

## APARTAT C

### L'OLI D'OLIVA

#### **C.1 Introducció**

L'olivera és considerada com un dels arbres que ha estat conreat des de més antic, inclús des d'abans de la història escrita. Ha estat símbol religiós i cultural i els seus productes han rebut diferents aplicacions, des de les estrictament alimentàries a les cosmètiques i medicinals.

Els orígens de l'olivera, tal i com la coneixem a l'actualitat, es situen a l'antiga Mesopotàmia, fa uns cinc mil anys. Es creu que el seu conreu va passar primer a les veïnes Síria i Palestina i des d'allà es va expandir pel nord d'Àfrica. Les antigues civilitzacions hegemòniques de la zona est de la Mediterrània (Egípcia i Minoica) en coneixien el conreu i feien ús del seu principal producte, l'oli, ja als volts del 2000 a.d.c.. Es considera inclús que va ser una important font de riquesa de la civilització Minoica.

L'expansió del conreu de l'olivera cap a l'oest de la Mediterrània es dona per part dels Fenicis (aprox. 1200 a.d.C.) i, entre altres llocs, porten l'olivera a Grècia, Cartago i Líbia. De la mà dels grecs, s'expandeix el seu conreu cap a les diferents colònies comercials que aquests disseminen per la Mediterrània i, d'aquesta forma, els romans hi entren en contacte. Tot i que ells no el tenien molt en compte per a la seva alimentació, sí en valoraven les seves virtuts medicinals, com a matèria primera en l'elaboració de cosmètics i com a combustible. L'expansió romana va comportar una major disseminació de la producció i l'establiment de canals comercials extesos per

tota la Mediterrània, el que va afavorir un increment de la superfície conreada fins aproximadament el segle V d.c. Després d'un cert estancament, el creixement dels estats marítims pre-renaixentistes va afavorir l'ampliació del conreu d'oliveres a Itàlia. La conquesta d'Amèrica va suposar la seva disseminació pel continent per part dels colonitzadors castellans i el seu conreu es va concentrar a zones de Xile, Argentina i Califòrnia. El segle XIX va ser l'època de màxima producció d'oli d'oliva donat que encara s'utilitzava com a combustible i que les llavors encara no s'utilitzaven per a l'obtenció de greixos comestibles.

#### *L'oli d'oliva a Catalunya*

A Catalunya, sembla probable que els primers llocs d'introducció de l'olivera van ser les pròpies colònies fenícies, gregues i romanes. Per això, és raonable pensar que es va introduir a través de les colònies de Rhode (Roses), Emporium (Empúries) i Tarraco (Tarragona). De l'extensió del seu conreu en aquella època en dona fe el fet que l'emperador Adrià adoptés com a símbol de la província romana d'Hispania una branca d'olivera. La consolidació del conreu de l'olivera a la nostra terra ve donada de la mà dels àrabs.

Aquests són els responsables del desenvolupament de les tècniques de conreu, de la tecnologia d'extracció i conservació de l'oli i el descobriment de molts dels seus usos culinaris i medicinals (els oliverars, certament extensos, de les comarques del Baix Camp i de l'Ebre són originaris d'aquesta època). Tot i ser un producte apreciat des de l'època medieval, no és fins el segle XVIII que es dona una autèntica expansió del seu conreu. En aquesta època, i seguint l'impuls experimentat per l'agricultura catalana, s'incrementa la superfície d'oliverars a les terres de l'Ebre. I altres zones, com Les Garrigues i L'Empordà, comencen a plantar oliveres.

A nivell econòmic, es pot dir que Tortosa és el primer lloc on es va donar un comerç a l'engròs d'oli d'oliva amb una importància considerable. Aquest oli no tan sols provenia de les comarques del Montsià i del Baix Ebre, sinó que també provenia de zones del Maestrat, Baix Aragó, Terra Alta i Ribera d'Ebre. Cap el 1880, els comerciants de la zona de Tortosa van saber reconèixer la qualitat de l'oli procedent d'olives de la varietat Arbequina que es conreava majoritàriament a Les Garrigues i va començar així l'exportació cap altres mercats (bàsicament l'Italà) i van aparèixer dos nous mercats de l'oli, situats a Reus i Les Borges Blanques. L'expansió del sector es viu des del 1890 fins als anys 30, aproximadament. Tant el consum exterior com l'interior són elevats i la competència d'olis d'altres parts de l'estat espanyol és petita, donat que aquestes zones proporcionen, en general, olis de qualitat més baixa. D'aquesta època són la majoria dels trulls cooperatius de les comarques olieres actuals.

Paral·lelament a aquest procés expansionista, durant la primera gran guerra europea (1914-1918), augmenta el consum de productes substitutius de l'oli d'oliva, molt més barats, ocasionat per les conseqüències d'una economia de guerra. Aquest fet altera les preferències de molts països centroeuropeus un cop finalitzada aquesta i fa que el consum d'oli d'oliva minvi en aquests països, en detriment d'altres olis vegetals. A aquest fet cal afegir els efectes de la guerra civil espanyola (1936-1939) que, de forma similar, afecten el consum d'oli d'oliva dels habitants de les grans ciutats catalanes. En els anys de la postguerra, la producció d'olis d'oliva de qualitat es veu seriosament perjudicada tant per la política de preus públics fixats per l'estat, que no cobreixen els costos de producció d'aquests olis, com per la política d'introducció dels olis de llavors de soja, gira-sol i blat de moro recolzada per les grans multinacionals. Tots aquests fets acaben portant els pagesos a arrencar les oliveres, a fer canvis en la planificació de les seves terres i a limitar l'olivera a aquelles zones que, tant per orografia com per climatologia, no permeten cap altre tipus d'explotació agrària.

#### *Situació actual*

Després d'anys de tendència negativa, d'arrencada d'arbres i d'abandonament dels conreus, la revalorització de la dieta mediterrània ha motivat un retorn de l'interès per l'oli d'oliva. L'augment del consum, tant intern com extern, així com els ajuts proporcionats per la UE ha animat els agricultors a retornar a l'explotació d'aquest arbre i d'aquesta forma, en la campanya 97/98 la producció d'oli d'oliva a Catalunya ha estat de 47.000 tones.

La producció d'oli d'oliva a Catalunya es situa dins la Unió Europea (UE), que produeix més del 80% de la producció mundial. Els principals països productors són Espanya, França, Grècia, Itàlia i Portugal. Espanya produeix el 40% de l'oli d'oliva de la UE, amb uns 300 milions d'oliveres. Catalunya aporta aproximadament un 4% del total espanyol, mentre que el 80% es produeix a Andalusia. Es tracta d'un percentatge baix de producció, però amb un alt valor afegit, donada la seva extraordinària qualitat. A Catalunya, el conreu de l'olivera i la producció d'oli d'oliva representen un percentatge baix del total de la producció final agrària (1.2%).

La reconeguda qualitat organolèptica de l'oli d'oliva català ha motivat la consolidació de dues Denominacions d'Origen: Siurana i Garrigues.

### **C.2 L'Olivera a Catalunya**

L'arbre *Olea Europea Sativa* és una planta dicotiledònia pertanyent al gènere *Olea* de la família de les Oliàcies. Es calcula que hi ha més d'un miler de varietats diferents. Es tracta d'un arbre resistent, que pot viure durant segles en condicions dures. Aguanta sequeres, sòls àrids i necessita poques atencions. Es considera que part de la seva

longevitat ve donada per seva capacitat per a renovar-se a partir de les arrels, donant rebrots que apareixen a la part inferior del tronc. Presenten dos tipus diferents d'arrels, depenent de com hagi estat plantat l'arbre. Si prové directament d'una llavor, la seva arrel principal és pivotant i s'enfonsa verticalment al terreny. En els que s'obtenen mitjançant estakes, les arrels es distribueixen de forma més o menys uniforme i de forma horitzontal.

És un arbre de copa ampla, d'alçades que poden oscil·lar entre 3 i 20 metres depenent de la varietat. Normalment, és freqüent veure pels nostres camps espècies que no acostumen a passar de 4 o 5 metres. Aquest tipus de selecció per part dels agricultors és lògica si es pensa en les tècniques de recollida del fruit, que en la major part són de tipus manual. El seu tronc és gris suau i llis quan és jove, passant a un color gris cendra i d'escorça rugosa al passar els anys. Les seves fulles, que persisteixen durant l'hivern, són dures i coriàcies, allargades i acanalades a les vores. Presenten un color verd fosc a l'anvers, amb una lluentor cerosa. El revers de la fulla és de color verd clar, amb nombrosos flocs sedosos.

És un arbre que, tot i ser de secà, tolera molt bé condicions de regadiu, que poden fer augmentar-ne el rendiment. Aquesta adaptabilitat li permet aclimatar-se bé a la geografia mediterrània, que proporciona un règim de pluges acceptable en les èpoques de floració de la planta. De tota manera, i si es vol mantenir el rendiment de l'explotació, pot ser necessari regar-la de forma artificial en hiverns secs.

Actualment, les pràctiques de cultiu han evolucionat per tal d'extreure'n el màxim rendiment. D'aquesta manera, els tractaments fitosanitaris, les podes, el reg i l'ús d'adobs, així com la selecció de varietats, han augmentat considerablement la seva productivitat.

A Catalunya no es planten gaires varietats. En tot cas, les principals conreades de forma intensiva són la *Verdiell*, la *Farga*, la *Morruda*, la *Sevillenca* i l'*Arbequina*.

La **Veridell** (anomenada també Verdàl) és una varietat d'olivera de color gris cendra. És de gran tamany i presenta la característica que les seves fulles creixen a les extremitats dels brots. És resistent a les sequeres i no és gaire exigent amb el terreny, aclimatant-se a sòls sorrencs. Les olives que proporciona són el·lipsoidals i llarguerudes. A Catalunya es conrea a l'Urgell, on abans era predominant, i també a Les Garrigues i el Segrià.

L'olivera **Farga** és un arbre gran, de copa ampla i que té un creixement molt ràpid si se la compara amb altres varietats d'olivera. La seva productivitat és irregular i és molt sensible a les malalties. És una varietat una mica més exigent amb el tipus de

terreny i proporciona una oliva que, en madurar, és negra i de mida mitjana. Se'n troba a les comarques del Baix Ebre, Montsià, Ribera d'Ebre, Terra Alta i Priorat.

La **Morruda** és una varietat d'arbre amb molt brançam, ample de copa i amb tendència a obrir-se. És bastant regular en la seva producció, proporcionant una oliva allargada que dona un oli fi en ser premsada. Se'n troba principalment a les comarques de l'Ebre, bàsicament al Baix Ebre i al Montsià.

La varietat **Sevillenca** és un arbre gran, tancat, de copa tofuda. Les branques joves tenen un color gris característic. S'adapta bé a terrenys no gaire generosos, però és molt sensible a les malalties. La seva productivitat és irregular, però proporciona un oli molt fi en premsar les olives. Aquestes són molt apreciades per a preparar oliva de taula. Es conrea principalment a zones de la Ribera d'Ebre, del Baix Ebre i del Montsià.

L'**Arbequina** és la varietat més extesa a Catalunya i la de més renom. El seu aspecte és lleugerament diferent depenent de la zona en què es conrea. Així, és un arbre gran a les comarques del camp de Tarragona i de dimensions més petites a les comarques de Ponent i a Les Garrigues. És un arbre que resisteix bé les secades i els freds i que per altra banda és una mica sensible a les malalties. L'oliva Arbequina és la més petita de totes les olives de les cinc esmentades. És arrodonida i de maduració primerenca. De color fosc, proporciona un dels olis d'oliva més fins que es coneixen. Es conrea bàsicament a comarques com Les Garrigues, el Segrià, l'Urgell, el camp de Tarragona i el Priorat.

