

# 6. ΟΞΕΙΔΩΣΗ

6.1 Όλες οι οργανικές ενώσεις μπορούν οξειδωθούν, όμως πιο εύκολα οξειδώνονται κάποιες [ακόρεστα λίπη και έλαια (κυρίως συζυγιακούς δεσμούς), βιταμίνες κá]

Αποτελέσματα οξείδωσης = αλλοίωση προϊόντος, άσχημη οσμή, γεύση, αλλαγή χρώματος

Τάγγιση = Οξείδωση λιπών και ελαίων

(Υπεροξειδία λιπαρών οξέων, αλδεϋδες, κετόνες)

Προϊόντα τάγγισης τοξικά και ερεθιστικά για το δέρμα

# Ελεύθερες ρίζες ή δραστικοί τύποι οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS)

- Άτομα ή ομάδες ατόμων με ένα ή περισσότερα μονήρη ηλεκτρόνια.
- Έχουν μεγάλη δραστικότητα και μικρό χρόνο ζωής

(π.χ.  $R^*$ ,  $RO_2^*$ ,  $ROOH$ )

# Μηχανισμός τάγγισης ακόρεστων λιπών και λαδιών

- $\text{RH} \rightarrow \text{R}^* + \text{H}^*$  (Εναρξη)
- $\text{R}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2^*$  (υπεροξυ ρίζα)  
(Διάδοση)
- $\text{RO}_2^* + \text{RH} \rightarrow \text{R}^* + \text{ROOH}$  (υδροξυ-  
υπεροξυ ένωση) (Διάδοση)

## Τερματισμός της αντίδρασης



## 6.1.1 Παράγοντες που επιδρούν στην τάγγιση

- Θερμοκρασία

Υψηλή θερμοκρασία: Αύξηση της ταχύτητας οξειδωσης

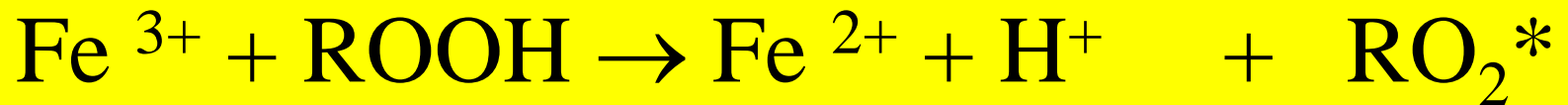
- Φως και άλλες ακτινοβολίες: Έναρξη οξειδωσης. Όταν υπάρχει μεγάλη ποσότητα τέτοιων ακόρεστων: Αδιαφανή μπουκάλια και προσθήκη φίλτρων UV

- Υπεροξειδία: Καταλύουν την τάγγιση

- Οξυγόνο: Τα λίπη και τα λάδια συσκευάζονται σε άζωτο. Παρασκευή υπό κενό. Στενόλαιμα μπουκάλια.

- Μεταλλικά ιόντα: Χαλκός, σίδηρος, μαγγάνιο και γενικά μέταλλα που υπάρχουν σε περισσότερες βαθμίδες οξειδωσης

Μεταλλικά ιόντα (Για τα ιόντα με περισσότερους βαθμούς οξείδωσης)



## 6.2 ANΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

Επιβραδύνουν ή παρεμποδίζουν την οξείδωση κάποιου υποστρώματος σε μικρότερη όμως συγκέντρωση από αυτή του υποστρώματος

