

# Uloga nordihidrogvajaretične kiseline (NDGA) i drugih antioksidansa u stabilizaciji nekih živežnih namirnica

---

Mihelić, Franjo

Source / Izvornik: **Farmaceutski glasnik, 1957, 13, 56 - 61**

**Journal article, Published version**

**Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:163:386476>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



On adding 2 drops of ammonia or of a 15% solution of sodium hydroxide to 5 ccm of the filtrate no turbidity is produced during 5 minutes.

(From Institute for Pharmaceutical Chemistry,  
Faculty of Pharmacy,  
Zagreb, Croatia.)

#### Literatura — References

- (1) O. Hesse, Ann. Chem. Justus Liebigs **176**, 325 (1875);
- (2) P. v. Aufschneider, Pharm. Monatsh. **19**, 99 (1938);
- (3) N. Evers and W. Smith, Analysis of Drugs and Chemicals; New York, J. Wiley and Sons 1955; p. 451;
- (4) O. Hesse, Ann. Chem. Justus Liebigs, **146**, 357 (1868);
- (5) A. Schubert und H. Skraup, Monatsh. Chem. **12**, 667 (1891);
- (6) G. L. Schaefer, Am. J. Pharm. **82**, 175 (1910).

*Franjo Mihelić:*

### Uloga nordihidrovajaretične kiseline (NDGA) i drugih antioksidansa u stabilizaciji nekih živežnih namirnica

(Iz Zavoda za kemiju prehrane Farm. fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, predstojnik prof. dr. B. Vajić)

(Primljeno 19. XII. 1956.)

U uvodu je prikazana upotreba pojedinih antioksidansa dopuštenih u različitim zemljama (tablica 1).

Nadalje su opisana kemijska svojstva NDGA, kao i njezina upotreba za stabilizaciju masti i ulja.

Pokusima NDGA sa svinjskom masti utvrđeno je, da je antioksidacioni efekt jači na tami negoli na svijetlu, iako su uzorci čuvani na sobnoj temperaturi.

Za sprečavanje autoksidacije masti i ulja upotrebljavaju se antioksidansi, koji su najvećim dijelom polifenoli ili supstituirani fenoli. Mnoge zemlje su već i zakonom utvrdile dodavanje minimalnih količina antioksidansa u mast, ulje i druge prehrambene proizvode.

Prema podacima F. D. Tollenaara i H. J. Vosa (1) u tablici 1 donesen je popis antioksidansa i sinergista u različitim zemljama. Zapaža se, da je u svima zemljama dopuštena upotreba alk. lnih galata, dok je u nekim zemljama dopuštena još upotreba cijelog niza drugih antioksidansa za mast, ulje, mlijeko i mliječni prašak, meso i riblje proizvode i za ostale živežne namirnice.

Tablica 1

| Država       | Antioksidans    | Maksimalna koncentracija u % | Upotreba        | Objavljeno u                                                            |
|--------------|-----------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Južna Afrika | Gvajakova smola | 0,1                          | za ulja i masti | Food, Drug and Disinfectants Act 1929, Regulation No. 2665, 4. 12. 1953 |
|              | Tokoferoli      | 0,03                         |                 |                                                                         |