Altres varietats, de menor implantació però encara conreades a Catalunya són l'Argudella, la Becaruda, la Corbella, la Corivella, la Mallorquina, la Menya, l'Olesana (o Palomar), la Rojal, la Terralta (o Aragonesa) i la Vera, entre d'altres. L'esmentat decaïment de la producció sofert des dels anys 30 fins pràcticament els nostres dies ha provocat la desaparició (o quasi) d'espècies com la Fulla de Salze, la Verderola, la Vermelleta, la Grabell, etc.

### **C.2.1 L'OLIVA**

És una drupa (fruit de polpa carnosa) i amb un sol pinyol llenyós, de forma ovalada. La polpa té dues parts, el que s'anomena epicarpi (pell) i el mesocarpi (polpa), ambdós representen entre el 65 i el 83 % del pes total de l'oliva. L'endocarpi (pinyol), representa entre un 13 i un 30 % del pes total.

L'oli es concentra, bàsicament a la polpa (pericarpi), en percentatges que oscil·len entre el 96 i el 98 %. La composició química promig de les olives és d'un 50% d'aigua, un 1.6% de proteïnes, un 22% d'oli, un 19.1% de carbohidrats, un 5.8 % de cel·lulosa i un 1.5 % de sals minerals. Altres constituents importants són les pectines,

els àcids orgànics, els pigments i glicòsids dels fenols. Alguns d'aquests components s'aïllen en el que s'anomenen les aigües de vegetació, que es separen per decantació durant el procés d'extracció. Aquestes aigües acostumen a retenir compostos en diferents proporcions. De forma aproximada i en general es pot dir que contenen un 83% d'aigua, un 3% de sucres, entre un 1.2 i 2.4 % de compostos nitrogenats, entre un 0.5 i un 1.5 % d'àcids orgànics, entre un 1.0 i un 1.5 % tant de polihidròxids com de pectines i un 1.8 % de sals minerals. El contingut residual d'oli en la fase aquosa decantada és molt petit (entre un 0.03 i un 1%).

### *Maduració*

L'etapa de recollida de les olives és una etapa molt important en la producció de l'oli d'oliva. Per a obtenir un producte de qualitat i amb un rendiment elevat és necessari fer servir matèria primera en un estat òptim de maduració. El contingut en oli en les olives és bastant variable i depèn, entre altres factors, de la varietat, les condicions climatològiques, els recursos d'aigua disponibles i del moment en el que es fa la recollida. La maduració de la oliva és un procés lent que dura uns quants mesos. A més dels canvis de coloració que aquesta experimenta externament, es donen tota una sèrie de canvis interns que afecten, sobre tot, a les reaccions bioquímiques implicades en la síntesi de triglicèrids. Aquests s'acumulen principalment a les vacuoles de les cèl·lules mesocarpials del fruit i, en menor mesura, al teixit col·loidal del citoplasma<sup>1,2</sup>.

El moment de la recollida afecta a la qualitat final, donat que en el procés de maduració del fruit es donen tota una sèrie de canvis que afecten als compostos fenòlics i a les substàncies volàtils. Aquests són els responsables de les propietats organolèptiques de l'oli que en fan un producte tan apreciat. De fet, diversos autors han estudiat aquesta relació entre derivats fenòlics i maduració<sup>3,4,5,6,7</sup>. Els resultats obtinguts indiquen una disminució de la seva concentració en el si de l'oliva a mesura que avança el procés de maduració. En el cas dels compostos volàtils, també es dona una variació important de la seva concentració en funció de l'etapa de maduració en que es troba el fruit. Tenint aquests aspectes en compte, pot dir-se que els olis que s'obtenen abans de la seva maduració completa tenen unes característiques aromàtiques més intenses, mentre que els olis que s'elaboren amb olives una mica passades del punt òptim de maduració tenen un aroma menys fort.

A mesura que avança el procés de maduració, el pes de l'oliva va augmentant. Això passa fins Octubre o mitjans de Novembre. Després comença a davallar, sobre tot per la pèrdua d'humitat. D'aquesta forma, l'oliva s'enriqueix en oli en el període que va des d'Octubre fins el Desembre, època en la que el fruit ja és madur i llest per a ser recollit. Tot i que hi ha diversos treballs d'investigació al respecte, moltes vegades es

determina el moment òptim de recollida de les olives a través de l'experiència directa dels agricultors. A Catalunya, el moment òptim de recollida de les olives es situa entre Novembre i Desembre.

### **C.3 Elaboració de l'oli d'oliva verge. Processos d'elaboració i tractament.**

#### **C.3.1 Recollida**

La primera fase de l'elaboració passa per la recollida de les olives de l'arbre. Hi ha diferents procediments i depenen, entre altres factors, de les tècniques de conreu, de l'alçada i forma dels arbres i de les característiques del terreny. Els mètodes més utilitzats són: a mà, mitjançant màquines de sacseig de l'arbre i la recollida del terra amb un corró o raspall o bé amb equips d'aspiració. La recollida a mà és la més extesa, tant perquè permet obtenir les olives de la forma menys agressiva per l'arbre com per l'orografia del terreny on habitualment es situen els conreus d'olivera. La recollida a màquina presenta l'avantatge evident de la seva rapidesa i economia, però necessita que l'orografia del terreny permeti el seu desplaçament, que el fruit estigui pràcticament a punt de desprendre's i que les característiques de la soca siguin favorables. S'han fet experiments en aquesta direcció, perquè el fruit es desprengui més fàcilment. Per això, s'han assajat productes químics que desprenen compostos d'etilè. Aquesta via no s'ha seguit perquè les olives es desprenen massa fàcilment i cauen abans d'hora, es donen pèrdues de fulles de l'arbre i, a més, existeix la possibilitat que residus dels productes emprats passin a l'oli.

A Catalunya, el procediment més emprat tradicionalment ha estat el pentinat o munyit de l'arbre per part dels escarradors, que fan caure les olives de l'arbre sense malmetre'n gaire les fulles. Per a fer-ho, fan servir les mans o unes eines similars al rasclat anomenades 'sarpes' o 'rascleres'. Un cop l'oliva és al terra, és recollida per les 'plegadores'. Moltes vegades, per a facilitar aquesta recollida es fan servir les anomenades 'borrasses', que venen a ser un conjunt de xarxes fines (actualment de plàstic), que es situen al voltant de l'arbre a l'hora de pentinar-lo i recullen una bona part del total de les olives. Per a fer caure les olives situades a les parts més altes de l'arbre es fan servir els bancs de collir olives, que són una mena d'escales de forma triangular i amb una pota posterior que les recolza. A altres llocs com Andalusia, es substitueix el pentinat de l'olivera pel batre mitjançant el colpeig de les branques amb un bastó.

#### **C.3.2 Emmagatzematge**

L'emmagatzematge de les olives és una etapa prèvia important que pot condicionar la qualitat de l'oli d'oliva. Un cop són recollides de l'arbre, les olives s'han de transportar ràpidament en caixes a l'almàssera per tal d'evitar que s'iniciïn els processos naturals

d'alteració i la variació de les característiques organolèptiques. Generalment són processos conduïts per reaccions enzimàtiques que fan disminuir la concentració dels polifenols i del trans-2-hexenal i augmenten les del 2-metil-1-propanol i 3-metil-1-butanol. L'aparició d'aquests alcohols, juntament amb l'aparició del n-octà i de l'àcid làctic són els responsables de l'aparició de gustos no desitjats. Paral·lelament es dona un lleuger creixement de l'índex d'acidesa lliure i de l'índex de peròxids. Un cop a l'almàssera, cal que es conservin en condicions adequades, normalment amuntegades en capes de 20 –30 cm de gruix, ben ventilades i en zones fresques, per tal que aquests processos d'alteració s'alenteixin el màxim possible. Els millors resultats s'obtenen quan la conservació ha estat l'adequada, i les olives s'han premsat al cap d'un període de temps curt (2-3 dies).

### C.3.3 Processat

L'oli d'oliva verge s'extreu mitjançant procediments de pressió, centrifugació i filtració utilitzant instal·lacions mecàniques. És un conjunt d'operacions complex, donat que el percentatge d'oli en l'oliva no és massa elevat (entre el 15 i el 30%) i es troba íntimament lligat als teixits que formen el fruit (vacuoles i teixit col·loidal del citoplasma), el que fa que es formin emulsions amb les aigües de vegetació<sup>A</sup> difícils de trencar.

#### Molturació

Depenent del sistema final d'extracció que s'utilitzi, es fan servir sistemes de molturació diferents. En els sistemes d'extracció per pressió, s'utilitzen molins de pedra. Són versions evolucionades del mètode tradicional. Poden molturar entre 300 i 500 kg d'olives per càrrega. Presenten diferents avantatges, com que poden molturar les olives sense massa estrès mecànic, sense formar emulsions i sense risc de contaminació metàl·lica. Són sistemes que faciliten la formació de les gotes d'oli i no escalfen la pasta d'olives obtinguda, aspectes especialment importants a l'hora de preparar olis d'oliva de qualitat.



Figura C.1 Molturació de les olives mitjançant molí de pedra. És una variant del mètode tradicional que encara és força extesa.

Per norma general, quan el sistema

<sup>A</sup> Es coneix com a **aigües de vegetació** a la fase aquosa que es desprèn de l'oliva després del procés de premsat.



d'extracció és centrífug, es fan servir molins metàl·lics. Presenten una sèrie d'avantatges, com que treballen en continu, són més petits i econòmics i poden molturar la pasta a un tamany de partícula molt petit i controlat, fet que augmenta el rendiment dels sistemes extractors de centrifugació<sup>8</sup>. Presenten, però, una sèrie d'inconvenients, com que molturen massa ràpid i no permeten una preparació adequada de la pasta, formen emulsions molt complicades de trencar i provoquen l'escalfament de la pasta d'olives. Aquest escalfament i la possible contaminació metàl·lica semblen ser els responsables dels canvis que s'aprecien a les característiques organolèptiques.

#### *Mescla i Batut*

Un cop s'han premsat les olives, es passa a l'etapa de mescla i batut de la pasta. En aquesta etapa es remou el producte del premsat amb l'objectiu d'afavorir la separació de les diferents fases, tant per la entrada en contacte entre les petites gotes d'oli disperses com pel trencament de les emulsions que es formen. Aquesta és una etapa especialment important quan l'extracció de l'oli ha de fer-se per centrifugació.

#### *Extracció*

Actualment, hi ha tres processos mecànics diferenciats que permeten l'extracció de l'oli de la pasta d'olives:

- Pressió
- Centrifugació
- Percolació selectiva.

#### *Pressió*

És el mètode tradicional i el més emprat a les cooperatives olieres, on s'intercala la pasta d'olives entre cofins d'espart, o d'altres tipus de fibra, fins a completar la capacitat de la premsa. Els sistemes de premsat han canviat força respecte els tradicionals i, actualment, hom disposa de premses d'alt rendiment que poden premsar entre 250 i 320 kg de pasta d'olives d'un sol cop, sotmetent-les a una pressió específica de 350-450 kg/cm<sup>2</sup>. Aquest és un procés discontinu que la maquinària actual ha resolt amb processos automatitzats



Figura C.2 Premsa d'oli tradicional, on entre els cofins d'espart s'intercala pasta d'olives.

de càrrega/descàrrega de la pasta dels cofins. Hi ha algunes almàsseres que apliquen dos premsats a la pasta, a fi i efecte d'obtenir un major rendiment del producte inicial. S'acostuma a fer un primer premsat fins a 100-150 kg/cm<sup>2</sup>. La pasta resultant un cop extret parcialment l'oli es torna a molturar en un molí de pedra i es torna a premsar, aquest cop fins a 450 kg/cm<sup>2</sup>.

