

Autooxidace a další reakce lipidů (1. LF UK, NT)

Technologický význam (oleochemie)

Reakce lipidů

1. esterifikační reakce

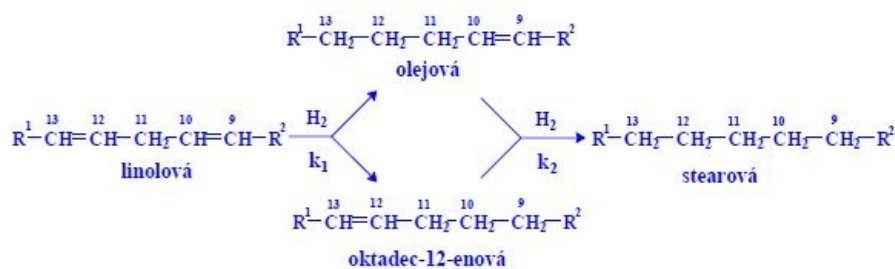
- enzymové (lipasy)
- neenzymové (katalyzátory kyselé, zásadité)
 - a) **esterifikace** (20-100 °C, H₂SO₄, HCl)
 - $R-OH + R^1-COOH \rightarrow R^1-COOR + H_2O$
 - glykoly, alditoly + MK → emulgátory
 - glycerol + MK (hydroxykyseliny) → emulgátory
 - b) **interesterifikace**
 - i. acidolýza
 - $R^1-COOR + R^2-COOH \rightarrow R^2-COOR + R^1-COOH$
 - bez katal., 250-300 °C; katal. H₂SO₄, 150-170 °C
 - TAG + abietová kys. → fermeže
 - TAG + ftalová kys. → glyptaly (vysychavé oleje ~ přírodním pryskyřicím)
 - výměna nižší/vyšší MK → kokosový, palmojádrový tuk
 - ii. alkoholýza
 - $R^1-COOR + R^2-OH \rightarrow R^1-COOR^2 + R-OH$
 - NaOH, NaOR 20 °C a více, H₂SO₄ ~ 100 °C, bez katal. 250 °C
 - methanolýza → Me-estery, bionafta
 - butanolýza → Bu-estery (změkčovadla plastů)
 - glycerolýza → parciální estery (emulgátory)
 - iii. transesterifikace
 - $R^1-COOR + R^2-COOR^3 \rightarrow R^1-COOR^3 + R^2-COOR$
 - bez katal. ~ 250 °C, kyselé, zásad. katalyzátor < 100 °C
 - kakaové máslo, randomizace (b.t. vyšší o 20 °C)
 - olej + lůj → trávitelnost, konzistence

2. štěpení molekuly

- R^1-COOR (za přítomnosti H₂O) → $R^1-COOH + R-OH$
- zmýdelňování 1-2 MPa
- dříve hydroxidy, mýdla

3. hydrogenace

- $-CH=CH-$ → $-CH_2-CH_2-$
- H₂, 150-200 °C, Ni-katalyzátor; 0,1-0,2 MPa
- ztužené tuky (ztužování, hydrogenace)
- složení mastných kyselin



Odolnost proti oxidaci, konzistence, absence trans-kyselin

Vedlejší reakce

- cis/trans isomerace (30-45 % trans-isomerů)
- polohová isomerace (neobvyklé polohové isomery)
 - hydrogenační pach: α-linolenová → (Z,E)-oktadeka-9,15-dienová → (E)-non-6-enal

Další výrobky

- MK → R-OH (~ 20 MPa)
- estery → ethery typu R-O-R1 (nevstřebatelné tuky)

Typy žluknutí

- hydrolytické žluknutí
- parfémové žluknutí
- reverze
- oxidační žluknutí

Hydrolytické žluknutí

- enzymová reakce: lipasy (máslo, kokosový, palmový tuk)
- chemická reakce: smažení
 - TAG → MK + parciální ester
 - máslo, mléko, kokosový, palmový tuk - nežádoucí
 - čokoláda - částečně žádoucí
 - sýry - žádoucí

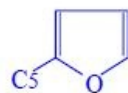
Prahové hodnoty (mg/kg) volných mastných kyselin, vůně, chuť

