

FISKERIDIREKTORATETS SKRIFTER

Serie Teknologiske undersøkelser

*(Reports on Technological Research concerning  
Norwegian Fish Industri)*

*Vol. I, No. 10.*

Published by the Director of Fisheries

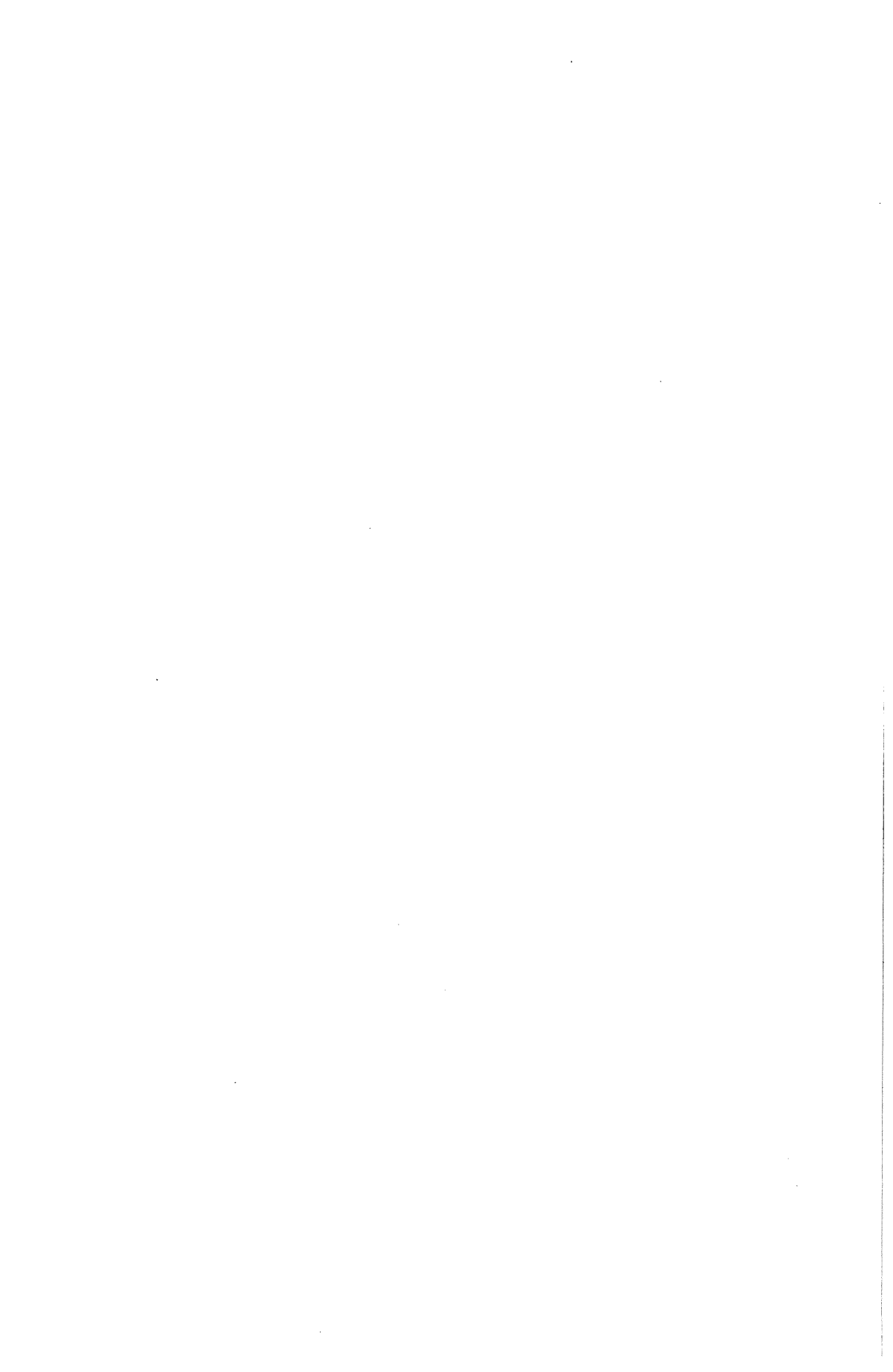
# Antiharskningsmidler for medisintran

AV  
LARS AURE

Bergen 1951

---

*A.s John Griegs Boktrykkeri, Bergen*



## Innledning.

Ved innvirkning av luft opptar fett og fete oljer surstoff og danner oksydasjonsprodukter, peroksyder. Disse spaltes etterhvert ved lagring i mindre molekyler, vesentlig i fettsyrer og aldehyder, som gir fettets vond lukt og smak — fettets »harskner«. Denne tilbøyelighet til å oppta surstoff og »harskne« er desto mer fremtredende jo mer umettet fettets er.

