مجله علوم و صنایع غذایی ایران

سایت مجله: www.fsct.modares.ac.ir

مقاله علمی_پژوهشی

بررسی اثر آنتی اکسیدانی عصاره برگ گزنه (L.) *Urtica dioica* وگل ختمی (L.) *Alcea setosa* بر فتواکسیداسیون اسیدهای چرب

مهدی حاجی محمدی[۱*]، اکبر محمدی[۲]، فاطمه شیخ محبوبی[۳]

۱- استادیار گروه شیمی فیزیک- شیمی معدنی و نانو ، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی تهران

۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد، شیمی معدنی دانشگاه خوارزمی تهران

۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد، شیمی معدنی دانشگاه خوارزمی تهران

اطلاعات مقاله

تاریخ های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱٤۰۱/۹/۱۱

تاریخ پذیرش: ۱٤۰۲/۷/۲۷

کلمات کلیدی:

اکسیژن یکتایی،

آنتی اکسیدان،

اسید های چرب غیراشباع،

برگ گزنه،

گل ختمی،

فتواکسیداسیون

DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16

* مسئول مکاتبات:

Hajimohammadi@khu.ac.ir

چکیده

انرژی نور، به ویژه در ترکیب با اکسیژن با تولید گونه فعال اکسیژن یکتای ($^1O_2$) می تواند با پیوندهای دوگانه اسید های چرب غیراشباع واکنش دهد و کیفیت غذا و چربی ها را کاهش دهد. در مطالعه حاضر اثر اکسیژن یکتایی بر اکسیداسیون اسیدهای چرب مورد بررسی قرار گرفت. تولید اکسیژن یکتایی و محصولات پراکسیدی در حضور کاتالیزگر نوری H_2TPP (مزو-تترا فنیل پورفیرین) و نور به وسیله روش های طیف سنجی روش های طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (^1H NMR)، طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) و تیتراسیون یدومتری اثبات شد و مقدار پراکسید شدن به عنوان پارامتر اکسیداسیون در اولئیک اسید بلافاصله پس از اکسیداسیون به صورت (meq/kg) تعین شد. در این مطالعه به مقایسه بررسی اثر عصاره هیدروالکلی برگ گزنه وگل ختمی به عنوان آنتی اکسیدان گیاهی و طبیعی در مقابل آنتی اکسیدان های سنتزی و مهارکننده های اکسیژن یکتایی پرداختیم. نتایج آنتی اکسیدانی این گیاهان نشان داد که به ترتیب عصاره های هیدرواتانولی برگ گزنه و گل ختمی توانستند به میزان۷۹.٤٥ و ۸۱.۰٥ درصد از تبدیل فتواکسیداسیونی اولئیک اسید به پراکسید در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه جلوگیری کنند. در حالی که این مقدار برای ویتامین E (به عنوان یک آنتی اکسیدان شیمیایی محلول در چربی)، سدیم آزید (به عنوان مهارکننده بسیار قوی اکسیژن یکتایی) و دی متیل سولفوکساید (به عنوان حلال قوی در کاهش طول عمر اکسیژن یکتایی) به ترتیب ۸۳.۳۰، ۹۱.٦٥، ۹۳.۲٥ درصد بود. همچنین عصاره های هیدروالکلی برگ گزنه و ختمی توانستند به ترتیب درصد تبدیل اسید چرب لینولئیک اسید (به عنوان یک اسید چرب با درجه غیر اشباع بالا و اکسید پذیر) به گونه سمی پراکسید را تا ٥٦.٤۳ و٥۹.۰٦ درصد کاهش دهند. این نتایج دلالت بر خاصیت آنتی اکسیدانی بالای برگ گزنه و گل ختمی در جلوگیری از فتواکسایش اسیدهای چرب دارد. در این مطالعه اثرات حلال، کاتالیزگر نوری، نور و اکسیژن نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-01-20]

[DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16]

۱-مقدمه

گونه های فعال اکسیژن (ROS)[1]، شامل آنیون رادیکال سوپراکسید، اکسیژن یکتایی، رادیکال هیدروکسیل و پراکسید هیدروژن می باشند[۱،۲] .از نظر بیولوژیکی، گونه های فعال اکسیژن به عنوان یک محصول فرعی طبیعی از متابولیسم طبیعی اکسیژن تشکیل می شود. تحت شرایط خاص مانند گرما یا قرار گرفتن در معرض اشعه ماورابنفش سطح آن ها افزایش می یابد که این امر باعث آسیب رساندن به ساختار سلول و زمینه ساز بروز انواع بیماری ها می شود[۵-۳]. همچنین عواملی مثل دخانیات، دارو ها و اشعه ها هم در تولید گونه های فعال اکسیژن موثرند [٦]. حاصل فعالیت گونه های فعال اکسیژن در بدن انواع دژنراسیون[۲]، سرطان، دیابت، نارسایی‌های قلبی، آسیب‌های مغزی، مشکلات عضلانی، پیری زودرس، آسیب‌های چشمی و در کل ضعف سیستم ایمنی بدن است [۵-۳]. یکی از گونه های فعال اکسیژن، اکسیژن یکتایی[۳] است که از برانگیخته شدن اکسیژن به وسیله نور، گونه فعال اکسیژن یکتایی بوجود می آید[۷]. گونه فعال اکسیژن یکتایی می تواند با پیوندهای دوگانه اسید های چرب غیراشباع واکنش دهد و منجر به تولید پراکسید شود که کیفیت غذا یا چربی را نامطلوب می سازد. از طرف دیگر واکنش های پراکسیداسیون لیپیدی که از عوامل اساسی بسیاری از فرآیندهای بیولوژیکی مثل سرطان و مرگ سلول ها است توسط گونه سمی اکسیژن یکتایی موجود در مجاورت چربی آغاز می شود [۸-۱۱]. در واقع پراکسیداسیون آغازگر واکنش های زنجیره ای است که منجر به تجزیه فسفولیپیدها می شود و یا آغازگر واکنش های افزایشی پلیمریزاسیون اکسایش لیپیدها یا قسمتی از آن است [۱۲]. تولید اکسیژن یکتایی 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 فتوکاتالیزگرهای نوری است[۱۲،۱۳]. هنگامی که در یک سیستم، جزیی وجود داشته باشد که بتواند جاذب انرژی به خصوص نور باشد، عملی به نام حساس‌سازی نوری[4] حاصل می شود که نتیجه آن تولید گونه فعال اکسیژن یکتایی از اکسیژن هوا است. به این جاذب انرژی، کاتالیزگر نوری یا ، حساس‌ساز نوری[5] می گویند [۱۳] و پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها به دلیل داشتن الکترون های غیر مستقر زیاد در ساختار خود می توانند به عنوان حساس ساز (کاتالیزگر نوری) واکنش فتواکسیداسیون اسیدهای چرب را تسریع بخشند.

