

## ZEYTİN YAĞI BİLEŞİMİNİN OKSİDATİF STABİLİTEYE ETKİSİ

Hakan Erinç, Mustafa Kıralan

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Dışkapı/Ankara  
e-mail: [hakanerinc@hotmail.com](mailto:hakanerinc@hotmail.com)

### Özet

Lipitlerin oksidasyonu yağların tüketilebilirliğini etkileyen başlıca problem olarak tanımlanabilir. Oksidasyon, yağların kimyasal, duyu ve beslenme özelliklerinde önemli ölçüde değişmelere sebep olur. Yağların oksidatif stabilitesi onların yağ asidi ve antioksidan maddelerin (tokoferoller ve diğer sabunlaşmayan kısımlar) yapısı ve miktarı ile belirlenir. Çoklu doymamış yağ asitlerinin varlığı lipitleri oksidasyona karşı duyarlı hale getirirken, antioksidan maddelerin varlığı ise dayanıklılığı arttırmaktadır.

Zeytin yağı sadece fiziksel yöntemlerle elde edilmekte ve rafinasyon işlemi görmemektedir. Rafinasyon işlemi sırasında yağın bileşiminde değişimler olmakta ve bu değişimlerden en önemlisi de antioksidan etki gösteren maddelerin önemli düzeyde azalmasıdır. Bu maddelerin azalması oksidasyon stabilitesini azaltmakta ve dolayısı ile raf ömrü azalmaktadır. Bitkisel yağ sanayinde genellikle bu stabiliteyi arttırmak için sentetik antioksidanlar kullanılmaktadır. Bunların sağlık üzerine olumsuz etkileri olduğu hakkında kuşku vardır. Zeytinyağı gerek rafinasyon işlemi görmemesi gerekse de dışarıdan bir katkı söz konusu olmadığından dolayı ürün olarak hem sağlıklı hem de oldukça güçlü oksidasyon stabilitesine sahiptir.

Zeytinyağının bu güçlü oksidasyon stabilitesine sahip olması hem çoklu doymamış yağ asitlerini az miktarda bulunmasından hem de tokoferoller ve polifenoller gibi antioksidan maddeleri içermesinden kaynaklanmaktadır. Polifenoller ve tokoferoller gibi antioksidan özelliği yüksek olan fenolik maddeler dışında skualen, steroller, fosfolipitler, karotenoidler, klorofil ve türevleri de zeytinyağının oksidatif stabilitesine katkıda bulunan maddelerdir.

**Anahtar Kelimeler:** Zeytinyağı, oksidasyon, stabilite, fenolik bileşikler, tokoferoller

### Giriş

Zeytinyağı kendine özgü lezzeti ile bitkisel yağlar içerisinde önemli bir yere sahiptir. Lezzetinin yanı sıra zeytinyağının kendine özgü yapan özelliklerden biri de oksidasyon stabilitesidir. Diğer bitkisel yağlara kıyasla oksidasyona karşı direnci yüksektir.

Zeytinyağının yapısındaki bileşenleri 2 grup altında toplamak mümkündür. Bunlar major ve minör bileşenlerdir. Zeytinyağının bu denli oksidasyon stabilitesinin güçlü olmasının nedeni major bileşenlerden olan yağ asitleri bileşiminden ve minör bileşenlerden fenolik bileşikler, tokoferoller, skualen, steroller, fosfolipitler, karotenoidler, klorofil ve türevleri gibi maddelerden kaynaklanmaktadır (1).

### 2. Yağ asitleri

Yağ asitleri bileşimi yağların karakterize edilmesinde kullanılan önemli parametrelerden biridir. Zeytinyağının kendine özgü bir yağ asidi bileşimi olup bu özelliği ile diğer bitkisel yağlardan ayrılmaktadır. Bunun yanı sıra yağ asitlerinin göstermiş olduğu dağılım oksidasyon stabilitesi üzerine de etkilidir. Çizelge 1'de ticari olarak kullanılan bazı bitkisel yağların yağ asitleri bileşimi verilmiştir.