- ΣΥΝΕΡΓΙΣΤΙΚΑ

Αυξάνουν την ισχύ και το χρόνο δράσης των αντιοξειδωτικών

### Ιδιότητες ιδανικού αντιοξειδωτικού

Δραστικό σε μεγάλη περιοχή pH

Μη τοξικό

Συμβατό με τις υπόλοιπες ουσίες

Συμβατό με τα υλικά συσκευασίας

Οξειδωμένη μορφή διαλυτή στο προϊόν

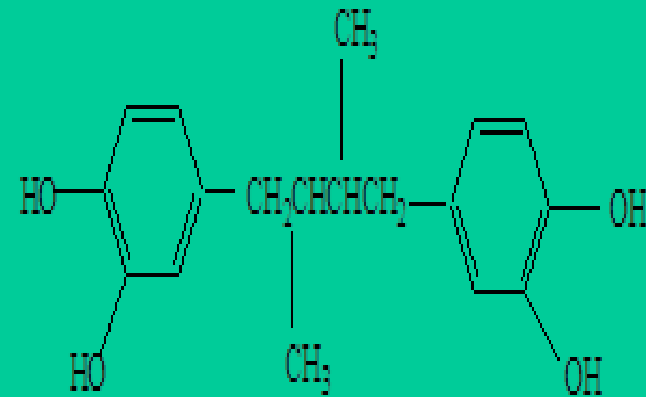
Προϊόντα αντίδρασης άχρωμα και άοσμα

Αντιοξειδωτικό	% Περιεκτικότητας	Συνεργιστικά
Γαλλικός προπυλεστέρας	0.005-0.15	Κιτρικό & Φωσφορικό οξύ
α-Τοκοφερόλη	0.01-0.1	Λεκιθίνη, Κιτρικό & Φωσφορικό οξύ
NDGA	0.001-0.01	Ασκορβικό, Φωσφορικό & Κιτρικό οξύ
Βουτυλική υδροξυανισόλη (BHA)	0.005-0.01	Κιτρικό & Φωσφορικό οξύ, Λεκιθίνη, BHT, NDGA
Βουτυλικό υδροξυτολουόλιο (BHT)	0.01-0.1	Κιτρικό & Φωσφορικό οξύ, BHA

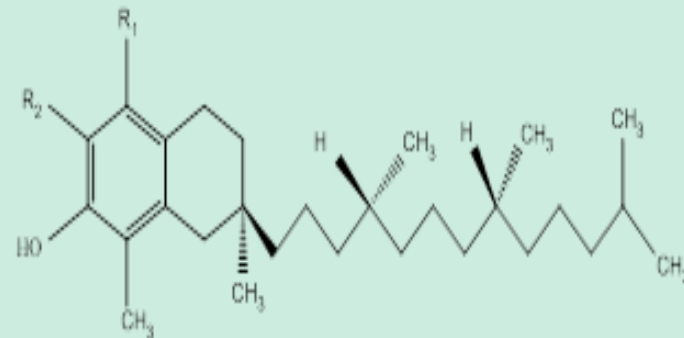
# 6.2.1 ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

4, 4' - (2,3 -Διμεθυλοτετραμεθυλενο)-  
διπυροκατεχίνη

(NDGA)



Τοκοφερόλες



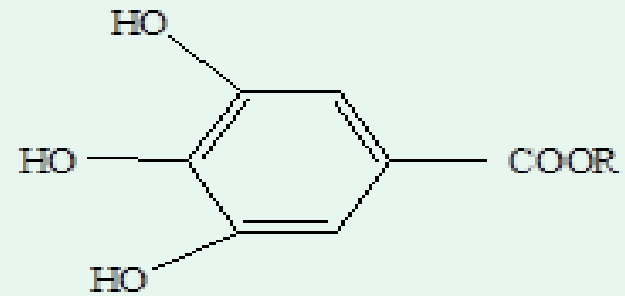
$\alpha$ :  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$

$\beta$ :  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$

$\gamma$ :  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$

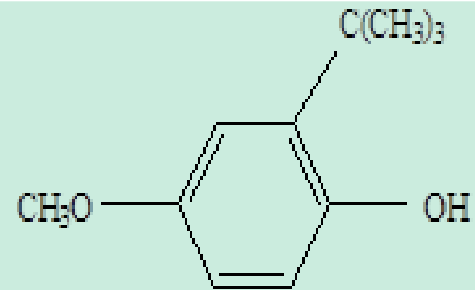


Γαλλικοί αλκυλεστέρες

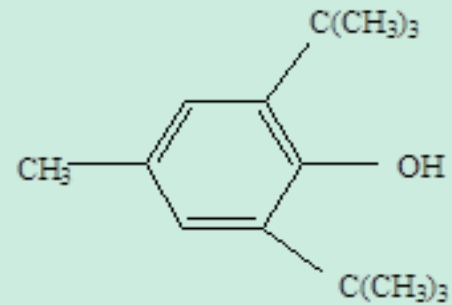


R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

2- Τριτ. Βουτυλικη υδροξυανισόλη  
(BHA)

