חמצון ליפידים ואנטיאוקסידנטים

פרופ. אורי קוגן

הפקולטה להנדסת ביוטכנולוגיה ומזון

Uri Cogan , 2007

נושאי ההרצאה

חימצון ליפידים
הבעיה – במזון, בגוף
מנגנון

אנטי-אוקסידנטים
ראשוניים
שניוניים-סינרגיסטים
מנגנון

חימצון שמנים - המשך

Initiation :

$$Initiator \xrightarrow{k_1} Free - radicals \ [R^{\bullet}, ROO^{\bullet}]$$

Pr *opagation* :

$$R^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{K_2} ROO^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + RH \xrightarrow{K_3} ROOH + R^{\bullet}$$

Terminatio n

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{K_4} Nonradical - product$$

$$R^{\bullet} + ROO^{\bullet} \xrightarrow{k_5} Nonradical - product$$

$$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \xrightarrow{K_6} Nonradical - product$$

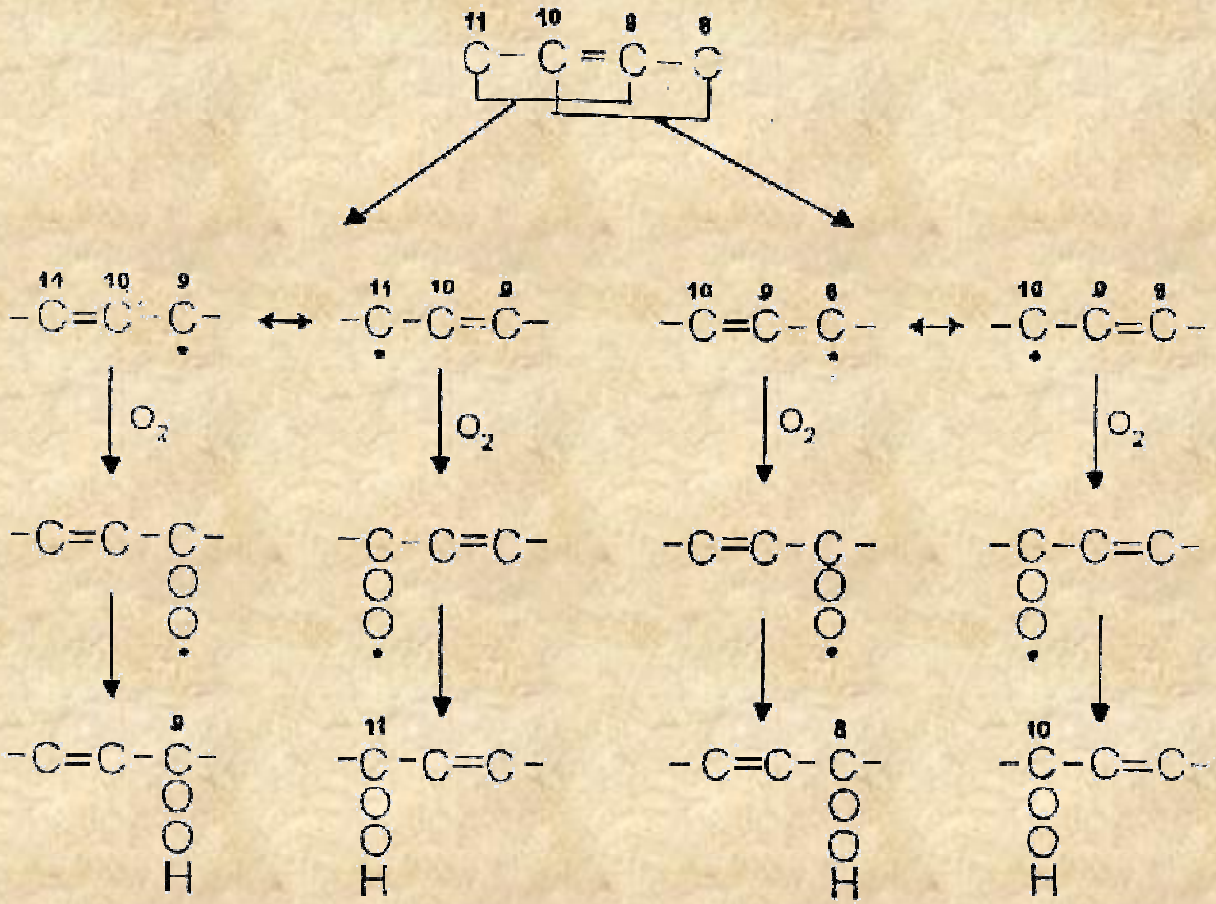
Table 2–22 Dissociation Energy for the Abstraction of Hydrogen from Olefinic Compounds and Peroxides

Compound	*ΔE (kcal/mole)*
$H—CH=CH_2$	103
$H—CH_2—CH_2—CH_3$	100
$H—CH_2—CH=CH_2$	85
$H—CH(CH_3)—CH=CH—CH_2—$	77
$—CH=CH—CH(H)—CH=CH—$	65
H—OO—R	90

Source: From G. Ohloff, Fats as Precursors, in *Functional Properties of Fats in Foods*, J. Solms, ed., 1973, Forster Publishing.