El sistema d'extracció per pressió per a la obtenció d'oli d'oliva té els següents avantatges:

- Inversió reduïda
- Maquinaria fiable i de manteniment senzill
- Consum energètic baix
- La sansa obtinguda presenta un baix contingut en aigua

Els principals desavantatges provenen de:

- Cal un local gran per a muntar les instal·lacions.
- Cal molta mà d'obra.
- Els cofins es contaminen amb l'ús continuat.
- El procés és discontinu.

Aquesta metodologia és bona sempre i quan es segueixin una sèrie de recomanacions, com que la maquinària i el molí es mantinguin nets, que les olives estiguin en perfecte estat de conservació i que el procés, tot i ser discontinu, es faci en un interval de temps petit.

### *Centrifugació*

En aquest tipus de procés, la fase sòlida es separa de les fases líquides diluint la pasta d'olives amb aigua i introduint aquesta mescla en un sistema de tambor rotatori amb un rotor de forma helicoïdal al seu interior. Mitjançant el gir d'ambdues peces a altes velocitats s'aconsegueix la separació de la fase sòlida, - que surt arrossegada pel rotor helicoïdal-, de les fases líquides, que surten per un extrem. Cal controlar tant la càrrega de pasta d'olives com el cabal d'aigua que s'afegeix perquè ambdós factors afecten el rendiment de l'extracció. Un altre factor a tenir en compte és la temperatura de l'aigua. Ha de mantenir-se al voltant dels 20-30°C perquè, tot i que no afecta el rendiment global del procés, pot afectar a la qualitat final de l'oli. Actualment, hi ha sistemes que recirculen part de les aigües de vegetació. Aquest procediment permet un estalvi considerable d'aigua i té un efecte positiu sobre el rendiment global de l'extracció

i en el contingut de substàncies fenòliques. Aquest procés és un dels més utilitzats en l'actualitat pels avantatges que presenta. Ajuda a millorar la qualitat de l'oli en les zones on la producció és baixa, però a les zones on ja es produeix un oli d'alta qualitat pot reduir el nivell d'antioxidants naturals afectant-la negativament.

Com a avantatges, els principals són:

- Poc espai necessari per la seva instal·lació.
- Procés en semicontinu.
- Poca mà d'obra degut a la seva automatització.

Els principals desavantatges:

- Costos alts d'inversió inicial.
- Consum d'aigua calenta.
- Consum energètic elevat.
- La sansa obtinguda és molt humida.
- Les aigües de vegetació resultants contenen encara una proporció important d'oli.

Com a alternativa, han aparegut decantadors de dues fases que conserven les aigües de vegetació com a dissolvents de la pasta durant el procés i mantenen un percentatge important de polifenols. Es redueix el volum de residus (aigües de vegetació) i es limita la formació d'emulsions amb l'oli, que són difícils de trencar. El rendiment extractiu a l'utilitzar aquests decantadors és lleugerament més alt.

#### *Percolació*

El principi en el que es basa aquest sistema és el de la diferència entre les tensions superficials de l'oli i de l'aigua. Les fases líquides es separen de la fase sòlida sobre una placa d'acer que es submergeix repetidament a la pasta d'olives. En les condicions de separació, la tensió superficial de l'oli és menor que la de les aigües de vegetació i així la làmina metàl·lica que s'hi introdueix surt recoberta d'oli. Els rendiments de l'extracció depenen, en gran part, de les característiques reològiques de la pasta d'olives.

L'oli extret manté intactes la seva fracció de polifenols i les seves propietats organolèptiques. A diferència del mètode de centrifugació, no cal emprar aigua calenta per afavorir la separació, amb el que s'eliminen possibles fonts de contaminació, així com el possible efecte negatiu de la temperatura sobre la

qualitat final del producte. A més d'aquests avantatges evidents, altres avantatges importants són:

- Baix consum d'energia.
- Poca necessitat de mà d'obra.
- És un sistema automàtic.

Com a principals desavantatges, es troba:

- El seu rendiment no és massa alt i no esgota el contingut en oli de la pasta d'olives.
- La sansa resultant és humida i conté un percentatge considerable d'oli (8-12%).
- Cal afegir un sistema addicional d'extracció (pressió o centrifugació).

Tot i que inicialment es va optar per sistemes de pressió per acabar d'extreure tot l'oli, el caràcter discontinu d'aquests mètodes i del sistema de premsa / cofins ha fet que actualment s'utilitzi el sistema de centrifugació com a complement del sistema de percolació. D'aquesta forma es manté la semicontinuitat del procés i, gràcies a aquest procés de doble extracció, els rendiments són similars als d'un sistema de premsat.

#### **C.4 Composició de l'oli d'oliva**

Atenent a la seva composició química, l'oli d'oliva verge és bàsicament una mescla de triglicèrids que conté una baixa proporció d'àcids grassos lliures i una petita part de compostos no glicerídics que en conformen un 1% del total aproximadament. Malgrat la baixa proporció d'aquests últims, aquests compostos són els responsables de les principals característiques organolèptiques de l'oli d'oliva, així com de la seva estabilitat.

##### **C.4.1 Components majoritaris. Àcids grassos i triglicèrids.**

###### *Àcids grassos*

Els estudis realitzats fins ara han detectat un màxim de 13 àcids grassos diferents com a constituents naturals de l'oli d'oliva. Presenta una certa variabilitat en la seva composició que es considera lligada a efectes com la varietat d'olivera, el nivell de maduresa de les olives recollides, les condicions climàtiques i la latitud geogràfica. El Còdex Alimentarius<sup>9</sup> accepta els següents percentatges per a cadascun d'ells (Taula C.1).

Àcid Gras		Interval	Àcid Gras		Interval
Mirístic	C 14:0	0.0 a 0.1	Linoleic	C 18:2	3.5 a 21.0
Palmitic	C 16:0	7.5 a 20	Linolènic	C 18:3	0.0 a 1.5
Palmitoleic	C 16:1	0.3 a 3.5	Araquídic	C 20:0	0.0 a 0.8
Heptadecanoic	C 17:0	0.0 a 0.5	Eicosenoic	C 20:1	n.d.
Heptadecenoic	C 17:1	0.0 a 0.6	Behènic	C 22:0	0.0 a 0.2
Esteàric	C 18:0	0.5 a 5.0	Lignocèric	C 24:0	0.0 a 1.0
Oleic	C 18:1	55.0 a 83.0			

Taula C.1. Percentatges habituals d'àcids grassos en l'oli d'oliva.

Aquests compostos poden presentar diferent nombre d'insaturacions. Per norma general, la primera d'aquestes insaturacions es presenta entre els àtoms C<sub>9</sub> i C<sub>10</sub>. La resta de dobles enllaços, si n'hi ha, es presenten entre els àtoms C<sub>12</sub> i C<sub>15</sub>. D'aquesta forma, els dobles enllaços no es presenten conjugats. Poden agafar diferents conformacions espaials, però la més freqüent és la completament estesa. En aquesta disposició es minimitzen les repulsions estèriques entre els grups metilènics veïns. Són compostos que acostumen a presentar punts de fusió alts per importants Forces de Van der Waals. Aquests punts de fusió augmenten també amb el pes mol·lecular. Les insaturacions, quan són presents, fan minvar el punt de fusió al forçar doblegaments a la cadena hidrocarbonada per la rigidesa del doble enllaç. Conseqüentment, els punts d'ebullició dels àcids grassos insaturats són sensiblement més baixos per l'afebliment del doble enllaç. Tot i que de forma natural es sintetitza de forma molt majoritària la forma *cis* d'aquests compostos, alguns d'aquests àcids grassos poden presentar traces d'isòmers geomètrics. Donat que aquesta isomerització pot provenir també de processos no naturals, es troba regulada la seva presència fixant un màxim del 0.05% dels àcids grassos totals per a l'àcid oleic (C 18:1) i un 0.05% per al total d'àcids grassos linoleic i linolènic (C 18:2 + C 18:3).

La major part dels àcids grassos presents a l'oli d'oliva formen part de triglicèrids, que acostumen a tenir propietats derivades de les dels àcids grassos que els formen. Només una petita part dels àcids grassos es troba en forma lliure i és la responsable del que es coneix com acidesa lliure, la qual és un dels paràmetres de qualitat més conegut a nivell popular.

#### *Biosíntesi d'Àcids Grassos*

El procés de síntesi dels àcids grassos per part dels éssers vius es realitza a partir d'una reacció de polimerització en dues etapes (elongació i desaturació) regida per processos enzimàtics i que utilitza com a punt de partida l'acetil coenzim A. Aquest compost es sintetitza a la cèl·lula a partir d'àcid acètic, de carbohidrats, de proteïnes o d'altres greixos. L'esquema de la reacció es veu a la figura C.3.

El grup metil de l'acetil coenzim A s'activa mitjançant la carboxilació d'aquesta espècie en presència de  $\text{CO}_2$  i de l'acetil coenzim A Carboxilasa, per a donar Malonil coenzim A. En el següent pas, es transfereixen els grups acil dels grups acetil- i malonil- al grup tiol d'una proteïna que actua com a portadora de grups acetil (ACP-SH). Les espècies que es formen (acetil-S-ACP i malonil-S-ACP) donen una reacció de condensació entre elles, generant acetoacetil-S-ACP i una mol·lècula de  $\text{CO}_2$ , que retorna al medi la mol·lècula utilitzada inicialment.

A partir de l'acetoacetil-S-ACP, es dona una reacció en tres passos que porta a la conversió del grup acetoacetil en butiril.

- Reducció del grup cetònic, en la que s'utilitza NADPH (Nicotinamida Adenina Dinucleòtid Fosfat) com a agent reductor.
- Deshidratació de l'alcohol format.
- Reducció del doble enllaç.

El resultat final d'aquest procés ha estat la transformació de dos grups acetat en butiril-S-ACP. El procés continua amb l'addició d'una nova mol·lècula d'acetoacetil-S-ACP i la repetició dels passos de reducció i deshidratació. El procés continua, formant cadenes hidrocarbonades de fins a setze àtoms de Carboni. Les cadenes més llargues es sintetitzen a partir de l'àcid hexadecanoic obtingut i l'acetil coenzim A en un procés regulat per enzims presents al mitocondri de les cèl·lules de la planta.

### *Triglicèrids*

Els triglicèrids es sintetitzen a les cèl·lules vegetals mitjançant la interacció del fosfat de glicerol i un àcid gras unit al coenzim A. L'addició seqüencial d'àcids grassos porta a la formació del monoacil- i del diacilglicerol fosfat. Aquest últim, en presència d'un enzim de fosfatasa, allibera el grup fosfat en forma d'àcid fosfòric permetent la reacció amb un tercer àcid gras. Aquests àcids grassos substituents acostumen a ser diferents, i són majoritàriament els responsables de les propietats generals de l'oli.

