DOI: http://dx.doi.org/10.22104/jift.2017.483

فصلنامه فناوری‌های نوین غذایی، سال چهارم، شماره ۱۶، صفحه ۶۶-۵۷، تابستان ۱۳۹۶

بررسی مقایسه‌ای اثر آنتی‌اکسیدانی گل گاو زبان، گل بابونه و برگ‌های چای سبز و سیاه بر فتواکسایش اولئیک اسید با استفاده از کمپلکس‌های پورفیرینی محلول در آب به‌عنوان کاتالیزگر

مهدی حاجی محمدی[1*] ، ملیحه باقری[2]

1. استادیار، گروه شیمی فیزیک-معدنی-نانو، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی تهران
2. دانش آموخته کارشناسی ارشد، شیمی معدنی دانشگاه خوارزمی تهران

(تاریخ دریافت: 95/12/3، تاریخ پذیرش:96/1/22)

چکیده

فتواکسیداسیون لیپیدها، فرایند شیمیایی نامطلوبی است که در آن اسیدهای چرب ضروری به‌وسیله گونه فعال اکسیژن یگانه به پراکسید تبدیل می‌شوند. در این مطالعه از عصاره‌های آبی برگ‌های چای سبز و سیاه *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze، گل بابونه *Chamaemelum nobile* (L.) All و گل گاوزبان ایرانی *Echium amoenum* Fisch and C.A. Mey که به‌ترتیب از رویشگاه‌های طبیعی لاهیجان، شیراز و پارک ملی گلستان جمع آوری شده بودند جهت جلوگیری از تبدیل اولئیک اسید به پراکسید استفاده شد. عصاره‌های آبی مورد نظر به روش خیساندن استخراج شد. تولید اکسیژن یگانه و محصولات پراکسیدی در حضور فتوکاتالیزگر H_2TCPP (مزو-تترا کربوکسی فنیل پورفیرین) و نور به‌وسیله روش‌های طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن، طیف سنجی UV-Vis و تیتراسیون یدومتری اثبات شد. نتایج آنتی‌اکسیدانی این گیاهان نشان داد که به‌ترتیب عصاره‌های آبی گل گاوزبان، برگ چای سیاه و سبز و سپس گل بابونه توانستند به میزان 42/75، 38/34، 36/98 و 33/51 درصد از تبدیل فتواکسیداسیونی اولئیک اسید به پراکسید جلوگیری کنند. این در حالی است که این مقدار بازدارندگی در تبدیل اولئیک اسید به پراکسید برای آنتی‌اکسیدان شیمیایی اسید اسکوربیک 20/32 درصد به‌دست آمد. هم‌چنین نتایج این پژوهش نشان داد که خاصیت آنتی‌اکسیدانی گل گاوزبان ایرانی در حلال‌های آلی استونیتریل، اتانول و متانول حفظ می‌شود.

واژه‌های کلیدی: گونه‌های فعال اکسیژن، اکسیژن یگانه، گل گاوزبان ایرانی، اسید چرب غیراشباع، آنتی‌اکسیدان.

* نویسنده مسئول: hajimohammadi@khu.ac.ir

1- مقدمه

گونه‌های فعال اکسیژن (ROS)،[1] شامل آنیون رادیکال سوپراکسید، اکسیژن یگانه، رادیکال هیدروکسیل و پراکسید هیدروژن می‌باشند[1، 2]. از نظر بیولوژیکی، گونه‌های فعال اکسیژن به‌عنوان یک محصول فرعی طبیعی از متابولیسم طبیعی اکسیژن تشکیل می‌شود. تحت شرایط خاص مانند گرما یا قرار گرفتن در معرض اشعه UV سطح آن‌ها افزایش می‌یابد که این امر باعث آسیب رساندن به ساختار سلول و زمینه ساز بروز انواع بیماری‌ها می‌شود [3-5]. هم‌چنین عواملی مثل دخانیات، داروها و اشعه‌ها هم در تولید ROSها موثرند [6]. حاصل فعالیت گونه‌های فعال اکسیژن در بدن انواع دژنراسیون ، سرطان، دیابت، نارساییهای قلبی، آسیبهای مغزی، مشکلات عضلانی، پیری زودرس، آسیبهای چشمی و در کل ضعف سیستم ایمنی بدن است [3-5]. یکی از گونه‌های فعال اکسیژن، اکسیژن یگانه است که از برانگیخته شدن اکسیژن به‌وسیله نور، گونه فعال اکسیژن یگانه به‌وجود می‌آید[7]. در صورت اکسید شدن روغن‌های خوراکی یا هر گونه هیدرولیز یا حرارت شدید و طولانی اسید چرب به‌وجود می‌آید [8]. گونه فعال اکسیژن یگانه می‌تواند با پیوندهای دوگانه اسیدهای چرب غیراشباع واکنش دهد و منجر به تولید پراکسید شود که کیفیت غذا یا چربی را نامطلوب می‌سازد. از طرف دیگر واکنش‌های پراکسیداسیون لیپیدی که از عوامل اساسی بسیاری از فرایندهای بیولوژیکی مثل سرطان و مرگ سلول‌ها است توسط گونه سمی اکسیژن یگانه موجود در مجاورت چربی آغاز می‌شود [1، 9]. در واقع پراکسیداسیون آغازگر واکنش‌های زنجیره‌ای است که منجر به تجزیه فسفولیپیدها می‌شود و یا آغازگر واکنش‌های افزایشی پلیمریزاسیون اکسایش لیپیدها یا قسمتی از آن است [10]. تولید اکسیژن یگانه با روش‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی امکان پذیر است اما استفاده از یک روش بیش‌تر از روش‌های دیگر مورد توجه است و آن استفاده از حساس‌سازها یا فتو کاتالیزگرها است [11]. هنگامی که در یک سیستم، جزیی وجود داشته باشد که بتواند جاذب انرژی به خصوص نور باشد، عملی به نام فتوحساس‌سازی حاصل می‌شود که نتیجه آن تولید گونه فعال اکسیژن یگانه از اکسیژن هوا است. به این جاذب انرژی، فتوکاتالیزور یا، فتوحساس‌ساز می‌گویند. پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها به دلیل دارا بودن الکترون‌های غیرمستقر زیاد در ساختار خود می‌توانند به‌عنوان حساس ساز (کاتالیزگر) واکنش فتواکسیداسیون اسیدهای چرب را تسریع بخشند [11].

