

Investigation on the Antioxidant Activity of Gallic Acid, Methyl Gallate and Syringic Acid in Soybean Oil

MOSTAFA NAJAFI AMIRI¹, REZA FARAHMANDFAR^{2*}, MEHDI CHARMCHIAN LANGERODI³

1. Department of Food Science and Technology, Faculty of Engineering and Basic Sciences, Sari Branch of Islamic Azad University, Sari, Iran
2. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran
3. Department of Agricultural Extension and Education, Faculty of Engineering and Basic Sciences, Sari Branch of Islamic Azad University, Sari, Iran

(Received: March. 4, 2020- Revised: May. 24, 2020- Accepted: May. 30, 2020_

ABSTRACT

In the present study, oxidative stability of gallic acid, methyl gallate, and syringic acid at four concentration (200, 400, 800, and 1600 ppm) and three temperature (110, 120, and 130 °C) levels in soybean oil was studied using rancimat. The results showed that the fatty acid profile of this oil, mainly consist of linoleic acid (51.01 %), oleic acid (24.50 %), palmitic acid (12.20 %), and linolenic acid (7.10 %). Among various temperatures, the induction period of gallic acid, methyl gallate, and syringic acid (200-1600 ppm) was at the range of 2.90 to 17.49, 2.38 to 16.94, 1.27 to 5.41 h, respectively. With increasing the concentration of gallic acid, methyl gallate, and syringic acid or decreasing temperature, the oxidative stability was increased, thus oxidation rate was decreased. Antioxidant activity of gallic acid and methyl gallate in soybean oil were not difference at different temperatures, but syringic acid showed lower power in oxidative stability of soybean oil, as compared with control sample. Generally, gallic acid and especially methyl gallate have high potential in increasing oxidative stability of edible oils, specially soybean oil.

Keywords: Syringic acid, Gallic acid, Methyl gallate, Soybean oil, Antioxidant activity, Oxidative stability

بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی اسید گالیک، متیل گالات و اسید سیرنجیک در روغن سویا

مصطفی نجفی امیری^۱، رضا فرهمندفر^{۲*}، مهدی چرمچیان لنگرودی^۳

۱. گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده فنی مهندسی و علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساری، ساری، ایران
۲. گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
۳. گروه ترویج و آموزش کشاورزی، دانشکده فنی مهندسی و علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساری، ساری، ایران
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۴ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۳/۴ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۳/۱۰)

چکیده

در پژوهش حاضر، پایداری اکسایشی اسید گالیک، متیل گالات و اسید سیرنجیک در چهار سطح غلظتی (۲۰۰، ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۶۰۰ پی‌پی‌ام) و سه دمای ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰ درجه سلسیوس در روغن سویا با استفاده از رنسیمت مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد، ساختار اسیدچربی این روغن عمدتاً حاوی اسید لینولئیک (۵۱/۰۱ درصد)، اسید اولئیک (۲۴/۵۰ درصد)، اسید پالمیتیک (۱۲/۲۰ درصد) و اسید لینولئیک (۷/۱۰ درصد) بود. در دماهای مختلف، میزان دوره القاء اسید گالیک، متیل گالات و اسید سیرنجیک (از ۲۰۰ به ۱۶۰۰ پی‌پی‌ام) به ترتیب در محدوده ۲/۹۰ الی ۱۷/۴۹، ۲/۳۸ الی ۱۶/۹۴ و ۱/۲۷ الی ۵/۴۱ ساعت قرار داشت. با افزایش غلظت اسید گالیک، متیل گالات و اسید سیرنجیک یا کاهش دما، میزان پایداری اکسایشی افزایش و در نتیجه سرعت اکسایش کاهش یافت. فعالیت آنتی‌اکسیدانی اسید گالیک و متیل گالات در روغن سویا در دماهای مختلف چندان تفاوتی نداشت، ولی اسید سیرنجیک قدرت کمی در پایداری اکسایشی روغن سویا نسبت به نمونه شاهد از خود نشان داد. به طور کلی، اسید گالیک و به ویژه متیل گالات دارای توان بالایی در ارتقاء پایداری اکسایشی روغن‌های خوراکی خصوصاً روغن سویا هستند.

واژه‌های کلیدی: اسید سیرنجیک، اسید گالیک، متیل گالات، روغن سویا، فعالیت آنتی‌اکسیدانی، پایداری اکسایشی

مقدمه

فرآیند اکسایش لیپیدی که منجر به ایجاد بد طعمی، کاهش کیفیت و افت ارزش تغذیه‌ای روغن‌ها و چربی‌ها می‌شود، یکی از اساسی‌ترین مشکلات صنعت روغن محسوب می‌گردد (Kritchevsky *et al.*, 2010). روغن سویا به دلیل میزان بالای اسیدهای چرب چند غیراشباع (اسید لینولئیک و لینولئیک) به فساد اکسایشی حساسیت بالایی دارد و معمولاً سریعتر از سایر روغن‌های گیاهی اکسایش می‌یابد. به طور طبیعی، اکسایش روغن‌ها با اسیدهای چرب چند غیراشباع به آرامی آغاز می‌شود (Saoudi *et al.*, 2016). رادیکال‌های آزاد لیپیدی با اکسیرژن سرعت واکنش می‌دهند و تولید رادیکال‌های پراکسی می‌کنند. رادیکال‌های پراکسی طی واکنش با ملکول‌های لیپیدی تولید رادیکال جدید می‌نمایند.