Çizelge 1. Ticari açıdan önemli bazı bitkisel yağların başlıca yağ asiti bileşimleri (2)

Yağ	Yağ asitleri (%)			
	Palmitik asit (C16:0)	Oleik asit (C18:1)	Linoleik asit (C18:2)	Linolenik asit (C18:3)
Mısırözü	13	31	52	1
Pamuk	24	19	53	-
Yerfıstığı	13	37	41	-
Keten	6	17	14	60
Zeytin	10	78	7	-
Soya	11	22	53	8
Ayçiçek	6	18	69	-

Çizelgeden görüleceği üzere zeytin yağında oleik asit ve linoleik asit major yağ asitleridir. Diğer bitkisel yağlara kıyasla daha düşük oranda linolenik asit içermektedir. Yağ asitlerinin bağlı oksidasyon oranları üzerine yapılan bir çalışmada oranlar şu şekilde belirlenmiştir. Oleik asit 1 olarak alınırsa, linoleik ve linolenik asitin oranları ise 12 ve 25 olarak hesaplanmıştır (3). Oleik asite kıyasla daha hızlı oksidasyona uğrayan linoleik ve linolenik asit oranları diğer yağlarda daha fazla iken zeytinyağında bunların oranının daha düşük olması zeytinyağının oksidasyon stabilitesine önemli katkıda bulunmaktadır.

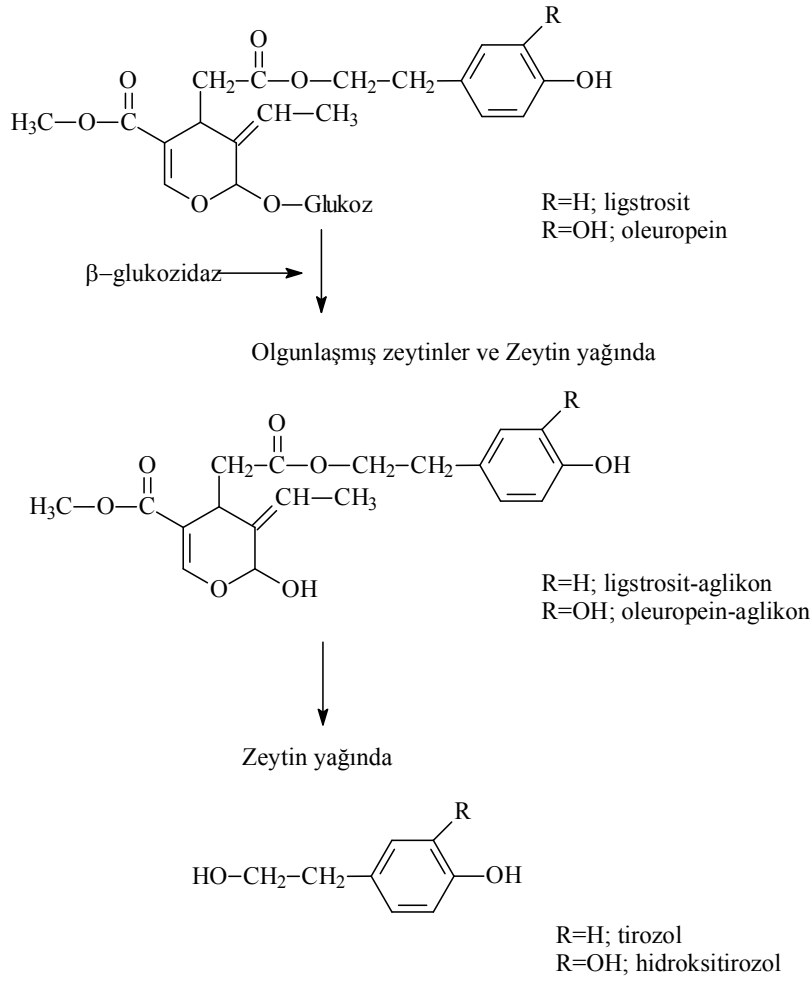
Oksidasyonun değerlendirilmesinde kullanılan güvenilir ve cihazvari testlerden biri olan Ransimat testi ile yağ asitleri arasında bir korelasyon olduğu belirlenmiştir (4,5).