Da marine oljer som regel inneholder større mengder umettete glyserider, med J-tall vanligvis varierende fra ca. 120 til 170, harskner de forholdsvis fort ved luft-tilgang. Under ugunstige lagringsforhold kan dette medføre betydelig verdiforringelse, særlig for medisintan, hvis lukt og smak er av avgjørende betydning for kvaliteten.

Selv den beste medisintan vil harskne når den enkelte forbruker tar ut sine porsjoner, og hver gang slipper ny luft på flasken. Denne ulempe kan til en viss grad unngås ved bruk av mindre flasker f. eks. ca. 200 g. Men først ved å tilsette tranen små mengder ugiftige, effektive antioksyderende stoffer kan en ha håp om å bevare den opprinnelige gode medisintans lukt og smak for forbrukeren.

Forskningen har i de siste 10—20 år frembrakt en hel rekke effektive antioksydasjonsmidler, vesentlig utprøvet for vegetabiliske og animalske fettslag, i mindre utstrekning også for marine oljer. I litteraturen foreligger det imidlertid sparsomt med opplysninger om hvorvidt det tilsatte antioksydasjonsmiddel bibringer fettets ubehagelig lukt eller smak. Da dette er avgjørende for bruken av disse midler i medisintan, har en gjort en del »harskningsforsøk« med noen av de i handelen forekommende antioksydasjonsmidler.

## Prøvematerialet.

10 I prima, koldklaret torskemedisintan av norsk standardtype, ble fylt på flasker og luften over tranen utspylt med kvelstoff. Flaskene oppbevartes ved  $\div$  20° C, og uåpnede flasker anvendtes til hvert nytt forsøk. En undersøkte den oksydasjonsbeskyttende evne og smaken

som bibringes tranen av følgende antioksydasjonsmidler: Fosforsyre, vitamin C, etyl- oktyl- og dodecyl-gallat, NDGA (Nordihydroguaiaretic acid). Antiranzidin, Tenox HQ (Eastman Hydroquinone, Food Inhibitor Grade) Tenox BHA (Eastman Butylated Hydroxy Anisole, Food Inhibitor Grade).

### Arrangement for harskningsresistens-måling.

Til oksydasjon (harskning) av tranen anvendtes en ved dette institutt tidligere (1944) utarbeidet luftblåse-metode:

Gjennom huller (diameter 3 cm) i lokket på en sylindrisk, termoregulert kobberbeholder (høyde 20 cm, diameter 16 cm) med vann nedsettes inntil 6 tranprøver a 30 g i reagensrør — lengde 15 cm, diameter 2,8 cm.

I hver tranprøve innledes blåseluft av bestemt trykk gjennom kapillarrør (lengde 20 cm, lysåpning 1.3 m) med en hastighet av 5 à 6 l pr. time.

En elektrisk rører sørget for omrøring av vannet i beholderen som under alle forsøk holdtes konstant på 20.0° C. For hvert enkelt forsøk ble der samtidig innsatt 3 prøver, og en prøve ad gangen uttatt for harskhetsbestemmelse (KJ- og Kreis-tall) etter bestemte tidsintervall.

### Analysemetoder.

#### *Peroksydbestemmelse (KJ-tall.)*

KJ-tallet utførtes etter Lea's metode (1931) og utregnet som ml forbruk 0.002 N tiosulfatopl. pr. g tran. Dette tilsvarer antall millimol fettperoksyder pr. kg tran.

#### *Kreistall.*

Kreistallet, et mål for fettets innhold av fettspaltningsproduktet epihydrinaldehyd, bestemtes etter følgende modifiserte metode:

I et kreisrør (2 cm diam.) innveies (eventuelt avmåles) passende mengde tran som løses i 1 volumdel etyleter. En setter så forsiktig til 2 vol. deler conc. HCL (p. a.) og blandingen rystes intenst i 1/2 minutt. Derpå tildryppes 8 dråper alkoholisk floroglucinoppløsning (5 g/100 g) og ryster atter 1/2 minutt. Kreis-rørene sentrifugeres til klar skikt-dannelse, og intensiteten av rødfargen ietersaltsyre-skiktet avleses i tintometer som røde Lovibond enheter. Antall avleste fargeenheter multiplisert med forholdet mellom eter- + saltsyre-volumet og tranvolumet gir Kreis-tallet.

Fettmengden velges helst slik at en får en avlesning i tintometret mellom 4 og 6 røde Lovibond enheter.