| Država       | Antioksidans                               | Maksimalna koncentracija u % | Upotreba                                                    | Objavljeno u                                                |
|--------------|--------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Južna Afrika | NDGA                                       | 0,01                         | dopuštena i u kombinaciji s ostalima                        |                                                             |
|              | Propil-, oktil-, decil- i dodecil-galat    | 0,01                         |                                                             |                                                             |
| Amerika USA  | BHA*)                                      | 0,02                         |                                                             |                                                             |
|              | Lecitin                                    | 0                            |                                                             |                                                             |
|              | Limunska kiselina                          | 0                            |                                                             |                                                             |
|              | Vinska kiselina                            | 0                            |                                                             |                                                             |
|              | Askorbinska kiselina                       | 0                            |                                                             |                                                             |
|              | Fosforna kiselina                          | 0,005                        | samo u kombinaciji s ostalima                               |                                                             |
|              | Začini                                     | 0                            | za masti i ulja — ili sami, ili u kombinaciji (djelomično)  | Code of Federal Regulations 1952 Title 9 Ch. I. 18,7        |
|              | Gvajakova smola                            | 0,1                          |                                                             |                                                             |
|              | Tokoferoli                                 | 0,03                         |                                                             |                                                             |
|              | NDGA                                       | 0,01                         |                                                             |                                                             |
|              | Propilgalat                                | 0,01                         |                                                             | Amendiert 18 FR 7535 (26. 11. 1953)                         |
|              | BHA                                        | 0,02                         |                                                             | 19 FR 2947 (20. 5. 1954)                                    |
|              | BHT**)                                     | 0,01                         |                                                             | 19 FR 3859 (25. 6. 1954)                                    |
|              | Lecitin                                    | 0                            |                                                             |                                                             |
|              | Limunska kiselina                          | 0,01                         |                                                             |                                                             |
|              | Monoizopropil-citrat                       | 0,01                         |                                                             |                                                             |
|              | Fosforna kiselina                          | 0,01                         |                                                             |                                                             |
|              | Tiodipropionska kiselina                   | 0,01                         |                                                             |                                                             |
| Austrija     | Didodecil- i dioktadeciltio-d propionat    | 0,09                         |                                                             |                                                             |
|              | Askorbinska kiselina ili natrijev askorbat | 0,05                         | za mesne proizvode                                          | Meat Insp. Memor. No 194 (12. 8. 1953)                      |
|              | Tokoferoli                                 | 0,01                         | za ulja i masti, kao i za proizvode načinjene na bazi masti | Österr. Lebensmittelbuch Kap. »Das Konservieren«, Feb. 1954 |
|              | NDGA                                       | 0,01                         |                                                             |                                                             |
|              | Propil- ili butilgalat                     | 0,01                         |                                                             |                                                             |
|              | BHA                                        | 0,02                         |                                                             |                                                             |
|              | Gvajakova smola                            | 0,1                          |                                                             |                                                             |
|              | Oktil- i dodecilgalat                      | 0,01                         |                                                             |                                                             |
|              |                                            |                              |                                                             |                                                             |
|              |                                            |                              |                                                             |                                                             |

\*) BHA = Butilhidroksianizol

\*\*) BHT = butilhidroksitoluen, a označuje se i »Tenox BHT« ili »Jonol CP« ili DEPC Antioxidans.

| Država   | Antioksidans                                                                                                                                           | Maksimalna<br>koncen-<br>tracija u %                               | Upotreba                                                                                                                                                   | Objavljeno u                                                                                                                   |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Belgija  | Propil-, oktil- i<br>dodecylgalat                                                                                                                      | 0,01                                                               | za jestiva ulja i<br>masti                                                                                                                                 | Insp. des Denrées<br>Alimentaires No S.<br>A. 54/16 481 5. 3.<br>1954.                                                         |
| Danska   | Gvajakova smola<br>Tokoferoli<br>NDGA<br>Alkilni galati<br>BHA<br>BHT<br>Limunska<br>kiselina<br>Vinska kiselina<br>Askorbinska<br>kiselina<br>Lecitin | 0,01<br>0<br>0,01<br>0,01<br>0,02<br>0,02<br>0<br>0<br>0<br>0<br>0 | za jestiva ulja i<br>masti i produkte<br>načinjene na bazi<br>masti i ulja                                                                                 | Indenrigs og Bolig-<br>ministeriets bekendt-<br>gørelse 8. 6. 1955.                                                            |
| Engleska | Propil-, oktil-,<br>dodecylgalat<br>BHA                                                                                                                | 0,01<br>0,02                                                       | Ovi antioksidansi se<br>mogu upotrebiti sa-<br>mi (i u kombinaciji)<br>za ulja i masti. U e-<br>tersko ulje se mogu<br>dodati u 0,1%-tnoj<br>koncentraciji | Revised recommen-<br>dations of the Food<br>Standards Commit-<br>tee, Ministry of<br>Food, Antioxidants<br>Report 31. 8. 1954. |
| Finska   | Alkilni galati<br>Alkilni galati<br>NDGA<br>Tokoferoli<br>Alkilni galati<br>BHA<br>Gvajakova smola<br>NDGA<br>Lecitin                                  | 0,05<br>0,01<br>0,01<br>0<br>0,01<br>0,1<br>0,02<br>0,01<br>0      | za mliječni prah<br>za meso i mlije<br>produkte<br>za ostale živežne<br>namirnice                                                                          | Handels- och indu-<br>strieministeriets be-<br>slut No 231 29. 5.<br>1953.                                                     |
| Grčka    | Propil-, oktil- i<br>dodecylgalat                                                                                                                      | 0,01                                                               | U jestivo ulje i mast<br>i produkte načinje-<br>ne na bazi masti i<br>ulja                                                                                 | Decision No. 90 of<br>the General State<br>Laboratory of the<br>Kingdom of Greece.<br>March 1954.                              |
| Kanada   | Gvajakova smola<br>Biljna ulja, koja<br>sadržavaju toko-<br>ferole<br>NDGA<br>propil-galat<br>BHA<br>Lecitin<br>Limunska<br>kiselina                   | 0,2<br>0,2<br>0,005<br>0,01<br>0,02<br>0,2<br>0,2                  | za ulja i mast i pro-<br>dukte načinjene na<br>bazi masti i ulja<br>Nije dopušteno do-<br>davanje u mlijeko                                                | Food and Drug Re-<br>gulations B. 16013/<br>014/015                                                                            |