Tenint en compte la composició en àcids grassos de l'oli d'oliva, són teòricament possibles més de setanta triglicèrids diferents. En realitat, aquesta elevada varietat de combinacions no es dona i n'hi ha moltes que no es donen mai o bé, si es donen, ho fan en quantitats menyspreables. Per exemple, i segons alguns autors<sup>10</sup>, els triglicèrids formats únicament per àcids grassos saturats no es troben en l'oli d'oliva. De la mateixa forma, es donen altres combinacions que no han estat detectades i que redueixen sensiblement aquest ventall inicial. De la resta de triglicèrids possibles, els que es presenten majoritàriament són els que contenen: tres mol·lècules d'àcid oleic (C18:1) (entre un 40 i un 59 %); dues mol·lècules d'oleic i una de palmític (C16:0)

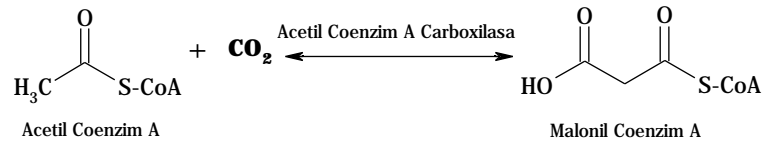
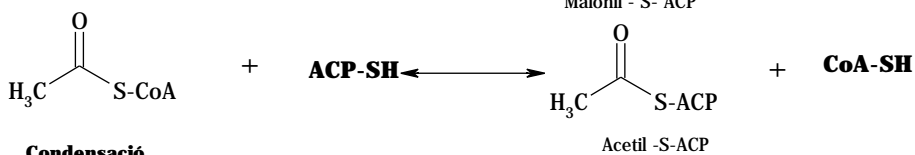
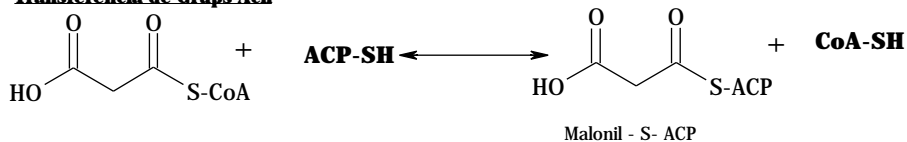
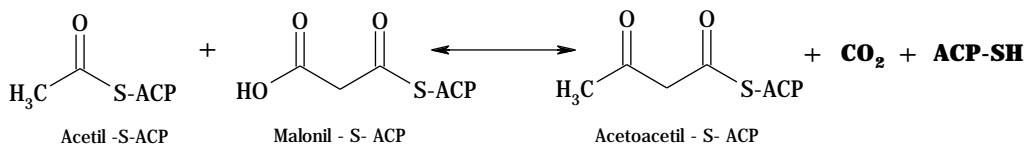
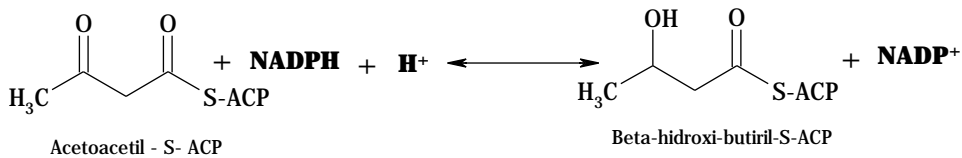
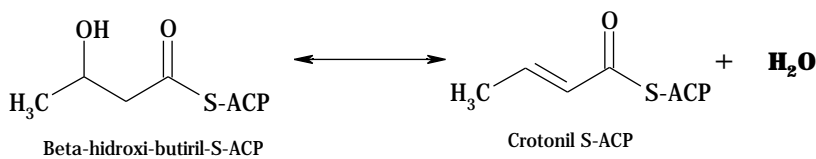
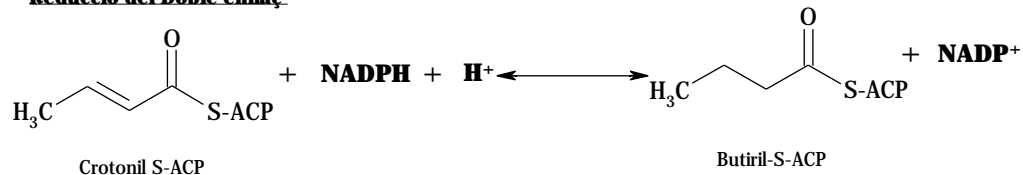
**Activació del grup metil de l'acetil coenzim A****Transferència de Grups Acil****Condensació****Reducció del Grup Cetònic****Deshidratació de l'Alcohol****Reducció del Doble enllaç**

Figura C.3. Reacció de biosíntesi d'àcids grassos.

(entre un 12 i un 20 %); dues mol·lècules d'oleic i una de linoleic (C18:2) (entre un 12.5 i un 20%); una mol·lècula d'oleic, una de palmític i una de linoleic (entre un 5.5 i un 7%); i els que es componen de una mol·lècula d'esteàric (C18:0) i dues d'oleic (entre un 3 i un 7%).

#### C.4.2 Components Minoritaris. Matèria insaponificable

La matèria insaponificable es defineix<sup>11</sup> com *el conjunt de productes presents a la mostra que, després d'un procés de saponificació en medi alcohòlic alcalí i amb extracció posterior fent servir un dissolvent com èter dietílic o bé hexà, resten com a no volàtils un cop evaporada la fase orgànica*. Aquesta fracció recull productes lipídics d'origen natural, com els esterols, els alcohols diterpènics, els hidrocarburs, els alcohols grassos, el fitol i els pigments.

Com és de suposar, no tots els components minoritaris de l'oli d'oliva poden quantificar-se a partir d'aïllar la matèria insaponificable. Per exemple, components minoritaris com els fosfolípids i els glicèrids parcialment esterificats presenten reaccions de saponificació i compostos com els polifenols polars són solubles en aigua. A més, al treballar amb la fracció insaponificable, es perd una part important de la informació, ja que tant els esterols com els alcohols grassos es poden presentar en formes lliure i esterificada.

#### Descripció dels constituents minoritaris

- **Hidrocarburs**

Entre els constituents minoritaris de l'oli d'oliva es troben dos hidrocarburs en quantitats considerables: l'escualè i el  $\beta$  carotè.

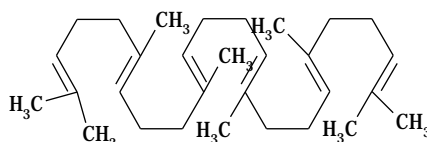


Figura C.4. Escualè.

L'escualè (2,6,10,15,19,23-hexametil-2,6,10,14,18,22-tetracosahexà) és un precursor bioquímic de la síntesi de l'esterol. És un dels components majoritaris presents a la matèria insaponificable (fins un 40%). S'han trobat altres hidrocarburs com parafines (des de C<sub>11</sub> a C<sub>30</sub>) i hidrocarburs de cadena ramificada. L'oli d'oliva pot presentar, a més, traces d'hidrocarburs aromàtics policíclics com el naftalè, el fenantrè i el pirè, però hom considera que molt probablement són presents més per efecte de la contaminació antropogènica que no pas com a conseqüència de processos metabòlics de la planta<sup>12</sup>.



### • Esterols

Es poden considerar alcohols. La seva estructura bàsica és la del ciclopentanofenantrè, una estructura de quatre anells condensats amb 17 àtoms de C. La diferenciació entre els compostos es dona a nivell d'insaturacions, número de grups hidroxil i número de grups alquilics. Els esterols lliures, que presenten grups polars i anells condensats, tenen una forta afinitat tant per l'aigua com pels greixos. Això els fa especialment actius a l'hora de reduir la

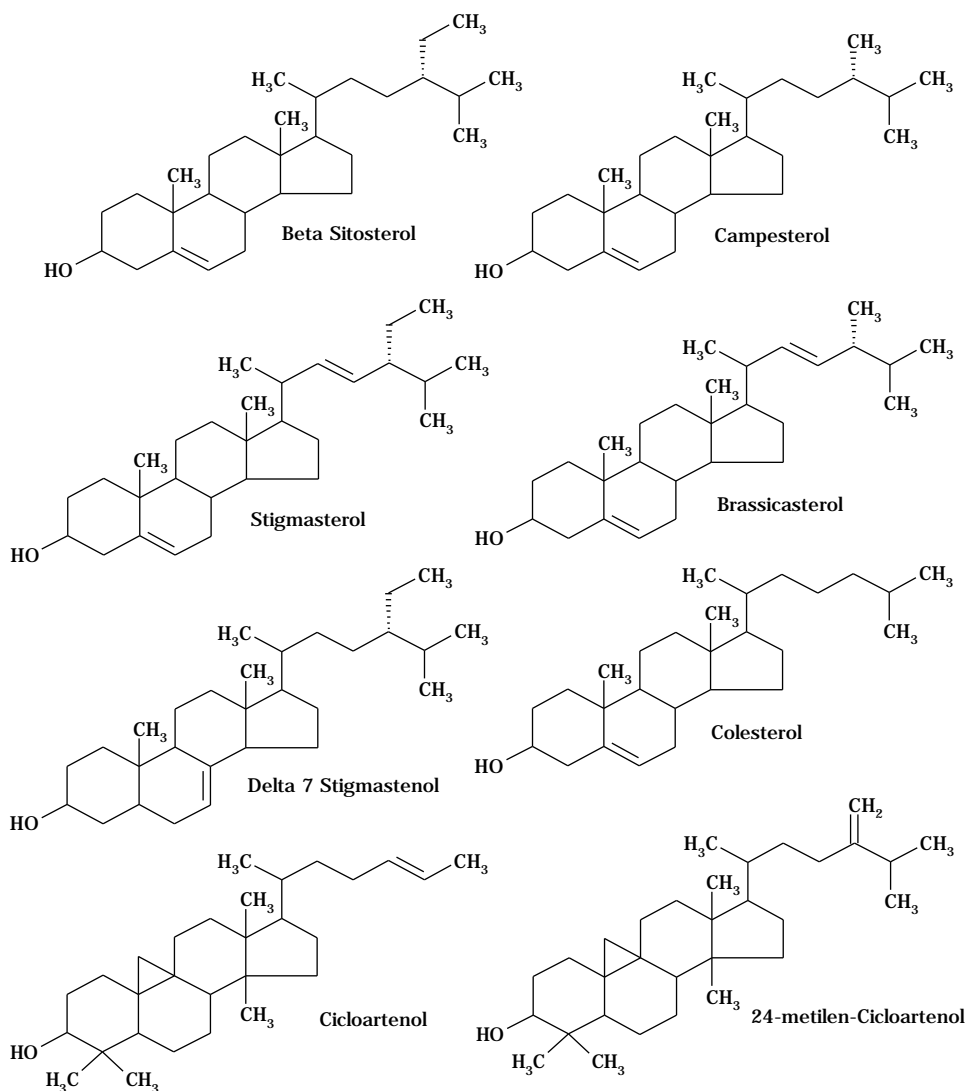


Figura C.5. 4 Demetilesterols i 4-Dimetilesterols presents a l'oli d'oliva.

tensió de la interfase aigua/oli. Són, per tant, bons agents emulsionants naturals i actuen com a tals al plasma sanguini. Es poden classificar tenint en compte el seu origen (zoosterols, fitoesterols i micoesterols) o bé, segons una classificació més moderna, en 4-metilesterols i 4,4-dimetilesterols. En el primer grup es troben esterols com el colesterol (C27) el stigmasterol (C29), el  $\beta$ -sitosterol (C29), el campesterol (C28) i el brassicasterol (C28). En el segon grup es troben els també anomenats alcohols triterpènics. Els més abundants són el cicloartenol (C30) i el 24-metilencicloartenol (C31).

