

Investigation of Thermal Stability of Sunflower and Olive Triacylglycerols under the Influence of Gallic Acid and Methyl Gallate

M. Akbari¹, R. Farhoosh², M. Moinfard³

1, 2 and 3- Ph.D Student, Professor and Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, respectively.

(*- Corresponding Author Email: rfarhoosh@um.ac.ir)

Received: 15.01.2023
Revised: 19.06.2023
Accepted: 25.06.2023
Available Online: 26.06.2023

How to cite this article:

Akbari, M., Farhoosh, R., & Moinfard, M. (?). Investigation of thermal stability of sunflower and olive triacylglycerols under the influence of gallic acid and methyl gallate. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*,. (In Press).
<https://doi.org/10.22067/ifstrj.2023.80273.1228>

Introduction

Today, many edible oils such as palms, corn, soybeans and sunflowers are used in food preparation. Essential oleic, linoleic and linolenic fatty acids, found abundantly in olive, sunflower and soybean oils, respectively, play an important role in maintaining health. Antioxidant compounds are used to increase the shelf life of oils, which are classified into two groups of natural and synthetic antioxidants based on the source of production. Phenolic acids are a subset of a large group of phenolic compounds that are used as natural antioxidants in industry. Gallic acid is much stronger than protocatechuic acid due to its three hydroxyl groups. However, the presence of more than three hydroxyl groups does not seem to increase the antioxidant effect in oily systems. The position of the hydroxyl group on the aromatic ring also affects the antioxidant activity, so that the replacement of the hydroxyl group in the ortho and para position increases the antioxidant activity of phenolic acids. Methyl gallate, which is widely found in plants and polyphenolic secondary metabolites, is a natural antioxidant. Despite efforts to date, no suitable natural antioxidant has been proposed to control the thermal oxidation of oils at high temperatures. Therefore, due to the widespread use of oils in food, the thermal stability of natural antioxidants gallic acid and methyl-gallate compared to the powerful but synthetic antioxidant TBHQ, depending on the degree of satiety of the lipid system (sunflower oil and olive oil) and 80 degrees Celsius will be evaluated in this study.

Material and Methods

Samples of sunflower and olive oil were purchased from local stores. All chemicals and solvents were provided by Merck and Charlot. Sunflower and olive oil were purified by column chromatography to remove natural antioxidants. Oxidation of purified sunflower oil (1 g per oil) in the presence of a concentration level of gallic acid, methyl gallate and TBHQ (1.2 $\mu\text{mol} / \text{g}$) in glass bottles. The rate of progression of oxidative reactions and the evaluation of oil quality during temperature application is possible by measuring the peroxide number. The carbonyl number is determined using 2-propanol as solvent and 2,4 decodenal as standard and absorbance at 420 nm. The effect of antioxidants (InH) on the oxidation of the test samples can be measured based on the kinetic parameters. These parameters are stability factor F, ORR oxidation rate ratio, activity A and average consumption of WInH antioxidants.

Results and Discussion

The minimum and maximum induction times are related to the control sample and the sample containing the synthetic antioxidant TBHQ, respectively, which, considering the position of the two hydroxyl groups in the para position relative



©2023 The author(s). This is an open access article distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 International License \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source.

<https://doi.org/10.22067/ifstrj.2023.80273.1228>

to each other in the TBHQ molecule, make this antioxidant stronger. Justifies. At 80 ° C and in sunflower oil, the antioxidant methyl gallate shows a more effective stability factor (F) and antioxidant activity (A), indicating greater antioxidant power than gallic acid. Similarly, F-ORR-A values in methylgallate treatment have a significant effectiveness compared to other treatments. The higher oxidative stability of olive oil against sunflower oils can be attributed to the small amounts of oleic acid and especially the small amounts of linolenic acid in olives. Stability factor (F), is significantly higher for the TBHQ antioxidant than the values obtained for the other two. This factor is affected by the induction period of antioxidants and can be expected due to the effectiveness of antioxidants in increasing the duration of the induction period. The highest value obtained for the ORR oxidation rate parameter, is related to the antioxidant gallic acid. The parameter of antioxidant activity A, in TBHQ is higher than the other two antioxidants. Measurement of carbonyl compounds resulting from the decomposition of hydroperoxides is a good measure of the rate of development of oxidative reactions. In the treatment of gallic acid and TBHQ, the changes in the carbonyl number decrease at the end of the annealing, which is probably due to the decomposition of carbonyl compounds and the production of polymer compounds. Which cannot be measured by carbonyl number test.

Conclusion

Better efficacy of gallic acid compared to methyl gallate in olive oil and better efficacy of methyl gallate compared to gallic acid in sunflower oil at 80 ° C show the composition of fatty acids, the nature of lipid systems and the position of antioxidants in the reaction medium. , Have a great effect on improving the performance of antioxidants. Determination of oxidative stability based on carbonyl number shows similar results to peroxide number .

Keywords: oxidative indices, thermal kinetics, thermal stability

مقاله پژوهشی

جلد ۴، شماره ۴، ۱۴۰۴-۴۴ ص. ۳-۴

بررسی پایداری حرارتی تری‌آسیل‌گلیسرول‌های آفتابگردان و زیتون تحت تأثیر اسیدگالیک و متیل‌گالات

مژگان اکبری^۱ - رضا فرهوش^{۲*} - مرضیه معین فرد^۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۰۴

چکیده

در پژوهش حاضر، تجزیه و تحلیل سینتیکی رفتار آنتی‌اکسیدانی اسیدگالیک، متیل‌گالات و TBHQ در تری‌آسیل‌گلیسرول‌های روغن‌زیتون و آفتابگردان انجام شد. فرایند اکسایش روغن‌ها در رژیم سینتیکی (غلظت بالای اکسیژن) در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و در یک سطح غلظتی (۱/۲ میکرو مول بر گرم) در محیط تاریک صورت گرفت. پارامترهای سینتیکی مختلف شامل فاکتور پایداری (F) که نمایانگر میزان کارآمدی، نسبت سرعت اکسایش (ORR) که نمایانگر قدرت، فعالیت آنتی‌اکسیدانی (A) که ترکیب فاکتور پایداری و قدرت مورد بررسی قرار گرفت. پایداری اکسایشی تری‌آسیل‌گلیسرول‌ها به صورت معنی‌داری در حضور آنتی‌اکسیدان‌های افزوده شده در سطح غلظتی و دمایی، نسبت به نمونه کنترل بهبود یافت. در دمای ۸۰ و هر دو نوع تری‌آسیل‌گلیسرید مورد استفاده، قدرت آنتی‌اکسیدانی TBHQ به طور معنی‌داری از اسیدگالیک و متیل‌گالات بیشتر بود. در روغن آفتابگردان، متیل‌گالات قدرت آنتی‌اکسیدانی بیشتری نسبت به اسیدگالیک نشان داد و نتایج به دست آمده با خاصیت حمله بالاتر اسیدگالیک مطابقت نداشت، در حالی که در روغن زیتون، اسیدگالیک قدرت آنتی‌اکسیدانی بیشتری نشان داد. زمان لازم برای رسیدن به حد بحرانی عدد کربونیل، برای هر دو نوع تری‌آسیل‌گلیسرول و تمام تیمارها به صورت معنی‌دار نسبت به تیمار کنترل، در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، بهبود نشان داد و بین دو تیمار اسیدگالیک و متیل‌گالات، متیل‌گالات مؤثرتر بود.