آنتی‌اکسیدان‌ها به‌عنوان اصلیترین راه مبارزه با گونه‌های فعال اکسیژن و بازسازی سلولهای تخریب شده مطرح میشوند. در واقع آنتی‌اکسیدان به‌صورت شیمیایی یا طبیعی باعث خنثی کردن اثر گونه‌های فعال اکسیژن و رادیکال‌های آزاد می‌گردند. آنتی‌اکسیدان‌های مصنوعی مانند هیدروکسی آنیزول بوتیله ، هیدروکسی تولوئن بوتیله ، پروپیل گالات و ترسیو بوتیل هیدروکینون دارای ساختار فنولی می‌باشند [12]. عوارض استفاده از این ترکیبات از جمله خاصیت سرطان‌زایی و بیماری‌های کرونری قلب سبب شده تا مصرف آن‌ها در برخی کشورها محدود شود و استفاده از عصاره‌های گیاهی به‌عنوان منابع آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی بیش از پیش مورد علاقه دانشمندان قرار گیرد [13-15].

چای *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze گیاهی است از شاخه نهاندانگان یک پایه و از رده دو لپه‌ای‌ها است که به‌طور معمول از برگ و جوانه‌های برگی آن برای تهیه نوشیدنی استفاده می‌شود. چای سفید، چای زرد، چای سبز، چای سیاه و ... همگی از این گونه بوده و تنها فرایند فراوری آن‌ها با یکدیگر تفاوت دارد [16]. تفاوت این چای‌ها در میزان اکسیداسیون برگ‌های گونه گیاهی *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze است. با توجه به این‌که نیاز آبی چای حدود 1200 میلی‌متر می‌باشد، بهترین منطقه برای کاشت و برداشت آن در مناطق چای کاری شمال کشورمان است. یکی دیگر از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی بابونه است[17]. بابونه با نام علمی *Chamaemelum nobile* (L.)All از خانواده کاسنی می‌باشد. ارتفاع بوته بین 40 تا 80 سانتی‌متر، ریشه‌ها مخروطی و سطحی و برگ‌ها کشیده هستند و گل‌ها در بابونه در انتهای ساقه قرار گرفته اند. در ایران نیز گونه‌های مختلف جنس بابونه در منطقه غرب لرستان بین خرم آباد و درود، شمال غربی اندیمشک، در خوزستان، صالح آباد، هفت گل، شوشتر، شیراز، ایرانشهر و اطراف تهران یافت می‌شود. هم‌چنین گاو زبان *Echium amoenum* Fisch and C.A. Mey گیاهی است علفی و یکساله، ارتفاع ساقه آن تا 60 سانتی‌متر

1. Reactive oxygen species

می‌رسد. ساقه آن شیار دار وخاردار می باشد [20-18]. برگ‌های این گیاه ساده و پوشیده از تارهای خشن است. گل‌های آن به رنگ آبی، سفید، بنفش و آبی می باشد .از نظر اکولوژیکی گاو زبان به احتامل زیاد از شمال آفریقا به نواحی دیگر راه یافته و امروزه در منطقه مدیترانه، نواحی شمال آفریقا و قسمت‌هایی از خاورمیانه می‌روید. گل، برگ و سرشاخه‌های گلدار آن به مصرف دارویی می‌رسد. گیاه گاو زبان متعلق به خانواده گاوزبانیان است که دارای 131 جنس و 2200 گونه علفی، بوته‌ای یک ساله و چند ساله است[20-18]. لازم به ذکر است که متاسفانه در منابع ایرانی کم‌تر به خواص آنتی‌اکسیدانی گاوزبان ایرانی پرداخته شده است و بیش‌تر گاو زبان اروپایی مورد توجه قرار گرفته است [19، 20].

با توجه به این‌که مطالعات کمی در ارتباط با اثر آنتی‌اکسیدانی گونه‌های گیاهی روی فتواکسیداسیون اسیدهای چرب صورت گرفته است، [21]. همان‌طور که در شکل (1) مشاهده می‌شود هدف از انجام این پژوهش، ارزیابی خاصیت بازدارندگی آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی چای سیاه، بابونه، گل گاوزبان و چای سبز در مقابل آنتی‌اکسیدان شیمیایی اسیدآسکوربیک (ویتامین ث)، روی فتواکسیداسیون اسید اولئیک است.

2- مواد و روش ها

2-1- جمع آوری نمونه‌های گیاهی

چای سبز و سیاه، بابونه و گاوزبان ایرانی به‌ترتیب از رویشگاه‌های طبیعی لاهیجان (در اردیبهشت ماه1393)، شیراز (در تیر ماه 1393) و پارک ملی گلستان (در خرداد ماه 1393) جمع آوری شدند و با استفاده از ویژگی‌های ظاهری و ارگانولپتیک اصالت علمی گیاهان دارویی انجام شد. اندام برگ از چای سبز و سیاه و اندام گل از گاوزبان و بابونه تفکیک شده و در دمای محیط خشک شدند و به ذرات کوچک آسیاب شدند.