#### • **Tocoferols**

Contribueixen de forma important a l'estabilitat de l'oli d'oliva i tenen un paper biològicament important, ja que actuen com a antioxidants naturals. El seu contingut en l'oli varia força en funció de la varietat d'oliva utilitzada. Quan aquest

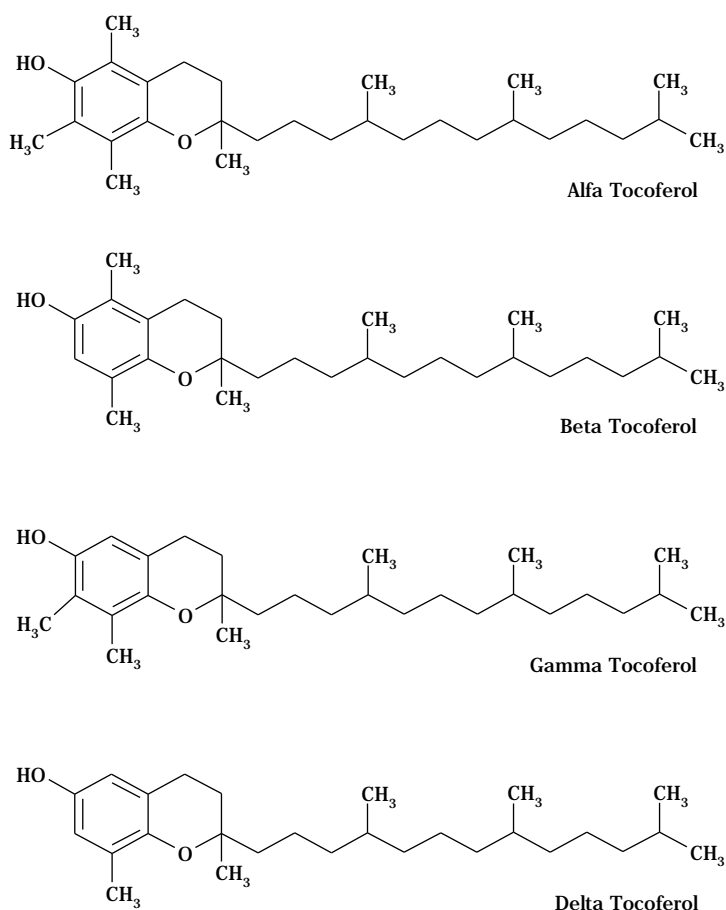


Figura C.6. Formes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , i  $\delta$  del Tocoferol

és de qualitat, s'acostuma a trobar en unes proporcions que es situen aproximadament entre les 100 i les 300 ppm<sup>13,14</sup>. El contingut en tocoferols és dependent del nivell de maduració del fruit i del temps que aquest ha estat emmagatzemat. Així, al llarg del temps, el contingut en tocoferols pot anar pujant, donat que la seva síntesi continua fins i tot quan el fruit ja ha estat recollit. El principal tocoferol present és la vitamina E. Presenta diferents homòlegs, sent el més abundant l' $\alpha$ -tocoferol, que representa el 95% del total de tocoferols presents. La resta està constituïda per ( $\beta$  +  $\gamma$ ) tocoferols. Tots tres es presenten en forma lliure (no esterificada) en l'oli d'oliva. Les proporcions entre els diferents homòlegs poden variar degut a l'emmagatzematge i el processat, donat el caràcter reductor d'aquests compostos. La seva activitat antioxidant es veu fortament condicionada per la presència de metalls pesants i per les condicions de temperatura. Així, en general, es consideren com a més actius aquells que presenten una menor substitució, ja que formen més ràpidament radicals estabilitzats. De les quatre formes existents, l'ordre d'activitats és ( $\alpha$  >  $\beta$  >  $\gamma$  >  $\delta$ ).

- **Alcohols grassos**

El contingut total d'aquests compostos en l'oli d'oliva no acostuma a passar de les 120 ppm tot i que es considera que unes condicions climàtiques favorables (temperatura alta i humitat baixa) poden afavorir un increment de la seva concentració.

Els principals alcohols alifàtics de cadena llarga presents són el docosanol, el tetracosanol, l'hexacosanol i l'octacosanol. També poden trobar-se traces de alcohols alifàtics amb número senar d'àtoms de carboni.

- **Compostos fenòlics**

Convencionalment es coneixen com a 'polifenols', i són part de la fracció polar que s'extreu de l'oli d'oliva quan aquest es tracta amb una mescla etanol-aigua. Tot i que s'anomenen polifenols, es sap que no tots els compostos que en formen part són polihidroxiderivats. És una fracció complexa, de la qual no se'n coneix la composició exacta. Malgrat tot, es sap que el tirosol i l'hidroxitirosol en són els principals constituents<sup>15,16,17</sup>.

En menors proporcions es presenten l'oleoeuropeïna, l'àcid cafeïc, els àcids vanílic i homovanílic, els àcids p- i o-cumàric, l'àcid p-hidroxibenzoïc i l'àcid p-hidroxifenilacètic.

L'oleoeuropeïna és el principal glicòsid present a l'oli d'oliva. És un éster de l'àcid eleanòic amb el 3,4-dihidroxifeniletanol (hidroxitirosol), que és un dels

responsables del sabor lleugerament amarg de les olives que no han madurat suficientment. Es troba en proporcions més elevades en varietats de fruit petit.

Altres compostos fenòlics presents a l'oli d'oliva són els anomenats fenols lliures. Són compostos polars que es troben en concentracions molt baixes i apareixen com a producte de reaccions químiques i enzimàtiques donades durant el procés de maduració del fruit i durant el processat de les olives. La presència d'aquest tipus de compostos ve condicionada pel procediment d'extracció i, així, els sistemes basats en la centrifugació de la pasta presenten un menor contingut fenòlic, mentre que els basats en mètodes clàssics en tenen una proporció més elevada.

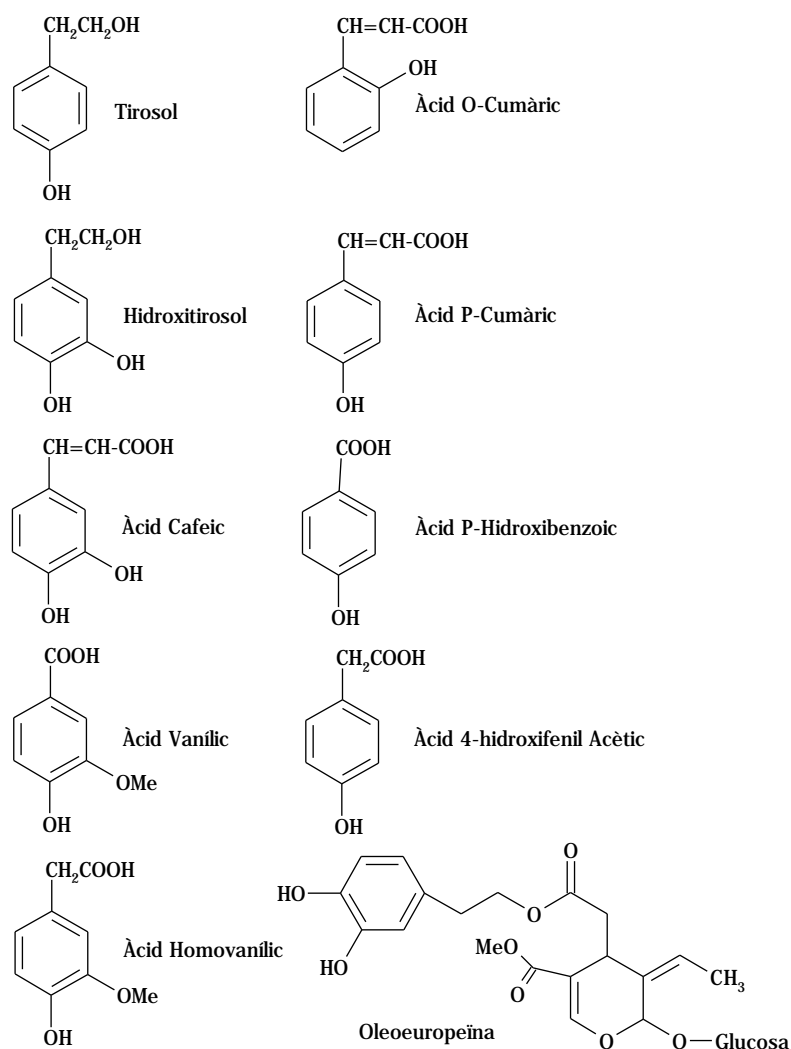


Figura C.7. Principals compostos fenòlics presents a l'oli d'oliva

## • Pigments

El color és un indicador de la qualitat de l'oli d'oliva en els panells de cata, per tant, la composició i el contingut total de pigments en l'oli d'oliva és especialment rellevant. A més, es tracta d'espècies que estan involucrades en els processos de autooxidació i fotooxidació. A l'oli d'oliva es troben dues classes de pigments naturals: les clorofil·les i els carotenoids.

Les Clorofil·les i les Feofitines a i b són les responsables del color verdós de l'oli d'oliva. Són presents en proporcions que oscil·len entre 1 i 20 ppm. Entre totes elles, predomina la Feofitina a. Aquesta és pràcticament l'única espècie que es troba en l'oli d'oliva quan aquest s'ha extret d'olives negres. La presència de clorofil·les depèn tant del sistema d'extracció de l'oli com del nivell de maduresa del fruit. Així, l'època de recollida condiona la presència de clorofil·les, que és més elevada a l'inici de la temporada per anar davallant a mesura que avança la temporada (mesos de gener i febrer).

A l'oli d'oliva es troben diferents tipus de carotenoids: Luteïna,  $\beta$ - Carotè, Violaxantina i Neoxantina. El principal component de la fracció carotenoid és la Luteïna, que cap a finals de temporada es converteix en un dels principals pigments presents per la reducció del nivell de clorofil·les.

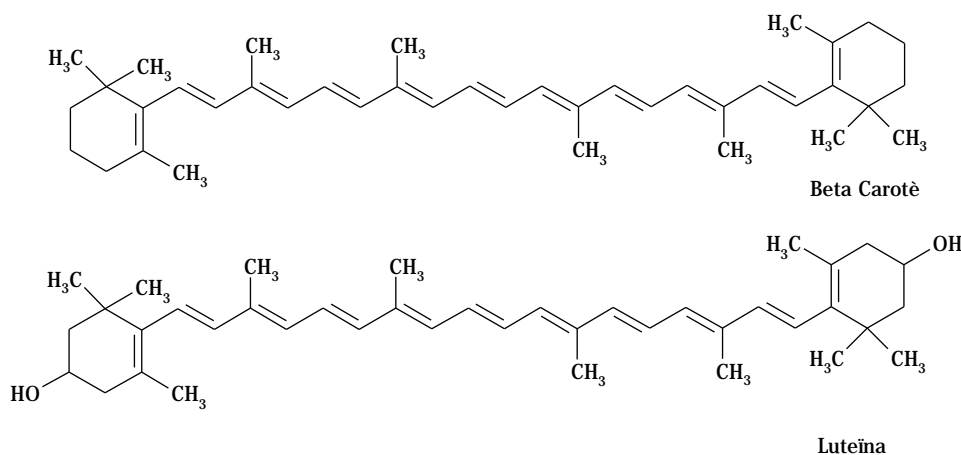


Figura C.8. Pigments presents a l'oli d'oliva.