### 3. Fenolik bileşikler: polifenoller ve tokoferoller

Polifenoller ve tokoferoller, sızma zeytinyağında oksidasyonu engelleyen doğal antioksidanlar olarak görev alan başlıca iki grup fenolik bileşiklerdir. Bu bileşikler, zincir kırıcı özellik göstermekte ve peroksi radikaline hidrojen atomu vererek otoksidasyon zincirini kırmaktadır.

Tokoferoller başlıca lipofilik özelliklerinden dolayı önemli antioksidan bileşenler olarak tanımlanırlar (6). Zeytinyağı 12-150 ppm arasında değişen oranlarda  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - ve  $\delta$ -tokoferol ihtiva etmekte ve bunun %88.5'i  $\alpha$ -tokoferol, %9.9'u  $\beta$ - ve  $\gamma$ -tokoferol, %1.6'sı  $\delta$ -tokoferoldür (7). Yüksek kaliteli zeytinyağının tokoferol içeriği 300 mg/kg olup düşük kaliteli, yüksek asitli zeytinyağında bu değer 5 mg/kg değerine kadar düşmektedir (Gümüskesen, 1999). Sızma zeytinyağında, oksidasyonun erken aşamalarında polifenollerle kıyaslandıklarında sızma zeytinyağının oksidasyon stabilitesi üzerine etkisi biraz daha düşüktür (6).

Zeytin meyvesi, fenolik bileşiklerce zengin olup, basit ve karmaşık olarak sınıflandırılmaktadır. Bunların bir kısmı zeytin işleme aşamalarında karasu ile kaybolmaktadır. Buna karşın, bu bileşiklerin büyük bir kısmı zeytin işlenmesi süresince zeytinyağına geçebilmekte ve zeytinyağının oksidatif stabilitesini ve lezzetini arttırmaktadır. Sızma zeytinyağında fenolik bileşikler 350 ppm'den fazla miktarda bulunmasına karşın rafine yağlarda bu oran düşüktür. Başlıca fenoller, oleuropein ve ligstoritin parçalanması sonucu oluşmaktadır. Bu bileşiklerin ileri düzeyde hidrolizi sonucu 3,4-dihidroksifenil etanol (hidroksitirozol) ve p-hidroksifenil etanol (tirozol) gibi basit fenoller oluşur. Şekil 1'de çeşitli fenollerin kimyasal yapıları ve bunların zeytinlerde ve sızma zeytinyağında bulunan tirozol ve hidroksitirozole parçalanması gösterilmektedir. Zeytinyağının toplam fenol içeriği zeytinyağının yetiştiği bölgenin rakımı, hasat zamanı, zeytin işleme koşullarına bağlı olarak değişmektedir (8). Tirozol ve hidroksitirozol zeytinyağının en karakteristik fenolik bileşenleridir (9). Tirozol ve hidroksitirozolün serbest formları ve onların sekoiridoit türevleri zeytinyağının toplam fenoliklerinin yaklaşık %30'unu oluştururken neredeyse yarısını oleuropein ve ligstrosit aglikon gibi diğer konjüge formdaki bileşenler oluşturur (10).



Şekil 1. Zeytinyağı fenollerinin kimyasal yapıları, tirozol ve hidroksitirozole parçalanma iz yolu (11)

Cinquanta ve ark. (12), karanlıkta 18 ay süresince depolanan örneklerde basit fenollerin değişimini ve etkilerini izlemişlerdir. İlk aşamada tirozol ve hidroksitirozolün karmaşık türevlerinin hidrolizinden dolayı tirozol ve hidroksitirozol içeriğinde artış ve depolama süresi sonunda hidroksitirozolda tirozole kıyasla daha hızlı bir kayıp belirlenmiştir.

