

FISKERIDIREKTORATETS SKRIFTER

Serie Teknologiske undersøkelser

(Reports on Technological Research concerning Norwegian Fish Industry)

Vol. II. No. 3.

Published by the Director of Fisheries

Traners Resistens mot Harskning

(With Summary in English)

AV

LARS AURE

1 9 5 2

A.s John Griegs Boktrykkeri, Bergen

INNHold

	Side
Innledning	5
Oksydativ harskning og dens bestemmelse	5
Harskningsresistens og dens bestemmelse	6
Anvendt apparatur og blåsemetode	7
Metodikk-undersøkelser	9
Sammendrag om metodikken for blåsing	24
Forskjellige undersøkelser	25
Separator-traners harskningsresistens	27
Sammendrag	32
Summary	34

INNLEDNING.

Lagres fete oljer under lufttilgang vil de oppta surstoff og »harskne«. Den hastighet hvormed surstoffet opptas av oljen er avhengig av lys og temperaturforhold, av fettets umettethet, av de dobbelte bindingers stilling i fettmolekylet og av pro- eller anti-oksygene stoffer som eventuelt måtte være til stede i oljen. Da både råstoff og produksjons- og lagringsforhold kan være meget forskjellige selv for partier av samme oljeslag, med derav følgende betydelige variasjoner av de ovennevnte faktorerers innflytelse på harskningsforløpet, tør det være innlysende at harskningsresistensen også må være forskjellig.

De marine oljer harskner fort ved lufttilgang og dette begrenser deres anvendelse både i tekniske prosesser og som spiseoljer. Dette er særlig tilfelle med medisintran, hvis lukt og smak er av avgjørende betydning for kvaliteten.

Den forserte harskning av medisintraner ved luftgjennomledning er i foreliggende arbeide gjort til gjenstand for nærmere undersøkelse, med særlig henblikk på praktisk apparatur og metodikk for harskningsresistensmålinger.

OKSYDATIV HARSKNING OG DENS BESTEMMELSE.

I kjemisk henseende kan de forandringer som fett eller fete oljer undergår ved framstilling og lagring føres tilbake til fire hovedårsaker: 1) hydrolytisk avspaltning av fettsyrer, 2) Oksydativ forandring og spaltning, 3) Ketondannelse ved bakterievirksomhet, 4) Polymerisasjon og kondensasjon.

For sterilt, tørt fett lagret ved vanlig temperatur, er de oksydative forandringer med påfølgende spaltning av fettmolekylet den dominerende årsak til harskhetsutviklingen.

De primære reaksjonsprodukter ved oksydasjon av fett er forbindelser av peroksyd natur, som ved vanlig lagringstemperatur langsomt avspalter aldehyder og mindre mengder lavere molekulære fettsyrer.

Karakteristisk for det ad direkte oksydativ vei harsknete fett er derfor dets innhold av peroksyder og aldehyder. Innholdet av frie fettsyrer vil vanlig i overveiende grad skrive seg fra forutgående enzymatisk spaltning av fettmolekylet.

Peroksydinnholdet ble bestemt med en KJ-talls-metode [Lea 1931] [Se også Wheelers metode [1,2].] I mangel av noen egnet metode for bestemmelse av det totale aldehydinnhold, har en som supplement til KJ-tallet utført Kreistall-bestemmelser, som er et uttrykk for fettets innhold av det typiske harskningsprodukt epihydrinaldehyd.

Peroksydbestemmelse: KJ-tall, modifisert Lea-metode: 10 ml tran og 40 ml 98—99 % eddiksyre avmåles i en 50 ml's rystesylinde med innslepen glasspropp. Der tilsettes 1—2 g finpulverisert kaliumjodid, luften drives ut med kvelstoff og sylindere settes i rystemaskin [helst i mørkt rom]. Etter 1/2 times rysting føres sylindere innhold over i 400 ml's erlenmeyerkolbe med destillert vann. Sylindere etterspyles og ytterligere vann tilsettes til det samlede volum utgjør ca. 200 ml. Der titreres med 0,01 N Natriumtiosulfat. Blindprøve utføres og fratrekkes resultatet. KJ-tallet angis som antall forbrukte ml 0,002 N natriumtiosulfat pr. g tran. Dette tilsvarer antall milliekvivalenter peroksyder pr. kg.

Kreistall-bestemmelse, [epihydrinaldehyd]: I et sylindrisk glass, 20 mm innvendig diameter, 70 mm høyde, inndelt i ringer à 2,5 ml og med innslepen glasspropp [såkalte Kreis-rør] anbringes 5 ml [2 ringer, eller passende mengde olje for en avlesning på ca. 4—6 røde enheter] olje + 5 ml p.a. konc. saltsyre. Der rystes kraftig i 1/2 min., derpå tilsettes 5—7 dråper floroglucinopl. [5 g i 100 ml etylalk.] og rystes påny 1/2 min. Den utviklete rødfarge måles i Lovibond Tintometer innen 2 min. Rødfargen for forholdet 1:1 av tran og saltsyre angis som Kreis-tall. Ved andre forholdstall mellom tran og saltsyre under fargemålingen omregnes lineært til forholdet 1:1.

Hvis der ved avlesningen anvendes både gult og blått for kompensering, trekkes verdien av den minste av disse, vanligvis blått, fra rødverdien før en regner ut Kreis-tallet. [Korreksjon for nøytral-farge (R+G+B)].

HARSKNINGSRESISTENS OG DENS BESTEMMELSE.

Flertallet av de uraffinerte, ferske fett eller fete oljer har ved oksydasjon med luft en mer eller mindre utstrakt induksjonsperiode, hvor absorpsjonen av surstoff og smaksforandringene går relativt langsomt.

Ved utløpet av denne periode stiger surstoffopptakelsen autokatalytisk for igjen å avta ved langt framskreden harskhet. Induksjonsperiodens lengde er ved siden av art og mengde av tilstedeværende antioksydative stoffer også i betydelig grad avhengig av positive oksydaskatalysatorer i fettene som f. e. fettoksydasjonsprodukter og små mengder oppløste metaller hvis prooksydative effekt er funnet i rekkefølgen [Fritz Unger 1937]: Co, Mn, Cer, Pb, Fe, Cu, Ni, Va, Cr, Ca, Al, Cd, Zn, og Sn.

