràfiques d'evolució dels principals paràmetres de qualitat d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI)	104
Figura 5.2-2. Evolució de l'IEO (a i b), i del contingut, expressat en percentatge, d' α -tocoferol (c i d) de secoiridoides (Σ SEC; e i f) d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI)	105
Figura 5.2-3. Evolució del contingut, expressat en percentatge, de les formes derivades de l'oleuropeïna (Σ OL; a i b) i de les formes derivades del ligstròsid (Σ LIG; c i d) d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI)	106
Figura 5.2-4. Evolució de la taxa d'oxidació (a i b) i d'hidròlisi (c i d) dels secoiridoides d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI)	107
Figura 5.2-5. Classificació dels compostos volàtils derivats de la LOX en funció de la influència de la temperatura durant l'emmagatzematge d'un oli filtrat (FI).....	109
Figura 5.2-6. Evolució del contingut, expressat en percentatge d'augment o disminució, d'acetat de <i>cis</i> -3-hexenil (a i b), <i>cis</i> -3-hexenal (c i d), hexanal (e i f) i del sumatori de compostos volàtils provinents de l'oxidació (Σ OX, g i h) d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI)	110
Figura 5.2-7. Classificació dels compostos volàtils derivats de la LOX en funció de la influència de la temperatura durant l'emmagatzematge d'un oli no filtrat (NFI)	111
Figura 5.2-8. Evolució dels defectes avinat (a), amuntegades (b) i fongs (c) d'un oli no filtrat (NFI)	113
Figura 5.2-9. Evolució dels atributs sensorials fruitat (a i b), amarg (c i d) i verd (e i f) d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI)	114
Figura 5.2-10. Evolució dels atributs sensorials secundaris fruitat verd (a i b) i fruitat madur (c i d) d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI)	115
Figura 5.2-11. Evolució de les coordenades cromàtiques L^* (a i b), a^* (b i c) i b^* (c i d) d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI).	116
Figura 5.4-1. Vials descongelats després de 6 mesos conservats a $-20\text{ }^\circ\text{C}$	130
Figura 5.4-2. Evolució del perfil de clorofil·les, expressat en percentatge, dels olis C (a) i F (b) al llarg de 24 mesos d'emmagatzematge a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (oli filtrat de l'estudi 2 de conservació).....	132

Figura 5.4-3. Resultats de la prova ràpida: (a) Fotografia dels vials C (esquerra) i F (dreta) després de 24 hores a -20 °C. (b) Resultats del color instrumental. (c) Perfil de clorofil·les dels olis C i F expressat en percentatge.	133
Figura 5.4-4. Evolució de la component a* (a) i del perfil de clorofil·les (b) en un oli congelat amb nitrogen líquid al llarg de l'emmagatzematge a -20 °C	134
Figura 5.5-1. Models PLS creats a partir de les mostres i paràmetres de l'estudi	137
Figura 5.5-2. Coeficients de regressió (centrats i escalats) del model complet per a olis d'oliva de totes les categories comercials (M1a)	138
Figura 5.5-3. Gràfica dels valors observats del punt de fum contra els valors predits del punt de fum per a cada mostra a partir del model predictiu per a olis d'oliva de totes les categories comercials (M1b)	140
Figura 5.5-4. Coeficients de regressió (centrats i escalats) del model complet per a olis d'oliva verges (M2a).....	141
Figura 5.5-5. Gràfiques dels valors observats del punt de fum contra els valors predits del punt de fum per a cada mostra a partir dels models predictius per a olis d'oliva verges	144
Figura 5.5-6. Punt de fum i paràmetres de qualitat en olis verges	145
Figura 8.2-1. Evolució del contingut, expressat en percentatge, dels compostos volàtils que no es veuen afectats per les condicions de conservació d'un oli filtrat (FI).	179
Figura 8.2-2. Evolució al llarg de l'emmagatzematge del contingut, expressat en percentatge, dels compostos volàtils que es veuen afectats per les condicions de conservació d'un oli filtrat (FI)	180
Figura 8.2-3. Evolució al llarg de l'emmagatzematge del contingut, expressat en percentatge, de diversos compostos volàtils d'un oli no filtrat (NFI).....	181
Figura 8.2-4. Evolució al llarg de l'emmagatzematge del contingut, expressat en percentatge, de diversos compostos volàtils d'un oli no filtrat (NFI).....	182
Figura 8.2-5. Evolució al llarg de l'emmagatzematge del contingut de 6-metil-5-hepten-2-ona, expressat en percentatge, d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI).....	182

ÍNDIX DE TAULES

Taula 2.1-1. Criteris de qualitat establerts per als OOVE i els seus límits.	8
Taula 2.1-2. Llista dels principals polifenols presents a l'oli d'oliva.	12
Taula 2.1-3. Contingut de polifenols (mg/kg) en olis d'oliva verges de diferents varietats espanyoles cultivades en diferents països i regions.	14
Taula 2.1-4. Descriptors sensorials i llistats de percepció dels compostos de la LOX ..	19
Taula 2.1-5. Límits dels paràmetres oficials de qualitat per a les distincions de qualitat dels OOVE	20
Taula 2.2-1. Principals productes d'oxidació secundària formats per autooxidació a partir dels èsters metílics dels àcids grassos	22
Taula 2.2-2. Àcids grassos majoritaris (%) d'olis d'oliva de sis varietats diferents cultivades en diferents països	26
Taula 2.3-1. Punts de fum d'olis d'oliva verges segons diverses fonts.....	43
Taula 3.2-1. Determinacions i punts d'anàlisi dels estudis 1 i 2.....	51
Taula 3.2-2. Campanya i categoria comercial dels olis utilitzats en l'estudi del punt de fum.	54
Taula 4.3-1. Gradient d'elució utilitzat per a la separació cromatogràfica de les clorofil·les.	61
Taula 4.3-2. Gradient d'elució utilitzat per a la separació cromatogràfica dels polifenols.....	62
Taula 5.1-1. Valors inicials dels paràmetres oficials de qualitat (acidesa, índex de peròxids - IP, K_{232} i K_{268} , avaluació organolèptica), composició en àcids grassos, humitat i matèria volàtil, índex d'estabilitat oxidativa (IEO), perfil de tocoferols i polifenols totals.....	68
Taula 5.1-2. Perfil inicial de polifenols dels 4 olis (mg/kg).	69
Taula 5.1-3. Composició inicial de la fracció volàtil dels 4 olis (mg equivalents de PI/kg oli).	70
Taula 5.1-4. Qualitat sensorial dels 4 olis a l'inici de l'estudi (avaluació organolèptica i color $L^*a^*b^*$).	72

Taula 5.1-5. Efecte de les condicions de conservació sobre els paràmetres de qualitat (acidesa, índex de peròxids - IP, K ₂₃₂ i K ₂₆₈), contingut en α -tocoferol, perfil de polifenols i índex d'estabilitat oxidativa (IEO).	76
Taula 5.1-6. Efecte de les condicions de conservació sobre el perfil volàtil.....	84
Taula 5.1-7. Efecte de les condicions de conservació sobre la qualitat sensorial dels olis (avaluació organolèptica i color instrumental).	90
Taula 5.2-1. Valors inicials dels paràmetres oficials de qualitat (acidesa, índex de peròxids - IP, K ₂₃₂ i K ₂₆₈ , avaluació organolèptica), composició en àcids grassos, humitat i matèria volàtil, índex d'estabilitat oxidativa (IEO), perfil de tocoferols i polifenols totals dels 2 olis.	97
Taula 5.2-2. Perfil inicial de polifenols dels 2 olis (mg/kg).	99
Taula 5.2-3. Composició inicial de la fracció volàtil dels 2 olis (mg equivalents de PI/kg oli).	100
Taula 5.2-4. Qualitat sensorial dels dos olis a l'inici de l'estudi (avaluació organolèptica i color instrumental).....	102
Taula 5.3-1. Evolució dels paràmetres de qualitat i de composició, així com dels principals atributs sensorials positius, de 4 olis durant el primer mes d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelats.	119
Taula 5.3-2. Evolució dels paràmetres de qualitat i de composició de 4 olis durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelats.	122
Taula 5.3-3. Evolució del perfil de compostos volàtils i els principals atributs sensorials positius de 4 olis durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelats.....	125
Taula 5.3-4. Evolució dels principals paràmetres avaluats d'un oli filtrat (FI) i un no filtrat (NFI) durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelats.	128
Taula 5.4-1. Coeficients de correlació de Pearson entre els continguts de clorofil·les, feofitines i les coordenades de color L*a*b* en olis congelats (n=32).	131
Taula 5.5-1. Determinació del punt de fum (°C) en un mateix oli utilitzant 3 bombetes amb diferents temperatures de color: 2700 K, 4000 K i 6500 K (n = 4).	135
Taula 5.5-2. Determinació del punt de fum (°C) en un mateix oli utilitzant 2 bombetes amb diferents temperatures de color: 4000 K i 6500 K (n = 6).	136

Taula 5.5-3. Principals característiques dels models per a olis d'oliva de totes les categories comercials.....	140
Taula 5.5-4. Coeficients de regressió centrats i escalats (CoeffCS) i errors estàndard Jackknife de validació encreuada (cvSE) dels models creats a partir del model complet per a olis d'oliva verges (M2a).....	142
Taula 5.5-5. Principals característiques dels models per a olis d'oliva verges.	143
Taula 8.1-1. Efecte de les condicions de conservació sobre el perfil volàtil dels olis d'Arbequina.	173
Taula 8.1-2. Efecte de les condicions de conservació sobre el perfil volàtil dels olis de Picual.	176
Taula 8.3-1. Evolució dels paràmetres de qualitat i de composició de l'oli FI durant el primer mes d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat	183
Taula 8.3-2. Evolució del perfil volàtil i sensorial de l'oli FI durant el primer mes d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.....	184
Taula 8.3-3. Evolució dels paràmetres de qualitat i de composició de l'oli FI durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.....	186
Taula 8.3-4. Evolució del perfil volàtil i sensorial de l'oli FI durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.....	187
Taula 8.3-5. Evolució dels paràmetres de qualitat i de composició de l'oli NFI durant el primer mes d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.	189
Taula 8.3-6. Evolució del perfil volàtil i sensorial de l'oli NFI durant el primer mes d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.....	190
Taula 8.3-7. Evolució dels paràmetres de qualitat i de composició de l'oli NFI durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.....	192
Taula 8.3-8. Evolució del perfil volàtil i sensorial de l'oli NFI durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.....	193
Taula 8.4-1. Matriu de dades utilitzada per a les correlacions de Pearson entre el contingut de clorofil·les i feofitines i el color instrumental ($L^*a^*b^*$) dels 4 OOVE Premium congelats de l'estudi 1 de conservació (n=32).	195

Taula 8.5-1. Principals característiques dels models creats a partir de mostres d'olis verges i refinats (M1) i mostres d'olis verges (M2) combinant diferents variables relacionades amb el perfil de polifenols per a la seva selecció per construir els models complets M1a i M2a.	197
Taula 8.5-2. Matriu de dades utilitzada per als models PLS del punt de fum (n=56). .	198
Taula 8.5-3. Perfil d'àcids grassos, expressat en percentatge, de les mostres analitzades per a l'estudi del punt de fum (n=56).	201
Taula 8.5-4. Perfil de polifenols (mg/kg) de les mostres analitzades per a l'estudi del punt de fum (n=56)	204

INTRODUCCIÓ

1 INTRODUCCIÓ

L'objecte d'aquesta tesi s'emmarca en un projecte de doctorat industrial. Es tracta d'un projecte de recerca promogut per l'empresa Design Cook SL en col·laboració amb la Universitat de Barcelona i finançat parcialment per la Generalitat de Catalunya a través del seu programa de doctorats industrials. La finalitat d'aquest tipus de projectes és crear i enfortir relacions entre les empreses catalanes i les universitats per mitjà de la transferència de coneixement i així contribuir a la competitivitat de la indústria catalana.

Design Cook SL és una empresa que proporciona assessorament gastronòmic a restauració, canal HORECA i indústria alimentària. L'empresa treballa principalment amb alta restauració i productes d'elevada qualitat. El xef Carles Tejedor, al capdavant de l'empresa, col·labora des de fa anys amb la indústria de l'oli d'oliva per valoritzar i internacionalitzar el producte.

En aquest context, la tesi respon a una sèrie de qüestions plantejades per l'empresa amb l'objectiu d'estendre l'ús i millorar el coneixement de l'oli d'oliva en la gastronomia.

L'oli d'oliva és un element fonamental de la cultura dels països mediterranis i el seu ús es remunta al segle IV aC. Tot i que al llarg de la història s'ha utilitzat amb diverses finalitats (medicina, cosmètica, combustible, il·luminació, rituals religiosos ...), en l'actualitat predomina l'ús alimentari. És, de fet, un dels aliments característics de la dieta mediterrània i sembla ser que un dels principals responsables dels efectes saludables associats a aquesta dieta. En els últims anys el seu ús s'ha estès a pràcticament tot el món, gràcies al seu elevat valor nutricional i organolèptic, i també degut als efectes beneficiosos per a la salut derivats del seu consum.

L'avenç en el coneixement científic i en la tecnologia han permès millorar les tècniques de producció de l'oli d'oliva, resultant en una millora de la qualitat del producte final i un augment del seu valor al mercat. Com a conseqüència, cada cop és més freqüent trobar al mercat olis d'oliva verges extra (OOVE) denominats Premium. Aquests es caracteritzen sobretot per una elevada qualitat organolèptica i abasteixen un sector d'alt nivell adquisitiu que inclou l'alta gastronomia. Tot i no existir una regulació sobre aquests olis, es tracta d'un terme cada cop més en ús. Les propietats organolèptiques

que diferencien els OOVE Premium de la resta d'OOVE tendeixen a perdre's ràpidament durant la conservació dels olis.

La data de consum preferent de l'oli d'oliva verge estableix la seva vida útil, és a dir, el temps durant el qual la seva qualitat, respecte a la categoria i la informació declarada a l'etiqueta, es manté. Així doncs, des de l'envasat, passant per la distribució, emmagatzematge i exposició del producte a les lleixes del supermercat/punt de venda i fins que és consumit, l'oli ha de mantenir la seva qualitat.

És per això que les condicions sota les quals es realitzen aquests passos són clau per a la vida útil de l'oli. Un control efectiu de les condicions d'emmagatzematge de l'oli permetrà doncs assegurar-ne la seva qualitat quan aquest és consumit. Això és especialment crític per als ja mencionats olis Premium, en els quals la conservació no tan sols pot implicar la pèrdua dels requisits d'un OOVE sinó també de les característiques organolèptiques per les quals destaquen. En aquest sentit, existeixen pocs estudis sobre el manteniment de la qualitat d'aquests olis. És conegut que la temperatura influeix en la major part de reaccions químiques i de transformacions físiques, i l'aplicació de baixes temperatures, juntament amb l'ús d'atmosferes modificades, és un mètode àmpliament utilitzat en la indústria alimentària per protegir els aliments de diverses alteracions. La congelació, doncs, podria ser una solució per mantenir les característiques dels olis Premium fins que aquests són consumits. Tot i així, no es disposa d'informació sobre la temperatura de conservació ni el mètode de congelació més adequats, ni sobre el temps que les baixes temperatures permetrien mantenir les característiques organolèptiques d'aquests olis.

Alguns estudis han observat que des de l'inici del canvi de fase de líquid a sòlid, la velocitat d'oxidació experimental de l'oli es desvia de la teòrica cap a valors més elevats (1,2). Aquest fenomen es justifica per la cristal·lització selectiva dels triacilglicerols més saturats, que augmentaria la instauració de la fase líquida i modificaria l'efecte dels compostos antioxidants en solució. Aquesta justificació es contradiu amb els resultats d'un altre estudi, que conclou que la fracció líquida d'un oli parcialment sòlid no és més susceptible a l'oxidació (3). Els estudis mencionats treballen a temperatures de refrigeració (4 °C). Caldria, doncs, avaluar altres sistemes de congelació, més ràpids, que permetin minimitzar els efectes de la cristal·lització selectiva.

En gastronomia, l'oli d'oliva presenta nombroses possibilitats, des de l'ús en cru fins a diferents tipus de cocció, incloent-hi processos a temperatures molt elevades, tal com la fregida. En relació a la fregida, el punt de fum d'un oli és un paràmetre molt important en gastronomia a l'hora d'escollir un oli. El punt de fum és la temperatura mínima a la qual un oli comença a fumejar de manera tènue i contínua. Aquest fum està format per compostos volàtils que principalment són productes d'alteració de l'oli, de manera que és un indicador fàcilment observable de la seva alteració. És per això que s'utilitza en alguns països per determinar la idoneïtat d'un oli per a la fregida, així com per descartar olis de fregida. Tot i així, existeix bastanta confusió sobre aquest paràmetre i és fàcil trobar afirmacions contradictòries sobre el punt de fum dels olis, especialment al món de la gastronomia i en relació als olis verges. Alhora, també hi ha molta confusió sobre quin és el punt de fum d'un oli d'oliva verge, el qual pot ser molt variable en funció de la seva composició. A més, el mètode de determinació del punt de fum és molt empíric i es basa principalment en l'observació visual del punt final (inici del fumeig) per part d'un observador molt entrenat. Tota aquesta situació porta a un cert desconcert i suporta la creença popular més o menys estesa que l'oli d'oliva verge no és adequat per al procés de fregida degut al seu baix punt de fum. Cal, doncs, un estudi exhaustiu d'aquest paràmetre en olis d'oliva verges, avaluant els factors que hi influeixen i la seva relació amb la composició dels olis.

ANTECEDENTS BIBLIOGRÀFICS

2 ANTECEDENTS BIBLIOGRÀFICS

2.1 Qualitat de l'oli d'oliva

La qualitat de l'oli d'oliva està regulada a nivell europeu per la Comissió Europea (UE) i a nivell mundial per mitjà del Consell Oleícola Internacional (COI) i del Codex Alimentarius. Les regulacions de l'UE són d'obligat compliment per als països de l'UE, mentre que els estàndards del COI i el Codex són acords que els països signants han acceptat complir voluntàriament. L'objectiu en els tres casos és el mateix, l'estandardització del comerç de l'oli d'oliva, i implica, entre altres, la creació de criteris i límits per definir i controlar la qualitat del producte.

La qualitat, de forma general i en base a la ISO 9000:2000 sobre sistemes de gestió de la qualitat, es defineix com el conjunt de propietats i característiques d'un producte, d'un procés o d'un servei que li confereixen la seva capacitat de satisfer les necessitats implícites i explícites. Aquest terme aplicat als aliments es refereix principalment a l'absència de defectes i de frau. D'aquesta manera, les normes internacionals defineixen els criteris per assegurar l'autenticitat i la manca de defectes de l'oli d'oliva.

2.1.1 Paràmetres oficials de qualitat dels olis d'oliva

El reglament europeu (CEE) nº2568/91 de la comissió de l'11 de juliol de 1991 i les seves posteriors modificacions, relatiu a les característiques dels olis d'oliva i els olis de sansa d'oliva i sobre els seus mètodes d'anàlisi defineix les diferents categories comercials d'oli d'oliva en base a dos tipus de criteris: els de puresa i els de qualitat. Els criteris de puresa tenen com a objectiu assegurar l'autenticitat del producte i detectar els possibles fraus; els criteris de qualitat serveixen per establir les diferents categories comercials.

A la **Taula 2.1-1** es poden veure els paràmetres de qualitat i els seus límits per a la categoria verge extra (OOVE). A través d'aquests paràmetres s'obté informació sobre la qualitat de la matèria primera i l'adequació de les pràctiques utilitzades durant el procés de producció dels olis d'oliva.

Taula 2.1-1. Criteris de qualitat establerts per als OOVE i els seus límits (reglament europeu (CEE) nº2568/91 i posteriors modificacions).

Paràmetre	Límit UE	Significat dels criteris de qualitat
Acidesa (% àcid oleic)	≤ 0,8	Mesura la presència d'àcids grassos lliures, com més alt és el seu valor més àmplia ha estat l'alliberació d'àcids grassos dels triacilglicerols per part de les lipases
Índex de peròxids (mEq O ₂ /kg)	≤ 20	Mesura productes d'oxidació primària; com més oxidat està l'oli, més alt és el valor
K ₂₃₂	≤ 2,50	Mesura productes d'oxidació primària; com més oxidat està l'oli, més alt és el valor
K ₂₇₀	≤ 0,22	Mesura productes d'oxidació secundària; com més oxidat està l'oli, més alt és el valor
ΔK	≤ 0,01	Com més oxidat està l'oli, més alt és el valor
Avaluació organolèptica	Md = 0	La presència de defectes sensorials indica baixa qualitat de les olives o males pràctiques durant la producció i/o emmagatzematge de l'oli
	Mf > 0	L'OOVE ha de tenir una agradable olor a fruitat
Èsters etílics dels àcids grassos (mg/kg)	≤ 35	Es formen arran de processos fermentatius i augmenten com pitjor és la qualitat de la oliva

Abreviatures: Md, mediana del defecte; Mf, mediana del fruitat.

Els esmentats paràmetres de qualitat, a més de proporcionar informació sobre les bones pràctiques de producció, estan relacionats amb el deteriorament de l'oli d'oliva verge (4), i la seva determinació durant l'emmagatzematge permetrà avaluar l'efecte de les condicions de conservació. La regulació estableix, a més, mètodes oficials per a la determinació d'aquests paràmetres.

2.1.1.1 Acidesa

L'acidesa mesura la quantitat d'àcids grassos lliures (AGL) presents en l'oli. Aquests es generen per hidròlisi dels triacilglicerols quan, per trencament de la integritat física de l'oliva, les lipases entren en contacte amb aquests. Els principals factors que influeixen en el contingut d'AGL de l'oli d'oliva són l'estat de les olives en el moment de la collita, el sistema de recol·lecció, les condicions d'emmagatzematge de les olives i el temps que passa entre la recol·lecció i l'extracció de l'oli (5).

2.1.1.2 Paràmetres oxidatius

L'índex de peròxids (IP) i els coeficients d'extinció K₂₃₂ i K₂₇₀ són paràmetres analítics desenvolupats per mesurar el grau d'oxidació de l'oli. L'IP mesura el contingut en hidroperòxids lipídics i s'utilitza com a indicador de l'oxidació primària. Els coeficients d'extinció mesuren compostos amb dobles enllaços conjugats, que absorbeixen a 232 i

270 nm. Els diens conjugats que absorbeixen a 232 nm són productes de l'oxidació primària de l'àcid linoleic i linolènic i, per tant, la K_{232} acostuma a correlacionar-se positivament amb l'IP. En el cas dels olis d'oliva verges, els compostos que absorbeixen a 268 o 270 nm són principalment compostos carbonílics (d'oxidació secundària) que presenten dos o tres dobles enllaços conjugats (4,6).

2.1.1.3 Avaluació organolèptica

L'avaluació organolèptica dels olis d'oliva verges es fa per mitjà d'un test d'anàlisi descriptiu, que utilitza un grup de persones entrenades, anomenat panel, per identificar i mesurar la intensitat de les sensacions percebudes en condicions ambientals controlades. En aquest tipus de test el panel es considera un instrument sensorial (4). La normativa europea (7) està harmonitzada amb els mètodes oficials del COI, on s'especifiquen les característiques de la sala de tast i del got de tast, així com els requeriments per a la selecció, entrenament i monitoratge dels membres del panel (4). A més, crea un vocabulari específic per descriure els atributs sensorials positius i negatius dels olis d'oliva verges que serveixen per establir la seva categoria comercial (**Figura 2.1-1**).

El fruitat, l'amarg i el picant són els atributs sensorials positius descrits a la normativa, tot i que d'aquests únicament la mediana del fruitat s'utilitza per a la classificació comercial dels olis d'oliva verges. El fruitat es descriu com el conjunt de sensacions olfactivas característiques de l'oli, dependents de la varietat de les olives, procedents de fruits sans i frescos, verds o madurs, i percebudes per via directa i/o retronasal (8). L'amarg és el sabor elemental característic de l'oli obtingut d'olives verdes o madures. El picant és la sensació tàctil de picor percebuda principalment a la gola i característica dels olis obtinguts a l'inici de la campanya, principalment d'olives encara verdes.

Addicionalment, existeix una terminologia opcional per l'etiquetat que, per una banda, permet qualificar els tres atributs principals positius en funció de la intensitat de la percepció en robust ($M > 6$), mig ($3 < M < 6$) i delicat ($M \leq 3$), i per l'altra, descriu atributs més específics:

- Fruitat: aroma de fruitat on no hi predomina ni el sabor del fruit verd ni el del fruit madur.

- Avinat/agre/vinagre: aquest defecte es desenvolupa per l'acumulació de metabòlits provinents del creixement d'alguns llevats (avinat) o pel creixement d'espècies del gènere *Acetobacter* (vinagre) quan les condicions d'emmagatzematge de les olives no són adequades, especialment quan la temperatura és alta (10).
- Fongs-humitat: els olis amb aquest defecte provenen d'olives que s'han emmagatzemat en condicions de baixa temperatura i alta humitat, que propicien el creixement de fongs dels gèneres *Penicillium* i *Aspergillus* (11).
- Amuntegades: aquest atribut és típic d'olis obtinguts a partir d'olives que s'han emmagatzemat en sacs o apilades durant un llarg període abans de l'extracció i és conseqüència del creixement de microorganismes dels gèneres *Clostridium* i *Pseudomonas* (10,11).
- Olives gelades: atribut característic dels olis provinents d'olives que han patit una gelada (8).
- Ranci: defecte dels olis que estan en estat oxidatiu avançat (4).

2.1.2 Altres paràmetres relacionats amb la qualitat

A més dels paràmetres oficials, diversos estudis científics han proposat altres determinacions que contribueixen a l'avaluació de la qualitat dels olis d'oliva verges, com són el contingut de fenols i de pigments, el perfil de compostos volàtils o l'índex d'estabilitat oxidativa. Donat que els paràmetres oficials utilitzats per classificar els olis d'oliva verges en les corresponents categories comercials no sempre permeten diferenciar entre OOVE amb diferents nivells de qualitat, aquests paràmetres poden ser especialment útils per distingir els olis Premium dins d'aquesta categoria.

2.1.2.1 Contingut de fenols

Els compostos fenòlics de l'oli d'oliva, com els tocoferols i els polifenols, són compostos antioxidants i la seva determinació proporciona informació sobre l'estabilitat oxidativa i els possibles efectes beneficiosos de l'oli.

2.1.2.1.1 Polifenols

El terme polifenols, tot i no ser del tot precís respecte a la seva estructura, s'utilitza per designar els compostos fenòlics polars de l'oli d'oliva. Aquest grup de compostos ha sigut

objecte de molts estudis en els últims trenta anys degut al seu paper en la qualitat oxidativa i propietats organolèptiques dels olis d'oliva verges, així com pels seus possibles efectes beneficiosos per la salut (12). De fet, l'Agència Europea de Seguretat Alimentària (EFSA) va aprovar l'any 2011 una declaració sobre els efectes saludables dels polifenols de l'oli d'oliva (13).

Els polifenols són metabòlits secundaris de la planta presents en l'oliva que passen a l'oli durant el procés d'extracció. Com es pot veure a la **Taula 2.1-2**, l'oli d'oliva conté diferents classes de polifenols, sent les més abundants els secoiridoides, els alcohols fenòlics i els lignans. De fet, la suma de tirosol, hidroxitirosol i secoiridoides representa entre un 60 i un 90% dels polifenols totals (14).

Taula 2.1-2. Llista dels principals polifenols presents a l'oli d'oliva (15).

Àcids fenòlics	Alcohols fenòlics
4-Hidroxibenzoic	(<i>p</i> -Hidroxifenil) etanol (<i>p</i> -HPEA, tirosol)
Gàl·lic	(3,4-Dihidroxifenil) etanol (3,4-DHPEA, hidroxitirosol)
Vaníl·lic	Secoiridoides
Siríngic	<i>Glucòsids</i>
4-Hidroxifenilacètic	Oleuropeïna
Homovaníl·lic	Ligstròsid
<i>o</i> -Cumàric	<i>Derivats aglicònics de l'oleuropeïna i el ligstròsid</i>
<i>p</i> -Cumàric	Aglicona de l'oleuropeïna (3,4-DHPEA-EA)
Cafeic	Aglicona del ligstròsid (<i>p</i> -HPEA-EA)
Ferúlic	Forma dialdehídica de l'àcid elenòlic (EA) lligada a 3,4-DHPEA
Flavones	Forma dialdehídica de l'àcid elenòlic lligada a <i>p</i> -HPEA
Apigenina	Forma dialdehídica de l'àcid decarboximetil elenòlic lligada a 3,4-DHPEA
Luteolina	Forma dialdehídica de l'àcid decarboximetil elenòlic lligada a <i>p</i> -HPEA
Lignans	
(+)-1-Acetoxipinoresinol	
(+)-Pinoresinol	
(+)-1-Hidroxipinoresinol	

Els secoiridoides són compostos exclusius de la família d'*Oleaceae*, que inclou *Olea europea*. La gran part dels secoiridoides presents a l'oli d'oliva són aglicones provinents

de l'oleuropeïna i el ligstròsid (**Figura 2.1-2**), que, juntament amb la demetiloleuropeïna i el nuzhènid, són els secoiridoides més abundants en l'oliva (16,17). Es tracta de molècules constituïdes per tres parts: un àcid fenòlic (tirosol en el cas del ligstròsid i hidroxitirosol en el cas de l'oleuropeïna), àcid elenòlic (EA) i un sucre (principalment glucosa). Durant la molta i la malaxació, les beta glucosidases endògenes de l'oliva hidrolitzen l'enllaç glicosídic entre el sucre i l'àcid elenòlic, alliberant-se els derivats aglicònics de l'oleuropeïna i el ligstròsid. Aquests derivats aglicònics són menys polars que els seus precursors i queden en part retinguts a l'oli durant la fase d'extracció. Es tracta de molècules poc estables i que es poden trobar en diferents equilibris tautomèrics cetoenòlics que impliquen l'obertura de l'anell heterocíclic de l'àcid elenòlic, produint les diferents formes presents a l'oli (18).

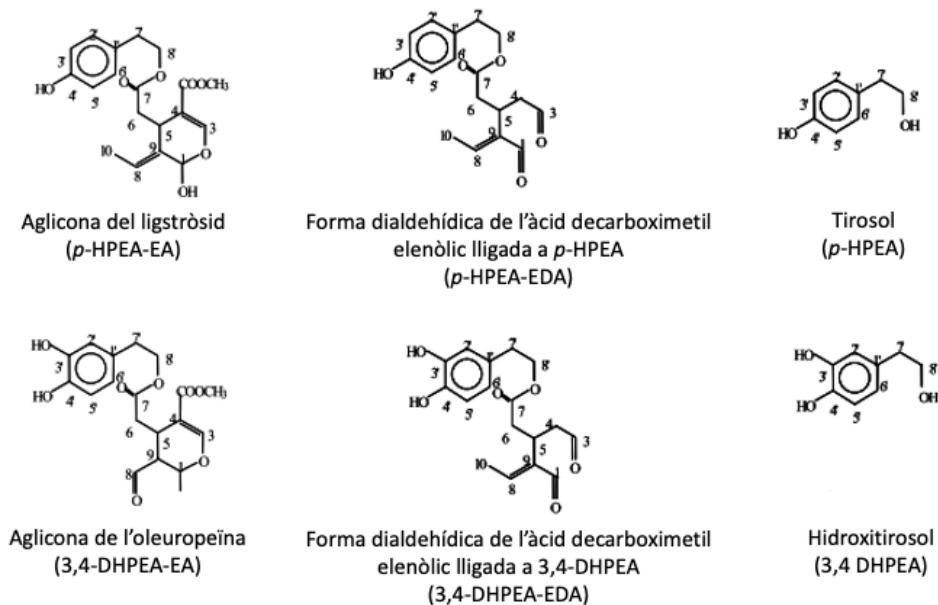


Figura 2.1-2. Estructures químiques dels principals secoiridoides i alcohols fenòlics de l'oli d'oliva (19).

Els secoiridoides majoritaris de l'oli d'oliva són les formes dialdehídiques de l'àcid decarboximetil elenòlic lligades a l'hidroxitirosol (3,4-DHPEA-EDA) i al tirosol (*p*-HPEA-EDA), un isòmer de l'aglicona de l'oleuropeïna (3,4-DHPEA-EA) i l'aglicona del ligstròsid (*p*-HPEA-EA) (19).

La concentració d'aquests compostos en l'oli varia molt en funció de diversos factors agronòmics i tecnològics. Com es pot veure a la **Taula 2.1-3**, la varietat i la situació geogràfica afecten al contingut de polifenols. A més, la irrigació de les oliveres i l'estat de maduració de l'oliva també influeixen en la seva concentració (20,21). Durant la

maduració del fruit el contingut de polifenols augmenta, arribant a un pic quan l'oliva comença a canviar de color groc a vermell-lila. A partir d'aquest moment el contingut disminueix progressivament fins que l'oliva és negra, quan la quantitat de polifenols és mínima (4,15). Respecte al procés d'elaboració de l'oli, les condicions de treball durant les etapes de molta, malaxació i extracció són les que més influeixen en el contingut de polifenols (19).

Taula 2.1-3. Contingut de polifenols (mg/kg) en olis d'oliva verges de diferents varietats espanyoles cultivades en diferents països i regions (4).

Varietat	Polifenols
Picual (Andalusia)	664
Picual (Catalunya)	509
Picual (Xile)	402
Manzanilla (Andalusia)	461
Manzanilla (Catalunya)	321
Hojiblanca (Catalunya)	273
Hojiblanca (Andalusia)	187
Arbequina (Aragó)	347
Arbequina (Xile)	309
Arbequina (Catalunya)	201
Arbequina (Tunísia)	196
Arbequina (Andalusia)	182

El contingut i el perfil de polifenols estan directament relacionats amb els atributs sensorials amarg, picant i astringent. S'ha suggerit que els secoiridoides derivats de l'hidroxitirosol són els responsables de la percepció de l'amarg en olis d'oliva verges. En concret, diversos estudis (22,23) han observat una correlació positiva entre la concentració de la 3,4-DHPEA-EDA i la intensitat de l'atribut sensorial amarg. Per altra banda, la intensitat de la percepció del picant està principalment relacionada amb el contingut de *p*-HPEA-EDA (24). Pel que fa a l'astringència, la majoria dels secoiridoides així com el tirosol s'han associat amb aquest atribut sensorial (24). En quant als efectes beneficiosos, el Reglament Europeu (13) permet utilitzar la declaració d'efectes saludables als olis d'oliva verges amb continguts d'hidroxitirosol i derivats (incloent-hi oleuropeïna i tirosol) d'almenys 5 mg per 20 g d'oli.

2.1.2.1.2 Tocoferols

Els tocoferols són antioxidants lipofílics i tenen importància nutricional ja que tenen activitat vitamínica E. Hi ha quatre formes homòlogues, α -, β -, γ - i δ -tocoferol, que difereixen en el nombre i posició de grups metil a l'anell aromàtic (**Figura 2.1-3**). La forma més abundant en l'oli d'oliva és l' α -tocoferol, que representa el 95% dels tocoferols totals. El 5% restant correspon a la forma γ - i a traces de β -tocoferol (25).

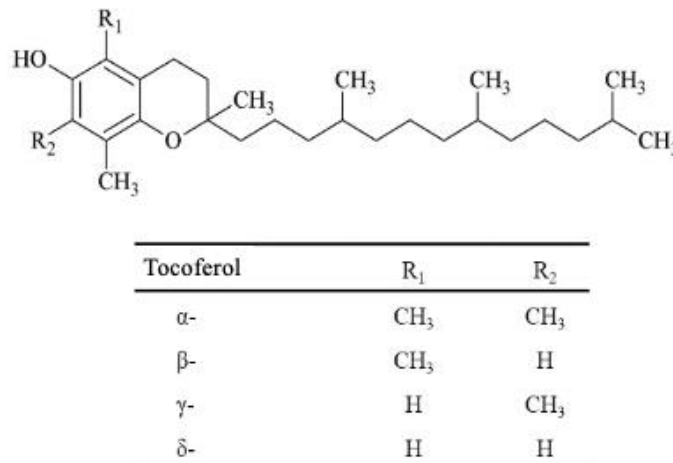


Figura 2.1-3. Estructures dels tocoferols (26).

El contingut de tocoferols en olis d'oliva verges oscil·la entre els 97 i 785 mg/kg oli (26). Aquesta variabilitat es deu principalment a la varietat d'oliva. Altres factors agronòmics com la maduresa del fruit i les condicions climàtiques també influeixen en el contingut de tocoferols. Pel que fa a la maduresa del fruit, diversos estudis han observat que el contingut de tocoferol en l'oli disminueix durant el procés de maduració de la oliva (26,27).

2.1.2.2 Pigments

El color de l'oli d'oliva contribueix a la seva qualitat organolèptica encara que no es tingui en consideració per a la definició de categoria comercial dels olis d'oliva verges. Aquest pot variar de groc a verd en funció del contingut dels pigments naturals presents en l'oliva, que són principalment les clorofil·les i els carotenoides.

2.1.2.2.1 Clorofil·les

Les clorofil·les són els pigments majoritaris dels olis d'oliva i els responsables del seu color verd. A més de les dues formes de clorofil·la (*a* i *b*), també s'hi troben els seus derivats, les feofitines *a* i *b*. El contingut total (clorofil·les i feofitines) en olis d'oliva verges varia

entre els 10 i els 30 mg/kg (25) i està determinat pel perfil de clorofil·les presents a l'oliva i dels derivats que es puguin formar durant la molta i la malaxació.

L'oliva conté clorofil·la *a* i *b* en quantitats i proporcions variables depenent de la varietat i la maduresa. El procés de maduració de l'oliva implica una pèrdua gradual de clorofil·la *a* i *b* (28,29). Les feofitines es formen durant el procés d'extracció de l'oli quan, per una disminució del pH, les clorofil·les perden el Mg^{2+} central del nucli porfirínic. Aquesta pèrdua es tradueix visualment en un canvi de color verd brillant a color verd oliva/marró (30).

2.1.2.2.2 Carotenoides

Els carotenoides són pigments liposolubles que van del color groc al vermell. En oli d'oliva s'hi troben principalment la luteïna i el β -carotè, responsables dels seus tons groguencs. També s'hi han trobat altres xantofil·les com violaxantina i neoxantina en quantitats molt petites (25).

Els olis d'oliva verges contenen entre 1 i 20 mg/kg de carotenoides totals, però normalment no superen els 10 mg/kg (15). El contingut de β -carotè oscil·la entre 0,4 i 5,1 mg/kg i el de luteïna entre 0,2 i 3,4 mg/kg en olis d'origen grec (31). Com en les clorofil·les, els nivells de carotenoides presents en l'oli depenen de la varietat i maduresa de l'oliva, així com de les condicions d'extracció. Durant la maduració de l'oliva, tant els nivells de β -carotè com de luteïna disminueixen. A més, fins al 40% d'aquests pigments es poden perdre durant l'extracció de l'oli (28).

2.1.2.3 Índex d'estabilitat oxidativa

L'estabilitat oxidativa es defineix com la resistència d'un oli a l'oxidació i depèn principalment de la composició en àcids grassos, antioxidants i prooxidants de l'oli. L'índex d'estabilitat oxidativa (IEO) és un test d'oxidació accelerada que permet avaluar la resistència d'un oli a l'oxidació i fer una predicció de la seva estabilitat durant l'emmagatzematge (32). L'oli és sotmès a alta temperatura (normalment a 120 °C) i a un flux d'aire constant. L'aire provinent del tub on és la mostra es fa borbollar a una cel·la amb aigua desionitzada. Aquest aire conté compostos d'oxidació (aldehids, cetones i altres compostos d'oxidació volàtils) que fan augmentar la conductivitat de l'aigua a

mesura que l'oli s'oxida. L'IEO es defineix com el temps, expressat en hores, necessari per assolir un canvi sobtat de conductivitat (32).

2.1.2.4 Compostos volàtils

L'aroma de l'oli d'oliva és fruit d'una combinació de sensacions olfactòries percebudes quan diversos compostos volàtils estimulen els receptors olfactius de les neurones de l'epiteli olfatori. S'han identificat més de 100 compostos relacionats amb l'aroma dels olis d'oliva. Es tracta d'aldehids, alcohols, èsters, hidrocarburs, cetones, furans, i probablement altres compostos encara no identificats (4,17). Part dels compostos de la fracció volàtil es formen per oxidació dels àcids grassos poliinsaturats (AGPI). En general, els compostos volàtils responsables dels atributs sensorials positius es generen per oxidació enzimàtica, mentre que els volàtils generats per oxidació no enzimàtica (autooxidació o fotooxidació) o per l'acció d'enzims exògens provinents de l'activitat microbiana, són els responsables dels atributs negatius (4).

L'oxidació enzimàtica dels AGPI es dona per mitjà de la via de la lipooxigenasa (LOX) i genera aldehids, alcohols, i èsters de 5 o 6 àtoms de carboni que representen entre el 60 i el 80% de la fracció volàtil total en olis d'oliva verges de bona qualitat. La concentració d'aquests compostos depèn de l'activitat de cada enzim que participa a la via (10). La via de la LOX (**Figura 2.1-4**) s'inicia quan es trenquen els teixits de l'oliva i els enzims entren en contacte amb els substrats, els AGPI lliures. Els AGPI lliures provenen de la hidròlisi enzimàtica (lipases) dels triacilglicerols (TAG) i dels fosfolípids. L'àcid linoleic (C18:2 n-6) i el linolènic (C18:3 n-3) són oxidats per la LOX generant 9- i 13-hidroperòxids. L'enzim hidroperòxid liasa (HPL) trenca els 13-hidroperòxids produint aldehids de 6 àtoms de carboni, dels quals, els insaturats, provinents de l'àcid linolènic, poden isomeritzar de la forma *cis*-3 a la *trans*-2, que és més estable. L'alcohol deshidrogenasa (ADH) redueix els aldehids en alcohols, que després són esterificats per l'alcohol aciltransferasa (AAT) produint èsters. Quan el substrat és l'àcid linolènic s'activa una via complementària de la LOX que genera hidrocarburs C₁₀, anomenats dímers pentènics, i compostos carbonílics de 5 àtoms de carboni (10).

En olis d'elevada qualitat predominen els compostos provinents de la via de la LOX, que estan associats als atributs positius de fruitat i verd. La resta de compostos volàtils de l'oli d'oliva poden provenir del metabolisme dels àcids grassos, de la conversió

d'aminoàcids, de la fermentació de sucres i de l'oxidació lipídica. Aquests compostos estan relacionats amb els defectes sensorials i la seva importància relativa depèn del tipus de defecte que presenti l'oli (4,10).

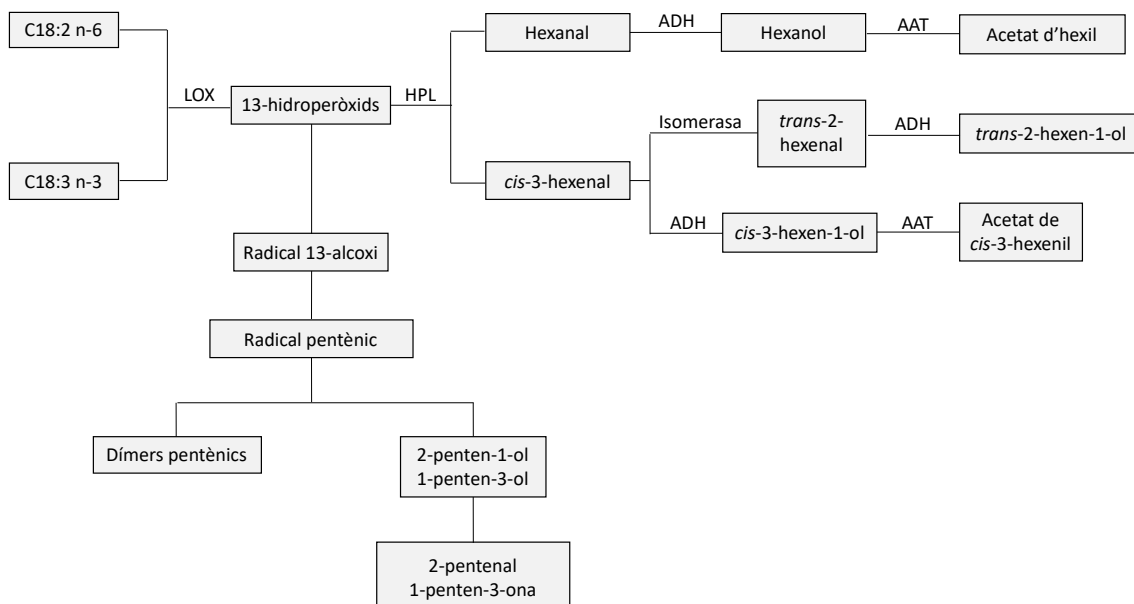


Figura 2.1-4. Vies de la LOX implicades en la formació de compostos volàtils C₅ i C₆ (10). C18:2 n-6, àcid linoleic; C18:3 n-3, àcid linolènic; LOX, lipooxigenasa; HPL, hidroperòxid liasa, ADH, alcohol deshidrogenasa; AAT, alcohol aciltransferasa.

La percepció dels diferents atributs sensorials prové de la interacció de diversos compostos volàtils més que de l'acció d'un sol compost. Aquesta percepció depèn de la concentració dels volàtils i del seu llindar de percepció, que és la concentració mínima d'un compost capaç de generar una resposta sensorial. Aquest reflexa l'efecte de diversos factors com són la volatilitat, la hidrofobicitat, la conformació i la posició dels grups funcionals de les molècules (4). Tot i la gran complexitat de la percepció de l'aroma, s'han desenvolupat diferents eines que han permès establir relacions entre els compostos volàtils i els atributs sensorials. La **Taula 2.1-4** recull els descriptors sensorials associats als principals compostos generats per la via de la LOX, així com els seus llindars de percepció, recollits de la bibliografia científica (11,33–44). En general, els aldehids s'associen als atributs sensorials verds (17). Els alcohols s'associen a les notes sensorials de fruitat madur i verd, però tenen menys importància sensorial ja que tenen un llindar de percepció més elevat que els aldehids (45). Els èsters estan relacionats amb matisos fruitats (10). D'entre els compostos C₅, es considera que l'1-penten-3-ona, amb un baix llindar de percepció, contribueix de manera important a l'aroma de l'oli i es relaciona amb notes positives com fruitat, dolç, tomàquet o maduixa (40,41,46).

Taula 2.1-4. Descriptors sensorials i llindars de percepció dels compostos de la LOX (11,33–44).

	Llindar de percepció (µg/kg oli)	Descriptor sensorial
Compostos C₆		
<i>Aldehyds</i>		
Hexanal	75/80/300	Verd, poma verda, verd herba, plàtan, ametlla, poma
<i>cis</i> -3-Hexenal	1,7/3	Verd, verd fulla, verd herba, poma, carxofa
<i>trans</i> -2-Hexenal	400/424/1125	Verd, poma, verd herba, ametlla, fruitat verd
<i>Alcohols</i>		
Hexanol	400	Fruitat, plàtan madur, tomàquet, poma, fruitat madur
<i>cis</i> -3-Hexenol	1100/6000	Verd, verd fulla, plàtan madur, tomàquet
<i>trans</i> -2-Hexenol	5000/8000	Verd herba, verd fulla, floral, dolç, fruitat madur
<i>cis</i> -2-Hexenol	1000	Fruitat verd
<i>Èsters</i>		
Acetat d'hexil	1040	Fruitat, fruitat verd, dolç, nou verda
Acetat de <i>cis</i> -3-hexenil	200/750	Verd, plàtan, nou verda, poma
Compostos C₅ (via alternativa)		
Dímers pentènics	13500	Nou verda
2-Pentenol	250	Fruitat, fruitat verd, verd herba, nou verda, plàtan
1-Penten-3-ol	400	Fenc, oxidat, mantega, verd, terra
<i>trans</i> -2-Pental	300	Verd, poma, nou verda, ametlla amarga
1-Penten-3-ona	0,7/50	Verd, verd fulla, dolç, maduixa, tomàquet, carxofa

El perfil volàtil dels olis d'oliva depèn de diversos factors. La concentració dels compostos volàtils originats per la via de la LOX depèn del nivell i de l'activitat dels enzims implicats en aquesta via. El nivell d'enzims està determinat per factors genètics, mentre que la seva activitat es veu afectada per diversos factors agronòmics, climàtics i tecnològics (10). La varietat és el factor que més influeix en la formació de l'aroma (47). S'ha observat que la quantitat de compostos volàtils, en especial de *trans*-2-hexenal, augmenta durant la maduració de l'oliva, arribant a un màxim de concentració quan aquesta canvia de color groc-verd a lila. A partir d'aquest moment l'activitat enzimàtica disminueix i els compostos volàtils també, traduint-se en una disminució de la intensitat dels atributs positius verds (10). La disponibilitat d'aigua i l'origen geogràfic també influeixen en el perfil volàtil (48,49). Pel que fa als factors tecnològics, el mètode de recol·lecció de les olives, el seu emmagatzematge i el rentat previ a l'extracció poden influir en el perfil volàtil. La molta, la malaxació i l'extracció són passos clau en la formació de compostos volàtils i les seves condicions (material del molí, temperatura i temps de malaxació) permeten modular el perfil volàtil final (10). Per últim, durant

l'emmagatzematge de l'oli el perfil volàtil canvia degut a la disminució dels compostos de la LOX i la formació de nous compostos volàtils responsables d'alguns defectes sensorials (10).

2.1.3 Olis d'oliva verges extra Premium

En els últims anys, l'avenç en el coneixement científic i la millora de les pràctiques de producció han generat un augment de la qualitat dels OOVE. Com a conseqüència, la categoria "verge extra" ha esdevingut un terme comú i ja no és una marca distintiva de la millor qualitat. Per aquesta raó han començat a sorgir termes com Premium, Ultra Premium o Super Premium per designar OOVE de qualitat excepcional (50,51).

A nivell comercial existeixen diverses iniciatives impulsades per productors d'OOVE, com la Extra Virgin Alliance (EVA), la certificació Ultra Premium Extra Virgin Olive Oil (UP) i l'Association 3E (Ètica, Excel·lència, Economia), que utilitzen guies de bones pràctiques i estàndards de qualitat més restrictius que els existents per tal de diferenciar-se al mercat (52–54). La **Taula 2.1-5** recull els estàndards proposats per aquestes associacions.

Taula 2.1-5. Límits dels paràmetres oficials de qualitat per a les distincions de qualitat dels OOVE (52–54).

Paràmetre	OOVE (UE)	Premium (EVA)		Ultra Premium (UP)	Super Premium(3E)
		acabat de produir	final de la vida útil		
Acidesa (% àcid oleic)	≤ 0,8	≤ 0,3	≤ 0,5	≤ 0,3	≤ 0,3
IP	≤ 20	≤ 10	≤ 15	≤ 9	≤ 7,5
K ₂₃₂	≤ 2,50	≤ 1,8	≤ 2,2	≤ 2	≤ 1,85
K ₂₇₀	≤ 0,22	≤ 0,14	≤ 0,18	≤ 0,2	
Avaluació organolèptica	Md = 0	Md = 0	Md = 0	Md = 0	
	Mf > 0	Mf > 4,5	Mf > 2,5	Mf > 3,5	
				Ma > 2	
				Mp > 2	

Abreviatures: Md, mediana del defecte; Mf, mediana del fruitat; Ma, mediana de l'amarg; Mp, mediana del picant. EVA, Extra Virgin Alliance; 3E, Associació 3E (Ètica, Excel·lència, Economia).

A més dels paràmetres descrits a la **Taula 2.1-5**, la certificació Ultra Premium inclou la concentració de polifenols com a paràmetre de qualitat, establint un mínim de 130 mg/kg d'àcid cafeic. Com es pot veure a la **Taula 2.1-5**, un dels requisits proposats més significatius és el perfil sensorial, ja que l'elevada qualitat d'aquests olis es tradueix en

unes característiques organolèptiques excepcionals. En aquest sentit, els panels de tast oficials de Suïssa i Alemanya proposen un nou descriptor sensorial, anomenat harmonia, que permetria discriminar entre les diferents qualitats d'OOVE presents al mercat (55).

Per últim, a la bibliografia científica també es troben alguns estudis que fan aquesta distinció, tot i que en general s'utilitza com a qualificatiu i no es fa referència explícita a cap criteri. L'excepció és l'estudi de Kalua et al. (56), que diferencia els OOVE de qualitat Premium, caracteritzats per un aroma fruitat amb un final picant i un preu elevat, dels OOVE de menor qualitat, de preu més baix i amb un aroma "pla". Aquest estudi analitza els punts de control crítics de la producció de l'oli d'oliva en relació a la qualitat sensorial, i suggereix que la qualitat de l'oliva i l'extracció de l'oli són els punts claus per a l'optimització de la qualitat sensorial dels OOVE, sent les condicions d'emmagatzematge de l'oli crítiques per al seu manteniment.

2.2 Estudi de la qualitat durant l'emmagatzematge de l'oli d'oliva

La principal causa de la reducció de qualitat de l'oli d'oliva és l'oxidació lipídica, que genera un deteriorament de les propietats químiques, sensorials i nutricionals del producte i acaba repercutint en una disminució de l'acceptabilitat del mateix (32). Addicionalment, i en funció de la quantitat d'aigua que conté l'oli, es poden donar reaccions d'hidròlisi i enzimàtiques, així com proliferació de microorganismes (57). No obstant, els seus efectes en la qualitat acostumen a ser mínims en la gran majoria d'olis d'oliva degut al seu baix contingut d'aigua.

L'oxidació lipídica per via no enzimàtica durant la conservació dels olis es pot donar mitjançant dos mecanismes, la fotooxidació, que es dona exclusivament en presència de llum i substàncies fotosensibilitzadores, i l'autooxidació.

El mecanisme d'autooxidació es divideix normalment en tres etapes: iniciació, propagació i terminació (58). En l'etapa d'iniciació, els àcids grassos perden un hidrogen formant radicals alquil. Aquesta reacció d'iniciació es pot accelerar amb la temperatura, en presència de llum i d'alguns metalls lliures com el ferro i el coure. En el cas dels àcids grassos poliinsaturats, els radicals alquil formats són inestables i pateixen una reorganització molecular espontània generant formes conjugades.

Durant l'etapa de propagació, els radicals alquil reaccionen amb l'oxigen atmosfèric (oxigen triplet) donant lloc als radicals peroxil, que a la vegada reaccionen amb altres àcids grassos, generant un nou radical alquil i un hidroperòxid lipídic. Aquests nous radicals alquil reaccionaran amb l'oxigen generant una reacció en cadena. Els hidroperòxids lipídics, també anomenats compostos d'oxidació primària, en presència de metalls o a altes temperatures, es descomponen en radicals alcoxil, peroxil i hidroxil que també alimenten la cadena radicalària. D'altra banda, els radicals alcoxil també es poden descompondre donant compostos no radicalaris d'oxidació secundària, que són, entre altres, alcohols, cetones i aldehids de baix pes molecular, així com hidrocarburs de cadena curta. La majoria són volàtils i són la principal causa de l'aroma a ranci de l'oli (**Taula 2.2-1**). En l'etapa de terminació es formen compostos no radicalaris, principalment per dimerització de dues molècules radicalàries.

Taula 2.2-1. Principals productes d'oxidació secundària formats per autooxidació a partir dels èsters metílics dels àcids grassos (59).

Tipus de compost	Àcid oleic	Àcid linoleic	Àcid linolènic
Aldehid	Octanal	Pentanal	Propanal
	Nonanal	Hexanal	Butanal
	2-Decenal	2-Octenal	2-Butenal
	Decanal	2,4-Decadienal	2-Pentenal
			2-Hexenal
			3,6-Nonadienal
			Decatrienal
Alcohols	1-heptanol	1-Pentanol	
		1-Octen-3-ol	
Hidrocarburs	Heptà	Pentà	Età
			Pentà

El mecanisme de la fotooxidació difereix del de l'autooxidació en l'etapa d'iniciació. En la fotooxidació, un fotosensibilitzador, com per exemple la clorofil·la, absorbeix l'energia de la llum i passa a un estat excitat, el qual reacciona amb l'oxigen triplet generant l'oxigen singlet. Aquest reacciona fàcilment amb els àcids grassos insaturats produint directament hidroperòxids lipídics, que es poden descompondre generant radicals lliures que alimenten la cadena radicalària. A partir d'aquests radicals lliures també es poden formar compostos d'oxidació secundària, alguns d'ells amb baix pes molecular que contribueixen a l'aparició de l'aroma a ranci (60).

2.2.1 Factors que afecten la qualitat durant la conservació

La velocitat a la que es dona l'oxidació lipídica depèn de factors externs com la disponibilitat d'oxigen, la temperatura i la llum; i per altra banda, de la composició química de l'oli d'oliva (composició en àcids grassos, antioxidants i prooxidants), que determinarà la seva estabilitat oxidativa. Aquests factors interaccionen entre ells influint en l'oxidació, de manera que no és fàcil diferenciar l'efecte individual de cada un d'ells (59).

2.2.1.1 Factors externs

Com ja s'ha mencionat anteriorment, els factors externs tenen un paper molt important en el procés d'oxidació de l'oli, especialment durant el seu emmagatzematge.

2.2.1.1.1 Disponibilitat d'oxigen

L'efecte de la disponibilitat d'oxigen en la velocitat d'oxidació està directament relacionat amb la seva pressió parcial. Com més alta és la pressió parcial d'oxigen, major és la seva solubilitat en l'oli (59). A més, la quantitat d'oxigen en l'oli depèn de les condicions del procés de producció i envasat. Per altra banda, a temperatures d'emmagatzematge altes i en presència de llum i metalls com el ferro i el coure, l'efecte de la concentració d'oxigen en l'oxidació de l'oli augmenta (61). Quan el contingut d'oxigen és baix, la velocitat d'oxidació depèn de la concentració d'oxigen. En canvi, s'ha observat que la velocitat d'oxidació de l'oli és independent de la concentració d'oxigen quan aquesta és suficientment elevada, la qual cosa succeeix de forma habitual, a no ser que l'oli s'envasi en atmosfera inerta (59). La superfície de contacte amb l'aire (relació volum d'oli/superfície de contacte amb l'aire) també influeix en l'oxidació. Com més petita és la relació volum/superfície, més gran és l'eficiència de la reacció entre l'oxigen i l'oli (62).

De fet, els paràmetres més importants en relació a la disponibilitat d'oxigen durant l'emmagatzematge són la concentració d'oxigen en l'espai de cap de l'envàs i la permeabilitat a l'oxigen del material de l'envàs (45,63).

2.2.1.1.2 Temperatura i llum

Com ja s'ha comentat anteriorment, la temperatura accelera la formació de radicals lipídics i la descomposició dels hidroperòxids. En canvi, s'ha vist que a temperatures

baixes o moderades, els productes d'oxidació es formen lentament i, en presència d'oxigen, la majoria són hidroperòxids (32). En aquest sentit, cal tenir en compte que a baixes temperatures l'oli pot deixar de ser completament líquid i presentar una barreja de fase líquida i fase sòlida en proporcions variables en funció de la temperatura. Alguns estudis han observat que l'estat físic dels lípids afecta la cinètica de les reaccions oxidatives, traduint-se en una velocitat d'oxidació més elevada de l'esperada durant el canvi de fase de líquid a sòlid (1). Aquest fenomen s'ha atribuït a l'augment de la insaturació en la fase líquida provocada per la cristal·lització selectiva dels triacilglicerols més saturats i a la disminució del contingut de polifenols de la fase líquida (2). Tot i així, altres resultats contradiuen aquesta afirmació, mostrant que la fracció líquida durant el canvi de fase té un major contingut de polifenols i el mateix nivell d'insaturació que la fase sòlida i que per tant, aquesta fase líquida no és més susceptible a l'oxidació (3). L'aplicació de mètodes de congelació més ràpids que els tradicionals, com l'ús de nitrogen líquid, permetrien avaluar l'efecte de la cristal·lització selectiva dels TAG.

Per altra banda, existeix la creença que l'oli d'oliva un cop descongelat es degrada més ràpidament (64–68). En aquest sentit, Cerretani et al. (69) observen una disminució de l'estabilitat oxidativa (mesurada com IEO) i dels fenols totals en olis no filtrats acabats de descongelar, indicant que això podria afectar negativament a la seva vida útil. No obstant, caldria estudiar l'evolució de la qualitat durant l'emmagatzematge tant en olis filtrats com no filtrats després de descongelar-los.

Les radiacions poden afavorir tant l'autooxidació com la fotooxidació. En el cas de l'autooxidació, la llum ultraviolada i visible aporten energia, que afavoreix la reacció d'iniciació (formació del radical alquil), i en el cas de la fotooxidació, les radiacions actuen excitant energèticament els fotosensibilitzadors, que un cop excitats transformen l'oxigen triplet en singlet. La temperatura té poca influència en l'inici de la reacció de la fotooxidació, doncs aquesta depèn principalment de la presència de llum i fotosensibilitzadors (70).

2.2.1.2 Factors interns

L'oli d'oliva està compost en un 95-98% de TAG. Els TAG són molècules formades per tres àcids grassos units a una molècula de glicerol per mitjà d'enllaços èster. Sent els

àcids grassos el substrat de l'oxidació lipídica, la seva composició en l'oli d'oliva influeix en la seva estabilitat oxidativa.

A més dels TAG, l'oli d'oliva també conté compostos minoritaris, alguns dels quals influeixen de manera positiva o negativa en la seva estabilitat oxidativa. Es tracta dels compostos fenòlics, els pigments, les traces de metalls i l'aigua.

2.2.1.2.1 Composició en àcids grassos i àcids grassos lliures

La composició en àcids grassos a l'oli d'oliva varia en funció de la varietat, l'estat de maduració del fruit, el clima i la latitud, entre d'altres (25). Es caracteritza per un elevat contingut en àcids grassos monoinsaturats (AGMI), sent l'oleic (55,0-83,0%) i el palmitoleic (0,3-3,5%) els més abundants. Pel que fa als àcids grassos saturats (AGS), es troben principalment palmític (7,5-20,0%) i esteàric (0,5-5,0%). L'àcid linoleic (3,5-21,0%) i el linolènic ($\leq 1,0\%$) són els principals àcids grassos poliinsaturats (AGPI) de l'oli d'oliva (71).

La susceptibilitat de l'oli a l'oxidació augmenta amb el nivell d'insaturació dels seus àcids grassos. A mesura que augmenta el grau d'insaturació, també ho fa la velocitat de formació de compostos d'oxidació primària. Per exemple, s'ha vist que, basat en la formació de peròxids, el coeficient relatiu d'oxidació de l'oleat: linoleat: linolenat de metil a 20 °C és de l'ordre de 1: 12: 25 (72). Aquestes diferents velocitats d'oxidació de l'àcid oleic i linoleic permeten explicar l'elevada estabilitat oxidativa d'un oli quan el seu contingut d'àcid oleic és alt i el de linoleic és baix. D'aquesta manera, el càlcul de la relació àcid oleic/linoleic d'un oli és útil per conèixer la seva resistència a l'oxidació.

A la **Taula 2.2-2** es poden observar les diferències en la composició dels sis àcids grassos majoritaris de sis varietats cultivades en llocs diferents. S'observa que, en general, els olis de la varietat Picual tenen un contingut més elevat d'àcid oleic (72,15-84,11%) que els de la varietat Arbequina (54,19-72,78%). En canvi, els olis de la varietat Arbequina són més rics en àcid linoleic (8,43-19,36%) que els de la varietat Picual (3,17-8,59%). Per tant, en base a la composició en àcids grassos, caldria esperar que els olis de la varietat Arbequina fossin més sensibles a la oxidació que els de la varietat Picual.

L'oli d'oliva també conté certa quantitat d'àcids grassos en forma lliure. Aquests es generen principalment per hidròlisi enzimàtica dels TAG durant el processat de les

olives. Els AGL són més susceptibles a l'oxidació que en la forma esterificada. Per tant, els olis d'oliva amb una gran quantitat d'AGL són menys resistents a l'oxidació (4).

Taula 2.2-2. Àcids grassos majoritaris (%) d'olis d'oliva de sis varietats diferents cultivades en diferents països (4).

Varietat	País	Palmític	Palmitoleic	Esteàric	Oleic	Linoleic	Linolènic
Picual	Espanya	9,59	0,85	2,76	80,79	4,65	0,55
	Argentina	11,55	1,68	3,1	72,15	8,59	0,9
	Nova Zelanda	8,81	0,51	2,11	84,11	3,17	0,28
Arbequina	Espanya	12,54	1,36	1,4	72,12	11,38	0,69
	Xile	14,16	1,38	1,68	72,78	8,43	0,35
	Argentina	19,78	3,16	1,57	54,19	19,36	0,89
Coratina	Itàlia	9,13	0,44	2,36	80,8	6,07	0,68
	Austràlia	11,05	0,4	1,78	77,53	7,53	0,75
	Estats Units	12,93	1,17	2,3	72	8,93	1,27
Frantoio	Itàlia	10,2	0,6	1,6	80,6	5,4	0,6
	Xile	12,59	0,98	2,12	77,3	6,45	0,35
	Austràlia	12,85	1,05	1,7	70,08	10,8	0,63
Leccino	Itàlia	12,69	1,18	1,67	75,98	5,77	0,65
	Xile	13,27	0,87	1,72	78,19	4,64	0,29
	Nova Zelanda	10,54	0,76	1,67	80,68	4,99	0,28
Koroneiki	Grècia	11,21	0,95	2,59	77,75	5,63	0,55
	Argentina	13,73	1,35	2,36	71,64	9,09	0,76
	Estats Units	12,36	0,94	2,34	76,14	6,24	0,74

2.2.1.2.2 Compostos fenòlics

Els principals compostos fenòlics de l'oli d'oliva són els tocoferols i els polifenols, descrits a l'apartat 2.1.2.1. Els dos grups de compostos es caracteritzen per tenir un o més grups hidroxil units directament a un anell aromàtic, que els hi confereix una activitat antioxidant. Aquesta activitat antioxidant s'atribueix principalment a la capacitat de donar un àtom d'hidrogen als radicals lliures convertint-los en compostos no radicalaris més estables, a la vegada que el radical fenoxil resultant es troba estabilitzat mitjançant la deslocalització de l'electró desaparellat. Això s'explica perquè, generalment, els potencials de reducció dels antioxidants són menors que els dels diferents radicals que

es formen durant l'oxidació, i, per tant, s'afavoreix la donació de l'àtom d'hidrogen per part de l'antioxidant. Dit d'una altra manera, els antioxidants reaccionen amb els radicals abans que aquests reaccionin amb altres molècules lipídiques per formar més radicals. Així, l'activitat antiradicalària dels antioxidants redueix la velocitat de l'oxidació de l'oli en la fase de propagació (59).

2.2.1.2.2.1 Polifenols

El paper antioxidant dels polifenols es deu principalment a la seva activitat antiradicalària, però també poden actuar com a quelants de metalls (73). La majoria dels polifenols presents en l'oli d'oliva tenen activitat antioxidant, però aquesta és més elevada en els orto-difenols, com l'hidroxitirosol i els seus derivats (15). D'aquesta manera, s'ha vist que els compostos que més contribueixen a la seva estabilitat oxidativa són l'hidroxitirosol i els seus derivats secoiridoides (74). Els lignans, el tirosol i els seus derivats secoiridoides actuen com a antioxidants dèbils (15).

Els polifenols, tot i ser hidrofílics, són els compostos que més contribueixen a l'estabilitat oxidativa de l'oli. Això s'explica per l'anomenada "paradoxa polar": els antioxidants polars són més efectius en lípids no polars, mentre que els antioxidants no polars són més actius en emulsions lipídiques polars (75). Segons Frankel (76), els antioxidants polars com els polifenols es situen a la interfície oli-aire protegint millor de l'oxidació que els lipofílics, com els tocoferols, que estan dissolts en l'oli.