Fenolik bileşiklerin aktivitesi yüksek sıcaklıkta azalmaktadır. İlk olarak reaksiyonlar oldukça hızlıdır ve hidroperoksit konsantrasyonu sıcaklık artışıyla beraber hızla düşmektedir. Bunu sıcaklık artışıyla fenolik antioksidanların aktivitesinin düşmesi izlemektedir. İkinci olarak, antioksidan ile peroksi radikallerinin reaksiyonu sonucu oluşan hidroperoksitin bu koşullar altında parçalanması, zincir kırılmasına kıyasla zincir genişlemesine yol açmaktadır. Son olarak ise, fenolik bileşiklerin oksidasyonun diğer reaksiyonlarına veya termal değişikliğe uğradığı düşünülmektedir (13).

Yüksek sıcaklıklarda, yağ asitlerinin doymamışlık düzeyi azaldıkça tokoferoller kaybolmaktadır. Fakat düşük sıcaklıklarda ve 100 °C civarında hızlandırılmış oksidasyon testlerinin kullanıldığı çalışmada bu ifadenin tam tersi bir sonuç elde edilmiştir (14). Tokoferoller çoklu doymamış yağ sistemlerine kıyasla tekli doymamış yapıya sahip yağların oksidasyonunda daha az tükendiği belirlenmiştir. Buradan antioksidan mekanizmasının hem sıcaklığa hem de yarışmalı reaksiyonlarla tokoferollerin kaybına bağlı olduğu sonucuna ulaşmak mümkündür (15).

Nissiotis ve Tasioula-Margari (16),  $\alpha$ -tokoferol, tirozol ve hidroksitirozol türevlerinin sızma zeytinyağında 60 ve 100 °C'da termal oksidasyon üzerine antioksidan etkisini araştırmışlardır. Hidroksitirozol türevleri termal oksidasyon süresince (20-30 meq/kg peroksit değerine kadar) antioksidan aktivite gösteren ilk bileşiklerdir. Tirozol türevleri düşük peroksit değerinde oldukça stabil iken  $\alpha$ -tokoferol orta derecede kayba uğramakta iken peroksit değeri 20'den 50'ye çıktığında parçalanmaktadır.

Hidroksitirozol, oksidasyon stabilitesine önemli derecede katkıda bulunmakta iken  $\alpha$ - tokoferol, hidroksitirozol türevlerinin büyük kısmının kaybolmasından sonra aktivite göstermekte, tirozol türevlerinin ise zeytinyağının oksidasyon stabilitesi üzerine çok az katkısı bulunmaktadır.

#### 4. Skualen

Zeytinyağının sabunlaşmayan kısmının % 40'ını oluşturan skualen, sterollerin ve steroidlerin öncü maddesidir. Zeytinyağı 2.500–9.250  $\mu\text{g/g}$  arasındaki konsantrasyonda skualen içerirken diğer yenilebilir yağlar 16–370  $\mu\text{g/g}$  düzeyinde skualen içermektedirler (8).

Skualen, yüksek sıcaklıkta model sistemlerde orta düzeyde antioksidan aktivite göstermiştir. Buna karşın antioksidan mekanizması tam olarak açıklanamamıştır (17). Düşük (18) veya yüksek sıcaklıkta yapılan çalışmalar  $\alpha$ - tokoferol ile skualen birlikte kullanıldığında serbest radikal zincir kırıcı etki gösterdiği belirlenmiştir. Bu etkinin skualenin tokoferil radikalinden  $\alpha$ - tokoferol oluşturduğu ve  $\alpha$ - tokoferolu rejenere etmesi ile açıklanmıştır (19).

Skualen üzerinde yapılan diğer bir çalışmada, çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu üzerine güçlü antioksidan etki gösterdiği de belirlenmiştir (20).