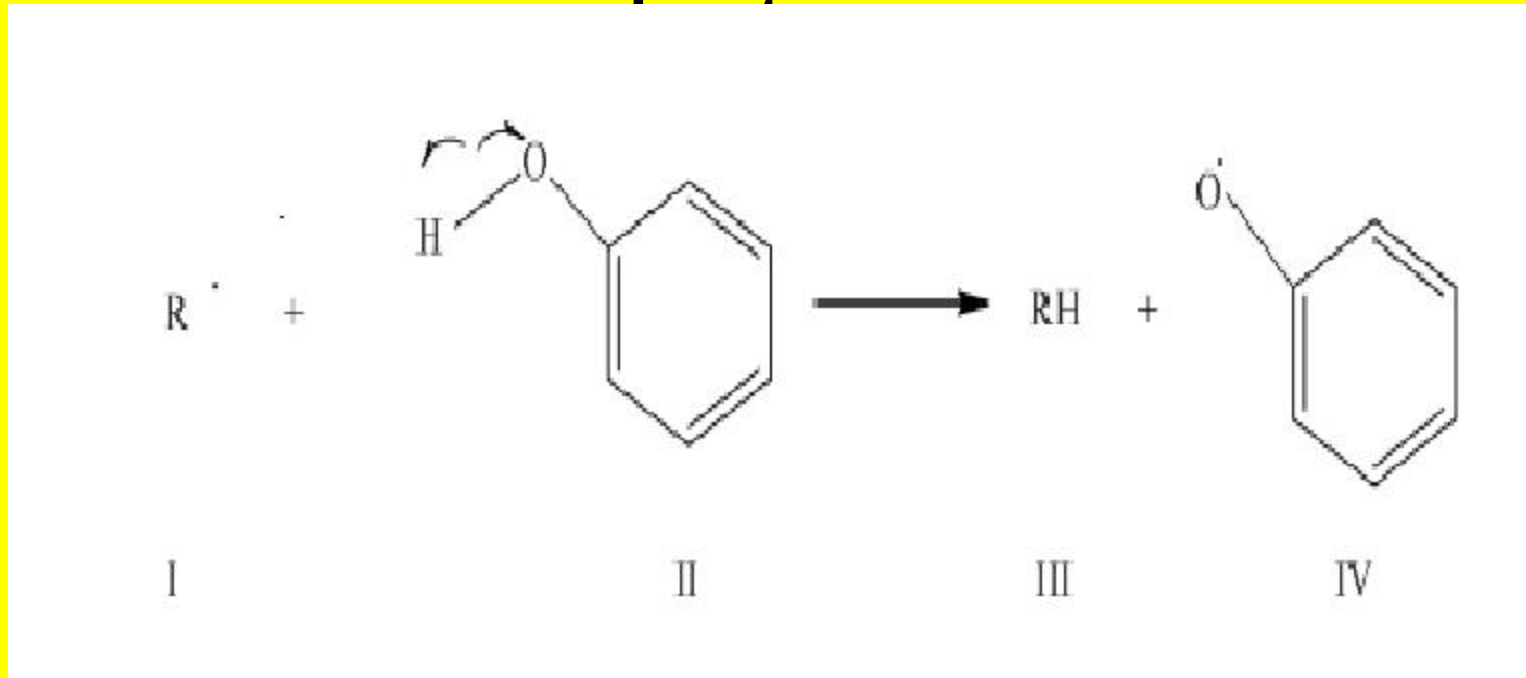


2,6-Δισ-τριτ.βουτυλο-π-  
υδροξυτολουόλιο  
(BHT)