2.2.1.2.2.2 Tocoferols

Els tocoferols són antioxidants lipofílics i es consideren els antioxidants més importants presents en olis comestibles (59). Actuen principalment com a antioxidants antiradicalaris i competeixen amb els polifenols durant els primers estadis de l'oxidació (32). En aquest sentit, Aparicio et al. (77) van observar que la contribució a l'estabilitat oxidativa dels olis d'oliva verges de l' α -tocoferol mesurada com IEO és menor a la dels polifenols. De la mateixa manera, en un estudi avaluant l'efecte de l'addició de diversos compostos minoritaris a una matriu d'oli d'oliva en l'estabilitat oxidativa (IEO), Mateos et al. (78) van observar que els orto-difenols generaven un augment més gran de l'IEO que l' α -tocoferol.

A més d'actuar com a antiradicalaris, els tocoferols també inhibeixen la fotooxidació mitjançant dos mecanismes addicionals: transformant l'oxigen singlet en oxigen triplet (menys reactiu) o bé combinant-se amb l'oxigen singlet i evitant la seva acció oxidativa sobre la resta de compostos lipídics (59). D'aquesta manera, els tocoferols augmenten l'estabilitat oxidativa dels olis emmagatzemats en presència de llum (32).

S'han observat diverses interaccions entre els tocoferols i els polifenols de l'oli d'oliva. Per una banda, en presència de tocoferols l'activitat antioxidant dels polifenols augmenta. Aquesta sinergia és més evident quan el nivell de polifenols és relativament baix (15). D'altra banda, els o-difenols presenten una interacció amb l' α -tocoferol que depèn de la concentració d'hidroperòxids lipídics; quan la formació d'hidroperòxids és baixa (menys de 20 mEq O₂/kg), l' α -tocoferol té un efecte advers respecte l'activitat antioxidant dels polifenols (79). Per últim, alguns estudis han observat que els o-difenols poden regenerar l' α -tocoferol reduint l'aparició de les seves formes oxidades (73).

2.2.1.2.3 Pigments

Els principals pigments en l'oli d'oliva són les clorofil·les i els carotenoides. A més de contribuir en el color de l'oli, aquests compostos també influeixen en la seva estabilitat oxidativa.

2.2.1.2.3.1 Clorofil·les

Les clorofil·les i feofitines són molècules fotosensibilitzadores que, en presència de llum i oxigen produeixen l'oxigen singlet, accelerant així el procés d'oxidació de l'oli. Aquesta activitat prooxidant és més elevada en feofitines que en clorofil·les (80). Tot i així, s'ha observat que les clorofil·les i les feofitines, en menor grau, poden actuar com a antioxidants en la foscor, probablement per mitjà de la donació d'hidrogen als radicals lliures (81,82).

2.2.1.2.3.2 Carotenoides

Els carotenoides poden actuar com a antioxidants per mitjà de diversos mecanismes. En la fotooxidació, poden absorbir l'energia de la llum, transformar l'oxigen singlet en oxigen triplet i també inactivar els fotosensibilitzadors excitats.

Un dels seus mecanismes antioxidants consisteix en la transformació de l'oxigen singlet en oxigen triplet (una forma menys energètica i reactiva de l'oxigen). Per dur a terme

aquesta transformació el carotenoide capta energia de l'oxigen singlet i després la cedeix en forma de calor per tornar al seu estat original (**Figura 2.2-1**). Aquesta activitat augmenta amb el nombre d'enllaços dobles conjugats presents a la molècula del carotenoide.

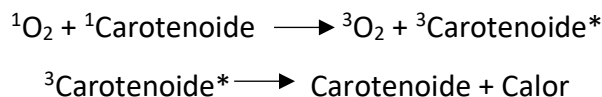


Figura 2.2-1. Transformació de l'oxigen singlet en triplet per part dels carotenoides. L'asterisc marca l'estat excitat energèticament de la molècula.

D'altra banda els carotenoides també poden captar l'energia dels fotosensibilitzadors excitats per la radiació lumínica i d'aquesta manera s'evita que els fotosensibilitzadors provoquin la transformació de l'oxigen triplet en oxigen singlet (**Figura 2.2-2**).

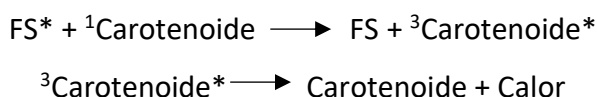


Figura 2.2-2. Transformació d'un fotosensibilitzador (FS) excitat energèticament en un fotosensibilitzador en el seu estat basal. L'asterisc marca l'estat excitat energèticament de la molècula.

Els carotenoides també poden actuar com a antioxidants antiradicalaris, donant hidrogen als radicals lipídics i generant un radical carotenoide bastant estable gràcies a la deslocalització de l'electró desaparellat a través del sistema de múltiples enllaços dobles conjugats (59).

2.2.1.2.4 Presència de metalls

Els olis verges contenen traces de metalls de transició com el ferro i el coure, que són altament prooxidants, sobretot quan es troben lliures. Aquestes traces poden provenir del sòl, dels fertilitzants, d'una contaminació procedent del material i maquinària utilitzats durant el processat, i dels contenidors durant l'emmagatzematge. El contingut de coure en olis d'oliva verges oscil·la entre els 0,001 i 0,2 mg/kg, i el de ferro entre 0,5 i 3 mg/kg (25).

Els metalls acceleren el procés oxidatiu per mitjà de diferents mecanismes. Per una banda, promouen la formació de radicals alquil durant la reacció d'iniciació degut a la pèrdua d'un electró quan canvien l'estat d'oxidació. A més, els metalls poden reaccionar amb els peròxids descomponent-los i així accelerant l'oxidació (59).

2.2.1.2.5 Humitat/aigua

L'oli d'oliva verge conté una petita quantitat d'aigua que prové principalment del fruit. Durant les etapes de molta, malaxació i centrifugació, aquesta aigua de vegetació es transfereix del mesocarpi a l'oli (83).

El contingut d'aigua en un oli d'oliva acabat de produir és del 0,5% de mitjana i pot variar principalment en funció de les condicions de centrifugació (83). Aquest oli "fresc" té un aspecte tèrbol degut a les microgotetes d'aigua de vegetació i a la presència de partícules sòlides en suspensió.

Per tal de reduir el contingut d'aigua, els olis d'oliva verges passen per un procés clarificació, bé per filtració després de ser produïts o per decantació passat un temps de repòs en tancs, durant el qual les microgotetes d'aigua i sòlids en suspensió dipositen al fons dels tancs. La gran majoria d'olis d'oliva verges del mercat passen per aquest procés de clarificació. De fet, tot i no estar regulat per la Comissió Europea, el Consell Oleícola Internacional i el Codex estableixen un límit màxim del 0,2% d'humitat i matèria volàtil per als olis d'oliva verges. Tot i així, existeix un creixent interès entre consumidors i cuiners per l'oli sense filtrar, ja que es percep com un producte menys processat i més natural (83–85). Aquest oli no filtrat presenta una sèrie d'avantatges i inconvenients respecte l'oli filtrat.

Per una banda, al tenir més aigua el contingut de polifenols és més elevat, i pot millorar la seva estabilitat oxidativa i algunes característiques organolèptiques respecte a l'oli filtrat (86,87).

Per altra banda, la presència d'aigua lliure possibilita les reaccions químiques i enzimàtiques, afectant l'estabilitat oxidativa de l'oli de forma negativa. Els TAG poden patir una hidròlisi tant enzimàtica (per mitjà de les lipases) com química, generant AGL i augmentant així l'acidesa de l'oli. Com ja s'ha comentat anteriorment, els AGL són més susceptibles a l'oxidació i podrien tenir un paper prooxidant. Aquest augment de l'acidesa pot afectar al perfil de polifenols, ja que alguns estudis han demostrat una forta relació entre l'acidesa de l'oli i l'hidròlisi de les aglicones de secoiridoides (88). També s'ha detectat activitat enzimàtica de la lipooxigenasa (LOX), que catalitza l'oxidació dels àcids grassos poliinsaturats produint hidroperòxids lipídics, i de la polifenoloxidasas, que

oxida els o-difenols a les seves corresponents o-quinones (89,90). Per últim, la presència d'aigua de vegetació pot promoure el creixement de llevats i fongs que en fermentar poden generar compostos volàtils responsables d'atributs sensorials negatius (84).

2.2.2 Canvis en l'acidesa i en la qualitat oxidativa durant l'emmagatzematge

Durant l'emmagatzematge, l'acidesa pot augmentar lleugerament principalment en funció del contingut en aigua de l'oli i la seva temperatura de conservació. A més, l'estabilitat oxidativa de l'oli disminueix més o menys en funció de la seva composició i de les condicions de conservació. L'impacte de la temperatura, la llum, la disponibilitat d'oxigen i el material de l'envàs sobre la qualitat oxidativa de l'oli es pot avaluar per mitjà dels paràmetres introduïts a l'apartat 2.1: paràmetres oxidatius (IP, K_{232} i K_{270}), contingut en fenols, i índex d'estabilitat oxidativa.

2.2.2.1 Acidesa

L'estudi de l'evolució d'aquest paràmetre en olis a temperatura ambient revela resultats contradictoris. En general s'observa un increment de l'acidesa (63,91–93) però alguns estudis observen el manteniment d'aquest paràmetre durant almenys 18 mesos (94). Els olis emmagatzemats a alta temperatura presenten un major augment de l'acidesa en comparació als olis emmagatzemats a temperatures més baixes (92). Pel que fa a l'efecte de l'emmagatzematge a baixes temperatures sobre aquest paràmetre, Bubola et al. (91) observen que l'acidesa es manté durant 12 mesos en olis emmagatzemats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i augmenta menys a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ que a temperatura ambient.

En relació a l'evolució de l'acidesa durant l'emmagatzematge d'olis no filtrats, és a dir, amb un contingut major d'aigua, Fregapane et al. (95) observen una major hidròlisi dels TAG en aquests olis a temperatura ambient, més evident a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, respecte els mateixos olis filtrats.

2.2.2.2 Paràmetres oxidatius

Diversos estudis han avaluat l'evolució d'aquests paràmetres en olis d'oliva verges al llarg del temps en funció dels tres factors externs que més hi influeixen: disponibilitat d'oxigen, temperatura i llum.

La temperatura és el factor més estudiat. La majoria d'estudis observen l'evolució dels paràmetres a temperatura ambient, que comprèn un rang de 18 °C a 25 °C, segons l'estudi (86,94,96). En general, s'observa un augment lineal de l'IP i dels coeficients d'extinció K_{232} i K_{270} al llarg del temps. Altres autors (97) comparen l'emmagatzematge durant 18 mesos en absència de llum a diferents temperatures entre 5 °C i 50 °C, conclouent que com més baixa és la temperatura d'emmagatzematge més lentament evolucionen els paràmetres oxidatius. Aquests resultats concorden amb altres estudis de conservació a temperatures de refrigeració (2-10 °C) (91,93,98). En relació amb l'aplicació de temperatures de congelació als OOVE durant l'emmagatzematge, tot i que s'han realitzat pocs estudis, semblaria que a -20 °C els tres paràmetres es mantenen almenys durant 12 mesos (91).

L'efecte de la llum sobre els paràmetres oxidatius durant l'emmagatzematge ha estat avaluat per diversos estudis (60,63,99). En tots els casos s'ha observat un augment del grau d'oxidació durant l'emmagatzematge en presència de llum.

Pel que fa a la disponibilitat d'oxigen durant l'emmagatzematge, alguns autors (60,97) observen un augment del grau d'oxidació en els olis conservats en ampolles obertes en comparació amb els olis conservats en ampolles tancades. Iqdam et al. (63) avaluen l'efecte de diferents concentracions d'oxigen en l'espai de cap (2, 5, 10 i 21%) sobre els paràmetres oxidatius durant 12 mesos d'emmagatzematge sota diferents condicions de temperatura i llum. Els resultats mostren com a baixes concentracions d'oxigen en l'espai de cap s'allarga significativament la vida útil dels OOVE, sent aquest efecte més destacat a baixa temperatura i en absència de llum.

2.2.2.3 Contingut de fenols

Durant l'emmagatzematge els tocoferols disminueixen en funció de les condicions de conservació degut a la seva acció antioxidant. Per una banda, en l'emmagatzematge en presència de llum l' α -tocoferol disminueix dràsticament a causa de la seva reacció amb l'oxigen singlet (100). Respecte a l'efecte de la temperatura en el contingut d' α -tocoferol al llarg de l'emmagatzematge, aquest disminueix de forma lineal (96) i proporcionalment amb la temperatura en un rang entre 5 i 50 °C al llarg de 18 mesos (97). En canvi, a 4 °C els nivells d' α -tocoferol es mantenen inalterats durant 6 mesos

(98). No obstant, existeixen alguns resultats contradictoris, com els que reporten Serrano et al. (99), on la disminució del contingut d' α -tocoferol és la mateixa en olis emmagatzemats 10 mesos a temperatura ambient i a 4 °C. Aquesta divergència de resultats es deu probablement a la interacció de l' α -tocoferol amb altres compostos de l'oli d'oliva com els polifenols.

El perfil de polifenols també canvia durant la conservació a temperatura ambient a causa de la seva acció antioxidant, que es tradueix en una disminució de les formes amb més activitat antioxidant (tirosoles, hidroxitirosoles i els seus derivats secoiridoides) i un augment de les formes oxidades dels secoiridoides, i a causa de la hidròlisi dels secoiridoides, que es tradueix en una disminució d'aquestes formes i un augment del tirosoles i l'hidroxitirosoles lliures (94,96,101,102). Aquests canvis són més pronunciats amb l'augment de la temperatura d'emmagatzematge (97,103). Krichene et al. (97) conclouen que la velocitat de degradació dels secoiridoides durant l'emmagatzematge és proporcional a la seva concentració inicial i disminueix com més baixa és la temperatura d'emmagatzematge. En el mateix sentit, en un estudi d'emmagatzematge d'oli congelat a -23 °C, Mulinacci et al. (104) observen que el percentatge d'hidròlisi, expressat com la suma de tirosoles i hidroxitirosoles dividit pels polifenols totals, es manté al llarg de 18 mesos. Pel que fa a l'augment de les formes oxidades dels secoiridoides, no hi ha cap estudi que avaluï la seva evolució al llarg de l'emmagatzematge a baixes temperatures.

2.2.2.4 Índex d'estabilitat oxidativa

L'índex d'estabilitat oxidativa (IEO) depèn de diversos factors com la composició en àcids grassos, el contingut en antioxidants i prooxidants, així com de factors externs i és d'esperar que aquest disminueixi durant l'emmagatzematge. Aquesta disminució es veu accentuada per l'augment de la temperatura (103), la llum i l'augment de la concentració d'oxigen en l'espai de cap (63). En canvi, a baixa temperatura (10 °C), l'IEO disminueix menys que a temperatura ambient (63).

2.2.3 Canvis en la qualitat organolèptica durant l'emmagatzematge

En general, la qualitat organolèptica d'un aliment influeix en la seva acceptabilitat, i és determinada per una sèrie d'atributs sensorials atribuïbles a certs compostos que

queden retinguts a l'oli d'oliva durant la seva extracció (4). La determinació de les clorofil·les, els carotenoides, el contingut en polifenols, el perfil de compostos volàtils i l'avaluació organolèptica permeten avaluar els canvis en la qualitat sensorial durant l'emmagatzematge de l'oli.

2.2.3.1 Color

El color de l'oli d'oliva evoluciona al llarg de l'emmagatzematge degut als canvis que experimenta el perfil de pigments (clorofil·les i carotenoides).

2.2.3.1.1 Clorofil·les

Com ja s'ha comentat anteriorment les clorofil·les són compostos fotosensibles. Estudis d'emmagatzematge en presència de llum han observat una disminució dràstica del contingut total de clorofil·les (60,98).

Durant l'emmagatzematge de l'oli en absència de llum el perfil de clorofil·les canvia degut a tres tipus de reaccions. Per una banda, la feofitinització de la clorofil·la *a* i *b* que ja s'havia iniciat durant el procés d'extracció avança, sent més ràpida la feofitinització de la forma *a* que de la *b* (105,106). A temperatures d'emmagatzematge d'entre 15 i 19 °C, s'ha observat la completa feofitinització de la forma *a* durant els primers 4 mesos (105,106).

Al llarg de l'emmagatzematge també es dona una certa al·lomerització de les formes *a* de la clorofil·la i la feofitina. La formació de derivats al·lomeritzats es deu a l'oxidació de la clorofil·la per part de l'oxigen triplet. Les formes al·lomeritzades poden ser presents a l'oli acabat de produir però s'ha observat que augmenten durant l'emmagatzematge, especialment durant els primers mesos (105,106).

Per últim, es dona la formació de pirofeofitina. Aquesta es forma a partir de la feofitina per una pèrdua del grup carbometoxi del carboni 13 (105). En un estudi d'emmagatzematge a diferents temperatures (ambient, 4,5 °C i -27 °C), s'ha pogut observar que la formació de pirofeofitina depèn de la temperatura (107).

2.2.3.1.2 Carotenoides

El contingut de carotenoides en l'oli es veu afectat principalment per la presència de llum. En tractar-se de compostos fotosensibles, la llum és la principal causa de

degradació dels carotenoides en olis emmagatzemats (98). En olis emmagatzemats en absència de llum, el contingut de carotenoides es manté o disminueix lleugerament al llarg del temps (96,98). En relació al perfil de carotenoides, Gallardo-Guerrero et al. (106) assenyalen que aquest es manté pràcticament inalterat al llarg de 6 mesos d'emmagatzematge a 2 °C i en absència de llum, observant solament un cert nivell d'isomerització dels grups 5,6-epoxi de les xantofil·les minoritàries (neoxantina, anteraxantina i violaxantina) en algunes mostres. En un estudi sobre l'efecte del material de l'envàs en la qualitat d'olis d'oliva verges durant l'emmagatzematge en absència de llum, Samaniego-Sánchez et al. (93) observen una disminució més pronunciada dels carotenoides en els olis envasats en PET que es correlaciona amb l'augment del grau d'oxidació d'aquests olis, i s'atribueix principalment a la permeabilitat a l'oxigen d'aquest material.

2.2.3.1 Aroma i sabor

Durant l'emmagatzematge el perfil sensorial de l'oli canvia en funció de les condicions de conservació com a conseqüència de les modificacions en el perfil de volàtils i de polifenols.

A temperatura ambient, els atributs sensorials positius fruitat verd, amarg, picant i astringent disminueixen, mentre que el dolç, el fruitat madur i el ranci augmenten (34,60,108). La disminució de l'amarg i el picant, així com l'augment del dolç, s'atribueixen a la degradació dels secoiridoides per oxidació i/o hidròlisi durant l'emmagatzematge, com ja s'ha comentat anteriorment. En relació a l'augment del fruitat madur durant l'emmagatzematge, Sinesio et al. (34) apunten que aquest podria ser un indicador d'un procés de degradació incipient. Pel que fa al perfil de volàtils, s'ha observat una disminució del *trans*-2-hexenal i del *cis*-3-hexenal, així com un augment dels volàtils provinents de l'oxidació de l'oli com l'hexanal, el *trans*-2-heptenal, el pentanal, el nonanal, el 2,4-heptadienal i el 2,4-decadienal, associats amb el defecte sensorial de ranci (60,108–111). Així mateix, l'increment de l'atribut fruitat madur sembla estar relacionat amb l'augment d'alcohols C₅ i C₆ tals com l'1-pentanol, el *trans*-2-hexenol, l'1-hexanol i el *cis*-3-hexenol (34).

Els estudis d'emmagatzematge a altes temperatures han permès identificar alguns compostos volàtils que podrien servir com a marcadors de l'oxidació. Vichi et al. (112), a partir del monitoratge dels compostos volàtils d'olis d'oliva verges emmagatzemats a 60 °C durant 4 mesos, proposen el nonanal com a marcador de l'oxidació ja que, al ser un producte d'oxidació de l'àcid oleic que no és susceptible a l'acció dels enzims de la via de la LOX, la seva presència a l'oli es deu únicament a l'oxidació química. Per altra banda, en un estudi d'emmagatzematge d'olis verges durant 12 mesos a 15, 30 i 40 °C, Kanavouras et al. (113) proposen l'hexanal, el nonanal, *trans*-2-decenal, *trans*-2-heptenal i 2-pentilfurà com a marcadors del procés d'oxidació.

D'altra banda, els estudis de conservació d'oli a baixes temperatures indiquen que la seva qualitat organolèptica es veu menys alterada respecte a la conservació a temperatura ambient. Gutiérrez et al. (98) observen que els olis emmagatzemats a 2 °C durant 6 mesos mantenen les seves propietats organolèptiques, expressades mitjançant una puntuació global de la qualitat sensorial. Pel que fa al perfil de volàtils, en un estudi d'emmagatzematge d'OOVE monovarietals durant 12 mesos a temperatura ambient, 4 °C i -20 °C, Bubola et al. (91) observen que l'augment d'alguns volàtils com l'hexanal, la 3-pentanona i el *trans*-2-pentenal és més pronunciat a temperatura ambient que a -20 °C.

Respecte a l'emmagatzematge dels olis d'oliva verges en presència de llum, Cecchi et al. (60) observen al cap de 6 mesos la pèrdua total del fruitat, l'amarg i l'astringència, mentre que el ranci augmenta més comparat amb els olis emmagatzemats en la foscor. Aquest estudi també observa l'augment d'alguns compostos volàtils de 8 àtoms de carboni, com l'octà, l'1-octen-3-ona, la 6-metil-5-hepten-2-ona i l'1-octen-3-ol, exclusivament en presència de llum. Aquests resultats concorden amb els de Kalua et al. (110), que conclou que els compostos volàtils característics dels olis frescos disminueixen de forma més pronunciada en presència llum i proposa l'octà com a marcador de la fotooxidació.

En relació als atributs sensorials secundaris, que poden arribar a ser molt rellevants per als OOVE Premium, no s'han trobat estudis que descriguin amb profunditat les modificacions que pateixen al llarg de l'emmagatzematge.

2.3 Importància del punt de fum dels olis

El punt de fum d'un oli és la temperatura en la qual comença a produir un fum blavós, tènue, però clarament visible de manera contínua (114). Aquest fum és un indicador de l'alteració química de l'oli i està format principalment per AGL i altres compostos volàtils que s'evaporen de l'oli. En el moment en què la concentració d'aquests compostos volàtils és suficient per permetre la seva agregació en partícules de mida col·loidal durant l'evaporació és quan s'observa l'aparició de fum (115). El punt de fum d'un oli depèn de forma considerable de la quantitat d'AGL que conté inicialment (116,117). Es tracta, doncs, d'un paràmetre indicatiu de la seva qualitat. És un paràmetre important respecte al procés de fregida, ja que està relacionat amb l'estabilitat tèrmica de l'oli i influeix en la qualitat sensorial del producte fregit i en la generació d'olors en les cuines (114,118).

Durant la fregida, l'oli s'exposa durant un temps prolongat a temperatures elevades, en presència d'oxigen atmosfèric i aigua provinent de l'aliment, que provoquen una sèrie d'alteracions químiques que inclouen hidròlisi, oxidació, i polimerització. Durant aquest procés es generen, a més dels compostos volàtils responsables de l'aroma desitjat del producte fregit, altres compostos volàtils i no volàtils amb efectes nutricionals adversos i potencialment perillosos per a la salut (119). En relació a aquest últim punt, la bibliografia científica apunta que la inhalació del fum provinent dels olis de fregida pot suposar un perill per a la salut ja que s'ha observat que està compost, entre d'altres, per substàncies potencialment tòxiques com hidrocarburs aromàtics policíclics i aldehids volàtils com l'acroleïna (114,120,121).

L'elecció d'un oli per a la fregida és important per diverses raons. Primer, l'oli ha de tenir suficient estabilitat per aguantar altes temperatures de forma prolongada. A més, els aliments fregits absorbeixen part de l'oli, de manera que aquest ha de mantenir la seva qualitat durant la fregida per tal que l'estabilitat oxidativa del producte fregit sigui òptima durant la seva vida útil, així com les seves característiques sensorials. Per últim, l'oli ha de ser el més estable possible durant l'escalfament i així emetre el mínim de compostos volàtils, ja que s'ha vist que l'emissió d'aquests compostos augmenta bruscament quan un oli arriba al punt de fum (114). Per totes aquestes raons, en gastronomia, el punt de fum pot ser un paràmetre molt útil a l'hora d'escollir un oli per

a processos tèrmics culinaris com la fregida (122). El Culinary Institute of America defineix la temperatura de fregida dels aliments en un rang de 180-230 °C i recomana escollir un oli amb un punt de fum superior als 200 °C (123). Aquesta recomanació es pot trobar també en la literatura científica (124–126). En relació a la regulació dels olis per a la fregida, tan sols un país de la Unió Europea (Àustria), recomana que el punt de fum sigui superior als 205 °C (127).

El punt de fum disminueix durant la fregida a causa de la hidròlisi dels TAG i l'acumulació de compostos volàtils. És per aquesta raó que tradicionalment s'ha utilitzat aquest paràmetre per descartar els olis de fregida (128). Països com Bèlgica i Alemanya recomanen descartar l'oli quan el seu punt de fum és igual o menor de 170 °C, mentre que a Xile aquest límit està regulat per llei. A Àustria, la recomanació és de 180 °C, mentre que als Estats Units es recomana un rang d'entre 190 i 204 °C en funció del tipus d'aliment a fregir (129). Tot i així, algunes institucions com la Societat Alemanya de Ciència dels Greixos (en alemany *Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft*, DGF) adverteixen que el mètode de determinació del punt de fum és molt empíric i difícilment reproducible (128).

2.3.1 Determinació del punt de fum dels olis

El punt de fum es determina per escalfament en contacte amb l'aire, sota condicions específiques, amb observació visual del punt final (130). Existeixen diversos mètodes oficials de determinació del punt de fum (American Oil Chemists' Society o AOCS, British Standards Institution, DGF, China GB Standards). El mètode de l'AOCS Cc 9a-48 (131) és el més utilitzat i serveix de base per als altres mètodes. El mètode conté certes especificacions necessàries per a l'estandardització de la determinació del punt de fum:

- Cal utilitzar sempre el mateix volum d'oli i la mateixa relació superfície/volum: el mètode especifica l'ús de la copa de Cleveland, que ha de ser de llautó i ha de tenir unes mides concretes.
- Les condicions d'escalfament han de ser constants i reproduïbles: la placa calefactors i el suport de la copa han de ser d'unes mides i materials específics (llautó, ferro colat, ferro forjat o acer) .

- La velocitat d'escalfament influeix en el punt final; com més ràpidament s'escalfa, més alt és el punt de fum observat (130): cal escalfar la mostra ràpidament fins a 42 graus per sota del punt de fum esperat i després disminuir la velocitat d'escalfament a 5 graus per minut fins que s'observa el punt final.
- Cal assegurar l'absència de corrent d'aire, ja que podrien interferir en l'observació del punt final: la determinació es fa dins d'una carcassa/vitrina d'unes mides específiques (**Figura 2.3-1**).
- L'aparició de fums s'observa millor amb llum artificial en una àrea fosca i reduïda: l'interior de la vitrina ha de ser de color negre i cal utilitzar una font de llum artificial específica; el mètode també fixa la posició relativa de la font de llum respecte la mostra.
- Per últim, és necessària la neteja exhaustiva de l'aparell, ja que una gota de mostra sobre la copa o sobre qualsevol altra part de l'aparell que estigui sotmesa a escalfament, pot fumejar prematurament i interferir en la percepció del punt de fum.

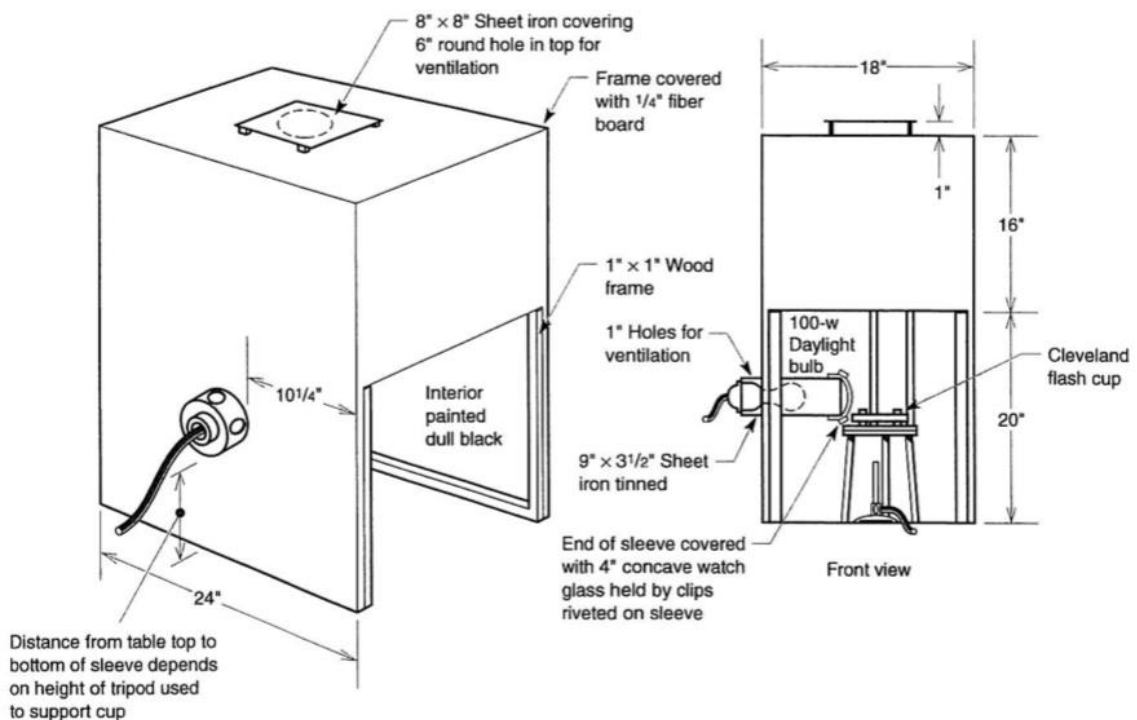


Figura 2.3-1. Estructura i mides de la vitrina utilitzada al mètode de determinació del punt de fum (131).

En tractar-se d'una determinació visual, la temperatura a la qual apareix el fum inicial pot passar-se per alt amb una certa facilitat. La determinació requereix una observació crítica de l'àrea immediatament per sobre de la mostra segons es va acostant la

temperatura del punt de fum i, per tant, depèn en gran part de l'habilitat i experiència de l'analista. Aquest fet pot generar una variabilitat en la mesura. A més, el mètode recomanat actualment per l'AOCs, tot i haver estat revisat per última vegada al 2009, conté algunes especificacions obsoletes. És el cas de la font de llum, que, segons el mètode, ha de ser una bombeta incandescent de 100w i que emeti una "llum de dia". Actualment les bombetes incandescentes estan en desús i al mercat es troben principalment bombetes LED. El canvi de bombeta incandescent a LED en la determinació del punt de fum pot generar certa variabilitat.

Per una banda, la intensitat de la llum de les bombetes incandescentes està directament relacionada amb la potència consumida. És a dir, una bombeta incandescent de 100w de potència amb filament de tungstè genera una llum de similar intensitat. En canvi, en les bombetes LED es poden trobar bombetes que consumeixen idèntica potència i emeten amb intensitats considerablement diferents. Per tant, per controlar la intensitat de la llum emesa per una bombeta LED cal fixar-se en la potència del flux lluminós (expressada en lúmens).

Per altra banda, l'especificació "llum de dia" pot generar confusió. Aquesta expressió fa referència a la temperatura de color de la bombeta. La temperatura de color d'una font de llum es defineix comparant el seu color dins l'espectre lluminós amb el de la llum que emetria un cos negre escalfat a una temperatura determinada i s'expressa en kèlvins (K) (132). En el cas de les bombetes incandescentes, on la llum es produeix per escalfament del filament, la temperatura de color és aproximadament la temperatura de la font, al voltant dels 2700 K. No obstant, la llum blanca o "de dia" en el cas de les bombetes LED equivaldria a uns 6500 K (133) (**Figura 2.3-2**). Pel que fa a les bombetes LED, el color de la llum depèn del material semiconductor emprat, de manera que es pot treballar amb un espectre de color molt més ampli que amb les bombetes incandescentes. Tot i que la bombeta LED equivalent a una incandescent es pot considerar una de 2700 K, el fet que les bombetes LED permetin treballar amb un rang més ampli de temperatura de color sense canviar la seva potència de flux lluminós planteja la possibilitat d'optimitzar la visualització del punt final.



Figura 2.3-2. Representació aproximada de la temperatura segons certs colors de la llum visible.

Tal com es desprèn del mètode oficial, la determinació del punt de fum requereix la construcció d'una vitrina/carcassa. Arran d'aquest fet existeix al mercat un aparell per a la determinació del punt de fum. L'aparell compleix amb tots els requisits del mètode de l'AOCs menys la posició relativa de la font de llum respecte la mostra. L'únic país que comercialitza aquest aparell és la Xina. De fet, l'empresa que el comercialitza no té representant comercial a Europa, de manera que és molt complicat comprar l'aparell des d'Espanya (134). A nivell europeu no s'ha trobat cap empresa que comercialitzi un aparell (amb la vitrina inclosa) per determinar el punt de fum. Existeix una patent de l'empresa Testo (Alemanya) d'un aparell de punt de fum amb sensors de gasos i temperatura però aquest producte no es troba actualment al mercat (135).

2.3.2 Estudi de punt de fum en olis

El punt de fum d'un oli depèn principalment del seu contingut en AGL (136). Diversos estudis han mostrat una forta correlació negativa entre el contingut en AGL i el punt de fum (118). Els AGL provenen de la hidròlisi dels TAG i depenen de la qualitat de la matèria primera, de manera que el seu contingut en olis verges és variable. El procés de refinació dels olis elimina quasi totalment els AGL, així com altres compostos volàtils (25). D'aquesta manera, els olis, un cop refinats, presenten un punt de fum més elevat.

La composició en àcids grassos també té certa influència en el punt de fum. Segons els estudis disponibles, l'efecte del grau d'insaturació és mínim però la llargada de la cadena juga un paper important: els olis que contenen àcids grassos de cadena curta i mitjana (com per exemple l'àcid làuric), tenen un punt de fum inferior que els olis on hi predominen els àcids grassos de cadena llarga (114).

La formació de productes d'oxidació secundària, alguns dels quals són volàtils, fa disminuir el punt de fum. D'aquesta manera, el punt de fum està relacionat amb l'estabilitat oxidativa d'un oli. Com ja s'ha vist anteriorment, la degradació oxidativa depèn d'altres factors. En aquest sentit, el paper dels antioxidants en el punt de fum dels olis és estudiat per Yen et al. (137), que observen que el punt de fum de l'oli de soja

i del llard de porc augmenta gràcies a l'addició de diversos antioxidants (butilhidroxianisol, butilhidroxitoluè, terbutilhidroquinona). Així doncs, es podria esperar que el contingut en antioxidants naturals dels olis d'oliva verges tingui un efecte en el seu punt de fum.

En un altre estudi, Wu et al. (138) estableixen un model matemàtic entre el punt de fum i altres components minoritaris d'olis de soja i colza obtinguts de diverses plantes de refinació d'olis comestibles. En concret, determinen el contingut en AGL, fosfolípids, dissolvent residual, humitat i matèria volàtil i l'IP en 69 olis de soja i 80 olis de colza i els relacionen amb el seu punt de fum. Els resultats mostren una correlació negativa entre el punt de fum i l'acidesa, els fosfolípids i la humitat i matèria volàtil, mentre que l'IP s'hi correlaciona positivament. Els peròxids són prooxidants i a més es poden descompondre en compostos volàtils, de manera que caldria esperar una correlació negativa amb el punt de fum. Els autors atribueixen aquest resultat a les multicol·linealitats entre les variables independents. En relació al contingut d'humitat i matèria volàtil, la seva correlació negativa amb el punt de fum es pot explicar pel fet que mesura compostos volàtils i que el contingut d'aigua està directament relacionat amb l'hidròlisi dels triacilglicerols i per tant, amb el contingut d'AGL.

Durant la fregida, el punt de fum va disminuint ja que l'addició de l'aliment a fregir augmenta l'aigua al medi de fregida, accelerant així la hidròlisi dels TAG (139,140). En l'estudi de Matthäus et al. (139) es realitza una fregida de patates tallades en forma de bastó ("french fries") durant 72 hores amb diversos olis. El contingut d'AGL augmenta de manera pràcticament lineal al llarg del temps de fregida; inversament, el punt de fum disminueix. L'estudi inclou el monitoratge d'altres paràmetres utilitzats per a la legislació per descartar els olis de fregida, com són els compostos polars i els oligòmers dels TAG, així com l'avaluació sensorial dels olis de fregida i del producte fregit. Els resultats mostren que, mentre que tant l'oli com les patates esdevenen sensorialment inacceptables al voltant de les 66 hores de fregida, la resta de paràmetres estan per sota del seu límit legislat/recomanat al final de les 72 hores de fregida. Únicament el punt de fum disminueix per sota del límit establert abans que l'acceptabilitat de les patates. Aquests resultats suggereixen que el punt de fum, a més de ser útil per a l'elecció dels

olis de fregida, també ho pot ser per descartar els olis de fregida en relació a l'acceptabilitat del producte final.

2.3.2.1 Punt de fum en olis d'oliva verges

El punt de fum en olis d'oliva verges és molt variable. Aquesta variabilitat s'explica principalment pel rang d'acidesa que poden presentar segons la normativa europea, que divideix els olis verges en verges extra (OOVE), amb una acidesa inferior al 0,8%, i verges (OOV), que poden tenir una acidesa d'entre 0,8 i 2% (7). Per tant, en general, els OOV tenen un punt de fum més baix que els OOVE. Tot i així, la creença popular és que els OOVE tenen un punt de fum més baix que els OOV, tal com es pot veure a la **Taula 2.3-1**, que recull el punt de fum d'OOVE i OOV segons diverses webs de gastronomia, mitjans de comunicació i distribuïdors d'oli d'oliva.

Taula 2.3-1. Punts de fum d'olis d'oliva verges segons diverses fonts.

Font	Categoria comercial	Punt de fum (°C)
Web gastronomia (141,142)	OOVE	165-190
Web gastronomia (143)	OOVE	160
	OOV	216
Web gastronomia (144)	OOVE	163
Web gastronomia (145,146)	OOVE	191
	OOV	199
Mitjà comunicació (147)	OOVE	210
Mitjà comunicació (148)	OOVE	160
	OOV	215
Distribuïdor oli d'oliva (149)	OOVE	185-210
Distribuïdor oli d'oliva (150)	OOVE	160
	OOV	215

Abreviatures: OOVE, oli d'oliva verge extra; OOV, oli d'oliva verge.

Els pocs estudis sobre el punt de fum amb olis d'oliva verges (OOVE i OOV) contradiuen la creença popular (136,151). Per una banda, l'estudi de Li et al. (151) avalua l'efecte de l'escalfament a temperatures similars a les utilitzades per cuinar sobre diferents paràmetres d'un oli d'oliva (categoria comercial oli d'oliva, que és una barreja d'oli d'oliva refinat i verge, OO) i tres OOVE amb diferents continguts de polifenols (baix, mitjà i alt). L'estudi conclou que el contingut inicial de polifenols i les temperatures utilitzades en processos culinàries influeixen l'evolució dels paràmetres químics d'un oli. Observen, a més, que els OOVE tenen un punt de fum considerablement alt (entre 205 i 215 °C) i

que per tant es poden utilitzar tant per cuinar com per consumir frescos, contràriament a la creença popular. Per altra banda, el treball de De Alzaa et al. (136) avalua l'efecte del temps d'escalfament (escalfament a 180 °C durant 360 minuts) i la temperatura d'escalfament (s'escalfa ràpidament fins a 240 °C) sobre el punt de fum i altres paràmetres químics dels olis. Entre els olis estudiats hi ha un OOVE, un OOV i un oli d'oliva (OO). S'observa que, per a aquests olis, el temps d'escalfament té un efecte més gran sobre la disminució del punt de fum que la temperatura d'escalfament. No obstant, aquests estudis no són totalment extrapolables al procés de fregida, doncs durant la fregida la disminució del punt de fum és conseqüència de la termodegradació i dels fenòmens hidrolítics que pateix l'oli, aquests últims potenciats a causa de l'addició contínua d'aigua al medi procedent dels aliments que es fregeixen.

L'Oficina de l'Oli del Departament d'Agricultura, Ramaderia, Pesca i Alimentació de la Generalitat de Catalunya ofereix una eina per al càlcul teòric del punt de fum d'un oli d'oliva verge a partir del valor de la seva acidesa, expressada en percentatge d'àcid oleic, amb un error mitjà de 3 °C (152). Es tracta d'un model desenvolupat el 2017 per Horticulture Innovation Australia en el marc del projecte OL15000 (153). L'objectiu del projecte és estudiar les relacions entre el punt de fum, determinat amb el mètode de l'AACS, de 200 olis d'oliva verges australians i conclou que l'acidesa és l'únic paràmetre mesurat que té un efecte significatiu en el punt de fum. A més, ressalta que la mesura del punt de fum pot variar entre diferents laboratoris tot i utilitzar el mateix mètode, i recomana el desenvolupament de material de referència certificat.

Falten, doncs, estudis que aprofundeixin en la relació del punt de fum amb altres paràmetres de composició dels olis d'oliva verges. Un cop establerta aquesta relació, calen assajos de fregida amb olis d'oliva verges amb diferents punts de fum per veure com evoluciona aquest paràmetre durant la fregida i la seva relació amb la qualitat sensorial del producte final. Aquests estudis permetrien verificar si el punt de fum és un bon indicador de la idoneïtat dels olis d'oliva verges per a la fregida.

OBJECTIUS I DISSENY EXPERIMENTAL

3 OBJECTIUS I DISSENY EXPERIMENTAL

3.1 Objectius

De la bibliografia consultada es desprèn que les condicions d'emmagatzematge dels olis d'oliva verges són clau per al manteniment de la seva qualitat i que els OOVE denominats Premium són uns olis d'una qualitat sensorial excepcional. A dia d'avui no s'ha estudiat l'efecte de les condicions de conservació sobre la qualitat, tant sensorial com oxidativa, d'aquests olis.

A més, els estudis de conservació en OOVE existents es centren en el monitoratge dels paràmetres fisicoquímics i de composició per garantir que no perdin els requisits establerts per a aquesta categoria comercial, però hi ha pocs estudis que facin un seguiment dels aspectes qualitius distintius dels olis Premium sota diferents condicions d'emmagatzematge, en particular de la qualitat sensorial i la seva relació amb la resta de paràmetres de qualitat. Tanmateix, dins d'aquests OOVE Premium, estan rebent molta atenció els olis no filtrats, pels que es descriuen trets sensorials característics. Tot i que és sabut que el seu major contingut d'aigua els fa més inestables, falten estudis que avaluin la influència de les condicions de conservació en la qualitat d'aquests olis.

Tot i haver-hi molts estudis de conservació d'OOVE, només quatre (101,102,154,155) es realitzen al llarg de 24 mesos, que és la data límit de consum preferent recomanada pel COI un cop l'oli s'ha envasat (156). Aquests estudis es centren en el monitoratge de compostos fenòlics de l'oli i dels paràmetres de qualitat oficials. Per identificar les condicions que preservin la qualitat excepcional dels olis Premium durant la seva vida útil calen, doncs, més estudis de conservació de 24 mesos que avaluin altres paràmetres de composició, així com la qualitat sensorial.

L'oxidació lipídica és la principal causa de la pèrdua de qualitat dels OOVE durant l'emmagatzematge. En aquest sentit, la disponibilitat d'oxigen juga un paper molt important. És per això que la majoria d'estudis científics avaluen l'efecte de la disponibilitat d'oxigen durant la conservació, ja sigui en relació amb la concentració d'oxigen en espai de cap o amb el tipus d'envasos (materials amb diferents permeabilitat a l'oxigen).

També és sabut que la temperatura accelera l'oxidació lipídica. L'elevat valor dels olis Premium podria justificar el cost derivat de l'aplicació de la cadena del fred al seu emmagatzematge; tot i així, els estudis existents treballen principalment a temperatura ambient i de refrigeració i es troben a faltar estudis avaluant l'efecte de la temperatura de congelació en la qualitat dels OOVE. A més, no hi ha cap estudi que compari l'ús de diferents mètodes de congelació sobre el manteniment de la qualitat durant l'emmagatzematge a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Per altra banda, existeix la creença en el sector gastronòmic que els olis que han sigut congelats es degraden més ràpidament un cop descongelats. Tot i així, aquest fenomen no s'ha estudiat amb profunditat i no es disposa d'evidències científiques que confirmin o desmenteixin aquesta creença.

Per últim, el punt de fum és un paràmetre important pel que fa a l'elecció dels olis per a la fregida. És un paràmetre relacionat amb l'estabilitat de l'oli que indica la seva degradació i influeix en la qualitat sensorial del producte fregit. La seva relació amb el contingut d'àcids grassos lliures és ben coneguda però hi ha pocs estudis que el relacionin amb altres paràmetres de composició. Un estudi exhaustiu d'aquest paràmetre en olis d'oliva verges permetria, per una banda, conèixer millor la seva relació amb la composició dels olis i, per l'altra, desmentir la creença que els olis d'oliva verges no són bons per fregir perquè tenen un punt de fum baix.

És per totes aquestes raons que, en la present Tesi Doctoral, es van fixar els següents objectius:

a) Avaluar l'efecte de diferents condicions de conservació sobre les característiques de composició i sensorials dels OOVE Premium, tant filtrats com no filtrats, durant 24 mesos. En concret:

a.1) Estudiar l'efecte de la presència d'oxigen sobre la qualitat dels olis Premium.

a.2) Avaluar l'efecte de la temperatura de conservació sobre la qualitat dels olis Premium.

a.3) Estudiar la influència de la velocitat de congelació sobre la qualitat dels olis Premium conservats congelats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

a.4) Analitzar l'efecte de la congelació dels olis Premium en l'evolució de la seva qualitat després de ser descongelats i conservats a temperatura ambient.

b) Estudiar la relació del punt de fum amb altres paràmetres de qualitat i composició en oli d'oliva.

3.2 Plantejament experimental

3.2.1 Efecte de diferents condicions de conservació sobre la qualitat dels OOVE Premium

3.2.1.1 Disseny experimental

Per tal de cobrir el primer objectiu general (a), es va dissenyar un estudi de conservació d'una durada de 24 mesos a partir de 6 OOVE Premium monovarietals. Aquest es va dividir en 2 estudis (estudis 1 i 2) amb el mateix disseny experimental en paral·lel; el primer va començar al març del 2017 i el segon al novembre de 2017. Un esquema del disseny experimental utilitzat en aquests estudis es pot veure a la **Figura 3.2-1**.

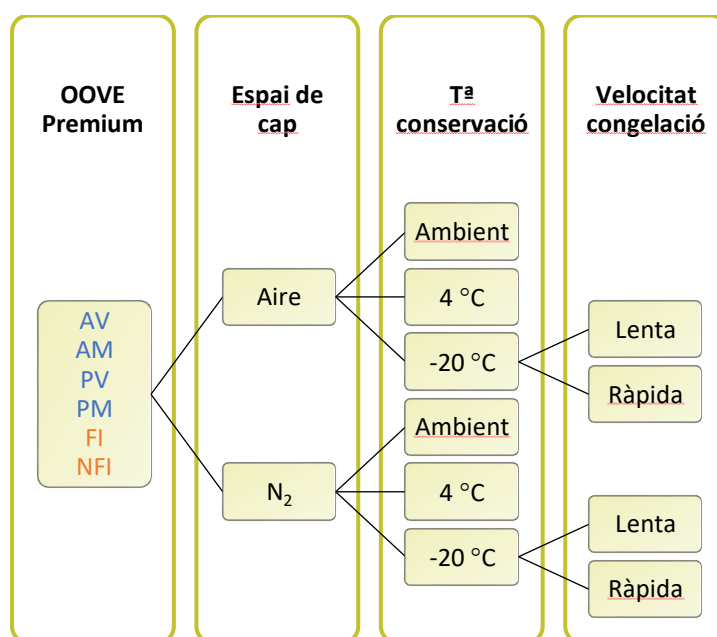


Figura 3.2-1. Disseny experimental dels estudis 1 i 2. L'estudi 1 inclou els olis marcats en blau: AV, Arbequina verd; AM, Arbequina madur; PV, Picual verd; PM, Picual madur. L'estudi 2 inclou els olis marcats en taronja: FI, oli filtrat Picual verd; NFI, oli no filtrat Picual verd.

L'estudi 1 es va realitzar a partir de 4 OOVE Premium monovarietals produïts a la campanya 2016-17. Es van escollir 2 olis de la varietat Picual (Castillo de Canena, Jaén) i 2 de la varietat Arbequina (La Gramanosa, Barcelona), ja que són les varietats més produïdes a Espanya i Catalunya respectivament. De cada varietat, es va seleccionar un

oli produït a l'inici de la collita (07/10/2016, Arbequina verd o AV; 25/10/2016, Picual verd o PV) i un oli de final de la collita de cada empresa elaboradora d'olis Premium (26/10/2016, Arbequina madur o AM; 06/12/2016, Picual madur o PM), amb l'objectiu d'incloure la variabilitat en la composició de l'oli deguda a l'estat de maduresa de les olives.

Per l'estudi 2 es van seleccionar 2 OOVE Premium de la varietat Picual (Castillo de Canena, Jaén) de la campanya 2017-18. Els dos olis es van produir el mateix dia (08/11/2017) a partir de les mateixes olives, però un va passar per un procés de filtració i l'altre no. D'aquesta manera, l'estudi permet avaluar els efectes de les condicions de conservació en un oli no filtrat (NFI) respecte el mateix oli filtrat (FI).

Cada oli es va aliquotar en 8 vials de 100 mL amb un espai de cap del 23% per a cada condició de conservació i punt d'anàlisi. D'aquesta manera els paràmetres oxidatius es van poder determinar amb un vial acabat d'obrir. Es van utilitzar vials de vidre de borosilicat 3.3 amb tap de polipropilè d'alta densitat (Scharlau, Sentmenat, Espanya) per tal d'assegurar la resistència dels materials als canvis de temperatura.

Amb l'objectiu d'avaluar la influència de la presència d'oxigen (objectiu a.1) es van establir dues composicions d'espai de cap, aire (21% O₂) i nitrogen, de manera que la meitat dels vials van ser sotmesos a un corrent intens de N₂ durant 5 segons abans de ser tapats.

Els vials es van emmagatzemar en la foscor a tres temperatures diferents (objectiu a.2): ambient (20-25 °C), 4 °C (refrigeració) i -20 °C (congelació). Els vials a -20 °C es van congelar utilitzant dos mètodes diferents (objectiu a.3): un mètode de congelació lenta (es van introduir directament al congelador) i un mètode de congelació ràpida (es van submergir parcialment en un bany de nitrogen líquid durant 14 minuts i després es van posar al congelador). D'aquesta manera es pretenia aconseguir dues velocitats de congelació diferents.

3.2.1.2 Determinacions analítiques

Per tal d'avaluar l'efecte de les diferents condicions de conservació estudiades sobre la qualitat dels olis es van realitzar les següents determinacions en els olis:

- IP
- K_{232} i K_{268}
- Acidesa
- Avaluació organolèptica
- Índex d'estabilitat oxidativa (IEO)
- Perfil de tocoferols
- Contingut en polifenols
- Perfil de compostos volàtils
- Color

A l'inici de l'estudi, a més de les determinacions esmentades, es van determinar:

- Humitat i matèria volàtil
- Composició en àcids grassos

La **Taula 3.2-1** recull els punts d'anàlisi i els paràmetres avaluats als estudis 1 i 2.

Taula 3.2-1. Determinacions i punts d'anàlisi dels estudis 1 i 2.

Determinacions analítiques	Punt d'anàlisi (mesos)			
	0	6	12	24
Composició en àcids grassos	X			
Humitat i matèria volàtil	X			
IP	X	X	X	X
K_{232} i K_{268}	X	X	X	X
Acidesa	X	X	X	X
Avaluació organolèptica	X	X	X	X
Contingut en α -tocoferol	X	X	X	X
Contingut en polifenols	X	X	X	X
Perfil de compostos volàtils	X	X	X	X
IEO	X		X	X
Color (L^* a^* b^*)	X	X	X	X

Abreviatures: IP, índex de peròxids; IEO, índex d'estabilitat oxidativa

Per a cada punt d'anàlisi, els vials congelats es van deixar descongelar a temperatura ambient durant aproximadament 10 h. Els vials refrigerats es van temperar en un bany d'aigua a 25 °C abans d'obrir-los per tal de poder pesar la mostra a temperatura ambient. Un vial de cada oli, condició i punt d'anàlisi es va guardar a -20 °C com a reserva.

3.2.2 Estudi de l'evolució de la qualitat dels olis Premium després de descongelar

3.2.2.1 Disseny experimental

Amb l'objectiu de comprovar si els olis congelats es degraden més ràpidament un cop descongelats (objectiu a.4), es va dissenyar un experiment partint dels mateixos olis de l'estudi anterior (estudis 1 i 2). Al mes 12 de cada estudi es van descongelar vials de totes les condicions (és a dir, congelats a dues velocitats diferents i amb dues composicions de l'espai de cap) i es van mantenir a temperatura ambient durant 6 mesos, analitzant-los en ser descongelats i al cap d'1 i 6 mesos (**Figura 3.2-2**).

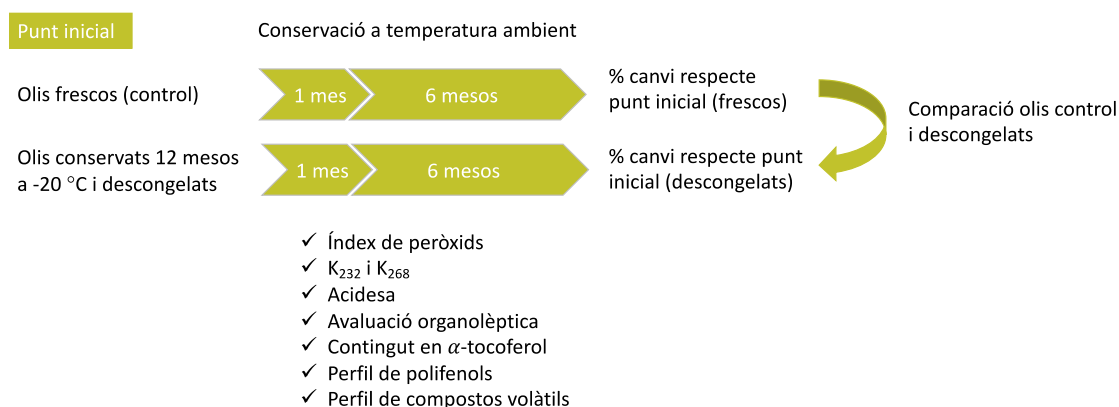


Figura 3.2-2. Disseny experimental de l'estudi dels olis descongelats.

L'evolució de la qualitat dels olis descongelats es va comparar amb la dels mateixos olis frescos (a l'inici de l'estudi, olis control) analitzats a 0, 1 i 6 mesos de conservació a temperatura ambient.

3.2.3 Estudi del perfil de clorofil·les en olis congelats

En observar una gran diferència en l'evolució del color verd durant els primers 6 mesos de conservació entre els olis congelats a -20 °C i els olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid de l'estudi 1, es van conduir diferents proves amb el fi d'aclarir la causa d'aquest fenomen:

- Per tal d'estudiar la possible relació entre els canvis de color mesurat instrumentalment en els olis de l'estudi 1 de conservació (4 OOVE Premium, 2 de la varietat Picual i 2 de la varietat Arbequina) emmagatzemats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i el contingut de clorofil·les i feofitines, es van realitzar aquestes determinacions a partir dels 12 mesos.
- El contingut de clorofil·les i feofitines i el color de l'oli filtrat de l'estudi 2 es va monitorar en tots els punts d'anàlisi de les mostres congelades, podent-se estudiar d'aquesta manera l'evolució d'aquests pigments durant 24 mesos d'emmagatzematge i la seva relació amb el color mesurat instrumentalment.
- Per aclarir si el fenomen es donava al moment de congelar, es van congelar dos vials del mateix OOVE Premium (varietat Picual) amb els dos mètodes utilitzats als experiments anteriors (congelació ràpida i lenta) i es van deixar 24h a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Els vials es van descongelar a temperatura ambient i es van determinar els continguts en clorofil·les i feofitines i el color.
- Per estudiar si, després de la congelació ràpida, el canvi de color es donava durant la conservació i al llarg de quin període, es va congelar amb nitrogen líquid un OOVE Premium (varietat Picual) i se'n van monitorar el contingut de clorofil·les i feofitines i el color al llarg de 12 mesos de congelació a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, a 0, 33, 112, 191 i 370 dies.

3.2.4 Relació del punt de fum amb altres paràmetres de composició de l'oli d'oliva

3.2.4.1 Disseny experimental

Per tal d'estudiar la relació del punt de fum amb altres paràmetres de composició de l'oli d'oliva, es van caracteritzar 56 olis d'oliva i de sansa d'oliva (**Taula 3.2-2**). Els olis es van recollir durant la campanya del 2017-18 i del 2018-19. Es van recollir majoritàriament olis de la categoria verge (OOV), ja que, com s'ha comentat anteriorment, són els olis que presenten un rang d'acidesa més ampli i per tant on s'espera observar més variabilitat en el punt de fum.

Taula 3.2-2. Campanya i categoria comercial dels olis utilitzats en l'estudi del punt de fum.

Campanya	Categoria comercial
2017-18	15 OOVE
	13 OOV
	4 olis d'oliva
	4 olis de sansa
2018-19	4 OOVE
	16 OOV

Abreviatures: OOVE, oli d'oliva verge extra; OOV, oli d'oliva verge.

Les mostres recollides es van aliquotar en vials de diferents mides, adequades a cada determinació. Es va passar un corrent de nitrogen, es van tapar i es van emmagatzemar a -20 °C fins al moment de l'anàlisi.

3.2.4.2 Determinacions analítiques

Les determinacions analítiques realitzades en aquest estudi van ser les següents:

- IP
- K₂₃₂ i K₂₆₈
- Acidesa
- IEO
- Contingut en α -tocoferol
- Contingut en polifenols
- Humitat i matèria volàtil
- Perfil d'àcids grassos
- Punt de fum

MATERIAL I MÈTODES

4 MATERIAL I MÈTODES

4.1 Reactius i patrons

L'n-hexà, el metanol, el cloroform estabilitzat amb etanol, l'àcid acètic glacial, l'èter dietílic estabilitzat amb aprox. 7 ppm de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) i el sulfat sòdic anhidre, tots per anàlisi; així com l'n-hexà 99%, el metanol, l'acetonitril i l'acetona, per HPLC (cromatografia líquida d'alta resolució, en anglès *High Performance Liquid Chromatography*); i la fenolftaleïna, el iodur de potassi, la solució de tiosulfat de sodi 0,1 N i la solució de midó 1% (p/v), es van comprar a Scharlau (Sentmenat, Espanya). L'n-hexà, el trifluorur de bor (20%, p/v) i la solució de metòxid de sodi en metanol 0,5 N per anàlisi es van adquirir a Merck (Darmstadt, Alemanya). L'etanol 96% v/v per anàlisi, l'isooctà per UV (ultraviolat-visible) i l'àcid fòrmic 98 % PRS es van adquirir a Panreac Applichem (Castellar del Vallès, Espanya). L'1,4-dioxà per HPLC estabilitzat amb BHT es va comprar a Carlo Erba Reagents (Val de Reuil, França). La solució d'hidròxid de potassi en etanol 0,1 N es va adquirir a Carl Roth (Karlsruhe, Alemanya).

Els patrons de clorofil·la *a* i *b*, àcid *p*-hidroxifenilacètic, 4-metil-2-pentanol, així com la barreja de patrons "Supelco 37 component FAME Mix" i els patrons d' α -, β -, γ - i δ -tocoferol de Calbiochem® es van adquirir a Merck (Darmstadt, Alemanya).

4.2 Determinacions analítiques a partir de mètodes oficials o recomanats

4.2.1 Acidesa

L'acidesa es va determinar per volumetria segons el mètode oficial descrit al reglament (CEE) núm. 2568/91 de la Comissió, de l'11 de juliol de 1991, i successives modificacions, relatiu a les característiques dels olis d'oliva i dels olis de sansa d'oliva i sobre els seus mètodes d'anàlisi, versió consolidada del 20 d'octubre de 2019 (7). Es va utilitzar la proporció de fenolftaleïna utilitzada a la ISO 660:2009 (157). Totes les mostres es van analitzar per duplicat.

4.2.2 Índex de peròxids (IP)

La determinació de l'IP es va realitzar per volumetria, segons el mètode oficial descrit al reglament (CEE) núm. 2568/91 de la Comissió, de l'11 de juliol de 1991, i successives modificacions, relatiu a les característiques dels olis d'oliva i dels olis de sansa d'oliva i

sobre els seus mètodes d'anàlisi, versió consolidada del 20 d'octubre de 2019 (7). Totes les mostres es van analitzar per duplicat.

4.2.3 Proves espectrofotomètriques en l'ultraviolat (K_{232} , K_{268})

La K_{232} i K_{268} es van determinar per espectrofotometria utilitzant isooctà com a dissolvent, en base al mètode oficial descrit al reglament (CEE) núm. 2568/91 de la Comissió, de l'11 de juliol de 1991, i successives modificacions, relatiu a les característiques dels olis d'oliva i dels olis de sansa d'oliva i sobre els seus mètodes d'anàlisi, versió consolidada del 20 d'octubre de 2019 (7). Totes les mostres es van analitzar per triplicat.

4.2.4 Avaluació organolèptica

L'avaluació organolèptica va ser realitzada pel Panell de Tast Oficial d'olis Verges d'oliva de Catalunya en base al mètode oficial descrit al reglament (CEE) núm. 2568/91 de la Comissió, de l'11 de juliol de 1991, i successives modificacions, relatiu a les característiques dels olis d'oliva i dels olis de sansa d'oliva i sobre els seus mètodes d'anàlisi, versió consolidada del 20 d'octubre de 2019 (7). Aquest mètode es basa en la norma COI/T.20/Doc. No 15/Rev. 10 de 2018 del COI (8). Totes les mostres es van analitzar per duplicat.

4.2.5 Perfil de tocoferols

La composició en tocoferols es va determinar utilitzant el mètode oficial Ce 8-89 de l'AACS de determinació de tocoferols i tocotrienols en olis vegetals i greixos per HPLC (158). Es va modificar la concentració de la mostra a injectar (1,5 g en 10 mL d'hexà, qualitat HPLC) per tal d'obtenir pics amb àrees dins del marge de linealitat del detector. Es van injectar 20 μ L a un cromatògraf líquid d'alta resolució HPLC-1100 Hewlett Packard-Agilent (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EEUU) acoblat a un detector de fluorescència Hewlett-Packard 1046A. La separació cromatogràfica es va realitzar mitjançant una precolumna (Phenomenex Security Guard Cartridge Silica) de 4 x 3.0 mm i una columna de sílice (Luna Phenomenex) de 150 x 4.6 mm i.d. amb partícules de sílice de 3 μ m de diàmetre i una mida de porus de 100 Å (Phenomenex, Torrance, CA, EEUU). La fase mòbil utilitzada va ser hexà/dioxà (95/5% v/v), ambdós reactius de qualitat HPLC.

La detecció es va realitzar a una longitud d'ona d'excitació de 290 nm i una longitud d'ona d'emissió de 320 nm. Cada mostra es va analitzar per duplicat.

4.2.6 Humitat i matèria volàtil

La determinació de la humitat i matèria volàtil per estufa de buit es va realitzar a partir del mètode oficial Ca 2d-25 de l'AOCS (159). Les condicions utilitzades van ser 66 mb de pressió interna de l'estufa de buit i 58 °C. La determinació es va fer per duplicat.

4.2.7 Índex d'estabilitat oxidativa (IEO)

La determinació de l'índex d'estabilitat oxidativa (IEO) es va realitzar emprant el mètode oficial Cd 12b-92 de l'AOCS (160). Es van sotmetre 3 grams de mostra a una temperatura de 120 °C i un flux constant d'aire de 20 mL/min i l'augment de la conductivitat generat pels productes d'oxidació secundària de l'oli es va mesurar en una cel·la amb 60 mL d'aigua ultrapura (Milli-Q Millipore Corporation, Billerica, MA, USA). Es va utilitzar l'aparell 892 Professional Rancimat (Metrohm, Herisau, Suïssa). La determinació es va fer per duplicat.

4.2.8 Punt de fum

El punt de fum es va determinar a partir del mètode oficial de l'AOCS Cc 9a-48 (131). Es va construir una vitrina amb les mides proporcionades pel mètode (**Figura 4.2-1**) i es va utilitzar un aparell de Cleveland (Humboldt Mfg., Elgin, EEUU).

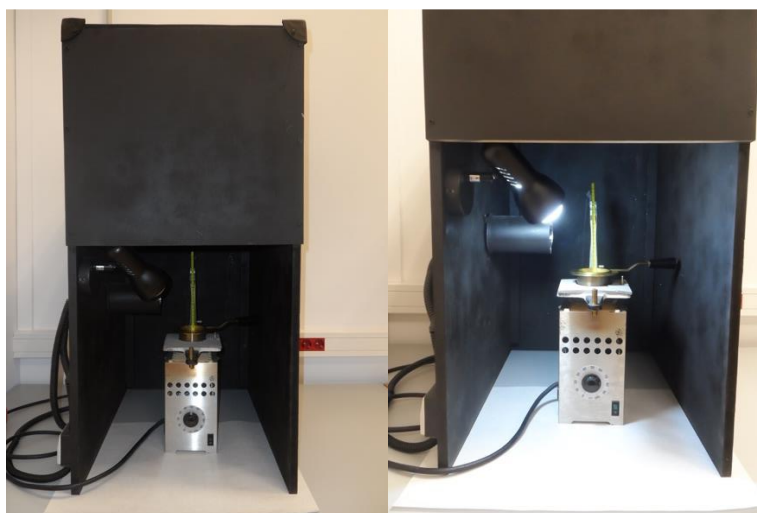


Figura 4.2-1. Aparell utilitzat en la determinació del punt de fum. La vitrina es va construir seguint les indicacions del mètode de l'AOCS.

La posició relativa de la bombeta respecte la mostra es va modificar, utilitzant com a referència l'aparell de determinació de punt de fum YD-1 Oil Smoke Point Tester (134). Les determinacions es van realitzar amb una bombeta LED de 6500 K, un cop provades diferents fonts d'il·luminació (veure apartat 5.5.1). Cada mostra es va analitzar per duplicat.

4.3 Altres determinacions analítiques

4.3.1 Composició en àcids grassos

Preparació dels èsters metílics dels àcids grassos (Fatty Acid Methyl Esters, FAME). Els FAME es van obtenir per una doble metilació a partir del mètode descrit per Guardiola et al. (161).

Condicions cromatogràfiques per a la determinació dels FAME. Es va injectar 1 μ L de l'extracte FAME a un cromatògraf de gasos Agilent 4890D (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EEUU), equipat amb un injector split-splitless i un detector de ionització de flama (FID). Es va utilitzar una columna SP-2380 (Supelco Ltd, Bellefonte, PA, EEUU) de 60 m x 0,25 mm i.d. i 0,2 μ m d'espessor de pel·lícula. El programa del forn es mostra a la **Figura 4.3-1**. Es va utilitzar hidrogen a 25 psi com a gas portador i la relació de split va ser 1:30. La temperatura de l'injector va ser de 270 $^{\circ}$ C i la del detector 300 $^{\circ}$ C.

