

Produkty utleniania lipidów jako potencjalny problem zdrowotny oraz analityczny

Marta DĄBROWSKA, Aleksandra ZIELIŃSKA*, Izabela NOWAK – Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań

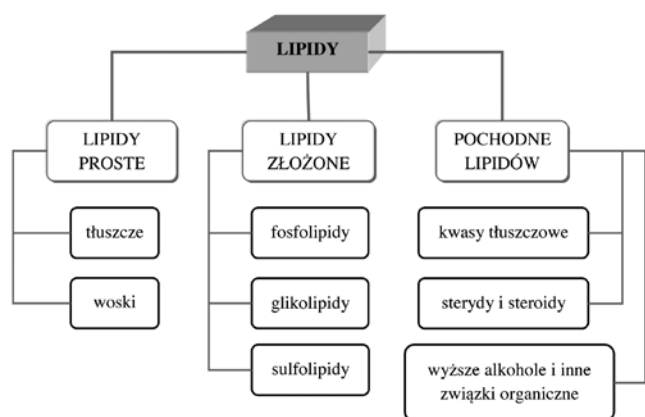
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2015, 69, 2, 89–94

Wstęp

Lipidy są związkami organicznymi, naturalnie występującymi w komórkach roślinnych oraz tkankach zwierzęcych [1]. Stanowią szeroką klasę związków, wykazujących bardzo dużą różnorodność pod względem struktury chemicznej oraz funkcji biologicznych [2]. Cechą charakterystyczną lipidów jest ich lipofilowy charakter, tj. skłonność do rozpuszczania się w rozpuszczalnikach niepolarnych (np. chloroformie, toluenie) [1, 3]. Lipidy, szczególnie te nienasycone, są związkami organicznymi stosunkowo niestabilnymi, które łatwo ulegają utlenianiu (oksydacji). Reakcje oksydacji lipidów zachodzą zarówno pod wpływem czynników fizycznych, jak i chemicznych [4]. Prowadzić mogą do powstawania potencjalnie szkodliwych związków [5], które stanowią przedmiot zainteresowania badaczy na całym świecie [6]. Choć prace badawcze dotyczące utleniania lipidów prowadzone są już od początku XX w., to ich wyniki nadal nie dostarczają kompletnych i satysfakcjonujących informacji ani na temat samych reakcji oksydacji lipidów, ani produktów ich utleniania [7].

Podział lipidów

Związki lipidowe klasyfikować można biorąc pod uwagę ich budowę chemiczną oraz spełniane funkcje biologiczne. Najczęściej spotykany podział pokazano na Rysunku 1.



Rys. 1. Podział lipidów [3]

Spotkać się można także z podziałem bazującym na fakcie, że lipidy biologiczne zbudowane są z dwóch odrębnych elementów: hydrofobowych oraz hydrofilowych. W myśl tego, wśród związków lipidowych wyróżnić można osiem grup: kwasy tłuszczowe, glicerolipidy, glicerofosfolipidy, sfingolipidy, glikolipidy, poliketidy, sterole oraz lipidy prenylowe [8].

Podstawowe funkcje lipidów

Lipidy pełnią w organizmie człowieka szereg istotnych funkcji biologicznych. Najważniejsze z nich przedstawiono w Tabelcy 1 [2, 3, 9 ÷ 11].

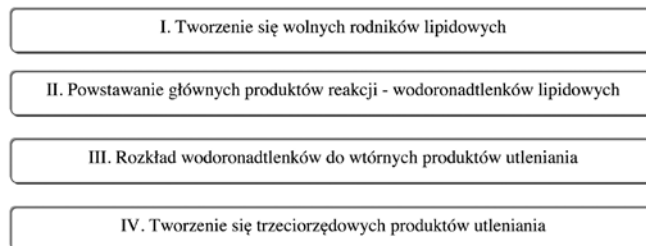
Tabelca 1

Funkcje biologiczne lipidów [2, 3, 9 ÷ 11]