واژه‌های کلیدی: پایداری حرارتی، سینتیک، عددهای اکسیداسیون

مقدمه

واکنش‌های اکسایشی از خود نشان می‌دهند (Matalgtyo and Al-Khalifa, 1998). اسیدهای چرب ضروری اولئیک، لینولئیک و لینولنیک که به ترتیب در روغن‌های زیتون، آفتابگردان و سویا به فراوانی یافت می‌شوند، نقش مهمی در حفظ سلامت و ادامه حیات دارند و خطر ابتلا به بیماری‌های قلبی-عروقی و سرطان را کاهش می‌دهند. (Matalgtyo and Al-Khalifa, 1998). ترکیبات آنتی‌اکسیدانی در جهت افزایش ماندگاری روغن‌ها مورد استفاده می‌باشند، که بر اساس منشأ تولید به دو گروه آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی و سنتزی طبقه‌بندی می‌شوند. آنتی‌اکسیدان‌های به کاررفته در فرآیند مواد غذایی باید ارزان، غیر سمی، مؤثر در غلظت کم، پایدار، و باقی در شرایط فرایند (دارای

امروزه بسیاری از روغن‌های خوراکی نظیر انواع نخل، ذرت، سویا و آفتابگردان صرف آماده‌سازی مواد غذایی می‌شوند. روغن‌های پنبه‌دانه، ذرت، بادام‌زمینی و زیتون حاوی میزان کمی اسیدلینولنیک بوده و منبع مناسبی از نظر اسیدهای چرب چند غیراشباع به شمار می‌روند. روغن‌های خوراکی مختلف حائز درجه سیرناشدگی و ساختار اسیدچربی متفاوتی بوده و کیفیت و کمیت ترکیبات غیرتری‌آسیل‌گلیسرولی آن‌ها نیز باهم فرق دارد (kamal-Eldin, 2006). برخلاف روغن‌های حیوانی که عمدتاً اشباع هستند و به راحتی با اکسیژن وارد واکنش نمی‌شوند، روغن‌های گیاهی کمتر اشباع‌اند و حساسیت بیشتری نسبت به

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانشجوی دکتری، استاد و استادیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
* - نویسنده مسئول: (Email: rfarhoosh@um.ac.ir)

(PG) و ترسیوبوتیل‌هیدروکینون (TBHQ) است. توکوفرول‌ها و کاروتنوئیدها گروه دیگری از ترکیبات طبیعی هستند که با مکانیسم‌های متفاوتی از فنلها، فعالیت آنتی‌اکسیدانی اولیه دارند. اسیدهای فنلی از جمله آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی و مؤثر مطرح در این خصوص محسوب می‌شوند. این ترکیبات از نظر ساختمان شیمیایی از مشتقات اسیدهای بنزوئیک و سینامیک محسوب می‌شوند که ممکن است به شکل آزاد، مزدوج یا استری وجود داشته باشند. وجود یک حلقه فنلی و زنجیره‌های جانبی در ساختمان ملکولی اسیدهای فنلی، توانایی مهار رادیکال‌های آزاد را به آن‌ها بخشیده است (Marinova and Yanishlieva, 1992). توانایی آنتی‌اکسیدانی ترکیبات فنولی به حضور و تعداد گروه‌های هیدروکسیل موجود در آن‌ها بستگی دارد (Pekkarinen et al., 1999; Wanasundara and Shahidi, 2005). پوکورنی (Pokorny, 1988) بیان داشته است اسیدهای فنلی دارای یک عامل هیدروکسیل نسبت به اسیدهای دارای چند عامل هیدروکسیل قدرت آنتی‌اکسیدانی کمتری دارند. اسیدگالیک به دلیل دارا بودن سه گروه هیدروکسیل بسیار قوی‌تر از اسید پروتوکاتچوئیک است. اما به نظر می‌رسد وجود بیش از سه گروه هیدروکسیل اثر آنتی‌اکسیدانی را در سیستم‌های روغنی افزایش نمی‌دهد. موقعیت گروه هیدروکسیل روی حلقه آروماتیک نیز فعالیت آنتی‌اکسیدانی را تحت تأثیر قرار می‌دهد، به طوری که جایگزینی گروه هیدروکسیل در موقعیت اورتو و پارا فعالیت آنتی‌اکسیدانی اسیدهای فنلی را افزایش می‌دهد (Wanasundara and Shahidi, 1998). مرکل و همکاران (Merkel et al., 2010) در بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی استرهای اسید-پاراهیدروکسی بنزوئیک (پارابن‌ها) در روغن به روش رنسیمت مشاهده کردند فعالیت آنتی‌اکسیدانی با افزایش طول زنجیره استری افزایش می‌یابد. مونو و پلی‌هیدروکسی فنل‌های حامل استخلاف‌های مختلف نیز به عنوان آنتی‌اکسیدان‌های اولیه محسوب می‌شوند. گروه‌های بوتیل و اتیل در موضع پارا موجب بهبود فعالیت آنتی‌اکسیدانی می‌گردند. به علت ممانعت فضایی، وجود زنجیره‌ای بلندتر یا گروه‌های الکیل شاخه-دار در موضع پارا بر فعالیت آنتی‌اکسیدانی اثر منفی می‌گذارد. جانشین شدن گروه‌های الکیل شاخه‌دار در موقعیت اورتو قابلیت آنتی‌اکسیدان‌های فنلی در تشکیل هیبریدهای رزونانسی پایدار را افزایش می‌دهد و به تبع آن شرکت رادیکال آنتی‌اکسیدان را در واکنش‌های انتشار کاهش می‌دهد (Cao et al., 1996; Rice-Evans et al., 1996). متیل‌گالات که به طور گسترده‌ای در گیاهان و متابولیت‌های ثانویه پلی فنلی یافت می‌شود به عنوان آنتی‌اکسیدان طبیعی مطرح است. همچنین سایر مشتقات اسیدگالیک نیز در پیشگیری از اکسایش چربی‌ها در غشای سلول مؤثر تشخیص داده شده‌اند.