Parfémové žluknutí

- enzymová r.: enzymy mikroorganismů
- MK s krátkým a středně dlouhým řetězcem
- mléčný, kokosový, palmový tuk - nežádoucí
- plísňové sýry - žádoucí

Reverze

- chemická r. (autoxidace)
- fermežový, rybí pach tuků obsahujících C18:3 a furanové kyseliny



Oxidační žluknutí

- **neenzymové reakce**
 - vzdušný kyslík (tripletový/ $^3\text{O}_2$)
 - reaktivní formy kyslíku (singletový/ $^1\text{O}_2$, radikály, H_2O_2)
 - kyslík singletový $^1\text{O}_2$
 - vznik: fotosenzitizované reakce $^3\text{O}_2$ - pigmenty (riboflavin, chlorofyl, hem)
 - volné radikály: $\bullet\text{O}_2^-$ (superoxidový radikál), $\bullet\text{OH}$ (hydroxylový radikál)
- **enzymové reakce** - lipoxygenasy (lipoxidasy)
- **důsledky**
 - **negativní**
 - snížení senzorické jakosti
 - potravinářské tuky aj. sloučeniny
 - snížení nutriční hodnoty, reakce oxidovaných lipidů s proteiny
 - snížení hygienicko-toxikologické jakosti, toxické produkty
 - stárnutí, onemocnění (in vivo)
 - **pozitivní**
 - vznik aromatických látek

Neenzymové reakce

Oxidace tripletovým kyslíkem, autooxidace

obecný mechanismus autooxidace uhlovodíkového řetězce (radikálová, řetězová r.)

- 1. iniciační fáze:**
 - $\text{R-H} \rightarrow \text{R}\bullet + \bullet\text{H}$ uhlovodíkový radikál (iniciátory, homolytický rozklad)
- 2. propagační fáze:**
 - $\text{R}\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{R-O-O}\bullet$ hydroperoxylový radikál
 - $\text{R-O-O}\bullet + \text{R-H} \rightarrow \text{R-O-O-H} + \text{R}\bullet$ hydroperoxid
 - až tisíce článků (vliv teploty, pO_2 aj.)
 - hydroperoxid = primární produkt oxidace
 - rozklad hydroperoxidů
- 3. terminační fáze** - vzájemné reakce radikálů, polymery různých typů
 - $\text{R}\bullet + \text{R}\bullet \rightarrow \text{R-R}$ (vazba C-C)
 - $\text{R}\bullet + \text{R-O-O}\bullet \rightarrow \text{R-O-O-R}$ (vazba C-O-O-C)
 - $2 \text{R-O-O}\bullet \rightarrow \text{R-O-O-R} + \text{O}_2$

Iniciace

- hlavně fotosenzitizované (fotooxidace) a enzymové reakce
- singletový kyslík
- hydroperoxid, první radikály rozkladem hydroperoxidu

Rozklad hydroperoxidů

- monomolekulární rozklad
 - $R-O-O-H \rightarrow R-O\cdot + \cdot OH$ (alkoxylový radikál)
- bimolekulární rozklad (při vyšší koncentraci ROOH)
 - $2 R-O-O-H \rightarrow R-O-O\cdot + R-O\cdot + H_2O$

Reaktivita radikálů

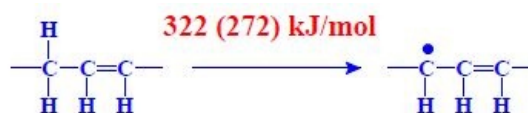
- $HO\cdot > R-O\cdot > R-O-O\cdot$

Další osud alkoxylových radikálů

- rozklad \rightarrow aromatické látky
- rekombinace v terminační fázi
 - $R\cdot + R-O\cdot \rightarrow R-O-R$ (vazba C-O-C)
 - $R-O\cdot + R-O-O\cdot \rightarrow R-O-R + O_2$
- oxidace nenasycených kyselin
 - $O : L : LL = 1 : 10 : 100$

struktura	disociační energie (kJ / mol)
H-CH ₂ -	422
CH ₃ -CH-H-	410
-H-CH-CH=CH-	322
-CH=CH-H-CH-CH=CH-	272