Funkcja	Mechanizm	Przykładowe grupy lipidów odpowiedzialne za daną funkcję
Zapasowa, energetyczna	magazynowanie energii w komórkach tłuszczowych (adipocytach) i uwalnianie jej pod wpływem enzymów	triacylglicerole
Izolacyjna	tworzenie warstwy tkanki tłuszczowej	triacylglicerole
Budulcowa	tworzenie błon komórkowych (podwójnej warstwy lipidowej)	fosfolipidy
Przebieżność sygnałów	aktywacja receptora jądrowego lub receptora związanego z białkiem G	sfingolipidy, hormony steroidowe (estrogeny, testosteron)
Kofaktory enzymów	wspomaganie katalitycznej aktywności enzymów	pochodne witamin rozpuszczalnych w tłuszczach
Udział w biosyntezie kluczowych dla organizmu substancji	substraty w biosyntezie fosfolipidów, prostaglandyn	triacylglicerole

Mechanizm utleniania lipidów – powstawanie produktów oksydacji lipidów

Lipidy nienasycone są związkami podatnymi na utlenianie. Stanowi to problem w fizjologii i zdrowiu człowieka, a także w aspekcie stabilności produktów żywnościowych. W wyniku utleniania powstaje złożona mieszanina produktów utleniania lipidów, której analiza nadal przysparza badaczom wielu trudności. Problem związany jest z kompleksowym mechanizmem reakcji. Utlenianie lipidów jest szeregiem przebiegających po sobie, ale jednocześnie nakładających się, reakcji, które napędzane są wolnymi rodnikami. W najprostszym ujęciu, na reakcję utleniania lipidów składają się cztery etapy (Rys. 2.) [7].



Rys. 2. Mechanizm reakcji utleniania lipidów [7]

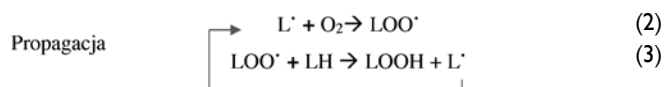
Tempo reakcji utleniania związków lipidowych determinowane jest następującymi czynnikami. Po pierwsze, szybkość reakcji znacznie wzrasta wraz ze zwiększającym się ciśnieniem tlenu oraz temperaturą. Znaczącą rolę odgrywa także światło, obecność metali ciężkich (miedzi, żelaza, manganu), wody oraz innych składników nielipidowych. Warto dodać, że im bardziej nienasycony jest związek lipidowy, tym szybciej ulega on utlenianiu [4, 7, 12]. Do czynników wpływających na spowolnienie reakcji oksydacji zaliczyć można obniżoną temperaturę, zmniejszone ciśnienie tlenu, środowisko gazu obojętnego, a także obecność przeciwutleniaczy (antyoksydantów) [7].

Autor do korespondencji:
Mgr Aleksandra ZIELIŃSKA, e-mail: zielinska-aleksandra@wp.pl

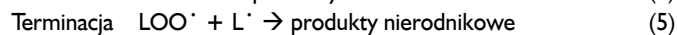
Jak już wspomniano wcześniej, utlenianie lipidów (LH) jest procesem bardzo złożonym. Inicjowane jest przez tworzenie się wolnych rodników lipidowych (L[•]) (1). Etap ten wymaga stosunkowo wysokiej energii aktywacji, która może być dostarczana, m.in. poprzez energię termiczną lub tlen singletowy (forma tlenu cząsteczkowego (O₂) bez niesparowanych elektronów na najniższym stanie wzbudzonym) [7].



Kolejnym etapem jest proces propagacji, czyli wolnorodnikowej reakcji łańcuchowej, której efektem jest powstanie wodoronadtlenków lipidowych [LOOH] (głównych produktów reakcji utleniania lipidów) [4]. Wytworzony wcześniej rodnik lipidowy reaguje z tlenem, tworząc rodnik nazywany nadtlenukowym lub peroksylowym (LOO[•]) (2). Ponieważ rodnik ten posiada wysoką energię, z łatwością może oderwać atom wodoru z cząsteczki lipidu. W ten sposób LOO[•] ulega przekształceniu w cząsteczkę wodoronadtlenku lipidowego, z dodatkowym wytworzeniem kolejnego rodnika lipidowego (3). Opisany proces może być powtarzany wielokrotnie [7].