خصوصیات حملی^۱ باشند. رنگ، طعم و بوی این مواد باید حداقل باشد. انتخاب نوع آنتی‌اکسیدانی که به کار می‌رود به قابلیت محصول و قوانین موجود بستگی دارد (Frankel, 2005). آنتی‌اکسیدان‌ها نه تنها زمان نگهداری محصولات را افزایش می‌دهند بلکه ضایعات مواد خام را نیز کاهش می‌دهند، از بروز افت تغذیه‌ای می‌کاهند و محدوده کاربرد چربی‌ها در محصولات خاص را افزایش می‌دهند. اسیدهای فنلی زیرمجموعه گروه بزرگی از ترکیبات فنلی می‌باشند که به عنوان آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی در صنعت کاربرد دارند. ترکیبات فنلی به وسیله مکانیسم‌های مختلف از قبیل خنثی‌سازی رادیکال‌های آزاد، مهار فلزات و اتصال به پروتئین، خاصیت آنتی‌اکسیدانی خود را اعمال می‌کنند. فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها تنها به خنثی کردن گونه‌های فعال اکسیژن محدود نمی‌شود و اثر سینرژیستی بین آنتی‌اکسیدان‌های مختلف، اثر آنتی‌اکسیدانی آن‌ها را افزایش می‌دهد (Leopoldini, et al., 2004). اسید گالیک (۳،۴،۵-تری هیدروکسی بنزوئیک اسید)^۲ به عنوان آنتی‌اکسیدان فنلی طبیعی به طور گسترده‌ای در گیاهان از جمله چای و در نوشیدنی‌ها، آجیل، سماق، پوست درخت بلوط و توت‌فرنگی، آناناس، موز، لیمو، انگور قرمز، پوست سیب و سایر گیاهان دارویی مختلف یافت می‌شود (Tanaka, 1999; Borde et al., 2011) و فعالیت ضد باکتری، ضد ویروسی و ضد التهابی آن از طریق مهار فعالیت آنزیم تیروزیناز به اثبات رسیده است (Kim et al., 2006). برخی استرهای اسیدگالیک به موجب خصوصیات آنتی-اکسیدانی و بیولوژیکی در طیف وسیعی از محصولات غذایی و دارویی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Kanai and Okano, 1998). همچنین مشتقات آسپیل اسیدگالیک در پیشگیری از پراکسایش چربی‌ها در غشاء سلول مؤثر واقع شده‌اند. مکانیسم اصلی آنتی‌اکسیدانی آنتی‌اکسیدان‌های اولیه، گیرندگی رادیکال است. آنتی‌اکسیدان‌های اولیه، مونو و پلی‌هیدروکسی فنل‌های حامل استخلاف‌های مختلف هستند. استقرار گروه‌های دهنده الکترون در مواضع اورتو و پارا سبب افزایش فعالیت آنتی‌اکسیدانی ترکیب می‌شود. گروه‌های بوتیل و اتیل در موضع پارا موجب بهبود فعالیت آنتی‌اکسیدانی می‌گردد. به علت ممانعت فضایی، وجود زنجیره‌های بلندتر یا گروه‌های الکیل شاخه‌دار در موضع پارا بر فعالیت آنتی‌اکسیدانی اثر منفی می‌گذارد. جانشین شدن گروه‌های الکیل شاخه‌دار در موقعیت اورتو قابلیت آنتی‌اکسیدان‌های فنلی در تشکیل رزونانس‌های پایدار را افزایش می‌دهد و به تبع آن شرکت رادیکال آنتی‌اکسیدان را در واکنش‌های انتشار کاهش می‌دهد. متداول-ترین آنتی‌اکسیدان‌های اولیه به کاررفته در مواد غذایی، ترکیبات سنتزی هستند. مثال‌هایی از آنتی‌اکسیدان‌های فنلی اولیه مهم، هیدروکسی-آیزوبوتیل بوتیل (BHA)، هیدروکسی تولوئن بوتیل (BHT)، پروپیل گالات

خلا متصل شد. ۱۰۰ گرم آلومینا ۶۰ (نوع ۱ فعال خنثی) که در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت فعال شده بود به طور یکنواخت داخل ستون ریخته شد. مقدار ۹۰ گرم از نمونه‌های روغن به آرامی روی ستون آلومینا منتقل گردید و با برقراری خلأ نمونه‌های روغن از ستون عبور داده شدند. به منظور جلوگیری از اکسایش روغن، اطراف ستون کروماتوگرافی و ارلن جمع‌آوری روغن با فویل آلومینیوم کاملاً پوشانده شد (Asnaashari et al., 2014). برای اطمینان از صحت فرایند تخلیص میزان ترکیبات توکوفرولی، فنل و عدد پراکسید روغن‌های تخلیص شده اندازه‌گیری شد.

آزمون پایداری اکسایشی روغن‌ها در آون

اکسایش روغن تخلیص شده آفتابگردان و زیتون (میزان ۴ گرم از هر روغن) در حضور یک سطح غلظتی اسیدگالیک، متیل-گالات و TBHQ (۱/۲ میکرو مول بر گرم) در بلیت‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۹ سانتیمتر و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون پایش شد. نمونه‌گیری در زمان‌های متوالی (۱۵ دقیقه‌ای) انجام شد و دوره القای تولید هیدروپراکسیدها تعیین گردید. به منظور محاسبه دوره القای اکسایش لیپیدی بر حسب عدد پراکسید، نمودار تغییرات شاخص‌های مزبور در مقابل زمان ترسیم گردید. سپس، معادلات خطی مرتبط با بخش‌های آغازین و انتشار اکسایش لیپیدی برآش داده شد و آنگاه دوره‌های القا از تلاقی دادن معادلات خطی یادشده محاسبه گردید. (Farhoosh and Hoseini-Yazdi, 2014).

عدد پراکسید

میزان پیشرفت واکنش‌های اکسایشی و ارزیابی کیفیت روغن در طی اعمال دما، با اندازه‌گیری فرآورده‌های حاصل از واکنش‌های تخریبی هیدرولیز و اکسایش امکان‌پذیر می‌باشد. در روش مورد استفاده از قابلیت پراکسیدهای لیپیدی در اکسایش یون‌های آهن دو استفاده می‌شود. یون‌های آهن II در شرایط واکنش، کمپلکس رنگی تولید می‌کنند که با روش اسپکتروفتومتری قابل اندازه‌گیری است (Shantha and Decker, 1994).

عدد کربونیل

عدد کربونیل با استفاده از ۲-پروپانول به‌عنوان حلال و ۲،۴ دکا دی انال به‌عنوان استاندارد و جذب در طول موج ۴۲۰ نانومتر تعیین می‌گردد. در این روش، ترکیبات کربونیلی با ۲، ۴-دی نیتروفنیل هیدرازین واکنش داده و مشتقات ۲، ۴-دی نیتروفنیل هیدرازون را تشکیل می‌دهد که این ماده به کینوئیدال‌ها تبدیل می‌شود. کینوئیدال‌ها