Av de viktigste foreslåtte metoder for harskningsresistens-målinger i fett kan nevnes vektøkningen ved surstoffopptakelsen [P. Delore 1929, K. Taüfel og J. Müller 1939], manometrisk måling av trykk-tapet i en lukket beholder ifyllt det fett som skal undersøkes [3, 4], peroksydenes avfarging av metylenblått [5] og peroksydbestemmelse i fett, oppsuget på filtrerpapir, etter oppbevaring i varmeskap en bestemt tid ved konstant temperatur [C. H. Lea, 1934]; men den mest tilfredsstillende og i den siste tid hyppigst anvendte metode for resistensmålinger, spesielt egnet for nøyaktig fastleggelse av induksjonsperioden, er rysting eller blåsing av fettene med overskudd av surstoff eller luft og bestemmelse av de dannede peroksyder. Måten hvorpå surstoffet bringes i kontakt med fettene samt reaksjonstemperaturen varierer meget ved de forskjellige modifikasjoner av metoden. Her skal bare nevnes den spesielle Swift Stability Test [King, Reschen og Irwin 1933] som anvendes meget i praksis i U.S.A. Ved denne metode bestemmes ikke induksjonsperioden, og den er derfor lite egnet for registrering av den første og, ved nøyaktigere undersøkelser, viktigste del av harskningsforløpet.

Luftblåsing av rene medisintraner og peroksydbestemmelse, i noen grad supplert med Kreis-tall, er i foreliggende arbeide gjort til gjenstand for nærmere undersøkelser, spesielt med henblikk på å finne fram til en tilfredsstillende hurtigmetode for måling av tranenes harskningsresistens.

A n v e n d t a p p a r a t u r o g b l å s e m e t o d e .

Apparatur. Blåsingene av tranene med luft ble foretatt i spesiell apparatur: I et sylindrisk kopperkar [fig. 1], høyde 20 cm, diam 16 cm, ifyllt vann, er der i bunnen innsatt varmekolbe — ca. 250 watt — som via kontakt-termometer og relé opprettholder konstant temperatur i vannet. Karetts lokk er avtakbart med i alt 8 huller på 3 cm's diam., seks for reagensglass av 15 cm's lengde og 2,8 cm's diameter, ett for elektrisk drevet rører og ett for kontakt-termometer.

Kapillarrør av 20 cm's lengde og lysåpning 1,3 mm er gjennom kork [med splitt i siden] innsatt i reagensglassene. Fra en hovedtilledning går trykkluften gjennom trykkregulator til fordelingsrørene, ett for hvert

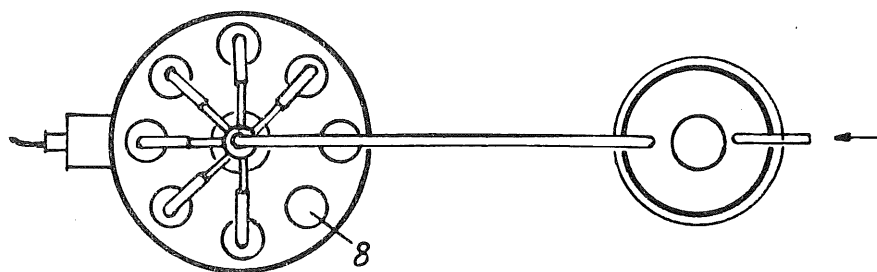
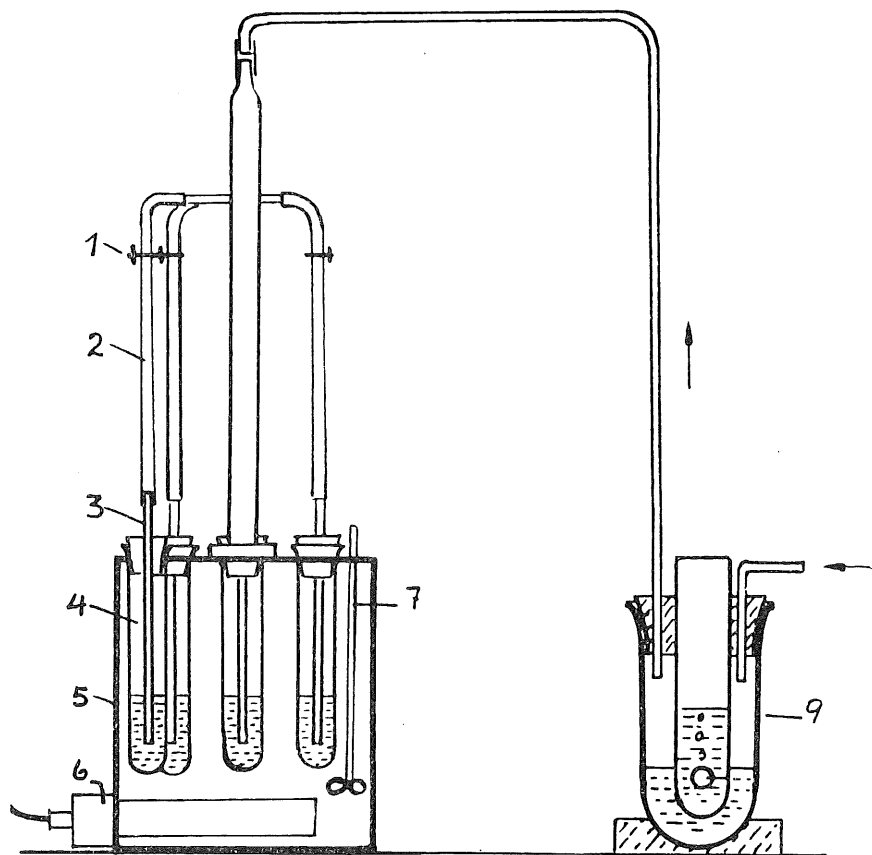


FIG. 1. 1 Skruklemmer. 2 Gummislange. 3 Kappilarrør. 4 Reagensrør. 5 Kopperkar. 6 Varmekolbe. 7 Rører. 8 Kontakt-term. 9 Lufttrykk-regulator.

prøveglass. Fordelingsrørene forbindes med kapillarrørene med tynne gummislanger forsynt med klemskruer for avstengning av luften når prøver uttas.

