

Antioxidant activity and mechanism of action of ferulic and caffeic acids in different lipid systems

E.M. MARINOVA, N.V. YANISHLIEVA, A.G.TONEVA

INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY WITH CENTRE OF PHYTOCHEMISTRY -
BULGARIAN ACADEMY OF SCIENCES - SOFIA - BULGARIA

The antioxidative properties of ferulic and caffeic acids were studied in the concentration range 0.02-0.20% (1.03×10^{-3} - 11.12×10^{-3} M) during autoxidation of triacylglycerols of olive oil (TGOO), triacylglycerols of sunflower oil (TGSO), and triacylglycerols of soybean oil (TGSBO) at 100°C. The stabilization factor (F) as a measure of the effectiveness, the oxidation rate ratio (ORR) as a measure of the strength, and the activity (A) which combines the above two factors were determined. The effectiveness of ferulic and caffeic acids increased in the following sequence for the investigated lipid substrates: TGSO<TGSBO<TGOO. Caffeic acid was a much more effective antioxidant in comparison with ferulic acid. The complex kinetic parameter A for the two phenolic acids was one order of magnitude higher in TGOO than in TGSO and TGSBO. In the three lipid systems, the activity of caffeic acid was two orders of magnitude higher than the activity of ferulic acid. Kinetic interpretation of the results enabled clarifying the mechanism of the antioxidative action of the inhibitors. The molecules of ferulic and caffeic acid participated in one side reaction of inhibited oxidation, *i.e.* reaction with the hydroperoxides: $\text{InH} + \text{LOOH} \rightarrow \text{products}$. The rate constant of this reaction was much lower in TGOO than in TGSO and TGSBO. The radicals of ferulic acid in TGOO and in TGSBO, and the radicals of caffeic acid in TGOO, TGSO and TGSBO participated in one side reaction of chain propagation, *i.e.* reaction with the lipid substrate: $\text{In} \cdot + \text{LH} \rightarrow \text{InH} + \text{L} \cdot$. Ferulic acid participated in the initiation reactions with a much higher rate than caffeic acid did. Besides, the rate of participation of phenolic acids in initiation reactions increased with increasing the oxidizability of the lipid systems: TGOO<TGSO<TGSBO.

Keywords: antioxidants, ferulic acid, caffeic acid, triacylglycerols, olive oil, sunflower oil, soybean oil

ATTIVITA' ANTIOSSIDANTE E MECCANISMI DI AZIONE DEGLI ACIDI FERULICO E DELL'ACIDO CAFFEICO IN DIFFERENTI SISTEMI LIPIDICI

Nel presente lavoro sono state studiate le proprietà antiossidanti dell'acido caffeico e dell'acido ferulico in un range di concentrazione compreso tra lo 0,02% e lo 0,20% ($1,03 \times 10^{-3}$ – $11,12 \times 10^{-3}$) durante l'autoossidazione dei trigliceridi dell'olio di oliva (TGOO), dell'olio di girasole (TGSO) e dell'olio di soia (TGSBO) a 100°C. Sono stati determinati il fattore di stabilizzazione (F) come misura dell'efficacia, il rapporto della velocità di ossidazione (ORR) come misura della forza e l'attività (A) che combina i due fattori.

L'efficacia degli acidi ferulico e caffeico incrementava nel seguente ordine per i sistemi lipidici investigati: TGSO<TGSBO<TGOO. L'acido caffeico mostrava una efficacia antiossidante superiore a quella dell'acido ferulico. Il parametro A della complessa cinetica per i due acidi fenolici era un ordine di grandezza più grande nei TGOO rispetto ai TGSO e TGSBO. Nei tre sistemi lipidici l'attività dell'acido caffeico era due ordini di grandezza superiore rispetto all'attività dell'acido ferulico. L'interpretazione cinetica dei risultati rende chiaro il meccanismo di azione antiossidativa degli inibitori.

Le molecole dell'acido ferulico e caffeico partecipavano nel punto della reazione riguardante l'inibizione ossidativa, ad es. nella reazione con gli idroperossidi: $\text{InH} + \text{LOOH} \rightarrow \text{prodotti}$. La costante di velocità di questa reazione era molto più bassa nei TGOO che nei TGSO e TGSBO.

I radicali dell'acido ferulico nei TGOO e nei TGSBO e i radicali dell'acido caffeico nei TGOO, TGSO e TGSBO partecipavano nel punto riguardante la reazione di propagazione a catena, es. reazione con il substrato lipidico: $\text{In} \cdot + \text{LH} \rightarrow \text{InH} + \text{L} \cdot$.

L'acido ferulico partecipava nelle reazioni di iniziazione con una velocità molto più grande rispetto all'acido caffeico. Inoltre la velocità di partecipazione degli acidi fenolici nelle reazioni di iniziazione incrementavano con l'aumentare dell'ossidabilità dei sistemi lipidici: $\text{TGOO} < \text{TGSO} < \text{TGSBO}$.

Parole chiave: Antiossidanti, Acido ferulico, Acido caffeico, trigliceridi, olio di oliva, olio di girasole, olio di soia.

RISG n° 1-2006, Pag. 8-15