آنتی‌اکسیدان‌ها، گسترش بدطعمی و تند شدن را با توسعه زمان پایداری به تاخیر می‌اندازند (Elisia *et al.*, 2013). متداول‌ترین آنتی‌اکسیدان‌های اولیه به کار رفته در مواد غذایی، ترکیبات سنتزی همچون هیدروکسی آنیزول بوتیل (BHA)، هیدروکسی

تولوئن بوتیل (BHT)، پروپیل گالات (PG) و ترسیو بوتیل هیدروکینون (TBHQ) می‌باشند که در کنار قدرت آنتی‌اکسیدانی بالا دارای قدرت سرطان‌زایی هستند (Farahmandfar *et al.*, 2019). گزارش‌های اخیر نشان می‌دهند استفاده از این ترکیبات ممکن است خطرات سلامتی زیادی از قبیل انواع سرطان را در برداشته باشد. در این میان اسیدهای فنلی به عنوان آنتی-اکسیدان طبیعی و موثر مطرح می‌باشند. اسیدهای فنلی از دیدگاه ساختمانی به دو گروه هیدروکسی سینامیک و هیدروکسی بنزوئیک تقسیم می‌شوند. گرچه اسکلت اصلی مشابه است، ولی تعداد و موقعیت گروه‌های هیدروکسیل در حلقه آروماتیک سبب ایجاد تنوع می‌گردد. ترکیبات فنلی به سبب واکنش پذیری قسمت فنلی (گروه هیدروکسیل در حلقه آروماتیک) به عنوان آنتی‌اکسیدان رفتار می‌کنند (Garrido *et al.*, 2012).

اسید گالیک (GA)، اسید ۳، ۴، ۵-تری هیدروکسی بنزوئیک و مشتقات آن، که به طور گسترده‌ای در گیاهان و متابولیت‌های ثانویه پلی فنلی یافت می‌شود، به عنوان آنتی-اکسیدان طبیعی مطرح است. اشکال مختلف آن در حال حاضر

و تزریق کننده و آشکارساز در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس تنظیم شد.

آزمون رنسیمت

برای تعیین شاخص پایداری اکسایشی روغن سویا از دستگاه رنسیمت مدل ۷۴۳ (ساخت کشور سوئیس) استفاده شد. برای این منظور، به ۳ گرم نمونه روغن حاوی ۰/۲ درصد امولسیفایر (توئین ۸۰)، آنتی اکسیدان‌ها در غلظت‌های مختلف اضافه شد و بعد از هم‌زدن، در دماهای مختلف (۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰ درجه سلسیوس) مورد آزمایش قرار گرفت. سرعت جریان هوا ۱۵ لیتر بر ساعت بود و شاخص پایداری اکسایشی بر اساس دوره القاء تعیین گردید.

تجزیه و تحلیل آماری

کلیه آزمایش‌ها در قالب طرح آزمایشی کاملاً تصادفی، چهار سطح غلظتی اسید گالیک، متیل گالات و اسید سیرنجیک و سه دمای (۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰ درجه سلسیوس) انجام شد. میانگین‌ها با نرم افزار SAS و بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵ درصد ($P < 0.05$) مقایسه گردید. نمودارها با نرم افزار Excel Microsoft ترسیم شد.

نتایج و بحث

ترکیب اسید چرب روغن سویا

امروزه روغن‌های گیاهی به دلیل آثار مفیدی مانند کاهش کلسترول خون بیشتر مورد توجه قرار گرفته و به صورت مختلفی از جمله روغن‌های سالادی، پخت و پز و سرخ کردن به رژیم غذایی افراد راه پیدا کرده اند. روغن‌های خوراکی مختلف درجه سیرنشدگی و ساختار اسید چربی متفاوتی دارند و از طرف دیگر، کیفیت و کمیت ترکیبات غیر تری‌اسیل‌گلیسرولی آن‌ها با هم تفاوت دارد. تفاوت‌های ساختاری به نوبه خود به ایجاد اختلاف در ویژگی‌های فیزیکیوشیمیایی و پایداری اکسایشی آنها منجر می‌شود. برخلاف روغن‌های حیوانی که عمدتاً اشباع هستند و به راحتی با اکسیژن وارد واکنش نمی‌شوند، روغن‌های گیاهی کمتر اشباع هستند و حساسیت بیشتری نسبت به واکنش‌های اکسایشی از خود نشان می‌دهند. برای تعیین ترکیب اسید چرب ابتدا تری‌اسیل‌گلیسرول‌های روغن سویا به متیل استرهای مربوطه تبدیل و توسط کروماتوگرافی گازی تعیین مقدار شدند. همانطور که در جدول ۱ مشاهده شد، ساختار اسید چربی این روغن عمدتاً حاوی به ترتیب انواع چند غیر اشباع^۶ (PUFA)، عمدتاً