## • Fosfolípids

La majoria dels fosfolípids són derivats estructurals d'un derivat del glicerol, l'àcid fosfatídic. En aquest àcid, dos grups hidroxílics són units via enllaços tipus éster a dos àcids grassos i el grup hidroxil terminal és unit a una mol·lècula d'àcid fosfòric

amb un enllaç del mateix tipus. Depenent del substituents que presenta l'àcid fosfatídic, els glicerofosfolípids es poden classificar en cinc grups principals: els àcids fosfatídics ( $\mathbf{X}=\text{H}$ ); la fosfatidil etanolamina (cefalina) ( $\mathbf{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ); la fosfatidil colina (lecitina) ( $\mathbf{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ); la fosfatidil serina ( $\mathbf{X}=\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ) i el fosfatidil inositol ( $\mathbf{X}=\text{inositol}$ ).

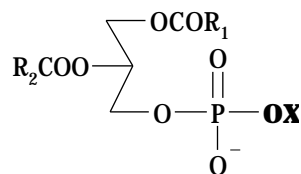


Figura C.9. Estructura bàsica d'un fosfolípid.

El seu paper en les espècies vegetals ve lligat a la doble naturalesa hidrofílica – hidrofòbica d'aquestes mol·lècules, que els permet formar micel·les, i les fa especialment importants a l'hora d'actuar com a transportadores d'espècies hidrofòbiques en medis aquosos. És per això que aquestes espècies acostumen a trobar-se a la membrana cel·lular. Aquest paper ha estat aprofitat a escala industrial i, avui dia, les lecitines són àmpliament utilitzades com a emulsionants o com a reductors de la viscositat en la indústria alimentària, cosmètica i farmacèutica.

- **Compostos volàtils**

Els compostos volàtils han estat força estudiats en els darrers anys<sup>18</sup>. Es considera que són els principals responsables de l'aroma de l'oli d'oliva i tenen un efecte molt important en la determinació de la qualitat del producte als panells de cata.

S'han identificat més de 100 compostos diferents a la fracció volàtil de l'oli d'oliva, detectant-se hidrocarburs, alcohols, ésters, aldehids, derivats fenòlics, terpens oxigenats i derivats del furà. No tots aquests compostos donen olors detectables, ja sia perquè no en donen, com alguns derivats furànics, o bé perquè es troben en molt baixa concentració.

- **Mono i Diacilglicerols**

Els glicèrids parcials apareixen a l'oli d'oliva degut a processos de síntesi incomplets o bé a reaccions hidrolítiques. Es troben en proporcions baixes, inferiors al 3%.

- **Ceres**

Són compostos que acostumen a trobar-se a la superfície del fruit i de les fulles. Bàsicament són ésters d'àcids i d'alcohols grassos. En l'oli apareixen com una contaminació derivada del processat de l'oliva.

### **C.5 Qualitat i Legislació**

El Consell Oleícola Internacional (COI) és el responsable de fixar els diferents aspectes que es relacionen amb la qualitat dels olis d'oliva. És una institució que va ser creada pels països productors amb l'objectiu d'augmentar la productivitat i millorar la qualitat de l'oli d'oliva. Entre els seus objectius es troben:

- La modernització dels conreus d'olivera i la millora dels procediments de la indústria de l'oli.
- Fixar directives per a ser aplicades com a referència en l'elaboració de procediments industrials, (bones pràctiques de fabricació, (GMP)).
- El desenvolupament i difusió de procediments analítics que assegurin la qualitat dels olis d'oliva comercialitzats, tant des del punt de vista legal com des del punt de vista organolèptic (anàlisis sensorials).
- Divulgació de coneixements mèdics i dietètics del consum de l'oli d'oliva als potencials consumidors.

#### **C.5.1 Classificació dels olis d'oliva**

El reglament de la UE 136/66 estableix les característiques que han de presentar els diferents olis d'oliva per a ser classificats. En general aquestes característiques fan referència en primer terme al mètode d'extracció, i en segon terme a diferents paràmetres analítics.

#### **Oli d'oliva verge**

D'aquesta manera, l'oli d'oliva verge és aquell que s'obté de l'oliva exclusivament per mètodes mecànics en condicions que, especialment en el que fa referència a la temperatura, no produeixin alteracions en el producte final.

L'oli d'oliva verge es classifica atenent al valor de certs paràmetres analítics. Però, en primer terme, es sol classificar en tres categories atenent a un dels més senzills d'obtenir, com és l'índex d'acidesa lliure.

- L'oli d'oliva **verge extra** és aquell que compleix tots els requisits per a ser considerat oli verge i, a més, presenta una acidesa lliure inferior a l'1%.

- L'oli d'oliva **verge** és aquell que presenta una acidesa igual o inferior al 2% i presenta les mateixes característiques de processat.
- L'oli d'oliva **verge corrent** és aquell oli verge que manté la seva acidesa lliure per sota o igual al 3.3%.
- L'oli d'oliva **verge llampant** es l'oli verge que supera aquesta xifra d'acidesa lliure del 3.3%.

La classificació correcta d'un oli d'oliva involucra molts més paràmetres analítics. Les especificacions per a cadascun d'ells està ben definida pel reglament europeu UE 2568/91. Els requisits són d'obligat compliment en la seva totalitat perquè un oli d'oliva pugui ser englobat en una determinada categoria. L'incompliment d'algun dels paràmetres el desqualifica automàticament, canviant-lo de categoria.

D'aquesta manera, pels olis d'oliva verges, els valors que els diferents paràmetres analítics han de presentar es mouen en els intervals fixats a la Taula 3.2.

### **Oli d'oliva refinat**

Els olis d'oliva refinats són aquells que provenen del processat d'olis d'oliva verges que no han superat els paràmetres de qualitat fixats per a aquesta categoria d'olis. Per norma general són sotmesos a processos industrials més o menys agressius amb la intenció d'eliminar característiques analítiques i organolèptiques no desitjades. El resultat final d'aquests processos ha de ser un producte amb una acidesa màxima expressada com a àcid oleic del 0.5 %, i que no hagi sofert alteracions en la seva estructura glicèridica original com a conseqüència del processat.

Hi ha bàsicament dues vies, química i física, per al processat d'un oli d'oliva verge que no hagi superat les condicions d'acidesa, aroma i gust exigides. Ambdues vies passen per diferents etapes.

- **Refinació Química.** En el primer pas s'efectua la neutralització de l'acidesa de l'oli mitjançant la saponificació dels àcids grassos lliures. Quan els olis presenten acideses lliures no excessivament elevades, es poden tractar fàcilment amb solucions aquoses d'hidròxid sòdic. En el procés es separen els àcids grassos lliures, els fosfolípids i els pigments.

El segon pas comporta la **decoloració** de l'oli amb l'ús de filtres de carbó actiu i de terres activades. Així es redueix la presència de clorofil·les, carotenoids i sals residuals d'àcids grassos.



Categoria	Verge Extra		Verge Corrent		Llambant	Categoria	Verge Extra		Verge Corrent	
	Max.	Min.	Max.	Min.			Max.	Min.	Max.	Min.
Acidesa Lliure (%)	Màxim 1.0	Màxim 2.0	Màxim 3.3	>3.3		Esterols Totals (mg/kg)	Min. 1000	Min. 1000	Min. 1000	Min. 1000
Índex de Peròxids (meq O <sub>2</sub> /kg)	Max. 20	Max. 20	Max. 20	>20		Miristic (%)	Max. 0.1	Max. 0.1	Max. 0.1	Max. 0.1
Alcohols Alifàtics (mg/kg)	Max. 300	Max. 300	Max. 300	Max. 400		Linolènic(%)	Max. 0.9	Max. 0.9	Max. 0.9	Max. 0.9
Ac. g. sat. en posició 2 (%)	Max. 1.3	Max. 1.3	Max. 1.3	Max. 1.3		Araquídic(%)	Max. 0.7	Max. 0.7	Max. 0.7	Max. 0.7
Eritrodíol + uvaol (%)	Max. 4.5	Max. 4.5	Max. 4.5	Max. 4.5		Icosanoic(%)	Max. 0.5	Max. 0.5	Max. 0.5	Max. 0.5
Trilinoleina (%)	Max. 0.5	Max. 0.5	Max. 0.5	Max. 0.5		Behènic(%)	Max. 0.3	Max. 0.3	Max. 0.3	Max. 0.3
Colesterol (%)	Max. 0.5	Max. 0.5	Max. 0.5	Max. 0.5		Lignocèric(%)	Max. 0.5	Max. 0.5	Max. 0.5	Max. 0.5
Brassicasterol (%)	Max. 0.2	Max. 0.2	Max. 0.2	Max. 0.2		K <sub>22</sub>	Max.2.40	Max. 2.50	Max. 2.50	Max.3.7
Campesterol (%)	Max. 4.0	Max. 4.0	Max. 4.0	Max. 4.0		K <sub>27</sub>	Max. 0.20	Max. 0.25	Max. 0.25	>0.25
Estigmasterol (%)	< Camp.	< Camp.	< Camp.	-		K <sub>27 + Δ<sup>5</sup>avena</sub>	Max. 0.10	Max. 0.10	Max. 0.10	Max. 0.11
Betasitosterol(%)	Mínim 93.0	Mínim 93.0	Mínim 93.0	Mínim 93.0		ΔK	Max. 0.010	Max. 0.010	Max. 0.010	-
Δ Estigmastenol (%)	Max. 0.5	Max. 0.5	Max. 0.5	Max. 0.5		Panel Test	≥ 6.5	≥ 5.5	≥ 3.5	< 3.5

Taula C.2. Valors analítics de diferents paràmetres que caracteritzen els olis d'oliva verges.

Segueix el procés de **desodorització** en un reactor a baixa pressió (1-3 mbar) i a temperatura elevada (200–230°C), en el que s'eliminen substàncies volàtils, productes d'oxidació (responsables de la rancidesa), carotenoids, resta d'àcids grassos lliures, residus de pesticides, i part dels esterols, tocoferols i hidrocarburs.

Al final del procés, es disposa d'un oli que ha guanyat en estabilitat al eliminar peròxids i que conserva l'estructura glicèridica original amb mínimes alteracions.

En el cas del tractament d'olis residuals o bé procedents de sansa d'oliva, és necessari un procés addicional, anomenat **Winterització**. En aquest procés es busca l'eliminació de les ceres i dels triglicèrids d'alt punt de fusió, que són responsables d'efectes no desitjats com l'enterboliment i la sedimentació. Bàsicament, es tracta d'un procés de cristal·lització en el que es sedimenten aquestes substàncies a baixa temperatura, durant un període de 24 a 36 hores.

- **Refinació Física.** En el procés de refinació física s'aprofita la diferent volatilitat dels àcids grassos i dels triglicèrids. Es sotmet l'oli cru a un procés de desgomat amb àcid fosfòric i de rentat, per a ser posteriorment neutralitzat i desodoritzat.

### **Oli de Sansa d'Oliva**

Els olis de sansa d'oliva provenen del tractament amb dissolvents orgànics, generalment hexà, de la pasta que resta després del procés d'extracció, amb la intenció de recuperar el màxim possible d'oli. Aquest oli brut és sotmès posteriorment a processos de refinació un cop s'han eliminat els dissolvents orgànics presents.