Trykk-regulatoren består av et sylindrisk glasskar med tett gummi-propp [se fig. 1]. Gjennom gummiproppen er innsatt et større glassrør, ca. 20 cm høyt og med en diameter på ca. 3,5—4,0 cm, hvis underkant rekker nesten til bunns i glasskarret. En etter det ønskete trykk avpasset vannmengde fylles i trykkregulatoren, slik at overskudd av luft såvidt bobler gjennom det indre glassrør når der er seks prøver innsatt. Ved utkobling av prøver vil det overtrykk som oppstår avledes i trykkregulatoren, og en får således en konstant luftstrøm gjennom prøvene enten en har få eller mange prøver innkoblet.

Blåsemetode. Etter grundig rengjøring av reagensglass og kapillarrør og innstilling av den ønskete temperatur i karret, innsettes tre reagensglass, hvert med 30 g av samme tran. Kapillarrørenes nedre ende bør være i noenlunde samme avstand fra bunnen av reagensglassene for at luftstrømmen skal bli den samme for hver enkelt prøve. Luftmengden reguleres med klemskruene til det ønskete antall bobler pr. minutt. [Bestemt antall liter luft pr. time]. Etter visse tidsintervall uttas en av de tre prøvene etter tur for KJ- og Kreis-tall-bestemmelse. En får da en tids-oksydasjons-kurve for tranen ved denne temperatur.

M e t o d i k - u n d e r s ø k e l s e r.

Til forsøkene er der bare anvendt rene gadustraner. De viktigste faktorer som kunne tenkes å ha innflytelse på harskningsforløpet av tranene ved foran beskrevne blåsemetode ble undersøkt ved spesielle forsøk.

Lysets virkning. Lysets innflytelse på harskningsforløpet tilskrives en dobbel effekt, idet både peroksyddannelse og spaltning av samme accelereres i sterkt lys [C. H. Lea 1938].

To forskjellige traner ble luftblåst samtidig i diffust dagslys fra nord-vindu og i mørke ved 40° C, og harskheten bestemt etter visse tidsintervall ved hjelp av KJ- og Kreis-tall. Forsøket viste at det diffuse dagslys ikke ga merkbart utslag på oksydasjonsforløpet.

Flyktige reaksjonsprodukter. Greenbank og Holm [1924] og Greenbank [1936] fant positive oksydationskatalysatorer i avluften ved sine blåseforsøk med smørfett. Roschen og Newton [1934] kunne ikke bekrefte dette forhold i sine forsøk.

Tabell 1. Den gjennomblåste luftmengdes innflytelse på KJ-tallet.

Tran mrk.	Luftstrøm l/time	Blåse-		KJ-tall	KJ-tall stigning pr. time	% KJ-tall- stigning grunnet luftstrømmen
		temp. °C	tid timer			
1 ukl.	0	—	0	1,6	0,200	
	→ 0	40	4			
	4,4	»	»			
	23,5	»	»			
	48,0	»	»			
	63,0	»	»			
2 ukl.	0	—	0	1,6	0,220	
	→ 0	40	5			
	10,0	»	»			
	35,5	»	»			
	71,0	»	»			
3 ukl.	0	—	0	2,7	0,400	
	→ 0	40	4			
	1,6	»	»			
	14,2	»	»			
	64,0	»	»			
4 ukl.	0	—	0	1,4	0,93	
	→ 0	40	3			
	1,5	»	»			
	6,3	»	»			
	21,0	»	»			
	46,0	»	»			
5 ukl.	0	—	0	1,4	1,03	
	→ 0	40	5			
	3,4	»	»			
	13,0	»	»			
	32,0	»	»			
	51,0	»	»			

Da en eventuell avblåsing av flyktige, prooksydative stoffer kunne tenkes å skje i ulike grad for de enkelte traner, ville dette være et stort usikkerhetsmoment ved blåsemetoden.

For å undersøke dette forhold ble der for to forskjellige traner innsatt tre prøver av hver for luftblåsing ved 40° C, således at avluften fra første prøve ble ledet gjennom annen og tredje prøve. Etter 6 timers

blåsing var peroksyd- og epihydrinaldehyd-innholdet innbyrdes likt i de to serier. Ved luftblåsing av torsketrans ved 40° C kunne en således ikke konstatere positive oksydasjonskatalysatorer i avluften.

Blåseluftens fuktighetsgrad. Samme tran blåstes i 4 timer ved 40° C med tørr og med vanddampmettet luft uten nevneverdig forskjell i oksydasjonsforløpet. De forholdsvis små variasjoner en vanlig har i luftens fuktighetsgrad spiller derfor en underordnet rolle for meto-
dikken.

Gjennomblåst luftmengde. Det har vært hevdet at variasjonen av luftstrømmen gjennom fettprøven ikke skulle ha noen merkbar innflytelse på peroksydasjonen. Kilgore og Wheeler [6] fant således ingen forskjell i oksydasjonshastigheten over et område av 2,5 til 10 l luft pr. time. Forskjellen i luftblærenes størrelse fantes heller ikke å gjøre seg merkbart gjeldende. For å undersøke hvorvidt den gjennomblåste luftmengde kan ha noen betydning for oksydasjonshastigheten av tran ble fire forskjellige traner — hvorav nr. 1, 2, 4 og 5 var uklarete og nr. 3 koldklaret — blåst i bestemt tid ved 40° C med varierende mengde luft per time. Resultatet er oppsatt i tabell 1 og vist grafisk i fig. 2. I figuren er KJ-tall-stigningen pr. time oppsatt som ordinat og luftstrømmen i l pr. time som absisse. Forlenges de framkomne kurver til de skjærer KJ-aksen, fås peroksydasjonshastigheten ved luftmetning [luftstrøm \rightarrow 0]. En vil se at for samtlige traner øker peroksydasjonshastigheten med luftstrømmen, og mest for de minst resistente traner