#### 5. Steroller

Steroller sabunlaşmayan kısmının başlıca bileşikleridir ve içerikleri 180-265 mg/100 g yağ arasında değişmektedir ve sabunlaşmayan kısmın %20'sini oluşturmaktadır (21). Zeytinyağı  $\beta$ -sitosterol,  $\Delta^5$ avenasterol ve kampesterol ihtiva etmektedir. Stigmasterol, kolestrol,  $^{24}$ metilenkolestrol,  $\Delta^7$ kampesterol,  $\Delta^5,^{23}$ stigmastadienol, sitostanol,  $\Delta^{5,24}$ stigmastadienol,  $\Delta^7$ stigmastenol ve  $\Delta^7$ avenosterol çok az miktarlarda dahi olsa zeytinyağında bulunmaktadır. Zeytinyağında en fazla bulunan sterol  $\beta$ -sitosterol'dür ve miktarı %0.1-0.2 arasında değişmektedir (8).  $\beta$ -sitosterol, kampesterol ve stigmasterol yüksek sıcaklıkta oksidasyon stabilitesi üzerinde herhangi bir etki göstermezken  $\Delta^5$ avenasterol ve  $\Delta^7$ avenosterol ve sitrostadienol gibi diğer steroller antioksidan etki göstermiştir (22). Yapılan diğer bir çalışmada ise, sızma zeytinyağından elde edilen sterol fraksiyonları fıstık yağına ilave edilmiş ve oksidasyon, Oksidatif Stabilite Cihazı ile izlenmiştir. Sonuç olarak, fraksiyonlar fıstık yağına önemli bir etki göstermemiştir (23).

#### 6. Klorofiller ve türevleri

Klorofiller ve türevleri zeytinyağında değişik miktarlarda bulunmakta ve başlıca feofitin gibi parçalanma ürünleri şeklinde bulunmaktadır. Zeytin meyvesi olgunlaştıkça ve yetiştiği yükseklik azaldıkça zeytinyağının klorofil içeriği azalmaktadır (7, 24).

Işık varlığında, klorofiller ve türevleri sızma zeytinyağının fotooksidasyonunda oldukça güçlü prooksidan etki göstermekte ve oksidasyon stabilitesini oldukça düşürmektedir (25). Rahmani ve Saari Csallani (26), sızma zeytinyağında ışık yoğunluğu arttıkça oksidasyon hızı üzerine güçlü aktivitede bulunduğunu belirlemişlerdir. Buna karşın, Gutiérrez-Rosales ve ark. (27), feofitin a içeren sızma zeytinyağına klorofil ilave ettiklerinde ışık varlığında oksidasyonu artırıcı etkiye neden olduğunu belirleyememişlerdir.

#### 7. Karotenoitler

Karotenoitler de zeytinyağında yer alan renk maddelerindedir. Zeytinyağında bulunan başlıca iki karotenoit, lutein (ksantofil) ve  $\beta$ -karoten olup, konsantrasyonları zeytinin çeşitine ve uygulanan ekstraksiyon işlemine bağlı olarak değişmektedir. Karotenoitler zeytinyağında önemli miktarda bulunmasına karşın pirina yağında düşük miktarda bulunmaktadır. Bunun nedeni ise pirina yağı işlenmesi sırasında karotenoitlerin yıkıma uğramasıdır. Lutein başlıca karotenoit fraksiyonu olup, bunu sırası ile  $\beta$ -karoten, violaksantin ve neoksantin izlemektedir (7). Karotenoitler ve özellikle de  $\beta$ -karoten fotoksidasyona karşı singlet oksijen baskılayıcı rol oynayarak kuvvetli koruyucu özellik göstermektedir (28). Rahmani ve Saari Csallani (26), ışık varlığında  $\beta$ -karotenin kaybolma hızından yola çıkarak 2 °C'da sızma zeytinyağının fotoksidasyonunda  $\beta$ -karotenin güçlü inhibitör etki gösterdiği sonucuna varmışlardır.

Işık yokluğunda ise, karotenoitler ve oksidasyon ürünleri bitkisel yağlarda oksidasyonu artırıcı olarak rol alabilmektedir. Wagner ve Elmadfa (29), çeşitli yağlara değişik konsantrasyonlarda  $\beta$ -karoten ilave ederek 120 °C'da ısıttıklarında zeytinyağında oksidasyonu artırıcı bir aktivite belirlenmesine karşın ayçiçek yağı ve keten yağında herhangi bir oksidasyon artırıcı etki belirlenmemiştir.