کیکوزاکی و همکاران (Kikuzaki et al., 2002) با بررسی اثر استرهای اسیدگالیک (متیل‌گالات، پروپیل‌گالات، لوریل‌گالات) در متیل‌لینولئات در ۹۰ درجه سانتی‌گراد، به اثربخشی بیشتر متیل‌گالات نسبت به سایر استرهای اسیدگالیک پی بردند. اثنی عشری و همکاران (Asnaashari et al., 2014) نشان دادند پایداری اکسایشی روغن ماهی کیلکا در حضور متیل‌گالات نسبت به اسیدگالیک و توکوفرول در ۵۵ درجه سانتی‌گراد بیشتر می‌باشد. در تحقیقی که قابلیت آنتی-اکسیدانی اسیدگالیک و متیل‌گالات در برابر تشکیل هیدروپراکسیدهای لیپیدی و ترکیبات قطبی متفاوت در شرایط دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، در تری‌اسیل‌گلیسرول‌های روغن آفتابگردان مورد ارزیابی قرار گرفت، مشخص شد ترکیبات فنلی طبیعی اسیدگالیک و متیل-گالات نسبت به آنتی‌اکسیدان سنتزی و قدرتمند TBHQ در دماهای بالا قابلیت جلوگیری از اکسایش کلی بهتری دارند. علی‌رغم فعالیت آنتی‌اکسیدانی ضعیف‌تر اسیدگالیک در دماهای پائین، در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد فعالیت آنتی‌اکسیدانی بالاتری نشان داد (Farhoosh and Nystrom, 2018). با توجه به اهمیت حفظ کیفیت روغن‌ها در برابر تنش حرارتی، محققان آنتی‌اکسیدان‌های مختلفی را مورد بررسی قرار داده‌اند که از آن جمله می‌توان به استفاده از پلی‌فنل‌ها و فلاونوئیدها اشاره کرد. به‌رغم تلاش‌های صورت گرفته تاکنون آنتی-اکسیدان طبیعی مناسب برای کنترل اکسایش حرارتی روغن‌ها در دمای بالا پیشنهاد نشده است. لذا با توجه به کاربرد گسترده روغن‌ها در مواد-غذایی، پایداری حرارتی آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی اسیدگالیک و متیل-گالات نسبت به آنتی‌اکسیدان قدرتمند اما سنتزی TBHQ به تبعیت از درجه سیرناشدگی سیستم لیپیدی (روغن آفتابگردان و روغن زیتون) و درجه حرارت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در این تحقیق مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

نمونه روغن آفتابگردان و زیتون از فروشگاه‌های محلی خریداری شدند. تمام مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده از قبیل آلومینا ۶۰، در این پژوهش از درجه آنالیتیکال بودند و از شرکت‌های مرک و شارلو تأمین شدند. آزمون‌ها در محل آزمایشگاه تجزیه دانشگاه انجام گرفت.

تخلیص روغن

به‌منظور حذف آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی، روغن آفتابگردان و زیتون به روش کروماتوگرافی ستونی تخلیص گردیدند (Marinova and Yanishlieva, 1995). بدین‌صورت که انتهای ستون شیشه‌ای کروماتوگرافی با قطر داخلی ۲/۵ سانتیمتر و طول ۵۲ سانتی‌متر به ارلن

سرعت‌های اکسایش از $meq\ kg^{-1}h^{-1}$ به MS^{-1} توسط معادله (۳) مجدداً محاسبه می‌شوند (Marinova and Yanishlieva, 1992). اکتیویته (A) پارامتر معمولی است که پارامترهای F و ORR را به هم مرتبط می‌کند:

$$1meqkg^{-1}h^{-1} = 1.4 \times 10^{-7}MS^{-1} \quad (3)$$

$$A = F/ORR \quad (4)$$

در نهایت با بررسی و تجزیه و تحلیل پارامترهای یاد شده می‌توان روند فعالیت آنتی‌اکسیدان‌های مورد مطالعه در دمای مشخص شده را در سیستم‌های لیپیدی تحت مطالعه تعیین نمود. (Denisove and Khudyakov, 1987)

تجزیه و تحلیل آماری

همه اندازه‌گیری‌ها در ۳ تکرار انجام شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها برای صفات اندازه‌گیری شده بر اساس طرح‌های کاملاً تصادفی انجام شد. میانگین صفات کمی با استفاده از آزمون دانکن در سطح معنی‌داری ۵ درصد مقایسه شدند. تجزیه‌های آماری با استفاده از نرم‌افزارهای SPSS و نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel رسم گردید (Asnaashari et al., 2014).

نتایج و بحث

پارامترهای سینتیکی اندازه‌گیری شده در روغن آفتابگردان در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در جدول ۱ و روغن زیتون در جدول ۲ نشان داده شده است.

در محلول‌های قلیائی، رنگ شرابی تولید می‌کنند. با اندازه‌گیری جذب محلول، ترکیبات کربونیل تعیین مقدار می‌شود. (Endo et al., 2001) حد مجاز عدد کربونیل یک روغن سرخ‌کردنی مستعمل کمتر یا مساوی ۴۳/۵ میکرو مول بر گرم گزارش شده است. (Farhoosh and Tavasoli Kafrani, 2011)

پارامترهای سینتیکی اکسایش

اثر آنتی‌اکسیدان‌ها (InH) بر اکسایش نمونه‌های مورد آزمایش بر پایه پارامترهای سینتیکی که اکسایش لیپیدها را در طول مراحل اولیه مشخص می‌کنند، قابل اندازه‌گیری است. این پارامترها عبارت‌اند از فاکتور پایداری (F)، نسبت سرعت اکسایش (ORR)، فعالیت (A) و متوسط مصرف آنتی‌اکسیدان (W_{InH}) که نحوه محاسبه آن‌ها در ادامه ذکر شده است (Yanishlieva et al., 1999; Farhoosh, 2005). پارامتر (F) به عنوان احتمال توقف فرآیند رادیکالی زنجیره‌ای به وسیله مهارکنندگی رادیکال‌های پراکسید شناخته می‌شود. این پارامتر مسئول مدت دوره القا (IP) می‌باشد:

$$F = IP_{inh}/IP_0 \quad (1)$$

که IP_{inh} و IP_0 در حضور و غیاب آنتی‌اکسیدان می‌باشند. هر چه مقدار F بیشتر باشد یعنی آنتی‌اکسیدان اثربخش‌تر است. ORR معکوس معیار قدرت است که آن را نسبت سرعت اکسایش نیز می‌نامند و هر چه مقدار آن کمتر باشد آنتی‌اکسیدان قوی‌تر است. اگر مقدار آن از یک بیشتر باشد، آنتی‌اکسیدان یک پراکسیدان محسوب می‌شود:

$$ORR = W_{inh}/W_0 \quad (2)$$

که W_{inh} و W_0 سرعت اکسایش در حضور و غیاب آنتی‌اکسیدان است (تانژانت مرحله آغازین خطی منحنی سینتیک اکسایش لیپید)

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی روغن آفتابگردان در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد*

Table1-Kinetics parameter of sunflower oil at 80°C (the mean difference at the 0.05% level is significant)