Końcowym etapem reakcji utleniania lipidów jest terminacja. Obecne w nadmiarze, powstałe w toku reakcji wolne rodniki stają się bardzo reaktywne i reagując z innymi wolnymi rodnikami, tworzą nierodnikowe produkty utleniania lipidów [4, 7] (4÷6).



Jednocześnie przebiegają także procesy związane z rozkładem wodoronadtlenków lipidowych (przede wszystkim nienasyconych) do wtórnych produktów utleniania [13]. Powstaje szeroki wachlarz lotnych oraz nielotnych produktów, przyczyniających się, m.in. do pogorszenia jakości produktów żywnościowych (Tab. 2) [6, 7, 13].

Tablica 2

Wtórne produkty utleniania lipidów [6, 7]

Typ produktu	Przykładowe wtórne produkty utleniania
Monomeryczne produkty rozkładu	epoksydy, hydroksyloxy i cykliczne pochodne wodoronadtlenków lipidowych
Produkty o małej masie cząsteczkowej	aldehydy, ketony, alkohole, węglowodory
Złożone produkty o dużej masie cząsteczkowej	alifatyczne, monocykliczne, bicykliczne, dimeryczne oraz trimeryczne produkty reakcji polimeryzacji lub kopolimeryzacji

Na szybkość reakcji rozkładu wodoronadtlenków lipidowych mają wpływ jony metali, niektóre kompleksy oraz niezdysonowane sole [7].

Niektóre wtórne produkty utleniania lipidów są nadal nietrwałe i ulegają dalszym reakcjom do trzeciorzędowych produktów utleniania, np. bardzo reaktywne aldehydy utleniane są dalej do kwasów nadtlenukowych. Powstają wtedy również produkty końcowe reakcji oksydacji lipidów (lotne kwasy tłuszczowe), stosowane jako wskaźniki w metodach określających stabilność lipidów [7].

Problem utleniania lipidów w żywności

Pogarszanie się jakości żywności na skutek reakcji utleniania związków lipidowych stanowi poważny problem sektora spożywczego [6]. Reakcje oksydacji wpływają niekorzystnie na właściwości fizykochemiczne żywności, pogarszając jej zapach i smak [14]. Pro-

dukty utleniania lipidów powstają już w trakcie produkcji produktów żywnościowych [12]. Tworzone są także podczas przetwarzania (np. obróbki cieplnej) oraz przechowania żywności [7, 14]. Szczególnie niebezpieczne są wtórne produkty utleniania lipidów, takie jak niskocząsteczkowe aldehydy i ketony [12]. Są to bardzo lotne związki, odpowiedzialne w głównej mierze za zmiany sensoryczne produktów żywnościowych i niejednokrotnie doprowadzające je do zepsucia. Cechuje je wysoka reaktywność, przez co łatwo reagują z innymi składnikami żywności, np. z białkami. Tworzą z nimi trwałe połączenia, obniżając przy tym wartość odżywczą pożywienia [14]. W celu ograniczenia utleniania lipidów, do żywności dodawane są antyoksydanty, takie jak butylowany hydroksytoluen (BHT) czy kwas cytrynowy, które wpływają na redukcję szybkości oksydacji lipidów w toku różnych mechanizmów działania. Stosowanie przeciwutleniaczy w żywności jest jednak dość ograniczone ze względu na ich potencjalnie niebezpieczny wpływ na zdrowie [6].

Wpływ produktów utleniania lipidów na zdrowie

Niekorzystny wpływ spożywania żywności zawierającej utlenione lipidy jest niepodważalny. Jak wspomniano wcześniej, zagrożenie dla zdrowia stanowią przede wszystkim wtórne produkty oksydacji. Bardzo aktywne biologicznie, przyczyniają się do powstawania uszkodzeń struktur wewnątrzkomórkowych [12] oraz zmian zwyrodnieniowych, a w konsekwencji nawet do poważnych chorób (m.in. miażdżycy) [5]. Warto wspomnieć o peroksydacji lipidów biologicznych, która jest procesem zachodzącym przy udziale wolnych rodników. Polega na utlenianiu wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, wchodzących w skład błon biologicznych. W jej wyniku dochodzi do uszkodzeń błon komórkowych oraz do zmian ich właściwości, m.in. potencjału powierzchniowego i przepuszczalności [15]. Produkty peroksydacji lipidów akumulują się w tkankach i są powodem wielu dysfunkcji oraz stanów patologicznych (cukrzyca, miażdżycy, nowotworów). Dowiedziono, że odrywają one znaczącą rolę jako markery stresu oksydacyjnego, z którym związane jest przyspieszone starzenie się komórek organizmu [16, 17].