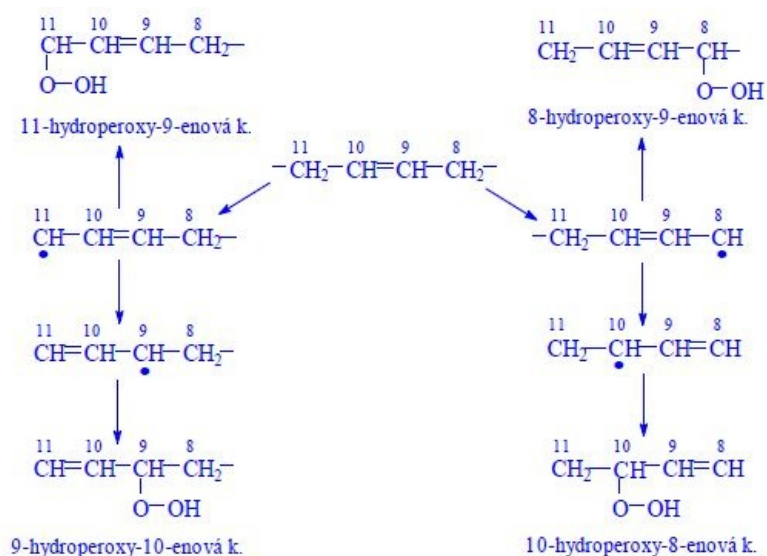
- oxidace nenasycených mastných kyselin (běžné teploty)



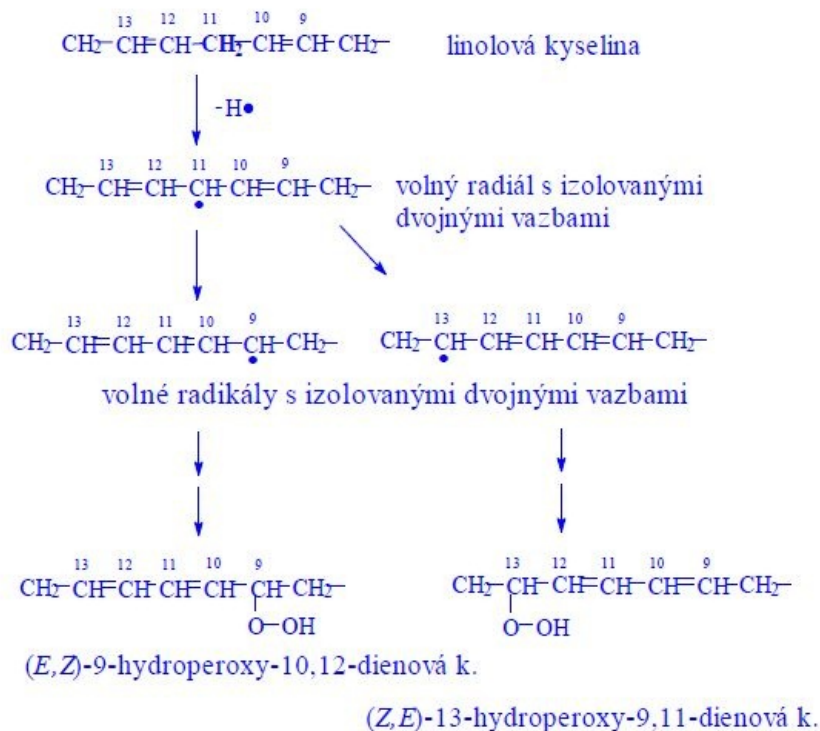
- oxidace nasycených kyselin (teploty smažení, pečení, pražení)



- oxidace olejové kyseliny
 - směs 4 hydroperoxidů v poměru cca 1:1:1:1



- cis (nebo trans), trans - geometrické isomery, polohové isomery
- oxidace linolové kyseliny
 - směs 7 hydroperoxidů, převládá 9- a 13-