آنتی اکسیدان ها به وسیله غیر فعال کردن یا مهار گونه های فعال اکسیژن نقش مهمی در عملکرد سیستم ایمنی ما دارند. این مواد رادیکال های آزادی را که ناشی از مصرف انرژی است از بدن پاک می کنند. اگر رادیکال های آزاد در بدن باقی بمانند با توجه به اینکه در انجام واکنش های زنجیره ای نقش دارند می توانند به جدار سلول ها آسیب برسانند و باعث مرگ سلولی بشوند [١٤]. در واقع آنتی اکسیدان‌ها به عنوان مهم ترین عامل از بین برنده ی واکنش های زنجیره ای رادیکالهای آزاد و بازسازی سلول‌های از بین رفته مطرح می‌شوند و به صورت شیمیایی یا طبیعی باعث خنثی شدن عملکرد رادیکال های آزاد می شوند. اسید اسکوربیک (ویتامین C)، ویتامین E، گلوتاتیون، ویتامین A، تیول ها، پلی فنول ها یا آنزیم هایی مانند کاتالاز برخی از آنتی اکسیدان ها هستند. همچنین عوارض ناشی از استفاده آنتی اکسیدان های مصنوعی مانند[6] BHA، [7]BHT، [8]TBHQ و [9]PG که دارای ساختار فنولی می باشند [۱۵] از جمله خاصیت سرطان زایی و بیماری های کرونری موجب شده تا مصرف آن‌ها به عنوان افزودنی مواد غذایی در برخی کشورها محدود شود و استفاده از عصاره‌های گیاهی به عنوان منابع آنتی

1- Reactive oxygen species
2- degeneration
3- Singlet oxygen
4- Photosensitization
5-Photosensitizer

1-Butylatedhydroxyanisole
2- Butylatedhydroxytoluene
3-Tert-butylhydroquinone
4- Propyl gallate

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-01-20]

[DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16]

اکسیدان‌های طبیعی بیش از پیش مورد علاقه دانشمندان قرار گیرد [۱۶–۱۸].

گزنه با نام علمی *Urtica dioica* (L.) گیاهی علفی، یک‌ساله یا پایا محسوب می شود این گیاهان بر اساس نوع گونه، مواد مغذی خاک و سایر موارد محیطی، ۱ تا ۳ متر رشد می‌کنند [۱۹–۲۲]. گونه‌های پایای گزنه دارای زمین‌ساقه هستند. گزنه‌ها دارای گونه‌ها و زیرگونه‌های متعددی بوده و در بسیاری از نقاط دنیا یافت می‌شوند. برای مثال، گونه ی گزنه دوپایه در سراسر آسیا، اروپا و آمریکای شمالی، گزنه کانابیده در سیبری، غرب آسیا و ایران، گزنه اینکیسا در استرالیا و نیوزیلند، گونه ی گزنه توپی (گزنه رومی) در جنوب اروپا، گزنه سگ (گزنه ی کوچک) در اروپا و آمریکای شمالی و گونه ی گزنه گراسیلنتا یا گزنه ی کوهی در مکزیک، تگزاس و نیومکزیکو یافت می‌شوند. گیاه گزنه ترکیباتی مثل تانن، لسیتین، اسید فرمیک، نیترات پتاسیم، کلسیم، ویتامین C و آهن دارد. ریشه‌ی گزنه را می‌توان به‌صورت قرص، چای، شربت، عصاره و کپسول استفاده کرد[۱۹–۲۲]. برگ گزنه دارای مقادیر قابل توجه ترکیبات پلی فنولی و فلاونوئیدی می باشد و معمولا به‌عنوان دمنوش استفاده می‌شود. از عصاره‌ی روغن این گیاه می‌توان برای درمان‌های موضعی استفاده کرد.

ختمی با نام علمی *Alcea setosa* (L.)، از تیره پنیرکیان است. گل و میوه و ریشه آن مصرف دارویی دارد[۲۳–۲۵]. گل ختمی به ارتفاع دو متر، گل‌های صورتی، قرمز و سفید دارد که برای روکش داروها استفاده می‌شود. *Alcea* یک سرده از بیش از ۸۰ گونه از گیاهان گلدار در خانواده پنیرکیان است که معمولاً به عنوان هالی هاک شناخته می شود. بومی مناطق گرم، زیر گرمسیری استوایی و نواحی گرمسیری بین دو مدار شمال و جنوب استوا در جهان می‌باشد [۲۳–۲۵]. این گیاه در خاک غنی و دارای زهکشی، خوب رشد می‌کند. گل ختمی گیاهی زینتی است که کاربردهای درمانی فراوانی نیز دارد. بعضی افراد از گل ختمی برای پیشگیری و درمان اختلالات تنفسی و مشکلات دستگاه گوارشی استفاده می‌کنند. همچنین با توجه به مقادیر قابل توجه ترکیبات پلی فنولی و فلاونوئیدی، گل ختمی برای درمان جای زخم و تورم دردناک (التهاب) پوست، استفاده می شود[۲۵-۲۳].