AH Type	AH(mM) غلظت آنتی اکسیدان (میلی مول بر گرم)	IP(min) دوره القا (دقیقه)	$K_{ip}(mMh^{-1})$ شیب نمودار غلظت هیدروپراکسید نسبت به زمان (میلی مول بر ساعت)	[LOOH]m ax (mM) حداکثر غلظت هیدروپراکسید (میلی مول بر گرم)	F فاکتور پایداری	ORR(10^{-3}) نسبت سرعت اکسایش	A فعالیت
CONTROL	0	265 ^a ±0.44	9.81 ^d ±0.06	196 ^d ±2	0	0	0
GA	1.2	2252 ^b ±3	0.22 ^c ±0.00	131 ^b ±2	8.49 ^a ±0.02	23 ^b ±0.04	368 ^a ±9
MG	1.2	2523 ^c ±3	0.22 ^b ±0.00	159 ^c ±0.4	9.51 ^b ±0.02	22.8 ^b ±0.023	416 ^a ±3
TBHQ	1.2	5402 ^d ±6	0.08 ^a ±0.00	113 ^a ±0.58	20.3 ^c ±0.0	8.1 ^a ±0.35	2501 ^b ±104

* (اختلاف میانگین‌ها در سطح ۰/۰۵٪ معنی‌دار است)

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی روغن زیتون در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد

Table 2-Kinetics parameter of olive oil at 80°C (the mean difference at the 0.05% level is significant)

AH Type	AH (mM)	IP (min)	K _{ip} (mMh ⁻¹)	[LOOH] _{max} (mM)	F	ORR(10 ⁻³)	A
نوع آنتی اکسیدان	غلظت آنتی اکسیدان	دوره القا	شیب نمودار غلظت هیدروپراکسید نسبت به زمان	حداکثر غلظت هیدروپراکسید	فاکتور پایداری	نسبت سرعت اکسایش	فعالیت
CONTROL	0	1052 ^a ±0.78	0.61 ^d ±0.01	94.7 ^a ±0.7	0	0	0
GA	1.2	4313 ^c ±8.	0.09 ^b ±0.00	111 ^c ±1	4.09 ^b ±0.00	0.15 ^b ±0.00	26.8 ^a ±0.4
MG	1.2	3443 ^b ±10	0.12 ^c ±0.00	120 ^d ±1	3.27 ^a ±0.00	0.19 ^c ±0.00	16.5 ^a ±0.2
TBHQ	1.2	11188 ^d ±44	0.01 ^a ±0.0	104 ^b ±1	10.6 ^c ±0.0	0.02 ^a ±0.00	363 ^b ±10

** (اختلاف میانگین‌ها در سطح ۰/۰۵٪ معنی دار است)

سیرناشدگی روغن‌ها و چربی‌ها و نیز تمایل آن‌ها به خوداکسایش لیپیدی در نظر گرفته می‌شود (Mendez et al., 1996). از این رو، بیشترین میزان پایداری اکسایشی از دیدگاه ساختار اسید چربی را می‌توان به روغن زیتون نسبت داد. پایین بودن پایداری اکسایشی روغن آفتابگردان را می‌توان به بالا بودن میزان PUFA و نیز پایین بودن میزان تک غیر اشباع (MUFA) آن نسبت داد. بر طبق پایداری اکسایشی تری آسید گلیسرول‌ها، روغن زیتون بیشترین پایداری حرارتی در تشکیل محصولات اولیه (هیدروپراکسیدها) و ثانویه اکسایش را داراست و روغن آفتابگردان به‌طور قابل توجهی ناپایدارتر از زیتون می‌باشد. پایداری اکسایشی بیشتر روغن زیتون در برابر روغن‌های آفتابگردان را می‌توان به مقادیر جزئی بیشتر اسید اولئیک و به‌ویژه مقادیر جزئی اسید لینولنیک در زیتون مرتبط دانست. سرعت اکسایش نسبی اسیدهای اولئیک، لینولئیک و لینولنیک به ترتیب ۱:۱۲:۲۵ گزارش شده است (Hsieh and Kinsella, 1980). از مقایسه مقادیر زمان القا، شیب نمودار در ناحیه خطی (KIP) در دو نمونه روغن آفتابگردان و زیتون، مشاهده می‌شود روغن زیتون به علت بالا بودن مقدار اسیدهای چرب تک غیر اشباع، پایداری اکسایشی بالاتری نسبت به روغن آفتابگردان نشان می‌دهد. طول دوره القا (مدت زمان لازم برای انتقال واکنش از فاز آغازین به فاز انتشار) به عنوان معیاری مناسب برای اندازه‌گیری کمی پایداری اکسایشی سیستم‌های لیپیدی در نظر گرفته می‌شود. تغییرات عدد پراکسید در برابر زمان نشان می‌دهد سرعت تشکیل هیدروپراکسیدها در زمان خاص به یک‌باره دچار تغییر شده، شروع به افزایش می‌کند که این بیانگر انتقال واکنش از فاز آغازین به فاز انتشار می‌باشد (Farhoosh, 2016) هر دو آنتی-اکسیدان اسیدگالیک و متیل‌گالات دارای سه گروه هیدروکسیل متصل به حلقه آروماتیک هستند با این تفاوت که در متیل‌گالات یک گروه متیل استر جایگزین گروه کربوکسیلی شده است. گروه‌های هیدروکسیل در متیل‌گالات به دلیل وجود گروه متیل استر، آنتالپی

همان‌طور که در جدول ۱ و ۲ مشاهده می‌شود، کمترین و بیشترین زمان القا، به ترتیب مربوط به نمونه کنترل و نمونه حاوی آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ می‌باشد که با عنایت به قرارگیری دو گروه هیدروکسیل در موقعیت پارا نسبت به هم در ملکول TBHQ، قوی‌تر بودن این آنتی‌اکسیدان را توجیه می‌کند. در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و در روغن آفتابگردان، آنتی‌اکسیدان متیل‌گالات، فاکتور پایداری (F) و فعالیت آنتی‌اکسیدانی (A) اثربخش‌تری را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده قدرت آنتی‌اکسیدانی بیشتر از اسیدگالیک، می‌باشد. وجود گروه متیل استخلافی در کربوکسیل ملکول متیل‌گالات، منجر به افزایش تشکیل پیوند هیدروژنی درون ملکولی شده و در نتیجه خاصیت آنتی‌اکسیدانی مناسب‌تری را به وجود می‌آورد. هرچند به علت اختلاف کم قدرت آنتی‌اکسیدانی بین دو ملکول اسیدگالیک و متیل‌گالات، سرعت اکسایش در حضور این دو آنتی‌اکسیدان معنی‌دار نمی‌باشد. در روغن زیتون، کمترین و بیشترین مقدار غلظت هیدروپراکسید، مربوط به نمونه کنترل و تیمار متیل‌گالات می‌باشد. به همین ترتیب مقادیر F-ORR-A در تیمار متیل‌گالات، اثربخشی قابل ملاحظه‌ای نسبت به تیمارهای دیگر دارد. در تحقیقات انجام‌شده مقدار اسیدهای چرب چند غیر اشباع (PUFA) به ترتیب به روغن‌های آفتابگردان (۵۵/۲۲ درصد) و زیتون (۹/۲۸ درصد) اختصاص داشت. اسیدهای لینولئیک و اولئیک، اسیدهای چند غیر اشباع و تک غیر اشباع عمده روغن آفتابگردان و زیتون بودند (به ترتیب ۵۴/۶۰ و ۲۷/۸۶ درصد و ۸/۶۷ و ۶۸/۰۴ درصد). روغن آفتابگردان حاوی بیشترین میزان اسید چرب چند غیر اشباع لینولنیک در بین روغن‌های مورد مطالعه بود و پس از آن از این حیث، روغن زیتون قرار گرفت. میزان بالای اسیدهای چرب چند غیر اشباع سبب افزایش اکسایش پذیری روغن‌ها و در نتیجه کاهش پایداری آن‌ها می‌شود. نسبت اسیدهای چرب چند غیر اشباع به اشباع (PUFA/SFA) در روغن آفتابگردان و روغن زیتون، به ترتیب ۳/۳۹ و ۴۸/۴۰ درصد بود. این نسبت معمولاً به‌عنوان معیاری از میزان