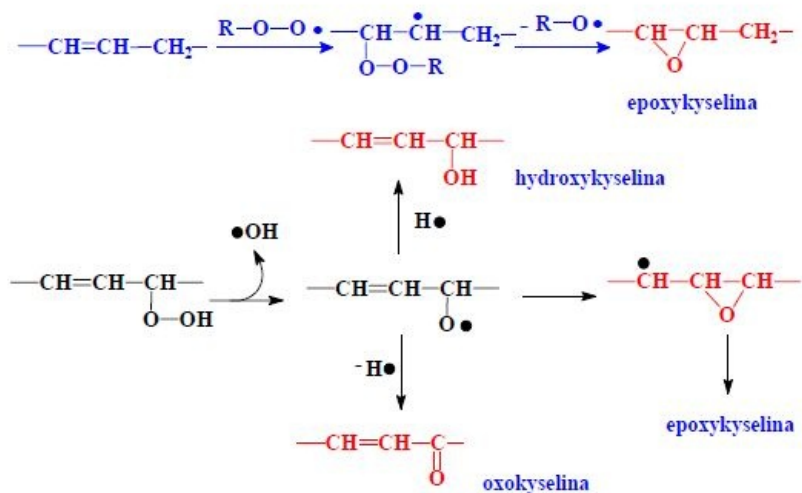


- oxidace linolenové kyseliny
 - směs mnoha hydroperoxidů
 - převládá 9-, 12-, 13- a 16- s 2 konjugovanými dvojnými vazbami a 1 izolovanou vazbou

Následné reakce hydroperoxidů

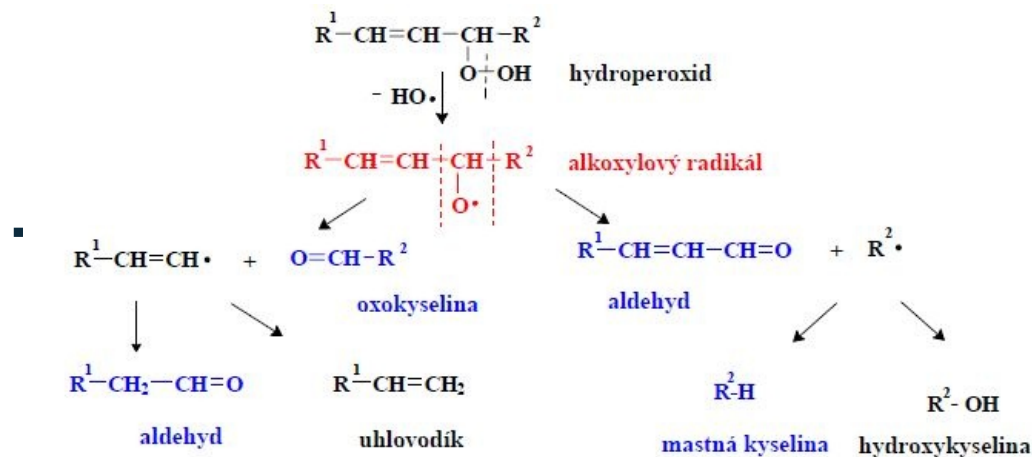
- sekundární produkty autooxidace
 - stejný počet atomů C... (epoxy-, hydroxy-, oxokyseliny)
 - menší počet... (aldehydy, uhlovodíky aj.)
 - větší počet... (různé polymery)