ترکیبات فلاونوئیدی به عنوان مهارکننده اکسیژن یکتایی معرفی شده اند ولی مطالعات کمی در ارتباط با اثر آنتی اکسیدانی گونه های گیاهی روی فتواکسیداسیون اسیدهای چرب صورت گرفته است[۸–۱۰]. درادامه مطالعات این گروه تحقیقاتی روی اثرات آنتی اکسیدانی گونه های طبیعی و سنتزی بر فتواکسیداسیون اسید های چرب[۸–۱۰]، هدف از انجام این پژوهش، ارزیابی خاصیت بازدارندگی آنتی اکسیدانهای طبیعی گل ختمی و برگ گزنه که دارای مقادیر قابل توجه ترکیبات فلاونوئیدی هستند در مقابل فتواکسیداسیون اسید های چرب اولئیک اسید و لینولئیک اسید به وسیله اکسیژن یکتایی تولید شده توسط نور مرئی است. (شکل ۱)

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-01-20]

[DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16]

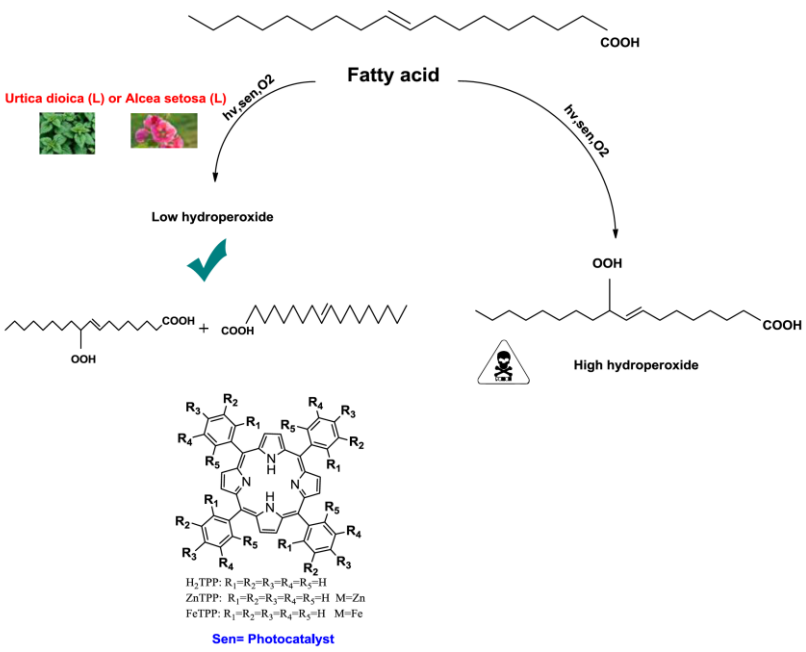


Fig 1 Fatty acid photooxidation in the presence and absence of *Urtica dioica* (L) or *Alcea setosa* (L)

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد شیمیایی لازم:

تمام آنتی اکسیدان های مورد آزمایش از شرکت زردبند تهیه شده اند. به صورت هیدرو اتانولی بوده است. غلظت فلاونوئید تام در محلول هیدروالکلی گل ختمی mg/ml ۰.۰۱۵ بود. همچنین غلظت فلاونوئید تام در محلول هیدروالکلی برگ گزنه mg/ml ۰.۰۱۳ بود. لینولئیک اسید مورد استفاده در این آزمایش (خالص تحلیلی) از sigma خریداری شد. همچنین اولئیک اسید، دی متیل سولفوکسید (DMSO)، سدیم آزید، پیرول، بنزالدهید، پروپیونیک اسید، دی کلرومتان، دی متیل فرمآمید(DMF)، روی (II) کلرید ($ZnCl_2.4H_2O$) و منگنز (II) کلرید ($MnCl_2.4H_2O$) و حلال ها از Fluka و Merck و کیمیا اکسیرخریداری و بدون تصفیه بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. تترا فنیل پورفیرین (H_2TPP)پورفیرین های فلزدار MnTPPCl و ZnTPP بر اساس روش لیندسی تهیه شدند [۲٦].

۲-۲- روش انجام آزمایش فتواکسیداسیون اولئیک اسید در شرایط حضور آنتی اکسیدان گیاهی

برای فتواکسیداسیون اسیدهای چرب، محلولی که حاوی ۰.۲ میلی لیتر (۶.۳×۱۰^{-٤}مول) اسید اولئیک یا ۰.۱ میلی لیتر لینولئیک اسید (۳.۲×۱۰^{-٤}مول) به همراه ۱ میلی لیتر کاتالیزگر نوریH_2TPP، MnTPPCl، ZnTPP (۱×۱۰^{-٤}مولار) و همچنین ۲ میلی لیتر از محلول هیدروالکلی آنتی اکسیدان با حلال استونیتریل به حجم ۲۰ میل لیتر رسانده شد. سپس به مدت ۱۲۰ دقیقه نورتابی با ۲۸۸ عدد لامپ (قدرت ۱ وات، Power LED) با شدت ۵۹٦٦۰LUX، و طول موج بیشتر از ۳۵۰ نانومتر انجام شد. لازم به ذکر است که دمای دستگاه نورتابی به وسیله یک فن خنک کننده در۳۰°C- ۲۹ تنظیم شد.

۲-۳- سنجش پروکسید به روش تیتراسیون یدومتری:

۲.۵ میلی لیتر نمونه در فلاسک ارلن مایر قرار داده شد و سپس ۱۸ میلی لیتر اسید استیک و ۱۲ میلی لیتر کلروفرم به نمونه در فلاسک اضافه شد. سپس تا زمانی که نمونه در محلول حل شود، فلاسک تکان داده شد. در ادامه ۰/۵ میلی لیتر محلول اشباع پتاسیم یدید به محتویات داخل فلاسک اضافه شد و به مدت یک دقیقه تکان داده شد تا در ترکیب

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-01-20]
[DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16]

حل شود و ۳۰ میلی لیتر آب مقطر به محلول اضافه شد. سپس محتویات داخل ارلن مایر در برابر محلول استاندارد تیو سولفات سدیم ۰.۱ نرمال تیتر شد تا اینکه رنگ زرد تقریباً ناپدید گردید. در نهایت حدود ۰/۵ میلی لیتر محلول شاخص نشاسته اضافه شد. تیتراسیون تا زمانی ادامه داشت تا اینکه رنگ آبی در محلول از بین رفت[۲۷].

۲-٤- دستگاه‌های مورد استفاده برای آنالیز: جهت شناسایی پورفیرین های سنتزی از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV/Vis مدل Shimadzu-2100 مجهز به لامپ دوتریوم-تنگستن و آشکارساز آرایه ای در طول موج ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتراستفاده شد. جهت شناسایی فرآورده‌های حاصل از اکسایش اسید اولئیک مورد استفاده از دستگاه NMR مدل BRUKER AMX-300 MHz استفاده شد.