2-2- تهیه عصاره آبی با استفاده از روش خیساندن[1]

به‌صورت جداگانه 10 گرم از برگ چای سبز و سیاه و گل گاوزبان و گل بابونه به ارلن حاوی200 میلی لیتر آب مقطر اضافه شدند و به مدت 48 ساعت در دمای اتاق روی دستگاه همزن مغناطیسی به آرامی مخلوط شدند تا استخراج عصاره به‌طور کامل انجام گیرد. سپس مخلوط حلال و گیاه توسط کاغذ صافی جنس واتمن از هم جدا شد تا عصاره های اولیه به‌دست آید. عصاره‌های اولیه وارد دستگاه تقطیر روتاری شد و تا مرز خشکی تبخیر شد. در نهایت عصاره مورد نظر برای استفاده در مطالعات آنتی‌اکسیدانی با آب مقطر به حجم 25 میلی‌لیتر رسید [22].

2-3- مواد شیمیایی لازم

استونیتریل، اتانول، دی متیل سولفوکسید، اسید پروپینوئیک، ترفتالدهیداسید، اسید اولئیک، اسید استیک، کلروفرم، پیرول، کلریدآهن (II) از شرکت مرک خریداری شدند. پورفیرین‌های فلزدار و بدون فلز MnTCPPCl، H_2TCPP و FeTCPPCl بر اساس روش لیندسی با استفاده از $FeCl_2$ و $MnCl_2$ تهیه شدند [23].

1. Maceration

شکل(1) شمای کلی از واکنش فتواکسیداسیون اسیدهای چرب غیراشباع در حضور و در غیاب آنتی‌اکسیدان گونه‌های گیاهی گل گاوزبان، بابونه، چای سبز و چای سیاه به‌وسیله گونه فعال اکسیژن یگانه

2-4- دستگاه‌های مورد استفاده برای آنالیز

جهت شناسایی پورفیرین‌های سنتزی از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV/Vis مدل Shimadzu-2100 مجهز به لامپ دوتریوم- تنگستن و آشکارساز آرایه‌ای در طول موج 300 تا 700 نانومتراستفاده شد. جهت شناسایی فراورده‌های حاصل از اکسایش اسید اولئیک از دستگاه NMR مدل BRUKER AMX-300 MHz استفاده شد.

2-5- روش انجام آزمایش‌های فتواکسیداسیون اولئیک اسید در شرایط حضور و عدم حضور آنتی‌اکسیدان گیاهی

0/2 میلی‌لیتر اولئیک اسید، 9 میلی‌لیتر استونیتریل، 1 میلی‌لیتر کاتالیزگر محلول در آب H_2TCPP (مزو-تترا کربوکسی فنیل پورفیرین) با غلظت 1×10^{-6} مولار و 2 میلی‌لیتر آب مقطر (درآزمایش‌های مربوط به بررسی خواص آنتی‌اکسیدانی گونه‌های گیاهی 1 میلی‌لیتر عصاره آبی و 1 میلی‌لیتر آب مقطر) به یک لوله آزمایش اضافه شد. سپس به مدت 2 ساعت نورتابی با 288 عدد لامپ Power LED با شدت LUX59660، قدرت 1 وات و طول موج بیش‌تر از 350 نانومتر انجام شد. لازم به ذکر است که دمای دستگاه نورتابی به‌وسیله یک فن خنک کننده در30- 29 درجه سانتیگراد تنظیم شد[21، 24].

2-6- سنجش پراکسید به روش تیتراسیون یدومتری

2/5 میلی‌لیتر از محلول حاصل از واکنش فتواکسیداسیون اولئیک اسید داخل ارلن ریخته شد و به نسبت 1:3 کلروفرم و اسید استیک به آن اضافه شد. سپس 0/5میلی‌لیتر یدید پتاسیم اشباع به محلول مذکور اضافه شد و به مدت نیم ساعت در تاریکی قرار داده شد تا ید آزاد شود و به رنگ قهوه‌ای در آید. در نهایت 15 میلی‌لیتر آب مقطر به محلول قهوه‌ای رنگ اضافه شد و با محلول تیوسولفات سدیم 0/1 M تیتراسیون انجام شد [25].

2-7- تجزیه تحلیل آماری

آزمایشات در قالب طرح آماری کاملا تصادفی با سه تکرار انجام شد. تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از نرم افزارSAS نسخه 3/9 انجام و سپس میانگین نتایج با استفاده از آزمون دانکن مورد مقایسه قرار گرفت و نمودارها با کمک نرم افزار Excell ترسیم شدند.

3- نتایج و بحث

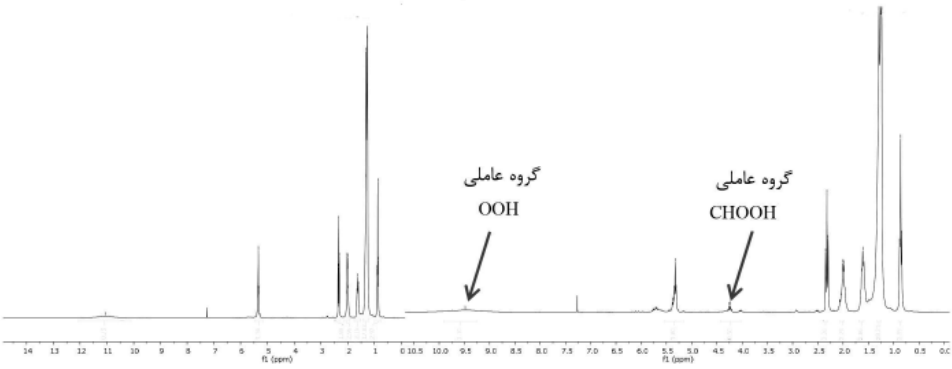
3-1- فتواکسیداسیون اولئیک اسید بدون حضور آنتی‌اکسیدان‌های گیاهی

فتواکسیداسیون اولئیک اسید به محصولات پراکسیدی نشان داد که حضور نور، هوا و فتوکاتالیزگر H_2TCPP نقش کلیدی در انجام واکنش‌ها ایفا می‌کنند (جدول 1، ردیف 1) و نبود هر یک از آن‌ها به معنی عدم پیشرفت واکنش است. (جدول 1، ردیف 2، 3 و 4) لازم به ذکر است که سدیم آزید به عنوان عامل حذف کننده اکسیژن یگانه [24]، تولید پراکسید را متوقف کرد. (جدول 1، ردیف 5) هم‌چنین پیک‌های طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن با مقادیر جابه‌جایی شیمیایی 4/25 و 9/4 ppm (نشان دهنده تولید محصول پراکسیدی) موید انجام واکنش فتواکسیداسیون اولئیک اسید به‌وسیله فتوکاتالیزگر بود و نشان داد که تولید پراکسید از اولئیک اسید به‌وسیله اکسیژن یگانه صورت گرفته است (شکل 2).