عبارت از اسید گالیک متیله (به عنوان مثال، اسید سیرینجیک) و یا ترکیب گالوئیل از مشتقات کاتچین (به عنوان مثال، فلاوان-۳-ال‌ها^۱ یا استرهای گلوکز پلی‌گالول^۲، اسید کوئینیک^۳) یا گلیسرول است. این مواد در بسیاری از مواد غذایی و نوشیدنی‌های با منشأ گیاهی مانند چای یافت می‌شوند. در واقع، برخی استرهای GA به طور گسترده‌ای به عنوان افزودنی برای جلوگیری از اکسایش مواد غذایی استفاده می‌شوند. مشتقات GA در بسیاری از داروهای گیاهی به موجب خصوصیات بیولوژیکی و دارویی فراوان و گیرندگی رادیکال آزاد مورد استفاده قرار می‌گیرند (Tong et al., 2000).

آزمون‌های تسریع شده بررسی پایداری اکسایشی، سرعت فرآیندهای اکسایشی طبیعی را افزایش می‌دهند و ابزار کنترل کیفی مهمی برای تعیین پایداری محصول می‌باشند. با توجه به اهمیت روغن سویا و آنتی‌اکسیدان‌های اسید گالیک، متیل گالات و اسید سیرنجیک، هدف از این تحقیق بررسی اثر این آنتی-اکسیدان‌ها در غلظت‌های ۲۰۰، ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۶۰۰ پی‌پی‌ام و دماهای ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰ درجه سلسیوس بر شاخص پایداری روغن سویا بود.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

روغن سویا از شرکت پرتو دانه بهشهر تهیه شد. مواد شیمیایی همچون اسید گالیک، متیل گالات و اسید سیرنجیک از شرکت‌های مرک و سیگما خریداری شد.

تعیین پروفایل اسید چرب

ترکیب اسید چربی نمونه روغن به وسیله کروماتوگرافی گازی تعیین شد و بر اساس درصد وزنی گزارش شد. استرهای متیل اسیدهای چرب با اختلاط روغن و هگزان (۰/۳ گرم در ۷ میلی لیتر) با هفت میلی لیتر هیدروکسید پتاسیم متانولی دو نرمال در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه تهیه شد. FAME- با استفاده از کروماتوگراف اچ پی ۵۸۹۰ (هیولت - پاکارد، اسی آمریکا^۴) مجهز به ستون‌های موئینه CP-FIL88 شیشه ای سیلیکا، ۶۰ متر طول در ۰/۲۲ میلی‌متر قطر داخلی، ۰/۲ میکرومتر ضخامت فیلم و شناساگر یونی شعله‌ای^۵ شناسایی شد. گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل با سرعت جریان ۰/۷۵ میلی‌لیتر در دقیقه استفاده شد. دمای ستون در دمای ۱۹۸ درجه سلسیوس

5. Flame ion detector
6. Polyunsaturated fatty acids

1. Flanvan-3-ols
2. Polygalloyl
3. Quinic acid
4. HP-5890 (Hewlett-Packard, CA, USA)

عبارت از مهار رادیکال‌ها با در اختیار گذاری اتم هیدروژن است. دادن الکترون و فرونشانی اکسیژن از جمله دیگر طرق مهار کنندگی آنها به شمار می‌آید. اسید گالیک^۳ (اسید ۳،۴،۵-تری هیدروکسی بنزوئیک)^۴ و مشتقات آن به عنوان آنتی‌اکسیدان طبیعی به طور گسترده‌ای در گیاهان از جمله چای یافت می‌شوند. متوسط دریافت روزانه اسید گالیک در آمریکا یک گرم گزارش شده است. برخی استرهای اسید گالیک با خصوصیات آنتی-اکسیدانی و بیولوژیکی در طیف وسیعی از محصولات غذایی و دارویی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین مشتقات آسیل اسید گالیک در پیشگیری از پراکسایش چربی‌ها در غشاء سلول موثر واقع شده‌اند. لذا از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی (اسید گالیک، متیل گالات و اسید سیرنجیک) به جای انواع سنتزی آن می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد (Farahmandfar and Asnaashari, 2018; Lu *et al.*, 2006).