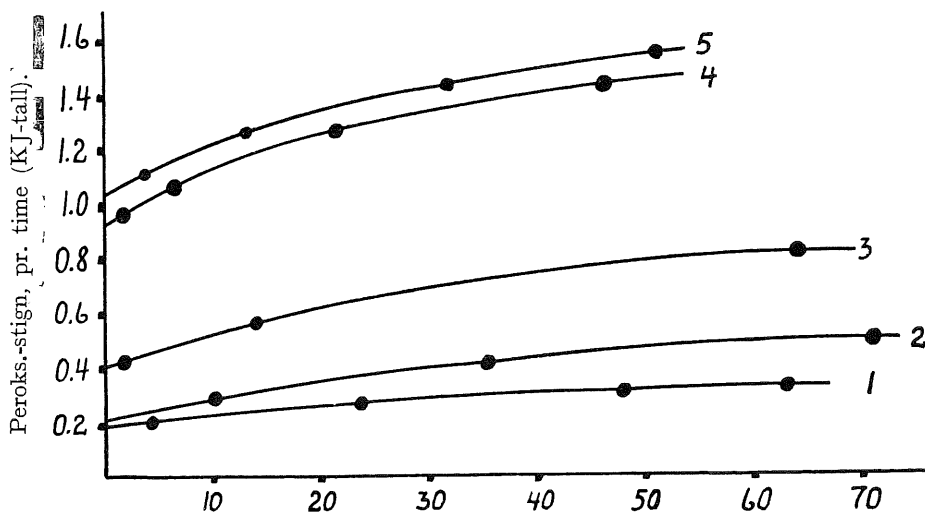


FIG. 2. Luftstrøm - l/time (40° C).

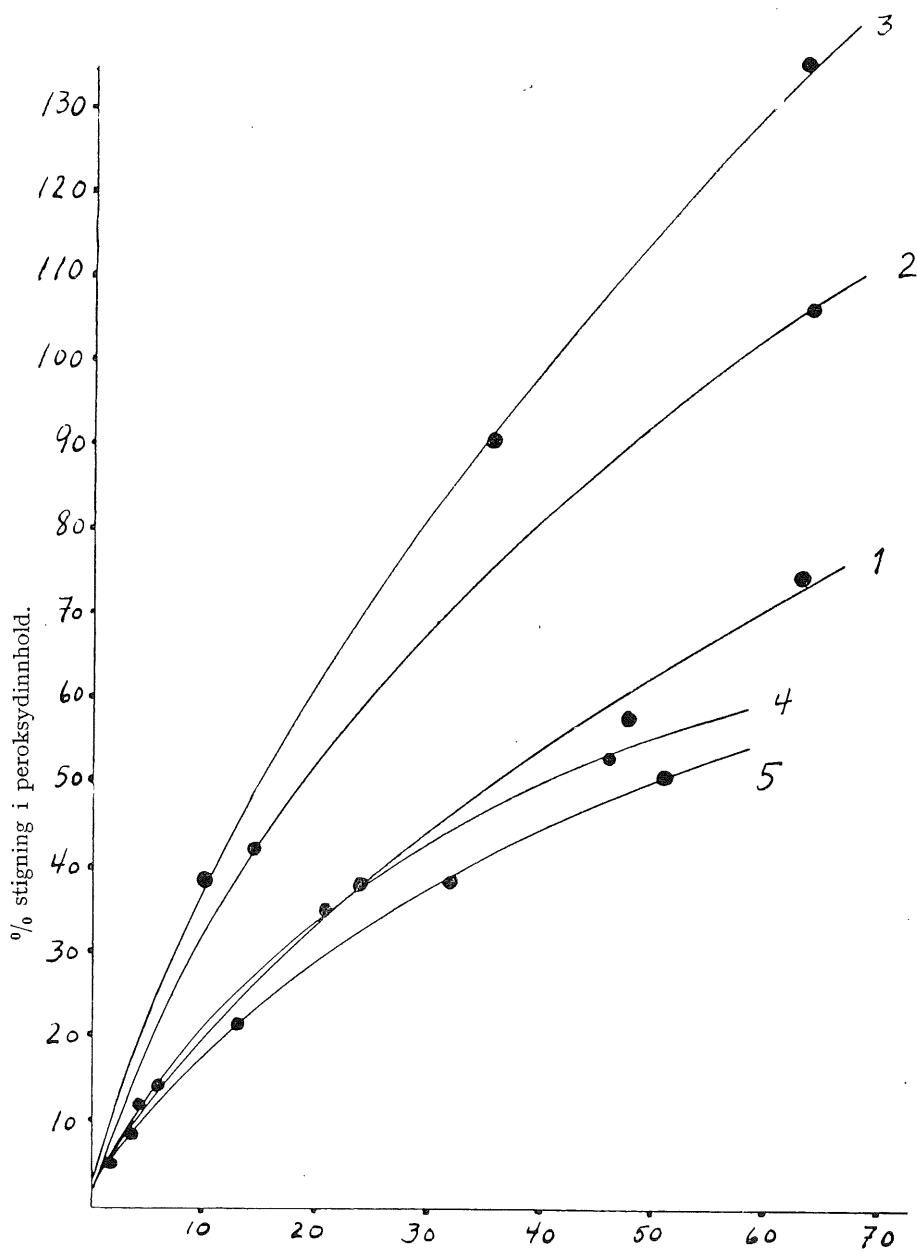


FIG 3. Luftstrøm - l/time (40° C).

Tabell 2. *Blåsetid og temperatur.*

Tran mrk.	Blåse		KJ-tall ml 0,002N tios./g	Kreis-tall	Kreis-tall korr.
	temp. °C	tid timer			
EP1 uklaret	—	0	1,2	0,9	0,9
	18	24	1,5	1,5	1,2
	18	48	2,7	3,6	1,3
	19	72	5,4	5,8	2,8
	20	96	12,3	9,0	6,0
	30	2	1,4	2,0	1,5
	30	4	2,3	2,7	2,7
	40	2	1,7	3,0	1,0
	40	4	3,4	6,0	4,2
	50	2	3,0	4,8	2,7
	50	4	6,0	6,8	6,8
	50	5	8,3	10,3	10,0
	60	1	3,0	—	—
	60	2	6,1	—	—
	60	3	10,1	—	—
	60	4	15,1	—	—
	70	0,75	4,6	9,4	6,0
	70	1	6,0	12,6	7,0
M 3, koldklaret	—	0	3,8	4,5	2,1
	19	6,6	5,9	4,3	4,0
	19	24	13,3	7,6	5,0
	19	48	19,2	10,1	8,2
	30	1	5,3	5,7	2,5
	30	2	6,5	6,5	3,5
	30	4	8,15	4,7	3,9
	40	1	5,9	5,2	3,1
	40	2	7,5	—	—
	40	4	9,7	5,3	4,7
	50	1	6,9	5,2	3,0
	50	3	10,8	7,2	6,8
	60	1	8,8	—	—
	60	2	12,4	—	—
	60	3	15,1	—	—
	60	4	17,05	—	—
	70	0,5	8,5	6,9	6,1
	70	1,5	15,1	15,6	13,6
M4, uklaret	—	0	1,45	1,7	
	19	24	2,1	3,3	
	19	48	3,0	2,4	
	19	72	4,5	—	

Tabell 2 forts.