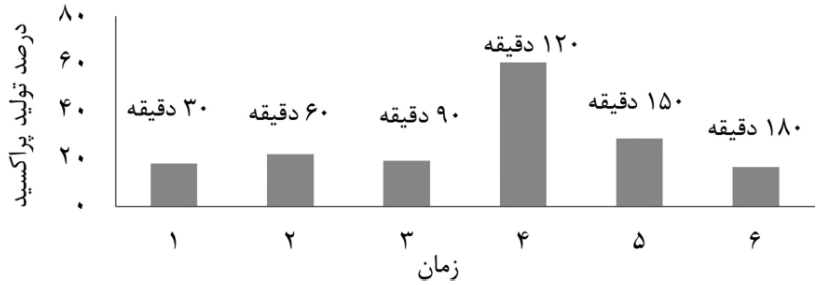
هم‌چنین فتواکسیداسیون اولئیک اسید در زمان‌های متفاوت، (شکل 3) مشخص کرد که در مدت زمان 120 دقیقه بیش‌ترین مقدار اولئیک اسید به پراکسید تبدیل می‌شود.

شکل (4) نشان می‌دهد که H_2TCPP به‌عنوان فتوکاتالیزگر بدون فلز نسبت به پورفیرین‌های فلزدار MnTCPP و FeTCPP، توانست اولئیک اسید را با راندمان بالاتری به پراکسید تبدیل کند. این نتیجه موید پیشرفت واکنش از مسیر اکسیژن یگانه است، زیرا مطابق با آن‌چه که در مقالات علمی آمده، می‌باشد [26]. پورفیرین‌های فلز دار توانایی خوبی در تولید اکسیژن یگانه ندارند. در واقع کمپلکس‌های فلزات پارامغناطیس دارای طول عمر حالت سه تایی کوتاه‌تری نسبت به کمپلکس‌های فلزات دیامغناطیس یا پورفیرین‌های بدون فلز دارند و همین امر منجر به تولید اکسیژن یگانه با بازده کوانتومی کم‌تر می‌شود و در نهایت میزان پراکسید تولیدی هم کاهش می‌یابد.

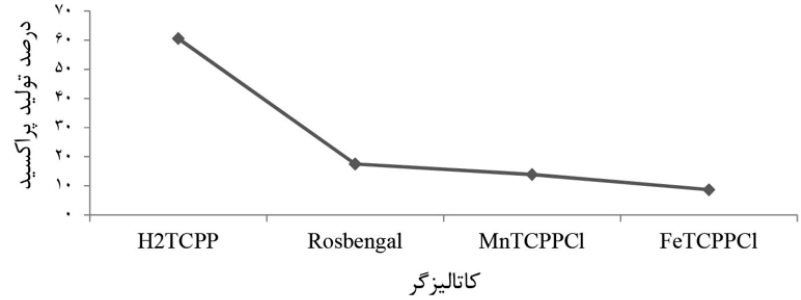
لازم به ذکر است، تخریب فتوکاتالیزگر H_2TCPP که به‌وسیله طیف جذبی UV-Vis ثبت شد (شکل 5)، نشان داد که اکسیژن یگانه حضور موثری در واکنش داشته است که کاتالیزگر را تخریب کرده است.



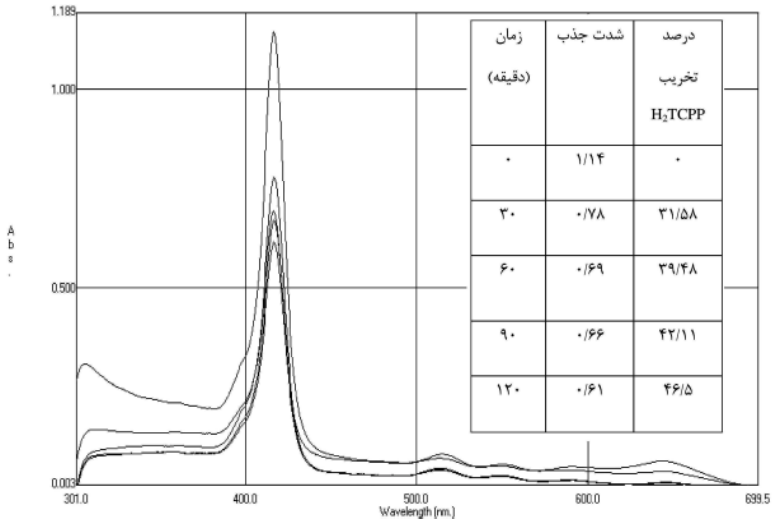
شکل (2) طیف H NMR واکنش فتواکسیداسیون اولئیک اسید در حضور فتو کاتالیزگر (راست) و در غیاب فتوکاتالیزگر (چپ)



شکل (3) اثر زمان در تبدیل فتواکسیداسیونی اولئیک اسید به پراکسید به‌وسیله فتو کاتالیزگر H_2TCPP بدون حضور آنتی‌اکسیدان



شکل (4) اثر کاتالیزگر در تبدیل فتواکسیداسیونی اولئیک اسید به پراکسید در زمان بهینه 120 دقیقه بدون حضور آنتی‌اکسیدان