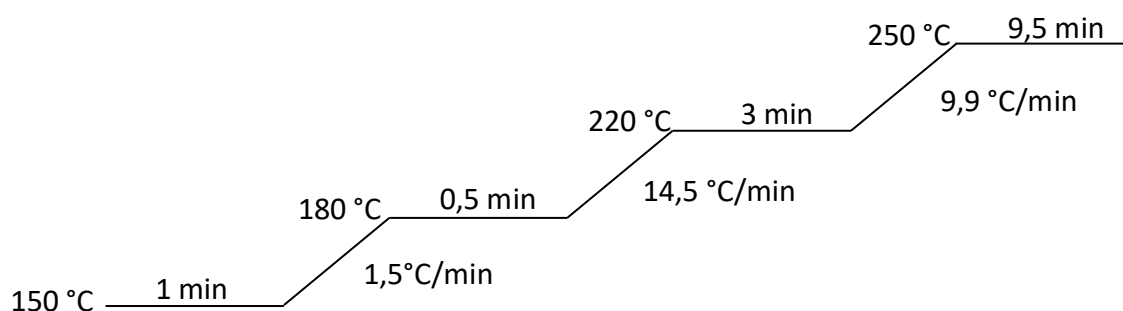


Figura 4.3-1. Programa del forn utilitzat en la determinació de la composició en àcids grassos.

Identificació dels àcids grassos. Els àcids grassos es van identificar per comparació dels temps de retenció relatius dels pics amb estàndards d'àcids grassos metilats i els resultats es van expressar com a percentatge del total d'àcids grassos identificats (normalització interna d'àrees dels pics, àrea de cada pic relativa a l'àrea total de tots els pics identificats, expressada en %). Cada mostra es va determinar per duplicat.

4.3.2 Color L*a*b*

Les mesures del color es van realitzar per transmissió, amb un espectrofotòmetre (MINOLTA CM-3500d). L'il·luminant era equivalent a la llum de dia (D65) amb component especular inclòs i l'angle visual desviat 2° de la verticalitat. Els resultats es van expressar amb les coordenades cromàtiques L*a*b* de l'espai de color CIE L*a*b* (CIE, Commission International de l'Éclairage).

4.3.3 Perfil de clorofil·les

Extracció en fase sòlida (Solid-phase extraction, SPE) dels pigments. L'extracció de les clorofil·les es va fer mitjançant una SPE amb cartutxos diol amb algunes modificacions respecte el mètode de Mateos i García-Mesa (162): l'eluat es va assecat utilitzant un Termobloc a 30 °C i un corrent de N₂. El residu es va redissoldre en 0,5 mL d'acetona i es va filtrar.

Anàlisi mitjançant cromatografia líquida d'ultra precisió i detecció per fotodíodes (acrònim en anglès, UPLC-DAD). Es van injectar 5 µL a un cromògraf Acquity-UPLC (Waters, Milford, MA, EEUU) equipat amb un detector de matriu de fotodíodes (en anglès, *photodiode array*, PDA) Waters 2996 (Waters, Milford, MA, EEUU). La separació es va realitzar utilitzant una precolumna VanGuard BEH C18 d'1,7 µm de mida de partícula (Waters, Milford, MA, EEUU) i una columna Acquity UPLC BEH C18 de 2,1 x 50 mm i 1,7 µm de mida de partícula (Waters, Milford, MA, EEUU). L'elució es va realitzar amb un flux de 0,6 mL/min a 30 °C, utilitzant com a fase mòbil metanol (fase A) i aigua ultrapura (Milli-Q Millipore Corporation, Billerica, MA, USA) (fase B). Els pigments es van eluir utilitzant el gradient d'elució que es mostra a la **Taula 4.3-1**. La detecció es va realitzar simultàniament a 410 nm per mesurar la feofitina *a*, 430 nm per mesurar la clorofil·la *a*, 435 nm per mesurar la feofitina *b* i 466 nm per mesurar la clorofil·la *b*.

Taula 4.3-1. Gradient d'elució utilitzat per a la separació cromatogràfica de les clorofil·les.

Temps (minuts)	Flux (mL/min)	% Fase A (Metanol)	% Fase B (Aigua Milli-Q)
0	0,6	90	10
2	0,6	95	5
6	0,6	100	0
8	0,6	90	10

Identificació i quantificació. La identificació i quantificació dels pigments es va realitzar segons Mateos i García-Mesa (162). Cada mostra es va determinar per duplicat.

4.3.4 Perfil de polifenols

Extracció dels polifenols. L'extracció dels polifenols es va realitzar segons el mètode descrit a Vichi et al. (163).

Anàlisi mitjançant UPLC-DAD. L'anàlisi es va fer per UPLC-DAD combinant les condicions cromatogràfiques del mètode oficial del Comitè Oleícola Internacional COI/T20/Doc No 29 (164) i les descrites a Vichi et al. (163): es van injectar 15 µL de l'extracte fenòlic a un cromatògraf Acquity-UPLC (Waters, Milford, MA, EEUU) equipat amb un detector PDA 2996 (Waters, Milford, MA, EEUU). La separació es va realitzar per mitjà d'una columna Halo C18 Fused-Core de 2,1 mm x 100 mm i 2,7 µm de mida de partícula (Advanced Materials Technology, Wilmington, DE, EEUU). L'elució es va realitzar amb un flux de 0,4 mL/min a 30 °C, utilitzant com a fase mòbil aigua ultrapura (Milli-Q Millipore Corporation, Billerica, MA, EEUU): àcid fòrmic 98:2 (v/v) per a la fase A i metanol:acetonitril 50:50 (v/v) per a la fase B. El gradient d'elució utilitzat es mostra a la **Taula 4.3-2**. La detecció es va realitzar simultàniament a 335 nm per mesurar les flavones i a 280 nm per mesurar la resta de polifenols, tal com es descriu a Mateos et al. (165).

Taula 4.3-2. Gradient d'elució utilitzat per a la separació cromatogràfica dels polifenols.

Temps (minuts)	Flux (mL/min)	% Fase A	% Fase B
0	0,4	96	4
5	0,4	80	20
28	0,4	55	45
30-35	0,4	0	100
36-41	0,4	96	4

Identificació i quantificació dels polifenols. La identificació dels compostos es va realitzar comparant els cromatogrames obtinguts amb els cromatogrames del mètode oficial del Comitè Oleícola Internacional COI/T20/Doc No 29 (164) i els cromatogrames de l'article de Mateos et al. (165). Les identificacions es van confirmar amb un espectròmetre de masses d'alta resolució Q-Exactive hybrid Orbitrap (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanya), prèvia separació cromatogràfica sota les mateixes condicions descrites. Les

condicions de la font de ionització i de l'espectròmetre de masses van ser com descrit per Vichi et al. (163). La forma dialdehídica del *p*-HPEA-EA i una de les formes oxidades de les formes aldehídiques i hidroxíliques de la 3,4-DHPEA-EA, corresponents als compostos 20 i 21 del mètode del COI respectivament, no es van poder quantificar perquè coel·liuen. La quantificació de les flavones es va realitzar utilitzant l'àcid *o*-cumàric com a patró intern i els factors de resposta que apareixen a Mateos et al. (165). Per a la resta de polifenols es va utilitzar l'àcid *p*-hidroxifenilacètic com a patró intern. D'aquesta manera, la resta de polifenols es van poder quantificar utilitzant els factors de resposta que apareixen a Mateos et al. (165). Els resultats es van expressar en mg de compost per kg de mostra. Cada mostra es va determinar per duplicat.

4.3.5 Perfil de compostos volàtils

Extracció dels compostos volàtils per microextracció en fase sòlida de l'espai de cap (HS-SPME). L'extracció es va realitzar a partir del mètode descrit a Vichi et al. (166) amb algunes modificacions: es van pesar 2 g de mostra i es va acondicionar durant 10 min en un bany de silicona a 40 °C amb agitació magnètica.

Anàlisi per cromatografia de gasos i espectrometria de masses (GC-MS). La determinació es va realitzar amb un cromatògraf de gasos Agilent 6890N (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EEUU) equipat amb port d'injecció split-splitless i acoblat a un espectròmetre de masses selectiu de quadrupol Agilent 5973 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EEUU). La separació dels compostos volàtils es va realitzar amb una columna Supelcowax-10 (Supelco Ltd, Bellefonte, PA, EEUU) de 60 m x 0,25 mm i.d. i 0,25 µm d'espessor de pel·lícula. El programa del forn es mostra a la **Figura 4.3-2**. Es va utilitzar heli com a gas portador, amb un flux de 1,5 mL/min. La temperatura de la font d'ions i la de la línia de transferència van ser 200 °C i 275 °C respectivament. Els espectres de massa d'impacte d'electrons es van enregistrar a una energia d'ionització de 70 eV i dins del rang m/z 35-300, 2 scan/s.

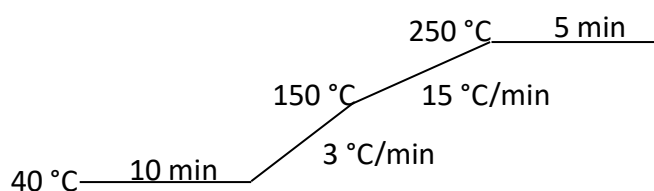


Figura 4.3-2. Programa del forn utilitzat en la determinació del perfil de compostos volàtils

Identificació i semiquantificació dels compostos volàtils. Els compostos es van identificar per comparació del seu espectre de masses amb els de la llibreria Wiley 6. La semiquantificació dels compostos es va realitzar utilitzant el 4-metil-2-pentanol com a patró intern. Els resultats es van expressar en mg equivalents de patró intern (PI) per kg de mostra. Cada mostra es va determinar per duplicat.

4.4 Anàlisi estadística

Per tal d'avaluar l'efecte dels factors estudiats en l'estudi de conservació (apartat 3.2.1), així com en l'estudi de l'efecte de la descongelació (apartat 3.2.2), en les variables mesurades, es va aplicar una ANOVA multifactorial utilitzant SPSS Statistics (Versió 25) (IBM, Armonk, NY, EEUU). Els valors de P inferiors o iguals a 0,05 es van considerar significatius. El test de Scheffé ($\alpha=0,05$) es va aplicar per determinar diferències estadístiques entre les mitjanes mínimes quadràtiques quan l'efecte dels factors principals era significatiu.

Els coeficients de correlació de Pearson es van aplicar per examinar possibles correlacions lineals entre els resultats del contingut de de clorofil·les i feofitines i els resultats del color $L^*a^*b^*$ (apartat 3.2.3), utilitzant SPSS Statistics (Versió 25) (IBM, Armonk, NY, EEUU).

La regressió de mínims quadrats parcials (en anglès *partial least squares*, PLS) es va aplicar per analitzar la relació entre el punt de fum i la resta de variables mesurades (apartat 3.2.4), utilitzant SIMCA (Versió 13) (MKS Umetrics, Malmö, Suècia). Totes les variables es van estandarditzar abans de l'anàlisi PLS (centrades a la mitja i normalitzades a unitat de variància). El nombre de variables latents de cada model PLS es va seleccionar en base al mínim error quadràtic mitjà de validació encreuada (en anglès *root-mean-square error of cross-validation*, RMSEcv) i al màxim poder de predicció (Q^2). La detecció d'observacions atípiques (en anglès *outliers*) es va realitzar a partir dels paràmetres Hotelling's T^2 i Q -residuals. El sobreajustament del model i el comportament aleatori es van avaluar per mitjà de tests de permutació ($n = 20$ permutacions) i l'anàlisi de la variància (ANOVA) dels residus de la validació encreuada, respectivament.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

5 RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.1 Efecte de diferents condicions de conservació sobre la qualitat dels OOVE Premium

A continuació es mostren els resultats de l'estudi 1 de conservació (veure disseny experimental a l'apartat 3.2.1).

5.1.1 Caracterització inicial

La **Taula 5.1-1** mostra la composició inicial i els índexs de qualitat dels olis estudiats. Els valors dels paràmetres oficials de qualitat dels quatre olis són semblants entre ells i es troben molt per sota dels límits màxims establerts a la legislació europea per a la categoria verge extra (7). Això és així també per al contingut d'aigua, que en tots els casos és inferior al límit establert pel COI (0,2%) i oscil·la entre 0,056 (Picual Madur, PM) i 0,071% (Arbequina Verd, AV). Tot i així, s'observen diferències entre els olis pel que fa a altres paràmetres de composició.

Tal com s'ha comentat anteriorment, el perfil d'àcids grassos varia en funció de la varietat d'oliva i té una influència en l'estabilitat oxidativa dels greixos. En aquest sentit, els resultats mostren que els olis d'Arbequina es caracteritzen per un percentatge menor d'àcid oleic i un percentatge major d'àcid linoleic que els de Picual, resultant en una menor relació oleic/linoleic. Aquests resultats concorden amb la bibliografia publicada sobre la composició en àcids grassos d'aquestes dues varietats (4,41).

Pel que fa a la presència de compostos fenòlics, els valors d' α -tocoferol dels olis estudiats varien entre 438,7 mg/kg (Arbequina Madur, AM) i 719 mg/kg (PM) (**Taula 5.1-1**). Els olis de la varietat Picual contenen més β - i γ -tocoferol que els olis d'Arbequina. La concentració total inicial de polifenols varia entre 261 mg/kg en l'AM i 490 mg/kg en el Picual Verd (PV) (**Taula 5.1-1**).

L'IEO inicial dels olis (**Taula 5.1-1**) concorda amb la ràtio àcid oleic/linoleic i amb el contingut d' α -tocoferol i de polifenols totals, posant de manifest el paper d'aquests compostos en l'estabilitat oxidativa dels olis. L'oli PV, amb els valors més alts d'aquests paràmetres, té un IEO de 23,4 hores, mentre l'oli AM, amb els valors més baixos, té un IEO d'11,2 hores.

Taula 5.1-1. Valors inicials dels paràmetres oficials de qualitat (acidesa, índex de peròxids - IP, K₂₃₂ i K₂₆₈, avaluació organolèptica), composició en àcids grassos, humitat i matèria volàtil, índex d'estabilitat oxidativa (IEO), perfil de tocoferols i polifenols totals.

	Arbequina verd (AV)	Arbequina Madur (AM)	Picual Verd (PV)	Picual Madur (PM)
Acidesa (% àcid oleic)	0,087	0,073	0,084	0,076
IP (mEq O ₂ /kg)	3,3	3,9	3,9	3,3
K ₂₃₂	1,65	1,54	1,58	1,52
K ₂₆₈	0,14	0,11	0,14	0,13
ΔK	0,007	0,005	0,007	0,007
Md	0	0	0	0
Mf	6,1	5,2	6,3	6,5
Àcid palmític (C16:0) (%)	14,3	14,6	13,7	13,2
Àcid oleic (C18:1 n-9) (%)	70,2	69,5	77,7	77,9
Àcid linoleic (C18:2 n-6) (%)	9,7	10,2	3,0	3,2
Àcid linolènic (C18:3 n-3) (%)	0,73	0,68	0,71	0,77
AG saturats (%)	17,6	17,8	17,0	16,6
Ràtio àcid oleic/linoleic	7,2	6,8	25,7	24,1
Humitat (%)	0,071	0,064	0,062	0,056
IEO (h)	14,8	11,2	23,4	21,7
α-Tocoferol (mg/kg)	532,2	438,7	674,7	719,0
β-Tocoferol (mg/kg)	3,50	2,32	5,87	6,31
γ-Tocoferol (mg/kg)	5,73	7,34	25,96	22,24
Polifenols totals (mg/kg)	400,6	260,8	489,8	426,0

Abreviatures: Md, Mediana del defecte; Mf, Mediana del fruitat; AG, àcids grassos.

La suma d'hidroxitirosol, tirosol i els seus derivats és en tots els olis superior al mínim establert pel reglament europeu (13) per declarar els efectes saludables de l'oli d'oliva (5 mg per 20 g d'oli = 250 mg per kg d'oli) (**Taula 5.1-2**). D'acord amb la bibliografia (4,15,167,168), els olis de la varietat Picual tenen un contingut de polifenols més elevat que els d'Arbequina, i aquest és més baix en els olis madurs respecte als verds de la mateixa varietat.

En relació als polifenols individualment, la mateixa tendència s'observa en la concentració de luteolina, apigenina i de la majoria de secoiridoides. Els olis d'Arbequina es caracteritzen per un contingut molt elevat de la 3,4-DHPEA-EDA, que és entre 2 i 4 vegades superior al dels olis de Picual, que són més rics en els derivats aldehídics, dialdehídics i hidroxílics de l'àcid elenòlic.

Taula 5.1-2. Perfil inicial de polifenols dels 4 olis (mg/kg).

	Arbequina Verd (AV)	Arbequina Madur (AM)	Picual Verd (PV)	Picual Madur (PM)
Hidroxitirosol (3,4-DHPEA)	2,21	1,83	3,36	3,26
Tirosol (<i>p</i> -HPEA)	1,59	1,51	4,00	4,72
Forma oxidada de la 3,4-DHPEA-EDA	nd	nd	0,04	0,02
3,4-DHPEA-EDA	218,2	122,8	51,98	53,68
Forma oxidada de la 3,4-DHPEA-EDA	0,26	0,47	0,17	0,07
Oleuropeïna	10,8	6,45	60,6	59,9
Forma dialdehídica de la 3,4-DHPEA-EA	18,8	9,57	73,6	70,2
Acetat de tirosol	1,38	0,90	7,26	5,72
Forma oxidada del <i>p</i> -HPEA-EDA	nd	nd	0,13	0,15
<i>p</i> -HPEA-EDA	84,7	74,6	88,1	72,0
Pinoresinol + 1-Acetoxipinoresinol	2,40	2,72	2,31	2,52
Forma oxidada del <i>p</i> -HPEA-EDA	0,09	0,20	0,01	nd
Forma oxidada de les formes aldehídica i hidroxílica de la 3,4-HPEA-EA	0,33	0,48	0,26	0,22
Formes aldehídica i hidroxílica de l'aglicona de la 3,4-HPEA-EA	12,3	8,98	88,8	69,6
Forma oxidada de les formes aldehídica i hidroxílica del <i>p</i> -HPEA-EA	nd	nd	5,23	4,05
Formes aldehídica i hidroxílica del <i>p</i> -HPEA-EDA	45,6	28,7	99,2	75,8
Luteolina	1,60	1,27	2,97	2,69
Apigenina	0,36	0,33	1,78	1,44
EFSA CLAIM	394,2	254,5	469,6	409,1
ΣSEC	390,4	251,1	462,2	401,2
ΣOL	260,1	147,8	274,9	253,4
ΣLIG	130,3	103,4	187,3	147,8
Σox	0,68	1,15	5,8	4,52
Factor f	0,11	0,10	1,18	1,13

Abreviatures: nd, no detectat; 3,4-DHPEA-EDA, forma dialdehídica de la forma decarboximetil de l'aglicona de la oleuropeïna; 3,4-DHPEA-EA, aglicona de l'oleuropeïna; *p*-HPEA-EDA, forma dialdehídica de la forma decarboximetil de l'aglicona del ligstròsid; *p*-HPEA-EA, aglicona del ligstròsid; EFSA CLAIM, suma d'hidroxitirosol, tirosol i els seus derivats; ΣSEC, secoiridoides; ΣOL, formes derivades de l'oleuropeïna; ΣLIG, formes derivades del ligstròsid; Σox, formes oxidades dels secoiridoides; Factor f, suma aglicones de l'oleuropeïna i el ligstròsid/3,4-DHPEA-EDA+ *p*-HPEA-EDA (169,170).

Aquestes diferències en el perfil fenòlic dels olis de les dues varietats pot influir a la seva estabilitat oxidativa, tal com apunten alguns estudis (169,170). Aquests estudis proposen el càlcul d'un factor, anomenat f, que es correlaciona positivament amb l'IEO. El factor f és la suma de les aglicones de l'oleuropeïna i el ligstròsid dividida per la suma de les formes decarboximetil de l'oleuropeïna i el ligstròsid (3,4-DHPEA-EDA i 3,4-HPEA-

EDA, també anomenades oleaceïna i oleocantal, respectivament). Els olis de Picual presenten un factor f 10 vegades major al dels olis d'Arbequina (**Taula 5.1-2**).

Per últim, s'han detectat concentracions molt baixes de formes oxidades dels derivats de l'oleuropeïna i el ligstròsid en tots els olis (en cap cas superen l'1,3% dels secoiridoides totals, **Taula 5.1-2**).

En relació a la composició de la fracció volàtil, principal responsable dels atributs sensorials dels olis, s'ha identificat i semiquantificat un total de 48 compostos volàtils en els olis estudiats (**Taula 5.1-3**).

Taula 5.1-3. Composició inicial de la fracció volàtil dels 4 olis (mg equivalents de PI/kg oli).

	Arbequina Verd (AV)	Arbequina Madur (AM)	Picual Verd (PV)	Picual Madur (PM)
Compostos LOX C₅				
PD1	0,34	0,21	0,18	0,17
PD2	0,28	0,17	0,13	0,13
PD3	1,27	0,71	0,85	0,90
PD4	1,12	0,68	0,55	0,53
PD5	0,55	0,30	0,23	0,22
PD6	0,84	0,47	0,35	0,35
PD7	0,50	0,34	0,29	0,28
1-Penten-3-ol	0,51	0,38	0,32	0,42
<i>trans</i> -2-Pentenol	0,11	0,08	0,07	0,10
<i>cis</i> -2-Pentenol	0,54	0,42	0,46	0,60
<i>trans</i> -2-Pental	0,11	0,09	0,17	0,19
1-Penten-3-ona	0,82	0,64	1,11	1,25
Aldehids C₆ LOX				
Hexanal	0,72	0,54	0,38	0,70
<i>cis</i> -3-Hexenal	2,04	1,59	3,73	4,40
<i>trans</i> -2-Hexenal	6,05	8,62	1,74	1,92
Alcohols C₆ LOX				
1-Hexanol	0,32	0,37	0,25	0,53
<i>trans</i> -3-Hexenol	0,03	0,03	0,04	0,05
<i>cis</i> -3-Hexenol	1,47	1,06	1,24	1,98
<i>trans</i> -2-Hexenol	0,18	0,20	0,03	0,03
Èsters C₆ LOX				
Actetat d'hexil	0,20	0,07	0,07	0,14
Actetat de <i>cis</i> -3-hexenil	1,23	0,60	0,72	1,03
Productes oxidació				
Octà	0,07	0,05	0,07	0,06

	Arbequina Verd (AV)	Arbequina Madur (AM)	Picual Verd (PV)	Picual Madur (PM)
1-Octè	0,01	0,01	nd	0,01
Pentanal	0,05	0,03	0,05	0,05
Heptanal	nd	nd	nd	nd
1-Pentanol	0,01	0,01	0,02	0,02
Octanal	0,01	0,01	0,01	0,01
2-Heptenal	0,02	0,01	0,01	0,01
6-Metil-5-hepten-2-ona	0,01	nd	0,01	0,01
Nonanal	0,04	0,02	0,03	0,03
2,4-Heptadienal	0,01	0,01	0,01	0,01
Altres				
Acetat de metil	0,08	0,12	0,03	0,09
Acetat d'etil	0,05	0,09	0,11	0,25
2-Butanona	nd	nd	0,02	0,02
2-Metil butanal	0,09	0,03	0,01	0,02
3-Metil butanal	0,04	0,02	0,01	0,01
1-Metoxi-hexà	nd	nd	0,14	0,22
3-Pentanol	0,01	0,02	0,01	0,01
3-Pentanona	0,16	0,13	0,16	0,22
NI1	0,01	0,01	0,01	0,01
NI2	0,44	0,45	0,52	0,66
NI3	nd	nd	1,00	0,87
<i>trans</i> -4,8-Dimetil-1,3,7-nonatriè	0,13	0,05	0,03	0,02
<i>cis,trans</i> -2,4-Hexadienal	0,14	0,15	0,17	0,20
<i>trans,trans</i> -2,4-Hexadienal	0,30	0,30	0,33	0,40
α -Copaè	0,06	0,04	0,01	0,01
Benzaldehid	0,02	0,02	0,01	0,01
Σ PD	4,90	2,89	2,57	2,58
Σ Alcohols C ₅	1,15	0,87	0,85	1,12
Σ Cetones C ₅	0,82	0,64	1,11	0,96
Σ Aldehids C ₆	8,80	10,75	5,84	7,02
Σ Alcohols C ₆	2,00	1,66	1,55	2,59
Σ Èsters C ₆	1,43	0,68	0,79	1,17
Σ Compostos LOX	19,21	17,58	12,88	15,92
Σ Compostos oxidació	0,23	0,16	0,21	0,20
TOTAL	20,98	19,17	15,67	19,14

Abreviatures: nd, no detectat; PD, dímer pentènic; NI1, compost no identificat 1; NI2, compost no identificat 2; NI3, compost no identificat 3.

Del total de compostos volàtils, entre un 82,2% (PV) i un 91,7% (AM) corresponen a compostos derivats de la via de la LOX, característic dels olis verges d'elevada qualitat (10). Els olis d'Arbequina contenen més *trans*-2-hexenal i *trans*-2-hexenol, mentre que

els olis de Picual es caracteritzen per continguts més elevats de *cis*-3-hexenal i 1-penten-3-ona. Pel que fa als dímers pentènics, l'AV en té molt més que la resta, que tenen continguts semblants. Als olis de la varietat Picual s'hi han trobat dos compostos absents als olis d'Arbequina: l'1-metoxi hexà, identificat de manera temptativa i ja descrit a la literatura (171), i un compost no identificat, NI3 (**Taula 5.1-3**). El conjunt de compostos volàtils provinents de l'oxidació lipídica, sense tenir en compte l'hexanal, que també es pot originar per via enzimàtica, representa entre un 0,85% (AM) i un 1,32% (PV) dels compostos volàtils totals, confirmant que els olis estan molt poc oxidats i que pràcticament no s'han acumulat productes d'oxidació secundària. Això concorda amb els baixos valors observats pels índexs oxidatius IP, K_{232} i K_{268} (**Taula 5.1-1**).

Els resultats de l'avaluació sensorial mostren que els 4 olis pertanyen a la categoria extra per a aquest paràmetre, ja que la mediana (M) del defecte és 0 i la del fruitat és més gran de 0 en tots els casos (**Taula 5.1-4**).

Taula 5.1-4. Qualitat sensorial dels 4 olis a l'inici de l'estudi (avaluació organolèptica i color $L^*a^*b^*$).

	Arbequina verd (AV)	Arbequina Madur (AM)	Picual Verd (PV)	Picual Madur (PM)
Avaluació organolèptica				
Atributs principals¹				
Fruitat	6,1	5,2	6,3	6,5
Amarg	4,8	3,9	4,8	4,6
Picant	5,0	4,6	5,0	5,0
Poma	0,0	0,0	0,0	0,0
AFM	0,0	0,3	0,0	0,0
Verd	4,1	3,1	4,4	4,0
Dolç	4,2	4,5	4,2	4,0
Astringent	2,6	2,3	2,9	2,9
Ametlla	2,6	2,5	2,5	2,4
Nou	1,2	0,9	1,5	0,4
Altres positius	3,1	2,7	3,2	3,0
Punts²	7,6	7,7	7,8	7,7
Complexitat³	7,5	9,5	8,5	9,0
Atributs secundaris⁴				
Fruitat verd	100,0	77,5	93,8	95,0
Fruitat madur	6,3	56,3	6,3	22,5
Plàtan madur	6,3	40,0	11,3	11,3
Verd herba	72,5	72,5	57,5	73,8
Verd fulla	22,5	5,0	51,3	43,8

	Arbequina verd (AV)	Arbequina Madur (AM)	Picual Verd (PV)	Picual Madur (PM)
Defectes	0,0	6,0	0,0	0,0
Tomaquera	48,8	26,3	43,8	30,0
Tomàquet	17,5	28,8	12,5	30,0
Ametlla	100,0	55,0	89,0	89,0
Nous	57,5	51,5	62,5	44,0
Fonoll	10,0	38,8	28,8	28,8
Ametlló	51,3	50,0	56,3	40,0
Plàtan	26,3	6,3	16,3	0,0
Carxofa	50,0	45,0	67,5	50,0
Floral	0,0	5,0	5,0	5,0
Aromàtiques	6,3	0,0	5,0	26,3
Anís	0,0	26,3	0,0	0,0
Figuera	0,0	0,0	6,3	12,5
Menta	12,5	6,3	12,5	18,8
Verdures	16,3	5,0	17,5	10,0
Color				
L*	84,5	89,6	85,5	86,7
a*	-11,1	-12,2	-14,7	-14,7
b*	124,1	124,6	120,3	119,7

¹Mediana de la intensitat (escala 0-10); ²Escala 0-9; ³Nombre d'atributs secundaris percebuts per més del 30% dels tastadors; ⁴% de tastadors que perceben l'atribut. AFM, altra fruita madura

Els olis de la varietat Picual presenten un fruitat més intens que els d'Arbequina. Aquest atribut es podria qualificar de robust ($M > 6$) en tots els olis menys AM, d'acord amb el reglament europeu sobre la informació facultativa dels olis d'oliva verges (7). Els 4 olis presenten un nivell semblant (intensitat mitja, $3 < M < 6$) dels atributs picant i amarg. La intensitat d'aquests atributs concorda amb la concentració de secoiridoides (**Taula 5.1-2**). L'atribut verd és més intens als olis de la varietat Picual i a l'AV que a l'AM. Aquest fet es tradueix en un percentatge més elevat de tastadors que perceben la majoria d'atributs secundaris associats al verd (fruitat verd, verd fulla, tomaquera, carxofa, verdures) en aquests olis, mentre que a l'AM s'hi perceben més els atributs secundaris associats a fruita madura (fruitat madur, plàtan madur, anís). Tots els olis es descriuen amb una intensitat semblant pel que fa a l'atribut ametlla. Als olis de Picual es perceben lleus notes de fulla de figuera que no es perceben als olis Arbequina.

Per últim, els valors de les coordenades cromàtiques L^* , a^* i b^* es mostren a la **Taula 5.1-4**. Els valors de b^* , tots positius, es troben a la zona del groc de l'espai CIELAB, mentre que els valors d' a^* , tots negatius, es troben la zona del verd. S'observa que els olis de Picual són més verds, mentre que els olis d'Arbequina són més grocs.

5.1.2 Efecte de les condicions de conservació sobre els paràmetres estudiats

5.1.2.1 Efecte de la composició de l'espai de cap

La composició de l'espai de cap (aire vs nitrogen) no influeix en cap dels paràmetres estudiats (**Taula 5.1-5**, **Taula 5.1-6** i **Taula 5.1-7**). Per tal de desplaçar l'aire de l'espai de cap es va fer passar un corrent de nitrogen, però cal tenir en compte que a més d'haver-hi oxigen a l'espai de cap, aquest també es troba dissolt en l'oli.

Una possibilitat hauria sigut, a més de passar un corrent de nitrogen en l'espai de cap, fer-lo borbollejar en l'oli per tal de desplaçar l'oxigen dissolt. Aquesta opció es va descartar per diverses raons: per una banda, borbollejar nitrogen en l'oli podria provocar una pèrdua de compostos volàtils en l'oli i, per l'altra, es tracta d'un procés difícil d'aplicar, tant en relació al disseny experimental (es van utilitzar més de 1000 vials) com a nivell industrial. És per aquestes raons que es va escollir només passar un corrent de nitrogen en l'espai de cap.

D'aquesta manera, és possible que, a més de l'oxigen dissolt en l'oli, la concentració d'oxigen residual que queda en l'espai de cap després de l'aplicació del corrent de nitrogen fos suficient per a què la velocitat d'oxidació dels olis no depengués de la concentració d'oxigen, tal com apunten diversos estudis (59).

Una altra raó que podria explicar l'absència de diferències significatives entre els dos tractaments, seria la permeabilitat a l'oxigen dels materials dels taps dels vials utilitzats en aquest estudi. Es tracta de taps de polipropilè (PP) amb un disc de politetrafluoretilè (PTFE). Els coeficients de permeabilitat a l'oxigen a una temperatura de 25 °C d'aquests materials són baixos (1,2 i 4,2 [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$] respectivament) (172), però al llarg del temps es podria haver arribat a un equilibri entre la composició de l'aire i la de l'espai de cap de tots els vials. D'aquesta manera, podria arribar un moment en què tots els vials tindrien concentració similar d'oxigen en l'espai de cap, fet que explicaria l'absència de diferències significatives entre els dos tractaments. Tot i així, tenint en compte els

coeficients de permeabilitat dels materials, aquest procés es donaria de forma molt lenta i s'haurien de veure interaccions entre el temps d'emmagatzematge i la composició de l'espai de cap (e.g. diferent evolució dels paràmetres oxidatius durant els primers mesos de l'estudi).

5.1.2.2 Efecte de la temperatura d'emmagatzematge

En general, els valors d'acidesa dels olis han augmentat lleugerament durant els 24 mesos d'emmagatzematge, però en cap dels tractaments han superat el límit establert per la legislació europea (7). Els resultats del test de Scheffé (**Taula 5.1-5**) mostren diferències significatives entre els olis emmagatzemats a temperatura ambient (A) respecte les altres temperatures de conservació, indicant que a temperatura ambient es dona més hidròlisi dels TAG i que l'aplicació de baixes temperatures és efectiva per al manteniment d'aquest paràmetre al llarg de 24 mesos. Aquests resultats concorden amb estudis previs similars (91,107) i amb el baix contingut d'aigua dels olis estudiats. Es tracta d'un paràmetre poc crític per als olis filtrats ja que al tenir un contingut molt baix d'aigua les reaccions d'hidròlisi estan molt limitades.

Els valors de l'IP dels olis han augmentat d'acord amb la temperatura de conservació, indicant un augment progressiu de l'oxidació primària. El test de Scheffé (**Taula 5.1-5**) mostra diferències significatives entre les distintes temperatures de conservació, sent els olis A els que més han augmentat, seguit dels olis conservats a 4 °C (R) i per últim els olis congelats a -20 °C (C i F). A la **Figura 5.1-1a** s'observa que l'IP augmenta de forma lineal a temperatura ambient fins arribar a 29,5 mEq O₂/kg als 24 mesos, per sobre del límit establert per la legislació europea, mentre que al final de l'estudi la resta d'olis es mantenen per sota d'aquest límit. A 4 °C, l'IP es manté durant els 6 primers mesos de l'estudi i després comença a augmentar lentament fins a 10,1 mEq O₂/kg. Per últim, al final de l'estudi, els olis emmagatzemats a -20 °C mostren un augment d'entre 0,7 i 0,9 mEq O₂/kg de l'IP. Aquests resultats confirmen l'efecte de les baixes temperatures sobre la disminució de la velocitat de l'oxidació lipídica, prèviament observat en altres estudis (91,104).

Taula 5.1-5. Efecte de les condicions de conservació sobre els paràmetres de qualitat (acidesa, índex de peròxids - IP, K₂₃₂ i K₂₆₈), contingut en α -tocoferol, perfil de polifenols i índex d'estabilitat oxidativa (IEO).

	Espai de cap				Temperatura				Temps (mesos)				
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
Acidesa (% àcid oleic) ³	0,080	0,089	0,087	0,001	0,100 ^a	0,085 ^b	0,083 ^b	0,084 ^b	0,002	0,084 ^b	0,091 ^a	0,090 ^a	0,002
IP (mEq O ₂ /kg)	3,6	8,7	8,5	0,470	18,0 ^a	7,7 ^b	4,3 ^c	4,4 ^c	0,665	6,1 ^b	7,7 ^b	12,1 ^a	0,576
K ₂₃₂	1,57	2,17	2,15	0,068	3,34 ^a	1,99 ^b	1,67 ^b	1,64 ^b	0,096	1,89 ^b	2,05 ^b	2,54 ^a	0,083
K ₂₆₈	0,13	0,14	0,14	0,002	0,18 ^a	0,13 ^b	0,12 ^c	0,12 ^c	0,002	0,13 ^b	0,13 ^b	0,15 ^a	0,002
α -Tocoferol (%) ⁴	100,0	53,6	53,6	0,613	48,2 ^b	54,4 ^a	54,1 ^a	56,1 ^a	0,867	60,62 ^a	50,9 ^b	48,1 ^c	0,751
Σ SEC (%)	99,1	67,1	68,4	1,519	58,8 ^b	72,2 ^a	70,4 ^a	69,7 ^a	2,148	86,5 ^a	67,0 ^b	49,8 ^c	1,860
Σ OL (%)	99,0	64,1	65,6	1,638	52,9 ^b	68,7 ^a	70,2 ^a	67,6 ^a	2,316	84,1 ^a	64,1 ^b	46,3 ^c	2,006
Σ LIG (%)	97,6	70,7	71,6	1,377	67,0 ^b	76,5 ^a	69,5 ^{a,b}	71,9 ^{a,b}	1,948	88,6 ^a	70,4 ^b	54,5 ^c	1,687
Hidròlisi SEC (%)	24,6	38,5	37,5	0,935	61,1 ^a	34,0 ^b	24,5 ^c	32,3 ^c	1,323	26,6 ^c	35,5 ^b	51,9 ^a	1,146
Hidròlisi OL (%)	28,2	42,1	40,4	1,778	65,3 ^a	39,0 ^b	23,8 ^c	36,8 ^b	2,515	28,6 ^c	39,7 ^b	55,4 ^a	2,178
Hidròlisi LIG (%)	25,7	39,6	39,0	0,832	59,6 ^a	34,2 ^b	29,6 ^b	33,6 ^b	1,177	29,2 ^c	37,0 ^b	51,6 ^b	1,019
HTy (%)	74,4	63,3	61,6	1,311	84,0 ^a	64,4 ^b	41,2 ^c	60,1 ^b	1,853	62,0 ^{a,b}	65,7 ^a	59,5 ^b	1,605
Ty (%)	56,5	60,3	59,5	1,442	84,5 ^a	57,1 ^b	45,3 ^c	52,8 ^{b,c}	2,039	58,4	59,6	61,7	1,766
Oxidació SEC (%)	3,9	17,6	17,3	0,639	49,5 ^a	9,4 ^b	5,2 ^c	5,6 ^c	0,903	7,2 ^c	12,9 ^b	32,2 ^a	0,782

	Espai de cap				Temperatura				Temps (mesos)				
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
Oxidació OL (%)	1,2	15,7	15,2	0,320	49,3 ^a	7,2 ^b	2,4 ^c	2,9 ^c	0,452	5,4 ^c	11,7 ^b	29,2 ^a	0,391
Oxidació LIG (%)	6,2	18,4	18,4	1,088	48,2 ^a	10,5 ^b	7,6 ^b	7,4 ^b	1,539	8,3 ^c	13,2 ^b	33,7 ^a	1,333
IEO (h)	17,8	15,6	15,6	1,002	9,8 ^b	15,6 ^{a,b}	18,5 ^a	18,5 ^a	1,418		16,5	14,6	1,002

¹ Els valors corresponen a les mitjanes dels 4 olis estudiats.

² Els valors corresponen a les mitjanes mínimes quadràtiques obtingudes a l'ANOVA multifactorial.

³ Diferents superíndexs (a, b, c) en una mateixa fila per al mateix factor indiquen diferències significatives ($p < 0,05$). Els valors de p s'han obtingut a partir d'una ANOVA multifactorial ($n=96$) per a tots els paràmetres excepte per a l'IEO ($n=64$). Les diferències entre mitjanes s'han estudiat amb el test de Scheffé ($\alpha \leq 0,05$).

La interacció entre la temperatura i el temps de conservació és estadísticament significativa en tots els paràmetres estudiats excepte l'IEO.

⁴ Els valors de l' α -tocoferol i de tots els paràmetres relacionats amb el perfil de polifenols estan expressats en percentatge respecte el valor més alt d'entre totes les mostres d'un mateix oli.

Abreviatures: e.s., error estàndard; O, aire en espai de cap; N, nitrogen en espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C; SEC, secoiridoides; OL, formes derivades de l'oleuropeïna; LIG, formes derivades del ligstròsid; HTy, hidroxitirosol; Ty, tirosol.

Després de 24 mesos d'emmagatzematge, els valors de la K_{232} han augmentat de forma significativa (**Taula 5.1-5**). D'altra banda, s'observen diferències estadísticament significatives entre els olis A i la resta de temperatures de conservació. Encara que el test de Scheffé no mostri diferències entre olis refrigerats i congelats (**Taula 5.1-5**), a la **Figura 5.1-1b** s'observa que l'evolució d'aquest paràmetre segueix la mateixa tendència que l'IP. Tal com s'ha comentat anteriorment, la K_{232} mesura productes d'oxidació primària i acostuma a correlacionar-se amb l'IP. Tot i així, cal remarcar que els olis A sobrepassen el límit per a la categoria verge extra entre els 6 i els 12 mesos de l'estudi.

Pel que fa a la K_{268} , el test ANOVA multifactorial mostra un efecte de la temperatura de conservació (**Taula 5.1-5**). En concret, el test de Scheffé diferencia els olis A (0,18), dels olis R (0,13) i dels olis C i F (0,12). Tot i això, en relació al valor inicial de la K_{268} (0,13), es podria considerar que aquest paràmetre es manté en els olis R, C i F. Aquest fet també s'observa a la **Figura 5.1-1c**, on, a més, es veu que al final de l'estudi els olis A es troben just al límit establert per a la seva categoria (0,22), indicant que es troben en un estadi avançat de l'oxidació. En definitiva, la conservació a baixes temperatures (dins del rang avaluat a l'estudi) alenteix la velocitat d'oxidació (**Figura 5.1-1**) i en aquest sentit permet allargar la vida útil dels olis.

Per tal de minimitzar l'efecte de les diferències entre els continguts inicials d' α -tocoferol, compostos volàtils, polifenols i la intensitat dels diferents atributs sensorials dels 4 olis estudiats i així avaluar millor la influència de les condicions de conservació sobre aquests paràmetres, s'ha aplicat el test ANOVA multifactorial sobre els valors expressats en percentatge respecte el valor més alt d'entre totes les mostres d'un mateix oli.

Els resultats de l'ANOVA multifactorial mostren que les temperatures de conservació estudiades tenen un efecte sobre la pèrdua d' α -tocoferol (**Taula 5.1-5**). En concret, el test de Scheffé diferencia els olis A de la resta d'olis (**Taula 5.1-5**). El contingut d' α -tocoferol disminueix per igual (aproximadament un 40%) en tots els tractaments durant els 6 primers mesos (**Figura 5.1-1d**). A partir d'aquell moment els olis A pateixen una disminució lleugerament més pronunciada que la resta d'olis, que pràcticament no veuen disminuïda la quantitat d' α -tocoferol durant aquest període. Al final de l'estudi,

els olis A tenen un 38,6% del contingut inicial d' α -tocoferol, mentre que als altres olis el contingut és d'entre el 50,2% i el 52,4%. Aquests resultats suggereixen que l'aplicació de baixes temperatures en la conservació dels olis, almenys en el rang comprès en aquest estudi (de 4 °C a -20 °C), té poc efecte sobre el contingut d' α -tocoferol dels olis. Els continguts de β - i γ -tocoferol disminueixen ràpidament durant l'emmagatzematge a nivell de traces, per la qual cosa no s'han inclòs en aquest apartat.

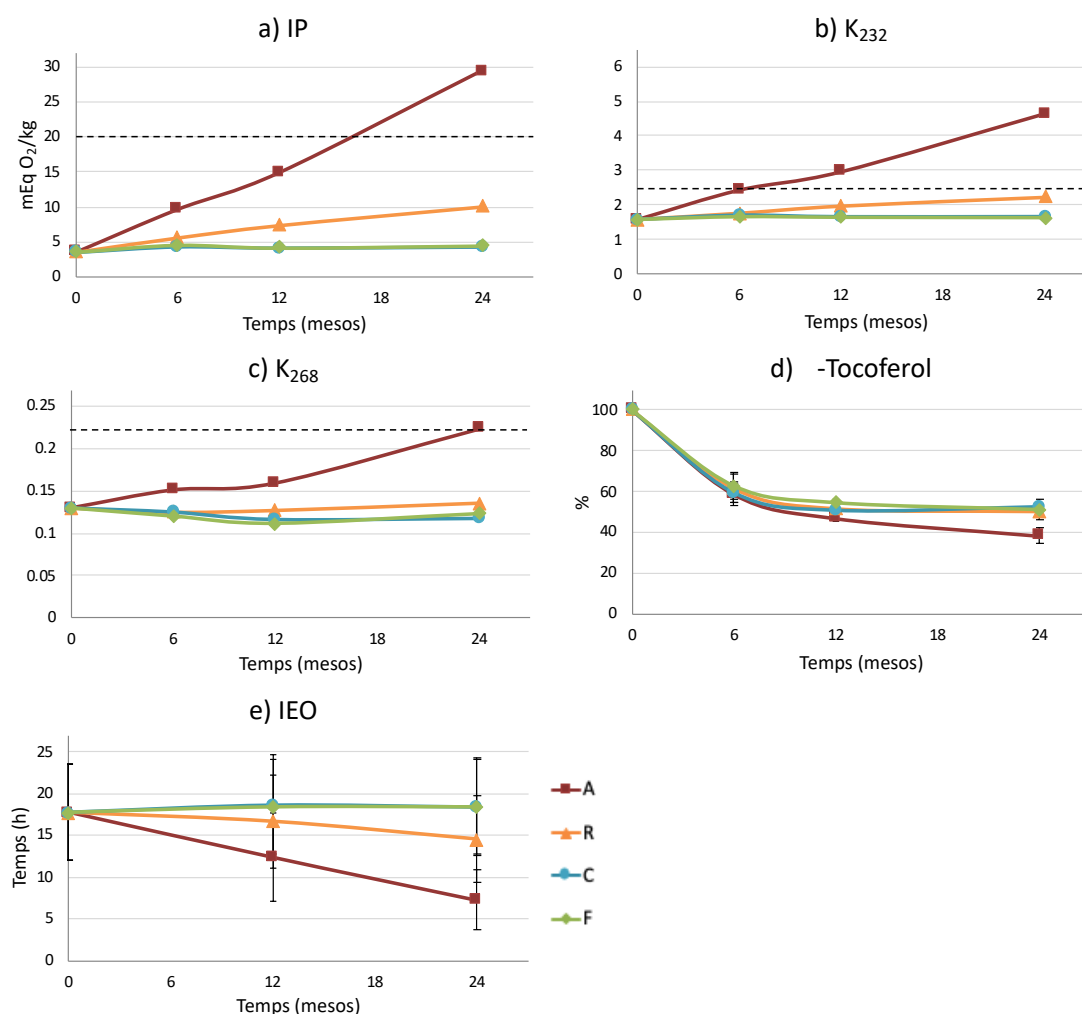


Figura 5.1-1. Gràfiques d'interacció entre la temperatura i el temps de conservació per a IP (a), K_{232} (b), K_{268} (c), α -tocoferol (d) i IEO (e). Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard. L' α -tocoferol està expressat en percentatge de disminució. A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C. Les línies de punts indiquen els límits establerts per a la categoria verge extra segons el reglament europeu.

En relació a la influència de les temperatures d'emmagatzematge estudiades sobre l'IEO, el test de Scheffé mostra diferències significatives entre els olis A i la resta d'olis (Taula 5.1-5). La disminució d'aquest paràmetre al llarg de l'emmagatzematge a temperatura

ambient (**Figura 5.1-1e**) es pot explicar per l'acumulació de de peròxids, que són prooxidants, i la disminució del contingut en antioxidants (α -tocoferol i polifenols).

Respecte al contingut i al perfil de polifenols, els resultats de l'ANOVA multifactorial mostren un efecte de la temperatura d'emmagatzematge (**Taula 5.1-5**). En la gran majoria de compostos estudiats i paràmetres calculats a partir dels mateixos, el test de Scheffé diferencia els olis A de la resta d'olis (**Taula 5.1-5**). Pel que fa al contingut de secoiridoides (Σ SEC), és a dir, la suma dels secoiridoides identificats i quantificats sense comptar amb les formes oxidades, als 24 mesos s'observa una disminució del 73,7% als olis A, del 49,3% als R, 38,3% als C i 38,8% als F (**Figura 5.1-2a**). Es confirma, doncs, que l'aplicació de baixes temperatures (dins del rang de l'estudi) permet preservar millor el contingut de secoiridoides durant l'emmagatzematge. Dins d'aquest grup de compostos, les formes derivades de l'oleuropeïna (OL) es veuen més reduïdes que les derivades del ligstròsid (LIG) i, a més, aquest comportament és més evident a les temperatures d'emmagatzematge més altes (A i R), tal com mostren el test de Scheffé i les gràfiques d'interacció entre la temperatura i el temps (**Taula 5.1-5, Figura 5.1-2b i c**). Semblaria, doncs, que les OL són menys estables que les LIG, tal com altres estudis apunten (97,103). Aquest fet es deu al major poder antioxidant de les OL (173).

Com s'ha comentat prèviament, durant l'emmagatzematge els secoiridoides estan involucrats en dos tipus de reaccions que en poden disminuir el contingut: hidròlisi i oxidació.

En relació a la taxa d'hidròlisi dels secoiridoides, calculada com la suma d'hidroxitirosol i tirosol dividida pels secoiridoides totals (formes natives i oxidades), durant l'emmagatzematge, s'observa un efecte marcat de la temperatura de conservació (**Taula 5.1-5**). Com es pot observar a la **Figura 5.1-2d**, als olis A la hidròlisi dels secoiridoides augmenta des de l'inici de l'emmagatzematge, mentre que als olis R augmenta lleugerament a partir dels 6 mesos. S'observa un comportament semblant als olis F però amb un increment més moderat. Per últim, als olis C la taxa d'hidròlisi es manté pràcticament inalterat al llarg dels 24 mesos. Aquests resultats concorden amb l'estudi de Mulinacci et al. (104), en el qual la taxa d'hidròlisi, expressada com la suma d'hidroxitirosol i tirosol dividit pels polifenols totals, en 3 OOVE conservats a $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ es manté al llarg de 18 mesos, mentre que en els mateixos olis a temperatura ambient

s'observa un augment de la hidròlisi. La hidròlisi d'OL i LIG, per separat, segueixen una tendència similar a la hidròlisi dels secoiridoides totals, però el test de Scheffé mostra un efecte menys marcat de la temperatura de conservació en la hidròlisi de LIG (**Taula 5.1-5**).

Pel que fa a l'hidroxitirosol (HTy) i al tirosol (Ty), cal recordar que la seva evolució durant la conservació es veu afectada tant per la hidròlisi dels secoiridoides, que en produeix un augment, com per la seva activitat antioxidant, que en pot causar la disminució, i que l'evolució al llarg de l'emmagatzematge és el resultat de l'efecte oposat dels dos fenòmens. També en aquest cas, les diferències en l'activitat antioxidant dels dos compostos (78,173) poden explicar el diferent comportament observat durant la conservació (**Figura 5.1-2e i f**). Els resultats de l'ANOVA multifactorial per a aquests dos compostos mostren un efecte significatiu del temps i la temperatura de conservació així com de la seva interacció (**Taula 5.1-5**). La **Figura 5.1-2e** mostra la interacció temperatura i temps per a l'HTy. S'observa que en els olis A, el contingut d'HTy augmenta fins als 12 mesos i després disminueix, mostrant que en una primera fase l'efecte de la hidròlisi supera el de l'oxidació. A partir dels 12 mesos disminueix, aparentment degut a la intensificació de l'activitat antioxidant, ja que la hidròlisi sembla mantenir un increment lineal (**Figura 5.1-2d**). En canvi, el contingut de Ty als olis A augmenta al llarg dels 24 mesos (**Figura 5.1-2f**), d'acord amb la menor activitat antioxidant referenciada respecte a l'HTy i a una taxa d'hidròlisi similar. En el cas dels olis R i F, el contingut d'HTy disminueix durant els 6 primers mesos i després augmenta (R) o es manté (F). Per últim, als olis C s'observa una disminució durant els 12 primers mesos i després es manté constant. Aquesta disminució del contingut d'HTy observada als olis R, C i F indica que aquest compost actua com a antioxidant també a baixes temperatures. S'observa un comportament semblant del Ty a baixes temperatures, però els canvis són menys pronunciats ja que té menys activitat antioxidant.

La taxa d'oxidació dels secoiridoides, expressada com la suma de les formes oxidades dels secoiridoides dividida per la suma de secoiridoides totals (formes natives i oxidades), augmenta de manera significativa en funció de la temperatura d'emmagatzematge (**Taula 5.1-5**). Aquest efecte de la temperatura és més evident en les OL, on el test de Scheffé diferencia les tres temperatures de conservació, que en les

LIG, on només es diferencia A de les altres temperatures (**Taula 5.1-5**). Aquests resultats concorden amb el major poder antioxidant de les OL esmentat anteriorment.

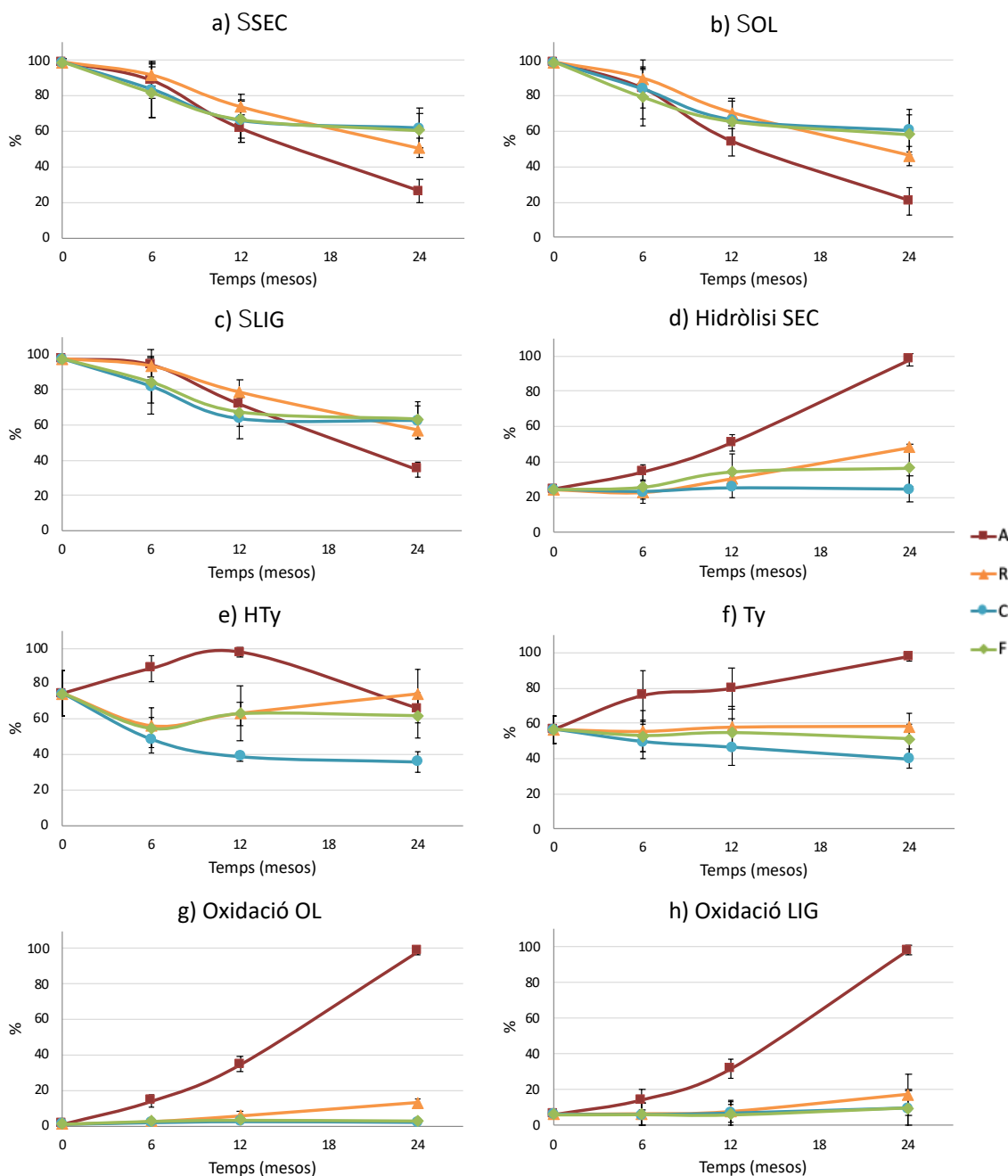


Figura 5.1-2. Gràfiques d'interacció entre la temperatura i temps de conservació per als paràmetres relacionats amb el perfil de polifenols. a) Σ SEC, secoiridoides; b) Σ OL, formes derivades de l'oleuropeïna; c) Σ LIG, formes derivades del ligstròsid; d) Hidròlisi SEC, HTy+Ty/secoiridoides totals (Σ SEC+formes oxidades); e) HTy, hidroxitirosol; f) Ty, tirosol; g) Oxidació OL, formes oxidades d'OL/ Σ OL+formes oxidades d'OL; h) Oxidació LIG, formes oxidades de LIG/ Σ LIG+formes oxidades de LIG. Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard. Tots els paràmetres estan expressats en percentatge d'augment o disminució. A, olis conservats a temperatura ambiental; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

A la **Figura 5.1-2g i h** s'observa que a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (olis C i F) l'oxidació dels secoiridoides (tant d'OL com de LIG) es manté estable al llarg dels 24 mesos. En base a la presència de formes oxidades es podria concloure que a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ el contingut de secoiridoides no hauria de disminuir a causa de l'oxidació. Tenint en compte que, a més, la hidròlisi dels secoiridoides no augmenta al llarg de l'emmagatzematge a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Figura 5.1-2d**), és difícil justificar la reducció del 38% del seu contingut observada (**Figura 5.1-2a**). Una possible explicació d'aquesta disminució podrien ser les limitacions del mètode d'anàlisi utilitzat. Per una banda, és probable que no s'estiguin detectant altres formes oxidades d'aquests compostos. Les formes oxidades identificades presenten un oxigen addicional a l'àcid elenòlic, i no se'n coneix el mecanisme exacte de formació. A més, se sap que els o-difenols generen o-quinones com a productes d'oxidació, que no es detecten en l'oli en condicions normals ja que són molt inestables i es degraden ràpidament (174,175). Per tant, és probable que en realitat els secoiridoides continuïn oxidant-se també a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Per altra banda, el mètode cromatogràfic identifica certs isòmers dels secoiridoides per mitjà de l'absorbància d'aquests compostos a 280 nm. Com ja s'ha comentat, les aglicones de l'oleuropeïna i el ligstròsid són molècules poc estables que presenten diverses formes isomèriques que es troben en un equilibri tautomèric cetoenòlic i que presenten diferències en l'absorbància a 280 nm. Aquest equilibri, com proposen Mulinacci et al. (104), podria dependre de la temperatura, fent que la quantitat relativa detectada de les formes isomèriques sigui diferent en els olis conservats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ respecte els olis conservats a temperatura ambient, la qual cosa es traduiria en una diferència d'absorbància a 280 nm.

Els resultats de l'ANOVA multifactorial sobre els compostos volàtils més rellevants es troben a continuació a la **Taula 5.1-6**. En tots els compostos estudiats s'observa un efecte significatiu de la temperatura de conservació i del temps d'emmagatzematge (excepte per al *cis*-3-hexenol, on el factor temps no és significatiu). Pel que fa als compostos derivats de la via de la LOX, la 1-penten-3-ona, el *cis*-3-hexenal i el *trans*-2-hexenal, que són els principals compostos de la LOX que contribueixen a l'aroma desitjat de l'oli d'oliva (10,45), disminueixen al llarg del temps i en funció de la temperatura, sent aquesta disminució més marcada en els olis A.

Taula 5.1-6. Efecte de les condicions de conservació sobre el perfil volàtil.

	Espai de cap				Temperatura				Temps (mesos)				
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
Compostos LOX													
ΣPD (%) ^{3,4}	73,8	81,6	81,2	0,987	79,2 ^b	79,3 ^b	78,7 ^b	88,3 ^a	1,395	78,4 ^b	78,3 ^b	87,5 ^a	1,208
1-Penten-3-ol (%)	74,3	80,8	80,2	1,514	86,6 ^a	85,8 ^a	74,2 ^b	75,3 ^b	2,141	81,3 ^{a,b}	83,7 ^a	76,5 ^b	1,854
<i>trans</i> -2-Pentenol (%)	78,4	81,2	80,5	1,036	77,9 ^b	81,9 ^{a,b}	79,0 ^{a,b}	84,5 ^a	1,465	76,8 ^b	88,0 ^a	77,8 ^b	1,269
<i>cis</i> -2-Pentenol (%)	75,4	86,9	86,4	0,804	83,1 ^b	88,6 ^a	86,0 ^{a,b}	89,0 ^a	1,137	84,4 ^b	89,1 ^a	86,5 ^{a,b}	0,984
1-Penten-3-ona (%)	81,0	79,6	78,5	0,817	70,4 ^c	85,9 ^a	77,8 ^b	82,2 ^{a,b}	1,156	82,1 ^b	87,7 ^a	67,3 ^c	1,001
Hexanal (%)	31,7	41,6	41,3	1,376	62,2 ^a	34,1 ^b	31,6 ^b	38,0 ^b	1,946	33,6 ^b	36,0 ^b	54,9 ^a	1,685
<i>cis</i> -3-Hexenal (%)	91,9	66,3	66,5	1,224	38,6 ^d	61,8 ^c	89,4 ^a	75,9 ^b	1,731	77,7 ^a	65,5 ^b	56,1 ^c	1,499
<i>trans</i> -2-Hexenal (%)	82,9	83,4	83,0	1,164	76,8 ^b	82,7 ^{a,b}	84,8 ^a	88,4 ^a	1,646	83,1 ^{a,b}	87,5 ^a	79,0 ^b	1,425
1-Hexanol (%)	74,6	84,6	84,5	1,088	82,7 ^b	83,6 ^b	81,9 ^b	90,0 ^a	1,539	81,3 ^b	85,7 ^{a,b}	86,8 ^a	1,333
<i>cis</i> -3-Hexenol (%)	77,8	85,2	84,9	0,967	81,9 ^b	85,3 ^{a,b}	83,3 ^b	89,8 ^a	1,368	83,9	87,4	83,9	1,185
<i>trans</i> -2-Hexenol (%)	52,9	68,2	67,6	2,529	76,8 ^a	64,5 ^{a,b}	61,6 ^b	68,7 ^{a,b}	3,577	59,7 ^b	67,3 ^{a,b}	76,8 ^a	3,098
Acetat d'hexil (%)	66,4	76,0	75,1	1,558	71,3 ^b	74,0 ^b	72,6 ^b	84,3 ^a	2,203	68,9 ^b	74,0 ^b	83,8 ^a	1,908
Acetat de <i>cis</i> -3-hexenil (%)	67,3	79,1	78,2	1,353	76,1 ^b	76,5 ^b	75,5 ^b	86,5 ^a	1,914	72,1 ^c	78,2 ^b	85,7 ^a	1,658

	Espai de cap				Temperatura				Temps (mesos)				
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
Productes oxidació													
Octà (%)	46,5	52,4	51,5	1,650	73,8 ^a	50,1 ^b	39,9 ^c	44,1 ^{b,c}	2,334	45,8 ^b	50,4 ^b	59,7 ^a	2,021
Pentanal (%)	17,9	35,1	33,5	1,301	56,8 ^a	37,9 ^b	17,8 ^c	24,5 ^c	1,840	24,1 ^c	33,1 ^b	45,6 ^a	1,593
Heptanal (%)	0,0	61,6	59,0	1,965	60,2 ^{a,b}	62,4 ^{a,b}	53,0 ^b	65,7 ^a	2,779	49,7 ^c	58,8 ^b	72,5 ^a	2,406
1-Pentanol (%)	23,5	38,0	37,0	1,093	61,8 ^a	32,5 ^b	27,0 ^b	28,7 ^b	1,545	32,5 ^b	33,3 ^b	46,7 ^a	1,338
NI1 (%)	1,6	11,8	12,0	0,449	42,3 ^a	2,9 ^b	1,2 ^b	1,3 ^b	0,634	3,3 ^a	7,4 ^b	25,0 ^a	0,549
Octanal (%)	30,8	38,5	38,6	1,038	31,6 ^c	54,8 ^a	28,3 ^c	39,4 ^b	1,468	28,7 ^b	32,6 ^b	54,3 ^a	1,272
2-Heptenal (%)	34,4	41,5	40,0	1,134	67,7 ^a	35,2 ^b	26,5 ^c	33,6 ^b	1,604	35,1 ^b	39,5 ^b	47,6 ^a	1,389
6-Metil-5-hepten-2-ona (%)	5,1	26,1	22,6	2,329	21,5 ^b	10,8 ^{b,c}	7,3 ^c	57,8 ^a	3,294	12,1 ^b	21,0 ^b	39,9 ^a	2,853
Nonanal (%)	48,3	62,8	60,5	2,176	63,0 ^b	50,4 ^c	56,0 ^{b,c}	77,3 ^a	3,078	54,1 ^b	56,3 ^b	74,6 ^a	2,666
ΣOX (%)	23,4	34,4	34,1	0,628	57,8 ^a	27,8 ^b	23,2 ^c	28,3 ^b	0,888	26,0 ^c	29,5 ^b	47,3 ^a	0,769
Altres compostos													
Acetat de metil (%)	81,9	60,3	57,3	2,187	54,4 ^{b,c}	71,0 ^a	65,2 ^{a,b}	44,6 ^c	3,093	66,9 ^a	66,3 ^a	43,2 ^b	2,678
Acetat d'etil (%)	80,4	67,5	65,2	1,386	63,3 ^b	75,4 ^a	66,2 ^b	60,4 ^b	1,961	70,3 ^b	78,9 ^a	49,8 ^c	1,698
2-Metil butanal (%)	80,5	65,7	65,9	1,298	61,2 ^b	71,7 ^a	69,3 ^a	60,9 ^b	1,835	84,4 ^a	78,8 ^b	34,3 ^c	1,589

	Espai de cap				Temperatura				Temps (mesos)				
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
3-Metil butanal (%)	94,8	63,3	64,3	2,022	64,0 ^{a,b}	72,3 ^a	60,3 ^b	58,5 ^b	2,859	75,6 ^a	69,3 ^a	46,5 ^b	2,476
3-Pentanona (%)	66,5	72,9	71,3	1,547	79,3 ^a	76,6 ^a	66,2 ^b	66,2 ^b	2,187	72,1 ^b	79,4 ^a	64,8 ^c	1,894
NI2 (%)	83,5	70,8	71,7	1,223	47,3 ^d	68,0 ^c	88,9 ^a	80,8 ^b	1,729	79,3 ^a	74,9 ^a	59,6 ^b	1,497
<i>trans</i> -4,8-Dimetil-1,3,7-nonatriè (%)	53,4	70,7	69,9	1,566	65,5 ^b	69,3 ^b	66,8 ^b	79,6 ^a	2,214	61,9 ^b	63,4 ^b	85,6 ^a	1,918
<i>cis,trans</i> -2,4-Hexadienal (%)	67,8	71,6	73,0	1,012	54,4 ^c	69,8 ^b	82,9 ^a	82,3 ^a	1,431	83,8 ^a	77,7 ^b	55,5 ^c	1,239
<i>trans,trans</i> -2,4-Hexadienal (%)	71,5	70,8	71,9	1,086	51,2 ^c	70,5 ^b	82,6 ^a	81,1 ^a	1,536	80,5 ^a	81,5 ^a	52,1 ^b	1,330
α -Copaè (%)	51,0	67,4	67,1	1,531	65,6 ^b	64,9 ^b	62,2 ^b	76,2 ^a	2,166	52,4 ^c	65,0 ^b	84,3 ^a	1,876

¹ Els valors corresponen a les mitjanes dels 4 olis estudiats.

² Els valors corresponen a les mitjanes mínimes quadràtiques obtingudes a l'ANOVA multifactorial.

³ Tots els valors de la taula estan expressats en percentatge respecte el valor més alt d'entre totes les mostres d'un mateix oli.

⁴ Diferents superíndexs (a, b, c, d) en una mateixa fila per al mateix factor indiquen diferències significatives ($p < 0,05$). Els valors de p s'han obtingut a partir d'una ANOVA multifactorial ($n=96$). Les diferències entre mitjanes s'han estudiat amb el test de Scheffé ($\alpha \leq 0,05$).