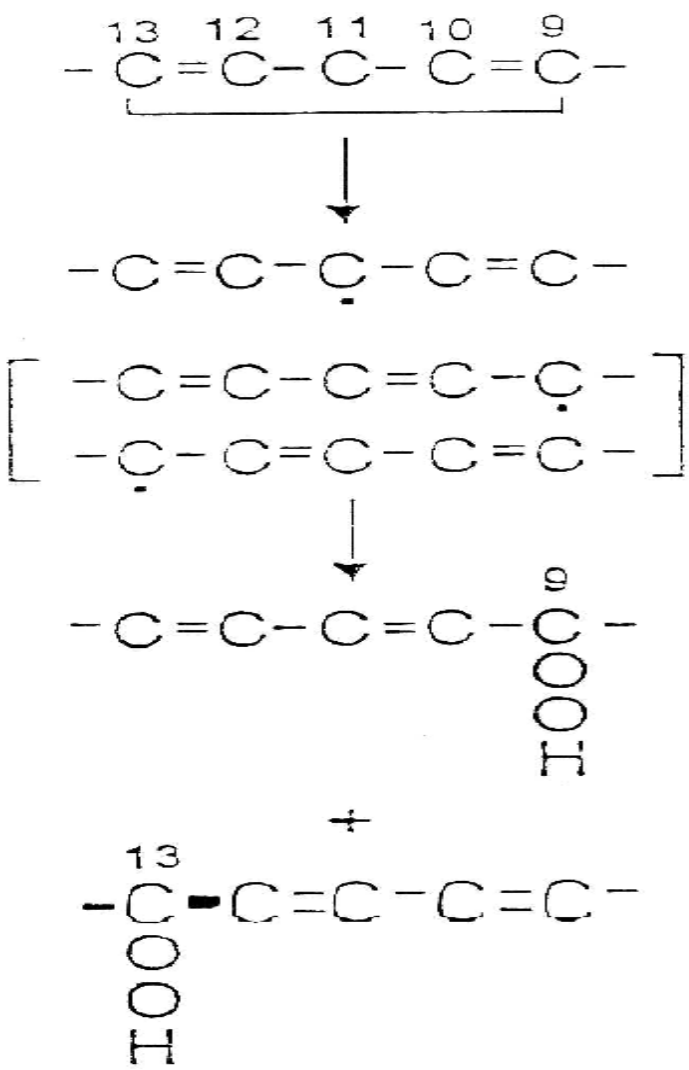
חימצון - אולאט (חומצה אולאית)

Oleate



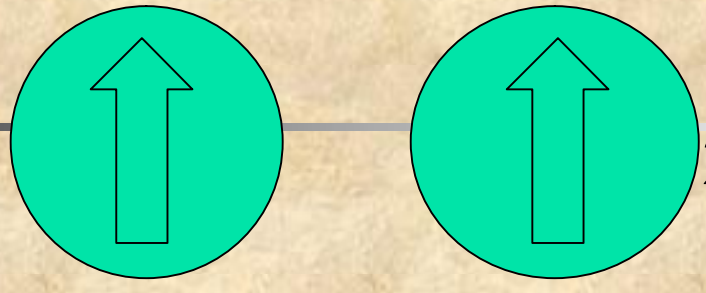
חימצון - לינולאט (חומצה לינולאית)