## Resultatene.

### I. Luftblåsing av medisintran.

Den koldklarete medisintran (handelsvare) tilsatt passende mengder av forskjellige harskningshemmende stoffer oksydertes over en tidsperiode på inntil 15 døgn ved gjennomledning av ca. 5 l luft pr. time ved 20° C. Oksydasjonsforholdene ved denne temperatur skulle best tilsvare vanlige lagringsforhold. Høyere forsøks temperaturer ville dessuten øke faren for en uforholdsmessig rask oksydativ destruksjon av vitamin C.

Av de undersøkte antioksydasjonsmidler er vitamin C, hydrochinon og etylgallat meget tungt oppløselige i koldklaret medisintran. Det var derfor formålstjenlig å løse disse i egnete oppløsningsmidler før de tilsattes tranen. Vitamin C's oppløselighet i vann av 20° C bestemtes til 254.4 g/l, og i 96 vol. % etylalkohol til 26.2 g/l.

Da tranen (uten blakning) løser ca. 1.5 vol. % 96 % alkohol kan der tilføres tranen 0.04 % vitamin C på denne måte. Dette viste seg å være maksimum for de forskjellige alkoholstyrker.

Etter såpevask og grundig utskylning av reagens- og kapillar-rør med vann, alkohol og eter for fjernelse av mulige urenheter som kunne katalysere oksydasjonsprosessen, ble antioksydasjonsmidlene innveiet separat for hver prøve, overført til prøveglasset og eventuelt oppløst før den innveiede tranmengde tilsattes.

Harskheten bestemmes med KJ- og Kreis-tall etter visse blåsetider. Tilslutt ble der tatt smaksprøve.

Resultatet av de sammenliknende harskningsforsøk med forskjellige antioksydasjonsmidler er samlet i tabell 1 og oksydasjonsforløpet grafisk opptegnet i fig. 1 (KJ-tall).

Av den grafiske fremstilling vil en se at den rene tran (blindprøve fig. 1, kurve 0<sub>1</sub>) ved gjennomblåsing med luft (20° C) harskner fort — fra KJ=0,8 til KJ = 25,3 på 6 døgn. Tilsettes tranen 1.5 % etylalkohol (kurve 1) stiger KJ i samme blåsetid til 23.0.

Fosforsyre (0.01 %, Kurve 2) begrenser oksydasjonen til KJ = 13.6 etter 6 døgn og beskytter således tranen en del mot oksydasjon.

Oppløses 0.05 % vitamin C direkte i den koldklarete medisintran fås bare svak antioksyderende virkning (kurve 3) med en KJ-stigning til 18.8 (6 døgn). Først når vitamin C oppløses på forhånd enten i litt vann (kurve 4) eller i etylalkohol (kurve 6) fås en utpreget induksjonsperiode hvor oksydasjonen foregår langsomt. De første 6 døgn stiger KJ-tallet bare til ca. 4. Fra 6 døgn og utover avtar vitamin C's virkning sterkt, sannsynligvis på grunn av en oksydativ destruksjon av vitaminet, og etter 15 døgn blåsing er KJ-tallet ved vann- og alkohol-

Tabell 1.

*Harskhetsutvikling i prima koldklaret norsk torskemedisintran tilsatt forskjellige antioksydasjonsmidler ved gjennomledning av sakte luftstrøm i varierende antall døgn ved 20.0° C.*

9

Forsøk nr.	Antioksydasjonsmiddel		Luft-blåsetid døgn	Harskhets		Smak og lukt
	Art.	Mengde g/100 g		KJ-tall ml 0.002 N tiosulf. pr. g tran	Kreis-tall R. L. V. i 2 cm skikt (etermetode)	
0	Blindprøve . . . . .	0	0	0.8	6.0	Meget harsk smak
			3	14.6	24.0	
			6	25.3	42.0	
1	Etylalkohol (96 %) . . . .	1.5	4	15.2	26.4	Meget harsk smak
			7	27.3	42.0	
2	Fosforsyre(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) . . . .	0.01	4	8.9	22.0	Harsk, men ren i smaken
			7	16.3	34.5	
3	Vitamin C . . . . .	0.05	4	13.8	21.0	Harsk, men ren i smaken
			7	21.5	33.0	
4	Vitamin C . . . . . Vann . . . . .	0.04 til metn. av tranen	5	3.6	10.5	Noe harsk, men god, ren smak
			10	7.5	20.0	
			15	15.2	42.5	
5	Vitamin C . . . . . Etylalkohol (96 %) . . . .	0.05 1.5	2	2.6	8.5	Litt harsk, men ganske god, ren smak
			5	3.3	9.6	
			7	4.7	12.0	
6	Vitamin C . . . . . Etylalkohol (96) % . . . .	0.04 1.5	5	3.5	11.0	Noe harsk, men ganske god, ren smak
			10	9.2	18.0	
			15	20.7	41.0	
7	Vitamin C . . . . . Fosforsyre . . . . . Etylalkohol (96 %) . . . .	0.05 0.01 1.5	4	3.7	9.0	Litt harsk, men ganske god, ren smak
			7	6.5	18.0	
8	Etylgallat . . . . . Etylalkohol (96 %) . . . .	0.02 1.0	5	4.9	16.5	Litt harsk, men god, ren smak
			10	7.2	21.0	
			15	9.0	23.5	