تأثیر قطبیت آنتی‌اکسیدان‌ها بر عملکرد آن‌ها در سیستم‌های آبی-لیپیدی توسط پورتر (Porter, 1993) مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاکی از آن بود فعالیت آنتی‌اکسیدان‌های غیر قطبی در مقایسه با آنتی‌اکسیدان‌های قطبی در سیستم‌های پراکنده حاوی فسفولیپید بیشتر است که این اثر را تناقض قطبی نامید. همچنین در مقابل، آنتی‌اکسیدان‌های قطبی عملکرد بهتری در سیستم خالص روغنی تا آنتی‌اکسیدان‌های غیر قطبی داشتند. اسیدگالیک به دلیل دارا بودن تعداد کافی گروه‌های هیدروکسیل تمایل زیادی به فاز آبی نشان می‌دهد که این امر نشان‌دهنده قطبیت بالای آن است (Mattia et al., 2009). در سیستم روغنی، فعالیت آنتی‌اکسیدان‌ها بسته به قطبیت این ترکیبات و نیز توانایی هیدروژن دهنده آن‌هاست و آنتی‌اکسیدان‌های هیدروفیل در سطح مشترک روغن-هوا قرار می‌گیرند و لذا بهتر قادر به محافظت روغن در مقابل اکسایش می‌باشند، نسبت به آنتی‌اکسیدان‌های غیر قطبی که در فاز روغن پراکنده می‌شوند (Zhu et al., 2013). طبق نظریه تناقض قطبی، متیل‌گالات با وجود قدرت مهارکنندگی ضعیف‌تر رادیکال آزاد نسبت به اسیدگالیک، اما به دلیل قطبیت کمتر در مقایسه با اسیدگالیک، در سیستم امولسیون بهتر از محصولات اولیه اکسایش لیپیدی می‌باشند که به دلیل پایداری کم از طریق مکانیسم‌های تجزیه‌ای مختلف، ترکیبات کربونیل با پایداری بالاتر را به وجود می‌آورند. اندازه‌گیری ترکیبات کربونیل حاصل از تجزیه هیدروپراکسیدها، معیار مناسبی برای سنجش میزان توسعه واکنش‌های اکسایشی است. اندازه‌گیری این ترکیبات اهمیت بسیار بالایی در سنجش تندی و ایمنی روغن‌های گیاهی در فرآیندهای حرارتی دارند. تغییرات عدد کربونیل حین آون‌گذاری برای همه نمونه‌های روغن، روند افزایشی نشان داد.

تفکیک پیوند کمتری دارند و در نتیجه قدرت الکترون دهنده‌گی بیشتری از خود نشان می‌دهند (Farhoosh and Nystrom, 2018; Asnaashari et al., 2014) پارامترهای سینتیکی مربوط به اثر آنتی‌اکسیدان‌ها بر سرعت تشکیل هیدروپراکسیدها در روغن آفتابگردان در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. فاکتور پایداری (F) که توانایی آنتی‌اکسیدان‌ها در متوقف کردن زنجیره رادیکالی اکسایش به‌وسیله ایجاد برهمکنش‌های مختلف با رادیکال پراکسید نشان می‌دهد، برای آنتی‌اکسیدان TBHQ به‌طور معنی‌دار، بالاتر از مقادیر به‌دست‌آمده برای دو آنتی‌اکسیدان دیگر می‌باشد. این فاکتور متأثر از دوره القای آنتی‌اکسیدان‌ها می‌باشد و با توجه به اثربخشی آنتی‌اکسیدان‌ها در افزایش طول دوره القا، قابل‌انتظار می‌باشد. بالاترین مقدار به‌دست‌آمده در مورد پارامتر سرعت اکسایش ORR، که شرکت آنتی‌اکسیدان در سایر واکنش‌ها را نشان می‌دهد، مربوط به آنتی‌اکسیدان اسیدگالیک می‌باشد. پارامتر فعالیت آنتی‌اکسیدانی A که نشانگر کارایی کلی آنتی‌اکسیدان‌ها است در TBHQ بالاتر از دو آنتی‌اکسیدان دیگر می‌باشد. در خصوص فعالیت اسیدهای دی‌هیدروکسی بنزوئیک در برابر رادیکال‌های پراکسیل به روش انتقال هیدروژن، دو خصوصیت مهم ساختمانی مطرح است: اول این که گروه هیدروکسیلی که قرار است اتم هیدروژن را انتقال دهد باید در موقعیت متا نسبت به گروه کربوکسیل باشد و دوم این که این گروه هیدروکسیل باید در موقعیت پارا یا اورتو نسبت به سایر گروه‌های هیدروکسیل قرار گیرد (Pérez-González et al., 2014). محققان گزارش نموده‌اند عملکرد آنتی‌اکسیدان‌ها به عوامل مختلفی از جمله برهمکنش آن با محیط اکسایشی، روغن یا امولسیون، بستگی دارد. بر طبق پدیده‌ای که به تناقض قطبی از آن یاد می‌شود، آنتی‌اکسیدان‌های قطبی در محیط‌های روغنی تا امولسیونی مؤثرتر واقع می‌شوند (Huang et al., 1996; Frankel et al., 1994).

جدول ۳- عدد کربونیل روغن آفتابگردان در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد (اختلاف میانگین‌ها در سطح ۰/۰۵٪ معنی‌دار است)

AH Type	AH(mM)	IP(min)	T _{43.5} (min)	CV _{IP} (mMg ⁻¹)
نوع آنتی‌اکسیدان	غلظت آنتی‌اکسیدان	دوره القا	زمان لازم برای رسیدن به عدد کربونیل ۴۳/۵	عدد کربونیل در دوره القا
CONTROL	0	265 ^a ±0.44	351 ^a ±1	28.8 ^c ±0.0
GA	1.2	2252 ^b ±3	3001 ^c ±16	21.8 ^a ±0.8
MG	1.2	2523 ^c ±3	2936 ^b ±9	29.9 ^d ±0.0
TBHQ	1.2	5402 ^d ±6	6639 ^d ±47	23.2 ^b ±0.7

همان‌طور که مشاهده می‌شود زمان لازم برای رسیدن به عدد کربونیل بحرانی در دو تیمار اسیدگالیک و TBHQ، بیشتر بوده و در نتیجه عملکرد بهتری داشتند. در تیمار اسیدگالیک و TBHQ، تغییرات عدد کربونیل، در انتهای آون‌گذاری با کاهش روبرو می‌شود که احتمالاً ناشی از تجزیه ترکیبات کربونیل و تولید ترکیبات پلیمری است. که با آزمون عدد کربونیل قابل‌اندازه‌گیری نیستند.