Linoleate



Triplet and singlet oxygen

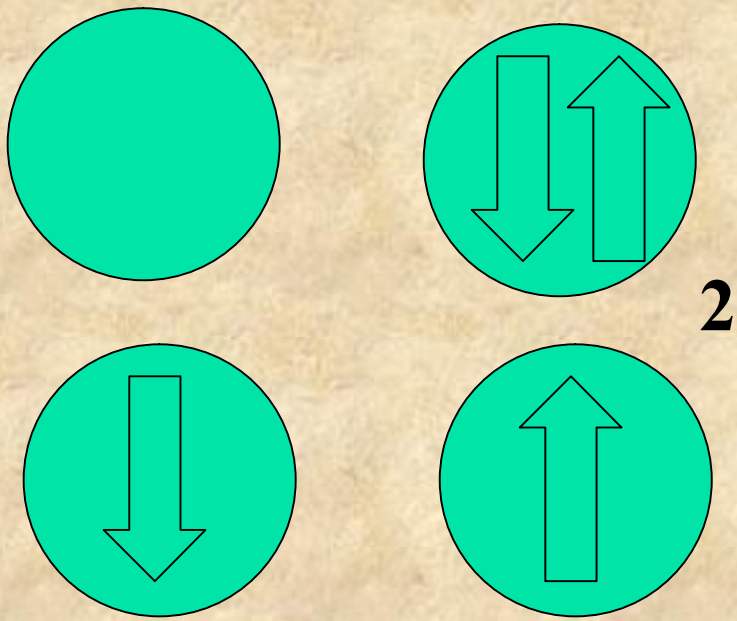
$^3O_2$



2 (1/2+1/2)+1 =3

total spin= 2S+1

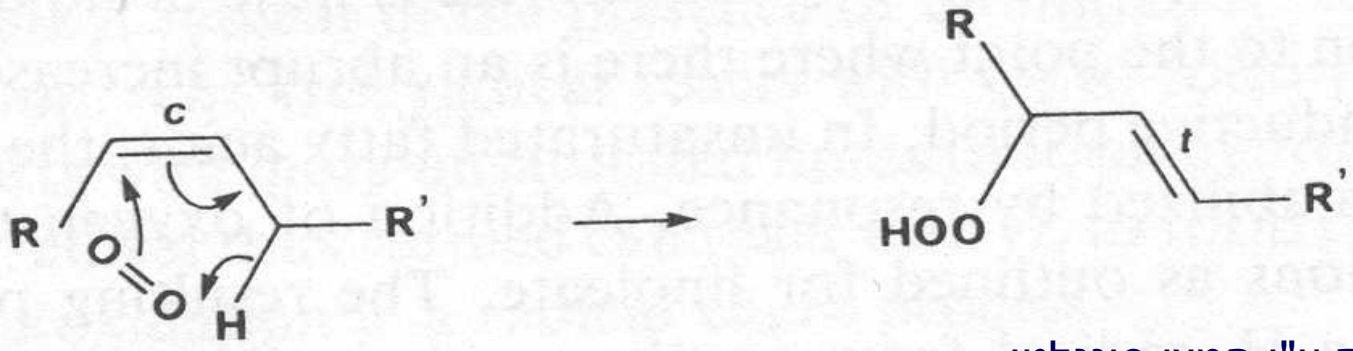
$^1O_2$



2 [1/2+(-1/2)] +1 =1

Formation of singlet oxygen

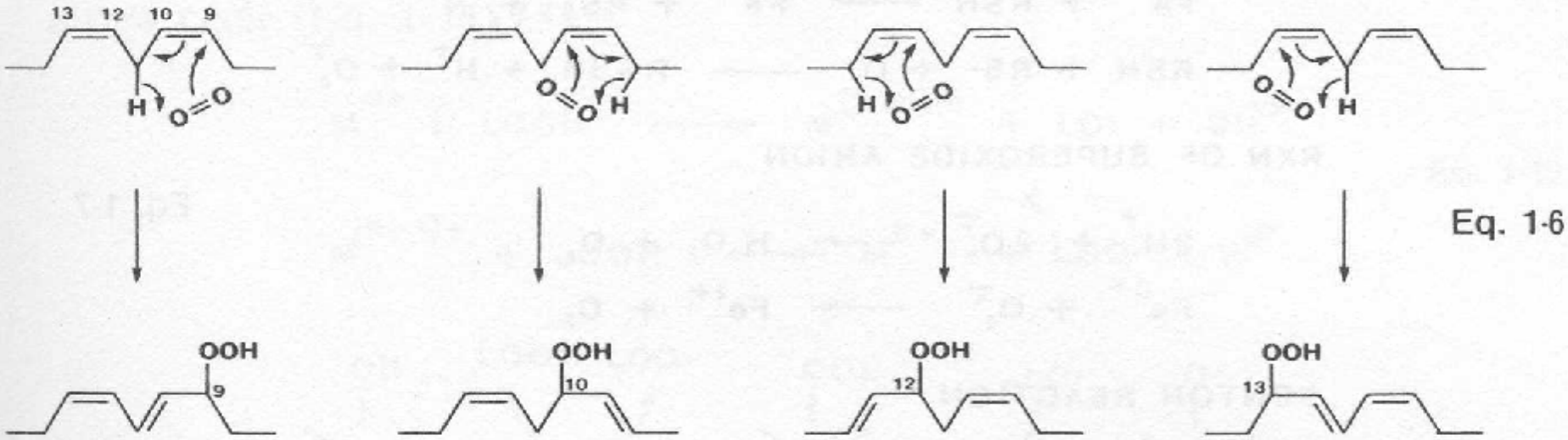
- Singlet oxygen is formed from triplet oxygen by exposure to UV light and to a photo sensitizer
- Photo sensitizers:
- chlorophyll
- hemoglobin, myoglobin
- riboflavin
- retinal



Eq. 1-5

תקיפת חומצה אולאית ע"י חמצן סינגלטי

So with singlet oxygen we get peroxides without the presence of free radicals



Eq. 1-6

תקיפת חומצה לינולאית ע"י חמצן סינגלטי

פירוק הידרופרוקסידים.

- תרכובות לא יציבות, הפירוק מתחיל עם היווצרם.
- בשלבים הראשונים של החימצון, קצב ההיוצרות עולה על קצב הפירוק.
- בשלבים מאוחרים קצב הפירוק מהיר יותר.

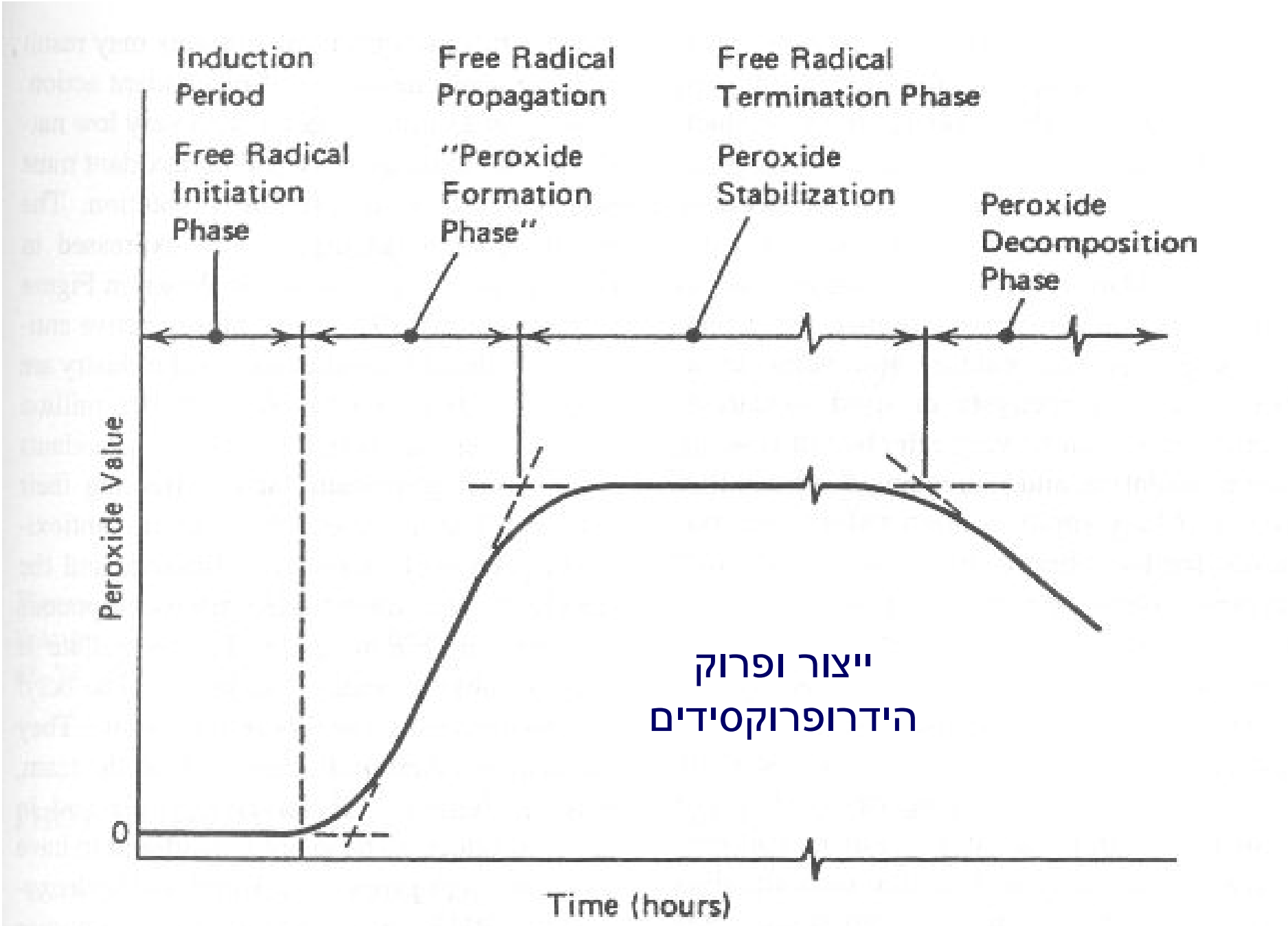
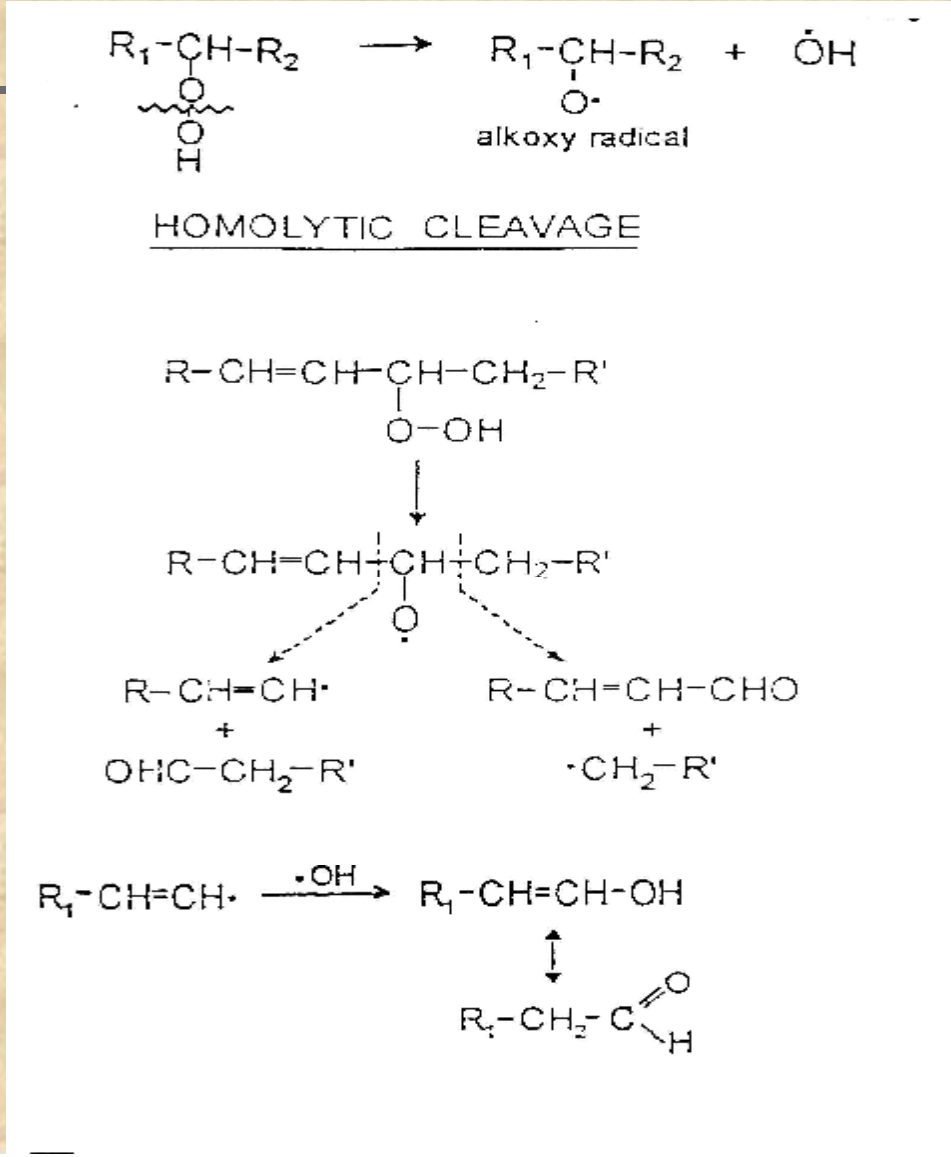