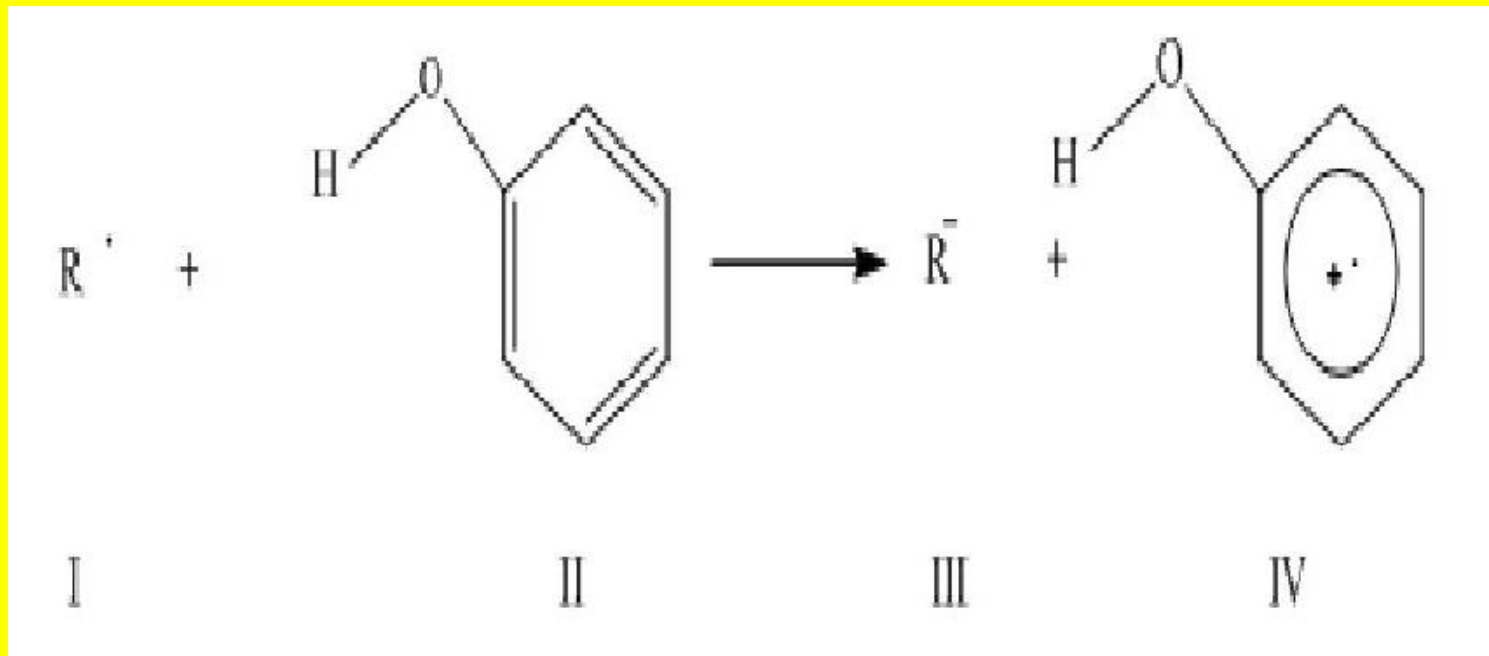


# Μηχανισμοί δράσης φαινολικών αντιοξειδωτικών

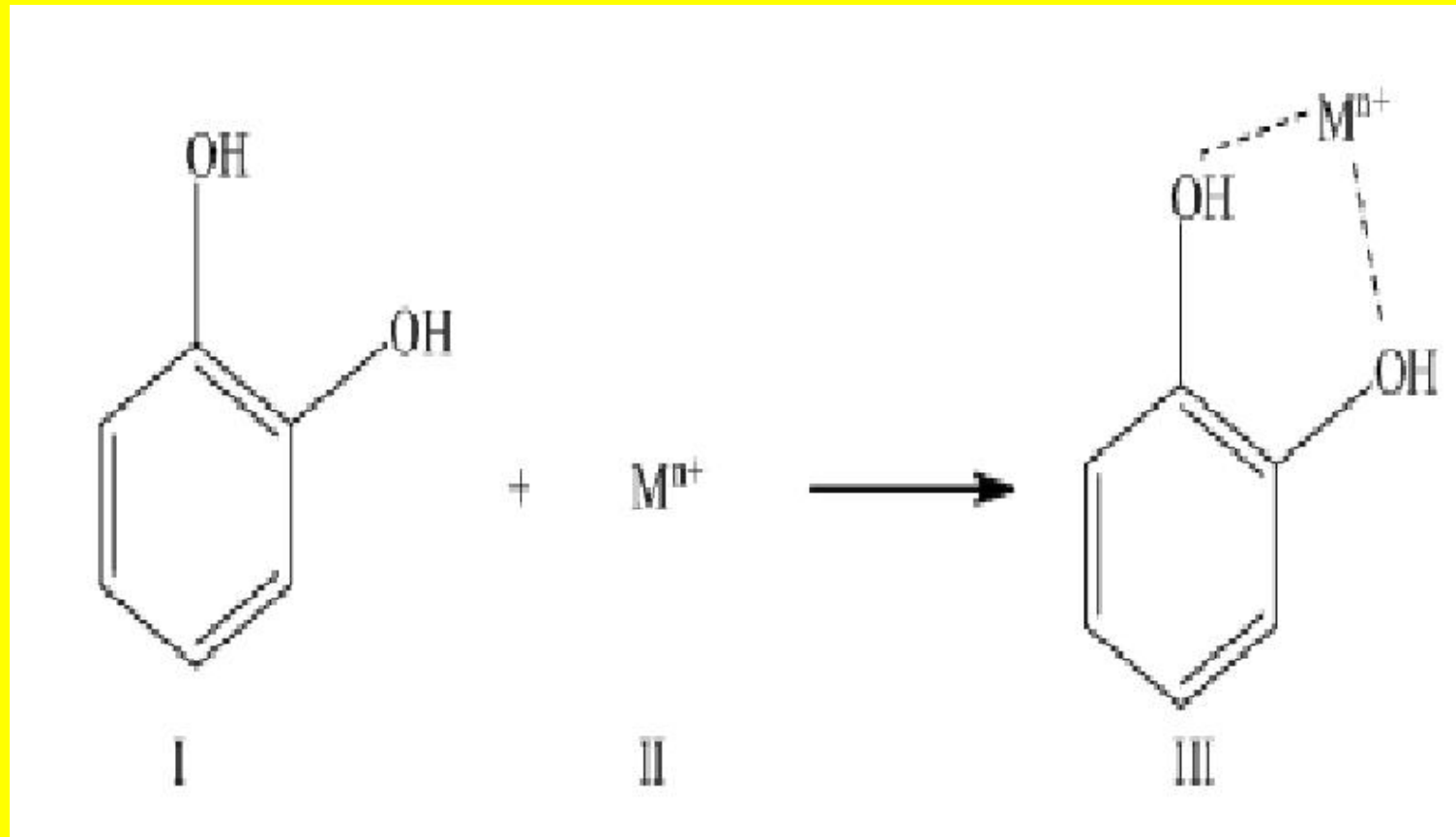
## ι) Μηχανισμός μεταφοράς υδρογόνου



# ι) Μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίου



ιι) Σχηματισμός χηλικού συμπλόκου για  
δισ-υποκατεστημένα φαινολικά μόνα



# ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

## NDGA

*Larrea divaricate*

- Διαλυτό σε αιθέρα και αλκοόλη
- Συνεργιστικά με κιτρικό και φωσφορικό οξύ

## Τοκοφερόλες

Μικρή σταθερότητα, υψηλή τιμή, κυρίως στα τρόφιμα

α-Τοκοφερόλη

## Γαλλικοί αλκυλεστέρες

- Οκτυλεστέρας και δωδεκυλεστέρας
- Διαλύονται στον αιθέρα και τα λάδια
- Αντιδρούν με τα ίχνη σιδήρου

## ΒΗΑ

- Διαλυτή στα λίπη και τα λάδια
- Συνεργιστικά με γαλλικό προπυλεστέρα, κιτρικό και φωσφορικό οξύ

# BHT

- Σταθερότητα στη θέρμανση
- Έλλειψη οσμής