۲-۵- تجزیه تحلیل آماری آزمایشات در قالب طرح آماری کاملا تصادفی با سه تکرار انجام شد. تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از نرم افزار SAS نسخه ۳/۹ انجام و سپس میانگین نتایج با استفاده از آزمون دانکن مورد مقایسه قرار گرفت و نمودارها با کمک نرم افزار Excell ترسیم شدند.

۳- نتایج و بحث

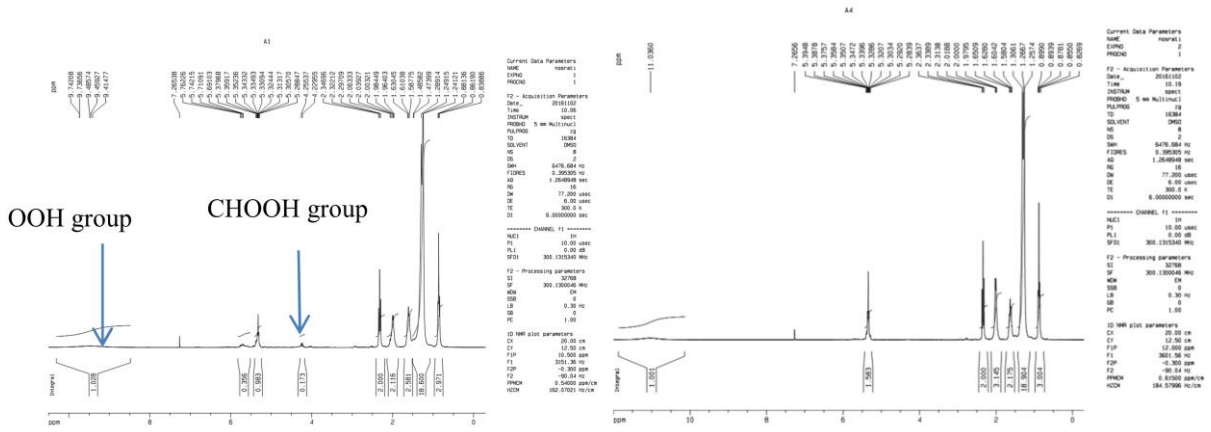
۳-۱- فتواکسیداسیون اولئیک اسید بدون حضور آنتی اکسیدان های گیاهی

فتواکسیداسیون اولئیک اسید به محصولات پراکسیدی نشان داد که حضور نور ، هوا و کاتالیزگر نوری H_2TPP نقش کلیدی در انجام واکنش ها ایفا می کنند (جدول ۱، ردیف ۱) و نبود هر یک از آن ها به معنی عدم پیشرفت واکنش است. (جدول ۱، ردیف ۲، ۳ و ٤) لازم به ذکر است که سدیم آزید به عنوان به دام اندازنده قوی اکسیژن یکتایی [۲۸]، تولید پراکسید را متوقف کرد (جدول ۱، ردیف ۵). همچنین پیک های طیف ^{1}H NMR با مقادیر جابجایی شیمیایی ٤.۲۵ppm و ٩.٤ ppm موید انجام واکنش فتواکسیداسیون اولئیک اسید به وسیله کاتالیزگر نوری بود و نشان داد که تولید پرواکسید از اولئیک اسید به وسیله اکسیژن یکتایی صورت گرفته است. (شکل ۲)

Table 1 Oleic acid oxidation by singlet oxygen in different condition[a]

Entry	Photocatalyst	Light	Oxidant	PV(meq/kg)
1	H_2TPP	LED Lamp	O_2	623
2	H_2TPP	LED Lamp	-	Trace
3	-	LED Lamp	O_2	Trace
4	H_2TPP	-	O_2	Trace
5[b]	H_2TPP	LED Lamp	O_2	Trace

[a] 6.3×10^{-4} mol oleic acid, 19ml acetonitrile (solvent), 1 ml (0.0001 M) H_2TPP, air (1atm) and 288 power LED lamps, 1 W, 2.3 V (59660 LUX). [b] 0.5gr NaN_3 was added as a singlet oxygen scavenger.



[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-01-20]
[DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16]

Fig 2 ^{1}H NMR spectra of oleic acid after photooxidation in the absence (right) and in the presence (left) of H_2TPP as a photocatalyst (photosensitizer)

نتایج جدول ۲ نشان می دهد که H_2TPP به عنوان کاتالیزگر نوری بدون فلز نسبت به پورفیرین های فلزدار ZnTPP و MnTPPCl توانست اولئیک اسید را با راندمان بالاتری به پراکسید تبدیل کند. این نتیجه موید پیشرفت واکنش از مسیر اکسیژن یکتایی است زیرا مطابق با آنچه که در مقالات علمی آمده استپورفیرین های فلز دار توانایی خوبی در تولید اکسیژن یکتایی را ندارند [۲۹]. در واقع کمپلکس های فلزات پارامغناطیس دارای طول عمر حالت سه تایی کوتاه تری نسبت به کمپلکس های فلزات دیامغناطیس یا پورفیرین های بدون فلز دارند و همین امر منجر به تولید اکسیژن یکتایی با بازده کوانتومی کمتر می شود و در نهایت میزان پراکسید تولیدی هم کاهش می یابد. همچنین مقایسه فتواکسیداسیون اولئیک اسید در زمان های متفاوت مشخص کرد که در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه بیشترین مقدار اولئیک اسید به پراکسید تبدیل می شود. در مطالعه ای دیگر دراثر تغییر حلال از استونیتریل به اتانول و متانول میزان تولید پروکسید در واکنش فتواکسیداسیون اولئیک اسید به ترتیب ۳۷.٥٤ و۸۱.٤۱ درصد کاهش پیدا کرد که تاییدی دوباره بر انجام واکنش فتواکسیداسیون به وسیله اکسیژن یکتایی بود زیرا در حلال های قطبی مثل متانول و اتانول به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی، طول عمر اکسیژن یکتایی کمتر می شود[۳۰].

Table 2 Effect of Photocatalyst on oleic acid photooxidation[a]

Entry	Photocatalyst	60 min	120min	240 min
1	TPP	311	623	419
2	ZnTPP	138	207	103
3	MnTPPCl	69	124	96

[a] 6.3×10^{-4} mol oleic acid, 19ml acetonitrile (solvent), 1 ml (0.0001 M) Photocatalyst, air (1atm) and 288 power LED lamps, 1 W, 2.3 V (59660 LUX).