La interacció entre la temperatura i el temps de conservació és estadísticament significativa en tots els paràmetres estudiats excepte l'acetat de metil, l'acetat d'etil, el 3-metil butanal, la 3-pentanona, l'1-penten-3-ol, el *trans*-2-hexenal, el *trans*-2-pentenol, el nonanal i el *trans*-2-hexenol.

Abreviatures: e.s., error estàndard; O, aire en espai de cap; N, nitrogen en espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C- olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C; PD, dímer pentènic; NI1, compost no identificat 1; NI2, compost no identificat 2; Σ OX, suma dels compostos provinents de l'oxidació (amb hexanal i NI1, i sense 6-metil-5-hepten-ona).

L'efecte de la temperatura d'emmagatzematge és més evident en el cas del *cis*-3-hexenal, on el test de Scheffé diferencia entre les 3 temperatures de conservació i també entre les dues velocitats de congelació (C i F). A temperatura ambient, la concentració de *cis*-3-hexenal es redueix un 67,2% als 24 mesos, mentre que als olis C aquesta reducció és del 2,4% (**Figura 5.1-3a**). Aquest comportament també s'observa en altres compostos volàtils. Es tracta del compost no identificat NI2 (**Figura 5.1-3e**), el qual, segons estudis anteriors, podria tractar-se el *cis*-2-hexenal (10,33,35,42,171,176). Aquests estudis identifiquen el compost en base a l'índex de retenció lineal ja que el seu espectre de masses no està disponible, descriuen el seu aroma com a fruitat, verd i dolç i estimen que el seu llindar de percepció és similar al del *trans*-2-hexenal. Els dos isòmers del 2,4-hexadienal, associats a aromes de verd, fruitat i verd herba (10,108,177) i que alguns estudis apunten que es podrien formar tant per la via de la LOX com per autooxidació (178), també presenten un efecte marcat de la temperatura de conservació, tot i que per a aquests compostos el test de Scheffé no diferencia entre les dues velocitats de congelació (**Taula 5.1-6**).

La resta de compostos derivats de la via de la LOX augmenten significativament al llarg de l'emmagatzematge (**Taula 5.1-6**). En el cas de l'1-penten-3-ol i el *trans*-2-hexenol, aquest augment es dona en funció de la temperatura, sent més pronunciat com més alta és aquesta. Cal remarcar que el comportament d'aquests dos compostos és diferent en els olis d'Arbequina que en els de Picual (Annex 8.1). La resta de compostos de la LOX que augmenten de manera significativa al llarg del temps presenten un comportament similar entre ells. Es tracta dels dímers pentènics (a la **Taula 5.1-6** expressats en sumatori ja que els 7 compostos segueixen una evolució molt semblant), el *trans*-2-pentenol, el *cis*-2-pentenol, l'1-hexanol, el *cis*-3-hexenol, l'acetat d'hexil i l'acetat de *cis*-3-hexenil. En aquest grup de compostos el test de Scheffé diferencia els olis F (amb un valor superior) de la resta (**Taula 5.1-6**). Observant la interacció entre el temps i la temperatura de conservació, que és significativa per a tots els compostos d'aquest grup excepte per al *trans*-2-pentenol, s'aprecia que al final de l'estudi el contingut d'aquests compostos és pràcticament igual en tots els tractaments. A la **Figura 5.1-3b** a tall d'exemple es veu l'evolució de l'acetat de *cis*-3-hexenil, que, a més de ser el compost majoritari dins d'aquest grup, és el que contribueix més a l'aroma de l'oli (llindar de percepció més baix)

(42). En aquesta figura s'observa que els olis F es diferencien dels altres durant els 6 primers mesos, durant els quals el contingut d'aquest compost augmenta.

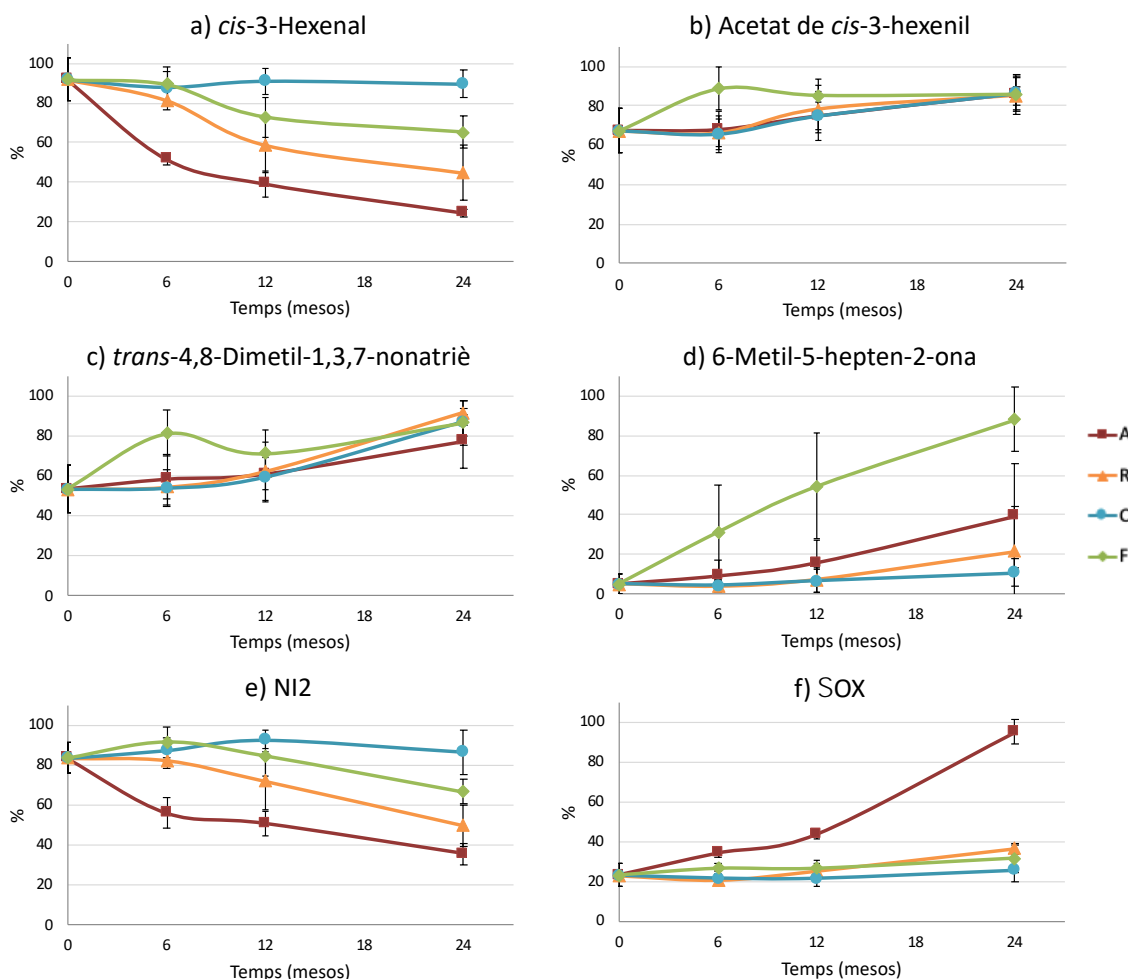


Figura 5.1-3. Gràfiques d'interacció entre la temperatura i el temps de conservació per a certs compostos volàtils. Els paràmetres estan expressats en percentatge d'augment o disminució. Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard. NI2, compost no identificat nº2; ΣOX, suma dels compostos volàtils provinents de l'oxidació. A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

Aquest comportament també s'observa en altres compostos volàtils no relacionats amb la via de la LOX, com són el NI3 (un dels compostos presents només als olis de Picual; Annex 8.1), el *trans*-4,8-dimetil-1,3,7-nonatriè i el nonanal. Semblaria, doncs, que la velocitat de congelació té un efecte sobre alguns compostos volàtils, fent que la seva concentració augmenti durant els primers mesos d'emmagatzematge. Un altre compost que es veu afectat per la velocitat de congelació és la 6-metil-5-hepten-2-ona (Taula 5.1-6). Aquest compost s'ha associat a aromes de fruitat i poma (46) i verd i picant (11) i s'ha observat un augment de la seva concentració en estudis d'emmagatzematge a temperatura ambient i de refrigeració (108,179). Aquest augment en funció de la

temperatura d'emmagatzematge també s'observa en el present estudi, però en els olis F es dona un augment molt més pronunciat que en els olis A (**Figura 5.1-3d**).

Per últim, tal com era d'esperar, els compostos volàtils provinents de l'oxidació augmenten significativament en funció de la temperatura de conservació (**Taula 5.1-6**). El sumatori de compostos d'oxidació inclou l'hexanal i el compost NI1. Aquest últim augmenta en funció de la temperatura i coincideix en espectre de masses i temps de retenció amb un compost (pic 8) detectat a l'estudi de Vichi et al. (112), on s'observa un ràpid augment del mateix durant les fases inicials de l'oxidació. La 6-metil-5-hepten-2-ona no s'inclou en el sumatori de productes d'oxidació ja que, com ja s'ha comentat, no presenta el mateix comportament que els altres compostos provinents de l'oxidació. El test de Scheffé separa els olis A, que són els que presenten més acumulació de productes d'oxidació al final de l'estudi, dels olis R i F, on es produeix un lleuger augment d'aquests compostos, i dels olis C, en els quals el contingut de compostos volàtils d'oxidació es manté al llarg dels 24 mesos (**Figura 5.1-3f**). Tenint en compte que alguns d'aquests compostos són responsables de l'aroma de ranci, els resultats de l'estudi suggereixen que la conservació a baixa temperatura permetria alentir l'aparició d'aquest defecte sensorial i assegurar-ne així la categoria verge extra durant molt més temps.

La **Taula 5.1-7** mostra els resultats de l'ANOVA multifactorial en relació a la qualitat sensorial dels olis. A la taula no s'hi inclouen els atributs sensorials negatius ja que fins als 24 mesos no se n'ha detectat cap. Al final de l'estudi, només tres mostres, corresponents a olis emmagatzemats a temperatura ambient (AV amb aire i nitrogen en espai de cap, i PM amb nitrogen en espai de cap) presenten el defecte ranci, mentre que una d'aquestes tres (PM amb nitrogen en espai de cap) també presenta el defecte amuntegades. Pel que fa als atributs sensorials positius, s'observa una lleugera disminució, però significativa, de la intensitat del fruitat, l'amarg, el picant, el verd, l'astringent i l'ametlla al llarg del temps i en funció de la temperatura d'emmagatzematge, sent aquesta disminució més pronunciada en els olis A (**Taula 5.1-7**). Altres estudis de conservació a temperatura ambient han obtingut resultats similars (60,108). Per a tots aquests paràmetres, els olis C són on millor s'han preservat, confirmant que la conservació a -20 °C permet alentir la disminució de la intensitat dels atributs sensorials positius que caracteritzen els OOVE Premium.

Taula 5.1-7. Efecte de les condicions de conservació sobre la qualitat sensorial dels olis (avaluació organolèptica i color instrumental).

	Espai de cap				Temperatura					Temps (mesos)			
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
Avaluació organolèptica													
Fruitat (%) ^{3,4}	98,1	89,5	89,0	0,838	85,8 ^b	90,6 ^{a,b}	93,1 ^a	87,3 ^b	1,186	93,5 ^a	88,7 ^b	85,4 ^b	1,027
Amarg (%)	83,1	86,5	86,9	0,622	81,9 ^b	88,4 ^a	89,6 ^a	86,9 ^a	0,880	93,5 ^a	84,6 ^b	82,0 ^b	0,762
Picant (%)	88,5	90,7	90,5	0,469	88,1 ^b	90,9 ^a	93,1 ^a	90,5 ^{a,b}	0,664	95,9 ^a	91,0 ^b	85,1 ^c	0,575
Verd (%)	94,4	85,3	84,4	1,022	81,2 ^b	86,6 ^{a,b}	88,1 ^a	83,5 ^{a,b}	1,445	90,4 ^a	84,6 ^b	79,6 ^c	1,251
Dolç (%)	97,4	92,3	92,2	0,568	93,9	92,6	90,9	91,5	0,803	90,4 ^b	93,2 ^a	93,2 ^a	0,695
Astringent (%)	83,2	81,5	81,5	1,146	76,1 ^b	83,4 ^a	85,5 ^a	81,1 ^{a,b}	1,621	92,5 ^a	79,9 ^b	72,2 ^c	1,404
Ametlla (%)	83,4	81,1	82,6	1,489	78,1 ^b	81,9 ^{a,b}	86,7 ^a	80,8 ^{a,b}	2,106	86,2 ^a	80,6 ^{a,b}	78,8 ^b	1,823
Fruitat verd (%)	91,6	89,5	89,6	1,677	82,0 ^b	93,0 ^{a,b}	93,5 ^a	89,7 ^{a,b}	2,372	94,9 ^a	86,9 ^b	86,8 ^b	2,054
Fruitat madur (%)	41,0	40,2	45,8	3,178	57,3 ^a	35,7 ^b	32,0 ^b	47,0 ^{a,b}	4,494	29,4 ^b	48,4 ^a	51,2 ^a	3,892
Plàtan madur (%)	35,9	43,3	42,6	3,009	37,8 ^a	48,9 ^a	37,9 ^a	47,2 ^a	4,255	24,9 ^b	49,7 ^a	54,3 ^a	3,685
Verd herba (%)	88,6	73,5	70,8	2,005	70,4	73,6	73,0	71,6	2,835	61,9 ^b	79,5 ^a	75,2 ^a	2,455
Tomaquera (%)	64,0	55,0	58,7	3,066	45,2 ^a	62,6 ^a	61,0 ^a	58,8 ^a	4,335	74,7 ^a	40,4 ^b	55,5 ^c	3,755
Nous (%)	76,7	72,1	74,7	2,337	73,3	73,8	71,6	75,1	3,305	79,3 ^a	71,8 ^{a,b}	69,1 ^b	2,863
Ametlló (%)	82,5	52,5	55,2	3,342	49,9	53,5	57,3	54,6	4,726	68,3 ^a	61,6 ^a	31,6 ^b	4,092

	Espai de cap				Temperatura				Temps (mesos)				
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
Plàtan (%)	39,0	37,3	36,3	4,175	31,6	35,7	42,3	37,5	5,904	54,7 ^a	26,9 ^b	28,8 ^b	5,113
Carxofa (%)	67,7	74,9	73,2	2,285	59,1 ^b	82,7 ^a	80,2 ^a	74,1 ^a	3,232	73,2	76,1	72,8	2,799
Color													
L*	86,6	88,7	88,7	0,281	90,5 ^a	88,5 ^b	87,4 ^b	88,3 ^b	0,397	88,3	88,5	89,3	0,344
a*	-13,2	-8,6	-8,9	0,237	-6,8 ^a	-9,3 ^b	-11,5 ^c	-7,5 ^a	0,335	-9	-8,7	-8,6	0,29
b*	122,2	120,3	120,6	0,673	120,3	121,3	121,3	118,7	0,951	121,7 ^a	121,5 ^a	118,1 ^b	0,824

¹ Els valors corresponen a les mitjanes dels 4 olis estudiats.

² Els valors corresponen a les mitjanes mínimes quadràtiques obtingudes a l'ANOVA.

³ Tots els valors de la taula estan expressats en percentatge respecte el valor més alt d'entre totes les mostres d'un mateix oli.

⁴ Diferents superíndexs (a, b, c) en una mateixa fila per al mateix factor indiquen diferències significatives ($p < 0,05$). Els valors de p s'han obtingut a partir d'una ANOVA multifactorial ($n=96$). Les diferències entre mitjanes s'han estudiat amb el test de Scheffé ($\alpha \leq 0,05$).

La interacció entre la temperatura i el temps de conservació és estadísticament significativa en: fruitat, amarg, picant, verd, astringent, fruitat madur, carxofa i la component a*.

Abreviatures: e.s., error estàndard; O, aire en espai de cap; N, nitrogen en espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

Les gràfiques de la interacció entre la temperatura i el temps de conservació per a aquests atributs mostren que durant els 12 primers mesos tots els olis evolucionen de manera similar, i és entre els 12 i els 24 mesos que els olis A pateixen una disminució més marcada de la intensitat (**Figura 5.1-4a, b, c, d i e**). Pel que fa als atributs amarg, picant i astringent, la disminució de la seva intensitat coincideix amb la disminució dels secoiridoides observada (**Taula 5.1-5**). Aquests resultats concorden amb el coneixement previ sobre el paper dels secoiridoides en la percepció d'aquests atributs. En quant a la pèrdua d'intensitat dels atributs fruitat i verd, es podria explicar per la disminució del contingut de *cis*-3-hexenal i 1-penten-3-ona observada (**Taula 5.1-6**), ja que es tracta de compostos associats amb aquests atributs i amb un llindar de percepció baix (veure **Taula 2.1-4**).

En relació als atributs sensorials secundaris associats a notes verdes que descriuen els olis a l'inici de l'estudi (fruitat verd, verd herba, tomaquera, ametlló), s'observa una disminució significativa de la seva percepció al llarg del temps (**Taula 5.1-7**). En els atributs fruitat verd i tomaquera, a més, s'observa un efecte significatiu de la temperatura d'emmagatzematge, sent els olis A on els valors són més baixos. La percepció de l'atribut carxofa, igualment associat a notes verdes, també varia de manera significativa en funció de la temperatura d'emmagatzematge (**Taula 5.1-7**). La interacció entre el temps i la temperatura de conservació afecta de manera significativa aquest atribut. A la **Figura 5.1-4g** es pot observar que la percepció d'aquest atribut només disminueix en els olis A, i ho fa a partir dels 12 mesos d'emmagatzematge.

Pel que fa als atributs sensorials secundaris associats a fruita madura (fruitat madur i plàtan madur), s'observa un augment significatiu de la seva percepció al llarg del temps i també en funció de la temperatura d'emmagatzematge (**Taula 5.1-7**). En el cas del fruitat madur, la interacció d'aquests dos factors és significativa i, tal com es pot veure a la **Figura 5.1-4f**, al final de l'estudi l'augment més gran es dona als olis A. Aquest resultat concorda amb l'estudi de Sinesio et al. (34), on es proposa que l'augment de la percepció del fruitat madur podria ser conseqüència de la reducció d'altres atributs o d'un incipient procés de degradació de l'oli. A més, associa aquest atribut a la presència d'alcohols C_5 i C_6 , en especial l'1-pentanol i el *trans*-2-hexenol, dos compostos que augmenten significativament a temperatura ambient en aquest estudi (**Taula 5.1-6**).

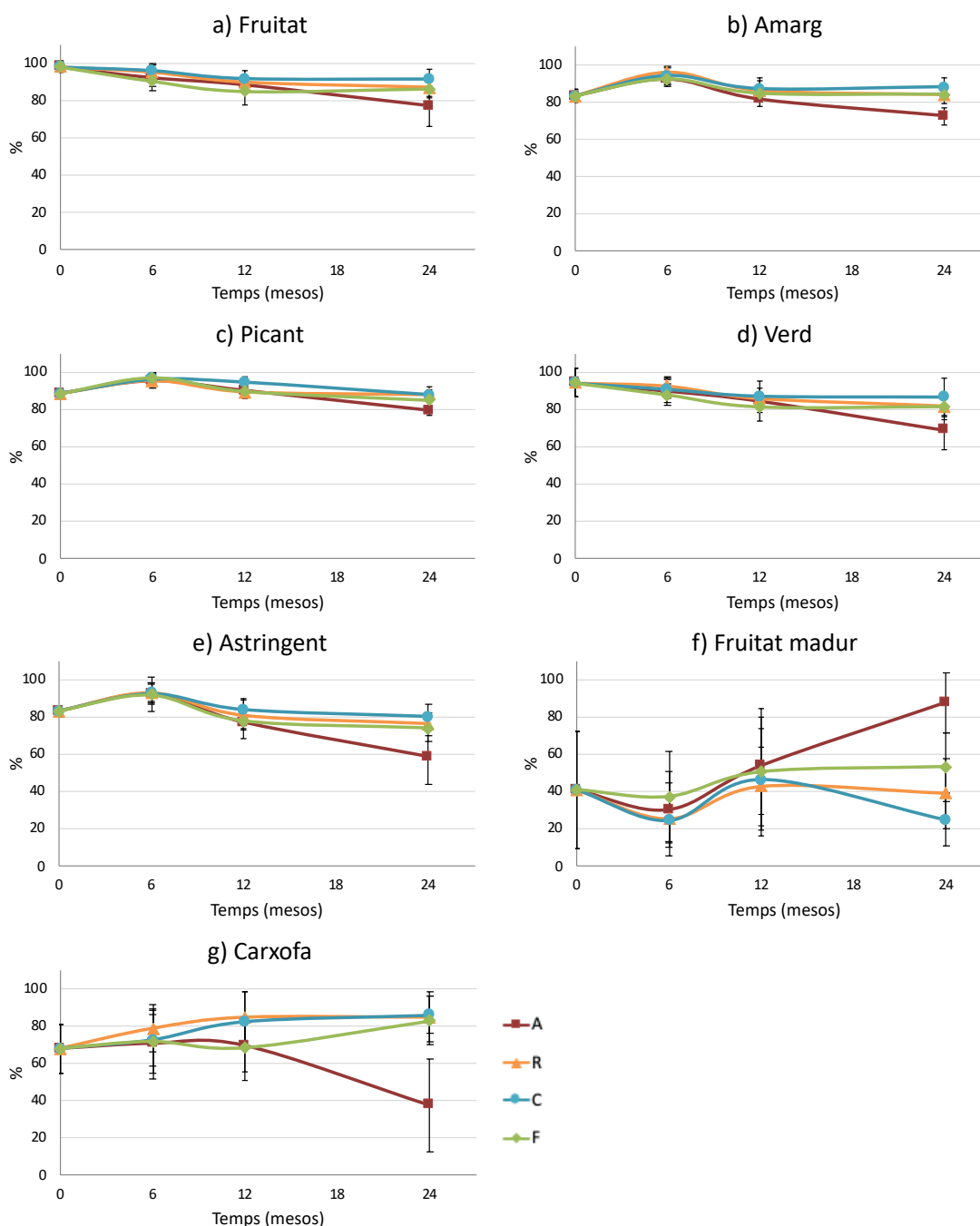


Figura 5.1-4. Gràfiques d'interacció entre la temperatura i el temps de conservació per als atributs sensorials fruitat (a), amarg (b), picant (c), verd (d), astringent (e), fruitat madur (f) i carxofa (g). Els paràmetres estan expressats en percentatge d'augment o disminució. Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard. A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

Per últim, els resultats de l'ANOVA multifactorial sobre les coordenades cromàtiques L^* , a^* i b^* es mostra a la **Taula 5.1-7**. S'observa un efecte significatiu de la temperatura de conservació sobre la component L^* , sent aquesta major en els olis conservats a temperatura ambient. La component L^* és una estimació de la lluminositat i altres estudis de conservació d'olis a temperatura ambient han observat un augment

d'aquesta, conclouent que l'oli esdevé més transparent com a conseqüència de la reducció en el contingut de pigments (180,181). S'observa un efecte del temps sobre la component b^* : aquest paràmetre disminueix lleugerament al llarg de l'emmagatzematge, indicant una pèrdua del color groc inicial dels olis. Estudis anteriors han trobat una forta correlació positiva entre aquest paràmetre i el contingut de carotenoides (182). Una disminució de la component b^* podria estar indicant una degradació d'aquests pigments al llarg de l'emmagatzematge, coincidint amb l'estudi de Gómez-Alonso et al. (96), en el qual, després de 21 mesos a temperatura ambient i en absència de llum, observen una lleugera disminució del contingut de carotenoides en 7 OOV.

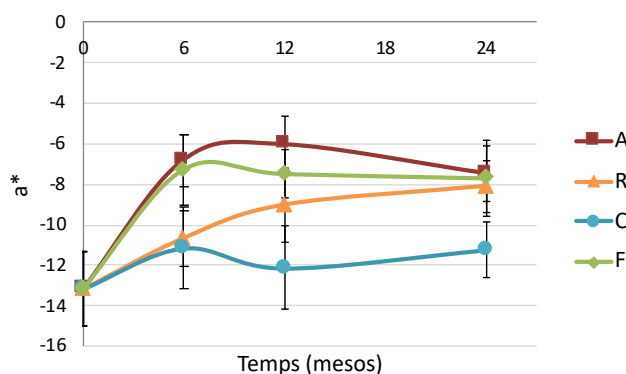


Figura 5.1-5. Gràfica d'interacció entre la temperatura i el temps de conservació per a la coordenada cromàtica a^* . Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard. A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

Pel que fa a l'ordenada a^* , s'observa un efecte significatiu de la temperatura de conservació així com de la velocitat de congelació, sent els olis C els que millor mantenen el color verd original (**Taula 5.1-7**). A més, la interacció entre la temperatura i el temps de conservació és significativa. A la **Figura 5.1-5** es pot observar com el color verd disminueix (augment dels valors de a^*) al llarg del temps i en funció de la temperatura de conservació.

En els olis A i F, el color verd disminueix molt durant els sis primers mesos i després pràcticament es manté. Aquest fet segurament es troba relacionat amb la degradació de les clorofil·les durant la conservació de l'oli deguda normalment a un procés de feofitinització que implica la pèrdua del Mg^{2+} de l'anell porfirínic i un de color verd-blau (clorofil·la *a*) i verd-càlid (clorofil·la *b*) a marró-gris (feofitina *a*) i verd oliva (feofitina *b*) (183). En aquest sentit, diversos estudis de conservació a temperatura ambient i en

absència de llum han observat una pèrdua total de les clorofil·les durant els primers 4 mesos d'emmagatzematge (105,106). Semblaria, doncs, que aquesta transformació es dona també en els olis congelats amb nitrogen líquid. Aquest fenomen es tracta amb més profunditat al capítol 5.4 de resultats. En definitiva, la congelació i conservació a -20 °C és la condició estudiada que millor manté el color verd dels olis.

5.1.2.3 Efecte de la velocitat de congelació

Els resultats de l'estudi mostren que les dues velocitats de congelació utilitzades no influeixen en la gran majoria de paràmetres de qualitat i oxidatius (IP, K_{232} , K_{268} , acidesa, contingut d' α -tocoferol, IEO i contingut de pràcticament tots els polifenols). És a dir, els olis congelats amb nitrogen líquid, en els quals el canvi de fase de líquid a sòlid es dona molt ràpidament, no presenten una millora en la seva qualitat oxidativa respecte els olis que s'han congelat a -20 °C, en els quals la cristallització selectiva dels TAG s'ha donat de manera més lenta. En aquest sentit, els resultats estan en desacord amb l'estudi de Calligaris et al. (2), on s'observa un augment de la velocitat d'oxidació lipídica durant el canvi de fase de líquid a sòlid, atribuïda a una major oxidabilitat de la fase líquida deguda a un major contingut d'àcids grassos insaturats i un menor contingut de polifenols, generats per la cristallització selectiva dels TAG. D'aquesta manera, els resultats del present estudi confirmarien que, almenys en les velocitats de congelació estudiades, la cristallització selectiva dels TAG durant el canvi de fase de líquid a sòlid no es tradueix en una major velocitat d'oxidació lipídica, i estan d'acord amb l'estudi de Jansen et al. (3), que conclou que la fracció líquida d'olis d'oliva parcialment cristallitzats no és més susceptible a l'oxidació.

Les úniques diferències significatives entre les dues velocitats de congelació s'observen en la quantitat d'hidroxitirosol i en la taxa d'hidròlisi dels secoiridoides, indicant que en els olis F es donen més reaccions d'hidròlisi dels secoiridoides que en els olis C; en el comportament d'alguns compostos volàtils comentats anteriorment, dels quals destaca l'acumulació de 6-metil-5-hepten-2-ona en els olis F; i en una pèrdua significativa del color verd en els olis F, probablement lligada a una degradació de les clorofil·les, que s'estudia amb més profunditat al capítol 5.4 de resultats.

5.1.3 Conclusions sobre l'efecte de diferents condicions de conservació sobre la qualitat dels OOVE Premium

- Durant l'emmagatzematge la qualitat dels OOVE Premium no es veu afectada per l'aplicació d'un corrent de nitrogen per desplaçar l'aire de l'espai de cap de l'envàs.
- La temperatura de conservació té un efecte sobre la qualitat dels OOVE Premium. La conservació a -20 °C podria ser una opció viable per mantenir les característiques inicials d'aquests olis.
- La congelació amb nitrogen líquid no aporta avantatges objectives respecte la congelació a -20 °C. De fet, presenta algunes desavantatges, com són una major hidròlisi dels secoiridoides, una major pèrdua del color verd inicial i un augment del compost volàtil 6-metil-5-hepten-2-ona.
- Mentre que al llarg de pràcticament tot el període de conservació estudiat (24 mesos), els OOVE Premium mantenen la seva categoria comercial, el contingut d'alguns compostos volàtils associats a notes sensorials de fruitat i verd, sí que es veuen afectats. Aquest fet repercuteix en el seu perfil sensorial, i en concret alguns atributs secundaris, que per a aquests olis són rellevants.
- La conservació a baixes temperatures (entre 4 i -20 °C) contribueix a mantenir més temps el contingut dels compostos volàtils associats a atributs sensorials secundaris dels OOVE Premium i en conseqüència la seva qualitat distintiva respecte altres OOVE.
- Algunes característiques dels OOVE Premium no es veuen afectades per les condicions de conservació estudiades. És el cas de l' α -tocoferol, que veu reduït el seu contingut aproximadament un 40% durant els 6 primers mesos de l'emmagatzematge independentment de les condicions de conservació. La pèrdua de color groc (component b*), la disminució del contingut d'alguns compostos volàtils com l'acetat d'etil, el 2-metil butanal i el 3-metil butanal, així com de la percepció d'alguns atributs sensorials secundaris com tomaquera, ametlló i plàtan, tampoc es veuen afectats per les condicions de conservació estudiades.

5.2 Efecte de la filtració en l'evolució de la qualitat dels OOVE Premium durant la conservació en diferents condicions

A continuació es mostren els resultats de l'estudi 2 de conservació (veure disseny experimental a l'apartat 3.2.1).

5.2.1 Caracterització inicial

A la **Taula 5.2-1** es mostren els valors dels paràmetres de qualitat i composició inicials dels dos olis estudiats. Es tracta de dos olis monovarietals de la varietat Picual produïts el mateix dia a partir de les mateixes olives, un dels quals es va filtrar (oli filtrat, FI) i l'altre no (oli no filtrat, NFI)(veure apartat 3.2.1 per més detalls).

Taula 5.2-1. Valors inicials dels paràmetres oficials de qualitat (acidesa, índex de peròxids - IP, K_{232} i K_{268} , avaluació organolèptica), composició en àcids grassos, humitat i matèria volàtil, índex d'estabilitat oxidativa (IEO), perfil de tocoferols i polifenols totals dels 2 olis.

	Filtrat (FI)	No filtrat (NFI)
Acidesa (% àcid oleic)	0,067	0,073
IP (mEq O ₂ /kg)	2,0	2,1
K_{232}	1,37	1,35
K_{268}	0,13	0,12
ΔK	0,008	0,007
Md	0	0,8
Mf	6,6	5,1
Àcid palmític (C16:0) (%)	13,3	13,4
Àcid oleic (C18:1 n-9) (%)	77,1	76,9
Àcid linoleic (C18:2 n-6) (%)	3,81	3,79
Àcid linolènic (C18:3 n-3) (%)	0,76	0,76
AG saturats (%)	16,7	16,9
Ràtio àcid oleic/linoleic	20,2	20,3
Humitat (%)	0,036	0,376
IEO (h)	23,3	25,3
α -Tocoferol (mg/kg)	504,0	444,5
β -Tocoferol (mg/kg)	3,32	2,95
γ -Tocoferol (mg/kg)	10,6	9,5
Polifenols totals (mg/kg)	426,3	370,8

Abreviatures: Md, Mediana del defecte; Mf, Mediana del fruitat; AG, àcids grassos.

Pel que fa a l'acidesa, l'IP i la K_{232} i K_{268} , ambdós olis presenten valors molt similars que es troben dins del rang establert segons la legislació per a la categoria verge extra. Aquests resultats concorden amb estudis previs, on no s'observen diferències

significatives pel que fa a aquests paràmetres en olis d'oliva verges abans i després de filtrar (86). L'oli NFI, però, presenta una mediana del defecte avinat de 0,8, per la qual cosa no es pot considerar un OOVE. El defecte avinat s'associa al creixement de llevats, que produeixen una quantitat considerable d'etanol i acetat d'etil (10). D'acord amb l'estudi de Ciafardini et al. (184), en el qual es detecta la presència de llevats en olis sense filtrar acabats de produir, aquesta podria haver estat la causa del defecte.

La composició en àcids grassos (**Taula 5.2-1**) és pràcticament igual en els dos olis, tal com era d'esperar, ja que ambdós provenen del mateix lot. La humitat i matèria volàtil, expressats en percentatge, és deu vegades superior en l'oli NFI (0,376) respecte a l'oli FI (0,036). L'oli NFI supera el límit establert pel COI per a aquest paràmetre ($\leq 0,2\%$).

En relació al contingut d'antioxidants, l'oli FI presenta valors més elevats de tocoferols i de polifenols (**Taula 5.2-1**). Aquests resultats no concorden amb la bibliografia prèvia, que suggereix que la filtració dels olis no afecta al contingut en tocoferols i que redueix el contingut de polifenols totals (185). Tot i que l'efecte de la filtració sobre el contingut de polifenols pot dependre del sistema de filtració utilitzat (57), l'única explicació possible seria una degradació ràpida dels tocoferols i polifenols en l'oli NFI (els olis es van produir el 8 de novembre i es van mostrejar el 15 de novembre de 2017). Tot i això, ambdós olis compleixen el mínim establert pel reglament europeu (13) per declarar els seus efectes saludables (la suma d'hidroxitirosol, tirosol, i els seus derivats és superior a 250 mg per kg d'oli).

El perfil de polifenols és molt diferent (**Taula 5.2-2**): l'oli FI té un contingut més elevat de les formes derivades de l'oleuropeïna, en particular de la forma dialdehídica de la 3,4-DHPEA-EA, mentre que l'oli NFI presenta més HTy i Ty, indicant que s'ha donat més hidròlisi dels secoiridoides. Aquesta major hidròlisi en l'oli NFI concorda amb un major contingut d'aigua, fet que possibilita aquest tipus de reaccions. El mateix resultat s'observa en l'estudi de Tsimidou et al. (86), on els valors inicials d'HTy i Ty de dos olis no filtrats són més elevats que els dels mateixos olis filtrats. Una altra possible explicació a l'elevada hidròlisi i al menor contingut de polifenols en l'oli NFI podria ser la presència de llevats amb activitats fenoloxidasa i esterasa, prèviament descrita en olis acabats de produir amb continguts d'aigua similars a l'oli NFI d'aquest estudi (186). Les fenoloxidasas oxiden els polifenols, reduint-ne la quantitat, mentre que l'esterasa

hidrolitza l'enllaç èster dels secoiridoides, fet que genera un augment en el contingut d'HTy i Ty.

Taula 5.2-2. Perfil inicial de polifenols dels 2 olis (mg/kg).

	Filtrat (FI)	No filtrat (NFI)
Hidroxitirosol (3,4-DHPEA)	1,17	7,24
Tirosol (<i>p</i> -HPEA)	2,61	4,67
Forma oxidada de la 3,4-DHPEA-EDA	0,04	0,04
3,4-DHPEA-EDA	56,5	42,4
Forma oxidada de la 3,4-DHPEA-EDA	0,04	0,09
Oleuropeïna	57,2	37,8
Forma dialdehídica de la 3,4-DHPEA-EA	69,0	44,3
Acetat de tirosol	6,29	5,10
Forma oxidada del <i>p</i> -HPEA-EDA	nd	nd
<i>p</i> -HPEA-EDA	70,2	65,7
Pinoresinol + 1-acetoxipinoresinol	2,53	3,03
Forma oxidada del <i>p</i> -HPEA-EDA	nd	nd
Forma oxidada de les formes aldehídica i hidroxílica de la 3,4-HPEA-EA	0,42	0,41
Formes aldehídica i hidroxílica de l'aglicona de la 3,4-HPEA-EA	65,9	64,1
Forma oxidada de les formes aldehídica i hidroxílica del <i>p</i> -HPEA-EA	2,52	5,34
Formes aldehídica i hidroxílica del <i>p</i> -HPEA-EDA	86,4	83,7
Luteolina	3,68	5,16
Apigenina	1,75	1,82
EFSA CLAIM	409,0	349,8
Σ SEC	405,2	337,9
Σ OL	248,6	188,6
Σ LIG	156,6	149,3
Σ ox	3,02	5,88
Factor f	1,75	1,78

Abreviatures: nd, no detectat; 3,4-DHPEA-EDA, forma dialdehídica de la forma decarboximetil de l'aglicona de la oleuropeïna; 3,4-DHPEA-EA, aglicona de l'oleuropeïna; *p*-HPEA-EDA, forma dialdehídica de la forma decarboximetil de l'aglicona del ligstròsid; *p*-HPEA-EA, aglicona del ligstròsid; EFSA CLAIM, suma d'hidroxitirosol, tirosol i els seus derivats; Σ SEC, secoiridoides; Σ OL, formes derivades de l'oleuropeïna; Σ LIG, formes derivades del ligstròsid; Σ ox, formes oxidades dels secoiridoides; Factor f, suma aglicones de l'oleuropeïna i el ligstròsid/3,4-DHPEA-EDA+ *p*-HPEA-EDA (169,170).

Pel que fa a l'IEO (**Taula 5.2-1**), aquest és més alt en l'oli NFI, coincidint amb el factor f. Aquest resultat concorda amb altres estudis (86,87). Alguns autors atribueixen aquesta major estabilitat oxidativa a la presència de petites quantitats de proteïna (57)

El perfil inicial de compostos volàtils dels dos olis es pot observar a la **Taula 5.2-3**. En l'oli FI, el total de compostos derivats de la LOX, considerats els principals responsables dels

atributs sensorials positius dels OOVE, representa un 79,1% dels compostos volàtils totals, mentre que en l'oli NFI és un 70,8%. L'oli FI es caracteritza per un contingut 4 vegades superior d'1-penten-3-ona i *cis*-3-hexenal, i 2 vegades més de *trans*-2-hexenal que l'oli NFI. En canvi, l'oli NFI es caracteritza per tenir 3 vegades més d'alcohols de 6 carbonis originats per la via de la LOX, principalment *cis*-3-hexenol. A més, l'oli NFI té 14 vegades més quantitat d'acetat d'etil que l'oli FI. L'acetat d'etil es genera per processos fermentatius d'alguns microorganismes com els llevats i s'associa al defecte avinat (187). Aquest resultat coincideix amb l'anàlisi sensorial de l'oli NFI, en el que es detecta el defecte avinat, i concorda amb l'estudi de Veneziani et al. (84), que descriu una forta disminució d'aquest compost després de filtrar. Els productes volàtils d'oxidació es troben a nivells baixos en els dos olis, confirmant que ambdós tenen un baix nivell de degradació oxidativa.

Taula 5.2-3. Composició inicial de la fracció volàtil dels 2 olis (mg equivalents de PI/kg oli).

	Filtrat (FI)	No filtrat (NFI)
Compostos LOX C₅		
PD1	0,18	0,18
PD2	0,10	0,10
PD3	0,71	0,70
PD4	0,49	0,54
PD5	0,16	0,17
PD6	0,26	0,27
PD7	0,24	0,29
1-Penten-3-ol	0,30	0,23
<i>trans</i> -2-Pentenol	0,09	0,05
<i>cis</i> -2-Pentenol	0,53	0,40
<i>trans</i> -2-Pentenal	0,21	0,09
1-Penten-3-ona	1,18	0,28
Aldehids C₆ LOX		
Hexanal	0,57	0,36
<i>cis</i> -3-Hexenal	5,64	1,37
<i>trans</i> -2-Hexenal	3,07	1,31
Alcohols C₆ LOX		
1-Hexanol	0,30	0,88
<i>trans</i> -3-Hexenol	0,05	0,21
<i>cis</i> -3-Hexenol	1,37	4,30
<i>trans</i> -2-Hexenol	0,03	0,27
Èsters C₆ LOX		

	Filtrat (FI)	No filtrat (NFI)
Actetat d'hexil	0,05	0,06
Acetat de <i>cis</i> -3-hexenil	0,56	0,61
Productes oxidació		
Octà	0,04	0,04
1-Octè	nd	nd
Pentanal	0,03	0,02
Heptanal	nd	nd
1-Pentanol	0,01	0,11
Octanal	nd	nd
2-Heptenal	nd	nd
6-Metil-5-hepten-2-ona	nd	nd
Nonanal	0,01	0,01
2,4-Heptadienal	nd	nd
Altres		
Acetat de metil	0,05	0,22
Acetat d'etil	0,11	1,59
2-Butanona	0,01	nd
2-Metil butanal	nd	nd
3-Metil butanal	nd	nd
1-Metoxi-hexà	0,13	0,12
3-Pentanol	0,01	0,02
3-Pentanona	0,17	0,56
NI1	nd	nd
NI2	1,16	0,34
NI3	1,28	1,38
<i>trans</i> -4,8-Dimetil-1,3,7-nonatriè	0,02	0,02
<i>cis,trans</i> -2,4-Hexadienal	0,37	0,22
<i>trans,trans</i> -2,4-Hexadienal	0,79	0,53
α -Copaè	0,01	0,01
Benzaldehid	0,02	0,02
Σ PD	2,14	2,25
Σ Alcohols C ₅	0,92	0,69
Σ Cetones C ₅	1,18	0,28
Σ Aldehids C ₆	9,28	3,04
Σ Alcohols C ₆	1,75	5,66
Σ Èsters C ₆	0,62	0,67
Σ Compostos LOX	16,10	12,67
Σ Compostos oxidació	0,11	0,20
TOTAL	20,36	17,90

Abreviatures: nd, no detectat; PD, dímer pentènic; NI1, compost no identificat 1; NI2, compost no identificat 2; NI3, compost no identificat 3.

La **Taula 5.2-4** mostra els atributs sensorials positius inicials dels dos olis, així com els resultats del color instrumental. En relació als atributs sensorials principals, l'oli FI presenta valors més alts per a tots excepte per a l'atribut dolç. Tal com s'ha comentat anteriorment, la percepció del dolç s'atribueix a una falta d'amarg, i en aquest sentit, els resultats són coherents. La major intensitat dels atributs amarg, astringent i picant de l'oli FI concorda amb el major contingut en secoiridoides. Per a l'atribut fruitat, l'oli FI (M=6,6) es podria qualificar de robust segons el reglament europeu sobre la informació facultativa dels olis d'oliva verges (7), mentre que l'oli NFI (M=5,1) es consideraria d'intensitat mitja, sent l'atribut verd més intens al primer oli.

Taula 5.2-4. Qualitat sensorial dels dos olis a l'inici de l'estudi (avaluació organolèptica i color instrumental).

	Filtrat (FI)	No filtrat (NFI)
Avaluació organolèptica		
Atributs principals¹		
Fruitat	6,6	5,1
Amarg	4,9	4,4
Picant	5,4	4,9
Poma	0,3	0,0
AFM	0,0	0,0
Verd	4,3	3,3
Dolç	3,9	4,1
Astringent	3,0	2,6
Ametlla	2,7	1,9
Nou	1,8	0,7
Altres positius	3,2	2,6
Punts²	7,8	7,2
Complexitat³	6,0	4,7
Atributs secundaris⁴		
Fruitat verd	95,8	79,2
Fruitat madur	8,3	29,2
Plàtan madur	8,3	4,2
Kiwi madur	8,3	4,2
Verd herba	54,2	50,0
Verd fulla	29,2	29,2
Defectes	0,0	4,0
Tomaquera	50,0	20,8
Tomàquet	20,8	16,7
Ametlla	79,2	67,0
Nous	66,8	50,3

	Filtrat (FI)	No filtrat (NFI)
Fonoll	29,2	12,5
Ametlló	54,2	29,2
Plàtan	16,7	4,2
Carxofa	50,0	50,0
Floral	4,2	0,0
Aromàtiques	8,3	12,5
Anís	0,0	4,2
Figuera	0,0	12,5
Menta	16,7	20,8
Verdures	12,5	4,2
Color		
L*	85,3	90,1
a*	-16,7	-8,8
b*	113,0	109,5

¹Mediana de la intensitat (escala 0-10); ²Escala 0-9; ³Nombre d'atributs secundaris percebuts per més del 30% dels tastadors; ⁴% de tastadors que perceben l'atribut. AFM, altra fruita madura.

Pel que fa als atributs sensorials secundaris, a l'oli FI s'hi perceben més notes verdes, com tomaquera, fruitat verd i ametlló, mentre que l'oli NFI es defineix per un percentatge major de tastadors que perceben l'atribut fruitat madur. Les diferències entre els dos olis pel que fa a la intensitat dels atributs relacionats amb el verd es podria explicar per la major concentració d'aldehids provinents de la via de la LOX de l'oli FI, que, com ja s'ha comentat a l'apartat d'antecedents bibliogràfics, són els principals responsables d'aquesta nota sensorial (**Taula 2.1-4**).

Per últim, els resultats de la determinació del color instrumental (**Taula 5.2-4**) mostren que a l'inici de l'estudi, l'oli FI és més verd que l'oli NFI.

5.2.2 Evolució dels paràmetres durant l'emmagatzematge

La **Figura 5.2-1** mostra l'evolució dels principals paràmetres de qualitat dels olis. Independentment de la filtració, no s'observen efectes rellevants de la composició de l'espai de cap ni de la velocitat de congelació sobre aquests paràmetres, igual que a l'estudi de conservació presentat anteriorment (apartat 5.1.2.1). D'altra banda, mentre que a l'oli FI l'acidesa es manté al llarg de l'emmagatzematge independentment de la temperatura de conservació (**Figura 5.2-1a**), en l'oli NFI s'observa un augment lleuger d'aquest paràmetre en la conservació a temperatura ambient (**Figura 5.2-1b**).

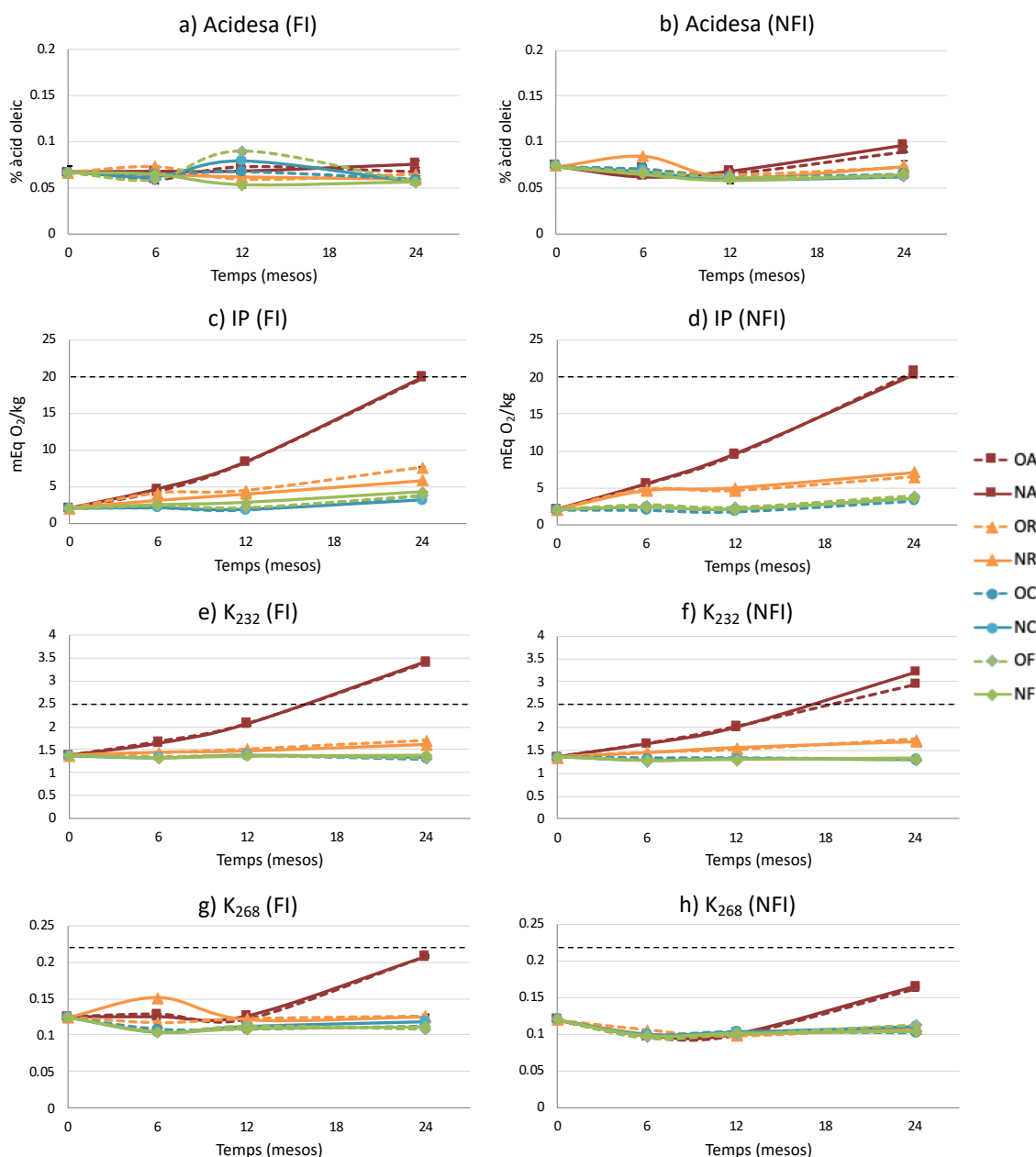


Figura 5.2-1. Gràfiques d'evolució dels principals paràmetres de qualitat d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI). Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C. Les línies de punts indiquen els límits establerts per a la categoria verge extra segons el reglament europeu

Pel que fa a l'evolució dels paràmetres d'oxidació (IP, K₂₃₂ i K₂₆₈) (Figura 5.2-1c, d, e, f, g i h), no s'observen diferències substancials entre els dos olis: coincidint amb els resultats de l'anterior estudi, aquests es mantenen constants als olis conservats a -20 °C, augmenten lleugerament a 4 °C i augmenten molt a temperatura ambient, arribant el límit establert per la legislació europea per a la K₂₃₂ i l'IP durant el període de conservació avaluat (24 mesos). Als 24 mesos de conservació a temperatura ambient, l'oli FI acumula

més productes d'oxidació secundària que el NFI, tal com indiquen els valors de la K_{268} (0,21 vs 0,17 als 24 mesos).

En relació a l'IEO (**Figura 5.2-2a i b**), aquest es manté en ambdós olis conservats a -20 °C. En canvi, a 4 °C i especialment a temperatura ambient, l'IEO de l'oli NFI disminueix més que en l'oli FI (73,8% vs 59,3% a temperatura ambient). Per tal de poder entendre millor aquesta reducció més acusada en l'oli NFI cal observar altres factors que influeixen en l'estabilitat oxidativa dels olis, com el contingut en antioxidants.

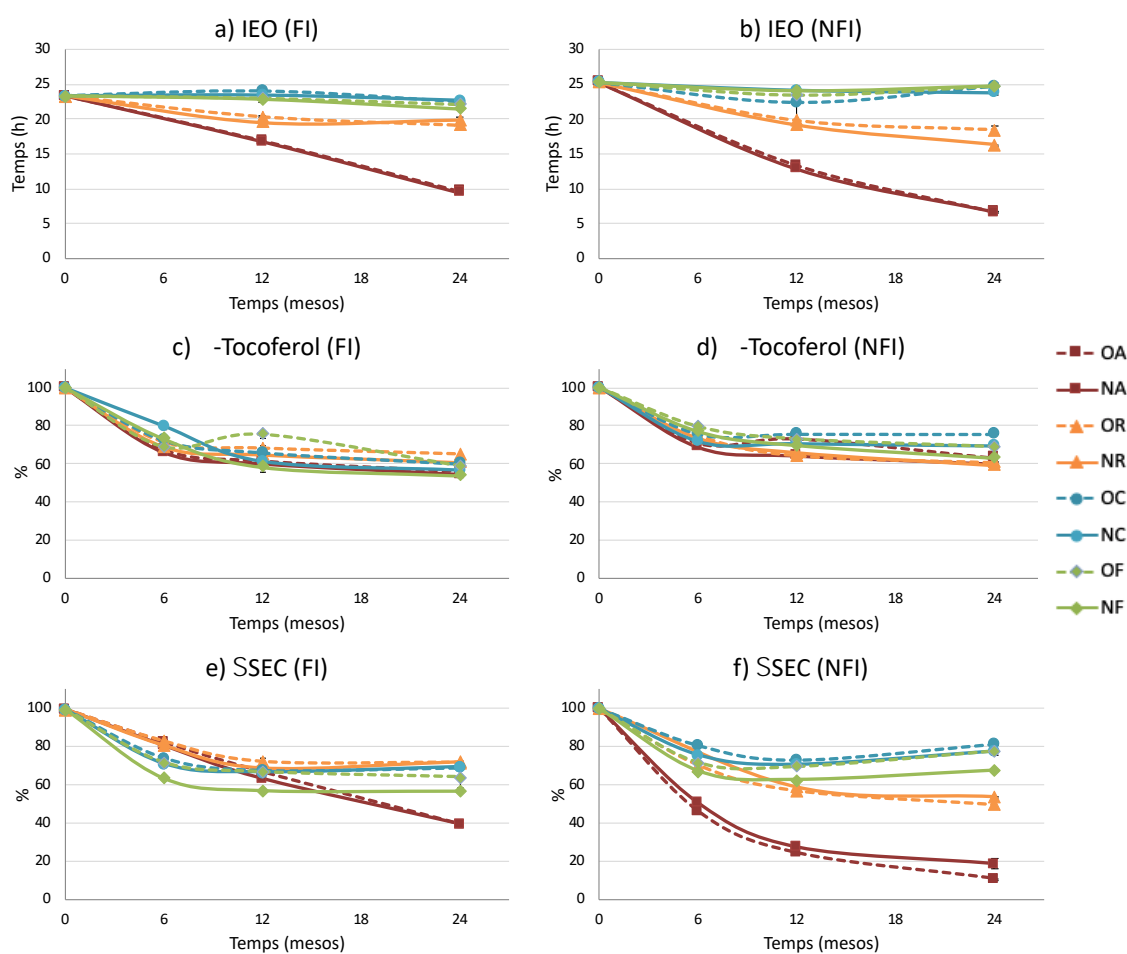


Figura 5.2-2. Evolució de l'IEO (a i b), i del contingut, expressat en percentatge, d'α-tocoferol (c i d) de secoiridoides (Σ SEC; e i f) d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI). Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

El contingut en α-tocoferol disminueix de la mateixa manera en tots els tractaments i en el mateix percentatge en els dos olis (**Figura 5.2-2c i d**). Aquest resultat concorda amb l'estudi de Fregapane et al. (95), que descriu la mateixa reducció d'α-tocoferol en OOVE monovarietals sense filtrar i filtrats emmagatzemats durant 8 mesos. Pel que fa a

l'evolució del contingut de secoiridoides (**Figura 5.2-2e i f**), aquests es preserven millor a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. No obstant, a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ i sobretot a temperatura ambient, se n'observa una disminució més gran en l'oli NFI que en l'oli FI (85,4% vs 60,4% a temperatura ambient). Aquests resultats confirmen que sota aquestes condicions, l'estabilitat oxidativa (IEO) de l'oli NFI disminueix més ràpidament perquè la taxa de degradació de secoiridoides és major.

La major disminució de secoiridoides a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ i a temperatura ambient als olis NFI és més marcada en les formes derivades de l'oleuropeïna (OL) (**Figura 5.2-3b**), que són majoritàries, que en les formes derivades del ligstròsid (LIG) (**Figura 5.2-3d**). Cal remarcar la ràpida reducció que pateix la mitjana de ΣOL a l'oli NFI conservat a temperatura ambient, corresponent al 90% ja als 12 mesos de conservació, fins a arribar a un 95% al final de l'estudi. Una possible explicació a aquest fet seria la presència de llevats amb activitat fenoloxidasas, que oxida els o-difenols. Segons Guerrini et al. (188), la microflora present en olis acabats de produir pot sobreviure al llarg de l'emmagatzematge.

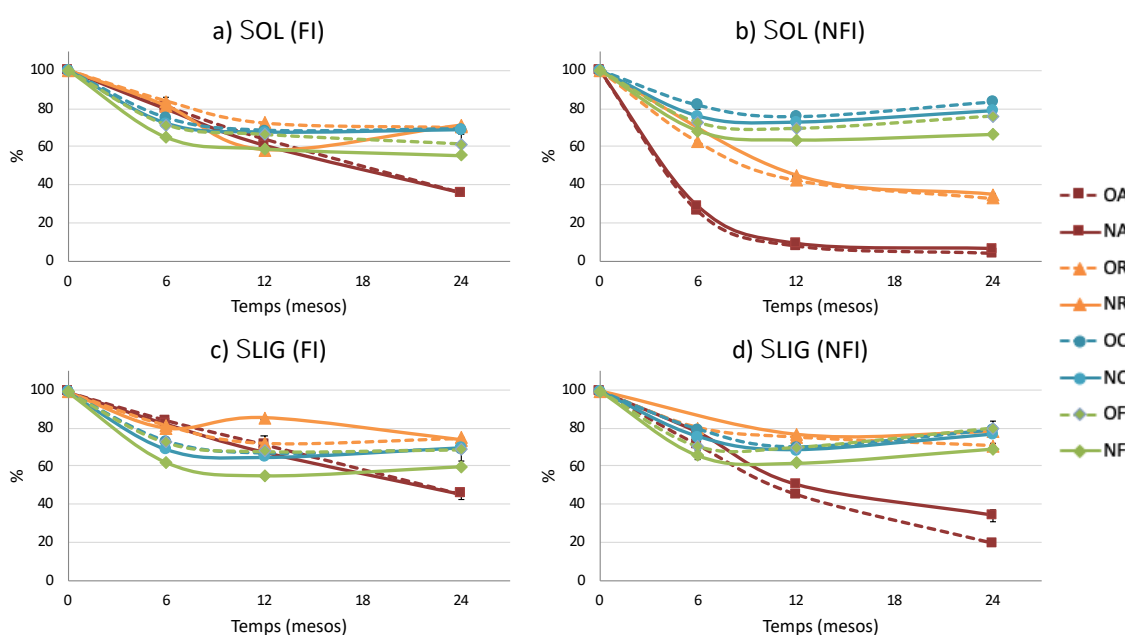


Figura 5.2-3. Evolució del contingut, expressat en percentatge, de les formes derivades de l'oleuropeïna (ΣOL ; a i b) i de les formes derivades del ligstròsid (ΣLIG ; c i d) d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI). Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. No s'inclou el punt 6 mesos de la condició NR de l'oli NFI ja que la mostra utilitzada estava en un estat avançat de degradació. O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$; C, olis congelats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i conservats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'evolució de la taxa d'oxidació dels secoiridoides al llarg de l'emmagatzematge es mostra a la **Figura 5.2-4a i b**. Mentre que en l'oli FI la taxa es manté tant a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ com a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el cas de l'oli NFI només ho fa a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. A temperatura ambient, la taxa d'oxidació augmenta de manera semblant en els dos olis. Aquest resultat concorda amb el grau d'oxidació similar (IP, K_{232}) observat. La hipotètica acció de les fenoloxidasas en l'oli NFI no es veu reflectida en la taxa d'oxidació possiblement perquè no dona lloc als mateixos productes d'oxidació.

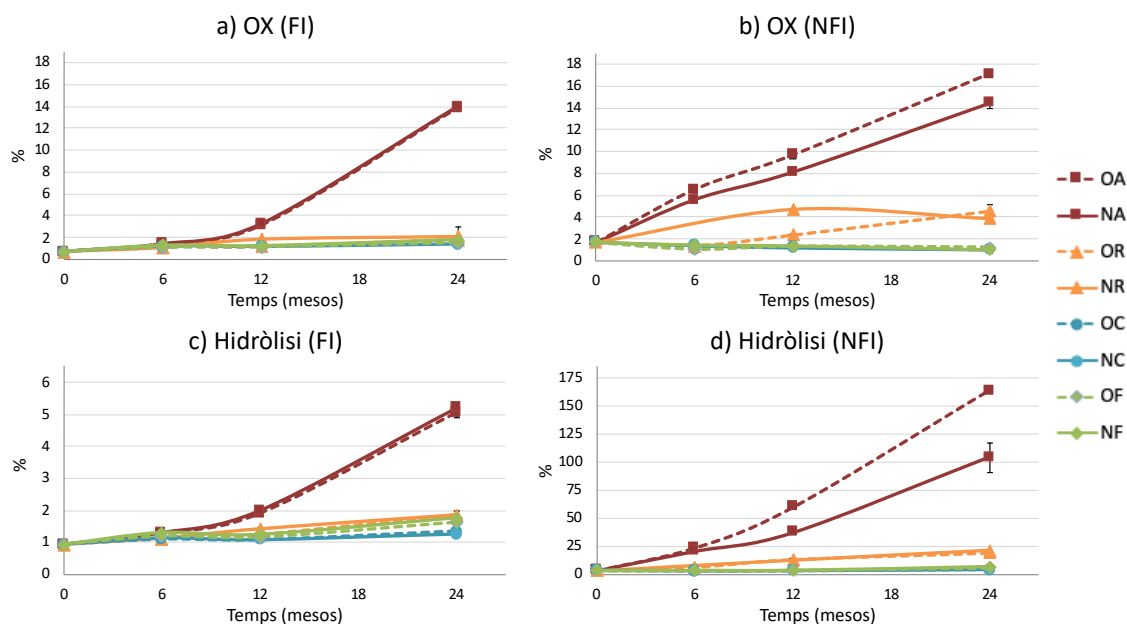


Figura 5.2-4. Evolució de la taxa d'oxidació (a i b) i d'hidròlisi (c i d) dels secoiridoides d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI). Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. No s'inclou el punt 6 mesos de la condició NR de l'oli NFI ja que la mostra utilitzada estava en un estat avançat de degradació. O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$; C, olis congelats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i conservats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les gràfiques d'evolució de la taxa d'hidròlisi dels secoiridoides mostren que a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aquesta es manté en els dos olis (**Figura 5.2-4c i d**). En canvi, tant a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ com a temperatura ambient, la taxa d'hidròlisi augmenta de manera diferent en els dos olis: al final de l'estudi, la taxa d'hidròlisi en l'oli NFI és entre 10,9 ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$) i 26,1 (ambient) vegades superior que la de l'oli FI. Aquest resultat es justifica per la major presència d'aigua a l'oli NFI, que afavoreix les reaccions hidrolítiques, i concorda amb l'estudi d'emmagatzematge a temperatura ambient d'olis FI i NFI de Brenes et al. (88), que conclou que la filtració de l'oli redueix la taxa d'hidròlisi dels secoiridoides.

En definitiva, a temperatura ambient, el contingut de secoiridoides de l'oli NFI es veu dràsticament reduït. Aquesta reducció es dona principalment per hidròlisi dels secoiridoides, mentre que les pèrdues per oxidació es mantenen comparables a les de l'oli FI. Tot i així, encara que la fracció fenòlica de l'oli NFI es demostri més inestable que la de l'oli FI, l'emmagatzematge a -20 °C permet mantenir la taxa d'hidròlisi i així minimitzar la pèrdua de secoiridoides en l'oli NFI, allargant així la seva vida útil en la mateixa mesura que a l'oli FI.

En relació al perfil volàtil dels olis, en general no s'observa un efecte de la composició de l'espai de cap, coincidint amb els resultats de l'estudi presentat anteriorment (apartat 5.1.2.1). Pel que fa a l'efecte de la temperatura de conservació, els compostos derivats de la LOX presenten comportaments diferents en funció de la temperatura i de què l'oli hagi estat filtrat o no. La **Figura 5.2-5** i la **Figura 5.2-7** resumeixen els diferents comportaments observats pels principals compostos derivats de la LOX en funció de la temperatura de conservació en els dos olis: FI i NFI.

En funció de la temperatura de conservació, els compostos derivats de la LOX en l'oli FI es poden dividir en 2 grups: els que no es veuen afectats per la temperatura i els que presenten un comportament diferent segons el tractament.

Els compostos derivats de la LOX que evolucionen independentment de la temperatura de conservació són: els dímers pentènics, els èsters i alcohols C₆, el *trans*-2-pentenol, el *cis*-2-pentenol, el *trans*-2-hexenal i la 1-penten-3-ona. Menys el *trans*-2-pentenol, que es manté estable al llarg del temps, i el *trans*-2-hexenal i la 1-penten-3-ona, que disminueixen lleugerament, la resta de compostos segueixen una corba molt similar: es mantenen constants durant els 6 primers mesos, dels 6 als 12 experimenten un augment, després es mantenen constants fins als 24 mesos. A mode d'exemple per a aquest comportament, l'evolució de l'acetat de *cis*-3-hexenil es presenta a la **Figura 5.2-6a** (la resta de compostos es troben a l'annex 8.2).

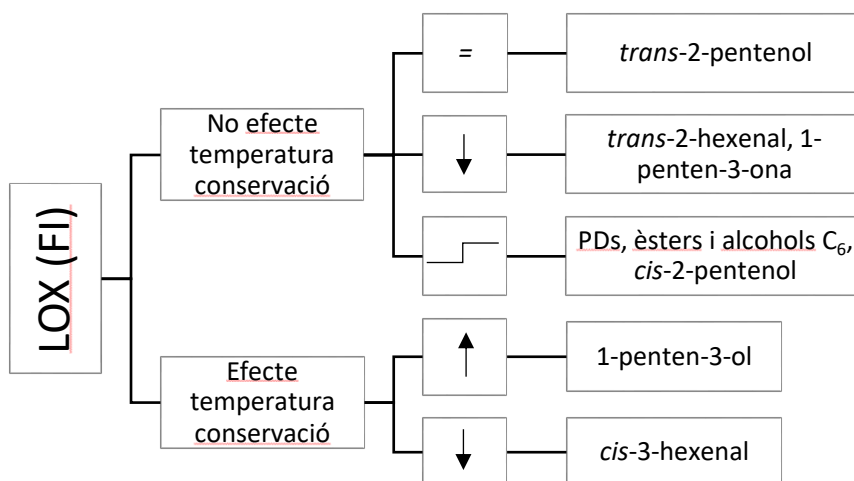


Figura 5.2-5. Classificació dels compostos volàtils derivats de la LOX en funció de la influència de la temperatura durant l'emmagatzematge d'un oli filtrat (FI). PDs, dímers pentènics.

El *cis*-3-hexenal i l'1-penten-3-ol evolucionen de manera diferent entre ells en funció de la temperatura d'emmagatzematge. Per una banda, al final de l'estudi, el contingut d'1-penten-3-ol de l'oli conservat a temperatura ambient és més elevat que en els altres tractaments (Annex 8.2). En canvi, el *cis*-3-hexenal (**Figura 5.2-6c**) disminueix en funció de la temperatura d'emmagatzematge: es dona una disminució molt marcada a temperatura ambient, moderada a 4 °C, i moderada o lleu conservat a -20 °C, segons si el procés de congelació hagi estat ràpid o lent, respectivament. Aquest comportament també s'observa en altres compostos volàtils. Es tracta dels dos isòmers del 2,4-hexadienal i del compost no identificat etiquetat com a NI2, que, com explicat anteriorment, podria correspondre al *cis*-2-hexenal, coincidint amb els resultats de l'apartat 5.1. Les gràfiques d'evolució d'aquests compostos durant l'emmagatzematge es troben a l'annex 8.2.

En general, els resultats de l'evolució dels compostos de la LOX en l'oli FI coincideixen amb els resultats del primer estudi de conservació (apartat 5.1.2.2). Únicament el grup de compostos que es comporta com l'acetat de *cis*-3-hexenil (**Figura 5.2-6a**) presenta una evolució diferent en els dos estudis. Aquesta diferència es podria atribuir al fet que els olis del primer estudi s'havien produït entre 3 i 5 mesos abans de l'inici de l'estudi, mentre que els olis del present estudi s'havien produït una setmana abans de l'inici del mateix.