زمان (دقیقه)	شدت جذب	درصد تخریب H_2TCPP
۰	۱/۱۴	۰
۳۰	۰/۷۸	۳۱/۵۸
۶۰	۰/۶۹	۳۹/۴۸
۹۰	۰/۶۶	۴۲/۱۱
۱۲۰	۰/۶۱	۴۶/۵

شکل (5) طیف جذبی UV-Vis فتوکاتالیزگر H_2TCPP در زمان‌های مختلف در تبدیل فتواکسیداسیونی اولئیک اسید به پراکسید در زمان بهینه 120 دقیقه بدون حضور آنتی‌اکسیدان

جدول (1) اثر اکسیژن، نور و فتوکاتالیزگر روی واکنش فتواکسیداسیون اولئیک اسید در تبدیل فتواکسیداسیونی اولئیک اسید به پراکسید در مدت زمان 120 دقیقه

ردیف	فتوکاتالیزگر	نور	عامل اکسنده	درصد تولید پراکسید
1	H_2TCPP	LED Lamp	O_2	60/62
2	-	LED Lamp	O_2	7/9
3	H_2TCPP	-	O_2	4/05
4	H_2TCPP	LED Lamp	-	3/9
5	H_2TCPP	LED Lamp	O_2	-

در آزمایش ردیف 5 به میزان 0/5 گرم سدیم آزید به‌عنوان عامل حذف کننده قوی اکسیژن یگانه به محلول واکنش افزوده شد.

2-3- عملکرد آنتی‌اکسیدانی عصاره آبی گل گاو زبان، گل بابونه، برگ چای سبز و سیاه و آنتی‌اکسیدان شیمیایی آسکوربیک اسید برروی فتواکسایش اولئیک اسید

میزان عملکرد آنتی‌اکسیدانی گونه‌های گیاهی گل گاو زبان ایرانی، گل بابونه، برگ چای سبز، برگ چای سیاه و آسکوربیک اسید برروی فتواکسایش اولئیک اسید در جدول (2) نشان داده شده است. بر اساس نتایج این جدول، عصاره آبی گل گاو زبان ایرانی توانست درصد تبدیل اسید چرب اولئیک اسید به گونه سمی پراکسید را تا 42/75 درصد کاهش دهد در حالی‌که این مقدار برای عصاره‌های آبی برگ چای سیاه و سبز، گل بابونه و اسکوربیک اسید (به‌عنوان یک آنتی‌اکسیدان شیمیایی) به‌ترتیب 38/34، 36/98، 33/51 و 20/32 درصد بود. این نتایج دلالت بر خاصیت آنتی‌اکسیدانی بالای گل گاوزبان ایرانی در جلوگیری از فتواکسایش اسیدهای چرب دارد. در واقع مشخص شد که گل گاو زبان ایرانی دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی بسیار قوی (حتی بیش‌تر از اسیدآسکوربیک به‌عنوان آنتی‌اکسیدان محلول در آب) در به دام انداختن گونه فعال اکسیژن یگانه و باعث جلوگیری از اکسایش اسیدهای چرب می‌گردد.

3-3- اثر حلال در عملکرد آنتی‌اکسیدانی گل گاو زبان ایرانی

سنجش میزان پراکسید تولید شده از اولئیک اسید در حضور حلال‌های متانول و اتانول مشخص کرد که اثر آنتی‌اکسیدانی گل گاو زبان ایرانی در حضور حلال‌های آلی دیگر نیز حفظ می‌شود. (شکل 6) در واقع این نتیجه تاییدی دوباره بر عملکرد قوی گل گاو زبان ایرانی روی گونه فعال اکسیژن یگانه بود. در حلال‌های قطبی مثل متانول و اتانول به‌دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی، طول عمر اکسیژن یگانه کم‌تر می‌شود [27] و به این دلیل تولید پراکسید از اولئیک اسید کاهش می‌یابد. با این حال وجود این حلال‌ها نتوانست اثر نامطلوبی در خاصیت آنتی‌اکسیدانی گل گاو زبان ایرانی وارد کند. نکته قابل توجه در این مطالعه این بود که تغییر حلال در محیط واکنش نتوانست از قدرت آنتی‌اکسیدانی گل گاو زبان ایرانی روی فعالیت گونه فعال اکسیژن یگانه بکاهد.

4-3- مکانیسم اثر آنتی اکسیدانی عصاره آبی گل گاو زبان، گل بابونه، برگ چای سبز و سیاه برروی فتواکسایش اولئیک اسید

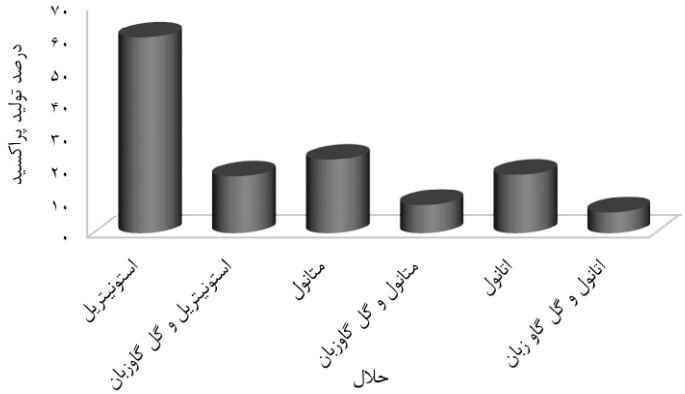
استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی از جمله هیدروکسی آنیزول بوتیله، هیدروکسی تولوئن بوتیله، پروپیل گالات و ترسیو بوتیل هیدروکینون دارای بیش‌ترین گستردگی کاربرد می‌باشند، زیرا از مؤثرترین روش‌های کند نمودن سرعت اکسایش لیپیدها و افزایش عمر نگه‌داری غذاهای لیپیدی و بنابراین جلوگیری از کاهش کیفیت حسی و تغذیه‌ای آن‌ها است. این افزودنی‌ها علی رغم ارزان قیمت بودن و پایداری در مقابل تخریب به دلیل عوارض جانبی که دارند (از جمله خاصیت سرطان زایی و بیماری‌های کرونری قلب)، مورد اقبال عمومی جهت استفاده نمی باشند [12] و باعث استفاده گسترده تر از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی ایمن شده‌اند [13-15].