لازم به ذکر است، تخریب کاتالیزگر نوریH_2TPP که به وسیله طیف سنجی UV-Vis ثبت شد (شکل ۳)، نشان داد که اکسیژن یکتایی حضور موثری در واکنش داشته است که کاتالیزگر نوری را تخریب کرده است.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-01-20]

[DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16]

Time (min)	Abs	H_2TPP photodegradation (%)
0	1.14	0
30	0.78	31.58
60	0.69	39.48
90	0.66	42.11
120	0.61	46.5

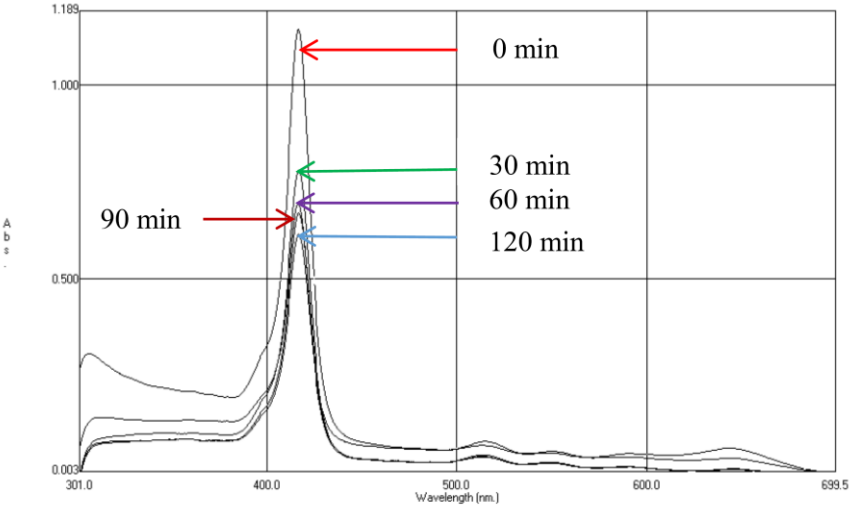


Fig 3 Effect of photooxidation time on H_2TPP degradation

۲-۳- عملکرد آنتی اکسیدانی عصاره برگ گونه ی گیاهی گزنه و گل گونه ی گیاهی ختمی برروی فتواکسایش اولئیک اسید

میزان عملکرد آنتی اکسیدانی برگ گونه ی گیاهی گزنه و گل گونه ی گیاهی ختمی برروی فتواکسایش اولئیک اسید در شکل٤ نشان داده شده است. بر اساس نتایج این جدول، عصاره هیدروالکلی برگ گزنه و گل ختمی به ترتیب توانستند در زمان بهینه ۱۲۰ دقیقه، درصد تبدیل اسید چرب اولئیک اسید به گونه سمی پراکسید را تا ۷۹.٤٥ و ۸۱.۰۵ درصد کاهش دهند در حالی که این مقدار برای ویتامین E[۱۰] (به عنوان یک آنتی اکسیدان شیمیایی محلول در چربی)، سدیم آزید[۱۱] (به عنوان مهارکننده بسیار قوی اکسیژن یکتایی) [۲۸]، و دی متیل سولفوکساید[۱۲] (به عنوان حلال قوی در کاهش طول عمر اکسیژن یکتایی) [۳۰]، به ترتیب ۸۳.۳۰، ۹۱.٦٥، ۹۳.۲٥ درصد بود. این نتایج دلالت بر خاصیت آنتی اکسیدانی بالای برگ گزنه و گل ختمی در جلوگیری از فتواکسایش اسیدهای چرب دارد.

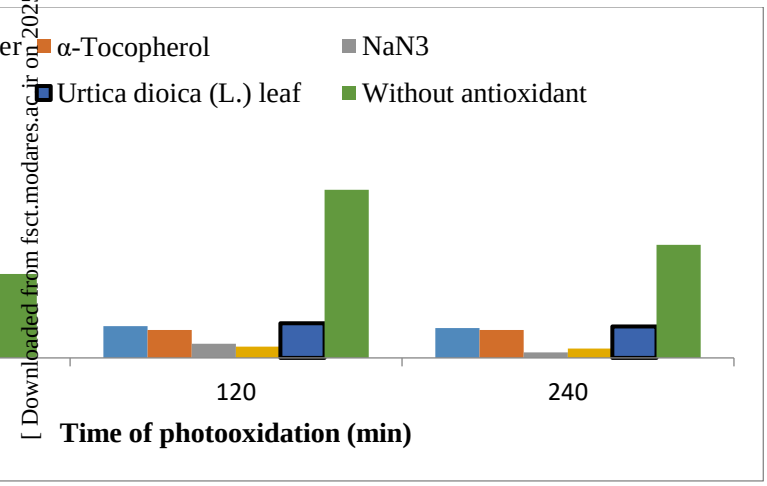


Fig 4 Effect of hydroalcoholic extract of *Urtica dioica* (L.) leaf, *Alcea setosa* (L.) flower and singlet oxygen scavengers on oleic acid photooxidation in acetonitrile as a solvent, 1- Dimethyl sulfoxide (DMSO) was used as a solvent, 2- 15 mg of α-Tocopherol (the daily intake of an adult) was used.

1-α-Tocopherol
2-NaN3
3-DMSO

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-01-20]
[DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16]

۳-۳- عملکرد آنتی اکسیدانی برگ گونه ی گیاهی گزنه و گل گونه ی گیاهی ختمی برروی فتواکسایش لینولئیک اسید

لینولئیک اسید نسبت به اولئیک اسید به دلیل درجه غیر اشباع بیشتر واکنش پذیری بیشتری در مقابل اکسید شدن دارد. نکته قابل توجه این تحقیق اثر قابل توجه آنتی اکسیدانی برگ گونه ی گیاهی گزنه و گل گونه ی گیاهی ختمی برروی فتواکسایش لینولئیک اسید می باشد. بر اساس شکل ۵ عصاره گزنه و ختمی توانستند، در زمان بهینه ۱۲۰ دقیقه به ترتیب درصد تبدیل اسید چرب لینولئیک اسید به گونه سمی پراکسید را تا ٥٦.٤٣ و ٥٩.٠٦ درصد کاهش دهند.