Figure 2–16 Peroxide Formation and Decomposition as a Function of Time

חימצון שמנים - המשך

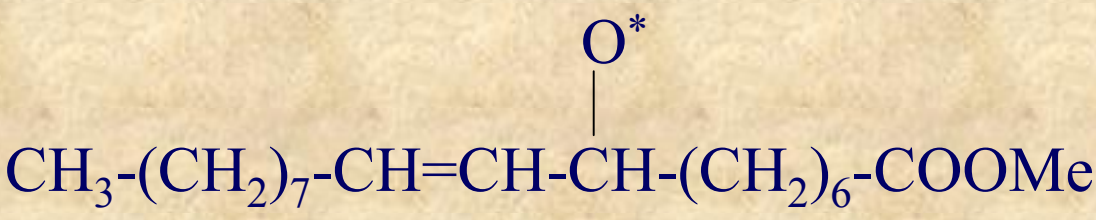
- מפירוק הידרופרוקסיד מסוים מתקבלים בתחילה תוצרים מוגדרים. ממשיכים להתפרק ולהתחמצן.
- השלב הראשון – פירוק הומוליטי לרדיקלים אלקוקסי והידרוקסי.
- השלב השני - פירוק קשר C-C באופן הומוליטי באחד משני צידי הרדיקל החופשי.

פירוק הומוליטי של הידרופרוקסידים



חימצון שמנים - המשך

דוגמא, פירוק הידרופרוקסיד במצב 8 של מתיל אולאט.



פירוק בצד ההידרוקרבוני ייתן דקנל ומתיל-8-אוקסואוקטנואט.

פירוק בצד האסטר ייתן undecenal 2 ומתיל הפטנואט. נוצרים רדיקלים חדשים התורמים לחימצון. נוצרים אלדהידים קצרי שרשרת - נדיפים.