Tran mrk.	Blåse		KJ-tall ml 0,002N tios./g	Kreis-tall	Kreis-tall korr.
	temp. °C	tid timer			
M 4, uklaret	30	2	2,0	2,9	
	30	4	2,3	3,2	
	—	0	1,6	1,8	
	40	2	2,3	2,2	
	40	4	2,7	2,0	
	—	0	2,7	1,0	
	50	2	3,3	3,1	
	50	4	3,7	2,1	
	—	0	3,0	—	
	60	2	3,9	3,1	
	60	4	6,3	3,7	
	60	5	7,8	6,3	
	—	0	2,7	1,0	
	70	2	5,0	5,3	
70	4	10,1	10,7		
70	6	20,7	29,0		
M 5, kold- klaret	—	0	2,0		0,1
	19	24	9,0		0,0
	»	48	15,2		0,0
	»	96	24,1		2,1
	—	0	2,55		0,1
	30	1,5	3,35		0,9
	»	3	4,15		1,2
	»	5	5,2		1,3
	—	0	2,55		0,1
	40	1,5	4,2		1,1
	»	3	6,0		1,2
	»	5	7,9		1,3
	—	0	2,55		0,1
	50	1,5	5,45		1,2
	»	3	8,4		2,1
	»	5	11,9		3,3
	—	0	2,55		0,1
	60	1,5	7,9		2,4
	»	3	12,8		4,1
	»	5	18,5		8,0
—	0	2,55		0,1	
70	1	9,2		4,5	
»	2	14,7		13,0	
»	3,5	21,7		29,0	

Tabell 2 forts.

Tran mrk.	Blåse		KJ-tall ml 0,002N tios./g	Kreis-tall	Kreis-tall korr.
	temp. °C	tid timer			
M 5, uklaret	—	0	1,8		0,1
	19	24	2,45		0
	»	48	3,5		0
	»	96	7,6		1,0
	—	0	1,8		0,1
	30	1,5	1,85		0,7
	»	3	1,9		0,6
	»	5	2,0		0,9
	—	0	1,8		0,1
	40	1,5	1,95		0,9
	»	3	2,2		0,7
	»	5	2,6		0,8
	—	0	1,8		0,1
	50	1,5	2,05		0,9
	»	3	2,4		1,0
	»	5	3,1		1,0
	—	0	1,8		0,1
	60	1,5	2,5		0,9
	»	3	4,15		1,0
	»	5	7,8		2,8
	—	0	1,8		0,1
	70	1	3,8		2,1
	»	2	6,8		3,5
	»	3,5	12,0		7,5

— de traner som har størst KJ-stigning pr. time ved luftmetning. Men luftstrømmens relative andel i peroksydasjonshastigheten er størst for de resistente traner, bortsett fra tran nr. 1 som er framstillet ved frysing og pressing i laboratoriet. Dette forhold går tydelig fram av fig. 3 [se tabell 1].

Luftstrømmens andel i peroksydasjonen er betydelig. Ved 50 l luft pr. time fås en økning av oksydasjonshastigheten for de enkelte traner fra 50,5 til 113,5 % av samme ved luftmetning [luftstrøm \rightarrow O]. Da det her må dreie seg om en overflateeffekt vil den prosentvise KJ-stigning grunnet luftstrømmen — som fig. 3 viser — ikke øke proporsjonalt med den gjennomblåste luftmengde, men med dennes overflate, idet forholdet mellom luftblærenes overflate og volum avtar når luftblærenes volum øker.

Blåse- tid og -temperatur. Den oksydative harskning av fett er temperaturavhengig, med temperaturkoeffisienter som vanlig for kjemiske reaksjoner. Lea [1935] angir stigningen i oksydasjonshastighet pr. 10° C for sildolje mellom $0 \div 20^{\circ}$ C til 2,6. Ved relativ svak belysning angis for torsketran i temperaturområdet $\div 9^{\circ}$ C til $+ 27^{\circ}$ C, ca. 1,8 pr. 10° C. [Lea 1931]. I nærvær av positive oksydasjonskatalysatorer, f. eks. metallsalter, lys o. a., vil som regel temperaturkoeffisienten avta, mens antioksygener øker den. [C. H. Lea 1938].

Peroxydasjons- og epihydrinaldehyd-dannelsens avhengighet av blåsetid og temperatur ble undersøkt for 4 torsketraner av forskjellig opprinnelse og beskaffenhet og 1 seitrans framstilt i laboratoriet ved frysing og pressing] mellom Al-plater. De forskjellige traner er karakterisert ved:

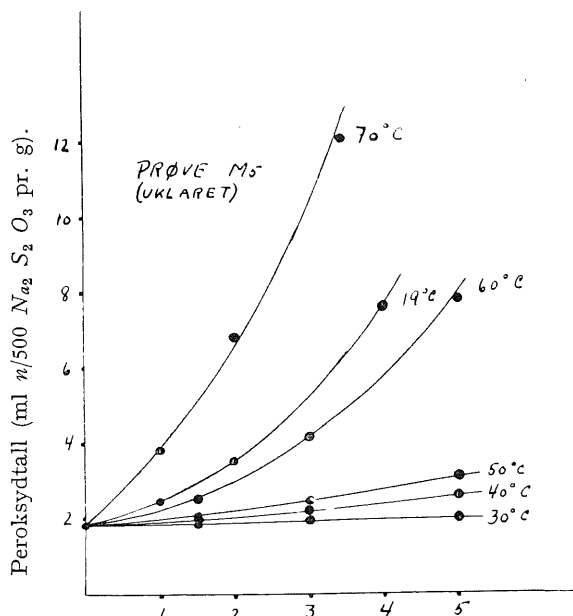


FIG. 8. Blåsetid-timer 30° C, døgn 19° C.