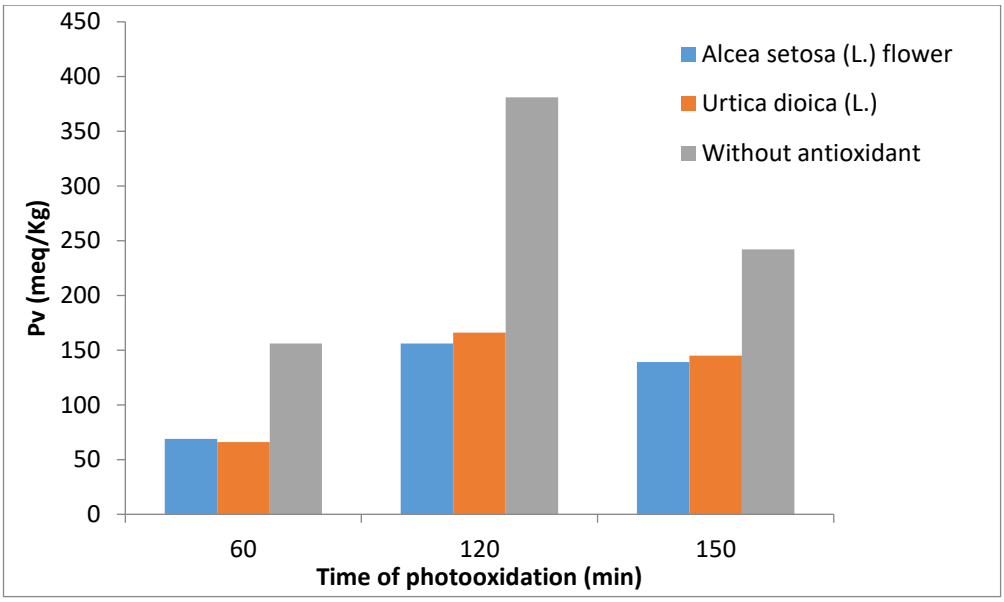


Fig 5 Effect of Effect of hydroalcoholic extract of *Urtica dioica* (L.) leaf, *Alcea setosa* (L.) flower on linoleic acid photooxidation in acetonitrile as a solvent, 1- (3.2×10^{-4} mol) linoleic acid was used.

٤-۳- بحث

مطالعات زیادی در ارتباط با اکسیداسیون روغن ها و چربی ها در حضور اکسیدان های طبیعی انجام شده است. در پژوهش انجام شده توسط نور و همکاران، مشاهده شد که اندیس یدی 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 می دهد [۳۱]. هم چنین در تحقیق انجام شده توسط مان و همکارانش مشاهده شد که سطح اسیدهای چرب در نمونه های روغن حاوی ۰/۲ ٪عصاره برگ زردچوبه مشابه روغن حاوی ۰/٤ ٪رزماری و عصاره مریم گلی می باشد [۳۲]. در تحقیق انجام شده توسط ناز و همکاران نیز مشاهده شد که اسید وانیلیک، اسید کافئیک و اسید فرولیک (فنول های باز دارنده) و ۰.۰۲ ٪ عصاره چای، اندیس پراکسید روغن های زیتون، ذرت و سویای مورد مطالعه را کاهش دادند [۳۳]. 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 ٤ مرحلهٔ: آغازی، انتشار، شکست هیدروپراکسیدها و پایانی تشکیل شده است که می تواند منجر به تولید پراکسید شود[٥-١١]. 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 یکتایی تبدیل شود و یا این که انرژی خود را به مولکول پایه اکسیژن که به فرم سه تایی می‌باشد منتقل کرده و تولید گونه فعال اکسیژن یکتایی کند. مشخص شده که اکسیژن یکتایی ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ بار سریع‌تر از اکسیژن سه‌تایی واکنش می‌کند[٥-١١]. به این ترتیب در مقایسه با اتواکسیداسیون،

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-01-20]
[DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16]

فتواکسیداسیون واکنشی بسیار سریع‌تر است. همچنین مکانیسم اکسیداسیون از نظر نوع و مقدار هیدروپراکسیدهای حاصله متفاوت می‌باشد[۵-۱۱]. با توجه به این مطالب، در این پژوهش یک روش نوین برای اکسیداسیون اسید چرب اولئیک اسید در حضور و در غیاب عصاره هیدروالکلی برگ گزنه و گل ختمی ارائه شد. به این منظور از انرژی نورانی LED برای فعال‌سازی اکسیژن مولکولی سه تایی ($^3O_2$) به اکسیژن مولکولی یکتایی ($^1O_2$) در حضور کاتالیزگر نوریهای پورفیرینی و متالوپورفیرینی در جهت اکسیداسیون اولئیک اسید استفاده شد. در ابتدا برای اثبات اینکه واکنش ها از مسیر اکسیژن یکتایی انجام می گیرند، بررسی هایی انجام شد و نتایج طیف سنجی NMR و طیف سنجیUV-Vis اثبات کرد که اکسایش اولئیک اسید به وسیله اکسیژن یکتایی انجام می شود. در ادامه در یکی از مهمترین آنالیزهایی که انجام شد خاصیت آنتی اکسیدانی تعدادی از آنتی اکسیدان های طبیعی و شیمیایی از جمله برگ گزنه، گل ختمی و ویتامین E برروی فتواکسایش اولئیک اسید بررسی شد. از آنجا که بر اساس یافته های علمی برگ گزنه دارای ٦٥ میلی گرم ترکیبات پلی فنولی در ۱۰۰ گرم از برگ [۲۲] و گل ختمی دارای ۷۳ میلی گرم ترکیبات پلی فنولی در در ۱۰۰ گرم گل [٢٤] می باشند، این گیاهان می توانند خواص آنتی اکسیدانی مناسبی از خود نشان دهند. نتایج این پژوهش نشان داد که روند به دام انداختن گونه فعال اکسیژن یکتایی در این گیاهان بسیار نزدیک به ویتامین E می باشد. نکته قابل توجه در این مطالعه این بود که فتواکسیداسیون لینولئیک اسید که دارای واکنش پذیری و قابلیت اکسایش بیشتری نسبت به اولئیک اسید است، در حضور عصاره هیدروالکلی برگ گونه ی گیاهی گزنه و گل گونه ی گیاهی ختمی به طور معناداری کاهش پیدا کرد. به نظر می آید عملکرد آنتی اکسیدانی بالای برگ گونه ی گیاهی گزنه و گل گونه ی گیاهی ختمی در مقابل واکنش های فتواکسیداسیون به دلیل گروه‌های فنولی و مخصوصا فلاونوئیدی است که به میزان بالایی در این گیاهان یافت می شود [٣٤] زیرا بر اساس مقالات علمی معتبر گروه‌های فلاونوئیدی نقش بسیار مهمی در به دام انداختن گونه فعال اکسیژن یکتایی دارند (شکل ٦) و اندام گل گونه گیاهی ختمی و اندام برگ گونه گیاهی گزنه غنی از این ترکیبات است.