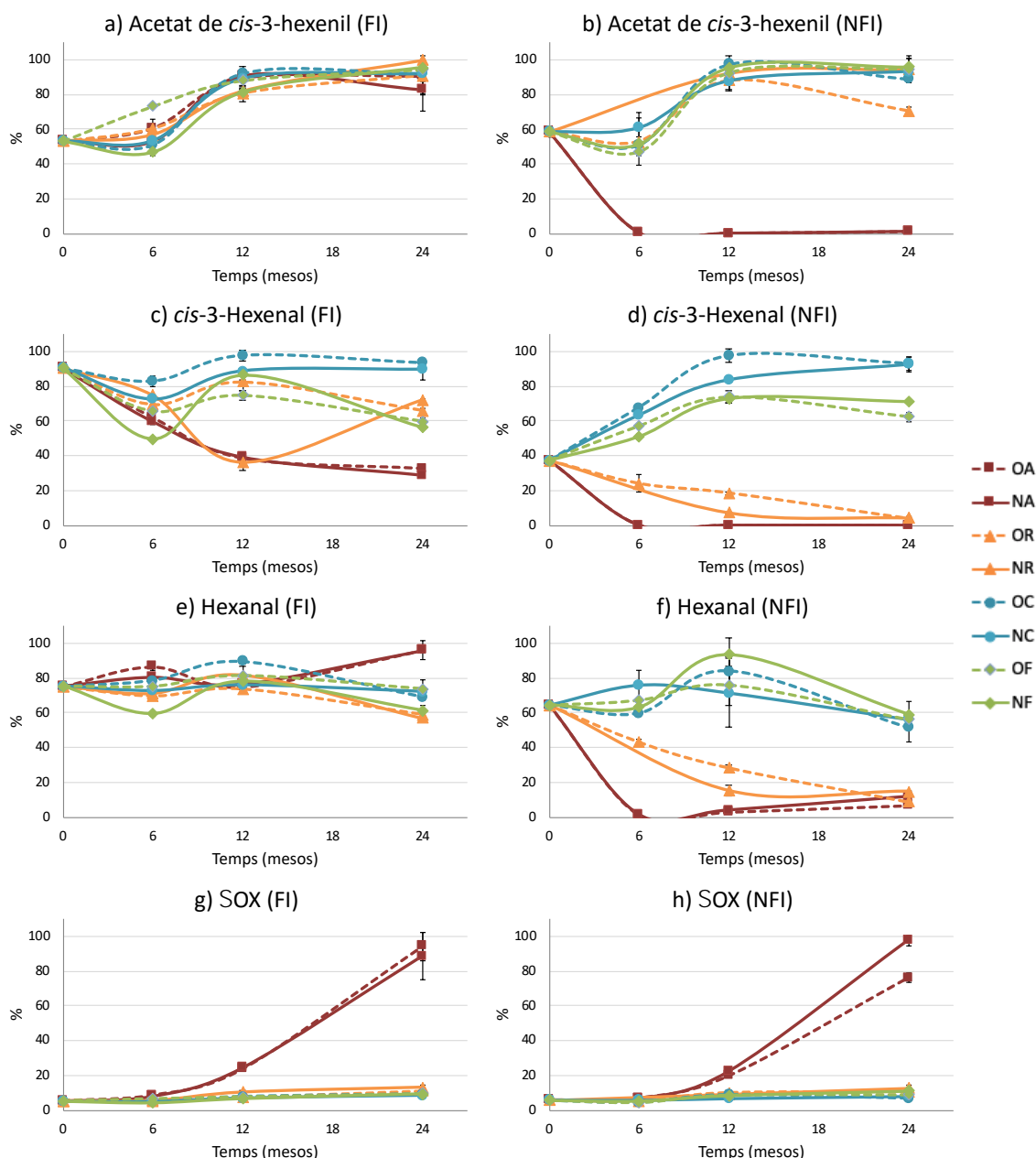


Figura 5.2-6. Evolució del contingut, expressat en percentatge d'augment o disminució, d'acetat de *cis*-3-hexenil (a i b), *cis*-3-hexenal (c i d), hexanal (e i f) i del sumatori de compostos volàtils provinents de l'oxidació (Σ OX, g i h) d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI). Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. No s'inclou el punt 6 mesos de la condició NR de l'oli NFI ja que la mostra utilitzada estava en un estat avançat de degradació. O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

En el cas de l'oli NFI, la temperatura d'emmagatzematge té un efecte sobre tots els compostos de la LOX excepte els dímers pentènics. A temperatura ambient (A), tots els compostos disminueixen dràsticament els primers 6 mesos d'emmagatzematge, bé desapareixen o arriben a nivells molt baixos (exemples a la **Figura 5.2-6b, d i f**). L'elevat

contingut d'aigua d'aquest oli, que afavoreix tant les reaccions enzimàtiques endògenes com les pròpies del metabolisme de llevats, podrien explicar aquest fenomen.

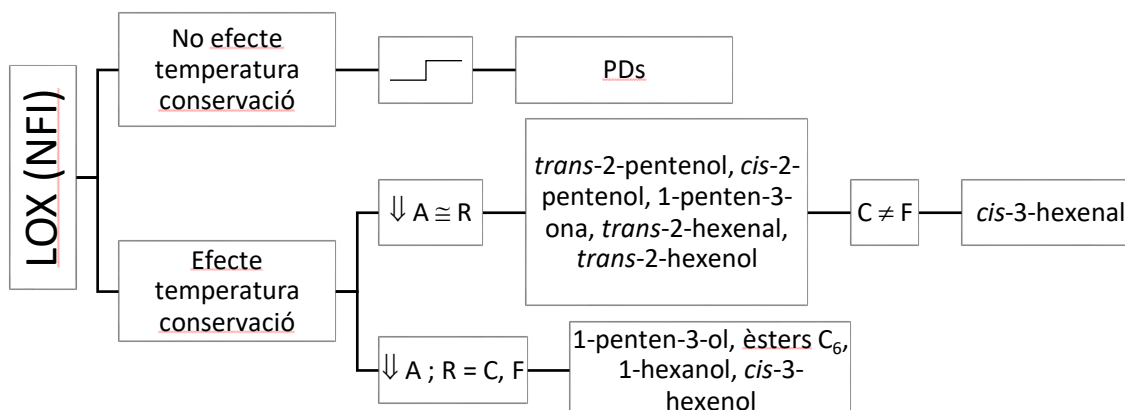


Figura 5.2-7. Classificació dels compostos volàtils derivats de la LOX en funció de la influència de la temperatura durant l'emmagatzematge d'un oli no filtrat (NFI). PD, dímers pentènics; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

Pel que fa a l'emmagatzematge a 4 °C, s'observen dos tipus de comportaments (**Figura 5.2-7**): els compostos que disminueixen de forma gradual, en alguns casos fins al mateix nivell que els olis A (*trans*-2-hexenal, *cis*-3-hexenal, *trans*-2-hexenol, *cis*-2-pentenol, *trans*-2-pentenol, 1-penten-3-ona), i els que es comporten de manera similar a l'emmagatzematge a -20 °C (1-penten-3-ol, èsters C₆, *cis*-3-hexenol, 1-hexanol). En aquesta condició (-20 °C), per a la majoria de compostos de la LOX no s'observen diferències entre les dues velocitats de congelació, a excepció del *cis*-3-hexenal i el *cis*-2-hexenal. En general, a -20 °C, els alcohols C₆ disminueixen, els èsters i aldehids C₆ augmenten i els compostos C₅ derivats de la via alternativa de la LOX es mantenen o augmenten (Annex 8.2). En definitiva, per a tots els compostos derivats de la LOX, la conservació a -20 °C és la que millor manté els nivells inicials, i estaria especialment indicada per evitar la pèrdua d'aquells compostos de la LOX que són més susceptibles a patir reaccions de degradació tant a 4 °C com a temperatura ambient (*trans*-2-hexenal, *cis*-3-hexenal, *trans*-2-hexenol, *cis*-2-pentenol, *trans*-2-pentenol, 1-penten-3-ona). Els dos isòmers del 2,4-hexadienal i el *cis*-2-hexenal, mencionats anteriorment, presenten un comportament similar als aldehids derivats de la LOX. De la mateixa manera que amb els polifenols, mentre que a temperatura ambient i a 4 °C la majoria de compostos de la LOX es degraden més ràpidament en l'oli NFI, la conservació a -20 °C té el mateix efecte sobre els dos olis (FI i NFI), mantenint en general els nivells inicials.

La **Figura 5.2-6g i h** mostra l'evolució del sumatori dels compostos volàtils provinents de l'oxidació lipídica. S'observa una evolució similar en els dos olis: a 4 °C i -20 °C pràcticament no hi ha acumulació de productes d'oxidació, mentre que a temperatura ambient aquests augmenten, sent aquest augment lleugerament major en l'oli FI al final de l'estudi (1,15 mg equivalents de PI/kg oli en FI vs 0,93 mg equivalents de PI/kg oli en NFI). Aquests resultats concorden amb la K_{268} (0,21 vs 0,17; **Figura 5.2-1g i h**). Una possible explicació a aquest fet, tenint en compte que l'oli NFI té un contingut menor en antioxidants, és plantejada per Gómez-Caravaca et al. (87). Els autors proposen que en els olis filtrats, amb un contingut menor d'aigua, l'activitat antioxidant dels polifenols és menor, ja que, degut a la seva naturalesa amfifílica, aquests són més efectius en una emulsió aigua-oli com la dels olis no filtrats.

De la mateixa manera que en l'anterior estudi, aquest sumatori no inclou la 6-metil-5-hepten-2-ona ja que aquesta presenta una tendència diferent i s'acumula molt en els olis congelats amb nitrogen líquid (Annex 8.2). A diferència de l'anterior estudi, l'1-pentanol, el pentanal i l'hexanal, els tres provinents de l'oxidació dels àcids insaturats (principalment l'àcid linoleic), s'han exclòs del sumatori. En altres estudis, així en com l'estudi anterior i en l'oli FI d'aquest estudi, s'ha observat un augment d'aquests compostos al llarg de l'emmagatzematge a temperatura ambient (60,91). En canvi, en l'oli NFI a temperatura ambient, l'1-pentanol i l'hexanal (el contingut inicial del qual és relativament elevat ja que es tracta d'un compost que es forma per oxidació enzimàtica per la via de la LOX) es degraden completament durant els sis primers mesos de l'estudi i semblaria que comencen a acumular-se com a productes d'oxidació a partir dels 12 mesos. A mode d'exemple, la **Figura 5.2-6f** mostra l'evolució de l'hexanal. També en l'oli NFI, el pentanal augmenta durant els 12 primers mesos, especialment a 4 °C, i després es degrada, tornant als nivells inicials.

Els resultats de l'avaluació organolèptica mostren que tots els olis FI, al final de l'estudi, es podrien qualificar d'OOVE, ja que tots tenen una mediana del fruitat superior a zero i no presenten cap defecte. Pel que fa a l'oli NFI, que ja presentava una mediana del defecte avinat de 0,8 a l'inici de l'estudi, s'observa un augment de la intensitat d'aquest atribut en tots els tractaments en funció de la temperatura d'emmagatzematge (**Figura 5.2-8a**). A més, es detecten els defectes amuntegades i fongs en totes les mostres a

temperatura ambient i en algunes de les mostres a 4 °C, indicant que en aquestes condicions té lloc activitat microbiològica, afavorida per la presència d'aigua (**Figura 5.2-8b i c**). Coincidint amb l'estudi previ, no s'observa cap efecte de la composició de l'espai de cap ni de la velocitat de congelació en el perfil sensorial dels olis.

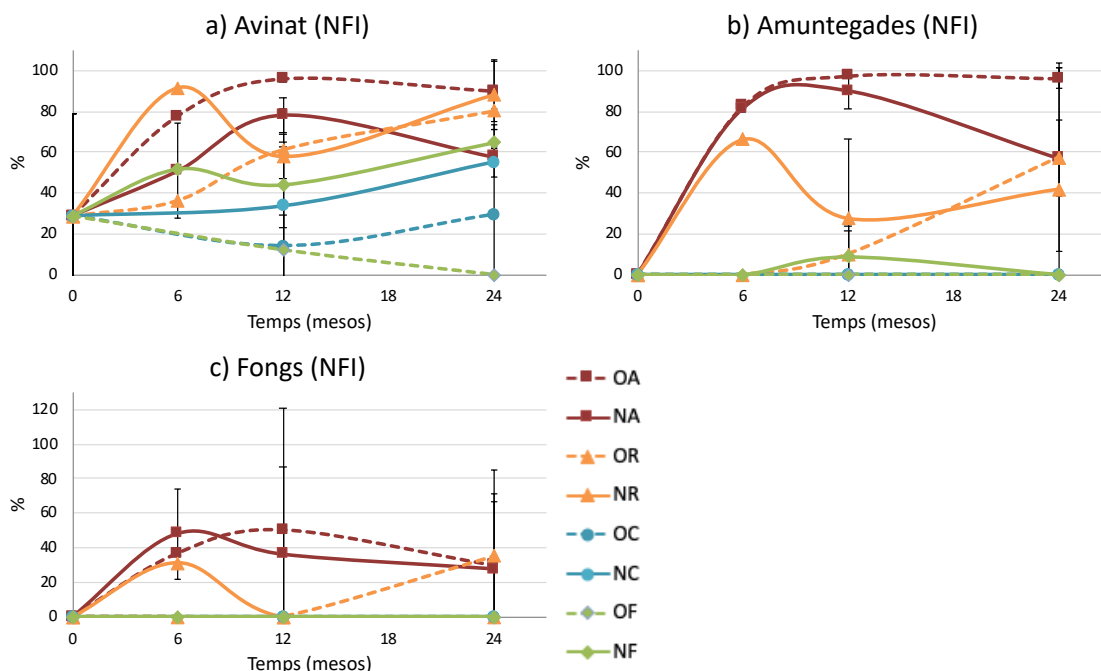


Figura 5.2-8. Evolució dels defectes avinat (a), amuntegades (b) i fongs (c) d'un oli no filtrat (NFI). Els resultats estan expressats en percentatge d'augment o disminució. Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. Els olis NFI de les condicions OC, NC i OF a 6 mesos no es van poder analitzar per pèrdua de mostres. O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

Pel que fa als atributs positius principals, aquests es mantenen o disminueixen lleugerament en totes les condicions de conservació per a l'oli FI (**Figura 5.2-9a, c i e**). De manera similar, l'evolució dels atributs sensorials secundaris al llarg de l'emmagatzematge en l'oli FI no sembla influenciada per la temperatura de conservació (exemples a **Figura 5.2-10a i c**).

En canvi, en l'oli NFI s'observa un efecte marcat de la temperatura de conservació en la intensitat dels atributs positius principals, sent l'emmagatzematge a temperatura ambient la pitjor condició (**Figura 5.2-9b, d i f**). Al final de l'estudi, a 4 °C la pèrdua d'intensitat és similar a la temperatura ambient, però aquesta es dona de forma més gradual. Aquest comportament s'observa també en diversos compostos volàtils derivats

de la LOX (**Figura 5.2-7** i Figura 8.2-3 de l'annex 8.2). A $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ es manté la intensitat inicial en tots els atributs principals, d'acord amb els resultats obtinguts pels polifenols i els compostos volàtils.

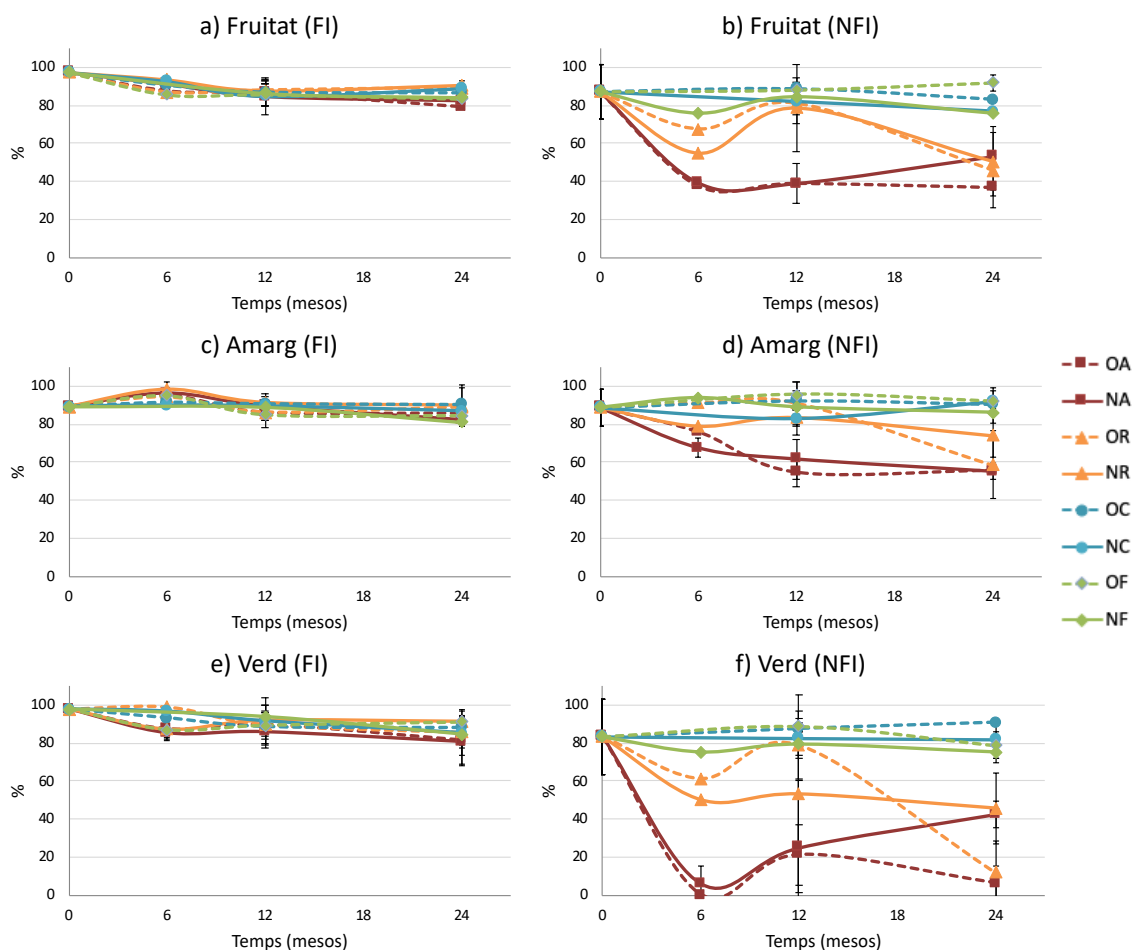


Figura 5.2-9. Evolució dels atributs sensorials fruitat (a i b), amarg (c i d) i verd (e i f) d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI). Els resultats estan expressats en percentatge d'augment o disminució. Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. Els olis NFI de les condicions OC, NC i OF a 6 mesos no es van poder analitzar per pèrdua de mostres. O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$; C, olis congelats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i conservats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Els principals atributs secundaris disminueixen al llarg de l'emmagatzematge en funció de la temperatura (**Figura 5.2-10**), de manera similar als atributs positius principals, a excepció del fruitat madur (**Figura 5.2-10d**). L'evolució d'aquest atribut es veu influenciada per la temperatura d'emmagatzematge de manera inversa a la resta d'atributs sensorials secundaris: augmenta més com més alta és la temperatura de conservació.

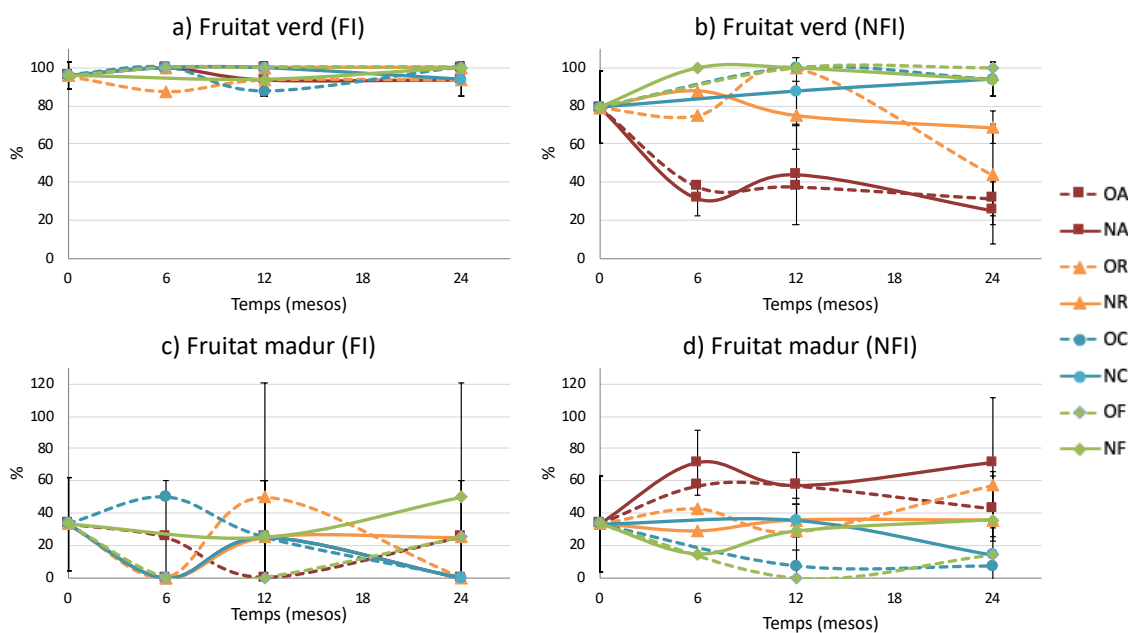


Figura 5.2-10. Evolució dels atributs sensorials secundaris fruitat verd (a i b) i fruitat madur (c i d) d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI). Els resultats estan expressats en percentatge d'augment o disminució. Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. Els olis NFI de les condicions OC, NC i OF a 6 mesos no es van poder analitzar per pèrdua de mostres. O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

Els resultats de l'avaluació organolèptica de l'oli FI i NFI a temperatura ambient concorden amb l'estudi de Rotondi et al. (189). L'estudi avalua l'efecte de la filtració en 52 OOV al llarg de 12 mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient i conclou que els olis FI mantenen millor la intensitat dels atributs positius en comparació amb els NFI. Tenint en compte que a -20 °C la intensitat d'aquests atributs es manté en l'oli NFI, la congelació en aquest tipus d'oli seria molt recomanable, mentre que la refrigeració a 4 °C resultaria insuficient. La congelació ràpida no comportaria cap avantatge respecte a la congelació lenta.

Per últim, l'evolució de les coordenades L* (lluminositat), a* (color verd) i b* (color groc) al llarg de l'emmagatzematge es mostren a la **Figura 5.2-11**. De manera similar als olis del primer estudi, la component L* augmenta lleugerament en l'oli FI, mentre que en l'oli NFI es manté més estable. La component b* evoluciona de manera similar en els dos olis i coincideix amb els resultats de l'anterior estudi: s'observa una lleugera disminució al llarg del temps en totes les condicions de conservació estudiades

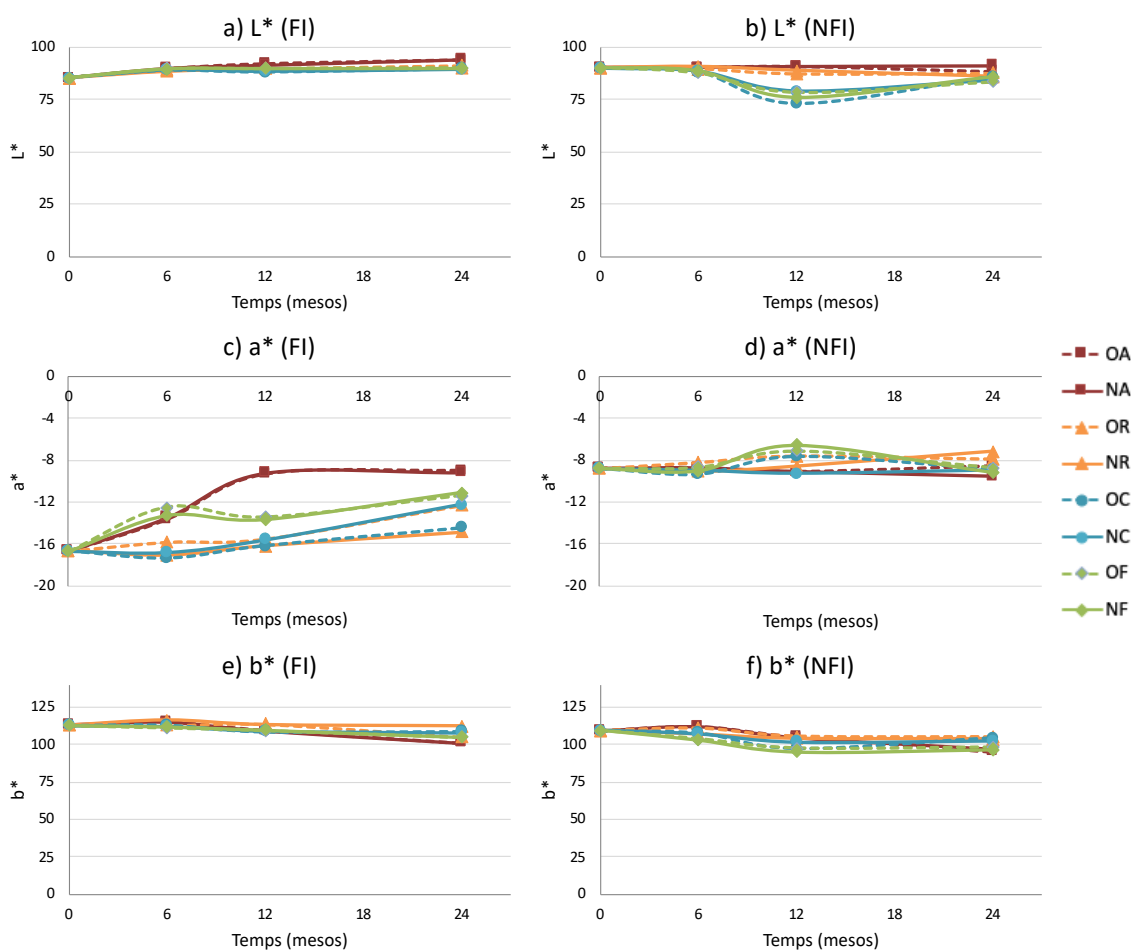


Figura 5.2-11. Evolució de les coordenades cromàtiques L* (a i b), a* (b i c) i b* (c i d) d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI). O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

Pel que fa a la component a*, s'observa una evolució molt diferent en els dos olis. Per una banda, en l'oli NFI, aquest paràmetre es manté estable al llarg del temps en tots els tractaments. Una possible explicació a aquest fet seria una ràpida degradació de les clorofil·les en l'oli NFI abans de l'inici de l'estudi (els olis es van produir el 8 de novembre i es van mostrejar el 15 de novembre de 2017). Aquesta degradació podria ser deguda a un procés enzimàtic, justificat per la major quantitat d'aigua de l'oli NFI. Tal com s'ha introduït a l'apartat d'antecedents bibliogràfics, aquesta aigua prové principalment del fruit, i s'hi poden trobar molècules proteiques que es transfereixen durant el procés de producció de l'oli. Aquesta possibilitat es veu recolzada pels valors inicials més elevats de la component a* de l'oli NFI respecte a l'oli FI.

Per altra banda, en l'oli FI, de manera similar al olis del primer estudi, s'observa una disminució del color verd (augment d'a*) al llarg del temps en funció de la temperatura

de conservació, tot i que a temperatura ambient es dona més lentament, suggerint que la total degradació de les clorofil·les no es dona fins al mes 12. A més, al final d'aquest estudi, s'observen menys diferències entre els tres tractaments a baixes temperatures de les observades anteriorment. Dels tres tractaments, la congelació ràpida és la que pitjor manté el color verd. La justificació de les diferències en el color entre els olis C i F es tracten de manera més exhaustiva al capítol 5.4 de resultats.

5.2.3 Conclusions sobre l'efecte de la filtració en l'evolució de la qualitat dels OOVE Premium durant la conservació en diferents condicions

- Les principals diferències entre l'oli FI i el NFI durant l'emmagatzematge a temperatura ambient són:
 - L'oli NFI pateix més reaccions d'hidròlisi, tant dels TAG com dels secoiridoides, respecte l'oli FI.
 - A conseqüència de la hidròlisi dels secoiridoides, l'oli NFI presenta una reducció més marcada de l'IEO i de l'atribut positiu amarg.
 - A nivell de paràmetres oxidatius, els dos olis tenen un comportament similar pel que fa als productes d'oxidació primària (IP i K_{232}). En canvi, l'oli FI acumula més productes d'oxidació secundària, tal com mostren la K_{268} i els compostos volàtils.
 - En l'oli NFI el contingut de la majoria de compostos volàtils originats per la via de la LOX es redueix dràsticament, i això comporta una disminució marcada de la intensitat dels atributs fruitat i verd, així com un augment de la percepció del fruitat madur.
- Respecte a l'efecte de les condicions de conservació sobre la qualitat l'oli NFI:
 - Mentre aquest és inestable a temperatura ambient, la seva conservació a 4 °C, tot i presentar una millora, no és suficient per mantenir la seva qualitat.
 - La conservació a -20 °C permet preservar al màxim les característiques inicials de l'oli NFI i, en aquest sentit, té el mateix efecte que en l'oli FI.
 - Per últim, la congelació amb nitrogen líquid no aporta una millora en la preservació de la qualitat de l'oli NFI.

5.3 Estudi de l'evolució de la qualitat dels olis Premium després de descongelar

Amb l'objectiu de comprovar si els olis congelats es degraden més ràpidament un cop descongelats, s'ha comparat l'evolució dels paràmetres estudiats (**Figura 3.2-2**) entre els olis frescos (a l'inici dels estudis 1 i 2, olis control) i descongelats (després de 12 mesos a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) al llarg de 6 mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient. Com als estudis de conservació (apartats 5.1 i 5.2), s'ha treballat amb olis conservats amb dues composicions de l'espai de cap (O i N), i amb dues velocitats de congelació (C i F). D'aquesta manera, es comparen dos olis control (O i N) i quatre olis descongelats (OC, NC, OF i NF) de cada mostra. En primer lloc es comparen els olis de l'estudi 1 (AV, AM, PV, PM, apartat 5.3.1) i després els olis de l'estudi 2 (FI i NFI, apartat 5.3.2).

En cada cas, es compara, per una banda, l'evolució dels paràmetres durant el primer mes d'emmagatzematge a temperatura ambient (control i descongelats), i per l'altra, l'evolució dels paràmetres durant 6 mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient (control i descongelats), calculant els percentatges d'augment o disminució de cada paràmetre respecte el punt inicial.

Tot i que no es pugui afirmar que els olis congelats durant 12 mesos i els olis a l'inici dels estudis siguin exactament iguals, ja s'ha vist als resultats anteriors (apartats 5.1 i 5.2) que la congelació preserva la qualitat dels olis estudiats pel que fa a la majoria de paràmetres avaluats. Tenint en compte aquestes consideracions s'ha estimat que, tot i presentar algunes limitacions, utilitzar els percentatges d'augment o disminució dels paràmetres és la millor manera de comparar estadísticament els olis descongelats amb els olis control donat que els valors inicials no són idèntics.

5.3.1 Efecte de la congelació en l'evolució de la qualitat dels olis Premium després de descongelar

Els resultats obtinguts a partir dels 4 olis de l'estudi 1 (AV, AM, PV, PM) de conservació s'han tractat estadísticament amb una ANOVA multifactorial de dos factors per a cada període per separat (1 mes i 6 mesos): composició de l'espai de cap (O, N), i tractament (control: olis frescos; CD: olis congelats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, conservats 12 mesos a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i descongelats; FD: olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, conservats 12 mesos a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i descongelats). S'ha estudiat la interacció entre els dos factors, i les

mitjanes s'han comparat amb el test de Scheffé. La determinació de la fracció volàtil dels olis control al mes 1 no s'ha pogut dur a terme, de manera que per a aquest paràmetre només s'ha realitzat l'ANOVA per al període de 6 mesos.

5.3.1.1 Període d'un mes

La **Taula 5.3-1** mostra els resultats de l'ANOVA multifactorial pel que fa als canvis en els paràmetres estudiats durant el primer mes. No s'observa cap efecte de la composició de l'espai de cap, coincidint amb els resultats anteriors (apartats 5.1 i 5.2). Per aquesta raó no s'han inclòs els resultats referents a aquest factor a la taula.

Taula 5.3-1. Evolució dels paràmetres de qualitat i de composició, així com dels principals atributs sensorials positius, de 4 olis durant el primer mes d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelats.

	Control	CD	FD	e.s.
Acidesa (% àcid oleic)	1,5 ¹ (0,080-0,081) ²	4,8 (0,088-0,092)	5,2 (0,086-0,090)	2,180
IP (mEq O ² /kg)	28,3 (3,6-4,6)	21,4 (4,2-5,0)	24,1 (4,2-5,2)	2,539
K ₂₃₂ ⁴	9,2 ^a (1,57-1,72)	5,1 ^b (1,65-1,74)	5,1 ^b (1,64-1,72)	1,021
K ₂₆₈	3,8 (0,130-0,134)	11,0 (0,116-0,128)	14,6 (0,111-0,127)	3,266
α-Tocoferol (mg/kg)	-7,7 (591,2-543,3)	-0,7 (297,7-293,8)	-7,6 (320,8-293,2)	2,375
Polifenols totals (mg/kg)	0,0 ^b (394,3-392,7)	47,1 ^a (261,7-381,0)	40,2 ^a (265,8-369,8)	4,547
ΣSEC (mg/kg)	-0,4 ^b (376,2-373,2)	49,5 ^a (247,0-364,2)	42,6 ^a (249,8-352,4)	4,962
ΣOL (mg/kg)	-1,8 ^b (234,1-229,3)	45,2 ^a (156,5-223,0)	41,1 ^a (153,3-211,9)	4,944
ΣLIG (mg/kg)	1,8 ^b (142,2-143,9)	56,6 ^a (90,5-141,2)	45,5 ^a (96,5-140,5)	5,038
Hty (mg/kg)	11,4 (2,67-2,97)	13,1 (1,42-1,61)	-4,1 (2,30-2,15)	6,353
Ty (mg/kg)	13,6 ^a (2,96-3,29)	4,0 ^{a,b} (2,34-2,42)	-2,2 ^b (2,86-2,72)	3,323
Lignans (mg/kg)	2,7 (2,49-2,55)	3,0 (2,61-2,68)	0,8 (2,58-2,60)	1,229
Flavones (mg/kg)	1,0 ^a (3,11-3,15)	-0,9 ^{a,b} (2,97-2,95)	-2,7 ^b (2,99-2,92)	0,872

	Control	CD	FD	e.s.
Σox SEC (mg/kg)	49,3 (3,05-3,88)	46,4 (2,24-3,23)	39,9 (2,40-3,35)	9,241
Σox OL (mg/kg)	92,4 ^a (0,58-1,05)	22,2 ^b (0,73-0,88)	21,4 ^b (0,86-1,04)	12,131
Σox LIG (mg/kg)	68,8 (2,46-2,82)	115,1 (1,52-2,34)	51,1 (1,53-2,32)	22,709
Fruitat	-1,6 ^b (6,02-5,91)	2,1 ^{a,b} (5,63-5,73)	5,9 ^a (5,21-5,50)	1,866
Amarg	4,4 (4,50-4,70)	2,1 (4,72-4,79)	2,7 (4,57-4,70)	2,628
Picant	5,0 ^a (4,89-5,13)	-5,0 ^b (5,24-4,98)	2,5 ^a (4,95-5,07)	1,823
Verd	-0,7 (3,90-3,86)	3,2 (3,60-3,66)	2,4 (3,36-3,43)	3,730
Dolç	0,3 ^b (4,22-4,23)	9,3 ^a (3,95-4,31)	5,0 ^{a,b} (4,03-4,24)	2,142
Astringent	10,6 (2,66-2,95)	4,4 (2,69-2,79)	10,5 (2,49-2,75)	3,987
Ametlla	7,0 (2,49-2,66)	7,6 (2,62-2,80)	11,5 (2,40-2,68)	4,174
Punts	-1,6 ^b (7,66-7,54)	3,5 ^a (7,28-7,53)	4,0 ^a (7,11-7,39)	0,866
Complexitat	22,1 (7,75-9,38)	1,8 (8,88-9,00)	17,2 (8,13-9,25)	6,297

¹ Percentatges d'increment o disminució de cada paràmetre entre el punt inicial i el punt 1 mes, els valors corresponen a les mitjanes mínimes quadràtiques obtingudes mitjançant l'ANOVA multifactorial (n=24). Les diferències entre mitjanes s'han estudiat amb el test de Scheffé ($\alpha \leq 0,05$). Diferents superíndexs (a, b) en una mateixa fila indiquen diferències significatives ($p < 0,05$). No s'han obtingut diferències significatives en cap dels paràmetres estudiats tant per al factor espai de cap com per la interacció entre l'espai de cap i el factor tractament (control, CD i FD).

² Entre parèntesis s'indiquen les mitjanes dels valors de cada paràmetre al punt inicial i al punt 1 mes, així com les seves unitats de mesura.

Abreviatures: e.s., error estàndard; CD, olis congelats a -20 °C, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; FD, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; IP, índex de peròxids; ΣSEC, secoiridoides; ΣOL, formes derivades de l'oleuropeïna; ΣLIG, formes derivades del ligstròsid; HTy, hidroxitirosol; Ty, tirosol; Σox SEC, formes oxidades de SEC; Σox OL, formes oxidades d'OL; Σox LIG, formes oxidades de LIG.

En relació a l'augment percentual de l'acidesa i els paràmetres oxidatius, l'única diferència significativa observada és per la K₂₃₂. Per aquest paràmetre l'augment en els olis control és significativament més gran que en els olis descongelats. Aquesta diferència s'explica per un valor més elevat de la K₂₃₂ en el punt inicial dels olis

descongelats (CD i FD) i en realitat, al cap d'un mes d'emmagatzematge a temperatura ambient els valors de la K_{232} són similars en tots els olis (**Taula 5.3-1**, valors entre parèntesis).

L' α -tocoferol disminueix en tots els olis sense diferències significatives entre els olis control i els descongelats. No obstant, els valors absoluts inicials mostren que els olis control tenen un contingut molt més elevat d'aquest compost que els olis descongelats. Com ja s'ha vist a l'estudi 1 de conservació (apartat 5.1), l' α -tocoferol disminueix durant els primers mesos de l'emmagatzematge independentment de la temperatura, fet que explica aquests resultats.

Pel que fa als polifenols totals, s'observa un augment de més d'un 40% en els olis descongelats, mentre que en els olis control aquest paràmetre pràcticament es manté durant el primer mes. Aquest augment es deu principalment a l'increment de secoiridoides, tant de les formes derivades de l'oleuropeïna (OL) com de les derivades del ligstròsid (LIG). Tenint en compte que els paràmetres d'oxidació han augmentat i que els secoiridoides actuen com a antioxidants, es tracta d'un augment inesperat. A més, les formes oxidades dels secoiridoides ($\Sigma_{ox} SEC$) augmenten als mateixos olis, posant de manifest la seva acció antioxidant. Una possible justificació a aquest augment aparent dels secoiridoides podria ser la hipòtesi mencionada en els capítols anteriors (apartats 5.1 i 5.2) i proposada per Mulinacci et al. (104): l'equilibri químic entre les diferents formes isobàriques dels principals secoiridoides depèn de la temperatura i això afecta als valors d'absorbància utilitzats per quantificar aquests compostos. És a dir, aquest augment aparent podria ser l'efecte de la isomerització dels secoiridoides cap a formes amb una major absorbcència a l'UV. Per últim, l'HTy i el Ty augmenten en els olis control i descongelats CD, indicant una major hidròlisi de les OL, mentre que en els olis descongelats FD passa al contrari.

En relació al perfil sensorial, s'observen variacions molt petites que en alguns casos són significativament diferents entre els olis estudiats: els atributs fruitat, dolç i la puntuació augmenten durant el primer mes de conservació d'olis descongelats (CD i FD), mentre es mantenen o disminueixen en els corresponents olis control. L'atribut picant varia lleument segons el tractament dels olis, però el seu comportament no sembla estar lligat al fet que l'oli inicial hagi estat o no congelat i descongelat.

En definitiva, la magnitud de les diferències observades entre els olis control i els olis descongelats és petita, fet que suggereix que almenys durant el primer mes d'emmagatzematge a temperatura ambient després de descongelar, els olis no es degraden més ràpidament.

5.3.1.2 Període de sis mesos

La **Taula 5.3-2** mostra els resultats de l'ANOVA multifactorial en relació als canvis en els paràmetres de qualitat i en el perfil d'antioxidants durant el període de 6 mesos. L'efecte de la composició de l'espai de cap s'ha avaluat però al no observar-se cap diferència significativa no s'han inclòs els resultats a la taula.

En relació a l'augment percentual de l'acidesa i els paràmetres oxidatius, l'ANOVA multifactorial només assenjala diferències significatives per l'IP i la K_{232} . No obstant, encara que els increments percentuals són més alts per als olis control, el test post-hoc de Scheffé no separa els tres grups (olis control i descongelats CD i FD). D'altra banda, els valors absoluts entre parèntesis mostren que, en el cas dels paràmetres oxidatius (IP, K_{232} i K_{268}), el valor final absolut després de 6 mesos de conservació a temperatura ambient és superior en el cas dels olis control. Aquestes dades indiquen que no hi ha una major degradació oxidativa dels olis descongelats durant els 6 primers mesos de conservació a temperatura ambient. Com es comenta a continuació, aquests resultats concorden amb els valors de les formes oxidades dels secoiridoides (Σ_{ox} SEC, Σ_{ox} OL, Σ_{ox} LIG) i dels compostos volàtils provinents de l'oxidació.

Taula 5.3-2. Evolució dels paràmetres de qualitat i de composició de 4 olis durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelats.

	Control	CD	FD	e.s.
Acidesa (% àcid oleic)	9,4 ¹ (0,080-0,087) ²	-0,1 (0,088-0,088)	6,5 (0,086-0,091)	5,303
IP (mEq O ² /kg)	169,9 ^a (3,6-9,7)	109,4 ^a (4,2-8,7)	120,7 ^a (4,2-9,3)	16,208
K_{232}	54,2 ^a (1,57-2,42)	31,8 ^a (1,65-2,19)	32,7 ^a (1,64-2,18)	6,062
K_{268}	17,0 (0,130-0,151)	20,5 (0,116-0,139)	21,3 (0,111-0,134)	3,041
α -Tocoferol (mg/kg)	-41,1 ^c (591,2-343,2)	-8,1 ^a (297,7-273,1)	-18,7 ^b (320,8-258,9)	2,007

	Control	CD	FD	e.s.
Polifenols totals (mg/kg)	-7,4 ^b (394,3-368,9)	25,3 ^a (261,7-323,1)	17,3 ^a (265,8-312,4)	6,115
ΣSEC (mg/kg)	-10,6 ^b (376,2-340,9)	24,0 ^a (247,0-300,5)	15,8 ^a (249,8-289,1)	6,585
ΣOL (mg/kg)	-15,1 ^b (234,1-201,7)	17,4 ^a (156,5-179,0)	11,8 ^a (153,3-170-2)	6,334
ΣLIG (mg/kg)	-3,3 ^b (142,2-139,2)	34,8 ^a (90,5-121,5)	22,1 ^{a,b} (96,5-118,9)	6,929
Hty (mg/kg)	21,0 ^b (2,67-3,17)	77,2 ^a (1,42-2,48)	36,7 ^{a,b} (2,30-2,88)	11,310
Ty (mg/kg)	33,4 ^a (2,96-3,79)	13,6 ^b (2,34-2,76)	1,5 ^b (2,86-2,91)	4,756
Lignans (mg/kg)	14,6 ^a (2,49-2,85)	-4,6 ^b (2,61-2,48)	-4,4 ^b (2,58-2,46)	1,762
Flavones (mg/kg)	-0,5 ^a (3,11-3,13)	-6,7 ^b (2,97-2,78)	-7,1 ^b (2,99-2,79)	0,847
Σox SEC (mg/kg)	665,4 (3,05-11,5)	521,8 (2,24-8,83)	423,6 (2,40-9,07)	178,471
Σox OL (mg/kg)	984,2 ^a (0,58-6,09)	507,0 ^b (0,73-4,32)	440,2 ^b (0,86-4,62)	102,678
Σox LIG (mg/kg)	1002,4 (2,46-5,37)	1130,4 (1,52-4,51)	603,8 (1,53-4,44)	363,753

¹ Percentatges d'increment o disminució de cada paràmetre entre el punt inicial i el punt 6 mesos, els valors corresponen a les mitjanes mínimes quadràtiques obtingudes mitjançant l'ANOVA multifactorial (n=24). Les diferències entre mitjanes s'han estudiat amb el test de Scheffé ($\alpha \leq 0,05$). Diferents superíndexs (a, b, c) en una mateixa fila indiquen diferències significatives ($p < 0,05$). No s'han obtingut diferències significatives en cap dels paràmetres estudiats tant per al factor espai de cap com per la interacció entre l'espai de cap i el factor tractament (control, CD i FD).

² Entre parèntesis s'indiquen les mitjanes dels valors de cada paràmetre al punt inicial i al punt 6 mesos, així com les seves unitats de mesura.

Abreviatures: e.s., error estàndard; CD, olis congelats a -20 °C, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; FD, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; IP, índex de peròxids; ΣSEC, secoiridoïdes; ΣOL, formes derivades de l'oleuropeïna; ΣLIG, formes derivades del ligstròsid; HTy, hidroxitirosol; Ty, tirosol; Σox SEC, formes oxidades de SEC; Σox OL, formes oxidades d'OL; Σox LIG, formes oxidades de LIG.

Pel que fa a l' α -tocoferol, els olis control són els que tenen una pèrdua més gran durant aquest període (-41,1% vs -8,1 i -18,7% dels olis descongelats). De tota manera, aquesta diferència es troba relacionada amb el fet que independentment de la temperatura de conservació, aquest compost disminueix durant els primers mesos fins arribar a establitzar-se, com s'observa al primer estudi de conservació (apartat 5.1). Els valors

absoluts reportats a la mateixa **Taula 5.3-2** reflecteixen aquest comportament, mostrant que al punt inicial de mostreig dels olis descongelats (després de 12 mesos de congelació), l' α -tocoferol ja havia baixat als nivells als quals s'ha estabilitzat. També s'observen diferències significatives entre els olis descongelats CD i FD, sent els olis CD els que tenen una pèrdua menor d' α -tocoferol. Tot i que per aquest paràmetre es fa molt difícil comparar, sembla clar que la degradació d' α -tocoferol no és superior en els olis descongelats.

Els resultats de l'ANOVA multifactorial mostren diferències significatives entre els olis control i descongelats pel que fa a la disminució percentual del contingut de polifenols totals, secoiridoides, OL i LIG. De fet, es dona un increment d'aquests paràmetres als olis descongelats, que és conseqüència de l'augment aparent observat a 1 mes de descongelar; malgrat això, aquests compostos han disminuït en comparació al mes 1. De tota manera, els valors absoluts en els olis control després de 6 mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient són més elevats que en els descongelats.

En relació a l'increment de les formes oxidades (Σ_{ox} SEC, Σ_{ox} OL, Σ_{ox} LIG), l'ANOVA assenjala diferències significatives únicament per Σ_{ox} OL, sent aquest major en els olis control que en els descongelats. De fet, els valors absoluts a 6 mesos mostren que els olis control acumulen més formes oxidades dels secoiridoides, tant d'OL com de LIG, concordant amb els paràmetres oxidatius.

Els increments d'HTy i Ty observats indiquen que durant els 6 mesos de conservació s'ha donat certa hidròlisi dels secoiridoides. En els olis descongelats es dona un augment significativament major d'HTy respecte els olis control, que presenten, en canvi, un major increment de Ty. De tota manera, els valors absoluts mostren que els olis control acumulen més HTy i Ty que els descongelats després de 6 mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient.

En definitiva, en relació al contingut de polifenols les dades no són prou concloents degut a un possible efecte de la isomerització sobre la resposta UV dels secoiridoides i a les diferències entre els punts inicials dels olis control i els descongelats. En quant a les formes oxidades i a la hidròlisi dels polifenols, els resultats no evidencien cap increment en la velocitat de degradació dels olis descongelats respecte als control.

Pel que fa a la majoria de compostos volàtils provinents de la via de la LOX, en general, els resultats de l'ANOVA multifactorial no mostren diferències significatives entre els percentatges d'augment o disminució dels olis control i descongelats (**Taula 5.3-3**). Una excepció són el *cis*-3-hexenal i el compost NI2, dels quals ja s'ha observat una degradació a temperatura ambient en els apartats anteriors (5.1 i 5.2). Per a aquests compostos, s'observa que els olis control pateixen una pèrdua significativament més gran que els olis descongelats, coincidint amb els valors absoluts a 6 mesos. Aquests resultats apunten que el perfil volàtil associat a atributs sensorials positius no es veu més afectat durant els 6 primers mesos de conservació a temperatura ambient en els olis descongelats.

Les petites diferències observades entre els olis control i els olis descongelats pel que fa a l'acumulació de volàtils d'oxidació, juntament amb els paràmetres oxidatius i les formes oxidades dels secoiridoides, indiquen que els olis descongelats no presenten un estat oxidatiu més avançat que els olis control.

Taula 5.3-3. Evolució del perfil de compostos volàtils i els principals atributs sensorials positius de 4 olis durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelats.

	Control	CD	FD	e.s.
Compostos volàtils				
Total	-5,7 ¹ (18,7-17,6) ²	3,0 (20,0-20,7)	-1,5 (20,5-20,2)	4,301
∑Compostos LOX	-8,4 (15,8-14,7)	-0,7 (17,0-17,0)	-3,5 (17,1-16,6)	4,343
∑PD	2,2 (3,234-3,324)	14,1 (3,374-3,836)	5,3 (3,657-3,843)	5,595
∑Alcohols C ₅	7,9 (0,999-1,072)	9,2 (1,136-1,240)	5,4 (1,126-1,187)	3,267
∑Aldehids C ₆	-21,8 (7,519-6,164)	-10,6 (8,002-7,283)	-8,8 (7,53-6,93)	5,054
∑Alcohols C ₆	5,0 (1,948-2,006)	5,3 (2,172-2,282)	-0,9 (2,258-2,246)	4,77
∑Èsters C ₆	1,9 (1,016-1,016)	13,8 (1,121-1,255)	3,3 (1,253-1,300)	6,401
1-Penten-3-ona	-1,4 ^a (0,957-0,933)	-6,4 ^{a,b} (1,026-0,948)	-12,6 ^b (1,059-0,923)	2,518
<i>cis</i> -3-Hexenal	-43,0 ^b (2,937-1,618)	-31,0 ^{a,b} (2,784-1,996)	-21,8 ^a (2,281-1,814)	4,394

	Control	CD	FD	e.s.
NI2	-32,7 ^b (0,519-0,346)	-16,5 ^{a,b} (0,573-0,481)	-14,6 ^a (0,522-0,444)	4,518
<i>trans</i> -2-Hexenal	-7,3 (4,582-4,545)	1,1 (5,218-5,287)	-3,9 (5,249-5,112)	4,236
6-Metil-5-hepten-2-ona	89,9 ^a (0,005-0,010)	98,8 ^a (0,008-0,015)	1,7 ^a (0,107-0,061)	27,293
<i>cis,trans</i> -2,4-Hexadienal	4,1 (0,165-0,169)	16,9 (0,207-0,242)	2,4 (0,219-0,223)	5,892
<i>trans,trans</i> -2,4-Hexadienal	-3,7 ^b (0,333-0,317)	21,4 ^a (0,412-0,500)	4,3 ^{a,b} (0,441-0,457)	6,024
∑Compostos oxidació	50,4 (0,790-1,181)	67,4 (0,731-1,215)	39,2 (0,889-1,246)	9,17
Avaluació organolèptica				
Fruitat	-6,0 ^b (6,02-5,66)	1,5 ^{a,b} (5,63-5,71)	8,7 ^a (5,21-5,63)	2,79
Amarg	10,8 (4,50-4,98)	6,3 (4,72-4,99)	7,0 (4,57-4,89)	2,713
Picant	7,6 (4,89-5,26)	1,1 (5,24-5,28)	1,6 (4,95-5,03)	2,066
Verd	-4,3 ^b (3,90-3,73)	5,9 ^{a,b} (3,60-3,78)	9,1 ^a (3,36-3,63)	3,166
Dolç	-7,5 (4,22-3,91)	-6,4 (3,95-3,70)	-6,5 (4,03-3,77)	1,87
Astringent	11,2 (2,62-2,96)	9,7 (2,69-2,95)	13,0 (2,49-2,80)	3,064
Ametlla	5,7 (2,49-2,62)	-4,8 (2,62-2,48)	0,2 (2,40-2,39)	3,642
Punts	-6,0 ^b (7,66-7,20)	1,7 ^a (7,28-7,40)	2,7 ^a (7,11-7,29)	1,031
Complexitat	4,3 (7,75-8,00)	1,7 (8,88-8,88)	1,2 (8,13-8,13)	7,699

¹ Percentatges d'increment o disminució de cada paràmetre entre el punt inicial i el punt 6 mesos, els valors corresponen a les mitjanes mínimes quadràtiques obtingudes mitjançant l'ANOVA multifactorial (n=24). Les diferències entre mitjanes s'han estudiat amb el test de Scheffé ($\alpha \leq 0,05$). Diferents superíndexs (a, b) en una mateixa fila indiquen diferències significatives ($p < 0,05$). No s'han obtingut diferències significatives en cap dels paràmetres estudiats tant per al factor espai de cap com per la interacció entre l'espai de cap i el factor tractament (control, CD i FD).

² Entre parèntesis s'indiquen les mitjanes dels valors de cada paràmetre al punt inicial i al punt 6 mesos, expressades en mg equivalents de PI/kg oli pel que fa als compostos volàtils.

Abreviatures: e.s., error estàndard; CD, olis congelats a -20 °C, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; FD, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; PD, dímer pentènic; NI2, compost no identificat 2.

En relació a la 6-metil-5-hepten-2-ona, l'ANOVA troba diferències significatives entre els 3 olis però el test de Scheffé no els separa. Això es deu probablement a una gran variabilitat entre els olis, tal com indica l'elevat error estàndard. De fet, en termes de concentració (valors entre parèntesis), s'observa, per una banda, que als olis control i als olis CD s'acumula, coincidint amb els resultats de l'apartat 5.1 respecte l'emmagatzematge a temperatura ambient i amb la bibliografia prèvia; per l'altra, que en els olis que s'havien congelat amb nitrogen líquid (FD), es dona una disminució d'aquest compost. A l'apartat 5.1 ja s'ha remarcat el gran augment d'aquest compost en olis congelats amb nitrogen líquid, i semblaria que un cop descongelats, aquest compost disminueix.

Pel que fa a l'avaluació organolèptica (**Taula 5.3-3**), els olis control presenten una major pèrdua de punts i dels atributs verd i fruitat que els olis descongelats. És a dir, la velocitat de degradació, que en el cas de l'avaluació organolèptica seria la velocitat de pèrdua d'atributs, és major en els olis control que en els olis descongelats. Tot i així, els valors inicials mostren que els olis control parteixen d'una puntuació, intensitat del fruitat i del verd més elevades. Per altra banda, els atributs relacionats amb el contingut de polifenols (amarg, picant i astringent) augmenten en tots els olis i, en conseqüència, la percepció de l'atribut dolç disminueix. Aquest augment, que en el olis control no es correlaciona amb el contingut de polifenols, podria ser degut a què quan disminueix la intensitat d'altres atributs positius com el fruitat i el verd, altres atributs es perceben com a més intensos.

En definitiva, els resultats mostren que els olis descongelats tampoc es degraden més ràpidament que els olis control pel que fa a l'avaluació organolèptica.

5.3.2 Evolució de la qualitat d'un oli Premium filtrat i un no filtrat després de descongelar

El mateix estudi s'ha dut a terme amb els olis de l'estudi 2, un oli filtrat (FI) i el seu corresponent oli no filtrat (NFI), per establir si la congelació i posterior descongelació pot afectar de manera diferent l'estabilitat de l'oli si no ha estat sotmès a un procés de filtració. Com a l'apartat 5.3.1, els canvis durant el primer mes d'emmagatzematge són mínims. La **Taula 5.3-4** mostra els resultats obtinguts en el període de 6 mesos per a aquests dos olis. En base a l'absència de diferències significatives entre les dues

composicions de l'espai de cap observades en l'apartat 5.3.1, s'han fet les mitjanes d'aquestes dues condicions per a cada grup d'olis (control, CD, FD). A la taula es mostra una selecció dels paràmetres més rellevants. Les matrius completes de resultats es poden consultar a l'annex 8.3.

Taula 5.3-4. Evolució dels principals paràmetres avaluats d'un oli filtrat (FI) i un no filtrat (NFI) durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelats.

	Control (FI)	CD (FI)	FD (FI)	Control (NFI)	CD (NFI)	FD (NFI)
Acidesa (% àcid oleic)	-5,49 ¹ (0,067-0,063) ²	-11,2 (0,074-0,065)	-4,95 (0,072-0,064)	-9,30 (0,073-0,066)	27,6 (0,061-0,078)	30,6 (0,061-0,079)
IP (mEq O ₂ /kg)	122,6 (2,0-4,5)	162,8 (1,9-4,8)	124,5 (2,5-5,5)	167,3 (2,1-5,5)	172,9 (2,0-5,2)	143,6 (2,2-5,4)
K ₂₃₂	20,4 (1,37-1,65)	19,8 (1,38-1,65)	22,5 (1,37-1,68)	21,4 (1,35-1,65)	18,6 (1,32-1,57)	21,7 (1,30-1,58)
K ₂₆₈	1,51 (0,129-0,127)	15,8 (0,111-0,128)	14,5 (0,111-0,127)	-18,3 (0,120-0,098)	-4,03 (0,104-0,099)	4,39 (0,101-0,105)
α-Tocoferol (mg/kg)	-33,3 (504,0-336,2)	-16,1 (320,4-268,5)	-8,7 (337,0-300,5)	-30,3 (444,5-310,0)	-17,9 (325,0-266,8)	-9,7 (316,8-285,9)
ΣSEC (mg/kg)	-18,3 (405,2-331,2)	18,8 (273,2-324,2)	16,4 (252,4-292,5)	-51,9 (337,9-162,8)	-27,0 (243,7-216,0)	-11,5 (223,9-223,5)
Σ _{ox} SEC (mg/kg)	58,2 (3,02-4,78)	139,0 (3,23-7,70)	133,3 (3,06-7,14)	78,6 (5,88-10,5)	802,7 (3,14-28,4)	659,9 (3,10-23,9)
ΣLOX (mg Eq PI/kg)	-7,81 (15,5-14,3)	-9,71 (18,4-16,6)	1,13 (16,9-17,1)	-79,2 (12,3-2,57)	-74,9 (17,0-4,27)	-69,6 (16,5-5,01)
ΣVolàtils oxidació (mg Eq PI/kg)	56,0 (0,066-0,103)	102,2 (0,093-0,189)	98,2 (0,090-0,179)	18,6 (0,058-0,069)	66,7 (0,078-0,128)	75,9 (0,087-0,153)
Fruitat	-8,28 (6,57-6,03)	2,19 (5,79-5,92)	-4,53 (5,97-5,69)	-55,9 (5,10-2,25)	-20,4 (5,00-3,98)	-24,2 (5,50-3,83)
Amarg	7,37 (4,87-5,23)	-0,23 (4,92-4,91)	1,12 (4,72-4,77)	-19,1 (4,43-3,59)	-7,3 (4,39-4,05)	-7,06 (4,62-4,29)
Picant	-5,26 (5,38-5,10)	3,30 (4,94-5,11)	-0,55 (5,12-5,08)	-20,7 (4,88-3,88)	-8,74 (4,83-4,40)	-7,91 (4,90-4,52)
Verd	-11,7 (4,30-3,80)	-4,76 (3,97-3,78)	-4,34 (4,07-3,89)	-96,3 (3,33-0,13)	-21,2 (3,40-2,68)	-29,7 (3,37-2,35)

¹ Percentatge d'increment o disminució de cada paràmetre entre el punt inicial i el punt 6 mesos.

² Entre parèntesis s'indiquen les mitjanes dels valors de cada paràmetre al punt inicial i al punt 6 mesos, així com les seves unitats de mesura.

Abreviatures: CD, olis congelats a -20 °C, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; FD, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; IP, índex de peròxids; Σ_{ox} SEC, formes oxidades dels secoiridoïdes; ΣLOX, suma dels compostos volàtils originats per la via de la LOX.

Les diferències entre l'oli FI i NFI per als paràmetres avaluats confirmen els resultats exposats al capítol 5.2.

Pel que fa a l'efecte de de la congelació i descongelació, l'oli FI es comporta de manera molt similar als 4 olis de l'apartat anterior (5.3.1) pel que fa a la majoria de paràmetres.

En el cas del mateix oli no filtrat (NFI), s'observen algunes diferències durant l'emmagatzematge a temperatura ambient dels olis descongelats respecte als olis control. Destaca una major acumulació de formes oxidades dels secoiridoides i de compostos d'oxidació provinents de l'oxidació en els olis descongelats. En canvi, els principals atributs positius (fruitat, verd, amarg i picant) disminueixen més en els olis control que en els descongelats. Aquesta major disminució es podria relacionar, per als atributs fruitat i verd, amb la pèrdua de compostos de la LOX observada (valors absoluts), i pels atributs amarg i picant, amb la pèrdua de secoiridoides (valors absoluts).

En resum, en el cas de l'oli NFI, els olis descongelats, tot i presentar valors similars pel que fa als paràmetres oxidatius, acumulen més formes oxidades dels secoiridoides així com productes volàtils d'oxidació, indicant un estat d'oxidació lleugerament més avançat que els olis control. Tot i així, a nivell sensorial, els olis descongelats mantenen millor els principals atributs positius. En definitiva, també per als olis no filtrats, la descongelació no suposa un augment clar de la seva velocitat de degradació.

5.3.3 Conclusions sobre l'estudi de l'evolució de la qualitat dels olis Premium després de descongelar

- Globalment, els valors obtinguts en les mostres analitzades d'olis d'oliva verges tant filtrats com no filtrats permeten concloure que la congelació i posterior descongelació i emmagatzematge a temperatura ambient dels olis no es tradueix en una major degradació de la seva qualitat, ni oxidativa ni sensorial, contràriament a la creença popular.

5.4 Estudi del perfil de clorofil·les en olis congelats

Tal com s'ha vist als apartats de resultats 5.1 i 5.2, s'observa una gran diferència entre l'evolució del color verd en els olis congelats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (C) i en els olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid (F): mentre en els olis C el color verd es manté o disminueix poc al llarg dels 24 mesos de l'estudi, els olis F perden aquest color dràsticament, especialment durant els primers mesos de l'emmagatzematge (veure **Figura 5.1-5** i **Figura 5.2-11c**). La feofitinització de les clorofil·les, que genera un canvi de color verd brillant a un color verd oliva fosc, és un procés que s'inicia durant l'extracció de l'oli i que segueix al llarg de l'emmagatzematge (105,106). En base a aquest fet, els resultats suggereixen que la congelació dels olis amb nitrogen líquid accelera la feofitinització de les clorofil·les. Aquesta hipòtesi es planteja per primera vegada en descongelar els vials C i F al mes 6 de l'estudi 1 de conservació (**Figura 5.4-1**).



Figura 5.4-1. Vials descongelats després de 6 mesos conservats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. El vial de l'esquerra s'havia congelat a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (C). El vial de la dreta s'havia congelat amb nitrogen líquid (F).

Per tal de comprovar aquesta hipòtesi, es decideix monitorar el perfil de clorofil·les dels olis C i F als punts d'anàlisi restants (punt 12 i 24 mesos) de l'estudi 1. D'aquesta manera, s'obtenen 32 mostres d'olis congelats (4 olis x 2 punts d'anàlisi x 2 velocitats de congelació x 2 composicions de l'espai de cap). Aquestes dades s'utilitzen per establir correlacions entre el contingut de clorofil·les i el color instrumental, amb l'objectiu de comprovar que els canvis de color observats en els olis a l'inici de l'estudi 1 (temps 0 i 6) es deuen a un canvi en el perfil de clorofil·les.

A més, es determina el perfil de clorofil·les en tots els punts d'anàlisi de les mostres congelades de l'oli filtrat de l'estudi 2 conservació. Aquestes dades permeten observar

l'evolució del contingut de clorofil·les al llarg de 24 mesos en els olis congelats C i F i estudiar aquest fenomen amb més profunditat.

5.4.1 Correlacions entre el contingut clorofil·les i les coordenades de color L*a*b* en els olis congelats del primer estudi de conservació

Els resultats de les correlacions entre el contingut de clorofil·les, feofitines i el color (L*a*b*) de 32 mostres d'olis congelats corresponents als punts 12 i 24 de l'estudi 1 es mostren a la **Taula 5.4-1**.

Taula 5.4-1. Coeficients de correlació de Pearson entre els continguts de clorofil·les, feofitines i les coordenades de color L*a*b* en olis congelats (n=32).

CA	CB	PA	PB	L*	a*	b*	
r=1 n=32	r=0,891** p (<0,01) n=32	r=-0,609** p (<0,01) n=32	r=-0,755** p (<0,01) n=32	r=-0,286 p (0,113) n=32	r=-0,676** p (<0,01) n=32	r=-0,013 p (0,944) n=32	CA
	r=1 n=32	r=-0,382* p (0,031) n=32	r=-0,716** p (<0,01) n=32	r=-0,525** p (<0,01) n=32	r=-0,489** p (<0,01) n=32	r=0,109 p (0,552) n=32	CB
		r=1 n=32	r=0,826** p (<0,01) n=32	r=-0,148 p (0,418) n=32	r=0,474** p (<0,01) n=32	r=-0,231 p (0,204) n=32	PA
			r=1 n=32	r=0,090 p (0,626) n=32	r=0,582** p (<0,01) n=32	r=-0,130 p (0,479) n=32	PB
				r=1 n=32	r=-0,335* p (0,061) n=32	r=-0,547** p (<0,01) n=32	L*
					r=1 n=32	r=0,571** p (<0,01) n=32	a*
						r=1 n=32	b*

r: coeficient de correlació de Pearson; p: grau de significació; n: nombre de mostres; *p ≤ 0.05; **p ≤ 0.01; CA: clorofil·la a; CB: clorofil·la b; PA: feofitina a; PB: feofitina b. Dades obtingudes a partir de 32 mostres d'OOVE Premium congelats amb dues velocitats de congelació (C i F) provinents de l'estudi 1 de conservació (Annex 8.4).

S'observa una forta correlació negativa entre la component a* i la concentració de clorofil·les a (r=-0,676) i b (r=-0,489). A més, la component a* es correlaciona positivament amb la concentració de feofitines a (r=0,474) i b (r=0,582). D'aquests resultats es desprèn, per una banda, que la determinació del color instrumental en olis

d'oliva és un bon indicador del seu contingut en clorofil·les, quant més alt és el contingut en clorofil·les més negatiu és el valor de a^* .

Per altra banda, aquests resultats permeten confirmar que l'augment de la component a^* observat en els olis F del primer estudi de conservació, dels quals no es tenen totes les dades del perfil de clorofil·les (a 0 i 6 mesos), es deu principalment a la feofitinització de les clorofil·les, doncs aquests olis per exemple als 12 mesos presenten un contingut en feofitines (21,8 mg/kg) molt superior al que presenten els olis C (11,2 mg/kg)..