Malgrat que es busca la mínima alteració de l'oli original, tots aquests processos produeixen una sèrie de canvis importants. D'aquesta manera, el procés de rentat amb terres activades provoca la conjugació de part dels dobles enllaços dels àcids grassos di- i tri- insaturats; i la formació de diens i triens. La formació d'isòmers geomètrics és un altre dels efectes observats, i apareix com a conseqüència dels processos de decoloració i desodorització a altes temperatures. El procés de desodorització és també el responsable de la reducció significativa del contingut, així com la formació d'isòmers de l'hidrocarbur més important present en l'oli d'oliva, l'esqualè. També es perden esterols durant el processat. Així, els processos de neutralització, decoloració i desodorització eliminen un 25% d'aquests esterols.

Com es pot veure, el procés de refinat de l'oli és relativament agressiu i proporciona un producte que, bàsicament és una mescla de triglicèrids gairebé sense característiques organolèptiques. Perquè aquest producte sigui apte pel consum, acostuma a barrejar-se amb diferents proporcions d'oli verge.

### **C.5.2 Alteracions de la Qualitat. Adulteracions de l'oli d'oliva.**

Les propietats de l'oli d'oliva (característiques organolèptiques, estabilitat, fet cultural) fan que aquest producte sigui molt apreciat pels consumidors. Es produeix en una zona molt reduïda que es restringeix de forma gairebé exclusiva a l'àrea mediterrània, el que provoca que la seva producció sigui relativament petita. Aquests factors, combinats, fan que l'oli d'oliva presenti un valor afegit molt alt.

Aquest fet ha suposat, gairebé des de sempre, que hagi estat un producte susceptible de presentar adulteracions, essent aquestes bàsicament mescles amb altres tipus d'olis i greixos més econòmics, com els olis de llavors.

En els darrers vint anys, s'han realitzat nombrosos esforços per part dels organismes europeus implicats, amb l'objectiu d'aconseguir un assegurament de la qualitat de l'oli d'oliva. D'aquesta forma, s'han incorporat els treballs de diferents investigadors a la legislació i a les seves millores successives. Així, hom disposa avui dia d'un ventall de tests i de proves que permeten la detecció dels fraus més habituals. Segons sembla, només les adulteracions més sofisticades, per les que és necessària la utilització de equips i coneixements tècnics avançats, són les que poden donar problemes de detecció. Al nostre país concorren dos factors que fan que la possibilitat de frau en la comercialització d'olis d'oliva sigui reduïda. Per una banda, la majoria de cooperatives agràries de Catalunya aposten per la qualitat dels seu productes, conscients que aquest fet només revaloritza el seu producte. Per l'altra, són explotacions petites, amb medis tècnics limitats, que no estan preparades per a les adulteracions sofisticades. D'aquesta manera els fraus, si es donen, és a nivell d'envasadors, els quals acostumen a disposar de la infraestructura necessària.

#### **Agents Adulterants**

N'hi ha bàsicament de dos tipus. Els més grollers, com els olis amb alts continguts en àcid oleic (olis d'avellanes, de gira-sol, i l'oleïna de palma), els olis de llavors en general i els derivats del processat de l'oli d'oliva, com l'oli de sansa d'oliva i els productes sintètics realitzats a partir d'àcids grassos naturals. I per altra banda els més refinats, que són tots aquells que donen productes més similars a l'original. Entre ells, els olis d'oliva d'acidesa elevada tractats lleugerament amb àlcals; els tractats amb reactius dienofílics, que redueixen les absorcions a 232 i 270 nm; els olis desodoritzats de forma suau; i els olis de sansa tractats amb dicromat.

### C.5.3 Interpretació dels paràmetres analítics

Tradicionalment s'havia donat importància a les constants físiques i químiques més habituals, com l'índex de refracció i l'índex de Iode. Avui dia la seva utilitat és qüestionable, perquè és relativament senzill preparar mescles d'olis que compleixin amb els valors estàndard de l'oli d'oliva. Només conserven la seva utilitat quan les adulteracions són bastes. En aquests casos, un increment de l'índex de refracció i de l'índex de Iode pot indicar la presència d'olis de llavors.

- **Absorbància a 232 i 270 nm**

Els processos de refinació de l'oli d'oliva provoquen la formació de diens i de triens conjugats que modifiquen l'aspecte de l'espectre UV. L'addició d'olis refinats a olis d'oliva verge pot provocar un increment de la  $A_{232}$  i  $A_{270}$ . De tota manera, no és una prova concloent, ja que els propis processos d'autooxidació de l'oli d'oliva provoquen increments de l'absorció UV a l'interval entre 225 i 325 nm. Tot i que la legislació europea proposa un tractament previ de la mostra amb alumina per tal d'eliminar els productes d'oxidació, s'ha comprovat que només resulta efectiu quan la mostra conté més d'un 10% d'oli refinat.

- **Perfil d'àcids grassos**

Un dels mètodes que és relativament concloent, quan la proporció d'adulterant és prou elevada, és la determinació del percentatge d'àcids grassos per cromatografia de gasos (GC). Aquests percentatges defineixen el que es coneix com el 'perfil' d'àcids grassos de la mostra. Quan aquest perfil es suficientment diferent de l'original de l'oli d'oliva, com es el cas de l'oli de soja per exemple, es pot detectar l'increment d'àcid linolènic que aporta. Com és lògic, no és gaire útil en aquells casos en els que l'adulterant presenta un perfil similar al de l'oli d'oliva. En aquest grup d'adulterants s'engloben els olis d'avellana, els de gira-sol i els de llavors manipulades genèticament. Aquesta propietat els fa candidats ideals per a l'adulteració d'olis d'oliva, però són fàcilment detectables per la seva proporció d'esterols, que és marcadament diferent. Aquest fet ha portat els falsificadors a desesterolitzar els olis adulterants amb processos agressius, que comporten addicionalment la isomerització dels dobles enllaços dels àcids grassos. Donat que en l'oli d'oliva verge pràcticament tots els dobles enllaços són *cis*- la legislació Europea pot fixar uns percentatges extremadament baixos d'isòmers *trans*- en l'oli d'oliva (0.05% C18:1 i 0.05% per a C18:2+C18:3) que permeten detectar la presència d'olis desesterolitzats. La principal limitació d'aquest mètode s'origina en la dificultat instrumental a l'hora de determinar-ne quantitats tan baixes (baixa repetibilitat).

- **Percentatge de ceres**

Tot i que els alcohols grassos augmenten la seva concentració durant l'etapa de neutralització a conseqüència de la hidròlisi de les ceres, el percentatge d'alcohols grassos ha estat progressivament substituït pel percentatge de ceres, donat que s'havien detectat olis d'oliva verges amb percentatges superiors als acceptats. En condicions normals, l'oli d'oliva verge presenta una proporció molt baixa de ceres (<250 ppm). Quan l'oli d'oliva ha estat refinat, s'accepta com a límit superior 350 ppm. Un increment anòmal de la proporció de ceres en l'oli d'oliva verge pot revelar la mescla d'olis refinats.

- **Esterols**

L'anàlisi d'esterols és força efectiva quan es vol detectar l'addició d'olis de llavors amb un alt contingut en àcid oleic. S'accepten 1000 ppm com a valor mínim d'esterol total per a l'oli d'oliva. Aquest fet permet la detecció d'olis desesterolitzats. Els percentatges de  $\beta$ -Sitosterol i  $\gamma$  estigmastenol també són importants. En olis d'oliva, el percentatge de  $\beta$ -Sitosterol acceptat és igual o superior al 93% i el del  $\gamma$  estigmastenol és igual o inferior al 0.5%.

- **Contingut en Eritrodiol i Uvaol**

Una altra manera de detectar la presència d'olis d'oliva refinats és avaluar el contingut en eritrodiol i uvaol. Els olis d'oliva refinats presenten una proporció d'aquests dos compostos que és més elevada que la que presenten els olis verges. S'acostuma a expressar com a percentatge del total d'esterols, però sembla més recomanable determinar-ne la quantitat absoluta al ser el contingut total en esterols una quantitat variable.

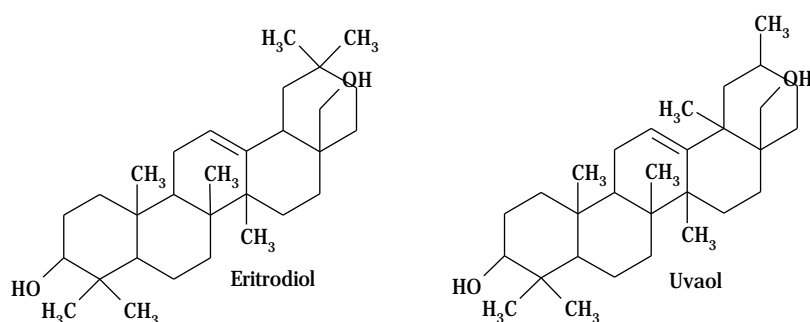


Figura C.10. Eritrodiol i Uvaol

- **Determinació dels Estigmastadiens<sup>19</sup>**

Aquests compostos provenen de l'efecte del procés de refinat sobre els esterols. Depenent de la composició de la fracció esteròlica, els esteroides olefínics formats<sup>20</sup> poden ser majoritàriament l'Estigmastadiè i l'Estigmastatriè (provinents del  $\beta$ -Sitosterol); el Campestadiè i el Campestatriè (provinents del Brassicasterol). Tot i que són compostos que poden ser eliminats en l'etapa de desodorització, aquesta eliminació és només parcial i en resta quantitat suficient per a la seva detecció. La formació d'aquest hidrocarbur, exclusiva d'olis refinats, constitueix una de les proves actuals en la detecció de la presència d'aquest tipus d'olis i hom considera<sup>21</sup> que tant la temperatura del procés de decolorat com l'activitat de les terres de decoloració són factors importants en el seu procés de formació. El valor frontera que s'ha proposat per a l'Estigmastadiè en oli d'oliva verge és de 0.15 ppm.

- **Àcids Grassos en posició 2**

Els triglicèrids també poden veure alterada la seva composició per efecte de la refinació física. Els processos de desodorització parcial a altes temperatures poden provocar reordenaments en els àcids grassos que formen part del triglicèrid i un augment d'àcids grassos saturats en posició 2. Aquest darrer aspecte és també interessant des del punt de vista de la detecció d'adulteracions, ja que aquesta quantitat és indicativa d'esterificació artificial de l'oli.

## **C.6 Denominacions d'Origen**

Amb l'objectiu de protegir la qualitat diferenciada entre productes agroalimentaris i d'unificar-ne els criteris va néixer el reglament de la comissió europea<sup>22</sup> que introdueix els conceptes de Denominació d'Origen Protegida (DOP) i d'Indicació Geogràfica Protegida (IGP). Són conceptes que es basen en alguns de ja existents als diferents estats membres, especialment als mediterranis, que en el seu moment van ser els impulsors de polítiques de qualitat agroalimentària pròpies.

La Denominació d'Origen Protegida (DOP) és el nom d'una regió o comarca que serveix per a designar un producte agrícola o alimentari que és originari d'aquest indret i que la seva qualitat o característiques deriven de forma gairebé exclusiva del medi geogràfic i dels seus factors humans. A més, la seva transformació, producció i elaboració es realitzen a la zona geogràfica delimitada.

La Indicació Geogràfica Protegida (IGP) és el nom d'una regió o comarca que serveix per a designar un producte agrícola o alimentari originari d'aquest indret i que posseeixi un tret determinat, reputació o característica que pot atribuir-se a aquest

origen geogràfic. La seva producció i/o transformació i/o elaboració es realitzen a la zona geogràfica delimitada.