روغن سویا پس از افزودن اسید گالیک، متیل گالات و اسید سیرنجیک در سطوح غلظتی و دمایی مختلف با استفاده از رنسیمت، رفتار قابل توجهی از خود نشان داده است (شکل ۱، ۲ و ۳). همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن اسید گالیک و متیل گالات در تمامی دماها اثر معنی‌داری بر پایداری روغن سویا نسبت به نمونه شاهد داشت و فعالیت آنتی‌اکسیدانی با افزایش غلظت، روند صعودی به خود گرفت. بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی در غلظت‌های مختلف اسید گالیک نشان داد از غلظت صفر به ۲۰۰ پی‌پی‌ام جهشی بزرگ در قدرت آنتی‌اکسیدانی روی داد، در حالی که قدرت آنتی‌اکسیدانی با افزایش غلظت تا ۱۶۰۰ پی‌پی‌ام با شیب ملایمتری افزایش پیدا کرد. غلظت‌های ۴۰۰ و ۸۰۰ پی‌پی‌ام اسید گالیک در دمای ۱۱۰ و ۱۲۰ درجه سلسیوس با یکدیگر اختلاف معنی‌داری نداشتند. در حقیقت افزودن ۴۰۰ پی‌پی‌ام اسید گالیک قادر است بخش عظیمی از رادیکال‌های پراکسی را مهار کند و از پیشرفت زنجیره اکسایش به طور چشمگیری جلوگیری نماید.

افزودن اسید سیرنجیک (۲۰۰ پی‌پی‌ام) در تمامی دماها، اثر محسوسی بر پایداری روغن سویا نسبت به نمونه شاهد نداشت. سطوح مختلف غلظتی این آنتی‌اکسیدان دارای اثر معنی‌داری بر پایداری روغن سویا نبود، به طوری که برای اسید سیرنجیک در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس از غلظت ۲۰۰ تا ۴۰۰ پی‌پی‌ام و در دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس از غلظت ۲۰۰ تا ۱۶۰۰ پی‌پی‌ام، اثر معنی‌داری بر جلوگیری از اکسایش روغن سویا نداشت.

اسیدهای لینولئیک، (C18:2 ω₆)، تک غیراشباع^۱ (MUFA)، بخصوص اسید اولئیک، (C18:1 ω₉) و اشباع^۲ (SFA)، بخصوص اسید پالمیتیک، (C16:0) بود. میزان اسیدهای چرب اشباع در روغن سویا ۱۷/۲ درصد بدست آمد. میزان اسیدهای چرب تک غیراشباع روغن سویا ۲۴/۵ درصد و اسیدهای چرب چند - غیراشباع که جزء اسیدهای چرب ضروری می‌باشند، در روغن سویا ۵۸/۱ درصد تعیین شد. مقادیر یاد شده در محدوده رایج روغن‌های سویا قرار داشتند (Farahmandfar and Asnaashari, 2017). با توجه به اثر سلامتی بخش اسیدهای چرب غیر اشباع (۸۲/۶ درصد) و نسبت بالا نسبت ω₃ / ω₆ که به میزان ۷/۱۸ درصد در روغن سویا وجود دارد، این روغن دارای جایگاه ارزشمندی در میان سایر روغن‌های خوراکی است.

جدول ۱- ترکیب اسید چرب روغن سویا

اسید چرب	مقدار (درصد)
اسید پالمیتیک (C16:0)	۱۲/۰±۲۰/۲
اسید استئاریک (C18:0)	۵/۰±۰۰/۱۵
اسید اولئیک (C18:1)	۲۴/۲±۵۰/۴
اسید لینولئیک (C18:2)	۵۱/۲±۰۱/۳
اسید لینولنیک (C18:3)	۷/۰±۱۰/۴۵
سایر	۰/۰±۱۹/۰۲
اسیدهای چرب اشباع (SFA)	۱۷/۲
اسیدهای چرب تک غیراشباع (MUFA)	۲۴/۵
اسیدهای چرب چند غیراشباع (PUFA)	۵۸/۱
نسبت PUFA / SFA	۳/۳
اسیدهای چرب غیراشباع (USFA)	۸۲/۶
نسبت ω ₆ / ω ₃	۷/۱۸