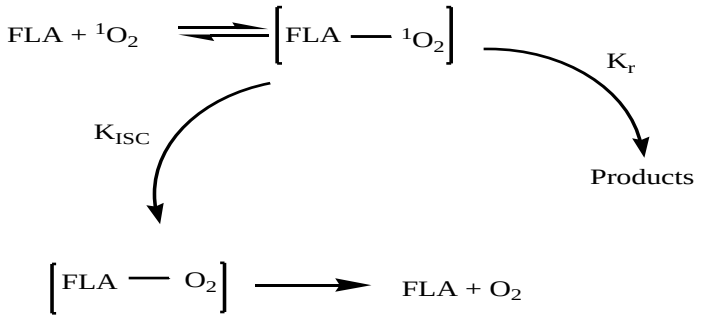


Fig 6 The mechanism of flavonoids barricade against singlet oxygen

نکته حائز اهمیت این پژوهش این است که تا به حال تحقیقاتی روی خواص آنتی اکسیدانی گزنه و گل ختمی در مقابل گونه فعال اکسیژن یکتایی انجام نشده است و از این پس می توان این گیاهان را هم در زمره موادی که دارای خاصیت آنتی اکسیدانی هستند قرار داده و در جهت جلوگیری از فتواکسایش و فساد اکسیداتیو چربی ها استفاده کرد.

٤- نتیجه گیری:

برگ گزنه و گل ختمی دارای خواص آنتی اکسیدانی بسیار مناسبی در جهت جلوگیری از فساد اکسیداتیو اسیدهای

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-01-20]
[DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16]

چرب است و می توان آن را جهت پیشگیری از بیماری های ناشی از استرس اکسیداتیو محیط بیولوژیکی به صورت خوراکی مصرف کرد. همچنین می توان عصاره این گیاهان را به عنوان افزودنی به روغنهای خوراکی جهت جلوگیری از فساد اکسیداتیو اسید های چرب اضافه کرد. در نهایت پیشنهاد می شود که از این گیاه در محیط جاندار استفاده شود تا بتوان از این سرمایه ایرانی در شرکت های داروسازی استفاده گردد.

۵- 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.

٦- منابع

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

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

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

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

[6]Hanson, K.M. and Simon, J.D. (1998), Epidermal trans-urocanic acid and the UV-A-induced photoaging of the skin," Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **95**, pp 10576–10578.

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

[7]Min, D.B. and Boff, J.M. (2002), "Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods," Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, **1**, pp 58-61.

[8]Wu, H. Tatiyaborworntham, N. Hajimohammadi M, Decker, EA. Richards, MP. And Undeland I. (2022), "Model systems for studying lipid oxidation associated with muscle foods: Methods, challenges, and prospects. Critical Reviews in Food Science and Nutrition," 1-19. doi: 10.1080/10408398.2022.2105302.

[9]Hajimohammadi, M. Vaziri Sereshk, A, Schwarzinger, C. and Knör G. (2018)," Suppressing Effect of 2-Nitrobenzaldehyde on Singlet Oxygen Generation, Fatty Acid Photooxidation, and Dye-Sensitizer Degradation," Antioxidants, **18**;7(12), 194 pp 1-10.

[10]Hajimohammadi, M. and Nosrati, P. (2018), "Scavenging effect of pasipay (passiflora incarnate L.) on singlet oxygen generation and fatty acid photooxidation," Food Science & Nutrition. **20**, pp 1670-1675.

[11]Gęgotek, L.A. ybałtowska-Kawałko, P.R. and Skrzydlewska, E. (2017), Rutin as a Mediator of Lipid Metabolism and Cellular Signaling Pathways Interactions in Fibroblasts Altered by UVA and UVB Radiation," Oxidative Medicine and Cellular Longevity, **2017**, pp 1-20.

[12]Dobarganes, M.C. and Velasco, J. (2002), "Analysis of lipid hydroperoxides," European Journal of Lipid Science and Technology, **104**, pp 420-428.

[13]DeRosa, M. and Crutchley, R. (2002), "Photosensitized singlet oxygen and its applications," Coordination Chemistry Reviews, **233**, pp 351-371.

[14]Zhao, H. Zhang, H. Yang S. (2014), "Phenolic compounds and its antioxidant activities in ethanolic extracts from seven cultivars of Chinese jujube," Food Science and Human Wellness, **3**, pp 183-190.

[15]Huda- Faujan, N. Noriham, A. Norrakiah, A. and Babji, A. (2009),"Antioxidant activity of plants methanolic extracts containing phenolic compounds," African Journal of Biotechnology, **8**, pp 484- 489.

[16]Abebe, W. (2002), "Herbal medication: potential for adverse interactions with analgesic drugs," Journal of Clinical Pharmacy and Therapeutics, **27**, pp 391-401.

[17]O'Hara, M. Kiefer, D. Farrell, K. and Kemper, K.A. (1998), "A review of 12 commonly used medicinal herbs," The Archives of Family Medicine, **7**, pp 523–36.

[18]Kobayashi, Y. Nakano, Y. Sakai, A. and 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**, pp 657-64.