Malgrat que les dues definicions són molt similars, la DOP exigeix que totes les fases de producció, elaboració i transformació es donin a l'àrea esmentada i que la seva alta qualitat, lligada a l'origen, sigui pràcticament impossible d'obtenir en una altra zona de forma natural.

El reglament europeu especifica quins són els productes que poden rebre aquest tipus de protecció. Els productes agrícoles destinats a l'alimentació humana (carns, peixos, fruita, mel, oli, etc.); els productes alimentaris diversos, com la cervesa, l'aigua mineral natural, les begudes a base d'extractes de plantes, els productes de fleca, pastisseria, rebosteria, etc. , gomes i resines naturals, i d'altres productes agrícoles no alimentaris, com el fenc, el suro i els olis essencials. Els productes vitivinícoles queden expressament exclosos d'aquest plec de normes al comptar amb una normativa específica.

Actualment, el tema de les DOP i les IGP al nostre país es troba en fase d'adaptació. S'està fent la transició des de la normativa catalana a l'europea amb la intenció que el màxim nombre possible de productes que estaven protegits puguin ser reconeguts per la Unió Europea. El procés d'adaptació a la normativa europea s'ha complert per a dues DOP (olis de Siurana i de Les Garrigues) i dues IGP (pollastre i capó del Prat i Arròs del Delta de l'Ebre).

A l'actualitat s'està preparant una nova denominació d'origen, anomenada Terra Alta, pels olis d'oliva que provenen d'aquesta comarca i de la zona del Baix Ebre-Montsià.

### **C.6.1 DOP Siurana**

La DOP Siurana protegeix olis d'oliva elaborats exclusivament amb olives de la varietat Arbequina (principalment), Rojal i Morruda. Està estipulat que el contingut en oliva Arbequina ha de ser de, com a mínim, el 90%. L'oli ha de ser elaborat com a màxim 72 hores després de la recollida de l'oliva i ha de poder rebre la categoria de verge. Com a característiques analítiques ha de presentar una acidesa lliure inferior a 0.5°, un valor màxim per a l'índex  $K_{270}$  de 0.15 i un índex de peròxids no superior a 15 meq/kg (tot i que si l'oli ha estat emmagatzemat fins el mes d'octubre s'accepta un índex de peròxids de 17 meq/kg). La humitat del producte ha de ser igual o inferior al 0.1 % i pot presentar un percentatge igual d'impureses. Organolèpticament parlant, pot ser fruitat o bé dolç. El primer presenta un color verdós, amb bastant cos i un gust lleugerament amarg. És comú d'olis elaborats amb oliva primerenca. El segon és de color groc, més fluid i és elaborat a partir d'oliva tardana.

La delimitació de la zona geogràfica que comprèn aquesta denominació apareix detallada al 'Boletín Oficial del Estado' (BOE<sup>23</sup>) i al Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya (DOGC<sup>24</sup>) que va ampliar territorialment el seu àmbit amb el DOGC 1968<sup>25,26</sup> del 4 de novembre del 1994. És constituïda pels termes municipals de les comarques del Priorat, el Tarragonès, la Ribera d'Ebre, l'Alt i el Baix Camp i el Baix Penedès. Es poden diferenciar dues regions: una interior, situada en les serres del Montsant i de Llena, i l'altra, a l'est de l'anterior, que coincideix amb la comarca del Camp de Tarragona.

En la seva comercialització, ha de ser envasat en recipients no metàl·lics de capacitat no superior als 5 litres, i portar una etiqueta numerada que distribueix el consell regulador. L'etiqueta ha de portar, a més de la informació que especifica la legislació vigent, el nom de la denominació d'origen protegida Siurana, el seu logotip i el símbol de la UE.

### **C.6.2 DOP Garrigues**

Els olis de la DOP Garrigues estan elaborats exclusivament amb olives de la varietat Arbequina i Verdiell, essent la primera la principal (mínim un 90%). La premsada ha de ser feta, com en el cas de la DOP Siurana, com a màxim 72 hores després de la recollida. Analíticament han de complir els requisits necessaris per a ser considerats olis verges d'oliva.

Han de presentar acideses lliures iguals o inferiors a 0.5° i un índex de peròxids de com a màxim 15 mEq O<sub>2</sub>/Kg. En el cas d'olis que hagin estat emmagatzemats fins el mes d'octubre es tolera un màxim de 17 mEq O<sub>2</sub>/Kg. L'índex K<sub>270</sub> ha de ser, com a màxim, de 0.15. La humitat i les impureses han de ser, com a màxim, del 0.1%. Les seves característiques organolèptiques poden variar depenent de l'època en la que han estat recollides les olives. Així, quan la recolecció ha estat primerenca ha de ser considerat com a fruitat, amb bastant cos, una coloració verdosa i un gust lleugerament amarg. Quan la recolecció ha estat tardana ha de ser dolç, fluïd, amb una coloració groguenca.

Geogràficament parlant, la zona de producció de l'oli d'oliva amb DOP Garrigues està constituïda pels termes municipals situats al sud de la província de Lleida, a les comarques de les Garrigues, El Segrià i l'Urgell<sup>27,28</sup>.

Com en el cas de la DOP Siurana, ha de ser envasat en recipients no metàl·lics de capacitat no superior als 5 litres, i portar una etiqueta numerada que distribueix el consell regulador per a ser comercialitzat. L'etiqueta ha de portar, a més de la informació que especifica la legislació vigent, el nom de la denominació d'origen protegida Les Garrigues, el seu logotip i el símbol de la CE.



---

<b>Municipis</b>	
<b>DOP Siurana</b>	Albinyana, Albiol, Alcover, L'Aleixar, Alforja, Almoster, L'Argentera, Banyeres del Penedès, Bellmunt, Bellvei, La Bisbal de Falset, Bonastre, Les Borges del Camp, Botarell, Cabacés, Calafell, Cambrils, Capçanes, Constantí, Cornudella de Montsant, Duesaigües, El Pla de Santa Maria, El Pont d'Armentera, El Vendrell, Falset, La Figuera, Flix (parcialment), Gratallops, Els Guiamets, L'Arboç, La Bisbal del Penedès, La Serra d'Almós, El Lloar, Llorenç del Penedès, Marçà, Margalef, El Masroig, Masllorenç, Maspujols, El Molar, Montbrió del Camp, Mont-Roig del Camp, Morera de Montsant, La Palma d'Ebre, Poboleda, Porrera, Pradell de la Teixeta, Pratedip, Reus, Riudecanyes, Riudecols, Riudoms, Salomó, Sant Jaume dels Domenys, La Selva del Camp, La Torre de Fontaubella, La Torre de l'Espanyol (parcialment), Torroja del Priorat, Ulldemolins, Valls, Vilanova d'Escornalbou, Vila-Rodona, Vila-Seca, La Vilella Alta, La Vilella Baixa, Vinebre (parcialment), Vinyols i els Arcs.
<b>DOP Garrigues</b>	L'Albagès, L'Albi, Alcanó, Alfés, Almatret, Arbeca, Aspa, Aitona (fins el Segre), Belianes, Bovera, Les Borges Blanques, Castellans, Cervià de les Garrigues, Ciutadilla, El Cogul, L'Espluga de Francolí, L'Espluga Calba, La Floresta, Fullella, La Granadella, Granyena de les Garrigues, Guimerà, Juncosa de les Garrigues, Juneda (fins la carretera de Lleida a Tarragona), Llardecans, Maldà, Maials, Nalec, Els Omellons, La Pobla de Cèrvoles, Sant Martí de Riucorb, Sarroca de Lleida, Serós (fins el canal de Serós), El Soleràs, Els Torms, Torrebesses, Vallbona de les Monges, Verdú, El Vilosell, Vinaixa

---

Taula C.3. Municipis que formen part de les diferents Denominacions d'Origen Protegides.

- 
- <sup>1</sup> J.M. Martínez, *Riv. Ital. Sost. Grasse*. **44**, 211, (1967).
  - <sup>2</sup> M. Duran i T. Izquierdo, *Grasas y Aceites*. **15**, 2 72, (1964).
  - <sup>3</sup> A. Vázquez, R. Maestro i E. Graciani, *Grasas y Aceites*, **22**, 5, 366, (1971).
  - <sup>4</sup> M. Solinas, L. Di Giovacchino, A. Cucurachi, *Ann. Ist. Sperim. Elaoitcnica*. V, **105**, (1975).
  - <sup>5</sup> M.J. Amiot, A. Fleuriet, i J.J. Macheix, *J. Agric. Food Chem.* **34**, 823, (1986).
  - <sup>6</sup> M. Tsimidou, G. Papadopoulos i D. Boskou. *Food. Chem.* **44**, 53, (1992).
  - <sup>7</sup> G. Bianchi i N. Pozzi, *Phytochemistry* **35**, 1335, (1994).
  - <sup>8</sup> E. Muñoz, i J. Alba, *Grasas y Aceites*. **31**, 6, 423, (1980).
  - <sup>9</sup> Comissió del Codex Alimentarius, norma revisada per l'oli d'oliva. C 1993/15 FO, (1993).
  - <sup>10</sup> E. Tiscornia, N. Fiorina i F. Evangelistis, *Riv. Ital. Sost. Grasse*. **59**, 519, (1982).
  - <sup>11</sup> *Métodos Oficiales de Análisis*. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Secretaria General de Alimentación, Dirección General de Política Alimentaria, Madrid, (1994).
  - <sup>12</sup> E. Tiscornia, N. Fiorina i F. Evangelistis, *Riv. Ital. Sost. Grasse*, **45**, 791, (1968).
  - <sup>13</sup> A. J. Speek, J. Schrijver i W. H. P. Schreurs, *J. Food Sci.* **50**, 122, (1985).
  - <sup>14</sup> N. Andrikopoulos, M. Hassapidou i A. Manoukas., *J. Sci. Food Agriculture*, **46**, 503, (1989).
  - <sup>15</sup> M. Tsimidou, G. Papadopoulos i D. Boskou, *Food Chemistry*, **40**, 1571, (1992).
  - <sup>16</sup> M. Akasbi, D. W. Shoeman i A. Saari, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **70**, 367, (1993).
  - <sup>17</sup> D. Ryan i K. Robards, *The Analyst* **123**, 31R, (1998).
  - <sup>18</sup> R. Gutiérrez, F. Dobarganes, F. Gutiérrez i M. Olias, *Grasas y Aceites*, **32**, 299, (1981).
  - <sup>19</sup> *Directiva UE*, **656/95**
  - <sup>20</sup> E. Schulte, *Fat Sci. Technol.* **96**, 124 (1994).
  - <sup>21</sup> A. Cert, A. Lanzon, A. A. Carelli, T. Albi i G. Amelotti, *Food Chemistry*, **49**, 287, (1994).
  - <sup>22</sup> *Directiva UE*, **2081/92**, No L 208 (1992).
  - <sup>23</sup> *Boletín Oficial del Estado*, BOE **298** 13/12/1979.
  - <sup>24</sup> *Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya*, DOGC **2084** 4/8/1995.
  - <sup>25</sup> *Directiva UE*, **2568/91**, No L 248 (1991).
  - <sup>26</sup> *Reial Decret* **308/1983**.
  - <sup>27</sup> *Boletín Oficial del Estado*, BOE **166** 13/07/1977.
  - <sup>28</sup> *Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya*, DOGC **1784**, 16/08/1993.