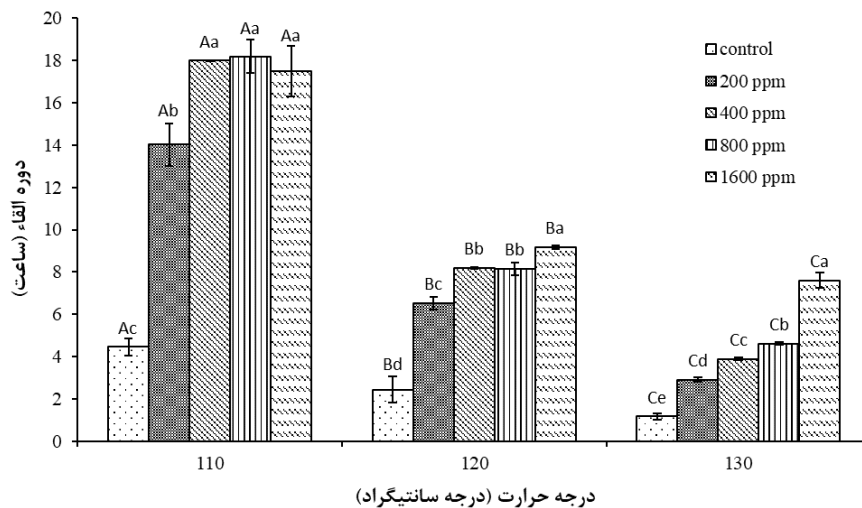
بررسی روند شاخص‌های اکسایشی اسید گالیک، متیل

گالات و اسید سیرنجیک

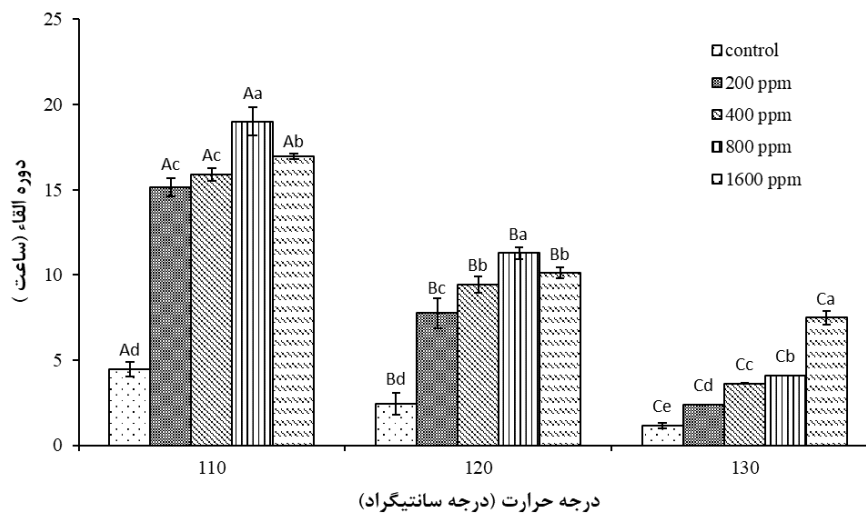
اسیدهای فنلی از جمله آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی و موثر مطرح در این خصوص محسوب می‌شوند. آنها را از دیدگاه ساختمانی (تعداد و موقعیت گروه‌های هیدروکسیل در حلقه آروماتیک) به دو گروه اسید هیدروکسی سینامیک و اسید هیدروکسی بنزوئیک تقسیم می‌کنند. گرچه مکانیسم‌های متعددی برای توصیف رفتار آنتی‌اکسیدانی وجود دارد، شیوه غالب در مورد اسیدهای فنلی

3. Gallic acid
4. 3,4,5- Trihydroxybenzoic acid

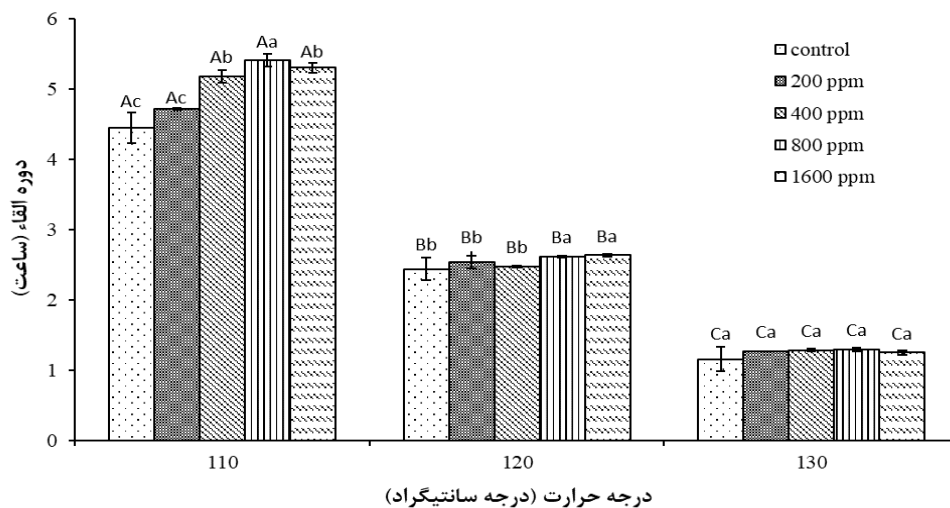
1. Monounsaturated fatty acids
2. Saturated fatty acids



شکل ۱- تغییرات دوره القاء روغن سویا در حضور اسید گالیک



شکل ۲- تغییرات دوره القاء روغن سویا در حضور متیل گالات



شکل ۳- تغییرات دوره القاء روغن سویا در حضور اسید سیرینجیک

دی‌ان‌مزدوج و اسید تیوباربیتوریک پایش گردید. بیشترین عملکرد آنتی‌اکسیدانی اسید کارنوسیک در غلظت ۰/۲ میلی‌گرم در گرم روغن ظاهر شد، گرچه TBHQ در جلوگیری از اکسایش روغن ماهی از عملکرد بهتری برخوردار بود.