[19]Di Virgilio, N. Papazoglou, E.G. Jankauskiene, Z. Di Lonardo, S. Praczyk, M. and Wielgusz, K. (2015), "The potential of stinging nettle (Urtica dioica L.) as a crop with multiple uses," Industrial Crops and Products, **68**, pp 42–49.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-01-20]

[DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16]

[20]Kregiel, D. Pawlikowska, E. and Antolak, H. (2018), "Urtica spp.: Ordinary plants with extraordinary properties," Molecules, **23**, pp 1664.
[21]Upton, R. (2013), "Stinging nettles leaf (Urtica dioica L.): Extraordinary vegetable medicine," Journal of Herbal Medicine. **3**, pp 9–38.
[22] Naushad, M. Alizadeh Behbahani, Behrouz. Rahmati Junidabad, M. (2023), "Evaluation of Antimicrobial Activity, Antioxidant Power, Phenolic, and Total Flavonoids of Nettle Extract: A Laboratory Study," Iranian Journal of Food Science and Industry, No. 125, Volume 19, 156-147.

[23]Zamankhani, M. Moeini S. Mahasti Shotorbani, P. Mirsaeedghazi, H. and Jafarpour, A. (2022), "Antioxidant and antibacterial properties of borage (Echium amoenum L.) and hollyhock (Althaea rosea var. Nigra) extracts obtained through soaking and ultrasonic-assisted extraction methods," Iranian Food Science and Technology Research, **18**, pp. 53-68.
[24]Ammar, N.M. El-Kashoury, E.A. Abou El-Kassema, L.T, amd Abd El-Hakeemc R.E. (2013), "Evaluation of the phenolic content and antioxidant potential of Althaea rosea cultivated in Egypt" Journal of the Arab Society for Medical Research, **8**, pp 48–52 .
[25]Hosaka, H. Mizuno, T. and Iwashina, T. "Flavonoid Pigments and Color Expression in the Flowers of Black Hollyhock (Alcea rosea 'Nigra)," Bulletin of the National Museum of Nature and Science, Series B, **38**, pp. 69–75.

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

[27]Barthel, G., Grosch, W. (1974). Peroxide value determination-Comparison of some methods. J. Am. Oil Chem. Soc., 51, 540-544.
[28]Hajimohammadi, M. Safari, N. Mofakham, H. and 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 Chemistry, **13**, pp 991-997.
[29]Bonnett, R. and Martinez, G. (2001), "Photobleaching of sensitisers used in photodynamic therapy," Tetrahedron Letter, **57**, 9513-9547.
[30]Chen, Y, Xu, S. Li, L. Zhang, M.J. and Shen, T. (2001), "Active oxygen generation and photo-oxygenation involving temporfin (m-THPC)," Dyes and Pigments, **51**, 63-69.
[31]Nor, F.M. Mohamed, S. Idris, N.A. and Mail, R. (2008), "Antioxidative properties of curcumaga leaf extract in accelerated oxidation and deep frying studies," Journal of the American Oil Chemists Society, **86**, 141-147.
[32]Che Man, Y.B. and 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 Chemistry, **69**, 301–307.
[33]Naz, S. Siddigi, R. Sheikh, H. and Saeed, SA. (2005), "Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep frying," Food Research Internationa, **38**, 127-134.
[34]Chaouche, T.M. Haddouchi, Farah. Ksouri, R. and Atik-Bekkara, F. (2014), "Evaluation of antioxidant activity of hydromethanolic extracts of some medicinal species from South Algeria," Journal of the Chinese Medical Association., **77**, pp 302-307.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-01-20]

[DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16]

Journal of Food Science and Technology (Iran)

Homepage:www.fsct.modares.ir

Scientific Research

Investigation of antioxidant effect of *Urtica dioica* (L.) leaf and *Alcea setosa* (L.) flower extracts on fatty acids photooxidation

Mahdi Hajimohammadi,*[1] Akbar Mohammadi[2], Fatemeh Sheikh Mahboobi[3]

1-Assistant Professor of Inorganic chemistry and Nanochemistry Department, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran

2-MSc graduated of Inorganic chemistry and Nanochemistry Department, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran

3-MSc graduated student of Inorganic chemistry and Nanochemistry Department, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article History:

Received:2022/12/2
Accepted: 2023/10/19

Keywords:

Singlet oxygen,
Antioxidant,
unsaturated fatty acids,
Urtica dioica (L.) leaf,
Alcea setosa (L.),
Photooxidation

DOI: **10.22034/FSCT.21.146.16**

*Corresponding Author E-Mail:
hajimohammadi@khu.ac.ir

ABSTRACT

Light energy, especially in combination with oxygen by producing singlet oxygen ($^1O_2$), can react with the double bonds of unsaturated fatty acids and reduce the quality of food and fats. In this study, the effect of singlet oxygen on photooxidation of fatty acids was investigated. The generation of singlet oxygen and peroxide products in the presence of meso-tetraphenylporphyrin (H_2TPP) as a photocatalyst and light was proved by nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR), visible-ultraviolet spectroscopy (UV-Vis) and iodometric titration. The rate of fatty acid peroxidation determined immediately after photooxidation using meq/kg unit. Effect of hydroalcoholic extracts of *Urtica dioica* (L.) leaf and *Alcea setosa* (L.) flower was compared with synthetic antioxidants and well-known singlet oxygen scavengers. The antioxidant activities of these plants showed that hydroethanolic extracts of *Urtica dioica* (L.) leaf and *Alcea setosa* (L.) flower, respectively diminished conversion of oleic acid to peroxide products 79.45 and 81.05% after 120 minutes photooxidation. While these value for vitamin E (as a fat-soluble chemical antioxidant), sodium azide (as a very strong inhibitor of singlet oxygen) and dimethyl sulfoxide (as a strong solvent in reducing the lifetime of singlet oxygen) were 83.83%, 91.65% and 93.25%, respectively. Also, the hydroalcoholic extracts of *Urtica dioica* (L) leaf, *Alcea setosa* (L) reduced the conversion of linoleic acid (as a oxidizable fatty acid with high degree of unsaturation) to peroxide products by 56.43 and 59.06%, respectively. These results declare high antioxidant efficiency of *Urtica dioica* (L) leaf and *Alcea setosa* (L), in preventing of photooxidation of fatty acids. In this study, the effects of solvent, photocatalyst, light and oxygen in fatty acid photooxidation were also investigated.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2025-01-20]

[DOI: 10.22034/FSCT.21.146.16]