جدول ۴- عدد کربونیل روغن زیتون در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد (اختلاف میانگین‌ها در سطح ۰.۰۵٪ معنی‌دار است)
 Table 4- Carbonyl index of olive oil at 80°C (the mean difference at the 0.05% level is significant)

AH Type	AH(mM)	IP(min)	T _{43.5} (min)	CV _{IP} (mMg ⁻¹)
نوع آنتی‌اکسیدان	غلظت آنتی‌اکسیدان	دوره القا	زمان لازم برای رسیدن به عدد کربونیل ۴۳/۵	عدد کربونیل در دوره القا
CONTROL	0	1052 ^a ±0.78	1221 ^a ±10	26.8 ^b ±1.0
GA	1.2	4313 ^c ±8	4932 ^c ±51	26.5 ^b ±1.1
MG	1.2	3443 ^b ±10	4560 ^b ±31	20.5 ^a ±2.8
TBHQ	1.2	11188 ^d ±44	13092 ^d ±143	26.5 ^b ±1.5

در محیط واکنش، تأثیر بسزایی در بهبود عملکرد آنتی‌اکسیدان‌ها دارند. تعیین پایداری اکسایشی بر اساس عدد کربونیل، نتایج مشابهی با عدد پراکسید نشان می‌دهد و تیمارهای با عملکرد بهتر در به تأخیر انداختن دوره القا، عملکرد به‌مراتب بهتری در کاهش تولید ترکیبات کربونیل از خود نشان دادند.

نتیجه‌گیری

اثربخشی بهتر اسیدگالیک در مقایسه با متیل‌گالات در روغن زیتون و اثربخشی بهتر متیل‌گالات در مقایسه با اسیدگالیک در روغن آفتابگردان تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، نشان می‌دهد ترکیب اسید چرب، ماهیت سیستم‌های لیپیدی و موقعیت قرارگیری آنتی‌اکسیدان‌ها

منابع

- Asnaashari, M., Farhoosh, R., and Sharif, A. (2014). Antioxidant activity of gallic acid and methyl gallate in triacylglycerols of Kilka fish oil and its oil-in-water emulsion. *Food Chemistry*, 159, 439-444. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.038>
- Baccouri, O., Guerfel, M., Baccouri, B., Cerretani, L., Bendini, A., Lercker, G., Zarrouk, M., and Daoud Ben Miled, D. (2008). Chemical composition and oxidative stability of Tunisian monovarietal virgin olive oils with regard to fruit ripening. *Food Chemistry*, 109, 743-754. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.034>
- Becker, E.M., Nissen, L.R., and Skibsted, L.H. (2004). Antioxidant evaluation protocols: food quality or health effects. *European Food Research and Technology*, 219, 561-571. <https://doi.org/10.1007/s00217-004-1012-4>
- Bendary, E., Francis, R.R., Ali, H.M.G., Sarwat, M.I., and Hady, S.El. (2013). antioxidant and structure-activity relationships (SARs) of some phenolic and anilines compounds. *Annals of Agricultural Science*, 58,173-181. <https://doi.org/10.1016/j.aaoas.2013.07.002>
- Borde, V., UPangrikar, P.P., and Tekale, S.U. (2011). Gallic Acid in Ayurvedic Herbs and Formulations. *Recent Research in Science and Technology*, 3(7), 51-54.
- Budilarto, E. S., & Kamal-Eldin, A. (2015). The Supramolecular Chemistry of Lipid Oxidation and Antioxidation in Bulk Oils (accepted article). *European Journal of Lipid Science and Technology*, 1-74. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400200>
- Cao G., Sofic E., Prior R.L. (1997) Antioxidant and prooxidant behavior of flavonoids: Structure-activity relationships. 22(5),749-760. [https://doi.org/10.1016/s0891-5849\(96\)00351-6](https://doi.org/10.1016/s0891-5849(96)00351-6)
- Chaiyasit, W., McClements, D.J., and Decker, E.A. (2005). The relationship between the physicochemical properties of antioxidants and their ability to inhibit lipid oxidation in bulk oil and oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(12), 4982-8. <https://doi.org/10.1021/jf0501239>
- Choe, E., and Min, D. B. (2009). Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 8, 345-358. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2009.00085>
- Cuvelier, M. E., Richard, H., and Berset, C. (1992). Comparison of the antioxidative activity of some acid-phenols: structureactivity relationship. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 56(2), 324-325. <https://doi.org/10.1271/bbb.56.324>
- Denisove E, Khudyakov I. (1987) Mechanism of action and reactivities of the free radicals of inhibitors. *Chem Rev* 87:1313-1357. <https://doi.org/10.1021/cr00082a003>
- Endo, Y., Li, C.M., Tagiri-Endo, M., and Fugimoto, K. (2001). A modified method for the estimation of total carbonyl compounds in heated and frying oils using 2-propanol as a solvent. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 10, 1021-1024. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0381-1>
- Farhoosh, R. (2005). Antioxidant activity and mechanism of action of butein in linoleic acid. *Food Chemistry*, 93, 633-639. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.041>
- Farhoosh, R. (2007). The effect of operational parameters of the Rancimat method on the determination of the oxidative stability measures and shelf life of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, 205-209. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-1030-4>