Oksydacja lipidów w aspekcie rynku kosmetycznego

Przemysł surowców kosmetycznych stawia teraz na naturalność. Dużym zainteresowaniem cieszą się oleje roślinne, ze względu na swój korzystny wpływ na skórę. Wykazują właściwości natłuszczające i zmiękczające, jednocześnie chroniąc skórę przed nadmierną utratą wody [18]. Z uwagi na fakt, że w większości zawierają nienasycone kwasy tłuszczowe (często polienowe), łatwo ulegają oksydacji. Reakcje utleniania zachodzą już podczas izolacji związków lipidowych z surowców je zawierających. Obniża to w znaczącym stopniu stabilność gotowych formułacji kosmetycznych. Poszukuje się więc trwałych surowców olejowych o wysokim wskaźniku stabilności oksydacyjnej (OSI – ang. *Oil Stability Index*), które umożliwią wydłużenie terminu przydatności danego preparatu kosmetycznego [19, 20]. Pomocne jest stosowanie przytoczonych wcześniej przeciwutleniaczy. Związki te mogą działać w dwojaki sposób. Pierwszą grupą są tzw. zmiataacze wolnych rodników, do której należą m.in. tokoferole oraz antyoksydanty syntetyczne (BHT, BHA (butylowany hydroksyanizol)). Reagują z powstałymi podczas utleniania kwasów tłuszczowych rodnikami, hamując tym samym przebieg reakcji łańcuchowej. Drugą grupę stanowią związki kompleksujące metale (np. kwas cytrynowy), których działanie prowadzi do utworzenia trwałych chelatów. Skutkuje to zahamowaniem jednej z dróg tworzenia się wolnych rodników [6, 21].

Metody analizy produktów utleniania lipidów oraz związane z nią problemy

Analiza utlenionych lipidów stanowi duże wyzwanie, ponieważ są one najczęściej bardzo złożoną mieszaniną różnych związków. Przeprowadzenie prawidłowej analizy utrudniane jest przez obecność in-

nych utlenionych składników nielipidowych oraz niestabilność samego materiału badawczego, który zarówno podczas przechowywania, jak i postępowania analitycznego, ulega dalszym reakcjom oksydacji [7]. Produkty utleniania lipidów mogą być analizowane przy wykorzystaniu trzech rodzajów metod: chemicznych, fizycznych oraz instrumentalnych (Tab. 3).

Tablica 3

Metody analizy produktów utleniania lipidów [7]

Rodzaj metody	Stosowane metody	Zalety/Wady metody
Metody chemiczne	wolumetria, kolorymetria, grawimetria, metody elektrometryczne	proste, stosunkowo selektywne metody; wymagane jest zużywanie bardzo dużych ilości rozpuszczalników organicznych
Metody fizyczne	określanie lepkości, gęstości, skrętu optycznego, refraktometria	służące do monitorowania przebiegu procesu
Metody instrumentalne	metody spektralne, kalorymetryczne, chromatograficzne	nowoczesne, selektywne, szybkie metody, wymagające drogiego sprzętu, relatywnie niedrogie

Ważne jest, że żadna pojedyncza metoda analityczna nie jest w stanie zapewnić wiarygodnych wyników analizy. Zalecane jest więc zastosowanie przynajmniej trzech metod, dostosowanych indywidualnie do konkretnej próbki oraz zapewniających najwyższą selektywność [7].