חימצון שמנים ש- המשך

- חיזור אלקוקסי לכהל. שלב בפרופגציה.

$$R_1CH(O^*)-R_2+R_3H\text{----}>R_1CH(OH)R_2+R_3^*$$

- היווצרות קטון - טרמינציה.

$$R_1CH(O^*)-R_2+R_3^*\text{----}>R_1\text{-}\,C(=O)\text{-}R_2+R_3H$$

- ריאקציות בימולקולריות בשלבי חימצון מתקדמים.

$$ROOH+HOOR\text{----}>ROO^*+RO^*+H_2O$$

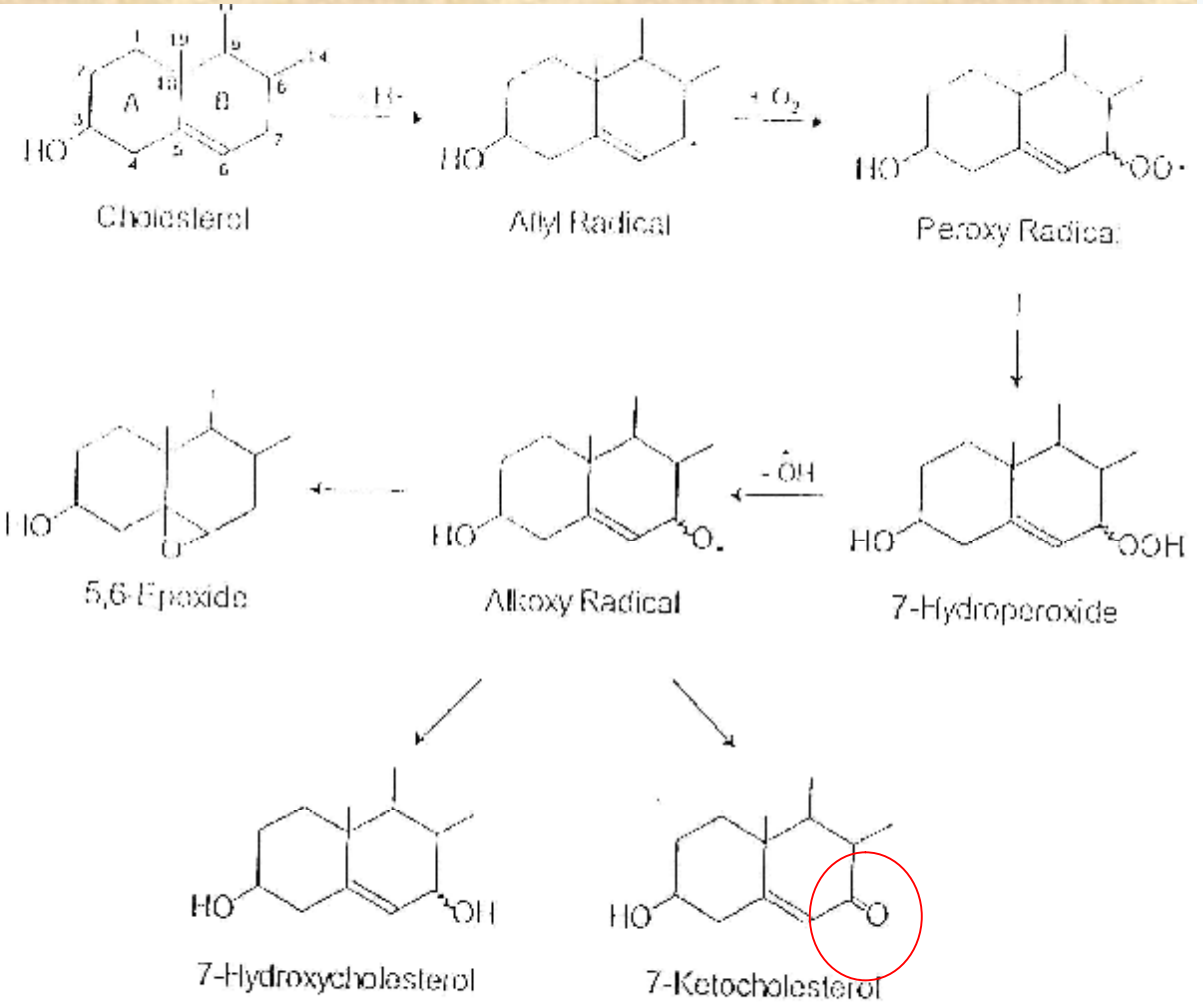
חימצון שמנים - המשך

- פולימריזציה. היווצרות פולימרים צמיגים, גם בעלי מוצקות בתהליכי פילמור.

$$R_1\text{-}CH{=}CH\text{-}R_2 + R_3OOH \longrightarrow R_1\text{-}CH(OR_3)CH(OH)\text{-}R_2$$

ייבוש צבעים - שמן פשתן

חימצון כולסטרול



פרואוקסידנטים

מתכות מעבר - ברזל, נחושת, מנגן, ניקל.

2 או יותר מצבי ערכיות ופוטנציאל רדוקס מתאים. מקצרים בריכוזים נמוכים (0.1 ppm), את תקופת האינדוקציה.

מקטלזים פרוק פרוקסידים.

מתכות בעקבות מצויות במזון - חלב, ביצים, מיצי פירות.

צורות קשורות וחופשיות.

Health considerations

- Appearance of free radicals in the food – oxidized lipids in the food
- Formation of free radicals in the body
- singlet oxygen
- Fenton reaction

$$H_2O_2 + Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++} + OH^{\cdot} + (OH)^{-}$$

- Radical super oxide $(O_2^{\cdot})^{-}$

Formed due to errors during respiration, and during antibacterial action in the body

Super oxide dismutase $(O_2^{\cdot})^{-} + (O_2^{\cdot})^{-} \longrightarrow H_2O_2 + O_2$

אנטיאוקסידנטים

- מנגנוני פעילות שונים.
- חסימת הפרופגציה - החשובים ביותר. האנטיאוקסידנט דונור של מימן :