9	Etylgallat . . . . .	0.05	5	4.3	14.0	Nøytral, god, ren smak
	Etylalkohol (96%) . . . . .	1.0	10	5.5	15.0	
			15	6.2	15.5	
10	Oktylgallat . . . . .	0.02	5	5.4	15.0	Litt harsk, men god, ren smak
			10	8.6	18.6	
			15	12.5	32.5	
11	Dodecylgallat . . . . .	0.02	5	6.4	15.0	Noe harsk, men ren i smaken
			10	11.6	24.0	
			15	17.2	42.7	
12	— . . . . .	0.05	5	4.4	12.0	Ubetydelig harsk, god, ren smak
			10	6.4	16.5	
			15	7.5	21.0	
13	HQ+B.H.A. . . . .	0.005+0.02	5	6.2	18.0	Noe harsk, men merkbar kjemikaliesmak
	Cintronsyre . . . . .	0.002	10	10.8	29.1	
	Etylalkohol . . . . .	1.0	15	15.0	40.0	
14	Antiranzidin . . . . .	0.2	5	3.4	13.2	Bitter kjemikaliesmak, ikke god
			10	4.8	15.3	
			15	5.2	18.6	
15	NGDA . . . . .	0.05	5	5.0	11.5	Bitter kjemikaliesmak, dårlig
	Vitamin C . . . . .	0.01	10	6.0	12.9	
			15	7.2	24.0	
16	NGDA . . . . .	0.05	5	2.8	10.2	Meget bitter kjemikaliesmak, meget dårlig.
	Vitamin C . . . . .	0.01	10	3.1	11.5	
	Etylalkohol (96 %) . . . . .	1.5	15	3.7	18.0	

Koldkraret tran av hermetisert Lofot-torskelever.

17	Vitamin C . . . . .	0.04	0	0.25	0.3	Litt harsk, men ren i smaken
			5	0.9	1.5	
			10	3.2	7.5	
18	Etylgallat . . . . .	0.03	15	9.1	21.0	Litt harsk, men ren i smaken
			5	2.0	5.0	
			10	3.3	11.2	
	Etylalkohol . . . . .	0.2	15	4.7	21.0	