Vznik epoxy-, hydroxy- a oxosloučenin

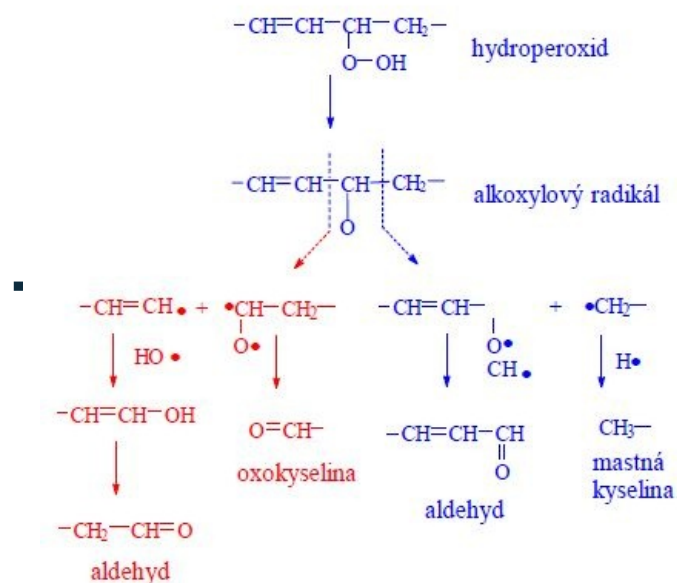


Vznik aldehydů a uhlovodíků

Obecný mechanismus



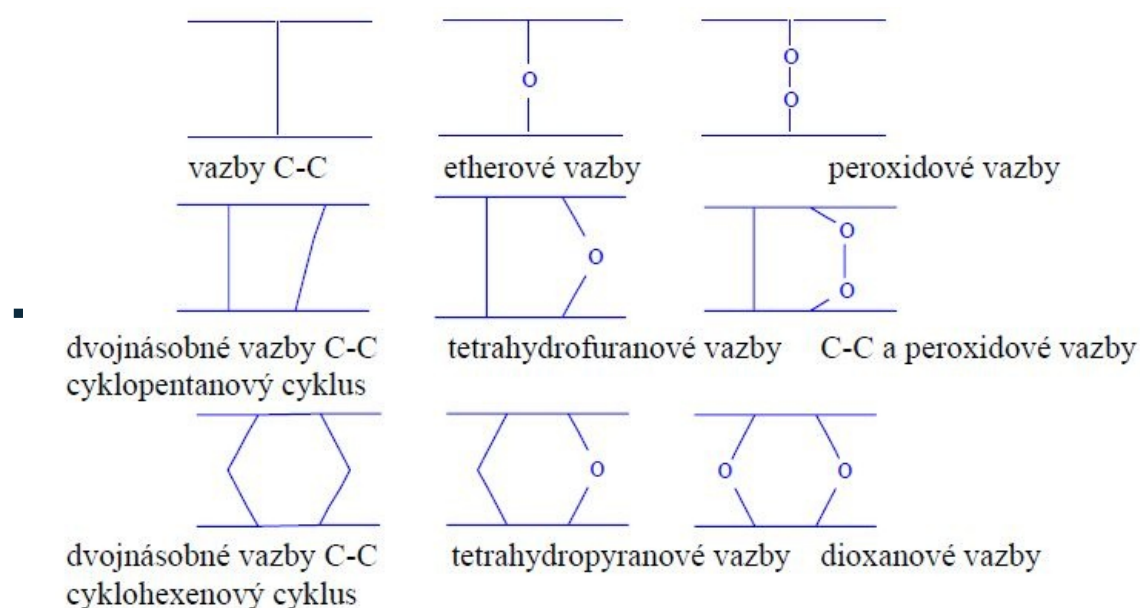
např. 9-OOH-10,12-



9-oxononanová, oktanová, (E,Z)-deka-2,4-dienal, (Z)-non-3-enal,

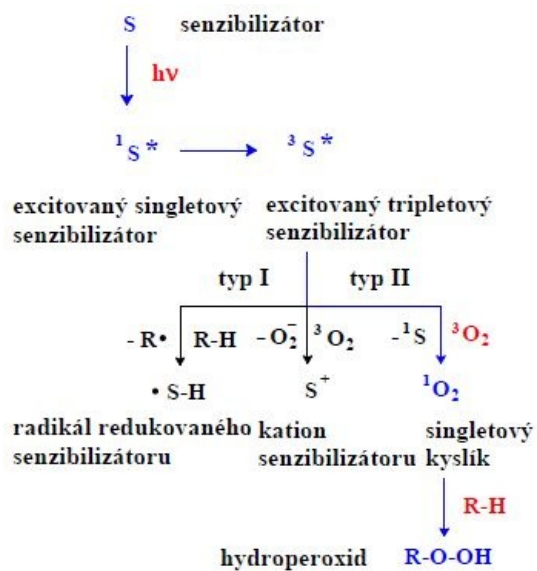
Následné reakce aldehydů

Vznik polymerů

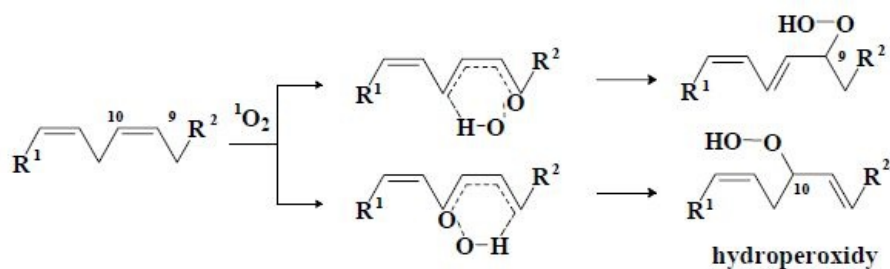


Reakce oxidovaných tuků s proteiny

- oxidace singletovým kyslíkem
 - fotooxidace (fotosenzibilizátory)
 - enzymové reakce (dýchací řetězec, fotosyntéza)