- Μικρή τοξικότητα
- 0.01-0.1 %

## 6.2.2 ΦΥΤΙΚΑ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΑ

(περιέχουν κυρίως φυτικά φαινολικά αντιοξειδωτικά)

- Ελαιώδες εκχύλισμα φύλλων  
δενδρολίβανου (*Rosmarinus officinalis*)

Η κύρια αντιοξειδωτική ουσία είναι το  
καρνοζικό οξύ

Μεγαλύτερο από 4-5%



# Εκχύλισμα του *Picea excelsa*

- Χρησιμοποιείται ως διαλύτης γλυκερίνη ή βουτυλενογλυκόλη. Περιέχει λιγνάνια. Υδροξυματαιρεζινόλη και ματαιρεζινόλη. Πλεονεκτεί έναντι άλλων αντιοξειδωτικών διότι είναι σταθερό σε θερμοκρασίες μέχρι και 250 °C.

\*\*EC<sub>50</sub> (Effectiveconcentration<sub>50</sub>)= Συγκέντρωση της ουσίας για 50 % αναστολή της παραγωγής ελευθέρων ριζών

Ένωση	EC <sub>50</sub> (μM)**
Μαιτεριζινόλη	14
Υδροξυμαιτεριζινόλη	15.7
Βιταμίνη E	17
Ασκορβικό οξύ	19
BHT	21
Ένωση	EC <sub>50</sub> (μM)**
Μαιτεριζινόλη	14