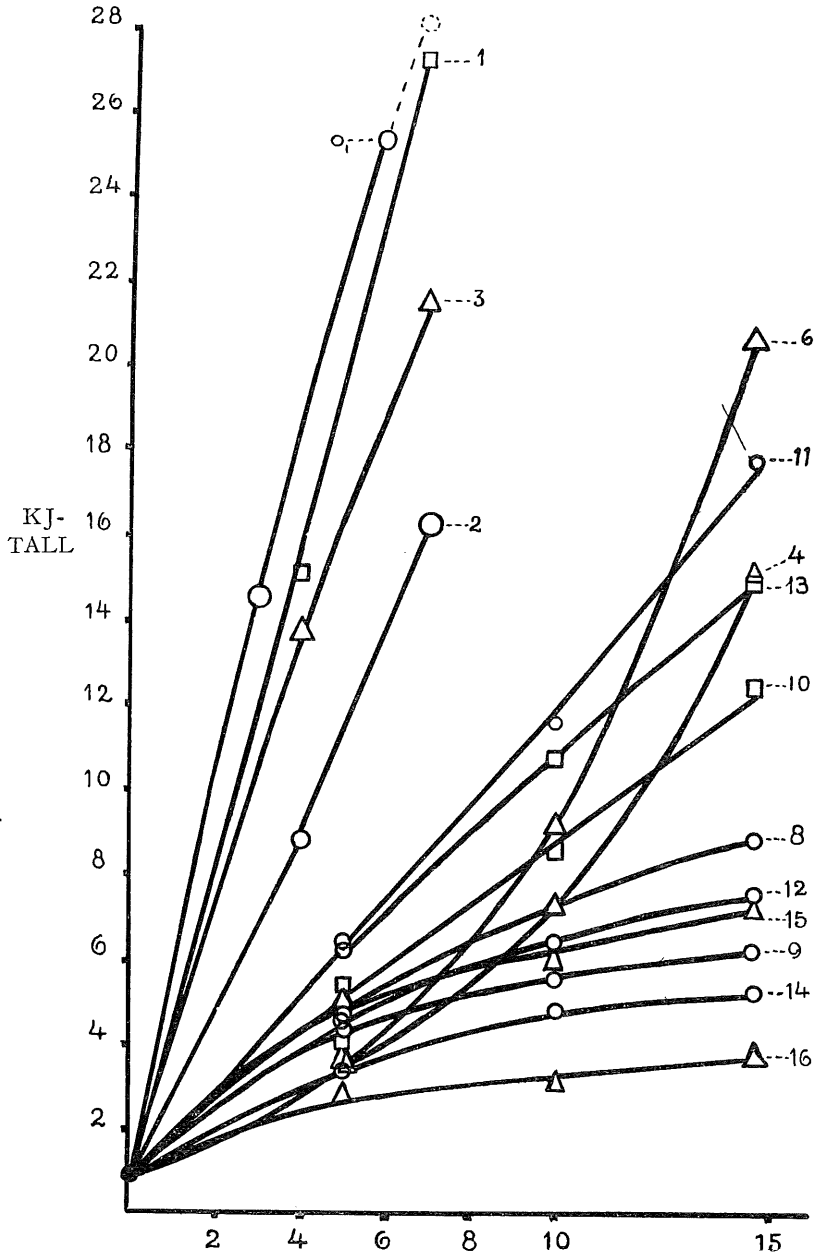


Fig. 1. Blåsetid i døgn — 20° C.

løst vitamin C-tilsetning steget til henholdsvis 15.2 og 20.7. En liten tilsetning av fosforsyre nedsatte det alkoholopløste vitamin C's antioksyderende virkning (forsøk nr. 7).



Etylgallat, 0.02 % og 0.05 % oppløst i 1.5 % etylalkohol (beregnet på tranmengden) ga tranen meget god beskyttelse mot oksydasjon, og KJ-tallet steg etter 15 døgns blåsing bare til henholdsvis 9.0 og 6.2 (kurve 8 og 9). Det samme kan sies om oktyl- og dodecyl-gallat, men da disse har meget større molekylvekt enn etylgallatet, må en med den samme innveide stoffmengde vente tilsvarende mindre beskyttende virkning. 0.02 % av disse stoffer oppløst direkte i tranen begrenset peroksyddannelsen etter 15 døgns luftblåsing til henholdsvis KJ = 12.5 og KJ = 17.2. (kurve 10 og 11) og med 0.05 % dodecyl-gallat var KJ-tallet i samme tidsrom bare steget til 7.5 (kurve 12).

Fosforsyre, vitamin C og gallatene kunne ikke smakes i medisintranken. Selv etter framskreden harskning var tranen tilsatt gallater forholdsvis mild i smaken.

HQ + B.H.A. (Hydrochinon + Butylated Hydroxy Anisole) i foreskrevne mengder med tilsatt vitamin C i alkohol (kurve 13) var ikke særlig effektivt. Etter 15 døgn steg KJ-tallet til 15.0. Tranen hadde merkelig kjemikaliesmak.

Antiranzidin (oppløsning) beskyttet tranen meget godt mot oksydasjon. En mengde på 0.2 % begrenset peroksydasjonen til KJ = 5.2 etter 15 døgns blåsing (kurve 14), men tranen var ikke god og hadde en bitter kjemikaliesmak.

NDGA (Nordihydroguaiaretic acid, 0.05 %) tilsatt vitamin C (0.01 %) løst i alkohol (1.5 %) ga tranen den beste beskyttelse av samtlige prøvete antioksygener — KJ-tallet steg etter 15 døgns blåsing med luft bare fra 0.8 til 3.7 (kurve 16). Uten oppløsning av stoffene i alkohol er effekten av den foran nevnte kombinasjon av NDGA og vitamin C betydelig redusert, idet KJ-tallet i samme tidsrom da øker til 7.2 (kurve 15). Tranen var imidlertid meget dårlig med en fremtredende, bitter kjemikaliesmak.

## *II. Luftblåsing av tran fremstillet av hermetisk lever.*

Denne i laboratoriet koldklarete tran hadde KJ- og Kreis-tall på henholdsvis 0.25 og 0.3 og var således meget lite oksydert. En prøve av tranen ble tilsatt 0.04 % vitamin C oppløst i vann (0.15 % av tranmengden), en annen prøve tilsattes 0.03 % etylgallat oppløst i etylalkohol (0.2 %) og begge luftblåst ved 20° C. Resultatene er oppsatt i tabell 1, forsøk nr. 17 og 18.