Adice na dvojnou vazbu, ~ 1000 x rychlejší než autooxidace



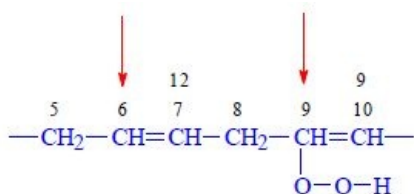
$C_{18:1}$	→	9- a 10-hydroperoxid
	1:1	
$C_{18:2}$	→	9- a 13-hydroperoxid
	2:1	
$C_{18:3}$	→	9-, 12-, 13-, 16- a 10-, 15,-hydroperoxid
	3:1	

Látky zhášející singletový kyslík

- β -karoten aj. karotenoidy
- tokoferoly
- askorbová kyselina
 - $^1\text{karotenoid} + ^1O_2 \rightarrow ^3\text{karotenoid} + ^3O_2$
 - $^3\text{karotenoid (excitovaný tripletový stav)} \rightarrow ^1\text{karotenoid}$

Enzymová oxidace

- lipoxigenasa (lipoxidasa, linoleát: O₂ oxidoreduktasa), E18:2 = 17 kJ/mol
- nenasyc. lipid (Energie, O₂) → hydroperoxid nenasyc. lipidu (opticky aktivní)



- $C_{18:2}$ 9- a 13-hydroperoxy 10-hydroperoxy
- $C_{18:3}$ 9- a 13-hydroperoxy 10-hydroperoxy

specifita (regio-, stereo-)

příklad $C_{18:2}$

- sója → (13S)-, 9-cis-, 11-trans-
- rajčata → (9S)-, 10-trans-, 12-cis
- houby → (10S)-, 8-trans-, 12-cis

negativní, pozitivní důsledky

- živočichové: rozklad glutathionperoxidasou
- rostliny a houby: štěpení lyasami, isomerasy, vonné látky

13-OOH-9,11,15- ~

- (Z)-hex-3-enal (=zelená vůně)
- (E)-hex-2-enal, listový aldehyd, produkt isomerace (Z)-hex-3-enalu isomerasami

olejovitá, mastná, zelená vůně 9-OOH-10,12,15- ~

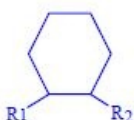
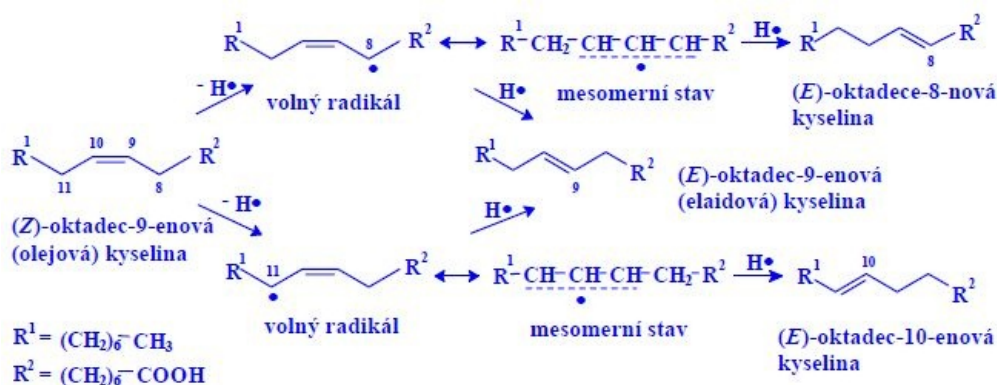
- (Z)-non-2-enal (=olejovitá, mastná vůně)

10-OOH-8,12- ~

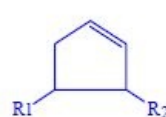
- (R)-okt-1-en-3-ol (=houbová vůně)