مطالعات زیادی در ارتباط با اکسیداسیون روغن‌ها و چربی‌ها در حضور اکسیدآن‌های طبیعی انجام شده است. در پژوهش انجام شده توسط نور و همکاران، مشاهده شد که اندیس یدی

جدول(2) میزان عملکرد آنتی‌اکسیدانی گونه‌های گیاهی گل گاو زبان ایرانی، گل بابونه، برگ چای سبز، برگ چای سیاه و آسکوربیک اسید برروی فتواکسایش اولئیک اسید

ردیف	آنتی‌اکسیدان	میزان بازدارندگی از تبدیل اولئیک اسید به پراکسید (٪)
1	گل گاو زبان ایرانی (*Echium amoenum* Fisch & C.A. Mey)	42/75
2	چای سیاه (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze)	38/34
3	چای سبز (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze)	36/98
4	بابونه (*Chamaemelum nobile* (L.)All)	33/51
5	اسید آسکوربیک (ویتامین ث)	20/32

درآزمایش‌های مربوط به گونه‌های گیاهی (ردیف شماره1، 2، 3 و4) 1 میلی‌لیتر عصاره آبی استفاده شد. در آزمایش مربوط به ردیف شماره 60،5 میلی‌گرم آسکوربیک اسید (میزان مجاز مصرف روزانه یک فرد بالغ) استفاده شد. میزان بازدارندگی: درصد تبدیل اولئیک اسید به پراکسید در حضور آنتی‌اکسیدان- درصد تبدیل اولئیک اسید به پراکسید در غیاب آنتی‌اکسیدان).



شکل (6) فتواکسیداسیون اسید چرب غیراشباع اولئیک اسید در محیط آبی - آلی (3:1) با حلال‌های آلی استونیتریل، متانول و اتانول در زمان بهینه 120 دقیقه در حضور و غیاب گل گاوزبان به‌عنوان آنتی‌اکسیدان

روغن پالم حاوی عصاره برگ زردچوبه در مقایسه با روغن حاوی هیدروکسی تولوئن بوتیله در طی مدت زمان سرخ کردن اندیس یدی بالاتری را نشان می‌دهد [28]. هم‌چنین در تحقیق انجام شده توسط مان و همکارانش مشاهده شد که سطح اسیدهای چرب در نمونه‌های روغن حاوی 0/2٪ عصاره برگ زردچوبه مشابه روغن حاوی 0/4٪ رزماری و عصاره مریم گلی می‌باشد [29]. در تحقیق انجام شده توسط ناز و همکاران نیز مشاهده شد که اسید وانیلیک، اسید کافئیک و اسید فرولیک (فنول‌های باز دارنده) و 0/02٪ عصاره چای، اندیس پراکسید روغن‌های زیتون، ذرت و سویای مورد مطالعه را کاهش دادند [30]. فرایند اتواکسیداسیون روغن‌ها و چربی‌ها از طریق یک مکانیسم رادیکال آزاد خودتکثیری روی می‌دهد. بر اساس نظریه فارمر و بولاند واکنش زنجیره‌ای رادیکالی اتواکسیداسیون اسیدهای چرب غیراشباع از 4 مرحله آغازی، انتشار، شکست هیدروپراکسیدها و پایانی تشکیل شده است که می‌تواند منجر به تولید پراکسید شود [8]. این در حالی است که در واکنش فتواکسیداسیون یک حساس‌کننده نظیر کلروفیل انرژی نورانی را جذب کرده و برانگیخته می‌شود. حساس‌کننده برانگیخته شده می‌تواند به حساس‌کننده بنیادی یا یگانه تبدیل شود و یا این که انرژی خود را به مولکول پایه اکسیژن که به فرم سه‌گانه می‌باشد منتقل کرده و تولید گونه فعال اکسیژن یگانه کند. مشخص شده که اکسیژن یگانه 1000 تا 1500 بار سریع‌تر از اکسیژن سه‌تایی واکنش می‌کند. به این ترتیب در مقایسه با اتواکسیداسیون، فتواکسیداسیون واکنشی بسیار سریع‌تر است. هم‌چنین مکانیسم اکسیداسیون از نظر نوع و مقدار هیدروپراکسیدهای حاصله متفاوت است[8]. قابل ذکر است که مطالعات کمی در ارتباط با اثر آنتی‌اکسیدانی گونه‌های گیاهی روی فتواکسیداسیون اسیدهای چرب صورت گرفته است [21]. از آن‌جا که بر اساس یافته‌های علمی برگ چای سبز دارای 82 میلی‌گرم ترکیبات پلی فنولی در 100 گرم