5.4.2 Estudi de la feofitinització de les clorofil·les en olis congelats amb nitrogen líquid

La **Figura 5.4-2** mostra l'evolució del perfil de clorofil·les, expressat en percentatge, dels olis congelats (C i F) de l'oli filtrat de l'estudi 2. S'observa clarament que en l'oli F es dona més feofitinització que en l'oli C, i que aquesta es dona principalment de la forma α : al final de l'estudi, la clorofil·la α s'ha reduït un 62,5% en l'oli C mentre que a l'oli F aquesta reducció és del 89%. A més, aquesta feofitinització en l'oli F es dona a l'inici de l'estudi: el contingut en clorofil·la α es redueix un 69,5% durant els 6 primers mesos.

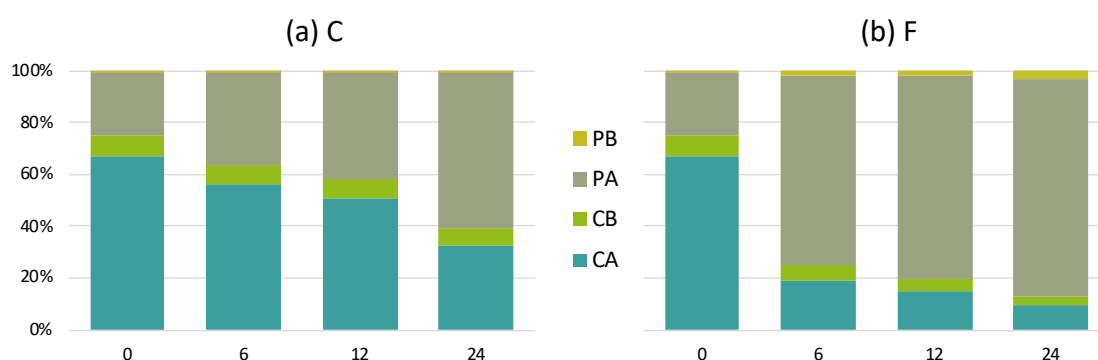


Figura 5.4-2. Evolució del perfil de clorofil·les, expressat en percentatge, dels olis C (a) i F (b) al llarg de 24 mesos d'emmagatzematge a -20 °C (oli filtrat de l'estudi 2 de conservació). C: oli congelat a -20 °C; F: oli congelat amb nitrogen líquid. CA: clorofil·la α ; CB: clorofil·la b ; PA: feofitina α ; PB: feofitina b .

Tal com s'ha comentat anteriorment, la pèrdua del Mg^{2+} central de l'anell de porfirina de la clorofil·la és la que produeix el canvi de color observat en la feofitinització. Aquesta pèrdua del Mg^{2+} es pot donar per calor, pH àcid, i probablement per l'acció d'unes substàncies no identificades amb activitat desquelant del Mg^{2+} (105,190). Es creu que aquestes substàncies són funcionalment similars a un enzim però de naturalesa diferent (105). Tenint en compte el baix contingut d'aigua dels olis congelats amb nitrogen líquid (apartats 5.1 i 5.2), l'explicació més plausible semblava que la pèrdua del Mg^{2+} es donés

al moment de congelar amb nitrogen líquid degut a algun canvi físic produït per la brusca baixada de la temperatura.

Per tal de comprovar si la feofitinització es dona a l'instant de congelar amb nitrogen líquid es realitza la següent prova: congelació d'un vial d'oli a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (C) i d'un altre vial del mateix amb nitrogen líquid (F), posterior emmagatzematge a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 24 hores i anàlisi del perfil de clorofil·les i determinació del color instrumental. Els resultats de la prova (**Figura 5.4-3**) descarten aquesta hipòtesi: el perfil de clorofil·les i el color són pràcticament iguals en els dos vials (C i F) després de 24 hores a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

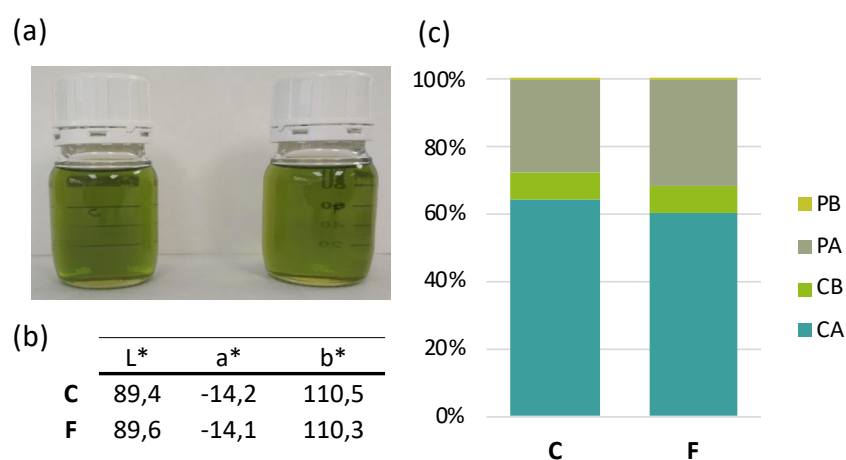


Figura 5.4-3. Resultats de la prova ràpida: (a) Fotografia dels vials C (esquerra) i F (dreta) després de 24 hores a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) Resultats del color instrumental. (c) Perfil de clorofil·les dels olis C i F expressat en percentatge. C: oli congelat a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; F: oli congelat amb nitrogen líquid. CA: clorofil·la α ; CB: clorofil·la β ; PA: feofitina α ; PB: feofitina β .

Per tant, considerant també els resultats de l'estudi de conservació, en els que s'observa una feofitinització durant els 6 primers mesos en els olis F, els resultats de la prova suggereixen que, a més de la congelació amb nitrogen líquid, es necessita un cert temps per a què es doni aquesta pèrdua de clorofil·les. Per tal de monitorar aquesta feofitinització, es realitza un nou estudi analitzant el color i el perfil de clorofil·les en un oli congelat amb nitrogen líquid i emmagatzemat a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant un any.

Els resultats d'aquest estudi es mostren a la **Figura 5.4-4a** i **b**. Els resultats confirmen que en olis congelats amb nitrogen líquid i emmagatzemats a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ es dona una pèrdua de color verd (**Figura 5.4-4a**) i principalment de la clorofil·la α , en part deguda a la seva feofitinització (**Figura 5.4-4b**). A més, tal com mostra la **Figura 5.4-4b**, la degradació de la clorofil·la α es dona principalment durant els primers 100 dies d'emmagatzematge.

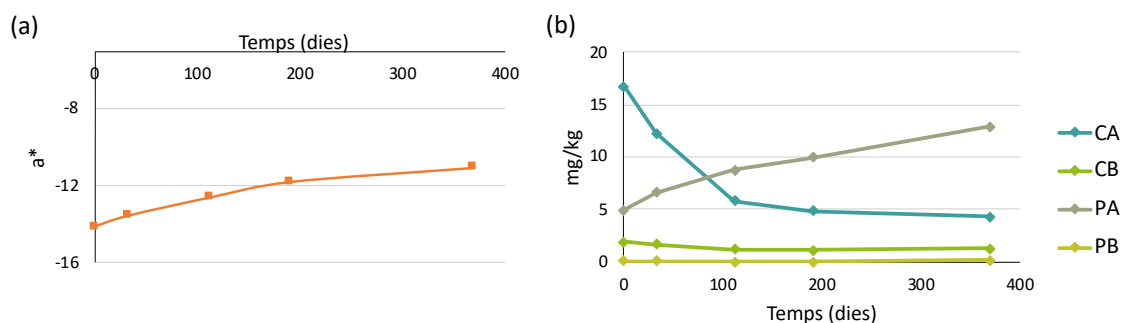


Figura 5.4-4. Evolució de la component a^* (a) i del perfil de clorofil·les (b) en un oli congelat amb nitrogen líquid al llarg de l'emmagatzematge a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. CA: clorofil·la a ; CB: clorofil·la b ; PA: feofitina a ; PB: feofitina b .

En resum, la congelació amb nitrogen líquid d'olis d'oliva amb un alt contingut en clorofil·les i el seu posterior emmagatzematge a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ generen una degradació més ràpida de la clorofil·la a en comparació amb la congelació a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aquesta degradació, causada en part per una feofitinització, es dona principalment durant els 100 primers dies d'emmagatzematge.

5.4.3 Conclusions sobre l'estudi del perfil de clorofil·les en olis congelats

- La coordenada a^* de l'espai de color CIELAB presenta una correlació negativa amb el contingut de clorofil·les i positiva amb el contingut de feofitines, i és, doncs, un bon indicador de la feofitinització.
- La congelació dels OOVE Premium amb nitrogen líquid provoca una degradació quasi total de la clorofil·la a durant els 100 primers dies d'emmagatzematge a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, causada en part per una feofitinització.

5.5 Relació del punt de fum amb altres paràmetres de composició de l'oli d'oliva

5.5.1 Modificacions del mètode oficial de determinació del punt de fum

Tal com s'ha introduït en l'apartat d'antecedents bibliogràfics (2.3.1), el mètode de l'AOCs per a la determinació del punt de fum (131) és un mètode molt empíric que es basa principalment en l'observació visual del punt final, temperatura mínima a la qual un oli comença a fumejar de manera tènue i contínua. El mètode recomanat actualment per l'AOCs, revisat al 2009, encara recomana com a font d'il·luminació una bombeta incandescent de 100w i que emeti una "llum de dia". Actualment les bombetes incandescents estan en desús i al mercat es troben principalment bombetes LED. El canvi de bombeta incandescent a LED planteja la qüestió de si la temperatura de color de la font de llum té un efecte sobre la visualització del punt final i, en conseqüència, sobre la precisió i exactitud del mètode.

La **Taula 5.5-1** mostra els resultats de les proves de determinació del punt de fum en un mateix oli realitzades amb 3 bombetes LED d'intensitat equivalent a una bombeta incandescent de 100w (1521 lúmens) i amb 3 temperatures de color diferents: 2700 K, 4000 K i 6500 K. Els resultats mostren clarament que la bombeta de 2700 K, que és la més semblant a la temperatura de color de les bombetes incandescents recomanades pel mètode de l'AOCs, és la que implica més variabilitat en la mesura: la desviació estàndard i el coeficient de variació són més de 3 vegades superiors als de les determinacions fetes amb les bombetes de 4000 i 6500K.

Taula 5.5-1. Determinació del punt de fum (°C) en un mateix oli utilitzant 3 bombetes amb diferents temperatures de color: 2700 K, 4000 K i 6500 K (n = 4).

	2700 K	4000 K	6500 K
1	232	222	222
2	224	222	224
3	226	224	224
4	228	222	224
Mitjana	227,5	222,5	223,5
Desviació estàndard	3,4	1	1
Coeficient de variació (%)	1,5	0,4	0,4

Els resultats d'una segona prova realitzada amb un altre oli i amb les bombetes de 4000 K i 6500 K, es mostren a la **Taula 5.5-2**. Les determinacions amb la bombeta de 6500 K presenten una desviació estàndard i un coeficient de variació més baixos que la bombeta de 4000 K. En base a aquests resultats, les determinacions del punt de fum s'han realitzat amb una bombeta de 6500 K.

Taula 5.5-2. Determinació del punt de fum (°C) en un mateix oli utilitzant 2 bombetes amb diferents temperatures de color: 4000 K i 6500 K (n = 6).

	4000 K	6500 K
1	200	204
2	202	202
3	204	202
4	202	202
5	204	202
6	204	202
Mitjana	202,7	202,3
Desviació estàndard	1,6	0,8
Coeficient de variació (%)	0,8	0,4

5.5.2 Relació del punt de fum amb altres paràmetres de composició de l'oli d'oliva

Tal com s'ha introduït a l'apartat 3.2.4, per tal d'estudiar la relació entre el punt de fum i diverses característiques fisicoquímiques de l'oli, es determinen el punt de fum, l'acidesa, l'IP, la K_{232} i la K_{268} , l'IEO, el contingut d' α -tocoferol, el perfil de polifenols i d'àcids grassos, així com la humitat i matèria volàtil, de 56 mostres d'oli d'oliva de diferents categories comercials. D'aquestes, 19 són OOVE, 29 són OOV, 4 pertanyen a la categoria comercial oli d'oliva i 4 a la categoria oli de sansa d'oliva. A la categoria d'oli d'oliva hi pertanyen els olis que són barreja d'olis d'oliva refinats i olis d'oliva verges, mentre que a la categoria oli de sansa d'oliva hi pertanyen olis constituïts per una mescla d'oli de sansa d'oliva refinat i olis d'oliva verges, tal com recull la normativa europea (7).

Als resultats obtinguts s'aplica la regressió de mínims quadrats parcials (en anglès *partial least squares*, PLS) amb l'objectiu de construir un model complet que permeti explorar les relacions entre les variables mesurades i el punt de fum de totes les mostres d'oli analitzades (n=56) (Model M1a, **Figura 5.5-1**). Pel que fa a les variables que s'inclouen al model, cal considerar que els valors de K_{232} i K_{268} en olis refinats no reflecteixen sols

el seu estat oxidatiu com en les mostres d'olis verges, ja que durant el procés de refinació es generen diens i triens conjugats que absorbeixen a 232 nm i 268 nm respectivament (25). Per tant, aquestes variables no s'inclouen al model M1a, que conté mostres d'olis de les categories oli d'oliva i oli de sansa d'oliva, i s'elabora un segon model complet (M2a), incloent la K_{232} i K_{268} , desenvolupat amb mostres d'olis d'oliva verges ($n=48$) (**Figura 5.5-1**).

En relació al perfil d'àcids grassos, per als dos models complets, s'agrupen els àcids grassos individuals en 3 variables: percentatge d'àcids grassos saturats (AGS), percentatge d'àcids grassos monoinsaturats (AGMI) i d'àcids grassos poliinsaturats (AGPI).

De manera similar, els polifenols individuals s'agrupen en diferents variables en base a l'activitat antioxidant i la senzillesa de la seva determinació (polifenols totals; *o*-difenols; fenols simples i secoiridoides; hidroxitirosol, tirosol i secoiridoides). Per tal d'evitar introduir informació redundant als models, es desenvolupen diversos models incloent cada vegada una variable o conjunt de variables diferents (Annex 8.5). En base a la variància explicada del punt de fum (R^2Y) dels diferents models s'escull, finalment, incloure als models complets les variables hidroxitirosol (HTy), tirosol (Ty), i els secoiridoides (SEC).

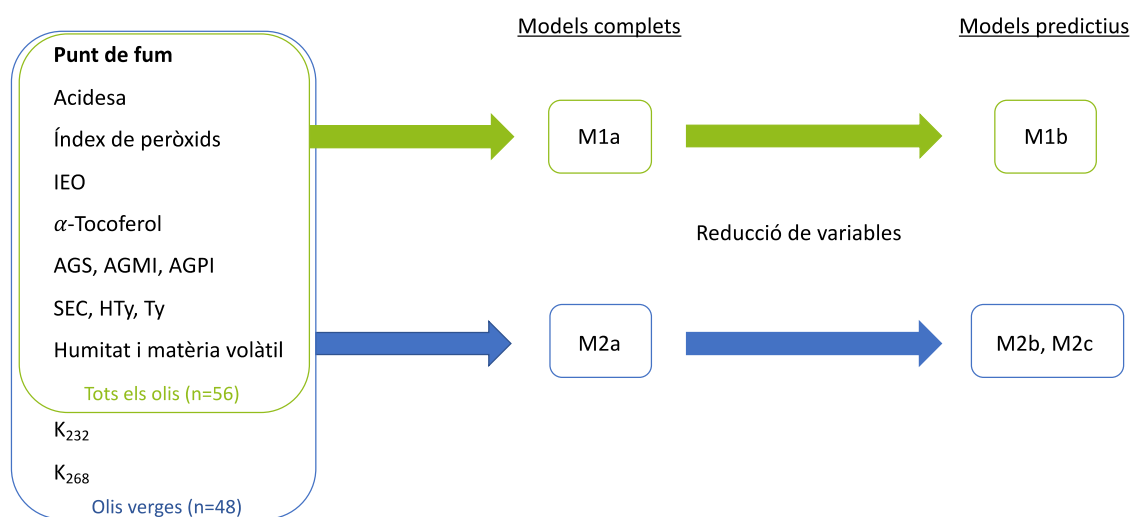


Figura 5.5-1. Models PLS creats a partir de les mostres i paràmetres de l'estudi. IEO, índex d'estabilitat oxidativa; SEC, contingut de secoiridoides; HTy, contingut d'hidroxitirosol; Ty, contingut de tirosol; AGS, percentatge d'àcids grassos saturats; AGMI, percentatge d'àcids grassos monoinsaturats; AGPI, percentatge d'àcids grassos poliinsaturats.

Amb l'objectiu d'obtenir una equació senzilla per a la predicció del punt de fum amb el mínim de determinacions analítiques, es redueix el nombre de variables dels models complets M1a i M2a, obtenint els models predictius M1b, M2b i M2c (**Figura 5.5-1**). El criteri utilitzat per a la selecció de variables es basa en la significació del seu coeficient de regressió amb el punt de fum, que ve donada per les mesures d'incertesa (interval de confiança i error estàndard de validació encreuada o cvSE) derivades del mètode Jackknife d'estimació de la variància i el biaix.

5.5.2.1 Models per a olis d'oliva de totes les categories comercials (M1)

La **Figura 5.5-2** mostra els coeficients de regressió (centrats i escalats) de les variables utilitzades per al model complet creat amb olis d'oliva de totes les categories comercials (M1a). Aquests coeficients permeten interpretar la influència de les variables del model en el punt de fum. S'observa que, per al conjunt de mostres estudiat, l'acidesa, l'IP i el percentatge d'AGS estan linealment relacionats amb el punt de fum de forma significativa.

L'acidesa, amb el coeficient de regressió més gran, es relaciona negativament amb el punt de fum, coincidint amb estudis previs (138). L'IP també es relaciona negativament. Aquest resultat, el qual no s'ha descrit prèviament a la literatura científica, es justifica pel fet que els peròxids són prooxidants i a més es poden descompondre en compostos volàtils, contribuint a l'aparició de fum.

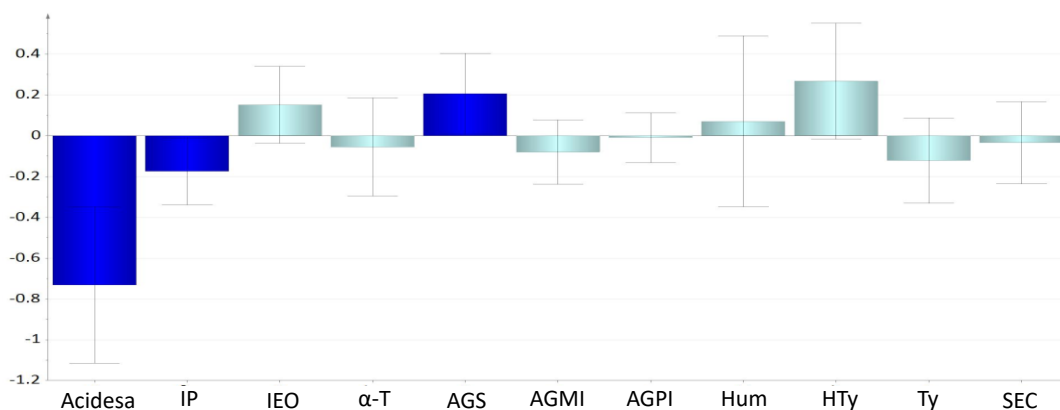


Figura 5.5-2. Coeficients de regressió (centrats i escalats) del model complet per a olis d'oliva de totes les categories comercials (M1a). Els coeficients són significatius ($p < 0,05$) quan l'interval de confiança derivat del Jackknife no inclou el 0 (marcats en blau fosc). Abreviatures: IP, índex de peròxids; IEO, índex d'estabilitat oxidativa; α -T, α -tocoferol; AGS, % d'àcids grassos saturats; AGMI, % d'àcids grassos monoinsaturats; AGPI, % d'àcids grassos poliinsaturats; Hum, humitat i matèria volàtil; HTy, hidroxitirosol; Ty, tirosol; SEC, secoiridoides.

El percentatge d'AGS es relaciona positivament amb el punt de fum. Aquest paràmetre varia entre un 12,5% i un 19,9% en les mostres estudiades, i representa principalment àcid palmític i àcid esteàric en menor mesura (veure Annex 8.5). Aquest fet podria estar relacionat amb la major estabilitat oxidativa dels AGS i la seva menor propensió a generar compostos d'oxidació volàtils. De fet, l'energia necessària per donar lloc a un radical alquil creix en aquest ordre: linoleic (C18:2) < oleic (C18:1) < àcid esteàric (C18:0), la qual cosa explica la seva diferent velocitat d'oxidació durant l'oxidació tèrmica o l'autooxidació (126). Per tant, els àcids grassos insaturats es poden oxidar i descompondre en compostos volàtils més fàcilment, la qual cosa fa que els olis més insaturats puguin tenir punts de fum més baixos. Això podria explicar que com més alt és el contingut en àcids grassos saturats, més elevat és el punt de fum d'un oli.

La resta de paràmetres relacionats amb l'estabilitat oxidativa dels olis (IEO, α -tocoferol, HTy, Ty i SEC) no presenten coeficients de regressió significatius en aquest model. Si s'assumeix que el fum està compost en part per productes de descomposició per oxidació dels àcids grassos, i considerant l'activitat antiradicalària dels antioxidants, que alenteix l'oxidació, caldria esperar una relació positiva i significativa entre el punt de fum i el contingut d'antioxidants. És possible que la inclusió de mostres d'olis refinats al model no permeti obtenir aquesta relació: les mostres d'olis refinats es caracteritzen per un punt de fum alt i una acidesa molt baixa, així com un baix IEO, probablement degut al baix contingut en polifenols (pràcticament 0 en els olis de sànsa, veure annex 8.5).

En base a les variables amb coeficients significatius del model complet M1a (acidesa, IP, AGS) es construeix un model intermedi. En aquest, el coeficient d'IP no és significatiu, de manera que es desenvolupa un nou model exclouent aquesta variable (model predictiu M1b) (**Taula 5.5-3**). Aquest model, que només inclou l'acidesa i el percentatge d'AGS, presenta un major poder de predicció que el model complet (M1a), tal com indiquen el seu menor error de predicció (en anglès, *root mean square error of cross-validation*, RMEScv) i el seu major coeficient de determinació (Q^2). Aquest indica la fracció de la variància del punt de fum que es pot predir, estimada per validació encreuada (en anglès, *cross-validation*). Aquests resultats indiquen que utilitzant només l'acidesa i el percentatge d'AGS es pot crear un bon model predictiu per al punt de fum,

que a la vegada implica tan sols dues determinacions analítiques. De tota manera, cal considerar que es tracta d'un model preliminar i que seria necessari incloure més mostres per confirmar els resultats obtinguts.

Taula 5.5-3. Principals característiques dels models per a olis d'oliva de totes les categories comercials.

Model	n	Variables	Variables latents	R ² X	R ² Y	Q ²	RMSEcv
M1a	56	11	4	77,5	82,6	71,6	7,56
M1b	56	2	1	50,7	76,6	75,1	7,21

Abreviatures: R²X, percentatge de la variància de X utilitzada pel model; R²Y, percentatge de la variància d'Y (punt de fum) explicada pel model; Q², coeficient de determinació; RMSEcv, error quadràtic mitjà de validació encreuada

Per últim, l'equació de predicció del punt de fum per a aquest model (M1b), obtinguda a partir dels coeficients de regressió sense escalar ni centrar, és a dir, tenint en compte les unitats de cada variable, es mostra a la **Figura 5.5-3** juntament amb la gràfica dels valors observats del punt de fum (eix Y) contra els valors predits del punt de fum (eix X). S'observa una baixa dispersió, que indica que els valors predits són bastant similars als valors observats, tal com es podia preveure pel baix RMSEcv obtingut.

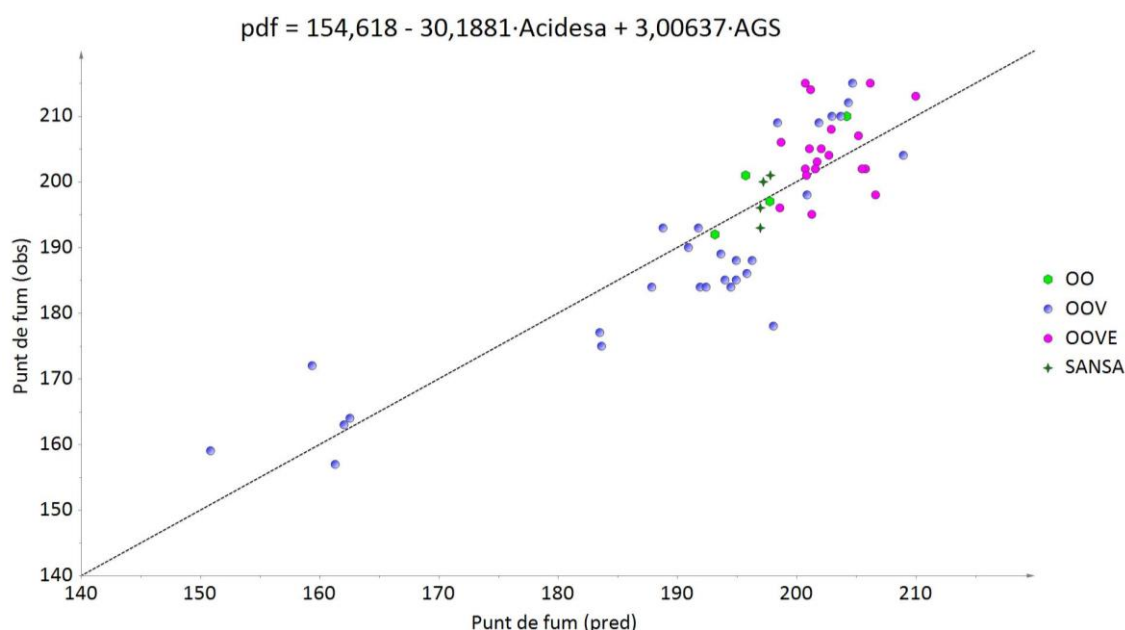


Figura 5.5-3. Gràfica dels valors observats del punt de fum contra els valors predits del punt de fum per a cada mostra a partir del model predictiu per a olis d'oliva de totes les categories comercials (M1b). Si el valor predit coincideix amb l'observat, la mostra es situa sobre la línia de punts. L'equació de predicció del punt de fum es mostra a dalt. Abreviatures: pdf, punt de fum; AGS, % d'àcids grassos saturats; OO, oli d'oliva; OOV, oli d'oliva verge; OOVE, oli d'oliva verge extra; SANSÀ, oli de sansa d'oliva.

5.5.2.2 Models per a olis d'oliva verges (M2)

La **Figura 5.5-4** mostra els coeficients de regressió de les variables utilitzades al model complet per a olis d'oliva verges (M2a). S'observa, com en el model complet anterior (M1a), una relació significativa del punt de fum amb l'acidesa i el percentatge d'AGS. Tot i així, en comparació amb el model M1a, el coeficient de regressió de l'acidesa és més petit, fet que suggereix que en olis verges el punt de fum està més relacionat amb altres factors.

Els coeficients de regressió de l'IP, K_{232} i K_{268} mostren que el punt de fum està més relacionat amb els productes d'oxidació secundària (K_{268} , coeficient significatiu) que amb els productes d'oxidació primària (IP i K_{232} coeficients no significatius). Aquest resultat es justifica pel fet que part dels productes d'oxidació secundària són volàtils i per tant contribueixen més directament que els productes d'oxidació primària a l'aparició de fum.

Per últim, els coeficients de regressió (positius i significatius) de l'IEO i el contingut de SEC mostren que aquests dos paràmetres estan relacionats amb el punt de fum i indiquen la contribució del contingut d'antioxidants en l'augment del punt de fum en olis verges. El fet que l' α -tocoferol no contribueixi a la predicció del punt de fum en la mateixa mesura que els secoiridoides es podria explicar per la menor contribució d'aquest a l'estabilitat oxidativa dels olis segons Mateos et al. (78).

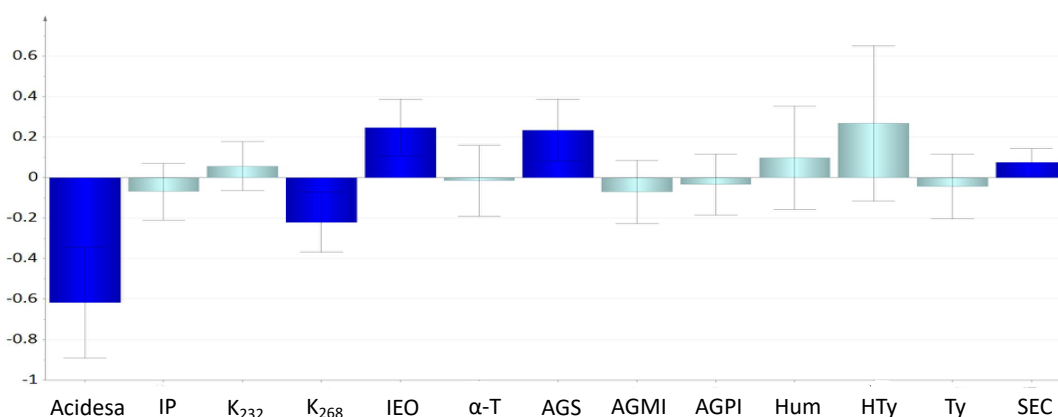


Figura 5.5-4. Coeficients de regressió (centrats i escalats) del model complet per a olis d'oliva verges (M2a). Els coeficients són significatius ($p < 0,05$) quan l'interval de confiança derivat del Jackknife no inclou el 0 (marcats en blau fosc). Abreviatures: IP, índex de peròxids; IEO, índex d'estabilitat oxidativa; α -T, α -tocoferol; AGS, % d'àcids grassos saturats; AGMI, % d'àcids grassos monoinsaturats; AGPI, % d'àcids grassos poliinsaturats; Hum, humitat i matèria volàtil; HTy, hidroxitirosol; Ty, tirosol; SEC, secoiridoides.

A partir de les 5 variables amb coeficients significatius del model complet M2a (acidesa, K_{268} , IEO, AGS, SEC) es construeix un model intermedi, en el que el contingut de SEC presenta un coeficient no significatiu. Excloent aquesta variable s'arriba al model predictiu M2b, que inclou acidesa, K_{268} , IEO i AGS (**Taula 5.5-4**). Com s'observa a la **Taula 5.5-4**, els coeficients de regressió de les 4 variables del model són significatius, sent l'acidesa la que presenta un coeficient més gran. Donat que un model de predicció hauria d'incloure el mínim de variables possibles per tal de ser fàcilment aplicable, i que l'acidesa presenta el major coeficient de regressió al model M2b, s'avalua la reducció de les variables restants construint models ometent una variable diferent cada vegada (models M2b*, M2b**, M2b***).

Taula 5.5-4. Coeficients de regressió centrats i escalats (CoeffCS) i errors estàndard Jackknife de validació encreuada (cvSE) dels models creats a partir del model complet per a olis d'oliva verges (M2a).

	M2b		M2b*		M2b**		M2b***		M2c*		M2c	
	CoeffCS	cvSE	CoeffCS	cvSE	CoeffCS	cvSE	CoeffCS	cvSE	CoeffCS	cvSE	CoeffCS	cvSE
Acidesa	-0,498¹	0,115	-0,66	0,184	-0,674	0,192	-0,736	0,15	-0,751	0,109	-0,807	0,161
K_{268}	-0,26	0,157	-0,108	0,262			-0,133	0,263				
IEO	0,341	0,084	0,231	0,264	0,216	0,13			0,163	0,147		
AGS	0,18	0,14			0,309	0,256	0,315	0,251			0,291	0,145

¹ Els coeficients en negreta són significatius (el seu valor absolut és major que el cvSE).

Abreviatures: *,**,***; models intermedis; IEO, índex d'estabilitat oxidativa; AGS, % d'àcids grassos saturats.

La **Taula 5.5-5** mostra les principals característiques dels models complet i predictius desenvolupats a partir de les mostres d'olis verges. Tots els models predictius obtinguts presenten coeficients de determinació (Q^2) lleugerament inferiors i errors (RMSEcv) lleugerament majors que el model M2a. Tot i així, a l'hora de buscar un model predictiu senzill i basat en el menor nombre possible de determinacions analítiques, és convenient buscar el millor compromís entre el poder de predicció del model i el nombre de variables utilitzades.

El millor dels models (major Q^2 i menor RMSEcv) obtinguts per omisió d'una variable és el M2b** (**Taula 5.5-5**), que inclou acidesa, percentatge d'àcids grassos saturats i IEO (**Taula 5.5-4**).

Taula 5.5-5. Principals característiques dels models per a olis d'oliva verges.

Model	n	Variables	Variables latents	R ² X	R ² Y	Q ²	RMSEcv
M2a	48	13	3	65,1	85,9	78,6	7,09
M2b	48	4	1	42,7	78,3	76,9	7,38
M2b*	48	3	2	70,6	73,5	70,3	8,34
M2b**	48	3	2	74,3	78,5	74,8	7,72
M2b***	48	3	2	73,8	77,2	72,8	7,92
M2c*	48	2	2	100	72,5	71,6	8,18
M2c	48	2	1	52,2	76,7	75	7,68

Abreviatures: *, **, ***; models intermedis; R²X, percentatge de la variància de X utilitzada pel model; R²Y, percentatge de la variància d'Y (punt de fum) explicada pel model; Q², coeficient de determinació; RMSEcv, error quadràtic mitjà de validació encreuada.

A partir d'aquest model es construeixen els models M2c* i M2c, excloent en el primer cas la variable AGS i en el segon l'IEO (**Taula 5.5-4**). Mentre que el model M2c* presenta un poder de predicció menor respecte al model M2b**, l'exclusió de l'IEO (model M2c) aporta un lleuger increment del poder de predicció del model (major Q² i menor RMSEcv que el M2b**) (**Taula 5.5-5**). D'aquesta manera s'obté un model de predicció senzill utilitzant les mateixes variables que al model M1b (**Taula 5.5-3**) i amb un coeficient de determinació (Q²) similar.

Les gràfiques dels valors observats del punt de fum (eix Y) contra els valors predits (eix X) a partir dels models predictius obtinguts abans (M2b) i després de la reducció de variables (M2c), així com les seves equacions, obtingudes a partir dels coeficients de regressió sense escalar ni centrar, es mostren a la **Figura 5.5-5**. S'observa una baixa dispersió en ambdós models, tal com era d'esperar pel valor obtingut del RMSEcv.

En definitiva, tot i que l'error (RMSEcv) és lleugerament major en el model d'olis verges (M2c) que en el model que inclou totes les mostres (M1b), es podria concloure que l'acidesa i el percentatge d'àcids grassos saturats són els millors predictors del punt de fum, també per mostres d'oli verges. No obstant, el model complet M2a ha permès observar una relació entre el punt de fum i l'estabilitat oxidativa (IEO i contingut en secoiridoides) en olis verges. Tot i així, a l'hora de buscar un model predictiu senzill, aquestes variables no tenen prou pes, almenys amb les mostres utilitzades. Els models predictius M2b (acidesa, IEO, K₂₆₈ i AGS) i M2c (acidesa, AGS) serien aplicables en funció

de la disponibilitat analítica de cada empresa, ja que inclouen determinacions relativament habituals en el camp de l'oli d'oliva verge. Cal considerar però, que, com és el cas del model predictiu M1b, aquests models són preliminars, i que seria necessari incloure més mostres per confirmar els resultats obtinguts.

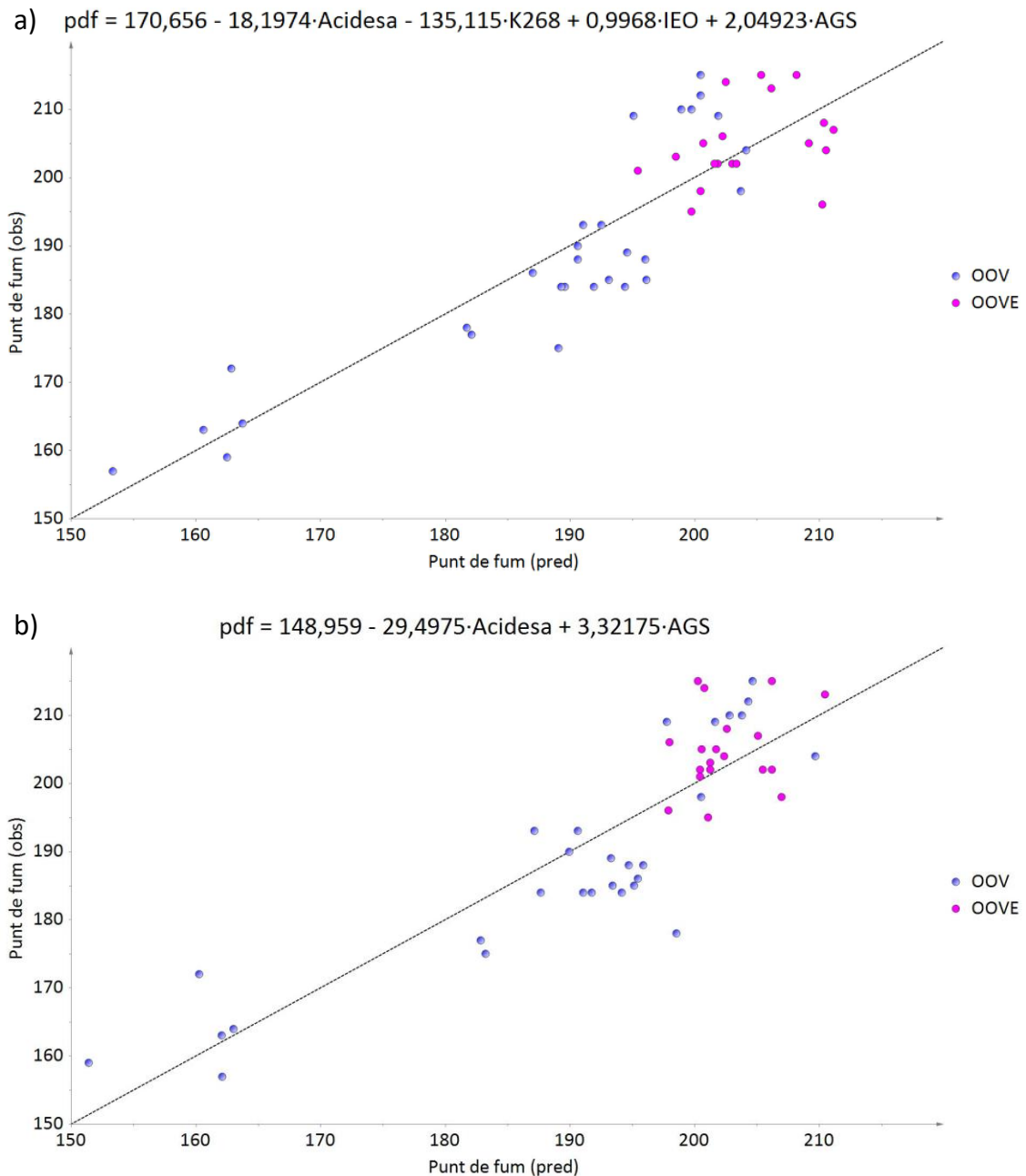


Figura 5.5-5. Gràfiques dels valors observats del punt de fum contra els valors predits del punt de fum per a cada mostra a partir dels models predictius per a olis d'oliva verges. a) Model predictiu M2b; b) Model predictiu M2c. Si el valor predit coincideix amb l'observat, la mostra es situa sobre la línia de punts. L'equació de predicció del punt de fum es mostra a dalt. Abreviatures: pdf, punt de fum; AGS, % d'àcids grassos saturats; OOV, oli d'oliva verge; OOVE, oli d'oliva verge extra.

5.5.3 Punt de fum en olis d'oliva verges

El 83,3% dels olis verges (categories OOVE i OOV) analitzats en aquest estudi tenen un punt de fum superior als 180 °C, que és la temperatura de fregida més utilitzada (**Figura 5.5-6a**). D'aquests, un 57,5% superen el punt de fum mínim (200 °C) recomanat pel Culinary Institute of America (123), demostrant que els olis d'oliva verges poden ser aptes per ser utilitzats en la fregida.

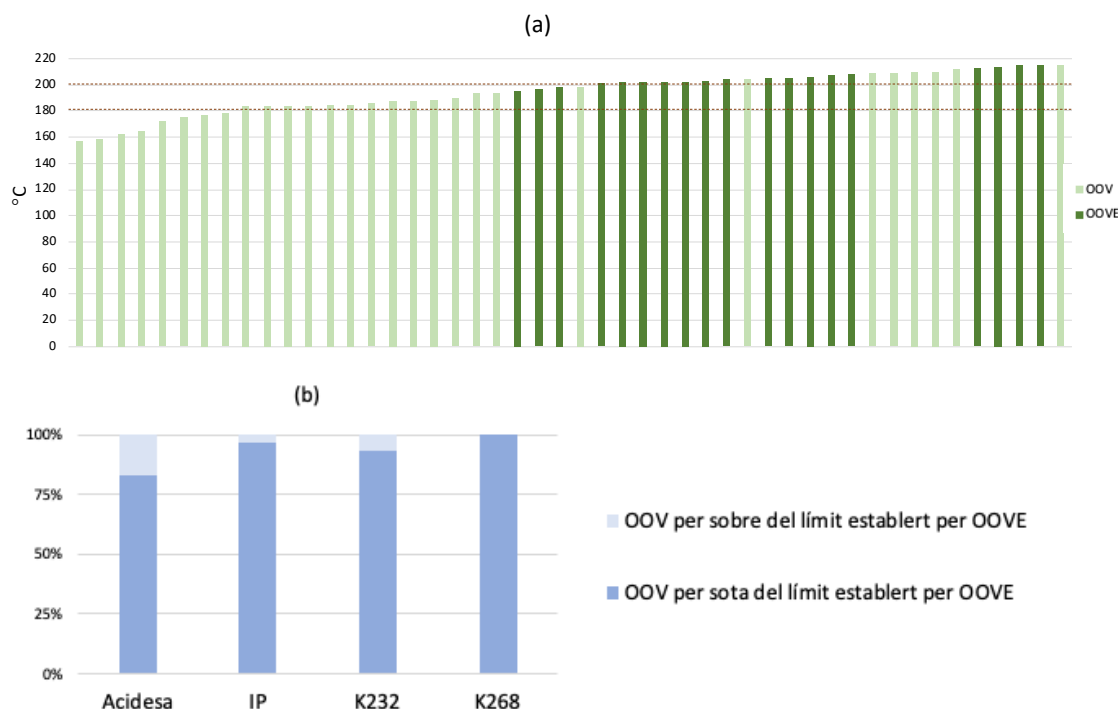


Figura 5.5-6. Punt de fum i paràmetres de qualitat en olis verges. (a) Valors del punt de fum en les mostres d'olis verges analitzades (n=48) i (b) Percentatge d'OOV que es podria classificar com a OOVE segons l'acidesa, l'índex de peròxids, la K_{232} i la K_{268} (n=29). OOV, oli d'oliva de categoria verge; OOVE, oli d'oliva de categoria verge extra.

És interessant remarcar que, dels olis de la categoria verge (OOV), un 82,8% compleixen els requisits per ser classificats com a verge extra pel que fa als paràmetres fisicoquímics (**Figura 5.5-6b**), per tant la seva classificació com a OOV es deu a defectes sensorials evidenciats per l'avaluació organolèptica. Així doncs, tot i tenir un preu elevat en comparació als olis refinats usats de manera habitual per fregir, aquests OOV amb punts de fum alts poden ser una alternativa interessant des del punt de vista organolèptic. Estudis comparatius en relació a la qualitat del producte fregit entre olis d'oliva verges i altres olis tradicionalment utilitzats en gastronomia per a la fregida permetrien revalorar aquest producte al sector.

5.5.4 Conclusions sobre l'estudi del punt de fum en olis d'oliva

- La precisió de la determinació del punt de fum es veu afectada per la temperatura de color de la font de llum utilitzada per observar el punt final. La major precisió s'obté quan s'utilitza una font de llum LED amb una temperatura de color de 6500 K.
- En olis d'oliva de les diferents categories comercials, el punt de fum depèn principalment de l'acidesa i el percentatge d'àcids grassos saturats.
- En olis d'oliva verges, el punt de fum depèn, a més de l'acidesa i del percentatge d'àcids grassos saturats, de la K_{268} , de l'índex d'estabilitat oxidativa i del contingut en secoiridoides.
- A partir de l'acidesa i del percentatge d'àcids grassos saturats es poden establir models predictius senzills del punt de fum en olis d'oliva.
- En general, els olis d'oliva verges tenen un punt de fum elevat i serien aptes per a la fregida.

CONCLUSIONS

6 CONCLUSIONS

6.1 Conclusions derivades dels estudis de conservació d'OOVE Premium

- L'aplicació d'un corrent de nitrogen per desplaçar l'aire de l'espai de cap de l'envàs no té un efecte sobre la qualitat dels OOVE Premium durant l'emmagatzematge.
- La temperatura de conservació té un efecte significatiu sobre la qualitat dels OOVE Premium, sent $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ la temperatura òptima per mantenir les característiques inicials dels olis.
- Els OOVE Premium conservats a baixes temperatures mantenen durant més temps els requisits per a la categoria verge extra i, en especial, el perfil sensorial que els diferencia de la resta d'OOVE.
- La temperatura de conservació té un efecte especialment important sobre la qualitat d'un oli Premium no filtrat. Mentre que la filtració no sembla tenir un efecte sobre la majoria de paràmetres oxidatius estudiats, l'oli no filtrat conservat a temperatura ambient i a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ presenta una reducció dràstica del contingut de secoiridoides i dels principals compostos volàtils responsables del seu aroma, que es tradueix en una disminució de la seva qualitat sensorial. En canvi, la conservació a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ permet conservar al màxim els seus atributs i, en conseqüència, estaria especialment recomanada per a aquest tipus d'olis.
- La congelació amb nitrogen líquid no presenta una millora en la preservació de la qualitat dels OOVE Premium durant l'emmagatzematge respecte a una congelació més lenta, sinó que mostra alguns inconvenients, dels quals destaca una major degradació de les clorofil·les, principalment causada per una feofitinització, que es tradueix en una pèrdua del color verd inicial dels olis. En el cas de la clorofil·la α , aquesta degradació és quasi total després de 100 dies d'emmagatzematge a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- El contingut d' α -tocoferol, el color groc (b^*), alguns compostos volàtils i la percepció d'alguns atributs sensorials secundaris disminueixen al llarg de

l'emmagatzematge independentment de les condicions de conservació estudiades.

- La congelació dels OOVE Premium no suposa una major degradació de la seva qualitat després de ser descongelats, desmentint aquesta creença.
- La coordenada a^* de l'espai de color CIELAB presenta una correlació negativa amb el contingut de clorofil·les i positiva amb el contingut de feofitines, i és, doncs, un bon indicador de la feofitinització.

6.2 Conclusions derivades de l'estudi del punt de fum en olis d'oliva

- La precisió de la determinació del punt de fum es veu afectada per la temperatura de color de la font de llum utilitzada per observar el punt final. La major precisió s'obté quan s'utilitza una font de llum LED amb una temperatura de color de 6500 K.
- El punt de fum, en olis d'oliva de les diferents categories comercials, depèn principalment de l'acidesa i del percentatge d'àcids grassos saturats. En olis d'oliva verges, a més, també depèn de la seva estabilitat oxidativa.
- El punt de fum dels olis d'oliva es pot predir de manera fiable a partir de la determinació de l'acidesa i del percentatge d'àcids grassos saturats, encara que seria necessari incloure els resultats de més mostres en els models predictius per confirmar aquests resultats.
- En general, els olis d'oliva verges presenten un punt de fum elevat i serien aptes per a processos culinaris que impliquen temperatures elevades com la fregida, representant una alternativa interessant des del punt de vista gastronòmic.

BIBLIOGRAFIA

7 BIBLIOGRAFIA

1. Calligaris S, Manzocco L, Conte LS, Nicoli MC. Application of a modified Arrhenius equation for the evaluation of oxidation rate of sunflower oil at subzero temperatures. *J Food Sci.* 2004;69:361–6.
2. Calligaris S, Sovrano S, Manzocco L, Nicoli MC. Influence of crystallization on the oxidative stability of extra virgin olive oil. *J Agric Food Chem.* 2006;54:529–35.
3. Jansen M, Birch J. Composition and stability of olive oil following partial crystallization. *Food Res Int.* 2009;42:826–31.
4. Aparicio R, Harwood J, editors. *Handbook of olive oil: analyses and properties.* 2nd ed. New York: Springer; 2013. 772 p.
5. Boatella J, Contreras J, editors. *Olis de Catalunya.* Barcelona: Edicions 62; 2006. 189 p.
6. Grau A, Guardiola F, Boatella J, Baucells MD, Codony R. Evaluation of lipid ultraviolet absorption as a parameter to measure lipid oxidation in dark chicken meat. *J Agric Food Chem.* 2000;48:4128–35.
7. EC Regulation No. 2568/91 of 11 July 1991 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis. *Off J Eur Communities.* 1991;L248:1.
8. Sensory analysis of olive oil, method for the organoleptic assessment of virgin olive oil. International Olive Oil Council, Madrid, Spain, 2018 (COI/T.20/Doc. No 15/Rev. 10).
9. Method for the organoleptic assessment of extra virgin olive oil applying to use a designation of origin. International Olive Oil Council, Madrid, Spain, 2005 (COI/T.20/Doc. no. 22).
10. Angerosa F, Servili M, Selvaggini R, Taticchi A, Esposto S, Montedoro G. Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *J Chromatogr A.* 2004;1054:17–31.
11. Morales MT, Luna G, Aparicio R. Comparative study of virgin olive oil sensory defects. *Food Chem.* 2005;91:293–301.
12. Medina-Remón A, Tresserra-Rimbau A, Pons A, Tur JA, Martorell M, Ros E, et al. Effects of total dietary polyphenols on plasma nitric oxide and blood pressure in a high cardiovascular risk cohort. The PREDIMED randomized trial. *Nutr Metab Cardiovasc Dis.* 2015;25:60–7.

13. EC Regulation No. 432/2012 of 16 May 2012 establishing a list of permitted health claims made on foods, other than those referring to the reduction of disease risk, to children's development, health. Off J Eur Communities. 2012;L136:1.
14. Vitaglione P, Savarese M, Paduano A, Scalfi L, Fogliano V, Sacchi R. Healthy Virgin Olive Oil: A Matter of Bitterness. Crit Rev Food Sci Nutr. 2015;55:1808–18.
15. Boskou D, editor. Olive oil minor constituents and health. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2009. 231 p.
16. Servili M, Selvaggini R, Esposto S, Taticchi A, Montedoro G, Morozzi G. Health and sensory properties of virgin olive oil hydrophilic phenols: agronomic and technological aspects of production that affect their occurrence in the oil. J Chromatogr A. 2004;1054:113–27.
17. Kalua CM, Allen MS, Bedgood DR, Bishop AG, Prenzler PD, Robards K. Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: a critical review. Food Chem. 2007;100:273–86.
18. Abbattista R, Losito I, De Ceglie C, Castellaneta A, Calvano CD, Palmisano F, et al. A comprehensive study of oleuropein aglycone isomers in olive oil by enzymatic/chemical processes and liquid chromatography-Fourier transform mass spectrometry integrated by H/D exchange. Talanta. 2019;205:120107.
19. Servili M, Esposto S, Fabiani R, Urbani S, Taticchi A, Mariucci F, et al. Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure. Inflammopharmacology. 2009;17:76–84.
20. Morelló JR, Romero MP, Motilva MJ. Effect of the maturation of the olive fruit on the phenolic fraction of drupes and oils from Arbequina, Farga, and Morrut cultivars. J Agric Food Chem. 2004;52:6002–9.
21. Tovar MJ, Motilva MJ, Romero MP. Changes in the phenolic composition of virgin olive oil from young trees (*Olea europaea* L. cv. Arbequina) grown under linear irrigation strategies. J Agric Food Chem. 2001;49:5502–8.
22. Gutiérrez-Rosales F, Ríos JJ, Gómez-Rey M. Main polyphenols in the bitter taste of virgin olive oil. Structural confirmation by on-line high-performance liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry. J Agric Food Chem. 2003;51:6021–6025.
23. Mateos R, Cert A, Carmen Pérez-Camino M, García JM. Evaluation of virgin olive oil bitterness by quantification of secoiridoid derivatives. J Am Oil Chem Soc. 2004;81:71–5.

24. Andrewes P, Busch JLHC, De Joode T, Groenewegen A, Alexandre H. Sensory properties of virgin olive oil polyphenols: identification of deacetoxy-ligstroside aglycon as a key contributor to pungency. *J Agric Food Chem.* 2003;51:1415–20.
25. Gunstone FD, editor. *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses.* 2nd ed. Hoboken: Wiley-Blackwell; 2011. 356 p.
26. Špika MJ, Kraljić K, Škevin D. Tocopherols: chemical structure, bioactivity, and variability in Croatian virgin olive oils. In: Boskou D, Clodoveo ML, editors. *Products from olive tree.* London: IntechOpen Ltd; 2016. p. 317–29.
27. Beltrán G, Jiménez A, del Rio C, Sánchez S, Martínez L, Uceda M, et al. Variability of vitamin E in virgin olive oil by agronomical and genetic factors. *J Food Compos Anal.* 2010;23:633–639.
28. Roca M, Mínguez-Mosquera MI. Changes in chloroplast pigments of olive varieties during fruit ripening. *J Agric Food Chem.* 2001;49:832–9.
29. Criado MN, Motilva MJ, Goñi M, Romero MP. Comparative study of the effect of the maturation process of the olive fruit on the chlorophyll and carotenoid fractions of drupes and virgin oils from Arbequina and Farga cultivars. *Food Chem.* 2007;100:748–55.
30. Gandul-Rojas B, Cepero MRL, Mínguez-Mosquera MI. Use of chlorophyll and carotenoid pigment composition to determine authenticity of virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc.* 2000;77:853–8.
31. Psomiadou E, Tsimidou M. Pigments in Greek virgin olive oils: occurrence and levels. *J Sci Food Agric.* 2001;81:640–7.
32. Velasco J, Dobarganes C. Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2002;104:661–76.
33. Aparicio R, Morales MT, Alonso MV. Relationship between volatile compounds and sensory attributes of olive oils by the sensory wheel. *J Am Oil Chem Soc.* 1996;73:1253–64.
34. Sinesio F, Moneta E, Raffo A, Lucchetti S, Peparai M, D'Aloise A, et al. Effect of extraction conditions and storage time on the sensory profile of monovarietal extra virgin olive oil (cv Carboncella) and chemical drivers of sensory changes. *LWT.* 2015;63:281–8.
35. Pérez AG, de la Rosa R, Pascual M, Sánchez-Ortiz A, Romero-Segura C, León L, et al. Assessment of volatile compound profiles and the deduced sensory

- significance of virgin olive oils from the progeny of Picual×Arbequina cultivars. *J Chromatogr A*. 2016;1428:305–15.
36. Campestre C, Angelini G, Gasbarri C, Angerosa F. The compounds responsible for the sensory profile in monovarietal virgin olive oils. *Molecules*. 2017;22:1–28.
 37. Morales MT, Rios JJ, Aparicio R. Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: flavors and off-flavors. *J Agric Food Chem*. 1997;45:2666–73.
 38. Aparicio R, Morales MT. Characterization of olive ripeness by green aroma compounds of virgin olive oil. *J Agric Food Chem*. 1998;46:1116–22.
 39. Reiners J, Grosch W. Odorants of virgin olive oils with different flavor profiles. *J Agric Food Chem*. 1998;46:2574–763.
 40. Angerosa F, Mostallino R, Basti C, Vito R. Virgin olive oil odour notes: their relationships with volatile compounds from the lipoxygenase pathway and secoiridoid compounds. *Food Chem*. 2000;68:283–7.
 41. Aparicio R, Luna G. Characterisation of monovarietal virgin olive oils. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2002;104:614–27.
 42. Luna G, Morales MT, Aparicio R. Characterisation of 39 varietal virgin olive oils by their volatile compositions. *Food Chem*. 2006;98:243–52.
 43. Luna G, Morales MT, Aparicio R. Changes induced by UV radiation during virgin olive oil storage. *J Agric Food Chem*. 2006;54:4790–4.
 44. Cerretani L, Salvador MD, Bendini A, Fregapane G. Relationship between sensory evaluation performed by Italian and Spanish official panels and volatile and phenolic profiles of virgin olive oils. *Chemosens Percept*. 2008;1:258–67.
 45. Bendini A, Cerretani L, Salvador MD, Fregapane G, Lercker G. Stability of the sensory quality of virgin olive oil during storage: an overview. *Ital J Food Sci*. 2009;21:389–406.
 46. Morales MT, Alonso MV., Rios JJ, Aparicio R. Virgin olive oil aroma: relationship between volatile compounds and sensory attributes by chemometrics. *J Agric Food Chem*. 1995;43:2925–31.
 47. Angerosa F, Basti C, Vito R. Virgin olive oil volatile compounds from lipoxygenase pathway and characterization of some Italian cultivars. *J Agric Food Chem*. 1999;47:836–9.
 48. Servili M, Esposto S, Lodolini E, Selvaggini R, Taticchi A, Urbani S, et al. Irrigation

- effects on quality, phenolic composition, and selected volatiles of virgin olive oils cv. Leccino. *J Agric Food Chem.* 2007;55:6609–18.
49. Youssef O, Guido F, Manel I, Youssef N Ben, Luigi CP, Mohamed H, et al. Volatile compounds and compositional quality of virgin olive oil from Oueslati variety: influence of geographical origin. *Food Chem.* 2011;124:1770–6.
50. The Culinary Institute of America. The CIA at Greystone launches Oleoteca Villa Campestri.
<https://www.ciaalumninetwork.com/s/898/17/interior.aspx?sid=898&gid=1&pgid=252&cid=1730&ecid=1730&ciid=3982&crd=0>
Data d'accés: 25/06/2020.
51. Cara Pública. ¿Qué es un AOVE Premium?¿Qué lo diferencia del resto de aceites de oliva?
<http://www.carapublica.es/que-es-un-aove-premium/>
Data d'accés: 25/06/2020.
52. Extra Virgin Alliance. Extra Virgin Alliance Home.
<https://www.extravirginalliance.org/>
Data d'accés: 02/06/2020.
53. Ultra Premium Extra Virgin Olive Oil. Ultra Premium Extra Virgin Olive Oil.
<https://upextravirginoliveoil.com/>
Data d'accés: 02/06/2020.
54. Olive Oil Times. 4th Beyond Extra Virgin conference to focus on olive oil excellence.
<https://www.oliveoiltimes.com/business/beyond-extra-virgin-olive-oil-conference-verona/4489>
Data d'accés: 02/06/2020.
55. Bongartz A, Oberg DG. Sensory evaluation of extra virgin olive oil (EVOO) extended to include the quality factor “harmony.” *J Agric Sci Technol A.* 2011;1:422–35.
56. Kalua CM, Bedgood DR, Bishop AG, Prenzler PD. Flavour quality critical production steps from fruit to extra-virgin olive oil at consumption. *Food Res Int.* 2013;54:2095–103.
57. Cinelli G, Cofelice M, Venditti F. Veiled extra virgin olive oils: role of emulsion, water and antioxidants. *Colloids and Interfaces.* 2020;4:0038.
58. Ingold KU. Peroxy radicals. *Acc Chem Res.* 1969;2:1–9.

59. Choe E, Min DB. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2006;5:169–86.
60. Cecchi L, Migliorini M, Giambanelli E, Rossetti A, Cane A, Mulinacci N, et al. New volatile molecular markers of rancidity in virgin olive oils under nonaccelerated oxidative storage conditions. *J Agric Food Chem.* 2019;67:13150–63.
61. Andersson K, Lingnert H. Kinetic studies of oxygen dependence during initial lipid oxidation in rapeseed oil. *J Food Sci.* 1999;64:262–6.
62. Tan CP, Che Man YB, Selamat J, Yusoff MS. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food Chem.* 2002;76:385–389.
63. Iqdam BM, Welt BA, Goodrich-Schneider R, Sims CA, Baker GL, Marshall MR. Influence of headspace oxygen on quality and shelf life of extra virgin olive oil during storage. *Food Packag Shelf Life.* 2020;23:100433.
64. Quora. How does freezing olive oil compromise the quality of the oil? <https://www.quora.com/How-does-freezing-olive-oil-compromise-the-quality-of-the-oil> Data d'accés: 12/05/2020.
65. Can you freeze this? Can you freeze olive oil? <https://www.canyoufreezethis.com/can-you-freeze-olive-oil/> Data d'accés: 12/05/2020.
66. Ólea. Descongelación y refrigeración de aceite de oliva. <https://aceiteolea.wordpress.com/tag/descongelacion-y-refrigeracion-de-aceite-de-oliva-2/> Data d'accés: 12/05/2020.
67. Información gastronómica by Grandes Productos. El aceite de oliva se puede congelar. <https://informaciongastronomica.com/aceite-de-oliva-congelar/> Data d'accés: 12/05/2020.
68. Granja La Paz. ¿Por qué se congela el aceite de oliva virgen extra? <https://www.grnjalapaz.com/2019/12/17/por-que-se-congela-el-aceite-de-oliva-virgen-extra/> Data d'accés: 12/05/2020.
69. Cerretani L, Bendini A, Biguzzi B, Lercker G, Toschi TG. Freezing storage can affect the oxidative stability of not-filtered extra-virgin olive oils. *J Commod Sci.*

- 2005;44:3–15.
70. Rahmani M, Saari Csallany A. Role of minor constituents in the photooxidation of virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc.* 1998;75:837–43.
 71. Trade standard applying to olive oils and olive pomace oils. International Olive Oil Council, Madrid, Spain, 2019 (COI/T.15/NC No 3/Rev. 14).
 72. Gunstone FD, Hilditch TP. The union of gaseous oxygen with methyl oleate, linoleate, and linolenate. *J Chem Soc.* 1945;836–41.
 73. Bendini A, Cerretani L, Carrasco-Pancorbo A, Gómez-Caravaca AM, Segura-Carretero A, Fernández-Gutiérrez A, et al. Phenolic molecules in virgin olive oils: a survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade. *Molecules.* 2007;12:1679–719.
 74. Baldioli M, Servili M, Perretti G, Montedoro GF. Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc.* 1996;73:1589–93.
 75. Porter WL, Black ED, Drolet AM. Use of polyamide oxidative fluorescence test on lipid emulsions: contrast in relative effectiveness of antioxidants in bulk versus dispersed systems. *J Agric Food Chem.* 1989;37:615–24.
 76. Frankel EN. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. *Food Chem.* 1996;57:51–5.
 77. Aparicio R, Roda L, Albi MA, Gutiérrez F. Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by Rancimat. *J Agric Food Chem.* 1999;47:4150–5.
 78. Mateos R, Domínguez MM, Espartero JL, Cert A. Antioxidant effect of phenolic compounds, α -tocopherol, and other minor components in virgin olive oil. *J Agric Food Chem.* 2003;51:7170–5.
 79. Blekas G, Tsimidou M, Boskou D. Contribution of α -tocopherol to olive oil stability. *Food Chem.* 1995;52:289–94.
 80. Usuki R, Endo Y, Kaneda T. Prooxidant activities of chlorophylls and pheophytins on the photooxidation of edible oils. *Agric Biol Chem.* 1984;48:991–4.
 81. Endo Y, Usuki R, Kaneda T. Antioxidant effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oils in the dark. I. Comparison of the inhibitory effects. *J Am Oil Chem Soc.* 1985;62:1375–8.

82. Endo Y, Usuki R, Kaneda T. Antioxidant effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oils in the dark. II. The mechanism of antioxidative action of chlorophyll. *J Am Oil Chem Soc.* 1985;62:1387–90.
83. Cayuela-Sánchez JA, Caballero-Guerrero B. Fresh extra virgin olive oil, with or without veil. *Trends Food Sci Technol.* 2019;83:78–85.
84. Veneziani G, Esposito S, Minnocci A, Taticchi A, Urbani S, Selvaggini R, et al. Compositional differences between veiled and filtered virgin olive oils during a simulated shelf life. *LWT.* 2018;94:87–95.
85. Koidis A, Boskou D. The contents of proteins and phospholipids in cloudy (veiled) virgin olive oils. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2006;108:323–8.
86. Tsimidou MZ, Georgiou A, Koidis A, Boskou D. Loss of stability of “veiled” (cloudy) virgin olive oils in storage. *Food Chem.* 2005;93:377–83.
87. Gomez-Caravaca AM, Cerretani L, Bendini A, Segura-Carretero A, Fernandez-Gutierrez A, Lercker G. Effect of filtration systems on the phenolic content. *Am J Food Technol.* 2007;2:671–8.
88. Brenes M, García A, García P, Garrido A. Acid hydrolysis of secoiridoid aglycons during storage of virgin olive oil. *J Agric Food Chem.* 2001;49:5609–14.
89. Georgalaki MD, Sotiroudis TG, Xenakis A. The presence of oxidizing enzyme activities in virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc.* 1998;75:155–9.
90. Valgimigli L, Sanjust E, Curreli N, Rinaldi A, Pedulli GF, Rescigno A. Photometric assay for polyphenol oxidase activity in olives, olive pastes, and virgin olive oils. *J Am Oil Chem Soc.* 2001;78:1245–8.
91. Brkic Bubola K, Koprivnjak O, Sladonja B, Belobrajčić I. Influence of storage temperature on quality parameters, phenols and volatile compounds of Croatian virgin olive oils. *Grasas y Aceites.* 2014;65:1–9.
92. Pristouri G, Badeka A, Kontominas MG. Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil. *Food Control.* 2010;21:412–8.
93. Samaniego-Sánchez C, Oliveras-López MJ, Quesada-Granados JJ, Villalón-Mir M, López Ga-Serrana H. Alterations in Picual extra virgin olive oils under different storage conditions. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2012;114:194–204.
94. Romani A, Lapucci C, Cantini C, Ieri F, Mulinacci N, Visioli F. Evolution of minor polar compounds and antioxidant capacity during storage of bottled extra virgin

- olive oil. *J Agric Food Chem.* 2007;55:1315–20.
95. Fregapane G, Lavelli V, León S, Kapuralin J, Salvador MD. Effect of filtration on virgin olive oil stability during storage. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2006;108:134–42.
 96. Gómez-Alonso S, Mancebo-Campos V, Salvador MD, Fregapane G. Evolution of major and minor components and oxidation indices of virgin olive oil during 21 months storage at room temperature. *Food Chem.* 2007;100:36–42.
 97. Krichene D, Salvador MD, Fregapane G. Stability of virgin olive oil phenolic compounds during long-term storage (18 months) at temperatures of 5-50 °C. *J Agric Food Chem.* 2015;63:6779–86.
 98. Gutiérrez F, Fernández JL. Determinant parameters and components in the storage of virgin olive oil. Prediction of storage time beyond which the oil is no longer of “extra” quality. *J Agric Food Chem.* 2002;50:571–7.
 99. Serrano L, Cruz A, Sousa S, Morais Z. Alterations in monovarietal, blended and aromatized Portuguese virgin olive oils under four storage conditions for 12 months. *Eur Food Res Technol.* 2016;242:1041–55.
 100. Okogeri O, Tasioula-Margari M. Changes occurring in phenolic compounds and α -tocopherol of virgin olive oil during storage. *J Agric Food Chem.* 2002;50:1077–80.
 101. Kotsiou K, Tasioula-Margari M. Monitoring the phenolic compounds of Greek extra-virgin olive oils during storage. *Food Chem.* 2016;200:255–62.
 102. Tsolakou A, Diamantakos P, Kalaboki I, Mena-Bravo A, Priego-Capote F, Abdallah IM, et al. Oleocanthalic acid, a chemical marker of olive oil aging and exposure to a high storage temperature with potential neuroprotective activity. *J Agric Food Chem.* 2018;66:7337–46.
 103. Lavelli V, Fregapane G, Salvador MD. Effect of storage on secoiridoid and tocopherol contents and antioxidant activity of monovarietal extra virgin olive oils. *J Agric Food Chem.* 2006;54:3002–7.
 104. Mulinacci N, Ieri F, Ignesti G, Romani A, Michelozzi M, Creti D, et al. The freezing process helps to preserve the quality of extra virgin olive oil over time: a case study up to 18 months. *Food Res Int.* 2013;54:2008–15.
 105. Aparicio-Ruiz R, Roca M, Gandul-Rojas B. Mathematical model to predict the formation of pyropheophytin a in virgin olive oil during storage. *J Agric Food Chem.* 2012;60:7040–9.