I tranen tilsatt vitamin C oppløst i vann øker peroksydinholdet meget langsomt med blåsetiden de ca. 10 første døgn (KJ = 3.2). Denne induksjonsperiode avløses deretter av et mer autokatalytisk reaksjonsforløp, og etter 15 døgn er KJ-tallet steget til 9.1. Med etylgallat tilsatt tranen går oksydasjonen likeledes meget sakte, men er i dette til-

felle praktisk talt lineær under hele forsøksperioden. I motsetning til vitamin C beholder galletet sin antioksyderende virkning fullt ut i minst 15 døgn og KJ-tallet er i denne tid steget bare til 4.7.

### *III. Harskningsforsøk i petri-skåler.*

Da alkoholen avblåses fra tranprøven, og den store luftoverflate ved den foran beskrevne blåsemetode trolig bevirker en raskere destruksjon av vitamin C enn under selv de ugunstigste lagringsforhold, var det ønskelig å sammenlikne harskningen av tran tilsatt vitamin C lagret i mørke ved vanlig temperatur, med den anvendte blåsemetode.

For sammenlikningens skyld brukte en samme tran som i forsøkene nr. 0—16 (koldklaret medisntran).

Til hvert forsøk anvendtes 3 petri-skåler (diam. = 11 cm) à 30 g tran tilsatt 0.04 % vitamin C. Skålene ble hensatt i mørke ved værelses-temperatur og harskheten bestemt etter 7, 14 og 21 døgns lagring. Der ble gjort forsøk med a) tilsetning av vitamin C direkte til tranen (forsøk 19). b) vitamin C oppløst i alkohol (forsøk 20) og c) som b) men med alkoholen avdampet fra tranen i vacuum (forsøk 21) samt blindprøve (forsøk 0<sub>2</sub>).

Resultatene er oppsatt i tabell 2. Av denne tabell går det frem at den rene tran harskner noe raskere i petriskålene enn ved gjennomblåsing med luft (blåsemetoden). Forskjellen er imidlertid ubetydelig. Etter 7 døgn er KJ- og Kreis-tallet for tranen i petriskålene steget til henholdsvis 32.5 og 53.0 (tabell 2, forsøk 0<sub>2</sub>) mot 28.0 og 48.0 ved blåsemetoden. Ved lagring i 21 døgn er KJ- og Kreis-tallet for den rene tran (blindprøven) steget til henholdsvis 84 og 230. Som i blåseforsøkene harskner tranen med direkte tilsatt vitamin C nesten like fort som blindprøven — KJ- og Kreis-tallet var henholdsvis 68.5 og 200 etter 21 døgn. (tabell 2, forsøk 19).

Tran tilsatt 0.04 % vitamin C oppløst i alkohol ble bedre beskyttet mot oksydasjon ved lagring i petriskåler enn ved gjennomblåsing med luft. KJ-tallet var etter 11 og 14 døgn bare steget til henholdsvis 7.0 og 16.4 (forsøk 20). Avdampes alkoholen fra tranen (forsøk 21) fås en mindre økning i oksydasjonshastigheten med et KJ-tall på 21.5 etter 21 døgn. Kreis-tallene viser samme bilde.

## **Diskusjon.**

Et antioksydasjonsmiddels anvendbarhet i medisntran avhenger av flere faktorer. Det må ikke være giftig eller sette vond smak på tranen. Det bør dertil være i besiddelse av betydelige antioksyderende egenskaper og relativt billig i bruk.

Tabell 2.

Lagringsforsøk med koldklaret medisintran i petriskåler ved romtemperatur.

Hver petriskål (Diameter 11 cm) ifyllt 30 g tran.

Forsøk nr.	Antioksydasjonsmiddel		Lagringstid i luft, døgn	Harskhet		Lukt og smak
	Art	Mengde g/100 g		KJ-tall ml 0.002 N tiosulfat pr. g tran	Kreis-tall R. L. V. i 2 cm skikt (etermetode)	
0 <sub>2</sub>	Blindprøve . . . . .	0	0	0.8	6.0	Særdeles harsk
			7	32.5	53	
			14	56.5	115	
			21	84.0	230	
19	Vitamin C . . . . .	0.04	7	25.0	44	Særdeles harsk
			14	47.2	111	
			21	68.5	200	
20	Vitamin C . . . . .	0.04	7	3.5	12.0	Litt skarp smak, biter i ganen
	Etylalkohol (96 %) . . . . .	1.5	14	7.0	22	
			21	16.4	50	
21	Vitamin C . . . . . (i etylalkohol, avdampet i vacuum)	0.04	7	3.1	10.8	Harsk, men ren og mild i smaken
			14	9.2	22	
			21	21.5	65	

Rent vitamin C og fosforsyre tilsatt koldklaret medisntran byr altfor liten beskyttelse mot harskning til å være av noen praktisk betydning.