## 8. Metaller

Sızma zeytinyağında, iz miktarda Fe ve Cu toprak, kimyasal gübre veya depolama konteynırı ve proses ekipmanlarından kontamine olabilmektedir. Fe ve Cu konsantrasyonunun sızma zeytinyağında sırasıyla 0.5-3.0 ve 0.001-0.2 mg/kg arasında olduğu belirtilmektedir (30). Zeytinyağında bulunan diğer metaller Cr, Mn, Sn, Ni ve Pb'dir ve konsantrasyonları birkaç  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 'ı geçmemektedir (31).

Angerosa ve Di Giacinto (32), sızma zeytinyağında bulunan iz miktardaki Mn ve Ni'nin polifenollerin ve klorofillerin kısmi parçalanmasından dolayı renk ve lezzette değişimlere neden olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun yanı sıra, bu metallerin konsantrasyonunun artması depolama süresince oksidasyon üzerine önemli bir etkide bulunmadığını belirlemişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda, Fe ve Cu sırasıyla yaklaşık 0.1 ve 0.01 mg/kg'ı aşarsa oksidasyonu destekleyici etkide bulunduğu belirtilmektedir (33).

## Kaynaklar

1. Kıralan, M., Yorulmaz, A. 2006. Zeytin Meyvesinde ve Sızma Zeytinyağında Bulunan Başlıca Fenoller ve Bunları Etkileyen Bazı Faktörler. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*. 7: 311-321.
2. Scrimgeour, C. 2005. Chemistry of Fatty Acids. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products in Volume 1: Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects*. Edited by Fereidoon Shahidi. Sixth Edition. John Wiley & Sons, USA. 606 p.
3. Gunstone, F. G., Hilditch, T. P. 1945. The union of gaseous oxygen with methyl oleate, linoleate and linolenate. *J. Chem. Society*. 836-841.
4. Salvador, M. D., Aranda, F., Fregapane, G. 1999. Contribution of chemical components of Cornicabra virgin olive oils to oxidative stability. A study of three successive crop seasons. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76, 427-432.
5. Aparicio, R., Roda, L., Albi, M. A., Gutiérrez, F. 1999. Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by Rancimat. *J. Agric. Food Chem.* 47, 4150-4155.
6. Kamal-Eldin, A., Appelqvist, L.-A. 1996. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*. 31, 671-701.
7. Kritsakis A. K. 1998. Composition of olive oil, Olive Oil from the tree to the table. 2th ed. *Food & Nutrition Press, Inc.*, 348s, USA.
8. Kiritsakis, A. K. 2002. Virgin Olive Oil Composition and its effect on human health. *Health and Nutrition*. 13, 237-241.
9. Servili, M., Selvaggini, R., Esposto, S., Taticchia, A., et al., 2004. 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*, 1054, 113-127.
10. Owen, R. W., Mier, W., Giacosa, A., Hule, W. E., et al., 2000. Phenolic compounds and squalene in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and squalene. *Food Chem. Toxicol.* 38, 647-659.
11. Vissers, M. N., Zock, P. L., Wiseman, S. A., Meyboom, S., Katan, M. B. 2001. Effect of Phenol-rich Extra Virgin Olive Oil on Markers of Oxidation in Healthy Volunteers. *Eur. J. Clin. Nutr.* 55, 334-341.
12. Cinquanta, L., Esti, M., La Notte, E., 1997. Evolution of phenolic compounds in virgin olive oil during storage. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74, 1259-1264.
13. Velasco, J., Dobarganes, C. 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 661-676.
14. Yuki, E., Ishikawa, Y., 1976. Tocopherol contents of nine vegetable frying oils, and their changes under simulated deep-fat frying conditions. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53, 673-676.