M_3 torskedamptran 1941-prod. Koldklaret, lagret ca. 2 mnd.

M_4 torskedamptran 1941-prod. uklaret, lagret ca. 6 mnd.

M_5 k.kl. torskedamptran 1942-prod. koldklaret, i laboratoriet ved 0° C.

M_5 ukl. torskedamptran 1942-prod. uklaret, kort lagringstid.

EP_1 seitrans, 1942 uklaret, framst. i laboratoriet ved frysing og pressing.

Resultatene av disse undersøkelser er oppsatt i tabell 2 og vist grafisk i fig. 4, 5, 6, 7 og 8. Tiden for blåsing ved 19° C er på figuren avsatt i en målestokk som er 24 ganger mindre enn for de høyere tem-

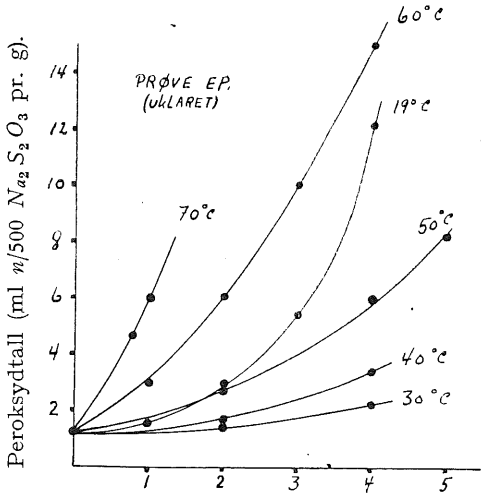


FIG. 4. Blåsetid-timer $\approx 30^\circ\text{C}$, døgn 19°C .

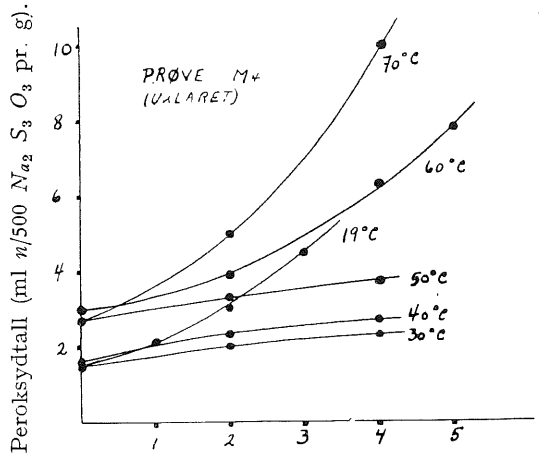


FIG. 6. Blåsetid-timer $\approx 30^\circ\text{C}$, døgn 19°C .

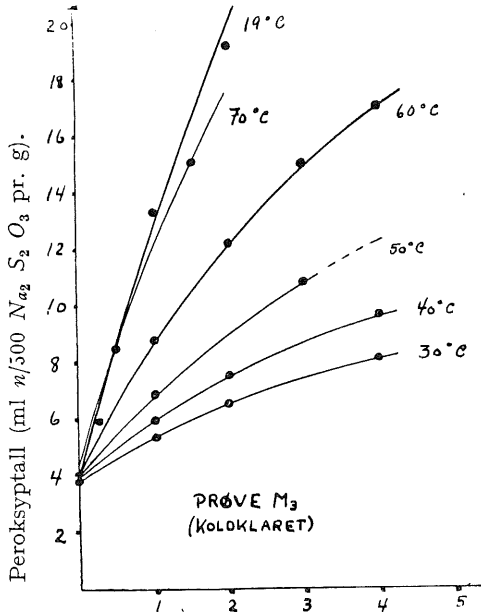


FIG. 5. Blåsetid-timer $\approx 30^\circ\text{C}$, døgn 19°C .

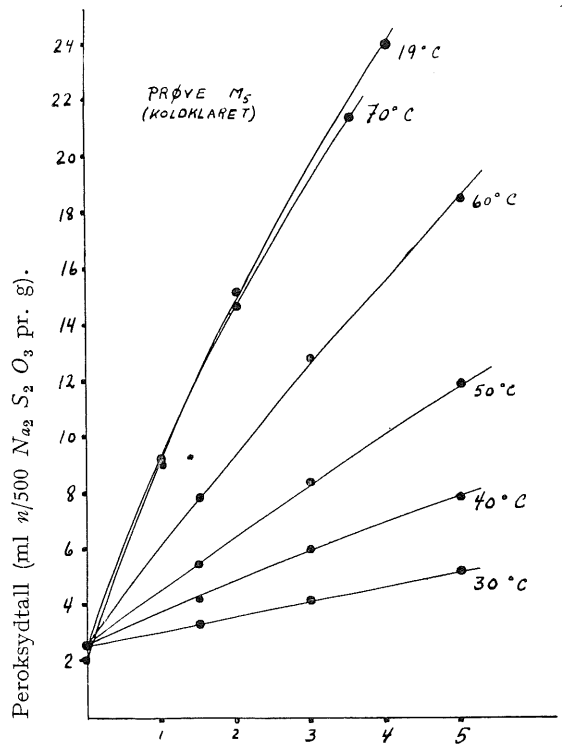


FIG. 7. Blåsetid-timer $\approx 30^\circ\text{C}$, døgn 19°C .

Tabell 3. Stigning i KJ-tall pr. time for ulike traner ved forskjellig tid og temperatur.

