

## *Abstract*

### Simulation of lipid oxidation kinetics in various mechanisms of hydroperoxides decomposition

V. D. KORTENSKA-KANCHEVA\*1 and V. A. BELYAKOV2

1) *INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY WITH CENTRE OF PHYTOCHEMISTRY-  
BULGARIAN ACADEMY OF SCIENCES – SOFIA - BULGARIA*

2) *N.N. SEMENOV INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS - RUSSIAN ACADEMY OF  
SCIENCE – MOSCOW-RUSSIA*

A kinetic analysis of non-inhibited lipid (LH) autoxidation for different mechanisms of hydroperoxides (LOOH) decay is proposed. It is based on using mathematical simulation methods of LH autoxidation kinetics. Kinetic schemes of LH autoxidation for some different ways of hydroperoxides decay – mono-molecular, pseudo-mono-molecular and/or bimolecular mechanism are presented. This analysis allows to establish the influence degree of different hydroperoxides decay mechanisms on the kinetic parameters, characterising the substrate oxidizability. The proposed kinetic analysis has been applied to the methyl linoleate ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$ ; MeLi) autoxidation at 60°C. The effective kinetic constants of chain initiation ( $k_i$ ) are determined directly from kinetic curves of oxygen absorption. It is shown that  $k_i$  doesn't change with growing of MeLi concentration from 0.3 to 1.7M, when the concentration of MeLi hydroperoxydes is smaller than  $5 \cdot 10^{-3}$  M. It is established, that MeLi hydroperoxides decay is in agreement with a first order reaction and pseudo-mono-molecular mechanism (a reaction between hydroperoxides and non-oxidized lipid substrate;  $\text{LOOH}+\text{LH}$ ). It is shown, that  $k_i\text{ROH}$  (in presence of a lipid hydroxy compound) is strongly growing with the decrease of MeLi concentration. This is explained with the competition of reactions ( $\text{LOOH}+\text{LH}$  and  $\text{LOOH}+\text{ROH}$ ). Some different mechanisms, which are possible for reaction between LOOH and ROH are discussed.

**Key words: Lipid oxidation, kinetics, mechanism, simulation, hydroperoxides decomposition.**

*SIMULAZIONE DELLE CINETICHE DI OSSIDAZIONE LIPIDICA IN DIVERSI  
MECCANISMI DI DECOMPOSIZIONE DEGLI IDROPEROSSIDI*

Viene proposta un'analisi cinetica di autossidazione lipidica (LH) non inibita, riguardante diversi meccanismi di decomposizione degli idroperossidi (LOOH). Essa utilizza un metodo di simulazione matematica delle cinetiche di autossidazione lipidica (LH). Vengono presentati gli schemi cinetici dell'autossidazione lipidica per differenti meccanismi di decomposizione degli idroperossidi quali quelli mono-molecolari, pseudo-mono-molecolari e/o meccanismi bimolecolari. Questa analisi permette di stabilire il grado di influenza dei differenti meccanismi di decomposizione degli idroperossidi sui parametri della cinetica caratterizzanti l'ossidabilità del substrato. L'analisi cinetica proposta è stata applicata allo studio dell'autossidazione del metil linoleato a 60°C ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$ , MeLi). Le costanti cinetiche effettive della

fase di iniziazione a catena ( $k_i$ ) sono state determinate direttamente dalle curve cinetiche relative all'assorbimento dell'ossigeno. Viene dimostrato che la costante  $k_i$  non cambia con l'aumentare della concentrazione del MeLi nel range compreso tra 0,3 e 1,7 M, quando la concentrazione degli idroperossidi è inferiore a  $5 \cdot 10^{-3}$  M. Viene stabilito che la decomposizione del MeLi idroperossido è in accordo con una equazione di reazione di primo ordine e con un meccanismo pseudo-monomolecolare (reazione tra idroperossidi e substrato lipidico non ossidato;  $\text{LOOH} + \text{LH}$ ). Viene inoltre dimostrato che  $k_i/\text{ROH}$  (in presenza di un composto idrossilipidico) aumenta consistentemente con il diminuire della concentrazione del MeLi. Questo fatto viene interpretato dal meccanismo delle reazioni competitive ( $\text{LOOH} + \text{LH}$  e  $\text{LOOH} + \text{ROH}$ ). Vengono inoltre discussi alcuni differenti possibili meccanismi di reazione tra  $\text{LOOH}$  e  $\text{ROH}$ .

**Parole chiave:** ossidazione lipidica, cinetiche, meccanismi, simulazione, decomposizione degli idroperossidi.

RISG N° 4/2005, Pag. 177-184