15. Barrera-Arellano, D., Ruiz-Méndez, V., Márquez-Ruiz, G., Dobarganes, C., 1999. Loss of tocopherols and formation of degradation compounds in triacylglycerol model systems heated at high temperature. *J. Sci. Food Agric.* 79, 1923-1928.
  16. Nissiotis, M., Tasioula-Margari, M., 2002. Analytical, Nutritional and Clinical Methods Changes in antioxidant concentration of virgin olive oil during thermal oxidation. *Food Chem.* 77, 371-376.
  17. Malecka, M., 1991. The effect of squalene on the heat stability of rapeseed oil and model systems. *Die Nahrung* 35, 541-542.
  18. Manzi, P., Panfili, G., Esti, M., Pizzoferrato, L., 1998. Natural antioxidants in the unsaponifiable fraction of virgin olive oils from different cultivars. *J. Sci. Food Agric.* 77, 115-120.
  19. Abdalla, A. E. M., 1999. Antioxidative effect of olive oil deodorizer distillate on frying oil and quality of potato chips. *Fett/Lipid.* 101, 57-63
  20. Dessi, M. A., Deiana, M., Day, B. W., Rosa, A., Banni, S., Corongiu, F. P., 2002. Oxidative stability of polyunsaturated fatty acids: effect of squalene. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 506-512.
  21. Mariani, C., Venturini, S., Fedeli, E., 1993. Valutazione di idrocarburi di neoformazione e componenti minori liberi ed esterificati nelle varie classi di oli di oliva. *Riv. It. Sost. Grasse* 70, 321-327.
  22. Gordon, M. H., Magos, P., 1983. The effect of sterols on the oxidation of edible oils. *Food Chem.* 10, 141-147.
  23. Cercaci, L., Passalacqua, G., Poerio, A., Rodriguez-Estrada, M. T., Lercker, G., 2007. Composition of total sterols (4-desmethyl-sterols) in extravirgin olive oils obtained with different extraction technologies and their influence on the oil oxidative stability. *Food Chemistry.* 102: 66-76.
  24. Gutiérrez, F., Jiménez, B., Ruiz, A., Albi, M. A., 1999. Effect of olive ripeness on the oxidative stability of virgin olive oil extracted from the varieties Picual and Hojiblanca and on the different components involved. *J. Agric. Food Chem.* 47, 121-127.
  25. Interesse, F. S., Ruggiero, P., Vitagliano, M., 1971. Autoxidation of olive oil: influence of chlorophyll pigments. *Ind. Agric.* 9, 318-323
  26. Rahmani, M., Saari Csallany, A., 1998. Role of minor constituents in the photooxidation of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75, 837-843.
  27. Gutiérrez-Rosales, F., Garrido-Fernández, J., Gallardo-Guerrero, L., Gandul-Rojas, B., Mínguez-Mosquera, M. I., 1992. Action of chlorophylls on the stability of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69, 866-871.
  28. Bradley, D. G., Min, D. B., 1992. Singlet oxygen oxidation of foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 31, 211-236.
  29. Wagner, K. H., Elmadfa, I., 1999. Nutrient antioxidants and stability of frying oils: tocopherols,  $\beta$ -carotene, phyloquinone, ubiquinone 50. In: *Frying of Foods*. Eds. D. Boskou and I. Elmadfa, Technomic Publishing, Lancaster, PE (USA). pp. 163-182.
  30. Perin, J. L. 1992. Les composés mineurs et les antioxygènes naturels de l'olive et de son huile. *Rev. Fr. Corps Gras.* 39, 25-32.
  31. Di Battista, T., Cicheli, A., Solinas, M., Angerosa, F., 1993. L'analisi statistica multivariate applicata alla determinazione dei metalli in oli vergini di oliva estratti con diversi sistemi. *Riv. It. Sost. Grasse.* 70, 541-548.
  32. Angerosa, F., Di Giacinto, L., 1993. Oxydation des huiles d'olive vierges per le métaux: manganèse et nickel. *Note I. Rev. Fr. Corps Gras.* 40, 41-48.
- Rossell, J. B., 1998. Industrial frying process. *Gra*