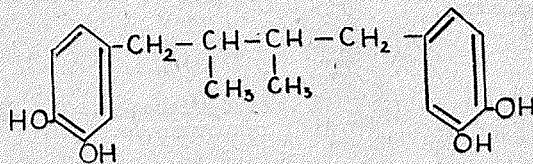


| Država                                                                                                                  | Antioksidans                          | Maksimalna koncentracija u % | Upotreba                                            | Objavljeno u                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Kanada                                                                                                                  | Vinska kiselina                       | 0,2                          |                                                     |                                                                      |
|                                                                                                                         | Izopropilcitrāt                       | 0,2                          |                                                     |                                                                      |
|                                                                                                                         | Askorbil-palmitat                     | 0,2                          |                                                     |                                                                      |
| Nizozemska                                                                                                              | Propil-, oktil i dodecilgalat         | 0,01                         | za ulja i masti (ne u kakaov maslac)                | Staatsert 1953 No 340                                                |
| Norvešk                                                                                                                 | Propilgalat                           | 0,01                         |                                                     | 1949                                                                 |
|                                                                                                                         | BHA                                   | 0,02                         |                                                     | 1953                                                                 |
|                                                                                                                         | Oktil-, dodecilgalat                  | 0,01                         | u sva jestiva ulja i masti                          | 1954                                                                 |
|                                                                                                                         | Dodecilgalat                          | 0,01                         | u biskvit i slične namirnice                        |                                                                      |
| Ministarstvo je ovlašteno, da pojedinim mljekarama daje ograničenu dozvolu za upotrebu antioksidansa za tekuće mlijeko. |                                       |                              |                                                     |                                                                      |
| Svedska                                                                                                                 | Gvajakova smola                       | 0,1                          | za ulja i masti i                                   | Kommerskollegij                                                      |
|                                                                                                                         | NDGA                                  | 0,01                         | prođukte načinjene                                  | Författningssam-                                                     |
|                                                                                                                         | Alkilni galati                        | 0,01                         | na bazi ulja i masti                                | miling 1954, No. 12.                                                 |
|                                                                                                                         | BHA                                   | 0,02                         |                                                     | Ser. A. Författnings-                                                |
|                                                                                                                         | BHT                                   | 0,02                         |                                                     | föreskrifter Anvis-                                                  |
|                                                                                                                         | Tio dipropionska kiselina             | 0,01                         | } moraju se upotrebljavati zajedno                  | ningar m. m.                                                         |
|                                                                                                                         | Didodecil i dioktadeciltiodipropionat | 0,09                         |                                                     |                                                                      |
|                                                                                                                         | Lecitin                               | 0                            |                                                     |                                                                      |
|                                                                                                                         | Limunska kiselina                     | 0                            |                                                     |                                                                      |
|                                                                                                                         | Askorbinska kiselina                  | 0                            |                                                     |                                                                      |
|                                                                                                                         | Alkilni galati                        | 0,05                         | } za mliječnj prašak                                |                                                                      |
|                                                                                                                         | BHA                                   | 0,02                         |                                                     |                                                                      |
|                                                                                                                         | BHT                                   | 0,02                         |                                                     |                                                                      |
|                                                                                                                         | Dodecilgalat                          | 0,00005                      | } za svježe mlijeko                                 |                                                                      |
|                                                                                                                         | NDGA                                  | 0,00005                      |                                                     |                                                                      |
|                                                                                                                         | Propilgalat                           | 0,0002                       |                                                     |                                                                      |
| Švicarska                                                                                                               | Propilgalat                           | 0,01                         | Kombinacija BHA i galata u 0,02%-tnoj koncentraciji | Bundesratbeschluss 22. 4. 1955. Art. 443 der Lebensmittel-verordnung |
|                                                                                                                         | Oktil- i dodecilgalat                 | 0,015                        |                                                     |                                                                      |
|                                                                                                                         | BHA                                   | 0,02                         | za govedi loj, svinjsku mast i mast peradi,         |                                                                      |