$$AH + R00\bullet \rightarrow ROOH + A\bullet$$

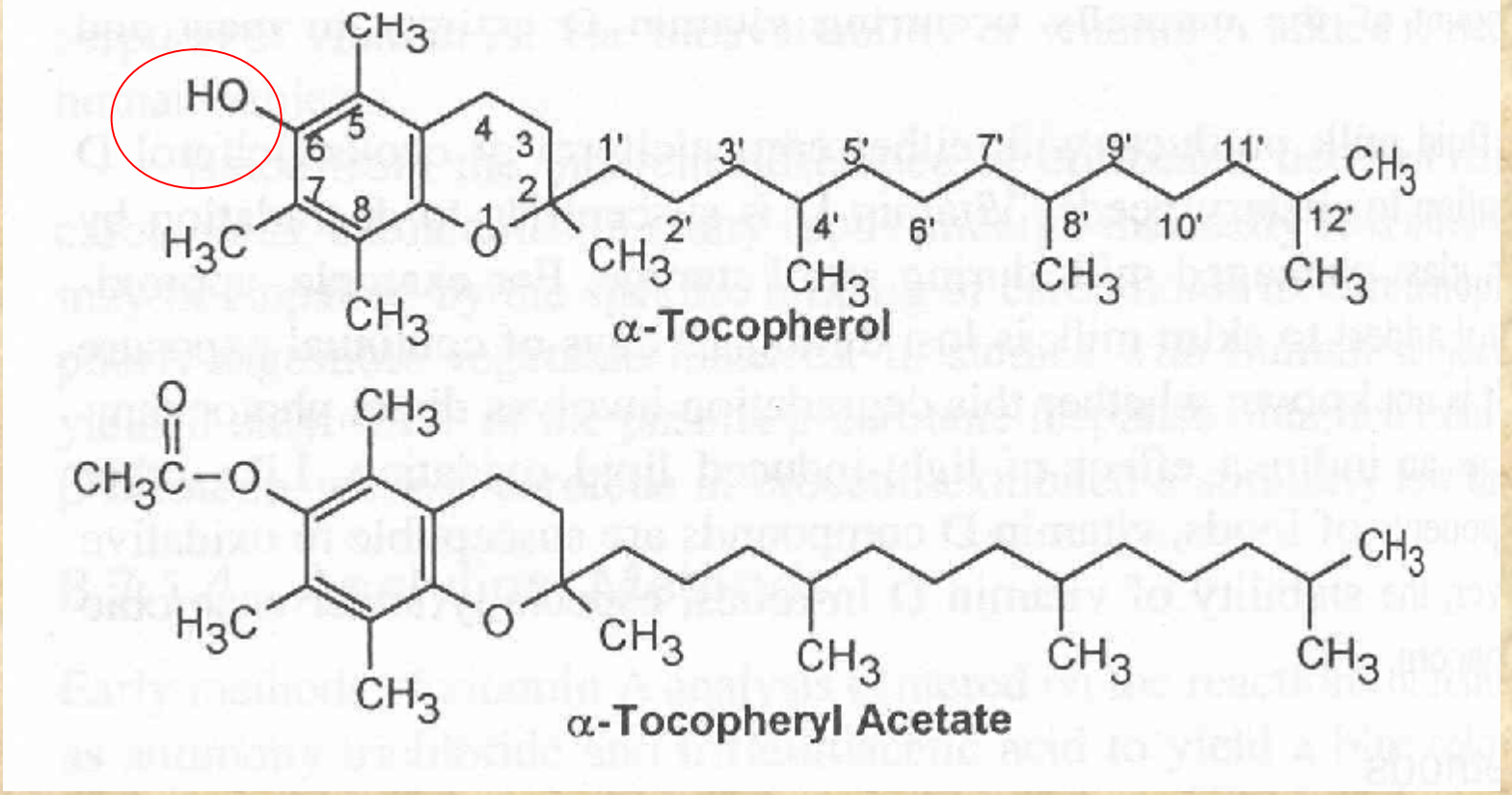
$$AH + R\bullet \rightarrow RH + A\bullet$$

הרדיקל החפשי של אנטיאוקסידנט אינו פעיל.

יכול לעבור טרמינציה.