از برگ [31]، برگ چای سیاه دارای 102 میلی‌گرم ترکیبات پلی فنولی در 100 گرم از برگ [30]، گل بابونه دارای 34 میلی‌گرم ترکیبات پلی فنولی در گل [32] و گونه گل گاو زبان دارای 27 میلی‌گرم ترکیبات پلی فنولی در 100 گرم از گل [33] می‌باشند، این گیاهان می‌توانند خواص آنتی‌اکسیدانی مناسبی از خود نشان دهند. نتایج این پژوهش نشان داد که روند به دام انداختن گونه فعال اکسیژن یگانه در این گیاهان نسبت به اسیدآسکوربیک (ویتامین ث) به صورت مقابل می‌باشد: گل گاو زبان > برگ چای سیاه > برگ چای سبز > گل بابونه > اسیدآسکوربیک. مواد موثره موجود در اندام گل گونه گیاهی گاو زبان عبارتند از 13٪ آنتوسیانیدین و 0/15٪ آگلیکون [18]. هم‌چنین دانه گیاه منبع خوبی از اسیدهای چرب گاما لینولنیک اسید است و به‌دلیل حضور این ترکیبات در مطالعات حیوانی اثرات ضد تشنجی این گیاه نشان داده شده است [18]. هم‌چنین این گیاه دارای موسیلاژ به میزان 3 الی 5 درصد می‌باشد. به نظر می‌آید عملکرد آنتی‌اکسیدانی بالای اندام گل گونه گاو زبان ایرانی در مقابل واکنش‌های فتواکسیداسیون به‌دلیل گروه‌های فنولی و به‌خصوص فلاونوئیدی است که به میزان بالایی در این گل این گیاه یافت می‌شود زیرا بر اساس مقالات علمی معتبر گروه‌های فلاونوئیدی نقش بسیار مهمی در حذف گونه فعال اکسیژن یگانه دارند (شکل 7) و اندام گل گونه گیاهی گاو زبان غنی از این ترکیب است [33].

گل گاو زبان ایرانی از لحاظ اکولوژیکی پراکندگی آن بیش‌تر در زمین‌هایی است که تحت اثر تابش ملایم نور خورشید قرار داشته و به‌علاوه از مواد ازته غنی باشد. لذا نوع خودروی آن بیش‌تر در کنار نرده‌ها، باغ‌ها روی تل کودهای طبیعی و مزارع آفتاب گیر می‌روید. این گیاه در ایران و قفقاز انتشار دارد. در منطقه وسیعی از یرک و نواحی شمال ایران، گیلان و مازندران وگلستان، ارتفاعات کندوان، کلاردشت، ارتفاعات چالوس، بین منجیل و رستم آباد در راه رشت، جنگل گلستان و نواحی شمال غرب ایران، بین اردبیل تا آستارا می‌روید.

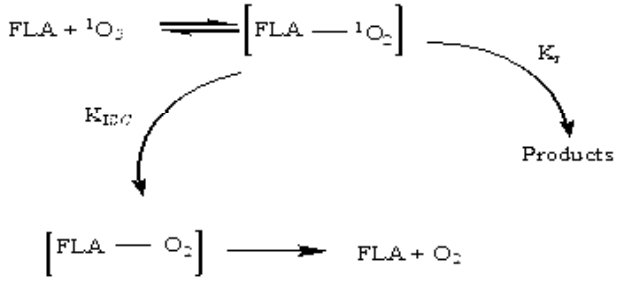
نکته حائز اهمیت این پژوهش این است که تا به حال تحقیقاتی روی خواص آنتی‌اکسیدانی گل گاو زبان در مقابل گونه فعال اکسیژن یگانه انجام نشده است و از این پس می‌توان این گیاه را هم در زمره موادی که دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی هستند قرار داده و در جهت جلوگیری از فتواکسایش و فساد اکسیداتیو چربی‌ها استفاده کرد.

4- نتیجه گیری

گل گاو زبان ایرانی دارای خواص آنتی‌اکسیدانی بسیار مناسبی در جهت جلوگیری از فساد اکسیداتیو اسیدهای چرب است و می‌توان آن را جهت پیشگیری از بیماری‌های ناشی از استرس اکسیداتیو محیط بیولوژیکی به‌صورت خوراکی مصرف کرد. هم‌چنین می‌توان عصاره این گیاه را عنوان افزودنی به روغن‌های خوراکی جهت جلوگیری از فساد اکسیداتیو اسیدهای چرب اضافه کرد. در نهایت پیشنهاد می‌شود که از این گیاه در محیط جاندار استفاده شود تا بتوان از این سرمایه ایرانی در شرکت‌های داروسازی استفاده گردد.

سپاسگزاری

این مقاله از رساله کارشناسی ارشد در دانشگاه خوارزمی تهران استخراج شده و با حمایت مالی این دانشگاه انجام گرفته است که موجب امتنان و سپاسگزاری است.



شکل (7) مکانیسم عملکرد ترکیبات فلاونوئیدی موجود در گل گاو زبان در حذف اکسیژن یگانه

منابع

[1] Wang, S.Y., Jiao, H. (2000). Scavenging Capacity of Berry Crops on Superoxide Radicals, Hydrogen Peroxide, Hydroxyl Radicals and Singlet Oxygen. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 5677−5684.

[2] Schumacker, P.T. (2015). Reactive Oxygen Species in A Dance with the Devil. *Cancer Cell.*, 27, 156-157.

[3] Andrade-Cuvi, M.J., Moreno, Carlota., Zaro, M.J., Vicente, A.R., Concellón, A. (2017). Improvement of the Antioxidant Properties and Postharvest Life of Three Exotic Andean Fruits by UV-C Treatment. *J. Food Qual.*, 2017, 1-10.

[4] Berneburg, M., Plettenberg, H., Medve-Konig, K., Pfahlberg, A., Gers-Barlag, H., Gefeller O., Krutmann, J. (2004). Induction of the photoaging-associated mitochondrial common deletion in vivo in normal human skin. *J. Invest. Dermatol*., 122, 1277–1283.

[5] Hanson, K.M., Simon, J.D. (1998). Epidermal trans-urocanic acid and the UV-A-induced photoaging of the skin. *Proc. Natl. Acad. Sci.* U.S.A., 95, 10576–10578.

[6] Devary, Y., Gottlieb, R.A., Smeal, T., Karin, M. (1992). The mammalian ultraviolet response is triggered by activation of src tyrosine kinases. *Cell.*, 71, 1031–1091.

[7] Min, D.B., Boff, J.M. (2002). Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods. *Comp. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 1, 58-61.