Podsumowanie

Lipidy stanowią jeden z podstawowych składników pożywienia. Są związkami niezbędnymi do prawidłowego funkcjonowania organizmu [2, 3]. Ich dobroczynny wpływ doceniono także w szeroko pojętej medycynie i kosmetologii. Jednak ze względu na swoją niestabilność, stwarzają wiele problemów technologicznych, analitycznych oraz przede wszystkim zdrowotnych. Produkty utleniania lipidów wpływają na jakość produktów żywnościowych, zmieniając ich cechy sensoryczne oraz obniżając ich wartość odżywczą [6]. Szczególnie niebezpieczne wtórne produkty oksydacji lipidów przyczyniają się do szeregu dysfunkcji oraz zmian patologicznych organizmu (miażdżyca, nowotwory) [5]. Warto zwrócić uwagę na jeden z głównych produktów peroksydacji lipidów – dialdehyd malonowy (MDA). Jest to bardzo reaktywny związek o działaniu mutagennym. Powoduje uszkodzenia błon komórkowych oraz narusza struktury białkowe komórek, doprowadzając do ich wcześniejszego starzenia się [12]. Analiza produktów utleniania lipidów nie należy do najłatwiejszych. Utrudniona jest przez oddziaływanie utlenionych lipidów z innymi składnikami próbki oraz ich skłonność do ulegania dalszym reakcjom. Początkowo analizy przeprowadzano przy użyciu tradycyjnych technik analitycznych, do których należą najstarsze metody chemiczne, takie jak wolumetria czy kolorymetria. Aktualnie, wraz z postępem technologicznym, zastępuje się je coraz bardziej nowoczesnymi metodami instrumentalnymi, zapewniającymi wysoką selektywność analizy (np. chromatografia, kalorymetria). Należy pamiętać, że dla uzyskania obiektywnych wyników badań, rekomendowane jest skorzystanie z przynajmniej trzech odrębnych metod analitycznych [7].

Literatura

- Sarbak Z., Jachymska-Sarbak B., Sarbak A.: *Chemia w kosmetyce i kosmetologii*. MedPharm Polska 2013.
- Vance J.E., Vance D.E.: *Biochemistry of Lipids, Lipoproteins and Membranes*. Elsevier 2008.
- Kolodziejczyk A.: *Naturalne związki organiczne*. Wydawnictwo Naukowe PWN 2003.
- Frankel E.N.: *Lipid oxidation*. Woodhead Publishing 2005.
- Márquez-Ruiz G., García-Martínez M.C., Holgado F.: *Changes and Effects of Dietary Oxidized Lipids in the Gastrointestinal Tract*. Lipids Insights 2008, 2, 11–19.
- Frankel E.N.: *Lipid oxidation*. Pray. Lipid Res., 1980, 19, 1–22.
- Kamal-Eldin A., Pokorny J.: *Analysis of Lipid Oxidation*. AOCS Press 2005.