Tran mrk.	Temp. °C	Tidsintervaller (timer)				
		0—1	1—2	2—3	3—4	4—5
M 3 koldkl.	19°	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
M 5 —		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
EP1 ukl.		0,003	0,002	0,003	0,004	0,004
M 4 —		0,026	0,026	0,026	0,026	0,026
M 5 —		0,026	0,026	0,026	0,026	0,026
M 3 koldkl.	30°	1,5	1,2	0,9	0,7	0,55
M 5 —		0,50	0,55	0,55	0,50	0,55
EP1 ukl.		0,05	0,15	0,33	0,57	—
M 4 —		0,28	0,22	0,18	0,12	—
M 5 —		0,03	0,03	0,04	0,04	0,06
M 3 koldkl.	40°	2,1	1,6	1,3	0,9	0,6
M 5 —		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
EP1 ukl.		0,15	0,35	0,60	1,1	—
M 4 —		0,38	0,32	0,23	0,17	—
M 5 —		0,10	0,11	0,14	0,19	0,25
M 3 koldkl.	50°	3,1	2,15	1,75	1,4	—
M 5 —		1,9	1,95	1,95	1,9	1,9
EP1 ukl.		0,75	1,05	1,35	1,65	2,3
M 4 —		0,34	0,26	0,23	0,17	—
M 5 —		0,16	0,19	0,25	0,30	0,40
M 3 koldkl.	60°	5,0	3,6	2,7	1,95	—
M5 —		3,65	3,4	3,2	3,0	2,7
EP1 ukl.		1,8	3,1	4,0	5,0	—
M 4 —		0,34	0,56	0,90	1,4	1,6
M 5 —		0,45	0,75	1,0	1,5	2,3
M 3 koldkl.	70°	8,3	5,5	4,0	—	—
M 5 —		7,0	5,2	4,8	4,0	—
EP1 ukl.		4,8	7,0	—	—	—
M 4 —		0,90	1,4	2,2	2,9	4,4
M 5 —		2,0	3,0	3,7*	4,5	—

* Fra fig. 8

peraturer, således at 1 døgn ved 19° C faller sammen med 1 time for de høyere temperaturer.

Det umiddelbare inntrykk av kurveforløpet er at reaksjonsforløpets avhengighet av blåsetid og temperatur ikke er ens for de forskjellige

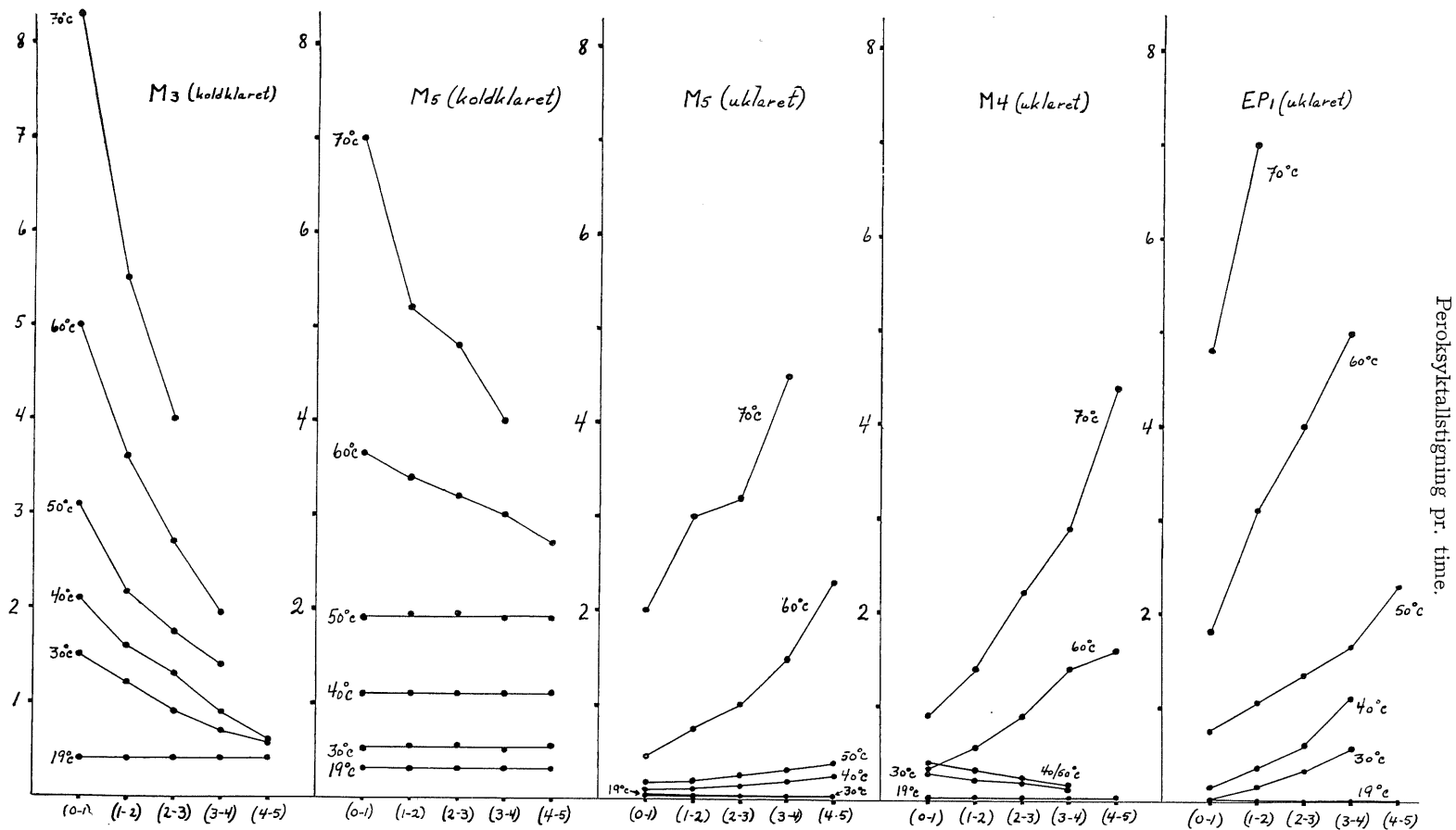


FIG. 9. Blåsetidsintervall (timer).

traner. Hvordan reaksjonshastigheten varierer med tid og temperatur er oppsatt i tabell 3 og grafisk framstilt i fig. 9. Den store forskjell på uklarete og koldklarete traner trer her tydelig fram. Mens reaksjonshastigheten for de koldklarete traner M_3 og M_5 k. kl. synker med blåsetiden, stiger den for de uklarete traner. Dette er særlig tilfelle for temperaturer over $50-60^\circ \text{C}$. Videre vil en se av den grafiske framstil-

Tabell 4. Gjennomsnittlig stigning i KJ-tall for de ulike traner i forskjellige tidsintervall.