kao i za masti, koje su namijenjene za trajne pripravke, u konfiserijske prođukte, kao i u preparate za juhu. Dodavanje antioksidansa, koji se nalaze već od prirođe u namirnicama (tokoferoli, askorbinska kiselina, sastavine začina, aminokiseline, lecitin i t. d.) dopušteno je u takvoj količini, da se bitno ne povisi primarni sadržaj u cjelokupnoj hrani.

U našoj je zemlji predviđeno novim projektom o nadzoru nad živežnim namirnicama također dodavanje antioksidansa u mast. Predviđa se upotreba alkilnih galata do maksimalno 0,01%, NDGA do maksimalno 0,01% i BHA do maksimalno 0,02%. Od sinergista se mogu upotrebiti samo vinska, limunska i askorbinska kiselina u količinama, koje su prijeko potrebne.

Nordihidrogvajaretična kiselina (NDGA) je 2-3 dimetil,1,4-dihidroksifenilbutan ove strukturne formule (2, 3):



Empirijska formula je  $C_{16}H_{22}O_4$

Čista NDGA je bijel, kristaliničan prašak s T. t. 183—184°, topi se u etanolu, eteru, ledenoj octenoj kiselini do 25%. U propilenglikolu na 116° se otapa 10%, u glicerolu 5%, esterima masnih kiselina 20%, u mineralnim uljima 0,3—0,5%, animalnim mastima i vegetabilnim uljima 1—2%. Neznatno se topi u vodi i u razrijeđenim kiselinama. NDGA je otkrivena god. 1924. u zimzelenom grmu *Larrea divaricata* iz porodice *Zygophyllaceae*. Rasprostranjena je u Meksiku i u južnim krajevima USA. Meksikanci je nazivaju »hideoondo«, a današnjim imenom ju je nazvao već 1800. Cavanilles. Indijanci upotrebljavaju biljku u obliku dekokta protiv veneričkih bolesti, intestinalnih i gastričnih smetnja.

Sintetskim putem su NDGA dobili G. Schroeter, L. Lichtenstadt, D. Irinen (4) zatim R. D. Haworth, C. R. Mavin i G. Scheldrick (5).

Za animalne masti i vegetabilno ulje se upotrebljava 0,0025—0,01%, za mljekarske proizvode 0,005%, za stabilizaciju ulja, koje služi za vitaminske koncentrate 0,1% uz dodatak 0,01—0,1% askorbinske i limunske kiseline. Za eter-ska ulja 0,1%, a za slatkaste proizvode 0,01% s obzirom na sadržaj masti i ulja.

Da se postigne maksimalno djelovanje NDGA, mora se potpuno otopiti i jednolično umiješati u ulje. To se postiže tako, da se načini osnovna 1%-tna otopina NDGA u ulju. Uzme se 100 kg ulja i zagrije na 116—118°. Od zagrijanog ulja uzme se potrebna količina, u koju se stavi 1 kg nordih drogvajaretične kiseline. Uljna mikstura se nakon toga stavi u preostalih 100 kg ulja, miješa i grije na 116—118°, dok se potpuno ne otopi.