106. Gallardo-Guerrero L, Gandul-Rojas B, Roca M, Mínguez-Mosquera MI. Effect of storage on the original pigment profile of Spanish virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc.* 2005;82:33–9.
107. Li X, Zhu H, Shoemaker CF, Wang SC. The effect of different cold storage conditions on the compositions of extra virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc.* 2014;91:1559–70.
108. Malheiro R, Casal S, Rodrigues N, Renard CMGC, Pereira JA. Volatile changes in cv. Verdeal Transmontana olive oil: from the drupe to the table, including storage. *Food Res Int.* 2018;106:374–82.
109. Cavalli JF, Fernandez X, Lizzani-Cuvelier L, Loiseau AM. Characterization of volatile compounds of French and Spanish virgin olive oils by HS-SPME: identification of quality-freshness markers. *Food Chem.* 2004;88:151–7.
110. Kalua CM, Bedgood DR, Bishop AG, Prenzler PD. Discrimination of storage conditions and freshness in virgin olive oil. *J Agric Food Chem.* 2006;54:7144–51.
111. Kotsiou K, Tasioula-Margari M. Changes occurring in the volatile composition of Greek virgin olive oils during storage: oil variety influences stability. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2015;117:514–22.
112. Vichi S, Pizzale L, Conte LS, Buxaderas S, López-Tamames E. Solid-phase microextraction in the analysis of virgin olive oil volatile fraction: modifications induced by oxidation and suitable markers of oxidative status. *J Agric Food Chem.* 2003;51:6564–71.
113. Kanavouras A, Hernandez-Munoz P, Coutelieiris F, Selke S. Oxidation-derived flavor compounds as quality indicators for packaged olive oil. *J Am Oil Chem Soc.* 2004;81:251–7.
114. Katragadda HR, Fullana A, Sidhu S, Carbonell-Barrachina ÁA. Emissions of volatile aldehydes from heated cooking oils. *Food Chem.* 2010;120:59–65.
115. Tsaknis J, Spiliotis V, Lalas S, Gergis V, Dourtoglou V. Quality changes of *Moringa oleifera*, variety Mbololo of Kenya, seed oil during frying. *Grasas y Aceites.* 1999;50:37–48.
116. Mallikarjunan PK, Ngadi MO, Chinnan MS. Breaded fried foods. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2010. 179 p.
117. Bockisch M, editor. Fats and oils handbook. Champaign: AOCS Press; 1998. 838 p.
118. Matthäus B, Brühl L. Quality parameters for the evaluation of cold-pressed edible

- argan oil. *J für Verbraucherschutz und Leb.* 2014;10:143–54.
119. Dobarganes C, Márquez-Ruiz G. Analysis of used frying oils. *Lipid Technol.* 2013;25:159–62.
 120. Abdullahi KL, Delgado-Saborit JM, Harrison RM. Emissions and indoor concentrations of particulate matter and its specific chemical components from cooking: a review. *Atmos Environ.* 2013;71:260–94.
 121. Ganesan K, Sukalingam K, Xu B. Impact of consumption of repeatedly heated cooking oils on the incidence of various cancers: a critical review. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2019;59:488–505.
 122. Ölzigen S. *Cooking as a chemical reaction: culinary science with experiments.* 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2020. 391 p.
 123. Culinary Institute of America, editor. *The professional chef.* 7th ed. New York: John Wiley & Sons; 2002. 1036 p.
 124. Rossell JB. Factors affecting the quality of frying oils and fats. In: Rossell JB, editor. *Frying: improving quality.* Sawston: Woodhead Publishing; 2001. p. 115–64.
 125. Dobarganes MC, Velasco J, Márquez-Ruiz G. La calidad de los aceites y grasas de fritura. *Aliment Nutr Y Salud.* 2002;9:109–18.
 126. Choe E, Min DB. Chemistry of deep-fat frying oils. *J Food Sci.* 2007;72:77–86.
 127. Österreichisches Lebensmittelbuch IV. Auflage Codexkapitel / B 30 / Speisefette, Speiseöle, Streichfette und andere Fetterzeugnisse. Bundesministerium Arbeit, Soziales, Gesundheit und Konsumentenschutz, 2019.
 128. Quaglia GB, Bucarelli FM. Effective process control in frying. In: Rossell JB, editor. *Frying: improving quality.* Sawston: Woodhead Publishing; 2001. p. 236–65.
 129. Kalogianni EP, Georgiou D, Romaidi M, Exarhopoulos S, Petridis D, Karastogiannidou C, et al. Rapid methods for frying oil quality determination: evaluation with respect to legislation criteria. *J Am Oil Chem Soc.* 2017;94:19–36.
 130. Mehlenbacher V. *Análisis de grasas y aceites.* Bilbao: Ediciones Urmo; 1970. 637 p.
 131. AOCS official method Cc 9a-48. Smoke, flash and fire points Cleveland open cup method. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society,* 7th ed. AOCS Press, Champaign, IL. 2017.
 132. Sharp CH. An apparatus to measure color temperature of incandescent lamp

- filaments. *J Opt Soc Am.* 1930;20:62–70.
133. Ravi J, Maya J. Variable color temperature fluorescent lamp. *J Appl Phys.* 2000;87:4107.
134. Nanbei Group. YD-1 Oil smoke point tester.
https://www.nanbeinternational.com/content_2383.html
Data d'accès: 10/12/2020.
135. Muhl M, Demisch U, Kohl CD, Becker F. Verfahren zur Bestimmung der Qualität von Fetten und Ölen und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. *Alemania*; DE19947669A1, 1999.
<https://patents.google.com/patent/DE19947669A1/de>
136. De Alzaa F, Guillaume C, Ravetti L. Evaluation of chemical and physical changes in different commercial oils during heating. *Acta Sci Nutr Heal.* 2018;2:2–11.
137. Yen G-C, Shao C-H, Chen C-J, Duh P-D. Effects of antioxidant and cholesterol on smoke point of oils. *LWT.* 1997;30:648–52.
138. Wu YT, Fang B, Wu HY, Shen YM. Establishment of mathematical relationships between smoke point and minor compounds in vegetable oils using principal component regression analysis. *Chemical Engineering Transactions.* 2016;51:1153–8.
139. Matthäus B. Utilization of high-oleic rapeseed oil for deep-fat frying of French fries compared to other commonly used edible oils. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2006;108:200–11.
140. Fan HY, Sharifudin MS, Hasmadi M, Chew HM. Frying stability of rice bran oil and palm olein. *Int Food Res J.* 2013;20:403–7.
141. MasterClass. Cooking oils and smoke points: what to know and how to choose the right cooking oil.
<https://www.masterclass.com/articles/cooking-oils-and-smoke-points-what-to-know-and-how-to-choose#chart-of-oil-smoke-points>
Data d'accès: 11/06/2020.
142. Serious Eats. What's a smoke point and why does it matter?
<https://www.serious-eats.com/2014/05/cooking-fats-101-whats-a-smoke-point-and-why-does-it-matter.html>
Data d'accès: 11/06/2020.
143. What's Cooking America. Cooking oils and smoking points.

- <https://whatscookingamerica.net/Information/CookingOilTypes.htm>
Data d'accés: 11/06/2020.
144. Bon Appétit. The best oils for cooking, and which to avoid.
<https://www.bonappetit.com/test-kitchen/ingredients/article/types-of-cooking-oil>
Data d'accés: 11/06/2020.
145. The Spruce Eats. Smoking points of cooking fats and oils.
<https://www.thespruceeats.com/smoking-points-of-fats-and-oils-1328753>
Data d'accés: 11/06/2020.
146. Michelin Guide. All you need to know about oil smoke point.
<https://guide.michelin.com/us/en/california/article/features/oil-smoke-point-cooking-quality-safety>
Data d'accés: 11/06/2020.
147. The Globe and Mail. What is “smoke point” and does it matter when cooking with oil?
<https://www.theglobeandmail.com/life/health-and-fitness/health/smoke-point-matters-in-cooking-with-oil/article26569060/>
Data d'accés: 11/06/2020.
148. El País. La señal de que el aceite con el que está cocinando se ha vuelto tóxico.
https://elpais.com/elpais/2018/01/15/buenavida/1516011561_431775.html
Data d'accés: 11/06/2020.
149. Spanish-oil. What’s the smoke point of extra virgin olive oil?
<https://www.spanish-oil.com/blog/smoke-point-of-olive-oil/>
Data d'accés: 11/06/2020.
150. Aceites García de la Cruz. Puntos de humo de los aceites comestibles.
<https://www.aceitesgarciaadelacruz.com/puntos-de-humo-de-los-aceites-comestibles/>
Data d'accés: 11/06/2020.
151. Li X, Bremer GC, Connell KN, Ngai C, Anh Q, Pham T, et al. Changes in chemical compositions of olive oil under different heating temperatures similar to home cooking. *J Food Chem Nutr.* 2016;4:7–15.
152. Ruralcat. Oficina de l’oli: eines.
<https://ruralcat.gencat.cat/web/guest/oficina-de-l-oli/oli-verge/eines1>
Data d'accés: 15/10/2020.

153. Australian olives. Hort innovation olive industry annual report 2015-16. <https://australianolives.com.au/wp-content/uploads/2018/06/Hort-Innovation-Olive-Industry-Annual-Report-2015-16.pdf>.
Data d'accés: 15/10/2020.
154. Psomiadou E, Tsimidou M. Stability of virgin olive oil. 1. Autoxidation studies. *J Agric Food Chem.* 2002;50:716–21.
155. Guillaume C, Gertz C, Ravetti L. Pyropheophytin a and 1,2-diacyl-glycerols over time under different storage conditions in natural olive oils. *J Am Oil Chem Soc.* 2014;91:697–709.
156. Best practice guidelines for the storage of olive oils and olive-pomace oils for human consumption. International Olive Oil Council, Madrid, Spain, 2018 (COI/BPS/Doc. No 1).
157. International Standard ISO 660:2009. Animal and vegetable fats and oils, determination of acid value and acidity. 3rd ed. 2009, reviewed and confirmed in 2014.
158. AOCS official method Ce 8-89. Determination of tocopherols and tocotrienols in vegetable oils and fats by HPLC. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, 7th ed. AOCS Press, Champaign, IL. 2017.
159. AOCS official method Ca 2d-25. Moisture and volatile matter, vacuum oven method. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, 7th ed. AOCS Press, Champaign, IL. 2017.
160. AOCS official method Cd 12b-92. Oil Stability Index (OSI). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, 7th ed. AOCS Press, Champaign, IL. 2017.
161. Guardiola F, Codony R, Rafecas M, Boatella J, López A. Fatty acid composition and nutritional value of fresh eggs, from large- and small-scale farms. *J Food Compos Anal.* 1994;7:171–118.
162. Mateos R, García-Mesa JA. Rapid and quantitative extraction method for the determination of chlorophylls and carotenoids in olive oil by high-performance liquid chromatography. *Anal Bioanal Chem.* 2006;385:1247–54.
163. Vichi S, Cortés-Francisco N, Caixach J. Insight into virgin olive oil secoiridoids characterization by high-resolution mass spectrometry and accurate mass measurements. *J Chromatogr A.* 2013;1301:48–59.

164. Determination of biophenols in olive oils by HPLC. Intenational Olive Oil Council, Madrid, Spain, 2009 (COI/T.20/Doc No 29).
165. Mateos R, Espartero JL, Trujillo M, Ríos JJ, León-Camacho M, Alcudia F, et al. Determination of phenols, flavones, and lignans in virgin olive oils by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array ultraviolet detection. *J Agric Food Chem.* 2001;49:2185–92.
166. Vichi S, Castellote AI, Pizzale L, Conte LS, Buxaderas S, López-Tamames E. Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. *J Chromatogr A.* 2003;983:19–33.
167. García A, Brenes M, García P, Romero C, Garrido A. Phenolic content of commercial olive oils. *Eur Food Res Technol.* 2003;216:520–5.
168. Montañó A, Hernández M, Garrido I, Llerena JL, Espinosa F. Fatty acid and phenolic compound concentrations in eight different monovarietal virgin olive oils from Extremadura and the relationship with oxidative stability. *Int J Mol Sci.* 2016;17:1–20.
169. Miho H, Moral J, López-González MA, Díez CM, Priego-Capote F. The phenolic profile of virgin olive oil is influenced by malaxation conditions and determines the oxidative stability. *Food Chem.* 2020;314:126183.
170. Castillo-Luna A, Criado-Navarro I, Ledesma-Escobar CA, López-Bascón MA, Priego-Capote F. The decrease in the health benefits of extra virgin olive oil during storage is conditioned by the initial phenolic profile. *Food Chem.* 2021;336:127730.
171. Magagna F, Valverde-Som L, Ruíz-Samblás C, Cuadros-Rodríguez L, Reichenbach SE, Bicchi C, et al. Combined untargeted and targeted fingerprinting with comprehensive two-dimensional chromatography for volatiles and ripening indicators in olive oil. *Anal Chim Acta.* 2016;936:245–58.
172. Fay Butler Fab/Metal Shaping. Permeability coefficient of common polymers (plastics).
http://www.faybutler.com/pdf_files/HowHoseMaterialsAffectGas3.pdf
Data d'accés: 13/08/2020.
173. Carrasco-Pancorbo A, Cerretani L, Bendini A, Segura-Carretero A, Del Carlo M, Gallina-Toschi T, et al. Evaluation of the antioxidant capacity of individual phenolic compounds in virgin olive oil. *J Agric Food Chem.* 2005;53:8918–25.

174. Di Maio I, Esposito S, Taticchi A, Selvaggini R, Veneziani G, Urbani S, et al. HPLC-ESI-MS investigation of tyrosol and hydroxytyrosol oxidation products in virgin olive oil. *Food Chem.* 2011;125:21–8.
175. Abbattista R, Losito I, Castellaneta A, De Ceglie C, Calvano CD, Cataldi TRI. Insight into the storage-related oxidative/hydrolytic degradation of olive oil secoiridoids by liquid chromatography and high-resolution Fourier transform mass spectrometry. *J Agric Food Chem.* 2020;68:12310–25.
176. Servili M, Selvaggini R, Taticchi A, Esposito S, Montedoro G. Air exposure time of olive pastes during the extraction process and phenolic and volatile composition of virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc.* 2003;80:685–95.
177. Cecchi T, Alfei B. Volatile profiles of Italian monovarietal extra virgin olive oils via HS-SPME-GC-MS: newly identified compounds, flavors molecular markers, and terpenic profile. *Food Chem.* 2013;141:2025–35.
178. Raffo A, Bucci R, D'Aloise A, Pastore G. Combined effects of reduced malaxation oxygen levels and storage time on extra-virgin olive oil volatiles investigated by a novel chemometric approach. *Food Chem.* 2015;182:257–67.
179. Sanmartin C, Venturi F, Sgherri C, Nari A, Macaluso M, Flamini G, et al. The effects of packaging and storage temperature on the shelf-life of extra virgin olive oil. *Heliyon.* 2018;4:1–18.
180. Morelló JR, Motilva MJ, Tovar MJ, Romero MP. Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chem.* 2004;85:357–64.
181. Sikorska E, Caponio F, Bilancia MT, Summo C, Pasqualone A, Khmelinskii I V, et al. Changes in colour of extra-virgin olive oil during storage. *Polish J Food Nutr Sci.* 2007;57:495–8.
182. Minguéz-Mosquera MI, Rejano-Navarro L, Gandul-Rojas B, Sanchez-Gomez AH, Garrido-Fernandez J. Color-pigment correlation in virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc.* 1991;68:332–6.
183. Moyano MJ, Heredia FJ, Meléndez-Martínez AJ. The color of olive oils: the pigments and their likely health benefits and visual and instrumental methods of analysis. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2010;9:278–91.
184. Ciafardini G, Zullo BA. Microbiological activity in stored olive oil. *Int J Food Microbiol.* 2002;75:111–8.

185. Lozano-Sánchez J, Cerretani L, Bendini A, Segura-Carretero A, Fernández-Gutiérrez A. Filtration process of extra virgin olive oil: effect on minor components, oxidative stability and sensorial and physicochemical characteristics. *Trends Food Sci Technol.* 2010;21:201–11.
186. Zullo BA, Ciafardini G. Differential microbial composition of monovarietal and blended extra virgin olive oils determines oil quality during storage. *Microorganisms.* 2020;8:402.
187. Angerosa F. Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2002;104:639–60.
188. Guerrini L, Parenti A. Stabilization of extra virgin olive oil. In: Boskou D, editor. *Products from Olive Tree.* London: InTech; 2016. p. 55–65.
189. Rotondi, A., Mari M. Tra oli filtrati e velati il tempo fa la differenza. *Olivo e olio.* 2006;9:12–5.
190. Van Boekel MAJS. Kinetic modelling in food science: a case study on chlorophyll degradation in olives. *J Sci Food Agric.* 2000;80:3–9.

ANNEXOS

8 ANNEXOS

8.1 Informació complementària del capítol 5.1: Efecte de diferents condicions de conservació sobre la qualitat dels OOVE Premium

Taula 8.1-1. Efecte de les condicions de conservació sobre el perfil volàtil dels olis d'Arbequina.

	Espai de cap				Temperatura				Temps (mesos)				
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
Compostos LOX													
ΣPD (%) ^{3,4}	69,6	82,6	80,5	1,176	81,0 ^b	78,6 ^b	78,7 ^b	88,0 ^a	1,663	79,6 ^a	78,9 ^a	86,3 ^a	1,441
1-Penten-3-ol (%)	82,5	86,6	87,1	0,792	89,1 ^a	93,0 ^a	81,1 ^b	84,2 ^b	1,120	92,7 ^a	91,6 ^a	76,3 ^b	0,970
<i>trans</i> -2-Pentenol (%)	78,3	80,3	78,6	1,139	76,5	81,0	78,1	82,2	1,611	77,9 ^b	87,9 ^a	72,6 ^b	1,395
<i>cis</i> -2-Pentenol (%)	74,8	88,4	87,2	0,971	84,6 ^a	90,2 ^a	87,2 ^a	89,1 ^a	1,373	88,2 ^{a,b}	90,5 ^a	84,7 ^b	1,189
1-Penten-3-ona (%)	80,4	78,1	77,2	0,902	70,2 ^b	85,6 ^a	74,2 ^b	80,4 ^a	1,275	84,1 ^a	86,6 ^a	62,2 ^b	1,104
Hexanal (%)	24,2	36,0	35,7	1,031	61,4 ^a	29,3 ^b	22,6 ^c	30,0 ^b	1,458	28,0 ^b	30,6 ^b	48,8 ^a	1,263
<i>cis</i> -3-Hexenal (%)	83,8	67,8	66,5	1,950	37,0 ^d	62,6 ^c	91,7 ^a	77,2 ^b	2,758	80,5 ^a	64,7 ^b	56,2 ^b	2,389
<i>trans</i> -2-Hexenal (%)	81,8	88,6	86,9	1,098	85,4 ^a	87,2 ^a	86,7 ^a	91,8 ^a	1,553	87,3 ^{a,b}	91,8 ^a	84,1 ^b	1,345
1-Hexanol (%)	71,4	86,9	85,2	1,249	85,0 ^b	84,7 ^{b,c}	83,4 ^c	91,1 ^a	1,767	84,5	87,0	86,7	1,530
<i>cis</i> -3-Hexenol (%)	74,6	87,0	85,4	1,159	83,4 ^a	86,3 ^a	84,6 ^a	90,3 ^a	1,639	86,7	88,2	83,5	1,419
<i>trans</i> -2-Hexenol (%)	62,4	82,8	81,1	1,503	87,6 ^a	79,1 ^{a,b}	76,6 ^b	84,5 ^{a,b}	2,125	75,8 ^b	82,4 ^{a,b}	87,6 ^a	1,841

	Espai de cap				Temperatura				Temps (mesos)				
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
Acetat d'hexil (%)	62,5	78,1	75,1	1,760	73,9 ^b	74,2 ^{a,b}	73,7 ^b	84,6 ^a	2,489	70,9 ^b	74,4 ^b	84,5 ^a	2,155
Acetat de <i>cis</i> -3-hexenil (%)	64,0	81,6	79,0	1,436	79,6 ^{a,b}	77,4 ^b	76,9 ^b	87,2 ^a	2,031	74,5 ^b	79,3 ^b	87,0 ^a	1,759
Productes oxidació													
Octà (%)	56,0	61,6	60,1	0,924	80,9 ^a	59,7 ^b	48,5 ^c	54,4 ^b	1,307	56,9 ^b	60,4 ^b	65,4 ^a	1,132
Pentanal (%)	19,0	37,9	34,6	2,128	56,0 ^a	42,9 ^b	18,9 ^c	27,3 ^c	3,009	26,7 ^b	37,1 ^a	45,0 ^a	2,606
Heptanal (%)	0,0	69,2	66,8	1,959	65,8 ^{a,b}	70,4 ^{a,b}	61,9 ^b	73,9 ^a	2,771	58,4 ^b	69,4 ^a	76,2 ^a	2,399
1-Pentanol (%)	17,6	34,0	31,6	1,291	59,1 ^a	27,7 ^b	21,5 ^b	22,8 ^b	1,825	28,2 ^b	29,4 ^b	40,7 ^a	1,581
NI1 (%)	1,3	11,9	12,1	0,465	43,2 ^a	2,5 ^b	1,1 ^b	1,2 ^b	0,657	3,3 ^c	7,2 ^b	25,5 ^a	0,569
Octanal (%)	31,6	38,8	37,8	1,353	29,1 ^c	55,1 ^a	28,6 ^c	40,4 ^b	1,913	26,1 ^b	30,6 ^b	58,1 ^a	1,657
2-Heptenal (%)	32,0	38,6	36,2	0,730	66,1 ^a	30,2 ^b	22,9 ^c	30,2 ^b	1,032	31,1 ^b	34,0 ^b	46,9 ^a	0,894
6-Metil-5-hepten-2-ona (%)	8,1	31,9	28,8	3,174	32,3 ^b	17,0 ^{b,c}	10,8 ^c	61,1 ^a	4,489	16,6 ^b	24,0 ^b	50,4 ^a	3,887
Nonanal (%)	52,0	72,1	68,6	1,879	67,9 ^b	61,2 ^b	66,7 ^b	85,6 ^a	2,658	63,8 ^b	63,3 ^b	83,9 ^a	2,302
2,4-Heptadienal (%)	6,2	19,1	18,8	0,268	49,3 ^a	9,8 ^b	7,7 ^c	8,9 ^{b,c}	0,380	9,5 ^c	14,0 ^b	33,3 ^a	0,329
ΣOX (%)	20,9	33,3	32,8	0,716	58,7 ^a	27,0 ^b	20,2 ^c	26,2 ^b	1,012	24,5 ^c	28,3 ^b	45,8 ^a	0,877
Altres compostos													
Acetat de metil (%)	76,2	57,2	57,4	1,634	50,0 ^b	71,6 ^a	58,9 ^b	49,4 ^b	2,311	64,5 ^a	69,4 ^a	38,4 ^b	2,001
Acetat d'etil (%)	93,0	65,6	65,3	1,208	59,0 ^b	76,1 ^a	63,4 ^b	63,4 ^b	1,708	74,0 ^b	79,8 ^a	42,7 ^c	1,479

	Espai de cap				Temperatura				Temps (mesos)				
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
2-Metil butanal (%)	88,5	66,8	67,5	1,084	57,6 ^c	73,7 ^a	71,2 ^{a,b}	66,0 ^b	1,533	88,3 ^a	77,8 ^b	35,3 ^c	1,327
3-Metil butanal (%)	98,3	61,5	62,4	2,481	55,7	68,4	63,2	60,5	3,508	81,3 ^a	67,9 ^b	36,7 ^c	3,038
3-Pentanona (%)	74,2	77,4	76,4	1,481	79,9 ^b	83,6 ^a	71,0 ^c	73,1 ^{b,c}	2,094	81,7 ^a	86,6 ^a	62,4 ^b	1,814
NI2 (%)	78,2	71,3	71,9	1,769	49,3 ^c	69,9 ^b	86,3 ^a	80,8 ^a	2,502	81,2 ^a	74,9 ^a	58,7 ^b	2,167
<i>trans</i> -4,8-Dimetil-1,3,7-nonatriè (%)	56,2	75,2	72,5	1,876	73,1 ^{a,b}	71,0 ^{a,b}	69,9 ^b	81,4 ^a	2,653	66,2 ^b	66,5 ^b	88,8 ^a	2,297
<i>cis,trans</i> -2,4-Hexadienal (%)	61,8	71,3	71,9	1,074	54,4 ^c	69,9 ^b	80,3 ^a	81,9 ^a	1,518	86,6 ^a	76,7 ^b	51,6 ^c	1,315
<i>trans,trans</i> -2,4-Hexadienal (%)	69,3	73,6	74,3	1,077	53,2 ^c	74,2 ^b	84,1 ^a	84,3 ^a	1,523	85,8 ^a	83,5 ^a	52,6 ^c	1,319
α -Copaè (%)	50,1	72,0	69,3	1,639	70,8 ^{a,b}	67,6 ^b	66,2 ^b	78,0 ^a	2,317	57,1 ^c	69,3 ^b	85,5 ^a	2,007

¹ Els valors corresponen a les mitjanes dels 2 olis estudiats.

² Els valors corresponen a les mitjanes mínimes quadràtiques obtingudes a l'ANOVA multifactorial.

³ Tots els valors de la taula estan expressats en percentatge respecte el valor més alt d'entre totes les mostres d'un mateix oli.

⁴ Diferents superíndexs (a, b, c, d) en una mateixa fila per al mateix factor indiquen diferències significatives ($p < 0,05$). Els valors de p s'han obtingut a partir d'una ANOVA multifactorial ($n=48$). Les diferències entre mitjanes s'han estudiat amb el test de Scheffé ($\alpha \leq 0,05$).

La interacció entre la temperatura i el temps de conservació és estadísticament significativa en tots els paràmetres estudiats excepte el 3-metil butanal, la 3-pentanona, el NI2, el *trans*-2-hexenal, el *trans*-2-pentenol, el *cis*-2-pentenol i la 6-metil-5-hepten-2-ona.

Abreviatures: e.s., error estàndard; O, aire en espai de cap; N, nitrogen en espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C- olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C; PD, dímer pentènic; NI1, compost no identificat 1; NI2, compost no identificat 2; Σ OX, suma dels compostos provinents de l'oxidació (amb hexanal i NI1, i sense 6-metil-5-hepten-2-ona).

Taula 8.1-2. Efecte de les condicions de conservació sobre el perfil volàtil dels olis de Picual.

	Espai de cap				Temperatura				Temps (mesos)				
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
Compostos LOX													
ΣPD (%) ^{3,4}	78,0	80,6	81,8	1,641	77,5 ^b	80,1 ^{a,b}	78,7 ^b	88,6 ^a	2,321	77,2 ^b	77,7 ^b	88,7 ^a	2,010
1-penten-3-ol (%)	66,1	75,1	73,2	0,970	84,1 ^a	78,5 ^a	67,4 ^b	66,5 ^b	1,372	69,9 ^b	75,8 ^a	76,6 ^a	1,188
<i>trans</i> -2-Pentenol (%)	78,5	82,1	82,4	1,581	79,3	82,9	80,0	86,8	2,236	75,7 ^b	88,1 ^a	83,0 ^a	1,937
<i>cis</i> -2-Pentenol (%)	76,0	85,4	85,6	1,127	81,6 ^b	87,0 ^{a,b}	84,7 ^{a,b}	88,8 ^a	1,373	80,7 ^b	87,7 ^a	88,2 ^a	1,380
1-Penten-3-ona (%)	81,5	81,2	79,8	0,883	70,5 ^b	86,2 ^a	81,3 ^a	84,0 ^a	1,248	80,2 ^b	88,8 ^a	72,5 ^b	1,081
Hexanal (%)	39,2	47,3	46,9	1,684	63,0 ^a	39,0 ^b	40,6 ^b	46,0 ^b	2,381	39,2 ^b	41,3 ^b	60,9 ^a	2,062
<i>cis</i> -3-Hexenal (%)	100	64,8	66,6	1,450	40,1 ^d	60,9 ^c	87,2 ^a	74,6 ^b	2,050	74,8 ^a	66,4 ^b	56,0 ^c	1,775
<i>trans</i> -2-Hexenal (%)	84,0	78,2	79,1	1,284	68,2 ^b	78,3 ^a	82,9 ^a	85,0 ^a	1,816	78,8 ^{a,b}	83,2 ^a	73,8 ^b	1,573
1-Hexanol (%)	77,7	82,4	83,6	1,800	80,5	82,5	80,5	88,8	2,545	78,0 ^b	84,3 ^b	86,8 ^a	2,204
<i>cis</i> -3-Hexenol (%)	81,0	83,5	84,4	1,590	80,3 ^a	84,3 ^a	81,9 ^a	89,4 ^a	2,248	81,1	86,6	84,2	1,947
<i>trans</i> -2-Hexenol (%)	43,5	53,5	54,2	1,153	65,9 ^a	50,0 ^b	46,6 ^b	52,9 ^b	1,631	43,5 ^c	52,1 ^b	65,9 ^a	1,412
Acetat d'hexil (%)	70,4	73,8	75,1	2,806	68,7	73,7	71,6	84,0	3,968	66,9 ^b	73,5 ^{a,b}	83,0 ^a	3,436
Acetat de <i>cis</i> -3-hexenil (%)	70,6	76,7	77,4	2,416	72,6	75,7	74,1	85,9	3,416	69,6 ^b	77,2 ^{a,b}	84,4 ^a	2,959
Productes oxidació													
Octà (%)	37,0	43,2	42,8	1,160	66,6 ^a	40,4 ^b	31,3 ^c	33,8 ^{b,c}	1,640	34,7 ^c	40,4 ^b	54,0 ^a	1,420

	Espai de cap				Temperatura				Temps (mesos)				
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
Pentanal (%)	16,8	32,2	32,3	1,262	57,7 ^a	33,0 ^b	16,7 ^c	21,8 ^c	1,785	21,6 ^c	29,1 ^b	46,2 ^a	1,546
Heptanal (%)	0,0	54,0	51,2	2,389	54,6 ^a	54,4 ^a	44,0 ^a	57,6 ^a	3,379	41,0 ^b	48,1 ^b	68,8 ^a	2,926
1-Pentanol (%)	29,4	42,0	42,4	1,018	64,5 ^a	37,3 ^b	32,4 ^b	34,7 ^b	1,439	36,8 ^b	37,2 ^b	52,7 ^a	1,246
NI1 (%)	1,9	11,7	11,9	0,860	41,3 ^a	3,3 ^b	1,2 ^b	1,4 ^b	1,217	3,4 ^c	7,6 ^b	24,4 ^a	1,054
Octanal (%)	30,0	38,2	39,3	1,311	34,1 ^{b,c}	54,4 ^a	28,1 ^c	38,5 ^b	1,853	31,2 ^b	34,7 ^b	50,4 ^a	1,605
2-Heptenal (%)	36,8	44,5	43,8	1,790	69,2 ^a	40,1 ^b	30,0 ^b	37,1 ^b	2,532	39,1 ^b	45,0 ^{a,b}	48,2 ^a	2,193
6-Metil-5-hepten-2-ona (%)	2,1	20,2	16,5	2,905	10,7 ^b	4,7 ^b	3,7 ^b	54,4 ^a	4,108	7,5 ^b	18,1 ^{a,b}	29,5 ^a	3,558
Nonanal (%)	44,8	53,5	52,5	2,732	58,1 ^{a,b}	39,6 ^c	45,4 ^{b,c}	68,9 ^a	3,864	44,4 ^b	49,3 ^b	65,3 ^a	3,346
2,4-Heptadienal (%)	4,9	14,4	14,7	1,041	41,8 ^a	7,2 ^b	4,5 ^b	5,7 ^b	1,472	6,4 ^b	10,5 ^b	27,5 ^a	1,275
ΣOX (%)	25,9	35,6	35,5	0,960	56,9 ^a	28,7 ^b	26,2 ^b	30,3 ^b	1,358	27,0 ^b	30,7 ^b	48,9 ^a	1,176
Altres compostos													
Acetat de metil (%)	87,6	63,5	56,8	3,308	58,9 ^{a,b}	70,3 ^a	71,6 ^a	39,8 ^b	4,678	69,4 ^a	63,1 ^a	48,0 ^b	4,051
Acetat d'etil (%)	67,9	69,3	65,1	1,611	67,6 ^a	74,8 ^a	69,0 ^a	57,4 ^b	2,278	66,7 ^b	78,0 ^a	56,9 ^c	1,973
2-Metil butanal (%)	72,4	64,6	64,3	1,563	64,9 ^{a,b}	69,8 ^a	67,4 ^a	55,8 ^b	2,210	80,5 ^a	79,7 ^a	33,2 ^b	1,914
3-Metil butanal (%)	91,3	65,1	66,1	2,335	72,4 ^a	76,2 ^a	57,3 ^b	56,5 ^b	3,302	69,8 ^a	70,7 ^a	56,3 ^b	2,859
3-Pentanona (%)	58,9	68,5	66,1	1,240	78,7 ^a	69,7 ^a	61,5 ^b	59,3 ^b	1,754	62,6 ^b	72,1 ^a	67,2 ^{a,b}	1,519
NI2 (%)	88,7	70,3	71,6	1,575	45,3 ^d	66,1 ^c	91,4 ^a	80,8 ^b	2,228	77,3 ^a	75,0 ^a	60,5 ^b	1,929

	Espai de cap				Temperatura				Temps (mesos)				
	Fresc ¹	O ²	N ²	e.s.	A ²	R ²	C ²	F ²	e.s.	6 ²	12 ²	24 ²	e.s.
<i>trans</i> -4,8-Dimetil-1,3,7-nonatriè (%)	50,7	66,2	67,3	2,277	57,9 ^b	67,7 ^{a,b}	63,6 ^b	77,9 ^a	3,220	57,7 ^b	60,3 ^b	82,3 ^a	2,789
<i>cis,trans</i> -2,4-Hexadienal (%)	73,8	71,9	74,2	1,483	54,4 ^c	69,7 ^b	85,5 ^a	82,7 ^a	2,098	81,0 ^a	78,8 ^a	59,5 ^b	1,817
<i>trans,trans</i> -2,4-Hexadienal (%)	73,7	68,1	69,5	1,659	49,2 ^c	66,8 ^b	81,1 ^a	78,0 ^a	2,346	75,2 ^a	79,6 ^a	51,5 ^b	2,032
α -Copaè (%)	51,1	62,8	64,8	2,359	60,5 ^{a,b}	62,1 ^{a,b}	58,2 ^b	74,4 ^a	3,336	47,7 ^c	60,6 ^b	83,0 ^a	2,889

¹ Els valors corresponen a les mitjanes dels 2 olis estudiats.

² Els valors corresponen a les mitjanes mínimes quadràtiques obtingudes a l'ANOVA multifactorial.

³ Tots els valors de la taula estan expressats en percentatge respecte el valor més alt d'entre totes les mostres d'un mateix oli.

⁴ Diferents superíndexs (a, b, c, d) en una mateixa fila per al mateix factor indiquen diferències significatives ($p < 0,05$). Els valors de p s'han obtingut a partir d'una ANOVA multifactorial ($n=48$). Les diferències entre mitjanes s'han estudiat amb el test de Scheffé ($\alpha \leq 0,05$).

La interacció entre la temperatura i el temps de conservació és estadísticament significativa en tots els paràmetres estudiats excepte l'acetat de metil, l'acetat d'etil, el 3-metil butanal, l'heptanal, el *trans*-2-hexenal, l'acetat d'hexil, el *trans*-4,8-dimetil-1,3,7-nonatriè, el *trans*-2-pentenol, l'acetat de *cis*-3-hexenil, el *cis*-2-pentenol, l'1-hexanol, el *cis*-3-hexenol, el nonanal, l' α -copaè i la suma de dímers pentènics.

Abreviatures: e.s., error estàndard; O, aire en espai de cap; N, nitrogen en espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C- olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C; PD, dímer pentènic; NI1, compost no identificat 1; NI2, compost no identificat 2; Σ OX, suma dels compostos provinents de l'oxidació (amb hexanal i NI1, i sense 6-metil-5-hepten-ona).

8.2 Informació complementària del capítol 5.2: Efecte de la filtració en l'evolució de la qualitat dels OOVE Premium durant la conservació en diferents condicions

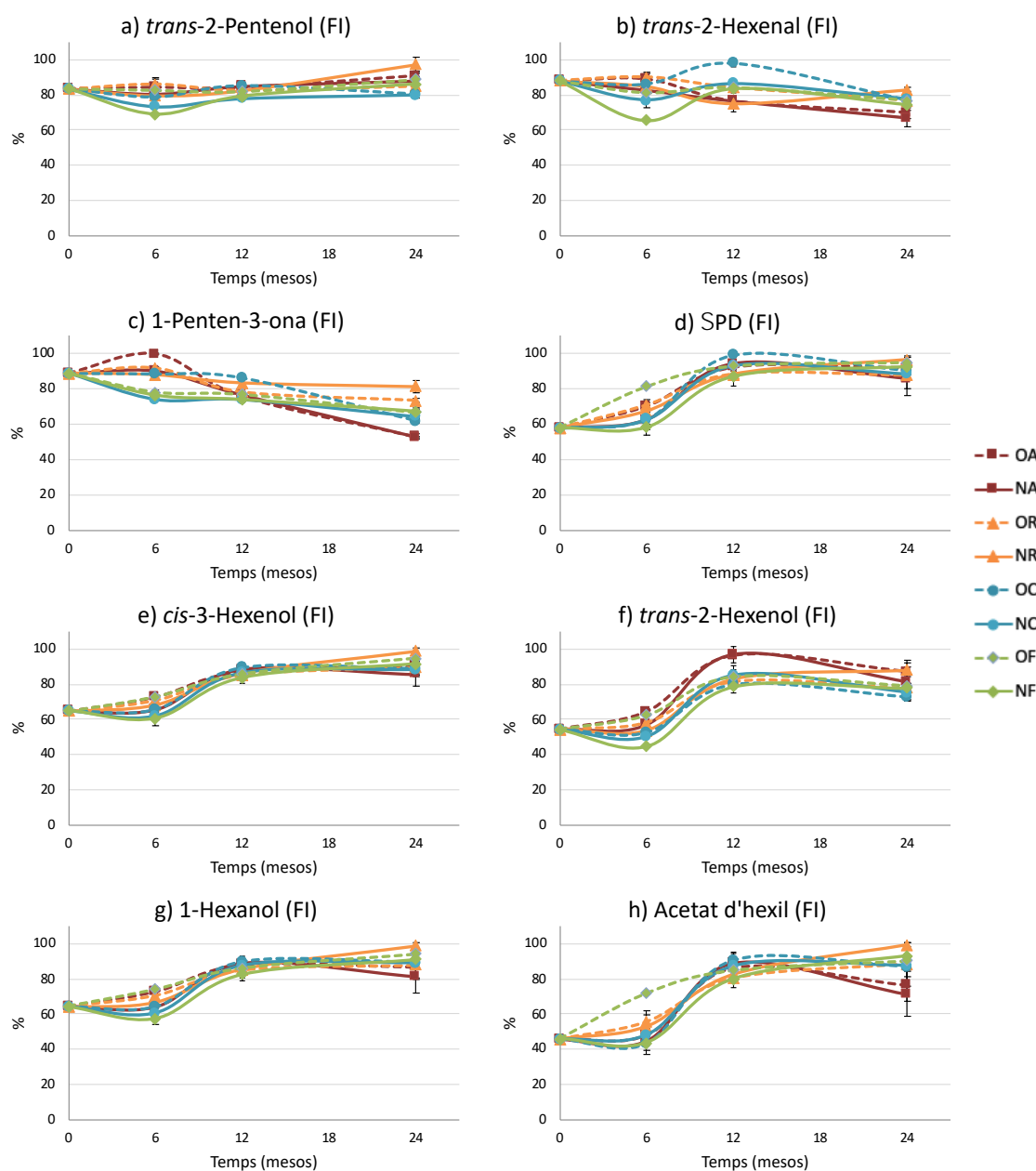


Figura 8.2-1. Evolució del contingut, expressat en percentatge, dels compostos volàtils que no es veuen afectats per les condicions de conservació d'un oli filtrat (FI). Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. ΣPD, suma dels dímers pentènics; O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

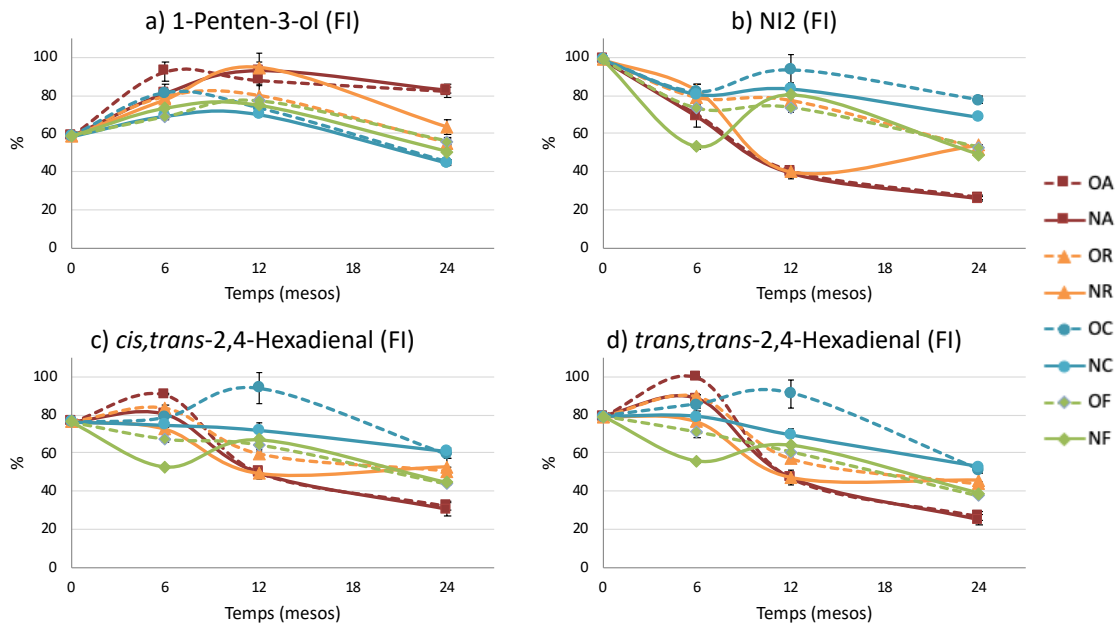


Figura 8.2-2. Evolució al llarg de l'emmagatzematge del contingut, expressat en percentatge, dels compostos volàtils que es veuen afectats per les condicions de conservació d'un oli filtrat (FI). Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. NI2, compost no identificat 2; O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

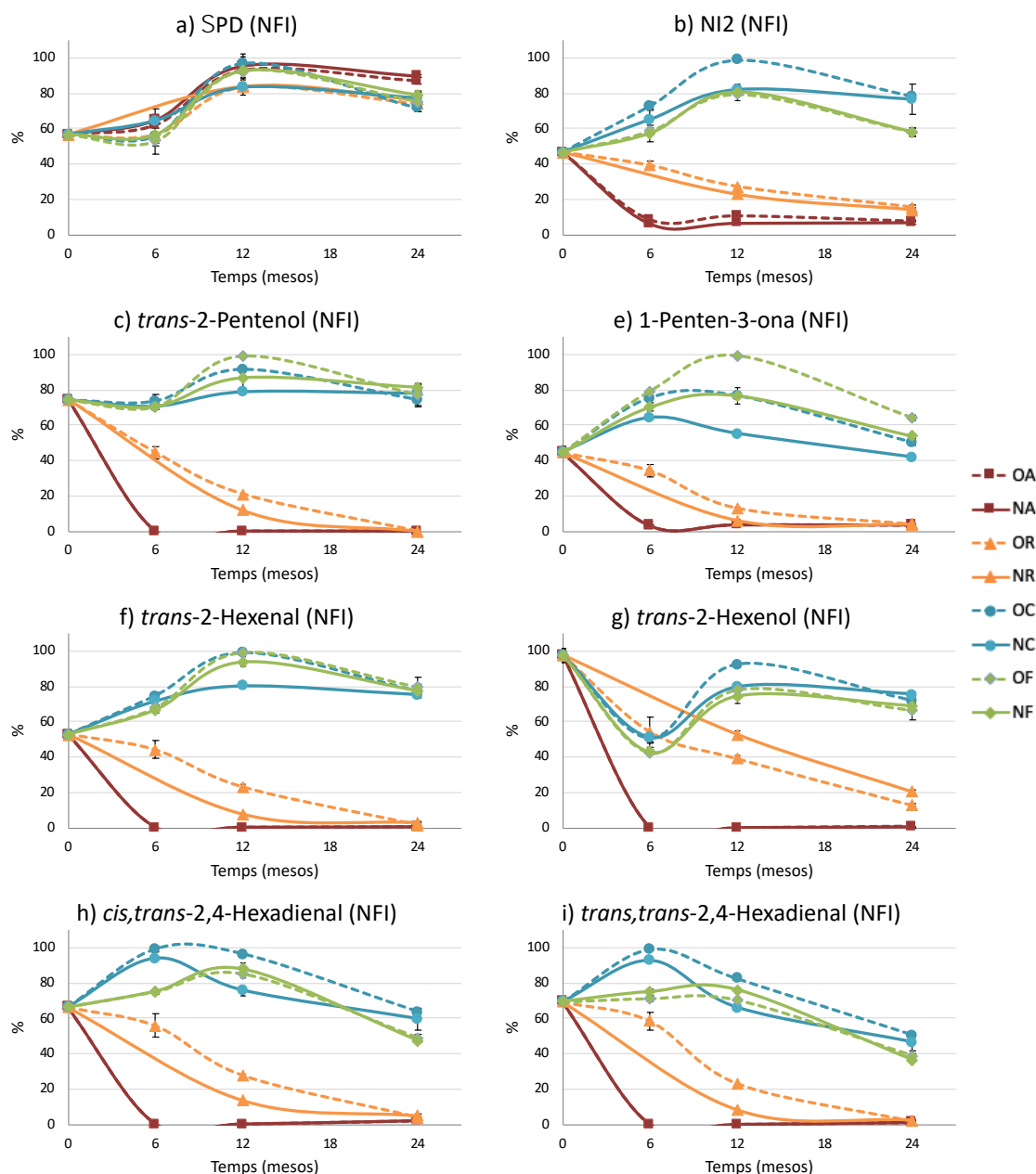


Figura 8.2-3. Evolució al llarg de l'emmagatzematge del contingut, expressat en percentatge, de diversos compostos volàtils d'un oli no filtrat (NFI). Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. No s'inclou el punt 6 mesos de la condició NR de l'oli NFI ja que la mostra utilitzada estava en un estat avançat de degradació. ΣPD, suma dels dímers pentènics; NI2, compost no identificat 2; O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

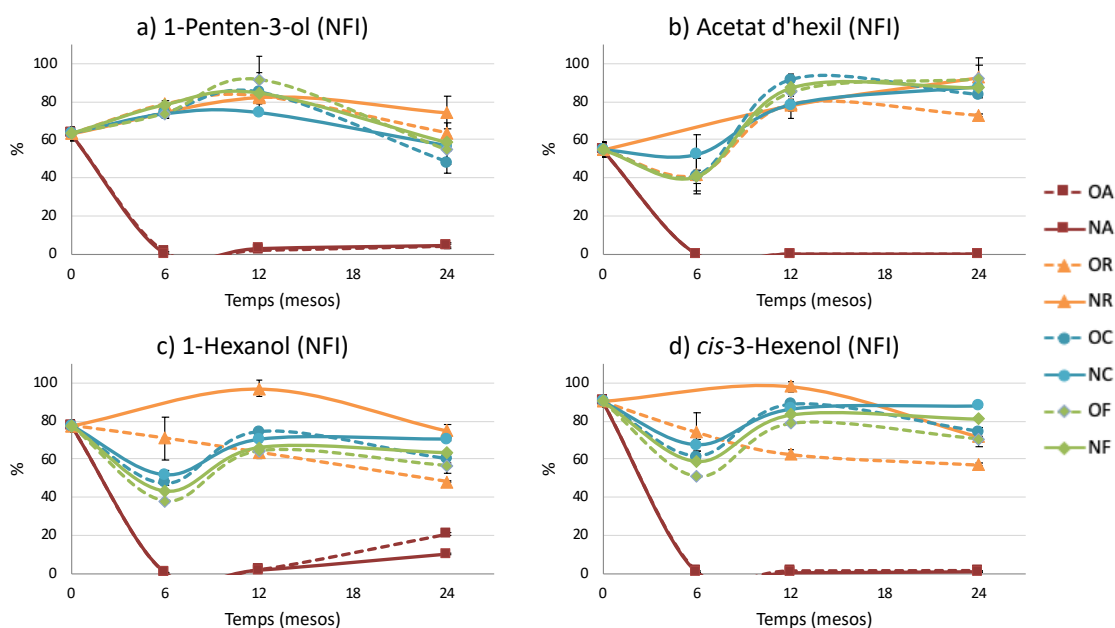


Figura 8.2-4. Evolució al llarg de l'emmagatzematge del contingut, expressat en percentatge, de diversos compostos volàtils d'un oli no filtrat (NFI). Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. No s'inclou el punt 6 mesos de la condició NR de l'oli NFI ja que la mostra utilitzada estava en un estat avançat de degradació. O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

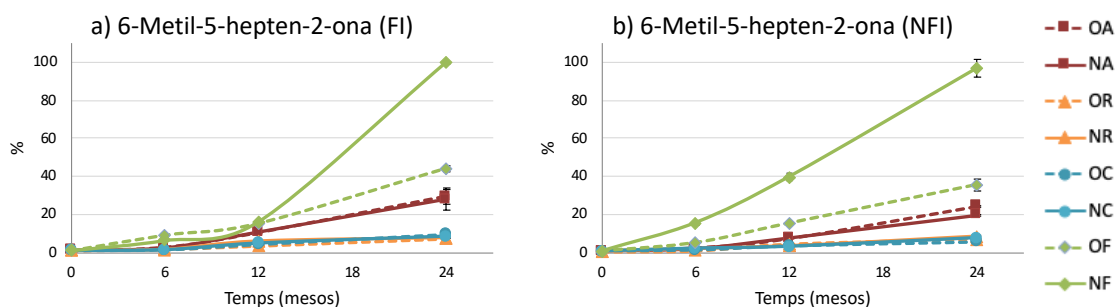


Figura 8.2-5. Evolució al llarg de l'emmagatzematge del contingut de 6-metil-5-hepten-2-ona, expressat en percentatge, d'un oli filtrat (FI) i un oli no filtrat (NFI). Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard de les mitjanes de dues determinacions analítiques; les barres que no es veuen indiquen que la desviació estàndard és més petita que el símbol. No s'inclou el punt 6 mesos de la condició NR de l'oli NFI ja que la mostra utilitzada estava en un estat avançat de degradació. O, olis conservats amb aire a l'espai de cap; N, olis conservats amb nitrogen a l'espai de cap; A, olis conservats a temperatura ambient; R, olis conservats a 4 °C; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C.

8.3 Informació complementària del capítol 5.3: Estudi de l'evolució de la qualitat dels olis Premium després de descongelar

Taula 8.3-1. Evolució dels paràmetres de qualitat i de composició de l'oli FI durant el primer mes d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.

	Control (O)	Control (N)	CD (O)	CD (N)	FD (O)	FD (N)
Acidesa (% àcid oleic) ¹	0,05 ¹ (0,067-0,067) ²	0,08 (0,067-0,067)	-12,8 (0,068-0,059)	-21,6 (0,079-0,062)	-32,4 (0,090-0,061)	16,1 (0,053-0,062)
IP (mEq O ² /kg)	23,8 (2,0-2,5)	40,9 (2,0-2,8)	40,9 (1,8-2,5)	23,5 (1,9-2,3)	26,1 (2,2-2,7)	18,4 (2,8-3,3)
K ₂₃₂	3,75 (1,37-1,42)	1,85 (1,37-1,40)	1,76 (1,38-1,40)	0,48 (1,38-1,39)	1,03 (1,38-1,39)	3,27 (1,35-1,40)
K ₂₆₈	4,39 (0,125-0,131)	3,17 (0,125-0,129)	10,7 (0,108-0,119)	8,74 (0,113-0,122)	6,10 (0,113-0,120)	6,35 (0,109-0,116)
α-Tocoferol (mg/kg)	-5,42 (504,0-476,7)	-11,0 (504,0-448,7)	3,30 (332,6-343,6)	1,3 (308,1-312,1)	-14,41 (379,8-325,1)	1,00 (294,1-297,0)
Polifenols totals (mg/kg)	-1,09 (426,3-421,7)	-1,99 (426,3-417,8)	24,2 (294,7-365,9)	28,4 (289,7-372,0)	23,6 (290,9-359,6)	37,3 (250,9-344,4)
ΣSEC (mg/kg)	-1,53 (405,2-399,1)	-2,37 (405,2-395,6)	25,2 (275,5-344,9)	29,6 (270,8-350,9)	24,4 (272,0-338,5)	38,9 (232,7-323,3)
ΣOL (mg/kg)	-0,44 (248,6-247,5)	-0,66 (248,6-247,0)	25,3 (169,9-212,8)	28,4 (168,0-215,7)	24,6 (164,4-205,0)	34,6 (146,1-196,6)
ΣLIG (mg/kg)	-3,25 (156,6-151,5)	-5,08 (156,6-148,7)	25,1 (105,6-132,1)	31,6 (102,8-135,2)	24,1 (107,6-133,5)	46,3 (86,6-126,7)
Hty (mg/kg)	38,6 (1,17-1,63)	25,8 (1,17-1,48)	14,9 (0,85-0,98)	18,7 (0,80-0,95)	5,92 (0,95-1,01)	24,4 (0,79-0,98)
Ty (mg/kg)	7,32 (2,61-2,80)	4,18 (2,61-2,72)	3,74 (2,16-2,24)	7,68 (2,15-2,32)	1,07 (2,23-2,26)	5,42 (2,12-2,24)
Lignans (mg/kg)	1,75 (2,53-2,58)	-2,21 (2,53-2,48)	3,11 (2,25-2,31)	3,39 (2,25-2,32)	2,91 (2,25-2,31)	4,78 (2,20-2,31)
Flavones (mg/kg)	-0,79 (5,43-5,39)	-2,19 (5,43-5,31)	2,86 (4,72-4,85)	0,52 (4,79-4,82)	0,73 (4,82-4,85)	1,1 (4,82-4,87)
Σox SEC (mg/kg)	23,5 (3,02-3,73)	0,28 (3,02-3,03)	18,4 (3,24-3,83)	28,7 (3,21-4,13)	31,6 (3,15-4,15)	45,8 (2,97-4,33)
Σox OL (mg/kg)	4,38 (0,50-0,52)	-8,94 (0,50-0,45)	-16,4 (0,56-0,46)	-15,7 (0,56-0,47)	-12,7 (0,59-0,52)	-18,5 (0,65-0,53)
Σox LIG (mg/kg)	27,3 (2,52-3,21)	2,1 (2,52-2,57)	25,6 (2,68-3,37)	38,0 (2,65-3,66)	41,9 (2,56-3,63)	63,7 (2,33-3,81)

¹ Percentatge d'increment o disminució de cada paràmetre entre el punt inicial i el punt 1 mes.

² Entre parèntesis s'indiquen les mitjanes dels valors de cada paràmetre al punt inicial i al punt 1 mes, així com les seves unitats de mesura.

Abreviatures: O, olis amb aire a l'espai de cap; N, olis amb nitrogen a l'espai de cap; CD, olis congelats a -20 °C, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; FD, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; IP, índex de peròxids; ΣSEC, secoiridoides; ΣOL, formes derivades de l'oleuropeïna; ΣLIG, formes derivades del ligstròsid; HTy, hidroxitirosol; Ty, tirosol; Σox SEC, formes oxidades de SEC; Σox OL, formes oxidades d'OL; Σox LIG, formes oxidades de LIG.

Taula 8.3-2. Evolució del perfil volàtil i sensorial de l'oli FI durant el primer mes d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.

	Control (O)	Control (N)	CD (O)	CD (N)	FD (O)	FD (N)
Compostos volàtils						
TOTAL	9,89 ¹ (20,4-22,4) ²	11,9 (20,4-22,8)	-8,99 (25,6-23,3)	1,18 (23,2-23,5)	4,99 (22,2-23,3)	6,23 (22,3-23,6)
ΣCompostos LOX	10,3 (15,5-17,1)	12,2 (15,5-17,4)	-6,25 (19,2-18,0)	2,70 (17,6-18,1)	6,67 (16,8-17,9)	7,25 (17,0-18,2)
ΣPD	13,9 (2,14-2,44)	17,4 (2,14-2,52)	-3,26 (3,68-3,56)	3,83 (3,46-3,59)	9,49 (3,45-3,78)	13,1 (3,22-3,64)
ΣAlcohols C ₅	9,22 (0,92-1,00)	7,29 (0,92-0,99)	4,39 (1,19-1,24)	15,1 (1,12-1,29)	14,7 (1,17-1,35)	14,6 (1,14-1,30)
ΣAldehids C ₆	10,9 (8,71-9,66)	12,3 (8,71-9,78)	-15,3 (9,53-8,07)	-7,61 (8,54-7,89)	-2,9 (7,60-7,38)	-4,15 (8,31-7,96)
ΣAlcohols C ₆	10,9 (1,75-1,94)	14,2 (1,75-2,00)	5,04 (2,40-2,52)	11,3 (2,32-2,59)	14,3 (2,30-2,63)	16,7 (2,23-2,60)
ΣÈsters C ₆	9,56 (0,62-0,68)	19,8 (0,62-0,74)	-2,72 (1,09-1,06)	4,02 (1,05-1,10)	8,1 (1,04-1,12)	12,3 (0,96-1,08)
1-Penten-3-ona	1,31 (1,18-1,19)	1,12 (1,18-1,19)	18,8 (1,15-1,36)	47,4 (0,98-1,45)	36,1 (1,02-1,39)	44,7 (0,98-1,42)
<i>cis</i> -3-Hexenal	16,4 (5,64-6,57)	17,6 (5,64-6,63)	-17,2 (6,10-5,05)	-12,7 (5,53-4,83)	-7,04 (4,66-4,33)	-8,94 (5,39-4,91)
NI2	8,1 (1,16-1,26)	9,57 (1,16-1,28)	-20,3 (1,10-0,88)	-18,2 (0,98-0,80)	-5,61 (0,87-0,82)	-9,06 (0,95-0,86)
<i>trans</i> -2-Hexenal	0,85 (3,07-3,09)	2,5 (3,07-3,15)	-11,9 (3,43-3,02)	1,75 (3,02-3,07)	3,68 (2,93-3,04)	4,7 (2,92-3,06)
6-metil-5-Hepten-2-ona	48,7 (0,0017-0,0026)	46,6 (0,0017-0,0025)	-1,26 (0,0069-0,0068)	6,68 (0,0080-0,0085)	-12,7 (0,025-0,022)	5,8 (0,027-0,028)
<i>cis,trans</i> -2,4-Hexadienal	3,78 (0,37-0,39)	0,07 (0,37-0,37)	-37,6 (0,46-0,29)	-18,1 (0,35-0,29)	-14,2 (0,31-0,27)	-16,4 (0,33-0,27)
<i>trans,trans</i> -2,4-Hexadienal	4 (0,79-0,83)	-1,07 (0,79-0,79)	-41,5 (0,92-0,54)	-21,6 (0,70-0,55)	-18,5 (0,61-0,49)	-18,8 (0,64-0,52)
ΣCompostos oxidació	11,9 (0,066-0,074)	33,7 (0,066-0,088)	29,4 (0,10-0,13)	63 (0,09-0,14)	52,2 (0,10-0,15)	27,9 (0,08-0,11)
Avaluació organolèptica						
Fruitat	-4,31 (6,57-6,28)	-5,58 (6,57-6,20)	6,84 (5,85-6,25)	6,11 (5,73-6,08)	6,93 (5,78-6,18)	-1,63 (6,15-6,05)
Amarg	-6,16 (4,87-4,57)	-9,59 (4,87-4,40)	-3,03 (4,95-4,80)	0,51 (4,88-4,90)	5,41 (4,63-4,88)	4,69 (4,80-5,03)
Picant	-7,74 (5,38-4,97)	-5,26 (5,38-5,10)	0 (4,98-4,98)	5,61 (4,90-5,18)	0,51 (4,93-4,95)	-5,19 (5,30-5,03)
Verd	-10,5 (4,30-3,85)	-10,5 (4,30-3,85)	8,33 (3,90-4,23)	3,11 (4,03-4,15)	4,46 (3,93-4,10)	-3,57 (4,20-4,05)

	Control (O)	Control (N)	CD (O)	CD (N)	FD (O)	FD (N)
Dolç	0,42 (3,93-3,95)	2,97 (3,93-4,05)	2,53 (3,95-4,05)	12,1 (3,73-4,18)	5,19 (3,85-4,05)	-15,2 (4,45-3,78)
Astringent	-11,2 (2,98-2,65)	-6,15 (2,98-2,80)	-8,7 (2,88-2,63)	-1,8 (2,78-2,73)	2 (2,50-2,55)	-6,14 (2,85-2,68)
Ametlla	2,5 (2,67-2,73)	10,6 (2,67-2,95)	15,3 (2,45-2,83)	29,8 (2,10-2,73)	19,5 (2,05-2,45)	-9,48 (2,90-2,63)
Punts	1,28 (7,80-7,90)	-2,56 (7,80-7,60)	2,65 (7,55-7,75)	2,03 (7,40-7,55)	1,33 (7,50-7,60)	1,33 (7,50-7,60)
Complexitat	28,6 (7-9)	-14,3 (7-6)	12,5 (8-9)	14,3 (7-8)	60 (5-8)	16,7 (6-7)

¹ Percentatge d'increment o disminució de cada paràmetre entre el punt inicial i el punt 1 mes.

² Entre parèntesis s'indiquen les mitjanes dels valors de cada paràmetre al punt inicial i al punt 1 mes, expressades en mg equivalents de patró intern/kg oli pel que fa als compostos volàtils.

Abreviatures: O, olis amb aire a l'espai de cap; N, olis amb nitrogen a l'espai de cap; CD, olis congelats a -20 °C, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; FD, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; PD, dímer pentènic; NI2, compost no identificat 2.

Taula 8.3-3. Evolució dels paràmetres de qualitat i de composició de l'oli FI durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.

	Control (O)	Control (N)	CD (O)	CD (N)	FD (O)	FD (N)
Acidesa (% àcid oleic)	-11,9 ¹ (0,067-0,059) ²	0,92 (0,067-0,067)	-4,28 (0,068-0,065)	-18,1 (0,079-0,065)	-31,3 (0,090-0,062)	21,4 (0,053-0,065)
IP (mEq O ² /kg)	113,4 (2,0-4,3)	131,7 (2,0-4,6)	169,8 (1,8-4,8)	155,7 (1,9-4,7)	140,1 (2,2-5,2)	108,9 (2,8-5,8)
K ₂₃₂	21,8 (1,37-1,67)	19,0 (1,37-1,63)	19,9 (1,38-1,65)	19,6 (1,38-1,65)	21,9 (1,38-1,68)	23,1 (1,35-1,67)
K ₂₆₈	3,05 (0,125-0,129)	-0,04 (0,125-0,125)	16,6 (0,108-0,126)	14,9 (0,113-0,129)	11,6 (0,113-0,126)	17,4 (0,109-0,128)
α-Tocoferol (mg/kg)	-32,5 (504,0-340,1)	-34,1 (504,0-332,3)	-19,2 (332,6-268,9)	-13,0 (308,1-268,1)	-25,5 (379,8-282,9)	8,11 (294,1-318,0)
Polifenols totals (mg/kg)	-16 (426,3-357,9)	-17,7 (426,3-350,8)	10,7 (294,7-326,1)	28,6 (289,7-372,6)	10,7 (290,9-321,9)	23,4 (250,9-309,6)
ΣSEC (mg/kg)	-17,4 (405,2-334,6)	-19,1 (405,2-327,8)	9,8 (275,5-302,5)	27,7 (270,8-345,8)	9,93 (272,0-299,0)	22,9 (232,7-286,0)
ΣOL (mg/kg)	-19 (248,6-201,5)	-20,5 (248,6-197,6)	6,6 (169,9-181,1)	23,1 (168,0-206,8)	8,18 (164,4-177,9)	16,3 (146,1-169,9)
ΣLIG (mg/kg)	-15 (156,6-133,1)	-16,9 (156,6-130,2)	15 (105,6-121,4)	35,2 (102,8-139,0)	12,6 (107,6-121,1)	34 (86,6-116,1)
Hty (mg/kg)	15,6 (1,17-1,36)	13,9 (1,17-1,34)	79,9 (0,85-1,53)	112,6 (0,80-1,71)	61,6 (0,95-1,54)	99,6 (0,79-1,58)
Ty (mg/kg)	14,6 (2,61-2,99)	13,3 (2,61-2,96)	28,5 (2,16-2,77)	48,6 (2,15-3,20)	25 (2,23-2,79)	32,4 (2,12-2,81)
Lignans (mg/kg)	-3,83 (2,53-2,44)	-4,33 (2,53-2,42)	-2,93 (2,25-2,18)	9,57 (2,25-2,46)	-4,55 (2,25-2,15)	-3,02 (2,20-2,13)
Flavones (mg/kg)	-5,37 (5,43-5,14)	-5,78 (5,43-5,12)	-2,55 (4,72-4,60)	9 (4,79-5,22)	-5,82 (4,82-4,54)	-6,28 (4,82-4,52)
Σox SEC (mg/kg)	59 (3,02-4,80)	57,3 (3,02-4,75)	120,1 (3,24-7,13)	157,9 (3,21-8,27)	118,3 (3,15-6,89)	148,3 (2,97-7,38)
Σox OL (mg/kg)	84,6 (0,50-0,92)	85,5 (0,50-0,93)	62,6 (0,56-0,90)	78,3 (0,56-0,99)	49,2 (0,59-0,89)	79,7 (0,65-1,16)
Σox LIG (mg/kg)	54 (2,52-3,88)	51,7 (2,52-3,82)	132,1 (2,68-6,22)	174,6 (2,65-7,28)	134,3 (2,56-6,00)	167,4 (2,33-6,22)

¹ Percentatge d'increment o disminució de cada paràmetre entre el punt inicial i el punt 6 mesos.

² Entre parèntesis s'indiquen les mitjanes dels valors de cada paràmetre al punt inicial i al punt 6 mesos, així com les seves unitats de mesura.

Abreviatures: O, olis amb aire a l'espai de cap; N, olis amb nitrogen a l'espai de cap; CD, olis congelats a -20 °C, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; FD, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; IP, índex de peròxids; ΣSEC, secoiridoides; ΣOL, formes derivades de l'oleuropeïna; ΣLIG, formes derivades del ligstròsid; HTy, hidroxitirosol; Ty, tirosol; Σox SEC, formes oxidades de SEC; Σox OL, formes oxidades d'OL; Σox LIG, formes oxidades de LIG.

Taula 8.3-4. Evolució del perfil volàtil i sensorial de l'oli FI durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.