- Fahy E., Subramaniam S., Brown H.A., Glass C.K., Merrill A.H. Jr, Murphy R.C., Raetz C.R., Russell D.W., Seyama Y., Shaw W., Shimizu T., Spener F., Van Meer G., VanNieuwenhze M.S., White S.H., Witztum J.L., Dennis E.A.: *A comprehensive classification system for lipids*. J Lipid Res., 2005, 46(5): 839–861.
- McMurry J.: *Chemia organiczna* cz. V. PWN Wydawnictwo Naukowe 2005.
- Brasaemle D.L.: *Thematic review series: adipocyte biology. The perilipin family of structural lipid droplet proteins: stabilization of lipid droplets and control of lipolysis*. J Lipid Res., 2007, 12(48), 2547–2559.
- Wang X.: *Lipid signaling*. Current Opinions in Plant Biology, 2004, 3 (7):329–336.
- Cichosz G., Czacot H.: *Stabilność oksydacyjna tłuszczów jadalnych – konsekwencje zdrowotne*. Bromat. Chem. Toksykol., 2011, XLIV, 1: 50–60.
- Frankel E.N.: *Recent Advances in Lipid Oxidation*. J Sci Food Agric, 1991, 54, 495–511.
- Heś M., Korczak J.: *Wpływ produktów utleniania lipidów na wartość odżywczą białka*. Nauka Przyr. Technol., 1, 1, 4.
- Łuczaj W., Skrzydlewska E.: *Współczesne spojrzenie na peroksydację lipidów*. Postępy Biochemii 2006, 52, 2, 173–179.
- Negre-Salvayre A., Auge N., Ayala V., Basaga H., Boada J., Brenke R., Chapple S., Cohen G., Feher J., Grune T., Lengyel G., Mann G.E., Pamplona R., Poli G., Portero-Otin M., Riahi Y., Salvayre R., Sasson S., Serrano J., Shamni O., Siems W., Siow R.C., Wiswedel I., Zarkovic K., Zarkovic N.: *Pathological aspects of lipid peroxidation*. Free Radic Res., 2010, 44(10), 1125–1171.
- Guéraud F., Atalay M., Bresgen N., Cipak A., Eckl P.M., Huc L., Jouanin I., Siems W., Uchida K.: *Chemistry and biochemistry of lipid peroxidation products*. Free Radic Res., 2010, 44(10), 1098–1124.
- Zielińska A., Nowak I.: *Fatty acids in vegetable oils and their importance in cosmetic industry*. Chemik, 2014, 68, 2, 103–110.
- <http://pharma.metrohm.com/OxidationStability/>
- Alander J., Andersson A.-C., Lindström C.: *Cosmetic emollients with high stability against photo-oxidation*. Lipid Technology, 2006, 18, 10, 226–230.
- Augustyniak A., Bartosz G., Cipak A., Duburs G., Horáková L., Łuczaj W., Majekova M., Odysseos A.D., Rackova L., Skrzydlewska E., Stefek M., Strosová M., Tirzitis G., Venskutonis P.R., Viskupicova J., Vranka P.S., Zarković N.: *Natural and synthetic antioxidants: an updated overview*. Free Radic Res., 2010, 44(10), 1216–1262.

Lic. Marta DĄBROWSKA jest studentką drugiego roku II stopnia chemii kosmetycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W pracy badawczej zajmuje się tematyką oceny jakości olejów roślinnych z wykorzystaniem metod analitycznych. Jest autorką prezentacji umieszczonej w materiałach zjazdowych konferencji międzynarodowej oraz współautorką artykułu naukowego.
e-mail: marta.dabrowska66543@wp.pl

*Mgr Aleksandra ZIELIŃSKA jest doktorantką w Pracowni Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień magistra Chemii Kosmetycznej uzyskała w 2013. W pracy badawczej zajmuje się badaniem własności fizykochemicznych olejów roślinnych oraz preparatyką, analizą stabilności i parametrów fizykochemicznych formułacji je zawierających. Jest autorką 2 artykułów naukowych oraz 5 w umieszczonych w materiałach zjazdowych konferencji krajowych oraz 3 prezentacji na konferencjach krajowych.
e-mail: zielinska-aleksandra@wp.pl

Prof. dr hab. Izabela NOWAK jest profesorem i kierownikiem Pracowni Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu imienia Adama Mickiewicza w Poznaniu. W ramach stypendium TEMPUS przebywała w latach 1992–1993 na Uniwersytecie Reading, UK, gdzie napisała pracę magisterską. W 1993 r. otrzymała tytuł magistra chemii, zaś w 1997 r. stopień naukowy doktora w zakresie chemii. Otrzymała także staż doktorski w Leverhulme Centre for Catalysis w Liverpool. W 2006 r. otrzymała stopień doktora habilitowanego za badania nad syntezą, charakterystyką i katalitycznymi właściwościami nanoporowatych materiałów w procesie utleniania w fazie ciekłej. Jej obecne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół syntezy i modyfikacji uporządkowanych materiałów, ich właściwości tekstualnych/strukturalnych/powierzchniowych/kwasowo-zasadowych/redoks, heterogenicznie katalizowanych syntez wysokowartościowych chemikaliów oraz nowoczesnych strategiach syntez dla celów kosmetycznych. Jest współautorem ponad 140 prac naukowych, 3 patentów i przedstawiła ponad 300 prezentacji na sympozjach naukowych.
e-mail: nowakiza@amu.edu.pl; tel. 61 8291580.