Lu et al. (2006) رابطه ساختمان و عملکرد آنتی‌اکسیدانی و اثر حفاظتی مشتقات اسید گالیک را مورد بررسی قرار داده و نشان دادند مشتقات آسیل اسید گالیک دارای خاصیت آبریزی متفاوتی هستند و نقش حفاظتی و آنتی‌اکسیدانی آنها از این خاصیت تاثیر می‌پذیرد. عملکرد فرولات‌ها و گالات‌ها را Kikuzaki et al. (2002) در سیستم‌های اتانول- بافری و لیپوزومی مورد بررسی قرار دادند. فعالیت آنتی‌اکسیدانی اسیدهای هیدروکسی سینامیک و استرهای اسید فرولیک در متیل لینولنات با قدرت گیرندگی رادیکال مطابقت داشت. این نتایج نشان داد نه تنها قدرت رادیکال گیرندگی آنتی‌اکسیدان‌ها بلکه تمایل آنها به اجزاء لیپیدی ممکن است بر عملکرد آنتی‌اکسیدانی ترکیب موثر باشد. علاوه بر این، لوریل گالات از میان الکیل گالات‌ها اثر بخشی بیشتری داشت.

در پژوهش دیگری اثر آنتی‌اکسیدانی اسید گالیک، EDTA و امولسیفایر پانودان تی‌آر‌ا‌ت‌م‌آ‌ر‌س‌س مایونز غنی شده با روغن سویا (۱۶ درصد) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد EDTA بازدارنده موثری است و باعث کاهش ایجاد رادیکال‌های آزاد، هیدروپروکسید و مواد فرار حاصل از اکسایش روغن سویا می‌شود. اسیدگالیک و پروپیل گالات گرچه سبب کاهش میزان رادیکال‌های آزاد و هیدروپروکسید شدند، به میزان جزئی نقش پروکسیدان داشته و سبب افزایش بدطعمی در روغن شدند. محققین نیز نشان دادند در مایونز تهیه شده با روغن سویا گرچه اثر توکوفرول به صورت مشخص دیده نمی‌شود، ترکیب اسید اسکوربیک، لستین و توکوفرول به صورت پرواکسیدان در امولسیون روغن در آب آن ظاهر می‌شود (Jacobsen et al., 2000; Jacobsen et al., 2001).

افزودن هیدروکسی تیروزول آسیله به روغن سویا و امولسیون آن در آب در پژوهشی دیگر نیز سبب بهبود پایداری اکسایشی روغن و بخصوص امولسیون آن شد. قدرت آنتی-اکسیدانی با آزمون‌های DPPH^۳، FRAP^۴ و TEAC^۴ تعیین شد و اکسایش روغن با اندازه‌گیری ترکیبات دی‌ان‌مزدوج و فلئورسانس رصد گردید. مبنی بر استقرار آنتی‌اکسیدان در موقعیت مناسب سیستم امولسیون، استر هشت کربنه هیدروکسی تیروزول حائز بهترین عملکرد آنتی‌اکسیدانی بود

به طور کلی، با افزایش دما میزان خوداکسایش روغن سویا حاوی آنتی‌اکسیدان‌های اسید گالیک، متیل گالات و اسید سیرنجیک (در هر یک از سطوح غلظتی مورد بررسی) افزایش و دوره القاء کاهش یافت. از طرفی، شیب منحنی‌ها از دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به ۱۳۰ درجه سلسیوس در هر سه آنتی‌اکسیدان و در همه سطوح غلظتی (۲۰۰، ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۶۰۰ پی‌پی‌ام) پیوسته کم می‌شود. در توجیه این پدیده می‌توان به این موضوع اشاره کرد که از غلظت ۸۰۰ پی‌پی‌ام به بالا بتدریج سهم پرواکسیدانی آنتی‌اکسیدان‌ها نمایان می‌شود.