	Control (O)	Control (N)	CD (O)	CD (N)	FD (O)	FD (N)
Compostos volàtils						
Total	-1,6 ¹ (20,4-20,0) ²	-9,85 (20,4-18,4)	-12,2 (25,6-22,5)	-6,21 (23,2-21,8)	4,48 (22,2-23,2)	-0,92 (22,2-22,0)
ΣCompostos LOX	-3,92 (15,5-14,9)	-11,7 (15,5-13,7)	-11,8 (19,2-16,9)	-7,62 (17,6-16,3)	4,30 (16,8-17,5)	-2,04 (17,0-16,7)
ΣPD	21,1 (2,14-2,59)	7,91 (2,14-2,31)	-26,3 (3,68-2,71)	-24 (3,46-2,63)	-10,5 (3,45-3,09)	-7,66 (3,22-2,97)
ΣAlcohols C ₅	26,6 (0,92-1,16)	14,5 (0,92-1,05)	-6,36 (1,19-1,11)	-1,67 (1,12-1,10)	-0,89 (1,17-1,16)	3,56 (1,14-1,18)
ΣAldehids C ₆	-19,8 (8,71-6,98)	-24,2 (8,71-6,60)	-9,42 (9,53-8,63)	-4,98 (8,54-8,12)	10,5 (7,60-8,39)	-6,49 (8,31-7,77)
ΣAlcohols C ₆	12,7 (1,75-1,97)	0,6 (1,75-1,76)	-7,13 (2,40-2,23)	-4,91 (2,32-2,21)	6,27 (2,30-2,44)	7 (2,23-2,38)
ΣÈsters C ₆	13,2 (0,62-0,70)	-1,01 (0,62-0,61)	-14,3 (1,09-0,93)	-13,8 (1,05-0,91)	3,23 (1,04-1,07)	5,21 (0,96-1,01)
1-Penten-3-ona	12,3 (1,18-1,32)	1,76 (1,18-1,20)	4,31 (1,15-1,20)	22,1 (0,98-1,20)	15,4 (1,02-1,18)	21,2 (0,98-1,19)
<i>cis</i> -3-Hexenal	-31,5 (5,64-3,87)	-34 (5,64-3,72)	-6,88 (6,10-5,68)	-6,56 (5,53-5,17)	14,9 (4,66-5,36)	-9,94 (5,39-4,86)
NI2	-29,3 (1,16-0,82)	-30,3 (1,16-0,81)	-23 (1,10-0,85)	-16 (0,98-0,82)	-5,17 (0,87-0,82)	-22,3 (0,95-0,73)
<i>trans</i> -2-Hexenal	1,5 (3,07-3,11)	-6,16 (3,07-2,88)	-13,9 (3,43-2,95)	-2,1 (3,02-2,95)	3,54 (2,93-3,04)	-0,12 (2,92-2,91)
6-Metil-5-hepten-2-ona	169,6 (0,0017-0,0046)	112 (0,0017-0,0037)	26,3 (0,0069-0,0088)	0,88 (0,0080-0,0081)	-21 (0,025-0,020)	23,9 (0,027-0,033)
<i>cis,trans</i> -2,4-Hexadienal	18,9 (0,37-0,44)	5,25 (0,37-0,39)	-16,6 (0,46-0,38)	14,1 (0,35-0,40)	8,98 (0,31-0,34)	1,39 (0,33-0,33)
<i>trans,trans</i> -2,4-Hexadienal	26 (0,79-1,00)	11,5 (0,79-0,89)	-19,3 (0,92-0,74)	14 (0,70-0,70)	7,48 (0,61-0,65)	-1,03 (0,64-0,63)
ΣCompostos oxidació	60,5 (0,066-0,106)	51,4 (0,066-0,100)	94,4 (0,098-0,191)	109,9 (0,088-0,186)	96 (0,096-0,189)	100,3 (0,084-0,169)
Avaluació organolèptica						
Fruitat	-10,2 (6,57-5,9)	-6,35 (6,57-6,15)	-0,43 (5,85-5,83)	4,8 (5,73-6,00)	-1,73 (5,78-5,68)	-7,32 (6,15-5,70)
Amarg	6,85 (4,87-5,20)	7,88 (4,87-5,25)	-4,55 (4,95-4,73)	4,1 (4,88-5,08)	4,32 (4,63-4,83)	-2,08 (4,80-4,70)
Picant	-4,33 (5,38-5,15)	-6,19 (5,38-5,05)	3,02 (4,98-5,13)	3,57 (4,90-5,08)	4,57 (4,93-5,15)	-5,66 (5,30-5,00)
Verd	-10,5 (4,30-3,85)	-12,8 (4,30-3,75)	-6,41 (3,90-3,65)	-3,11 (4,03-3,9)	-5,1 (3,93-3,73)	-3,57 (4,20-4,05)

	Control (O)	Control (N)	CD (O)	CD (N)	FD (O)	FD (N)
Dolç	-0,85 (3,93-3,9)	-5,3 (3,93-3,73)	-4,43 (3,95-3,78)	-0,67 (3,73-3,7)	-2,6 (3,85-3,75)	-19,7 (4,45-3,58)
Astringent	1,4 (2,98-3,03)	-7,82 (2,98-2,75)	0,87 (2,88-2,90)	10,8 (2,78-3,08)	6 (2,50-2,65)	1,75 (2,85-2,90)
Ametlla	-4,38 (2,67-2,55)	-7,19 (2,67-2,48)	2,04 (2,45-2,50)	14,3 (2,10-2,40)	-14,6 (2,05-1,75)	-19,8 (2,90-2,33)
Punts	-3,85 (7,80-7,50)	-3,85 (7,80-7,50)	0 (7,55-7,55)	2,03 (7,40-7,55)	0,67 (7,50-7,55)	-0,67 (7,50-7,45)
Complexitat	28,6 (7-9)	0 (7-7)	12,5 (8-9)	28,6 (7-9)	100 (5-10)	16,7 (6-7)

¹ Percentatge d'increment o disminució de cada paràmetre entre el punt inicial i el punt 6 mesos.

² Entre parèntesis s'indiquen les mitjanes dels valors de cada paràmetre al punt inicial i al punt 6 mesos, expressades en mg equivalents de patró intern/kg oli pel que fa als compostos volàtils.

Abreviatures: O, olis amb aire a l'espai de cap; N, olis amb nitrogen a l'espai de cap; CD, olis congelats a -20 °C, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; FD, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; PD, dímer pentènic; NI2, compost no identificat 2.

Taula 8.3-5. Evolució dels paràmetres de qualitat i de composició de l'oli NFI durant el primer mes d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.

	Control (O)	Control (N)	CD (O)	CD (N)	FD (O)	FD (N)
Acidesa (% àcid oleic)	-0,03 ¹ (0,073-0,073) ²	1,87 (0,073-0,074)	18,2 (0,062-0,073)	23,8 (0,059-0,073)	8,99 (0,062-0,068)	19,5 (0,059-0,070)
IP (mEq O ² /kg)	54,2 (2,1-3,2)	67,3 (2,1-3,4)	68,8 (1,8-3,1)	45,6 (2,1-3,0)	0,18 (2,3-2,3)	36,8 (2,1-2,8)
K ₂₃₂	6,32 (1,35-1,44)	5,38 (1,35-1,43)	7,11 (1,32-1,42)	6,53 (1,32-1,41)	8,49 (1,30-1,41)	7,63 (1,29-1,39)
K ₂₆₈	-7,53 (0,120-0,111)	-7,03 (0,120-0,111)	1,50 (0,104-0,105)	6,86 (0,103-0,110)	7,93 (0,100-0,108)	9,42 (0,101-0,111)
α-Tocoferol (mg/kg)	-4,47 (444,5-424,6)	-9,11 (444,5-404,0)	-13,5 (335,2-290,1)	-10,5 (314,7-281,6)	-12,6 (324,3-283,3)	-10,5 (309,3-276,7)
Polifenols totals (mg/kg)	-10,1 (370,8-333,4)	-8,09 (370,8-340,8)	14,3 (272,2-311,1)	17 (262,9-307,7)	12,3 (261,2-293,3)	24,1 (235,4-292,0)
ΣSEC (mg/kg)	-16,9 (337,9-280,8)	-14,6 (337,9-288,7)	13,2 (247,8-280,6)	16,8 (239,5-279,7)	12 (236,2-264,4)	24,8 (211,6-264,1)
ΣOL (mg/kg)	-27,6 (188,6-136,5)	-25 (188,6-141,5)	0,69 (142,8-143,8)	5,68 (137,0-144,8)	0,93 (131,7-132,9)	13,5 (119,3-135,3)
ΣLIG (mg/kg)	-3,4 (149,3-144,3)	-1,42 (149,3-147,2)	30,3 (104,9-136,8)	31,6 (102,6-135,0)	25,9 (104,5-131,5)	39,4 (92,4-128,7)
Hty (mg/kg)	148,6 (7,24-18,0)	133,2 (7,24-16,9)	71 (4,31-7,37)	43,6 (4,01-5,76)	-0,44 (4,99-4,96)	12,6 (4,33-4,87)
Ty (mg/kg)	88,5 (4,67-8,81)	94,3 (4,67-9,08)	63,8 (3,59-5,89)	38,5 (3,38-4,68)	67,5 (3,95-6,61)	44,3 (3,72-5,36)
Lignans (mg/kg)	-10,8 (3,03-2,71)	-5,35 (3,03-2,87)	4,95 (2,68-2,81)	5,52 (2,69-2,83)	2,83 (2,68-2,76)	5,14 (2,66-2,80)
Flavones (mg/kg)	-2,1 (6,98-6,83)	-0,52 (6,98-6,94)	0,21 (6,12-6,13)	0,82 (6,11-6,16)	0,2 (6,15-6,16)	-0,53 (6,13-6,10)
Σox SEC (mg/kg)	93,5 (5,88-11,4)	91,0 (5,88-11,23)	12,7 (3,27-3,69)	29,4 (3,00-3,88)	25,4 (3,20-4,01)	32,7 (3,00-3,98)
Σox OL (mg/kg)	199,3 (0,54-1,63)	218,47 (0,54-1,73)	49,5 (0,53-0,79)	83,5 (0,59-1,08)	42,1 (0,56-0,80)	38,3 (0,66-0,91)
Σox LIG (mg/kg)	82,7 (5,34-9,75)	78 (5,34-9,50)	5,59 (2,75-2,90)	16,2 (2,41-2,81)	21,9 (2,64-3,22)	31,1 (2,34-3,07)

¹ Percentatge d'increment o disminució de cada paràmetre entre el punt inicial i el punt 1 mes.

² Entre parèntesis s'indiquen les mitjanes dels valors de cada paràmetre al punt inicial i al punt 1 mes, així com les seves unitats de mesura.

Abreviatures: O, olis amb aire a l'espai de cap; N, olis amb nitrogen a l'espai de cap; CD, olis congelats a -20 °C, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; FD, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; IP, índex de peròxids; ΣSEC, secoiridoides; ΣOL, formes derivades de l'oleuropeïna; ΣLIG, formes derivades del ligstròsid; HTy, hidroxitirozol; Ty, tirozol; Σox SEC, formes oxidades de SEC; Σox OL, formes oxidades d'OL; Σox LIG, formes oxidades de LIG.

Taula 8.3-6. Evolució del perfil volàtil i sensorial de l'oli NFI durant el primer mes d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.

	Control (O)	Control (N)	CD (O)	CD (N)	FD (O)	FD (N)
Compostos volàtils						
Total	-24,5 ¹ (17,9-13,5) ²	-22,9 (17,9-13,8)	-28,6 (25,1-17,9)	-28,7 (21,6-15,4)	-23,9 (22,6-17,2)	-22,4 (23,2-18,0)
∑Compostos LOX	-33,8 (12,3-8,14)	-33,7 (12,3-8,16)	-34,9 (18,0-11,8)	-41,2 (15,9-9,37)	-31,5 (16,5-11,3)	-27,6 (16,4-11,9)
∑PD	25,8 (2,25-2,82)	26,8 (2,25-2,85)	-8,14 (3,84-3,53)	6,7 (3,30-3,52)	-1,42 (3,66-3,61)	-5,09 (3,68-3,49)
∑Alcohols C ₅	-73,8 (0,69-0,18)	-78,7 (0,69-0,15)	-51,5 (1,01-0,49)	-56,6 (0,88-0,38)	-52,5 (1,04-0,49)	-46,6 (0,96-0,51)
∑Aldehids C ₆	-93,9 (2,68-0,16)	-96,8 (2,68-0,08)	-56,8 (6,02-2,60)	-61 (5,07-1,97)	-60,8 (5,17-2,03)	-45,1 (4,99-2,74)
∑Alcohols C ₆	-24,3 (5,66-4,28)	-23,6 (5,66-4,32)	-29,7 (5,46-3,83)	-55,6 (5,23-2,32)	-16,9 (4,81-4,00)	-22,2 (5,03-3,91)
∑Èsters C ₆	-1,54 (0,67-0,66)	7,97 (0,67-0,72)	-3,06 (1,11-1,08)	5,22 (1,00-1,05)	2,67 (1,05-1,08)	-3,94 (1,09-1,05)
1-Penten-3-ona	-89,5 (0,28-0,03)	-90,5 (0,28-0,03)	-59 (0,47-0,19)	-69 (0,34-0,11)	-84,1 (0,62-0,10)	-67,6 (0,48-0,15)
<i>cis</i> -3-Hexenal	-100 (1,37-0)	-100 (1,37-0)	-53,3 (3,58-1,67)	-56,8 (3,08-1,33)	-50,8 (2,72-1,34)	-34,7 (2,67-1,74)
NI2	-57,4 (0,34-0,14)	-53,5 (0,34-0,16)	-55 (0,72-0,32)	-56,8 (0,60-0,26)	-44 (0,58-0,32)	-44,2 (0,59-0,33)
<i>trans</i> -2-Hexenal	-87,4 (1,31-0,16)	-93,5 (1,31-0,08)	-62 (2,44-0,93)	-67,6 (1,99-0,64)	-71,9 (2,45-0,69)	-57 (2,32-1,00)
6-metil-5- Hepten-2-ona	69,9 (0,0021-0,0036)	55,6 (0,0021-0,0033)	-0,9 (0,0131-0,0130)	2,81 (0,0122-0,0126)	-25,9 (0,06-0,04)	-53,3 (0,16-0,07)
<i>cis,trans</i> -2,4- Hexadienal	-88,3 (0,22-0,03)	-94,6 (0,22-0,01)	-55,5 (0,32-0,14)	-58,5 (0,25-0,10)	-58,9 (0,28-0,11)	-55,8 (0,29-0,13)
<i>trans,trans</i> -2,4- Hexadienal	-84,4 (0,53-0,08)	-88,4 (0,53-0,06)	-64,4 (0,63-0,22)	-68,1 (0,50-0,16)	-68,4 (0,53-0,17)	-65,4 (0,58-0,20)
∑Compostos oxidació	5,11 (0,058-0,061)	3,11 (0,058-0,060)	23,6 (0,09-0,11)	29,8 (0,07-0,09)	10,5 (0,087-0,096)	18,2 (0,087-0,103)
Avaluació organolèptica						
Fruitat	-6,86 (5,10-4,75)	-6,37 (5,10-4,78)	-3,37 (5,20-5,03)	18,2 (4,80-5,68)	9,71 (5,15-5,65)	9,6 (4,95-5,43)
Amarg	-9,77 (4,43-4,00)	-4,7 (4,43-4,23)	-2,7 (4,63-4,50)	18,7 (4,15-4,93)	-2,62 (4,78-4,65)	8,43 (4,45-4,83)
Picant	-11,4 (4,88-4,33)	-4,27 (4,88-4,68)	1,51 (4,98-5,05)	0 (4,68-4,68)	-0,51 (4,95-4,93)	-4,64 (4,85-4,63)
Verd	-20,5 (3,33-2,65)	-18,3 (3,33-2,73)	9,29 (3,50-3,83)	8,33 (3,30-3,58)	3,52 (3,55-3,68)	3,94 (3,18-3,30)

	Control (O)	Control (N)	CD (O)	CD (N)	FD (O)	FD (N)
Dolç	2,02 (4,12-4,20)	-1,01 (4,12-4,08)	12,1 (3,73-4,18)	2,98 (4,20-4,33)	-0,64 (3,93-3,90)	5,84 (3,85-4,08)
Astringent	-13,6 (2,63-2,28)	-22,2 (2,63-2,05)	15,3 (2,45-2,83)	10,8 (2,33-2,58)	-2,83 (2,65-2,58)	-1,96 (2,55-2,50)
Ametlla	-0,43 (1,93-1,93)	-17,2 (1,93-1,60)	-20,6 (2,55-2,03)	12,9 (2,13-2,40)	1,06 (2,35-2,38)	1,05 (2,38-2,40)
Punts	-6,94 (7,20-6,70)	-12,5 (7,20-6,30)	-1,38 (7,25-7,15)	6,34 (7,10-7,55)	2,86 (7,00-7,20)	5,11 (6,85-7,20)
Complexitat	0 (5-5)	0 (5-5)	33,3 (6-8)	12,5 (8-9)	16,7 (6-7)	0 (6-6)

¹ Percentatge d'increment o disminució de cada paràmetre entre el punt inicial i el punt 1 mes.

² Entre parèntesis s'indiquen les mitjanes dels valors de cada paràmetre al punt inicial i al punt 1 mes, expressades en mg equivalents de patró intern/kg oli pel que fa als compostos volàtils.

Abreviatures: O, olis amb aire a l'espai de cap; N, olis amb nitrogen a l'espai de cap; CD, olis congelats a -20 °C, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; FD, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; PD, dímer pentènic; NI2, compost no identificat 2.

Taula 8.3-7. Evolució dels paràmetres de qualitat i de composició de l'oli NFI durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.

	Control (O)	Control (N)	CD (O)	CD (N)	FD (O)	FD (N)
Acidesa (% àcid oleic)	-3,49 ¹ (0,073-0,070) ²	-15,1 (0,073-0,062)	31,8 (0,062-0,082)	23,4 (0,059-0,073)	27,2 (0,062-0,079)	33,9 (0,059-0,078)
IP (mEq O ² /kg)	165,9 (2,1-5,5)	168,6 (2,1-5,5)	188,3 (1,8-5,2)	157,4 (2,1-5,2)	129,3 (2,3-5,3)	157,8 (2,1-5,4)
K ₂₃₂	21,8 (1,35-1,65)	20,9 (1,35-1,64)	19,3 (1,32-1,58)	17,9 (1,32-1,56)	21,6 (1,30-1,58)	21,7 (1,29-1,57)
K ₂₆₈	-19,3 (0,120-0,097)	-17,3 (0,120-0,099)	-4,00 (0,104-0,099)	-4,05 (0,103-0,099)	4,89 (0,100-0,105)	3,88 (0,101-0,105)
α-Tocoferol (mg/kg)	-29,1 (444,5-315,1)	-31,4 (444,5-304,9)	-19,7 (335,2-269,3)	-16,1 (314,7-264,2)	-11,4 (324,3-287,2)	-8,03 (309,3-284,5)
Polifenols totals (mg/kg)	-41,3 (370,8-217,7)	-38 (370,8-230,0)	14 (272,2-310,4)	0,23 (262,9-263,5)	10,7 (261,2-289,2)	25,1 (235,4-294,4)
ΣSEC (mg/kg)	-54,1 (337,9-155,3)	-49,6 (337,9-170,3)	-4,46 (247,8-236,7)	-18,5 (239,5-195,3)	-13 (236,2-205,4)	14,1 (211,6-241,6)
ΣOL (mg/kg)	-74,2 (188,6-48,7)	-71,5 (188,6-53,8)	-39,3 (142,8-86,7)	-48,9 (137,0-70,0)	-46 (131,7-71,1)	-27,5 (119,3-86,4)
ΣLIG (mg/kg)	-28,7 (149,3-106,5)	-22 (149,3-116,5)	42,9 (104,9-150,0)	22,1 (102,6-125,2)	28,5 (104,5-134,3)	68 (92,4-155,1)
Hty (mg/kg)	190 (7,24-21,0)	205,1 (7,24-22,1)	407,1 (4,31-21,9)	440,3 (4,01-21,7)	350,4 (4,99-22,5)	362 (4,33-20,0)
Ty (mg/kg)	291 (4,67-18,3)	225,9 (4,67-15,2)	96,8 (3,59-7,07)	96,7 (3,38-6,65)	185,4 (3,95-11,3)	51,2 (3,72-5,62)
Lignans (mg/kg)	-20,2 (3,03-2,42)	-17,6 (3,03-2,50)	21,1 (2,68-3,24)	7,17 (2,69-2,88)	7,78 (2,68-2,89)	15,6 (2,66-3,08)
Flavones (mg/kg)	-8,76 (6,98-6,37)	-10,5 (6,98-6,24)	12 (6,12-6,86)	-4,05 (6,11-5,86)	14,6 (6,15-7,05)	12,1 (6,13-6,88)
Σox SEC (mg/kg)	84,9 (5,88-10,9)	72,2 (5,88-10,13)	809,9 (3,27-29,8)	795,5 (3,00-26,9)	997,5 (3,20-35,1)	322,3 (3,00-12,7)
Σox OL (mg/kg)	526,8 (0,54-3,41)	547,4 (0,54-3,52)	3281,7 (0,53-17,8)	2724 (0,59-16,6)	3428,9 (0,56-19,8)	934,3 (0,66-6,79)
Σox LIG (mg/kg)	39,8 (5,34-7,46)	23,8 (5,34-6,60)	335,8 (2,75-12,0)	325,8 (2,41-10,3)	480,5 (2,64-15,3)	151 (2,34-5,89)

¹ Percentatge d'increment o disminució de cada paràmetre entre el punt inicial i el punt 6 mesos.

² Entre parèntesis s'indiquen les mitjanes dels valors de cada paràmetre al punt inicial i al punt 6 mesos, així com les seves unitats de mesura.

Abreviatures: O, olis amb aire a l'espai de cap; N, olis amb nitrogen a l'espai de cap; CD, olis congelats a -20 °C, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; FD, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; IP, índex de peròxids; ΣSEC, secoiridoides; ΣOL, formes derivades de l'oleuropeïna; ΣLIG, formes derivades del ligstròsid; HTy, hidroxitirozol; Ty, tirozol; Σox SEC, formes oxidades de SEC; Σox OL, formes oxidades d'OL; Σox LIG, formes oxidades de LIG.

Taula 8.3-8. Evolució del perfil volàtil i sensorial de l'oli NFI durant sis mesos d'emmagatzematge a temperatura ambient després de ser descongelat.

	Control (O)	Control (N)	CD (O)	CD (N)	FD (O)	FD (N)
Compostos volàtils						
Total	-66,3 ¹ (17,9-6,04) ²	-66,4 (17,9-6,01)	-63,3 (25,1-9,19)	-57,9 (21,6-9,08)	-51,5 (22,6-11,0)	-59,1 (23,2-9,51)
ΣCompostos LOX	-79,5 (12,3-2,53)	-78,8 (12,3-2,61)	-75,9 (18,0-4,35)	-73,8 (15,9-4,18)	-64,3 (16,5-5,90)	-74,9 (16,4-4,11)
ΣPD	9,11 (2,25-2,45)	14,2 (2,25-2,56)	-33,9 (3,84-2,54)	-10,7 (3,30-2,95)	-11,4 (3,66-3,25)	-27 (3,68-2,69)
ΣAlcohols C ₅	-99,4 (0,69-0,004)	-100 (0,69-nd)	-78,7 (1,01-0,22)	-83,1 (0,88-0,15)	-75,0 (1,04-0,26)	-82,3 (0,96-0,17)
ΣAldehids C ₆	-100 (2,68-nd)	-100 (2,68-nd)	-99,8 (6,02-0,01)	-99,9 (5,07-0,01)	-99,8 (5,17-0,01)	-99,6 (4,99-0,02)
ΣAlcohols C ₆	-99,1 (5,66-0,05)	-99,6 (5,66-0,02)	-86,6 (5,46-0,73)	-97,9 (5,23-0,11)	-69,5 (4,81-1,47)	-92,4 (5,03-0,38)
ΣÈsters C ₆	-99,5 (0,67-0,003)	-99,6 (0,67-0,003)	-25,2 (1,11-0,83)	-5,03 (1,00-0,95)	-15,7 (1,05-0,89)	-23,6 (1,09-0,83)
1-Penten-3-ona	-93,1 (0,28-0,02)	-92,4 (0,28-0,02)	-95,9 (0,47-0,02)	-93,8 (0,34-0,02)	-95,7 (0,62-0,03)	-95,3 (0,48-0,02)
<i>cis</i> -3-Hexenal	-100 (1,37-nd)	-100 (1,37-nd)	-100 (3,58-nd)	-100 (3,08-nd)	-100 (2,72-nd)	-100 (2,67-nd)
NI2	-81,7 (0,34-0,06)	-86,8 (0,34-0,04)	-100 (0,72-nd)	-100 (0,60-nd)	-100 (0,58-nd)	-100 (0,59-nd)
<i>trans</i> -2-Hexenal	-100 (1,31-nd)	-100 (1,31-nd)	-99,6 (2,44-0,01)	-99,7 (1,99-0,01)	-99,6 (2,45-0,01)	-99,2 (2,32-0,02)
6-Metil-5-hepten-2-ona	280,2 (0,0021-0,0081)	213,8 (0,0021-0,0067)	3,06 (0,013-0,014)	51,3 (0,012-0,019)	-40 (0,06-0,04)	-61,8 (0,16-0,06)
<i>cis,trans</i> -2,4-Hexadienal	-100 (0,22-nd)	-100 (0,22-nd)	-97,6 (0,32-0,01)	-98,4 (0,25-0,004)	-98,1 (0,28-0,01)	-95,7 (0,29-0,01)
<i>trans,trans</i> -2,4-Hexadienal	-100 (0,53-nd)	-100 (0,53-nd)	-98,5 (0,63-0,01)	-98,7 (0,50-0,01)	-100 (0,53-nd)	-97,7 (0,58-0,01)
ΣCompostos oxidació	23,6 (0,058-0,072)	13,6 (0,058-0,066)	50,5 (0,09-0,14)	82,8 (0,07-0,12)	69,2 (0,09-0,15)	82,5 (0,09-0,16)
Avaluació organolèptica						
Fruitat	-56,9 (5,10-2,20)	-54,9 (5,10-2,30)	-23,6 (5,20-3,98)	-17,2 (4,80-3,98)	-26,7 (5,15-3,78)	-21,7 (4,95-3,88)
Amarg	-14,3 (4,43-3,80)	-23,9 (4,43-3,38)	-14,6 (4,63-3,95)	0 (4,15-4,15)	-6,81 (4,78-4,45)	-7,3 (4,45-4,13)
Picant	-21,2 (4,88-3,85)	-20,1 (4,88-3,90)	-11,6 (4,98-4,40)	-5,88 (4,68-4,40)	-8,08 (4,95-4,55)	-7,73 (4,85-4,48)
Verd	-100 (3,33-0)	-92,5 (3,33-0,25)	-26,4 (3,50-2,58)	-15,9 (3,30-2,78)	-36,6 (3,55-2,25)	-22,8 (3,18-2,45)

	Control (O)	Control (N)	CD (O)	CD (N)	FD (O)	FD (N)
Dolç	-2,83 (4,12-4,00)	-1,62 (4,12-4,05)	12,1 (3,73-4,18)	-5,36 (4,20-3,98)	2,55 (3,93-4,03)	7,14 (3,85-4,13)
Astringent	-73,4 (2,63-0,70)	-29,7 (2,63-1,85)	-18,4 (2,45-2,00)	-8,6 (2,33-2,13)	-14,2 (2,65-2,28)	-22,5 (2,55-1,98)
Ametlla	-100 (1,93-0)	-100 (1,93-0)	-56,9 (2,55-1,10)	-84,7 (2,13-0,33)	-77,7 (2,35-0,53)	-77,9 (2,38-0,53)
Punts	-31,9 (7,20-4,90)	-33,3 (7,20-4,80)	-13,1 (7,25-6,30)	-9,15 (7,10-6,45)	-15,7 (7,00-5,90)	-7,3 (6,85-6,35)
Complexitat	-40 (5-3)	-60 (5-2)	-16,7 (6-5)	-25 (8-6)	-16,7 (6-5)	-16,7 (6-5)

¹ Percentatge d'increment o disminució de cada paràmetre entre el punt inicial i el punt 6 mesos.

² Entre parèntesis s'indiquen les mitjanes dels valors de cada paràmetre al punt inicial i al punt 6 mesos, expressades en mg equivalents de patró intern/kg oli pel que fa als compostos volàtils.

Abreviatures: nd, no detectat; O, olis amb aire a l'espai de cap; N, olis amb nitrogen a l'espai de cap; CD, olis congelats a -20 °C, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; FD, olis congelats per immersió en un bany de nitrogen líquid, emmagatzemats a -20 °C durant 12 mesos i descongelats; PD, dímer pentènic; NI2, compost no identificat 2.

8.4 Informació complementària del capítol 5.4: Estudi del perfil de clorofil·les en olis congelats

Taula 8.4-1. Matriu de dades utilitzada per a les correlacions de Pearson entre el contingut de clorofil·les i feofitines i el color instrumental (L*a*b*) dels 4 OOVE Premium congelats de l'estudi 1 de conservació (n=32).

Oli	Temps	Velocitat congelació	Espai de cap	CA	CB	PA	PB	L*	a*	b*
PV	12	C	O	14,48	2,20	15,33	0,09	88,3	-16,2	108,9
PV	12	C	N	18,44	2,38	11,66	0,07	88,5	-15,6	109,2
PV	12	F	O	5,63	1,82	24,28	0,33	89,9	-13,5	109,6
PV	12	F	N	3,90	1,32	25,36	0,75	89,8	-13,7	109,9
PV	24	C	O	7,47	1,46	12,23	0,05	89,8	-14,4	109,1
PV	24	C	N	6,57	1,43	14,04	nd	89,4	-12,2	108,0
PV	24	F	O	2,39	0,80	17,65	0,67	90,3	-11,4	105,0
PV	24	F	N	1,75	0,66	18,71	0,64	89,8	-11,1	105,3
PM	12	C	O	9,44	1,36	9,77	0,08	87,7	-12,4	117,5
PM	12	C	N	8,02	1,27	10,92	0,11	87,6	-13,5	118,2
PM	12	F	O	0,80	1,00	21,86	1,17	88,1	-8,6	116,9
PM	12	F	N	0,62	0,44	27,10	2,16	88,9	-8,2	112,9
PM	24	C	O	12,77	2,33	13,22	0,06	87,5	-13,3	117,7
PM	24	C	N	13,07	2,49	14,80	0,10	87,8	-10,9	116,3
PM	24	F	O	0,73	0,57	28,24	1,96	89,1	-9,3	108,9
PM	24	F	N	1,26	0,68	27,63	1,77	88,9	-9,5	111,0

Oli	Temps	Velocitat congelació	Espai de cap	CA	CB	PA	PB	L*	a*	b*
AV	12	C	O	7,43	2,03	14,93	0,21	85,3	-8,4	125,4
AV	12	C	N	9,88	2,21	13,34	0,07	85,0	-10,0	124,8
AV	12	F	O	0,45	0,77	22,28	1,14	86,0	-4,8	125,6
AV	12	F	N	5,31	1,88	17,12	0,14	85,5	-6,8	125,9
AV	24	C	O	10,95	2,30	16,02	0,08	85,2	-9,2	125,2
AV	24	C	N	12,65	2,29	13,66	0,13	85,1	-9,9	124,9
AV	24	F	O	0,39	0,88	27,61	1,30	85,9	-4,8	125,7
AV	24	F	N	0,37	0,61	27,29	1,60	86,1	-4,7	125,3
AM	12	C	O	8,85	1,21	6,27	0,17	89,9	-12,3	123,7
AM	12	C	N	7,90	1,26	6,33	0,19	89,9	-11,9	123,1
AM	12	F	O	0,13	0,24	16,20	1,08	90,7	-7,8	119,4
AM	12	F	N	1,05	0,79	12,88	0,34	90,5	-8,2	120,7
AM	24	C	O	7,07	1,28	9,01	0,05	90,0	-12,2	122,6
AM	24	C	N	9,09	1,29	7,13	0,04	90,1	-10,9	121,3
AM	24	F	O	0,11	0,19	16,57	0,95	91,0	-8,0	118,2
AM	24	F	N	0,42	0,27	16,11	0,84	90,9	-8,0	118,5

Abreviatures: nd, no detectat; PV, OOVE Premium de la varietat Picual d'inici de collita; PM, OOVE Premium de la varietat Picual de final de collita; AV, OOVE Premium de la varietat Arbequina d'inici de collita; AM, OOVE Premium de la varietat Arbequina de final de collita; C, olis congelats a -20 °C i conservats a -20 °C; F, olis congelats per immersió en bany de nitrogen líquid i conservats a -20 °C; O, aire en espai de cap; N, nitrogen en espai de cap; CA: clorofil·la *a*; CB: clorofil·la *b*; PA: feofitina *a*; PB: feofitina *b*.

8.5 Informació complementària del capítol 5.5: Relació del punt de fum amb altres paràmetres de composició de l'oli d'oliva

Taula 8.5-1. Principals característiques dels models creats a partir de mostres d'olis verges i refinats (M1) i mostres d'olis verges (M2) combinant diferents variables relacionades amb el perfil de polifenols per a la seva selecció per construir els models complets M1a i M2a.

Model	Variables assajades	n	nº variables	Variables latents	R ² X	R ² Y	Q ²	RMSEcv
M1	Polifenols totals	56	9	3	65,7	78,6	70,4	7,86
	<i>o</i> -Difenols	56	9	3	66,7	78,3	70,2	7,86
	HTy+Ty, SEC	56	10	3	64,4	79,7	70,6	7,73
	HTy, Ty, SEC	56	11	4	77,5	82,6	71,6	7,56
M2	Polifenols totals	48	11	3	66	83,2	78	7,22
	<i>o</i> -Difenols	48	11	3	65,5	83,6	78,8	7,07
	HTy+Ty, SEC	48	12	3	66	84,2	77,1	7,3
	HTy, Ty, SEC	48	13	3	65,1	85,9	78,6	7,09

Abreviatures: R²X, percentatge de la variància de X utilitzada pel model; R²Y, percentatge de la variància d'Y (punt de fum) explicada pel model; Q², coeficient de determinació; RMSEcv, error quadràtic mitjà de validació encreuada; HTy, hidroxitirosol; Ty, tirosol, SEC, secoiridoides.

En negreta s'indiquen les variables finalment seleccionades.

Taula 8.5-2. Matriu de dades utilitzada per als models PLS del punt de fum (n=56).

Mostra	Categoria	Punt de fum (°C)	Acidesa (% àcid oleic)	IP (mEqO ² /kg)	K ₂₃₂	K ₂₆₈	IEO (h)	α-T (mg/kg)	Hum (% pes)	AGS (%)	AGMI (%)	AGPI (%)	Hty (mg/kg)	Ty (mg/kg)	SEC (mg/kg)
17P0800	OOVE	208	0,067	2,0	1,36	0,11	21,4	336,2	0,036	16,74	78,68	4,57	1,17	2,61	405,24
17P0801	OOVE	213	0,087	1,8	1,51	0,12	13,6	446,7	0,065	19,29	67,15	13,56	1,01	2,04	431,18
17P0802	OOVE	204	0,062	2,5	1,43	0,12	23,6	348,6	0,098	16,63	78,79	4,58	2,18	1,87	250,30
17P0803	OOVE	215	0,076	3,3	1,60	0,11	17,1	331,4	0,103	17,91	72,05	10,04	0,98	1,65	394,30
17P0804	OOVE	205	0,073	3,9	1,45	0,11	13,8	331,5	0,086	16,19	74,83	8,98	1,09	2,91	228,44
17P0805	OOVE	207	0,068	4,5	1,40	0,11	21,3	408,6	0,083	17,50	77,45	5,05	1,87	2,47	257,99
17P0806	OOVE	202	0,177	5,9	1,57	0,09	8,6	264,8	0,088	18,80	69,55	11,65	2,44	2,48	120,06
17P0808	OOV	185	0,423	4,1	1,41	0,08	8,2	275,4	0,053	17,65	69,65	12,70	1,14	2,31	233,54
17P0809	OOV	188	0,310	5,9	1,62	0,10	10,4	264,0	0,059	16,52	73,41	10,07	7,89	5,56	211,86
17P0810	OOV	209	0,117	8,7	1,93	0,10	8,3	222,3	0,061	15,74	75,34	8,92	15,18	10,61	59,15
17P0811	SANSA	201	0,059	2,4	3,65	0,88	10,8	644,1	0,030	14,96	75,49	9,55	0,73	0,71	8,55
17P0812	SANSA	193	0,103	2,4	4,18	1,20	11,2	679,8	0,050	15,12	74,58	10,30	nd	nd	nd
17P0813	OOV	172	1,573	15,5	2,03	0,15	5,6	259,5	0,097	17,38	73,63	8,99	14,32	12,55	46,52
17P0814	OOV	190	0,220	7,4	1,68	0,09	7,0	333,9	0,046	14,28	73,36	12,35	2,26	4,83	82,17
17P0815	OOVE	202	0,138	4,4	1,60	0,15	19,5	378,8	0,060	16,72	74,72	8,56	6,23	5,68	457,16
17P0816	OOVE	206	0,090	3,8	1,48	0,11	16,9	336,3	0,056	15,56	76,28	8,15	2,98	3,40	344,39
17P0817	OO	210	0,070	2,1	1,80	0,58	5,1	254,5	0,034	17,19	73,32	9,49	0,38	0,66	27,29
17P0818	OOVE	203	0,069	6,6	1,66	0,09	7,6	316,7	0,041	16,36	74,43	9,21	0,61	2,55	62,62
17P0819	OO	197	0,212	4,1	2,00	0,63	8,4	270,9	0,037	16,47	74,14	9,39	3,88	2,95	57,04
17P0820	OO	192	0,242	7,0	2,41	0,43	8,4	264,3	0,024	15,25	77,86	6,89	14,40	10,83	114,88

Mostra	Categoria	Punt de fum (°C)	Acidesa (% àcid oleic)	IP (mEqO ² /kg)	K ₂₃₂	K ₂₆₈	IEO (h)	α-T (mg/kg)	Hum (% pes)	AGS (%)	AGMI (%)	AGPI (%)	Hty (mg/kg)	Ty (mg/kg)	SEC (mg/kg)
17P0821	OOV	189	0,318	6,3	1,52	0,09	8,3	179,8	0,038	16,17	73,55	10,29	0,80	3,46	155,16
17P0822	OOV	184	0,513	7,1	1,51	0,09	6,8	190,6	0,043	16,20	72,44	11,36	0,72	4,43	118,66
17P0823	OOVE	201	0,101	4,7	1,70	0,15	13,0	444,9	0,059	16,39	75,36	8,24	2,71	3,99	226,95
17P0824	SANSA	196	0,138	1,0	3,75	1,38	10,8	395,0	0,060	15,46	73,18	11,36	nd	nd	nd
17P0825	OOVE	205	0,090	4,2	1,29	0,09	18,3	484,9	0,069	16,69	78,79	4,52	1,59	4,58	166,92
17P0826	OOVE	215	0,087	5,7	1,61	0,11	17,7	240,4	0,089	16,21	74,46	9,32	7,28	4,83	271,61
17P0827	OOVE	202	0,109	7,3	1,81	0,13	18,1	379,9	0,093	16,71	78,33	4,97	7,41	6,73	142,40
17P0828	OOV	209	0,113	5,2	1,45	0,09	10,5	283,4	0,100	16,86	73,27	9,87	1,06	1,51	89,13
17P0829	OO	201	0,197	6,6	1,83	0,35	7,5	234,0	0,041	15,65	75,10	9,25	7,34	7,15	94,26
17P0830	SANSA	200	0,101	2,1	3,48	1,45	9,9	416,4	0,037	15,18	72,95	11,87	nd	nd	nd
17P0833	OOV	210	0,112	9,9	1,76	0,09	8,0	210,2	0,026	17,21	72,18	10,61	6,12	3,34	77,02
17P0834	OOV	212	0,096	8,8	1,73	0,10	8,9	212,7	0,026	17,51	71,77	10,72	8,62	4,24	71,51
17P0835	OOV	215	0,093	8,9	1,71	0,10	9,1	205,1	0,029	17,59	71,70	10,71	9,51	5,12	70,36
17P0836	OOV	210	0,155	8,5	1,82	0,10	7,6	196,5	0,034	17,88	70,15	11,98	8,52	6,14	66,38
17P0837	OOV	204	0,173	8,4	1,78	0,10	9,6	157,5	0,042	19,82	66,67	13,52	2,35	4,49	130,61
17P0838	OOVE	214	0,107	6,2	1,78	0,09	12,1	206,6	0,065	16,56	73,71	9,73	1,52	2,13	140,81
18P0700	OOVE	198	0,141	5,6	1,62	0,11	8,8	377,2	0,052	18,72	69,31	11,97	0,63	1,83	70,38
18P0701	OOVE	202	0,082	5,0	1,48	0,15	16,3	404,9	0,033	17,74	76,30	5,96	1,22	1,73	106,96
18P0702	OOV	178	0,411	8,8	2,15	0,19	5,6	220,3	0,032	18,58	68,76	12,66	2,93	6,60	71,47
18P0703	OOVE	195	0,149	5,0	1,50	0,09	8,8	309,8	0,035	17,01	71,79	11,20	1,04	3,05	96,01
18P0704	OOVE	196	0,090	5,6	1,47	0,10	23,7	387,9	0,039	15,53	80,53	3,94	2,27	4,41	165,27

Annexos

Mostra	Categoria	Punt de fum (°C)	Acidesa (% àcid oleic)	IP (mEqO ² /kg)	K ₂₃₂	K ₂₆₈	IEO (h)	α-T (mg/kg)	Hum (% pes)	AGS (%)	AGMI (%)	AGPI (%)	Hty (mg/kg)	Ty (mg/kg)	SEC (mg/kg)
18P0705	OOV	164	1,383	12,0	1,81	0,16	5,5	243,9	0,034	16,52	70,86	12,62	9,06	8,79	62,90
18P0706	OOV	157	1,499	27,5	2,81	0,22	3,9	102,6	0,080	17,28	73,24	9,48	13,32	14,72	51,62
18P0707	OOV	184	0,298	7,3	1,75	0,10	8,8	241,7	0,036	16,26	74,22	9,52	3,54	5,83	103,25
18P0708	OOV	159	1,716	6,4	1,45	0,12	5,9	273,1	0,062	15,98	74,89	9,13	0,74	1,89	85,34
18P0709	OOV	175	0,569	5,9	1,37	0,08	7,5	239,5	0,028	15,37	75,66	8,97	0,52	2,49	112,76
18P0710	OOV	198	0,107	4,2	1,44	0,09	13,3	339,4	0,047	16,47	73,90	9,63	5,26	3,16	135,31
18P0711	OOV	163	1,268	12,7	2,25	0,15	2,7	188,4	0,041	15,21	72,54	12,25	7,42	9,89	50,65
18P0712	OOV	177	0,507	8,4	1,98	0,12	6,3	240,7	0,053	14,70	73,82	11,48	9,94	5,60	100,41
18P0713	OOV	188	0,236	10,4	1,75	0,13	8,5	230,2	0,058	16,22	74,28	9,49	3,87	3,14	57,98
18P0714	OOV	185	0,245	5,6	1,47	0,08	6,3	184,7	0,045	15,56	75,46	8,98	0,66	1,92	36,50
18P0715	OOV	186	0,251	8,8	1,75	0,17	10,2	271,4	0,049	16,22	74,20	9,57	5,69	3,38	80,09
18P0717	OOV	184	0,116	5,8	1,43	0,09	11,0	293,2	0,043	12,52	78,58	8,90	1,66	1,26	64,95
18P0718	OOV	184	0,237	8,0	1,58	0,14	14,6	292,8	0,043	14,78	79,76	5,46	3,94	3,84	173,60
18P0719	OOV	193	0,276	7,4	1,57	0,12	7,8	217,7	0,047	15,34	75,87	8,79	8,39	13,11	59,16
18P0720	OOV	193	0,169	8,3	1,48	0,14	14,2	217,9	0,040	14,05	80,83	5,12	4,79	4,50	195,98

Abreviatures: nd, no detectat; OOVE, oli d'oliva de categoria verge extra; OOV, oli d'oliva de categoria verge, OO, oli d'oliva, SANSA, oli de sansa d'oliva; IP, índex de peròxids; IEO, índex d'estabilitat oxidativa; α-T, α-tocoferol; Hum, humitat i matèria volàtil; AGS, àcids grassos saturats; AGMI, àcids grassos monoinsaturats; AGPI, àcids grassos poliinsaturats; HTy, hidroxitirosol; Ty, tirosol; SEC, secoiridoides.

Taula 8.5-3. Perfil d'àcids grassos, expressat en percentatge, de les mostres analitzades per a l'estudi del punt de fum (n=56).

Mostra	Categoria	C14:0	C15:0	C16:0	C16:1n9	C16:1n7	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1n9	C18:1n7	C18:2n6	C20:0	C18:3n3	C20:1n9	C21:0	C22:0	C23:0	C24:0
17P0800	OOVE	0,01	0,01	13,27	0,08	1,21	0,05	0,08	2,73	74,63	2,43	3,81	0,42	0,76	0,26	0,02	0,13	0,03	0,08
17P0801	OOVE	0,02	0,01	16,33	0,15	1,52	0,15	0,30	2,04	61,73	3,14	12,86	0,45	0,70	0,31	0,02	0,15	0,03	0,08
17P0802	OOVE	0,01	0,01	13,16	0,08	0,92	0,08	0,12	2,71	75,23	2,17	3,77	0,42	0,81	0,27	0,01	0,12	0,03	0,07
17P0803	OOVE	0,02	0,01	14,74	0,16	1,08	0,20	0,35	2,28	67,46	2,70	9,37	0,43	0,66	0,30	0,02	0,13	0,02	0,07
17P0804	OOVE	0,02	0,01	12,73	0,12	0,75	0,17	0,28	2,59	71,36	2,01	8,06	0,43	0,92	0,33	0,01	0,13	0,03	0,07
17P0805	OOVE	0,02	0,01	14,18	0,08	1,30	0,04	0,07	2,61	73,22	2,52	4,24	0,39	0,82	0,25	0,01	0,12	0,03	0,08
17P0806	OOVE	0,02	0,01	15,78	0,15	1,55	0,15	0,28	2,20	64,32	2,97	11,05	0,41	0,60	0,29	0,02	0,13	0,03	0,07
17P0808	OOV	0,02	0,01	14,47	0,14	1,25	0,08	0,15	2,42	65,04	2,78	11,99	0,43	0,70	0,28	0,02	0,13	0,03	0,06
17P0809	OOV	0,02	0,01	13,19	0,15	1,24	0,10	0,18	2,50	68,89	2,64	9,38	0,45	0,69	0,31	0,02	0,15	0,03	0,07
17P0810	OOV	0,02	0,01	12,76	0,16	0,93	0,15	0,26	2,14	71,19	2,48	8,35	0,43	0,57	0,32	0,02	0,14	0,02	0,06
17P0811	SANSA	0,03	0,01	10,58	0,13	0,75	0,08	0,12	3,42	72,33	1,84	8,90	0,47	0,65	0,32	0,02	0,22	0,03	0,10
17P0812	SANSA	0,03	0,01	11,01	0,13	0,77	0,09	0,14	3,11	71,34	1,86	9,57	0,48	0,73	0,33	0,03	0,23	0,04	0,10
17P0813	OOV	0,02	0,01	14,14	0,13	1,31	0,15	0,30	2,42	68,92	2,68	8,17	0,40	0,82	0,28	0,02	0,12	0,03	0,07
17P0814	OOV	0,01	0,01	10,56	0,14	0,58	0,11	0,15	2,85	70,40	1,73	11,69	0,47	0,67	0,36	0,02	0,16	0,03	0,07
17P0815	OOVE	0,02	0,01	12,52	0,12	0,94	0,18	0,27	3,27	71,24	1,86	7,71	0,47	0,85	0,28	0,02	0,13	0,03	0,07
17P0816	OOVE	0,01	0,01	11,64	0,12	0,79	0,15	0,24	3,09	73,05	1,80	7,36	0,43	0,79	0,28	0,02	0,12	0,03	0,06
17P0817	OO	0,02	0,01	12,97	0,12	1,00	0,12	0,18	3,29	69,65	2,07	8,81	0,49	0,68	0,29	0,02	0,15	0,03	0,09
17P0818	OOVE	0,02	0,01	13,48	0,14	1,15	0,12	0,24	2,08	69,91	2,66	8,43	0,41	0,78	0,33	0,02	0,13	0,03	0,07
17P0819	OO	0,02	0,01	12,42	0,13	0,98	0,10	0,16	3,18	70,53	2,06	8,66	0,46	0,73	0,29	0,02	0,15	0,03	0,08
17P0820	OO	0,01	0,00	11,05	0,12	0,83	0,07	0,12	3,42	74,53	1,98	6,19	0,44	0,71	0,27	0,02	0,14	0,03	0,07
17P0821	OOV	0,01	0,00	12,42	0,13	0,92	0,06	0,11	2,92	69,99	2,11	9,63	0,49	0,65	0,29	0,02	0,15	0,02	0,07

Annexos

Mostra	Categoria	C14:0	C15:0	C16:0	C16:1n9	C16:1n7	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1n9	C18:1n7	C18:2n6	C20:0	C18:3n3	C20:1n9	C21 0	C22:0	C23:0	C24:0
17P0822	OOV	0,01	0,00	12,46	0,14	0,92	0,06	0,10	2,93	68,85	2,14	10,67	0,47	0,69	0,29	0,02	0,15	0,02	0,06
17P0823	OOVE	0,02	0,02	12,32	0,12	0,83	0,20	0,30	3,07	72,05	1,76	7,26	0,48	0,98	0,30	0,02	0,15	0,04	0,09
17P0824	SANSA	0,03	0,01	11,67	0,14	0,83	0,08	0,13	2,86	69,76	1,97	10,59	0,46	0,77	0,34	0,02	0,21	0,03	0,09
17P0825	OOVE	0,01	0,01	13,51	0,09	1,29	0,05	0,10	2,46	74,49	2,56	3,73	0,39	0,79	0,26	0,02	0,13	0,03	0,08
17P0826	OOVE	0,01	0,01	13,32	0,14	1,04	0,12	0,23	2,14	70,31	2,45	8,81	0,40	0,51	0,29	0,02	0,12	0,02	0,05
17P0827	OOVE	0,01	0,01	13,18	0,09	1,16	0,05	0,09	2,81	74,39	2,34	4,24	0,41	0,72	0,25	0,02	0,12	0,03	0,07
17P0828	OOV	0,02	0,01	13,48	0,17	0,94	0,18	0,28	2,49	69,41	2,18	9,24	0,45	0,63	0,29	0,02	0,14	0,02	0,06
17P0829	OO	0,02	0,00	11,70	0,13	0,88	0,11	0,00	3,12	71,81	1,99	8,51	0,45	0,74	0,30	0,02	0,14	0,03	0,07
17P0830	SANSA	0,03	0,00	11,44	0,15	0,81	0,09	0,00	2,81	69,68	1,96	11,02	0,46	0,85	0,36	0,02	0,20	0,03	0,09
17P0833	OOV	0,02	0,00	14,05	0,18	1,36	0,18	0,00	2,31	67,48	2,88	9,98	0,43	0,63	0,29	0,02	0,13	0,02	0,06
17P0834	OOV	0,02	0,00	14,35	0,18	1,42	0,18	0,00	2,29	66,93	2,96	10,07	0,43	0,64	0,29	0,02	0,13	0,02	0,06
17P0835	OOV	0,02	0,00	14,46	0,18	1,44	0,18	0,00	2,27	66,80	3,00	10,07	0,43	0,64	0,29	0,02	0,13	0,02	0,06
17P0836	OOV	0,02	0,00	15,03	0,16	1,52	0,13	0,00	2,03	64,97	3,20	11,38	0,42	0,59	0,29	0,02	0,14	0,02	0,06
17P0837	OOV	0,02	0,00	16,99	0,14	1,71	0,14	0,00	2,02	61,13	3,42	12,96	0,42	0,55	0,28	0,02	0,13	0,02	0,06
17P0838	OOVE	0,02	0,00	13,54	0,16	1,22	0,16	0,00	2,20	69,31	2,73	9,18	0,41	0,55	0,29	0,02	0,13	0,02	0,06
18P0700	OOVE	0,02	0,01	15,79	0,16	1,41	0,14	0,28	2,06	64,54	2,61	11,23	0,43	0,74	0,32	0,02	0,14	0,03	0,07
18P0701	OOVE	0,01	0,01	13,77	0,09	0,93	0,11	0,17	3,08	73,24	1,58	5,01	0,47	0,95	0,30	0,02	0,14	0,05	0,08
18P0702	OOV	0,02	0,01	15,76	0,17	1,96	0,12	0,26	2,00	63,04	3,01	11,94	0,41	0,72	0,33	0,02	0,13	0,04	0,07
18P0703	OOVE	0,02	0,01	14,18	0,16	1,31	0,11	0,23	2,06	67,24	2,55	10,55	0,40	0,65	0,30	0,02	0,13	0,03	0,07
18P0704	OOVE	0,01	0,01	12,02	0,09	0,95	0,05	0,09	2,83	77,28	1,85	3,15	0,39	0,79	0,26	0,01	0,11	0,04	0,07
18P0705	OOV	0,02	0,01	12,91	0,12	0,77	0,15	0,24	2,68	67,77	1,63	11,85	0,47	0,77	0,34	0,02	0,15	0,03	0,08
18P0706	OOV	0,02	0,01	14,05	0,14	1,30	0,13	0,26	2,42	68,75	2,48	8,80	0,42	0,68	0,30	0,02	0,13	0,03	0,07

Mostra	Categoria	C14:0	C15:0	C16:0	C16:1n9	C16:1n7	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1n9	C18:1n7	C18:2n6	C20:0	C18:3n3	C20:1n9	C21 0	C22:0	C23:0	C24:0
18P0707	OOV	0,01	0,01	13,25	0,15	1,07	0,13	0,24	2,22	70,26	2,18	8,88	0,42	0,64	0,32	0,02	0,13	0,03	0,06
18P0708	OOV	0,01	0,01	12,33	0,14	0,92	0,07	0,13	2,82	71,35	2,03	8,43	0,48	0,70	0,31	0,02	0,15	0,03	0,07
18P0709	OOV	0,01	0,00	11,89	0,14	0,80	0,06	0,11	2,70	72,48	1,81	8,32	0,46	0,65	0,31	0,02	0,14	0,03	0,06
18P0710	OOV	0,02	0,01	13,72	0,16	1,18	0,12	0,24	1,95	69,58	2,40	9,02	0,41	0,61	0,33	0,02	0,14	0,03	0,07
18P0711	OOV	0,01	0,01	11,11	0,14	0,58	0,10	0,14	3,18	70,09	1,23	11,55	0,52	0,71	0,36	0,02	0,16	0,03	0,07
18P0712	OOV	0,01	0,01	10,65	0,14	0,55	0,09	0,13	3,14	71,45	1,19	10,79	0,52	0,69	0,36	0,02	0,16	0,03	0,07
18P0713	OOV	0,02	0,01	13,29	0,16	1,04	0,14	0,26	2,13	70,40	2,12	8,95	0,41	0,54	0,31	0,02	0,14	0,02	0,06
18P0714	OOV	0,01	0,00	12,70	0,17	0,96	0,13	0,24	2,09	71,77	2,01	8,44	0,40	0,54	0,31	0,02	0,13	0,02	0,06
18P0715	OOV	0,02	0,01	13,27	0,15	1,02	0,13	0,25	2,12	70,41	2,06	9,02	0,42	0,55	0,32	0,02	0,15	0,02	0,07
18P0717	OOV	0,01	0,01	7,71	0,19	0,36	0,18	0,27	3,92	76,61	0,77	8,13	0,47	0,77	0,38	0,02	0,13	0,03	0,05
18P0718	OOV	0,01	0,00	10,11	0,13	0,66	0,06	0,11	3,95	77,34	1,27	4,76	0,43	0,71	0,26	0,02	0,12	0,03	0,05
18P0719	OOV	0,01	0,01	11,75	0,16	0,97	0,13	0,23	2,76	72,45	1,73	8,05	0,44	0,73	0,33	0,02	0,14	0,03	0,06
18P0720	OOV	0,01	0,00	9,93	0,12	0,52	0,07	0,12	3,45	78,64	1,18	4,51	0,39	0,62	0,26	0,01	0,11	0,02	0,05

Abreviatures: OOVE, oli d'oliva de categoria verge extra; OOV, oli d'oliva de categoria verge, OO, oli d'oliva, SANSA, oli de sansa d'oliva.

Taula 8.5-4. Perfil de polifenols (mg/kg) de les mostres analitzades per a l'estudi del punt de fum (n=56) .

Mostra	Categoria	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
17P0800	OOVE	1,17	2,61	56,48	57,24	68,96	65,92	70,20	86,43	0,04	0,04	nd	nd	0,42	2,52	6,29	2,53	3,68	1,75
17P0801	OOVE	1,01	2,04	268,03	2,90	3,75	10,86	120,68	24,96	nd	nd	nd	nd	1,11	nd	1,48	1,82	4,50	1,95
17P0802	OOVE	2,18	1,87	69,52	27,01	31,98	26,57	55,61	39,61	0,02	0,01	0,04	nd	0,15	1,51	2,89	3,00	1,83	0,92
17P0803	OOVE	0,98	1,65	264,05	5,66	7,38	8,24	81,16	27,80	nd	nd	nd	nd	0,29	0,90	1,10	2,56	1,66	0,35
17P0804	OOVE	1,09	2,91	96,15	8,00	9,86	11,92	76,13	26,37	0,06	nd	nd	0,01	0,25	0,93	1,75	1,94	3,30	2,25
17P0805	OOVE	1,87	2,47	57,52	21,90	26,63	28,37	57,12	66,45	nd	0,03	nd	nd	0,26	2,27	3,57	2,41	2,11	1,09
17P0806	OOVE	2,44	2,48	55,84	1,42	0,91	4,49	47,33	10,06	0,06	0,06	nd	0,02	0,27	0,29	2,79	2,37	3,56	0,89
17P0808	OOV	1,14	2,31	84,41	2,22	3,33	4,90	121,59	17,10	nd	nd	nd	nd	0,17	0,49	1,29	1,59	3,41	1,16
17P0809	OOV	7,89	5,56	81,00	2,92	4,40	9,44	94,72	19,38	0,02	0,31	nd	0,10	0,46	0,90	2,43	2,35	3,37	1,24
17P0810	OOV	15,18	10,61	18,62	0,89	0,55	3,37	27,47	8,25	0,05	1,21	nd	1,72	0,34	0,97	2,00	2,36	4,02	1,56
17P0811	SANSA	0,73	0,71	0,85	0,14	0,30	1,04	2,23	4,00	0,03	0,09	nd	0,05	0,03	nd	0,29	0,11	0,13	0,05
17P0812	SANSA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	nd
17P0813	OOV	14,32	12,55	10,07	0,74	6,17	1,75	18,09	9,70	0,12	0,72	nd	0,46	0,34	1,74	2,77	2,34	1,10	0,43
17P0814	OOV	2,26	4,83	15,69	2,65	3,76	7,43	27,05	25,60	0,09	0,01	0,01	0,01	0,22	1,37	4,65	1,66	1,13	0,57
17P0815	OOVE	6,23	5,68	133,94	23,51	29,81	43,77	140,11	86,01	nd	0,27	nd	0,18	0,27	nd	24,78	1,43	4,55	1,71
17P0816	OOVE	2,98	3,40	96,67	30,54	40,78	38,83	76,68	60,87	nd	0,11	nd	0,05	0,13	nd	4,29	1,23	5,03	2,21
17P0817	OO	0,38	0,66	6,13	0,36	0,77	1,89	13,35	4,78	0,01	0,90	nd	0,43	0,08	nd	0,50	0,62	0,23	0,10
17P0818	OOVE	0,61	2,55	10,32	3,31	3,97	11,66	23,49	9,87	0,40	0,04	nd	0,14	0,33	nd	2,69	2,23	6,14	3,06
17P0819	OO	3,88	2,95	11,19	0,92	1,74	5,33	20,86	17,00	0,02	0,40	nd	0,41	0,13	nd	0,74	0,65	0,45	0,15
17P0820	OO	14,40	10,83	23,43	2,40	4,60	9,01	38,99	36,45	0,02	2,95	0,11	2,39	0,84	nd	2,15	1,31	1,09	0,36

Mostra	Categoria	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
17P0821	OOV	0,80	3,46	46,60	2,18	3,82	8,88	82,51	11,17	0,03	0,01	nd	nd	0,05	nd	0,93	1,71	1,39	0,95
17P0822	OOV	0,72	4,43	42,88	1,09	2,11	2,55	62,21	7,82	0,02	nd	nd	nd	0,06	nd	1,24	0,99	1,16	0,70
17P0823	OOVE	2,71	3,99	58,76	12,57	16,03	31,91	69,62	38,04	nd	0,26	nd	0,34	0,33	nd	2,95	0,98	4,73	2,71
17P0824	SANSA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,05	0,02
17P0825	OOVE	1,59	4,58	34,44	3,74	6,23	13,44	53,21	55,87	0,02	0,06	nd	nd	0,50	nd	3,35	3,21	1,95	1,74
17P0826	OOVE	7,28	4,83	186,56	1,23	2,58	3,41	57,42	20,42	nd	0,36	nd	0,10	0,28	nd	1,06	2,49	4,29	0,81
17P0827	OOVE	7,41	6,73	29,89	7,94	11,55	14,96	42,11	35,96	0,15	3,64	0,06	2,87	1,60	nd	2,20	2,51	2,41	1,15
17P0828	OOV	1,06	1,51	40,34	0,68	0,63	2,57	35,51	9,41	0,05	0,24	nd	0,09	0,44	nd	0,68	2,29	2,24	0,52
17P0829	OO	7,34	7,15	26,00	1,45	2,33	5,64	37,23	21,61	0,02	1,10	nd	1,10	0,23	nd	1,86	0,86	1,34	0,51
17P0830	SANSA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03	nd
17P0833	OOV	6,12	3,34	33,21	0,42	0,57	2,18	34,99	5,66	0,01	1,13	nd	0,78	0,39	nd	1,32	2,05	3,43	0,64
17P0834	OOV	8,62	4,24	32,12	0,54	0,81	2,50	29,09	6,47	0,01	1,42	nd	0,77	0,48	nd	1,55	2,16	3,68	0,66
17P0835	OOV	9,51	5,12	31,12	0,57	0,80	2,52	28,82	6,53	0,01	1,47	nd	0,79	0,50	nd	1,57	2,17	3,75	0,67
17P0836	OOV	8,52	6,14	31,82	0,92	0,59	3,16	24,07	5,82	0,06	0,97	nd	0,42	0,59	nd	2,04	2,27	4,85	0,97
17P0837	OOV	2,35	4,49	78,96	1,25	0,58	4,71	33,97	11,14	0,04	1,40	nd	0,38	0,92	nd	0,83	2,64	2,85	0,80
17P0838	OOVE	1,52	2,13	84,06	0,83	0,90	2,18	42,62	10,21	nd	0,89	nd	0,32	0,26	nd	1,38	2,66	3,97	0,78
18P0700	OOVE	0,63	1,83	32,04	1,25	0,93	4,36	23,65	8,15	0,09	0,01	nd	nd	0,59	nd	0,68	2,42	1,27	0,38
18P0701	OOVE	1,22	1,73	24,02	8,58	11,75	15,47	28,18	18,97	0,06	0,04	nd	nd	0,21	nd	1,36	2,50	1,26	0,51
18P0702	OOV	2,93	6,60	18,83	1,15	0,66	8,15	36,42	6,27	0,13	0,33	nd	0,92	0,55	nd	1,38	1,53	1,81	0,73
18P0703	OOVE	1,04	3,05	34,48	1,46	0,77	8,86	39,39	11,05	0,29	0,01	nd	0,03	0,51	nd	1,47	2,01	2,39	0,96
18P0704	OOVE	2,27	4,41	45,87	8,42	12,17	14,23	44,85	39,72	0,06	0,07	nd	0,02	0,41	nd	4,12	2,94	2,36	1,11
18P0705	OOV	9,06	8,79	12,39	1,14	3,76	4,88	21,07	19,66	0,27	0,23	nd	0,17	0,12	nd	1,66	2,90	1,76	0,76

Annexos

Mostra	Categoria	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
18P0706	OOV	13,32	14,72	16,46	0,50	2,76	2,34	23,17	6,39	0,41	4,27	nd	2,27	0,28	nd	0,92	2,00	1,24	0,40
18P0707	OOV	3,54	5,83	42,17	0,75	1,40	4,36	44,33	10,23	0,02	0,37	nd	0,32	0,21	nd	1,55	1,84	2,65	0,99
18P0708	OOV	0,74	1,89	25,34	0,86	1,67	1,82	48,99	6,66	0,04	0,11	nd	nd	0,05	nd	0,63	1,33	1,24	0,65
18P0709	OOV	0,52	2,49	26,95	0,88	0,81	1,84	75,60	6,68	0,03	nd	nd	nd	0,06	nd	0,47	1,33	1,13	0,81
18P0710	OOV	5,26	3,16	76,81	2,01	1,10	9,01	36,46	9,92	0,14	0,76	nd	0,10	0,73	nd	1,85	2,15	2,06	1,69
18P0711	OOV	7,42	9,89	7,88	2,51	4,66	5,45	17,13	13,03	0,18	0,59	0,03	0,69	0,30	nd	1,11	1,52	0,97	0,33
18P0712	OOV	9,94	5,60	28,43	7,01	10,62	8,97	25,48	19,89	0,09	0,97	nd	0,62	0,50	nd	1,30	1,38	0,99	0,30
18P0713	OOV	3,87	3,14	23,38	0,71	0,35	2,60	27,06	3,89	0,11	0,73	nd	0,42	0,10	nd	1,08	1,75	2,99	0,96
18P0714	OOV	0,66	1,92	1,58	0,50	0,29	3,27	27,06	3,79	0,32	0,18	nd	0,17	0,03	nd	1,02	1,60	2,75	1,08
18P0715	OOV	5,69	3,38	41,19	1,03	0,49	2,28	31,09	4,01	0,03	0,62	nd	0,27	0,18	nd	0,96	1,92	2,86	0,91
18P0717	OOV	1,66	1,26	22,81	3,90	5,69	5,56	13,09	13,90	nd	0,25	0,05	0,06	0,05	nd	3,70	0,37	1,04	0,45
18P0718	OOV	3,94	3,84	47,56	5,55	8,27	14,50	44,12	53,58	nd	0,44	nd	0,34	0,09	nd	4,38	1,16	0,82	0,27
18P0719	OOV	8,39	13,11	13,54	2,47	3,72	7,87	19,29	12,29	0,10	0,30	nd	0,30	0,27	nd	1,71	1,20	2,38	1,21
18P0720	OOV	4,79	4,50	55,73	7,99	11,58	20,59	39,35	60,74	nd	0,66	nd	0,37	0,12	nd	2,73	1,21	0,78	0,30

1. Hidroxitirosol

2. Tirosol

3. 3,4-DHPEA-EDA

4. Oleuropeïna

5. Forma dialdehídica de la 3,4 -DHPEA-EA

6. Formes aldehídica i hidroxílica de l'aglicona de la 3,4-HPEA-EA

7. *p*-HPEA-EDA

8. Formes aldehídica i hidroxílica del *p*-HPEA-EDA

9 i 10. Forma oxidada de la 3,4-DHPEA-EDA

11 i 12. Forma oxidada del *p*-HPEA-EDA

13. Forma oxidada de les formes aldehídica i hidroxílica de la 3,4-HPEA-EA

14. Forma oxidada de les formes aldehídica i hidroxílica del *p*-HPEA-EA

15. Acetat de tirosol

16. Pinoresinol + 1-acetoxipinoresinol

17. Luteolina

18. Apigenina

Abreviatures: nd, no detectat; OOVE, oli d'oliva de categoria verge extra; OOV, oli d'oliva de categoria verge, OO, oli d'oliva, SANSA, oli de sansa d'oliva.