$$A\bullet + A\bullet \rightarrow A - A$$

אנטיאוקסידנטים טבעיים-ויטמין E



אנטיאוקסידנטים טבעיים-ויטמין E

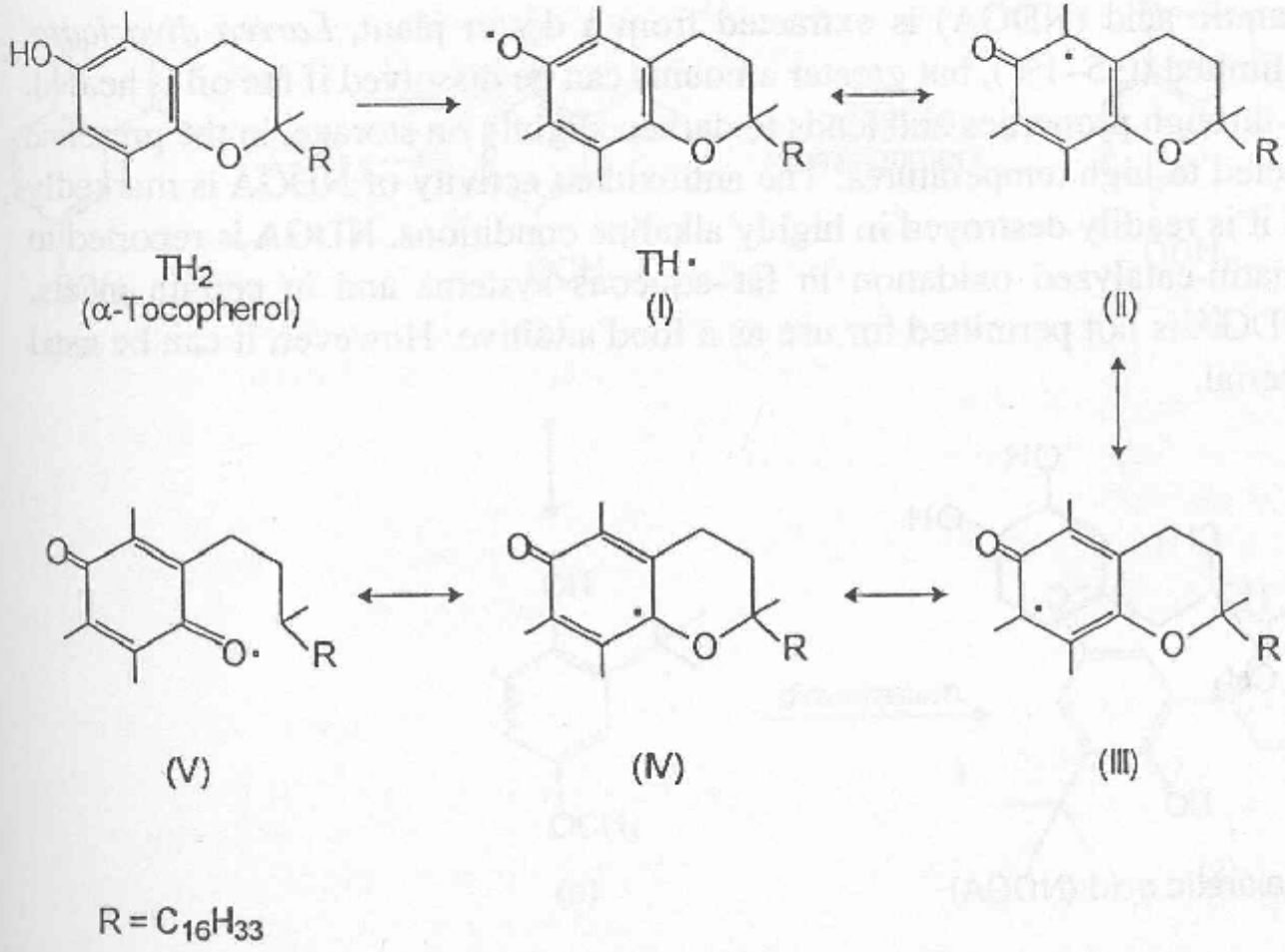


FIGURE 31 Resonance structures of the α-tocopherol radical. (From Ref. 9.)

אנטיאוקסידנטים - המשך

- אנטיאוקסידנטים טבעיים וסינטטים. לרוב מונופנולים, פוליפנולים עם מתמירים שונים.
- סינטטים - BHA, BHT,PG,TBHQ
- טבעיים -טוקופרולים, פלבונואידים.

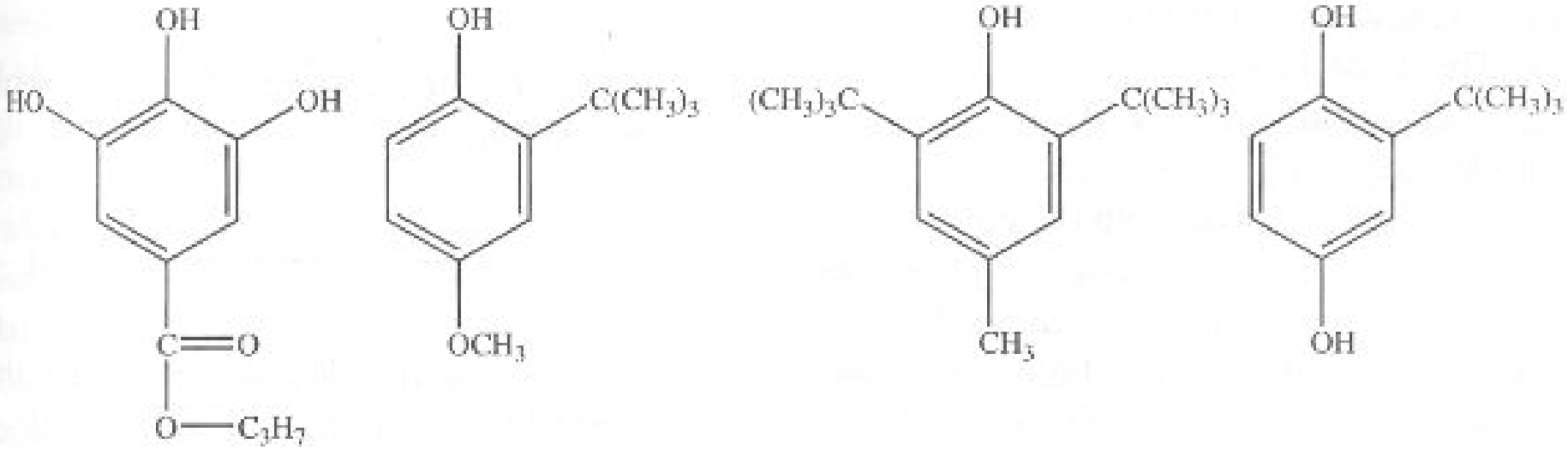
- רדיקל חופשי של אנטיאוקסידנט מיוצב ע"י דלוקליזציה של אלקטרונים בצורות רזונטיביות שונות.

- חשיבות לתכונות השטח והמסיסות של אנטיאוקסידנט.

- פעילות בתווך - bulk.

- פעילות בשטח פנים - אמולסיות, ממברנות.