همان طور که در شکل‌های ۱، ۲ و ۳ نشان داده شده است، متیل گالات در غلظت‌های مختلف در هر سه دما عملکرد بهتر و یا مشابهی نسبت به اسید گالیک داشت. سطوح غلظتی اسید سیرنجیک اثر معنی‌داری در افزایش پایداری اکسایشی روغن سویا نداشت و در مقایسه با اسید گالیک و متیل گالات، عملکرد بسیار ضعیف‌تری در تمامی سطوح غلظتی و دمایی داشت. به طور کلی، قدرت آنتی‌اکسیدانی متیل گالات در بیشتر سطوح غلظتی قدری از اسید گالیک بیشتر بود. این ممکن است ناشی از مقاومت حرارتی بیشتر متیل گالات در دماهای بالا بوده باشد. در واقع متیل گالات از خاصیت حملی^۱ بهتری نسبت به اسید گالیک برخوردار بود؛ بدین معنی که متیل گالات در دماهای بالا تبخیر و تخریب نشد و عملکرد بهتری در ممانعت از اکسایش لیپیدی از خود نشان داد. همچنین، در سیستم‌های لیپیدی، برهمکنش‌های درون مولکولی میان اتم‌های هیدروژن در گروه متوکسی متیل گالات و اتم اکسیژن گروه هیدروکسیل در موقعیت متا سبب ایجاد انتقال الکترونی بین هشت عضو این زنجیره می‌شود. از این رو، توانایی هیدروژن دهنده‌گی گروه هیدروکسیل از طریق ایجاد رادیکال فنوکسی پایدار افزایش می‌یابد و این امر موجب عملکرد بهتر متیل گالات در سیستم‌های لیپیدی می‌گردد (Asnaashari et al., 2014). Kikuzaki et al. (2002) نیز شاخص پایداری اکسایشی (OSI) در ۹۰ درجه سلسیوس) ۰/۲ میکرومول متیل گالات در هر گرم متیل لینولنات را ۲۷/۲ ساعت در مقابل ۹/۴ ساعت برای اسید گالیک گزارش نمودند.

Wang et al. (2011) پایداری اکسایشی روغن ماهی را در حضور اسید کارنوسیک و آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ مورد بررسی قرار دادند. غلظت‌های مختلف اسید کارنوسیک (۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ میلی‌گرم در گرم روغن) و TBHQ به مدت ۶۶ روز در دماهای ۴ و ۳۰ درجه سلسیوس با انجام آزمون‌های پراکسید،

3 Ferric reducing antioxidant power
4 Trolox Equivalent Antioxidant Capacity

1 Carry – through property
2 Panodan TRDATEM

نسبت‌های متفاوت روغن کنجد (۲۰، ۳۰، ۵۰، ۶۰ درصد) با روغن کانولا و روغن کانولا با آنتی‌اکسیدان TBHQ (۱۰۰ پی‌پی‌ام) تهیه شده و پایداری اکسایشی آنها ارزیابی شد. بالاترین مقدار معنی‌دار فنل کل (TP) و پایداری اکسیداتیو، در روغن کنجد مشاهده شد و روغن‌های دیگر مقادیر کمتری را نشان دادند، به طوری که با افزایش نسبت روغن کنجد در مخلوط، مقدار TP آنها افزایش یافت. روغن مخلوط کانولا/کنجد بدون اضافه کردن آنتی-اکسیدان‌های سنتزی پایداری اکسیداتیو بیشتری نسبت به روغن کانولا به تنهایی داشته و هر چه نسبت روغن کنجد بالاتر باشد، این پایداری بیشتر است.

نتیجه گیری کلی

نتایج این تحقیق نشان داد که پایداری اکسیداتیو روغن سویا در حضور اسید گالیک، متیل گالات و اسید سیرنجیک تحت تأثیر قرار گرفت به طوری که با افزایش غلظت این آنتی‌اکسیدان‌ها و کاهش دما، سرعت اکسیداسیون روغن روند نزولی به خود گرفت. به طور کلی، در مجموع، اسید گالیک و به ویژه متیل گالات عملکرد بهتری در بهبود پایداری روغن سویا از خود نشان دادند. بنابراین رفتار آنتی‌اکسیدان‌ها در روغن به عوامل مختلفی از جمله غلظت و نوع آنتی‌اکسیدان، دما، شرایط محیطی وابسته است. هیچگونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد.