Od ove otopine se uzme 1 kg na svakih 200 kg ulja, čime se postiže željena koncentracija (3).

U mast se može na sobnoj temperaturi staviti tako, da se otopi u alkoholu, a alkohol se odstrani evaporacijom.

### Eksperimentalni dio

Već je prvim pokusima nakon otkrića utvrđeno, da NDGA posjeduje jaka antioksidacijska svojstva, a pokusima na štakorima, miševima i zamorcima ustanovljeno, da nije toksična. Iz literaturnih podataka kao i iz rezultata vlastitih istraživanja utvrđeno je, da mast s NDGA djeluje vrlo inhibitorno. Njezino djelovanje je pojačano dodatkom limunske i fosforne kiseline. Limunska kiselina se dodaje u mast tako, da se vodena otopina dispergira u mast, a voda

se nakon toga odstrani u vakuumu. Djelovanje fosforne kiseline u prisutnosti NDGA je neznatno bolje od djelovanja kombinacije NDGA s limunskom kiselinom. Upotreba čiste askorbinske kiseline je otežana zbog toga, što se ne topi u masti, pa se zato mnogo više upotrebljavaju njezini esteri, koji su u masti topljivi.

U masti, koja je sadržavala NDGA (0,01%), tekli su autoksidacijski procesi sporije negoli u čistoj masti, bilo na svijetlu, ili u tami.

Promjene nastale u toku pokusa određivanjem količine peroksida Leaovom metodom (6) prikazane su u tablici 2.

**Tablica 2**

| Vrijeme<br>određivanja | Svijetlo<br>čista mast | Peroksidni<br>broj<br>+ NDGA | Tama       |        |
|------------------------|------------------------|------------------------------|------------|--------|
|                        |                        |                              | čista mast | + NDGA |
| Na početku             | 1,0                    | 1,0                          | 1,0        | 1,0    |
| Nakon 10 dana          | 1,4                    | 1,2                          | 1,1        | 1,0    |
| „ 20 „                 | 1,6                    | 1,2                          | 1,3        | 1,1    |
| „ 30 „                 | 1,6                    | 1,2                          | 1,4        | 1,1    |
| „ 50 „                 | 1,9                    | 1,2                          | 1,4        | 1,1    |
| „ 70 „                 | 2,1                    | 1,2                          | 1,4        | 1,1    |
| „ 90 „                 | 3,0                    | 1,9                          | 1,6        | 1,1    |
| „ 110 „                | 4,2                    | 1,9                          | 1,6        | 1,1    |
| „ 130 „                | 5,5                    | 1,9                          | 1,9        | 1,1    |

Uspoređivanjem vrijednosti za stvorene perokside utvrđeno je jače inhibirno djelovanje u tami negoli na svijetlu, iako su uzorci čuvani na sobnoj temperaturi pod istim uvjetima.

### **The part of nordihydroguaiaretic acid (NDGA) and other antioxidants in stabilisation of food**

By F. Mihelić

#### **Summary**

Chemical of NDGA as well as its use as antioxidant in food are described. The list of names of other antioxidants used in various countries for stabilisation of food are presented in a separate table.

Autooxidising processes occur more readily in pure fat than in the fat containing NDGA.

By comparing the values of peroxides formed by the method of Lea it has been found that inhibitory effects are stronger in the darkness than in the light, although the samples have been kept at room temperature under the same conditions.

(From the Institute for Chemistry of Food, Pharmaceutical Faculty, Zagreb, Croatia.)

#### **Literatura — References**

- (1) F. D. Tollenaar, H. J. Vos, Fette und Seifen, **58**, 117 (1956);
- (2) W. O. Lundberg, H. O. Halvorsen, G. O. Burr, Oil and Soap, **21**, 33—35 (1944);
- (3) Nordigard Corp, NDGA Antioxidant;
- (4) G. Schroeter, L. Lichtenstadt, D. Irinen, Ber. II, 1587 (1918);
- (5) R. D. Haworth, C. R. Mavin, G. Sheldrick, J. Chem. Soc. 1423—29 (1934), C. I. 731 (1935);
- (6) B. Vajić, Voda i namirnice, Beograd—Zagreb 1949., str. 105.