[8] Choe, E., Min, D.B. (2006). Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Comp. Rev. Food Sci. Food Saf* ., 5, 169 – 186.

[9] Gęgotek, L.A., ybałtowska-Kawałko, P.R., Skrzydlewska, E. (2017). Rutin as a Mediator of Lipid Metabolism and Cellular Signaling Pathways Interactions in Fibroblasts Altered by UVA and UVB Radiation. *Oxid Med. Cell Longev.*, 2017, 1-21.

[10] Dobarganes, M.C., Velasco, J. (2002). Analysis of lipid hydroperoxides. *Eu. J. Lipid Sci. Technol*., 104, 420-428.

[11] DeRosa, M., Crutchley, R. (2002). Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coord. Chem. Rev.*, 233, 351-371.

[12] Huda- Faujan, N., Noriham, A., Norrakiah, A., Babji, A. (2009). Antioxidant activity of plants methanolic extracts containing phenolic compounds. *Af. J. Biotechnol*., 8, 484- 489.

[13] Abebe., W. (2002). Herbal medication: potential for adverse interactions with analgesic drugs. *J. Clin . Pharm. Ther.*, 27, 391-401.

[14] O'Hara, M., Kiefer, D., Farrell, K., Kemper, K.A. (1998). A review of 12 commonly used medicinal herbs. *Arch Fam. Med.*, 7, 523–536.

[15] Kobayashi, Y., Nakano, Y., Sakai, A., Kamiya, K.T. (2003). Dietary intake of the flower extracts of German chamomile (Matricariarecutita L) inhibited compound 48/80-induced itch-scratch responses in mice. *Phytomedicine*., 10, 657-64.

[16] Knor, F.J., Vellosa, J.C.R., Beltrame, F.L., Pereira, V.P. (2014). Determination of phenolic compounds and antioxidant activity of green, black and white teas of Camellia sinensis (L.) Kuntze. T*heaceae. Rev. Bras. Plantas Med.*, 16, 490-498.

[17] Sharifzadeh, A., Jebeli Javan, A., Shokri, H., Abbaszadeh, S., Keykhosravy, K. (2016). Evaluation of antioxidant and antifungal properties of the traditional plants against foodborne fungal pathogens. *J. Mycol Med*., 26, 11-17.

[18] Abed, A., Vaseghi, G., Jafari, E., Fattahian, E., Babhadiashar, N., Abed, M. (2014). Echium Amoenum Fisch. Et Mey: A Review on its Pharmacological and

[28] Nor, F.M., Mohamed, S., Idris, N.A., Mail, R. (2008). Antioxidative properties of curcumaga leaf extract in accelerated oxidation and deep frying studies. *J. Am. Oil Chem. Soc*., 86, 141-147.

[29] Che Man, Y.B., Jaswir, I. (2000). Effect of rosemary and sage extracts on frying performance of refined, bleached and deodorized (RBD) palm olein during deep-fat frying. *Food Chem*., 69, 301–307.

[30] Naz, S., Siddigi, R., Sheikh, H., Saeed, SA. (2005). Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep frying. *Food Res. Int*., 38, 127-134.

[31] Pérez-Jiménez, J., Neveu, V., Vos, F., Scalbert, A. (2010). Identification of the 100 richest dietary sources of polyphenols: an application of the Phenol-Explorer database. *Eur. J. Clin. Nutr*., 64, 112–120.

[32] Carnat, A., Carnat, A.P., Fraisse, D., Ricoux, L., Lamaison, J.L. (2004). The aromatic and polyphenolic composition of Roman camomile tea. *Fitoterapia*., 75, 32-38.

[33] Chaouche, T.M., Haddouchi, Farah., Ksouri, R., Atik-Bekkara, F. (2014). Evaluation of antioxidant activity of hydromethanolic extracts of some medicinal species from South Algeria. *JCMA*., 77, 302-307.

Medicinal Properties. *Asian J. Med. Pharm. Res*., 4, 21-23.

[19] Ghahraman, A. (1978). *The Flora of Iran. National Society of Natural Resources Protection*., Tehran, Volume 1, pp 74 - 75.

[20] Heidari, M.R., Mandegary, A., Hosseini, A., Vahedian, M. (2006). Anticonvulsant Effect of Methanolic Extract of Echiumamoenum Fisch and C.A. Mey. Against Seizure Induced by Picrotoxin in Mice. *PJBS*., 9, 772-776.

[21] Terao, J., Minami, Y., Bando, N. (2011). Singlet molecular oxygen-quenching activity of carotenoids: relevance to protection of the skin from photoaging. *J . Clin. Biochem. Nutr.*, 48, 57-62.

[22] Kim, S.H., Lee, L.S., Bae, S.M., Han, S.J., Lee B.R., Ahn, W.S. (2008). Antimicrobial and antifungal effects of a green tea extract against vaginal pathogens. *J. Womens Health Gend Based Med.*, 1, 27-28.

[23] Lindsey, J.S., Wagner, R.W. (1989). Investigation of the Synthesis of Ortho-Substituted Tetraphenylporphyrins. *JOC*., 54, 828–836.

[24] Hajimohammadi, M., Safari, N., Mofakham, H., Deyhimi, F. (2011). Highly selective, economical and efficient oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by air and sunlight or visible light in the presence of porphyrin sensitizers. *Green Chem*., 13, 991-997.

[25] Barthel, G., Grosch, W. (1974). Peroxide value determination-Comparison of some methods. *J. Am. Oil Chem. Soc*., 51, 540-544.

[26] Bonnett, R., Martinez, G. (2001). Photobleaching of sensitisers used in photodynamic therapy. *Tetrahedron Lett*., 57, 9513.

[27] Chen, Y., Xu, S., Li, L., Zhang, M.J. Shen, T. (2001). Active oxygen generation and photo-oxygenation involving temporfin (m-THPC). *Dyes Pigm*., 51, 63-69.