REFERENCES

- Elisia, I., Young, J.W., Yuan, Y.V. and Kitts, D.D. (2013). Association between tocopherol isoform composition and lipid oxidation in selected multiple edible oils. *Food research international*, 52(2), pp.508-514.
- Farrokhi, H.; Yassini Ardakani, S.A. (2014). Investigating the Oxidative Stability of Different Vegetable Oils Produced in Iran Using Rancimet Method, First National Conference on Meals, Mashhad, Institute of Food Science and Technology, Mashhad University Jihad
- Farahmandfar, R. and Asnaashari, M. (2017). Comprehensive chemistry and technology of edible oils. Sahra press, Iran.
- Farahmandfar, R., Asnaashari, M. (2018). Assessment of antioxidant activity and kinetic oxidative parameters of syringic acid and gallic acid in sunflower oil. *Food Science and Technology*, 15 (83): 1-14.
- Farahmandfar, R., Asnaashari, M., Asadi, Y. and Beyranvand, B. (2019). Comparison of Bioactive Compounds of *Matricaria recutita* Extracted by Ultrasound and Maceration and their Effects on Preventing Sunflower Oil During Frying. *Current Nutrition & Food Science*, 15(2), pp.156-164.
- Garrido, J., Gaspar, A., Garrido, E.M., Miri, R., Tavakkoli, M., Pourali, S., Saso, L., Borges, F. and Firuzi, O. (2012). Alkyl esters of hydroxycinnamic acids with improved antioxidant activity and lipophilicity protect PC12 cells against oxidative stress. *Biochimie*, 94(4), pp.961-967.
- Jacobsen, C., Hartvigsen, K., Lund, P., Adler-Nissen, J., Holmer, G., and Meyer, A.S. (2000). Oxidation in fish-oil-enriched mayonnaise 2. Assessment of the efficacy of different tocopherol antioxidant systems by discriminant partial least squares regression analysis, *European Food Research and Technology*, 210: 242-257.
- Jacobsen, C., Hartvigsen, K., Thomsen, M.K., Hansen, L.F., Lund, P., Skibsted, L.H., Holmer, G., Adler-Nissen, J., Meyer, A.S. (2001). Ethylenediaminetetraacetate, but not gallic acid, strongly inhibited oxidative deterioration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 1009-1019.
- 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.
- Kritchevsky, D., Tepper, S.A., and Langan, J. (2010). Influence of short-term heating on composition of edible fats. *Journal of Nutrition*, 77: 127-130.
- (Medina et al., 2009).
- Farrokhi & Yassini Ardakani (2014) نمونه برداری از انواع مختلف روغن‌های خوراکی گیاهی که در کارخانجات مختلف ایران تولید شده بود را انجام دادند. نمونه‌ها شامل روغن مایع مخلوط، روغن سرخ کردنی، روغن آفتابگردان، روغن ذرت، روغن کلزا، روغن سویا، روغن مصرف خانوار (نباتی هیدروژنه) و روغن پالم اولئین بودند که به صورت تصادفی از بازار محلی تهیه شدند. به منظور ارزیابی کیفیت اولیه روغن‌های موردنظر میزان اسیدیته و پراکسید نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. سپس با دستگاه رنسمیت پایداری اکسایشی نمونه‌ها در سه دمای ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰ درجه سلسیوس مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. اندازه گیری اسیدیته و پراکسید در کوتاه ترین زمان پس از تولید و بسته بندی، معرف کیفیت اولیه روغن‌های خوراکی و شرایط تولید روغن گیاهی است. اندازه‌گیری اسیدیته و پراکسید نمونه‌ها در ۲ تکرار انجام شد. اندازه‌گیری شاخص پایداری اکسایشی طی فرآیند حرارتی اطلاعات مفیدی در خصوص وضعیت اولیه نمونه روغن و پایداری آن در اختیار می‌گذارد. روغن پالم اولئین طی رنسمیت گذاری در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس با ۲۵ ساعت پایداری بالاترین مقاومت و روغن آفتابگردان با ۱۰ ساعت پایداری در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس کمترین مقاومت را داشت.
- Mohammadi et al. (2014) در پژوهشی، مخلوط‌هایی از

- Lu, Z., Nie, G., Belton, P.S., Tang, H., Zhao, B. (2006). Structure–activity relationship analysis of antioxidant ability and neuroprotective effect of gallic acid derivatives. *Neurochemistry International*, 48: 263–274.
- Medina, I., Lois, S., Alcantara, D., Lucas, R., Morales, J.C. (2009). Effect of lipophilization of hydroxytyrosol on its antioxidant activity in fish oils and fish oil in water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 9773–9779.
- Mohammadi, T., Hatami, M., Mirzaee Sisaabad, Y., Hooshiari, A., Nejatian, M. (2014). Formulation of Blend Oil Containing Canola and Sesame Oils without Synthetic Antioxidants. *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology*. 9 (3) :83-92
- Saoudi, S., Chammem, N., Sifaoui, I., Bouassida-Beji, M., Jiménez, I.A., Bazzocchi, I.L., Silva, S.D., Hamdi, M. and Bronze, M.R. (2016). Influence of Tunisian aromatic plants on the prevention of oxidation in soybean oil under heating and frying conditions. *Food chemistry*, 212, pp.503-511.
- Shahidi, F., Wanasundara, P.K. (1992). Phenolic antioxidants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 32: 67–103.
- Tong, L.M., Sasaki, S., McClements, D.J. and Decker, E.A. (2000). Mechanisms of the antioxidant activity of a high molecular weight fraction of whey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(5), pp.1473-1478.
- Wang, H., Liu, F. Yang, L., Zu, Y., Wang, H., Qu, S. Zhang, Y. (2011). Oxidative stability of fish oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during long term storage. *Food Chemistry*, 128: 93–99.