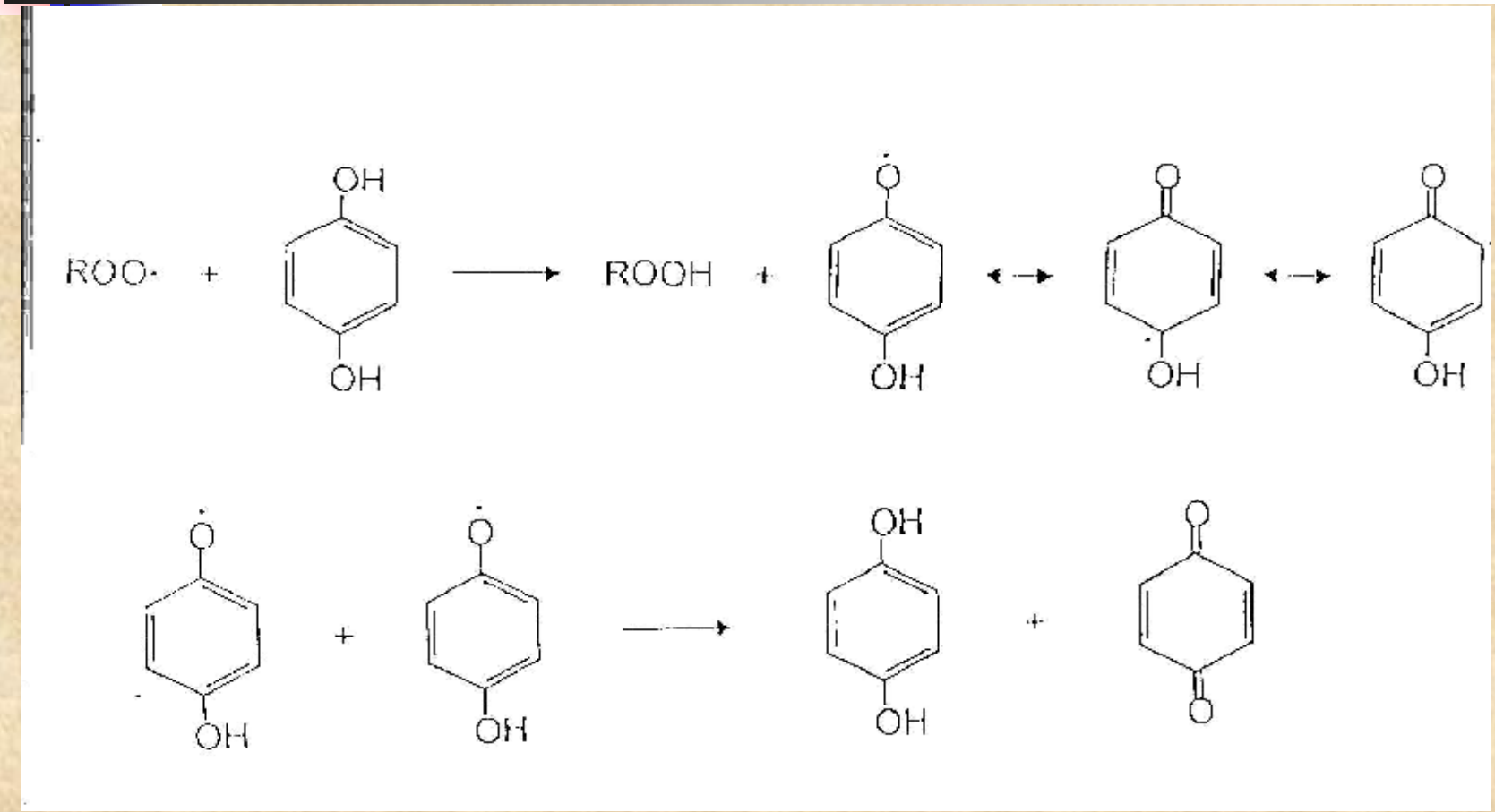
סוגי אנטיאוקסידנטים סינטטים



PG BHA BHT TBHQ

Figure 2–18 Structure of Propyl Gallate (PG), Butylated Hydroxyanisole (BHA), Butylated Hydroxy Toluene (BHT), and Tert-Butyl Hydroquinone (TBHQ)

חיסול רדיקלים חופשיים



אנטיאוקסידנטים מותרים להוספה במזון

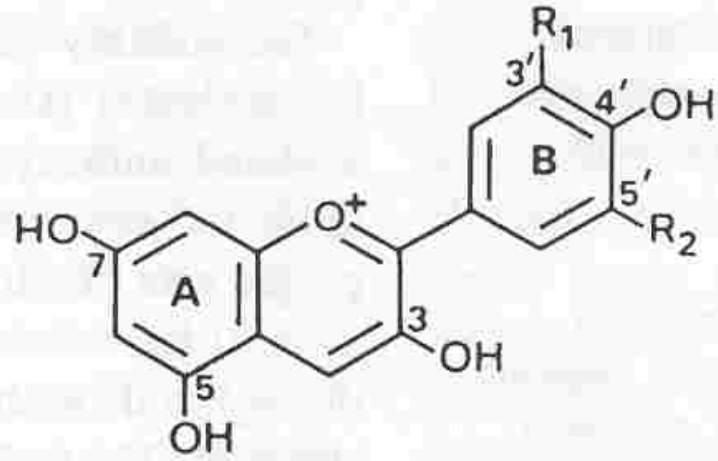
Primary antioxidants

Tocopherols
Gum guaiac
Propyl gallate

Butylated hydroxyanisole (BHA)
Butylated hydroxytoluene (BHT)
2,4,5-Thrihydroxybutyrophenone (THBP)
4-Hydroxymethyl-2,6-di-tert-butylphenol
Tert-Butylhydroquionone (TBHQ)

Synergists

Cirtic acid and isopropyl citrate
Phosphoric acid
Thiodipropionic acid and its didodecyl,dilauryl and dioctadecyl esters
Ascorbic acid and ascorbyl plamitate
Tartaric acid
Lecithin



$R_1 = H$	$R_2 = H$	PELARGONIDIN
$R_1 = OH$	$R_2 = H$	CYANIDIN
$R_1 = OH$	$R_2 = OH$	DELPHINIDIN
$R_1 = OCH_3$	$R_2 = H$	PEONIDIN
$R_1 = OCH_3$	$R_2 = OH$	PETUNIDIN
$R_1 = OCH_3$	$R_2 = OCH_3$	MALVIDIN

Figure 6–23 Chemical Structure of Fruit Anthocyanidins

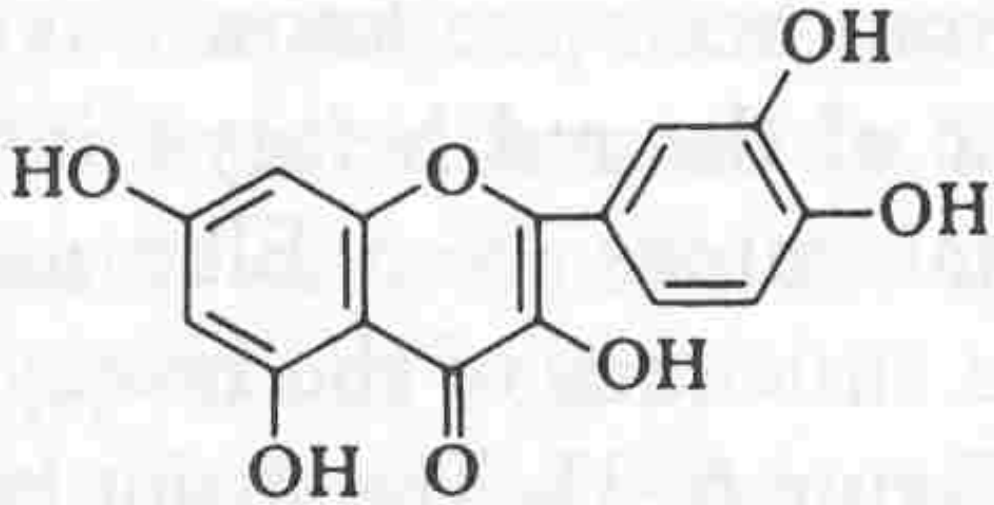


Figure 6–29 Structure of Quercetin