Termické reakce

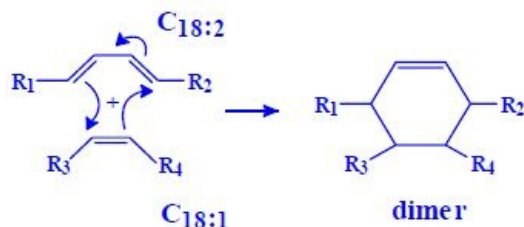
- geometrická isomerace cis/trans
- polohová isomerace
 - mechanismus vzniku isomerů olejové kyseliny (~270 °C)



- cyklizace



- polymerace - Diels-Alderova reakce (C18:1 a C18:2)



hygienicko-toxikologické hodnocení

Inhibice autooxidace

- teplota
- vzduch
- záření
- inhibitory (antioxidanty, synergisty)

Antioxidanty

Podle původu

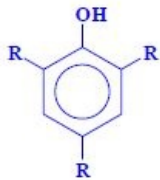
- přirozené (hlavně tokoferoly, fenoly)
- syntetické (hlavně fenoly)

Podle účinku (mechanismu působení)

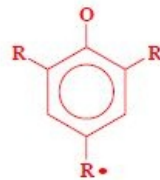
- primární (reakce s radikály)
- sekundární (redukce R-O-OH)

Látky zhášející volné radikály

Mechanismus účinku primárních fenolových antioxidantů



H-A (antioxidant)

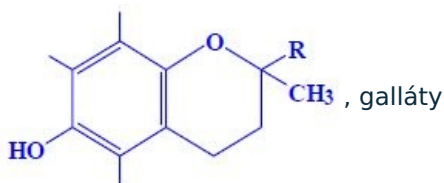


A• (radikál antioxidantu)

hlavní reakce	vedlejší reakce (> 0,01 %)
$2\text{A}\cdot \rightarrow \text{A-A}$	$\text{A}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{A-O-O}\cdot$
$\text{A}\cdot + \text{R-O-O}\cdot \rightarrow \text{R-O-O-A}$	$\text{A-O-O}\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{A-O-O-H} + \text{R}\cdot$
$\text{A}\cdot + \text{R-O}\cdot \rightarrow \text{R-O-A}$.

hlavní přirozené antioxidanty

- tokoferoly

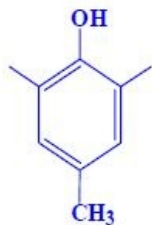


, galláty



hlavní syntetické antioxidanty

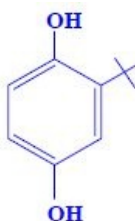
- BHT



- BHA (isomery cca 9 : 1)



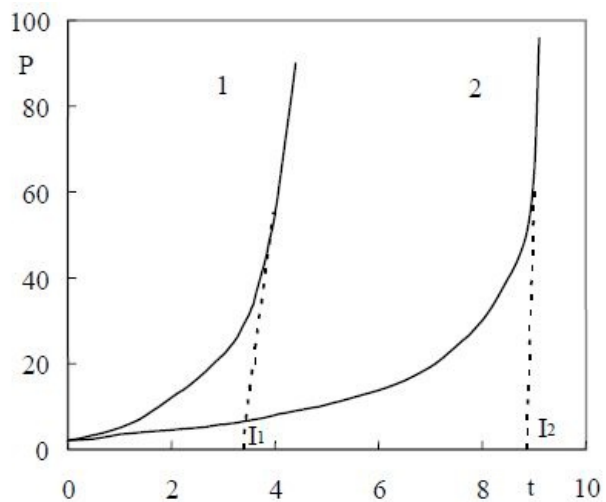
- TBHQ



použití

- BHA, BHT, tokoferoly, dodecylgallát - emulze typu o/v
- TBHQ, propylgallát - čisté tuky (oleje)

Indukční perioda



P - peroxidové číslo

t - doba autooxidace při 60 °C (dny)

1 - koncentrace antioxidantu (BHA) = 0 %

2 - 0,02 %

I₁ a I₂ = indukční periody

protekční faktor $PF = (I_2 - I_1) / I_1$

Odkazy

Související články

- Chemické reakce v metabolismu
- Lipidy
- Enzymy
- Antioxidační ochrana lidského těla

Zdroj

- DAVÍDEK, Jiří. 4. *AUTOOXIDACE A DALŠÍ REAKCE LIPIDŮ* [online]. [cit. 2012-03-11]. <<https://el.lf1.cuni.cz/p70166985/>>.