HQ+BHA (Hydrochinon + butylated hydroxy anisole) i foreskrevne mengder var heller ikke særlig effektivt. Dette middel er neppe helt uskadelig for den menneskelige organisme, og da det bibringer medisntranen merkbar kjemikaliesmak, må det anses for lite egnet til formålet.

Antiranzidin (i oppløsning), (forsøk 14, fig. 1, kurve 14) og NDGA (Nordihydroguaiaretic acid) + vitamin C oppløst i etylalkohol (forsøk 16, fig. 1, kurve 16) ga den beste beskyttelse mot oksydasjon av samtlige i dette arbeide forsøkte antioksydasjonsmidler. Disse stoffer satte imidlertid stygg smak på tranen og kan av den grunn ikke anvendes i medisntran. Smaken stiller seg også i veien for bruken av antioksydasjonsmidlet »Nipantiox« som er utprøvet tidligere. Sistnevnte stoffer kan være utmerket for tekniske oljer eller veterinærtran hvor smaken ikke spiller en så avgjørende rolle.

Av de her undersøkte antioksygener er det bare vitamin C oppløst i etylalkohol og gallatene, som med hensyn til nøytral smak og god oksydasjonsbeskyttende virkning, tilfredsstillende fordringer en må sette til slike midlers anvendelse i medisntran.

#### *Oppløst Vitamin C.*

Om vitamin C skal ha noen virkning må det oppløses før det tilsettes tranen. Vitamin C oppløst i 96 % etylalkohol eller i vann viser omtrent samme effekt (fig. 1, kurve 6 og 4), men da den nødvendige vannmengde (0.10—0.15 g/100 g tran) fremkaller blakning har en tilsetning av vannløst vitamin C til medisntran liten praktisk interesse.

Tranen løser ca. 1.5 vol. % etylalkohol hvorved en tilstrekkelig mengde på ca. 0.04 % vitamin C kan tilføres tranen. Ved henstand av den rene tran i tynne skikt i petriskåler foregikk oksydasjonen litt raskere enn ved gjennomblåsing med luft. Tilsettes imidlertid tranen oppløst vitamin C er forholdet omvendt. Etter 14 døgn steg KJ-tallet under lagring i petriskåler til ca. 7.0 (tabell 2, forsøk 20) mot ca. 19 ved luftblåsing (fig. 1, kurve 6). Resistensmålinger som er basert på gjennomblåsing med luft eller surstoff egner seg derfor ikke for utprøving av oppløst vitamin C som antioksydasjonsmiddel. Årsaken til dette tør være det store surstoffoverskudd og avdampning av oppløsningsmidlet.

Ved lagring i 15 døgn i petriskåler oksydertes blindprøven ca. 9 ganger så raskt som tranen tilsatt 0.04 % vitamin C oppløst i alkohol, eller en økning i KJ-tallet på henholdsvis 55.7 og 6.2 enheter.

Vitamin C setter ingen sjenerende usmak på tranen. Ved frem-skreden harskhed får imidlertid tranen en egen, litt bitende smak, sansynligvis forårsaket av den tilsatte alkohol.

Oppløst i etylalkohol (96 %) er vitamin C godt egnet som antioksydasjonsmiddel for medisintan. Det skulle også øke tranens medisinske verdi.

#### Gallater.

Etylgallat løses meget tungt i tran, men lett i etylalkohol (oppløselighet ca. 48 g/100 ml). Den alkoholemengde som medgår for å innføre etylgallatet i tranen er således ubetydelig. Oktyl- og dodecylgallat kan oppløses direkte i tranen.

I forsøkene har en anvendt en tilsetning av 0.02 og 0.05 % etyl- og dodecyl-gallat og 0.02 % oktylgallat. Avsettes peroksyd-(KJ-talls)-økningen etter 15 døgns gjennomblåsing av tranen med luft som ordinat og mengde gallat tilsatt i % som absisse fås fig. 4. KJ-tallet for blindprøven er under de anvendte betingelser steget med ca. 48 enheter (ekstrapolert). Med 0.02 % etyl-oktyl- eller dodecyl-gallat øker KJ-tallet etter 15 døgn med henholdsvis 8.2, 11.7 og 16.4 enheter, mens 0.05 % etyl- og dodecyl-gallat gir en økning på henholdsvis 5.4 og 6.7 enheter.