15. Farhoosh, R., Niazmand, R., Rezaei, M., and Sarabi, M. (2008). Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under rancimat test conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 587-592. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200800004>
16. Farhoosh R., Tavasoli Kafrani M.H. (2011) Simutaneous monitoring of conventional qualitative indicators during frying of sunflower oil. *Food chemistry* 125: 209-213. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.08.064>
17. Farhoosh, R., and Hoseini-Yazdi, S.Z. (2013). Shelf-life prediction of olive oils using empirical models developed at low and high temperatures. *Food Chemistry*, 141, 557-565. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.03.024>
18. Farhoosh, R., and Hoseini-Yazdi, S. Z. (2014). Evolution of Oxidative Values during Kinetic Studies on Olive Oil Oxidation in the Rancimat Test. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(2), 281-293. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2368-z>
19. Farhoosh, R., Johnny, S., Asnaashari, M., Molaahmadibahraseman, N., and Sharif, A. (2016a). Structure-antioxidant activity relationships of *o*-hydroxyl, *o*-methoxy, and alkyl ester derivatives of *p*-hydroxybenzoic acid. *Food Chemistry*, 194, 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.003>
20. Farhoosh, R., Sharif, A., Asnaashari, M., Johnny, S., and Molaahmadibahraseman, N. (2016b). Temperature-dependent mechanism of antioxidant activity of *o*-hydroxyl, *o*-methoxy, and alkyl ester derivatives of *p*-hydroxybenzoic acid in fish oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93, 555-567. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2790-0>
21. Farhoosh R, Nystrom L.(2018) antioxidant potency of gallic acid, methyl gallate and their combinations in sunflower oil triacylglycerols at high temperature. *Food chemistry* 244:29-35. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.025>
22. Frankel, E.N. (1980). Lipid oxidation. *Progress in Lipid Research*, 19, 1-22. [https://doi.org/10.1016/0163-7827\(80\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0163-7827(80)90006-5)
23. Frankel, E.N. (2005). Lipid Oxidation. The Oily Press LTD. Dundee, Scotland.
24. Frankel, E.N., Huang, S.W., Kanner, J., and German, J.B. (1994). Interfacial phenomena in the evaluation of antioxidants: bulk oils vs. emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 1054-1059. <https://doi.org/10.1021/jf00041a001>
25. Hsieh RJ, Kinsella JE (1980) Oxidation of polyunsaturated fatty acids: mechanisms, products, and inhibition with emphasis on fish. *Adv Food Nutr Res* 33: 233-341. [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(08\)60129-1](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(08)60129-1)
26. Huang, S.W., Frankel, E.N., Schwarz, K., Aeschbach, R., and German, J.B. 1996. Antioxidant activity of carnosic acid and methyl carnosate in bulk oils and oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 2951-2956. <https://doi.org/10.1021/jf960068r>
27. Kamal-Eldin, A. (2003). Lipid oxidation pathways. AOCS Press: USA. <https://doi.org/10.1201/9781003040316>
28. Kikuzaki, H., Hisamoto, M., Hirose, K., Akiyama, K., and Taniguchi, H. (2002). Antioxidant properties of ferulic acid and its related compounds, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 2161-2168. <https://doi.org/10.1021/jf011348w>
29. Kim, S.H, Jun, C.D., Suk, K., Choi, B.J., Lim, H., Park, S., Lee, S.H., Shin, H.Y., Kim, D.K., and Shin, T.Y. 2006. Gallic acid inhibits histamine release and pro-inflammatory cytokine production in mast cells. *Toxicol Science* , 91:123-131. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfj063>
30. Leopoldini, M., Pitarch, I. P., Russo, N., and Toscano, M. (2004a). Structure, conformation and electronic properties of apigenin, luteolin, and taxifolin antioxidants. A first principle theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108, 92-96. <https://doi.org/10.1021/jp035901j>
31. Leopoldini, M., Marino, T., Russo, N., and Toscano, M. (2004b). Antioxidant properties of phenolic compounds: H-atom versus electron transfer mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108, 4916-4922. <https://doi.org/10.1021/jp037247d>
32. Leopoldini, M., Russo, N., and Toscano, M. (2011). The molecular basis of natural polyphenolic antioxidants. *Food Chemistry*, 125, 288-306. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.08.012>
33. Marinova, E.M., and Yanishlieva, N.V. (1992). Effect of temperature on the antioxidative action of inhibitors in lipid autoxidation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 60, 313-318. <https://doi.org/10.1002/JSFA.2740600307>
34. Matalgyto, F.S., and Al-Khalifa, A.S. (1998). Effect of microwave oven heating on stability of some oil and fats. *Arab Gulf Journal of Scientific Research*, 16, 21-40. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1152481>
35. Mattia, C.D.D., Sacchetti, G., Mastrocola, D., and Pittia, P. 2009. Effect of phenolic antioxidants on the dispersion state and chemical stability of olive oil O/W emulsions. *Food Research International (Ottawa, Ont.)*, 42(8): 1163-1170. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.05.017>

36. Merkl R., hrádková I., Filip V., Smidrkal J. (2010) Antimicrobial and antioxidant properties of phenolic acids alkylesters. *Czech J Food Sci* 28:275-279. <https://doi.org/10.17221/132/2010-CJFS>
37. Mendez, E., Sanhueza, J., Speisky, H., and Valenzuela, A. 1996. Validation of the Rancimat test for the assessment of the relative stability of fish oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 1033-1037. <https://doi.org/10.1007/BF02523412>
38. Pekkarinen, S., Heinonen, M., and Hopia, A. (1999). Flavonoids quercetin, myricetin, kaempferol and (+)-catechin as antioxidants in methyl linoleate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 499-506. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(19990315\)79:4<499::AID-JSFA204>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(19990315)79:4<499::AID-JSFA204>3.0.CO;2-U)
39. Pe´rez-González, A., Galano, A and Alvarez-Idaboy, J.R. (2014). Dihydroxybenzoic acids as free radical scavengers: Mechanisms, kinetics, and trends in activity. *New Journal of Chemistry*, 38, 2639-2652. <https://doi.org/10.1039/C4NJ00071D>
40. Pokorny, J. 1987. Major factors affecting the autoxidation of lipids. In H.W.S. Chan (Ed.), *Autoxidation of Unsaturated Lipids* (pp. 141-205). Academic Press: London.
41. Porter, W.L. (1993). Paradoxical behavior of antioxidants in food and biological systems, in *Antioxidants: Chemical, Physiological, Nutritional and Toxicological Aspects* (William, G.M., ed.), (pp. 93-122). Princeton Scientific, Princeton. <https://doi.org/10.1177/0748233793009001-209>
42. Rice-Evans, C.A., Miller, N.J., and Paganga, G. 1996. Structure-antioxidant activity relationship of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Chemistry*, 20, 933-956. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(95\)02227-9](https://doi.org/10.1016/0891-5849(95)02227-9)
43. Shahidi, F., Janitha, P. K. and Wanasundara, P. D. (1992). Phenolic antioxidants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 32, 67-103. <https://doi.org/10.1080/10408399209527581>
44. Wanasundara, P.K., and Shahidi, F. (2005). Antioxidants: science, technology, and applications. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey. Pp: 431-489. <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio002>
45. Yanishlieva, N. V., and Marinova, E. M. (1992). Inhibited oxidation of lipids I. Complex estimation and comparison of the antioxidative properties of some natural and synthetic antioxidants. *Fats Science Technology*, 94, 374-379. <https://doi.org/10.1002/lipi.19920941004>
46. Yanishlieva, N.V., and Marinova, E. M. (1995). Effects of antioxidants on the stability of triacylglycerols and methyl esters of fatty acids of sunflower oil. *Food Chemistry*, 54, 371-382. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(95\)00061-M](https://doi.org/10.1016/0308-8146(95)00061-M)
47. Yanishlieva, N.V., Marinova, E.M., Gordon, M.H., and Raneva, V.G. (1999). Antioxidant activity and mechanism of action of thymol and carvacrol in two lipid systems. *Food Chemistry*, 64, 59-66. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00086-7](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00086-7)
48. Zhu, Y., Long, Q.Z., Zhou, B., Prenzler, P.D., and Zhong, H.Y. (2013). Antioxidant Activity of Phenolic Compounds in Bulk Camellia Oil and Corresponding Oil in Water (O/W) Emulsions. *Advance Journal of Food Science and Technology*, 5, 1238-1243. <http://dx.doi.org/10.19026/ajfst.5.3089>