Av kurven for etylgallat (fig. 2) vil en se at en tilsetning av mer enn 0.03 % av dette stoff er av liten verdi, idet en fra 0.03 % og opp-

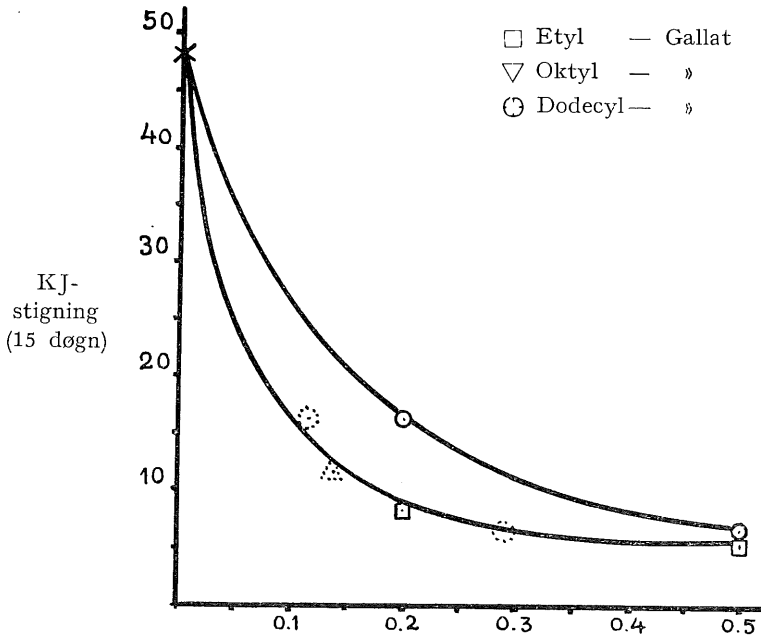


Fig. 2. Antioksydant middel — g/100 g.

over får den samme KJ-tall-stigning. Det samme forhold gjør seg gjeldende for dodecylgallat fra en tilsetning av 0.05—0.055 %. Forholdet mellom disse vektprosenten er temmelig likt forholdet mellom etyl- og dodecyl-gallatens molekylarvekter. Reduseres de anvendte mengder oktyl- og dodecylgallat til tilsvarende mengder etylgallat (like mange molekyler) vil de nye punktene (stiplede punkter, fig. 2) falle på kurven for etylgallat. Disse forhold viser at like antall molekyler av etyl- oktyl- og dodecyl-gallat gir samme antioksydative effekt i medisntran. Brukes der således 0.025 % etylgallat må en anvende ca. 0.037 % oktyl- og ca. 0.043 % dodecyl-gallat for å oppnå samme virkning. Med denne tilsetning steg KJ-tallet for den undersøkte medisntran med bare ca. 6.5 enheter etter 15 døgns luftblåsing ved 20° C (fig. 2).

Den nødvendige mengde etyl- oktyl- eller dodecylgallat setter ingen usmak på tranen og beskytter denne effektivt mot oksydasjon (harskning) i lengere tid. Gallater er tillatt anvendt i flere land (bl.a. i Holland) og disse stoffer skulle således være utmerket egnet til bruk i medisntran.

### Konklusjon.

Av de undersøkte antioksydasjonsmidler er det bare gallatene og vitamin C (ascorbinsyre), som hva harskningshemmende evne og nøytral smak angår, kan ansees brukbare for medisntran.

Ekvimolekylære mengder av gallatene ga medisntranen den samme beskyttelse mot oksydasjon. Effektiv beskyttelse oppnås med en tilsetning tilsvarende minst 0.03 g etylgallat (tilsatt som 45 % etylalkohol-oppløsning) pr. 100 g tran, og med 0.04 g vitamin C (ascorbinsyre, tilsatt som 2.6 % etylalkoholoppløsning) pr. 100 g tran.

Vitamin C ga den koldklarete medisntran liten beskyttelse mot oksydasjon når det ble tilsatt tranen direkte (uoppløst).

Sammenliknende harskningsresistens-målinger, basert på peroksyddannelse ved luft- eller surstoff-gjennomledning av tranen, egner seg dårlig for utprøvning av vitamin C som antioksydasjonsmiddel, når det tilføres tranen i etylalkohol- eller vann-oppløsning. Lagringsforsøk gir her de påliteligste resultater.

### Summary.

Of the antioxidants tested, ascorbic acid and the gallates were the only ones which gave satisfactory protection, and which at the same time did not contribute any noticeable odour or flavour of their own to the medicinal cod liver oils.

Equal molecular amounts of the various gallates had the same antioxidizing effect in the destearinated cod liver oils. The amount of ethyl gallate required for effective results, when added as a 45 % solution in ethyl alcohol, was 0.03 g per 100 g of oil.

Incorporation of 0.04g ascorbic acid per 100 g of oil, added as 2,6% ethyl alcoholic solution gave approximately the same protection as did 0.03 g ethyl gallate per 100 g of oil. Incorporation of undissolved ascorbic acid gave poor protection.

The aeration method as a stability test for oils gave misleading results with ascorbic acid, added in aqueous or alcoholic solution. Storage tests proved that the ascorbic acid was more effective than the aeration test had indicated.