Tran mrk.	Blåsetids-intervall (timer)				
	0—1	1—2	2—3	3—4	4—5
M 3 koldklaret	3,4	2,4	1,8	1,1	0,5
M 5 —	2,4	2,1	2,0	1,8	—
M 4 uklaret	0,37	0,48	0,63	0,80	—
M 5 —	0,46	0,68	0,86	1,1	—
EP1 —	1,25	1,95	ca. 2,4	—	—

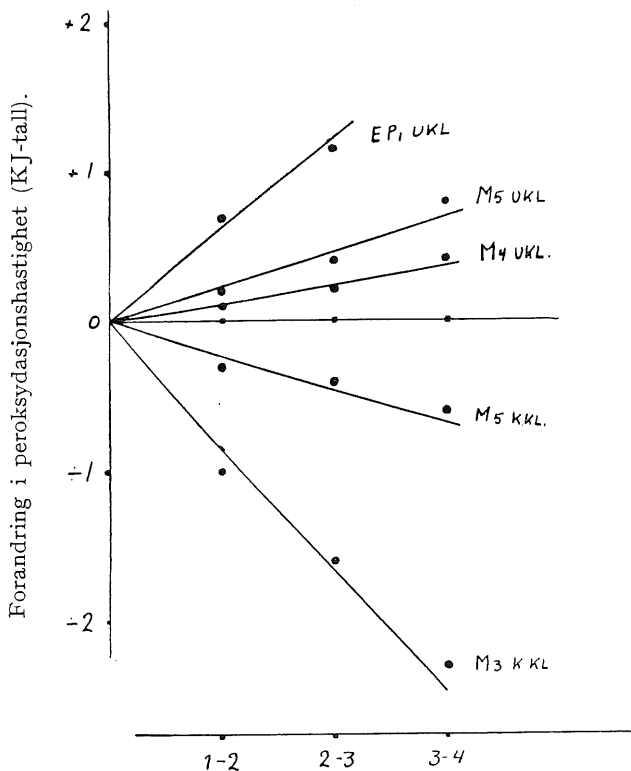


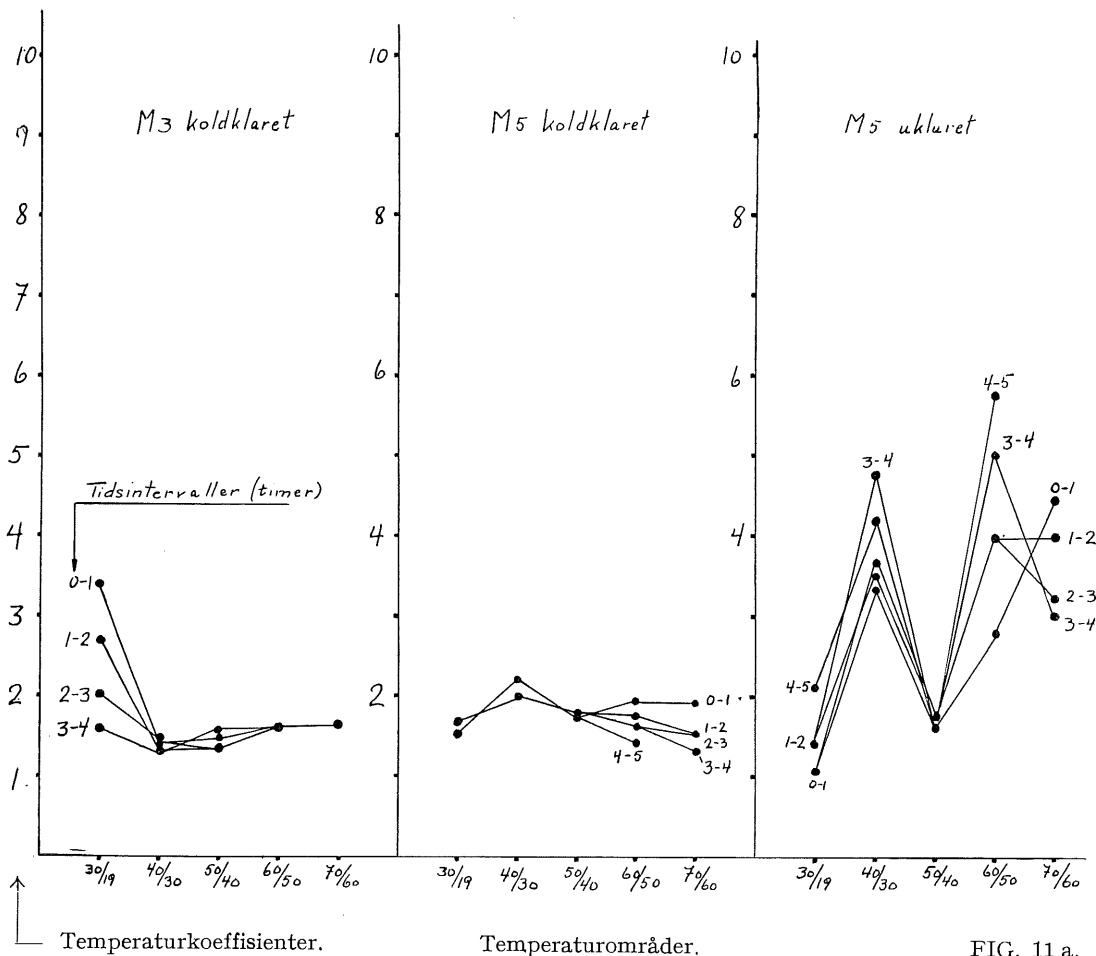
FIG. 10. Blåsetidsintervall.

ling at alle de 5 traners peroksydasjon forandrer seg forskjellig med blåsetiden.

Den gjennomsnittlige forandring i peroksydasjonshastigheten [for samtlige temperaturer] for de ulike traner i de forskjellige blåsetidsintervaller er oppsatt i tabell 4, grafisk opptegnet i fig. 10. For bedre å kunne sammenlikne reaksjonshastighetsforandringene tranene i mellom er

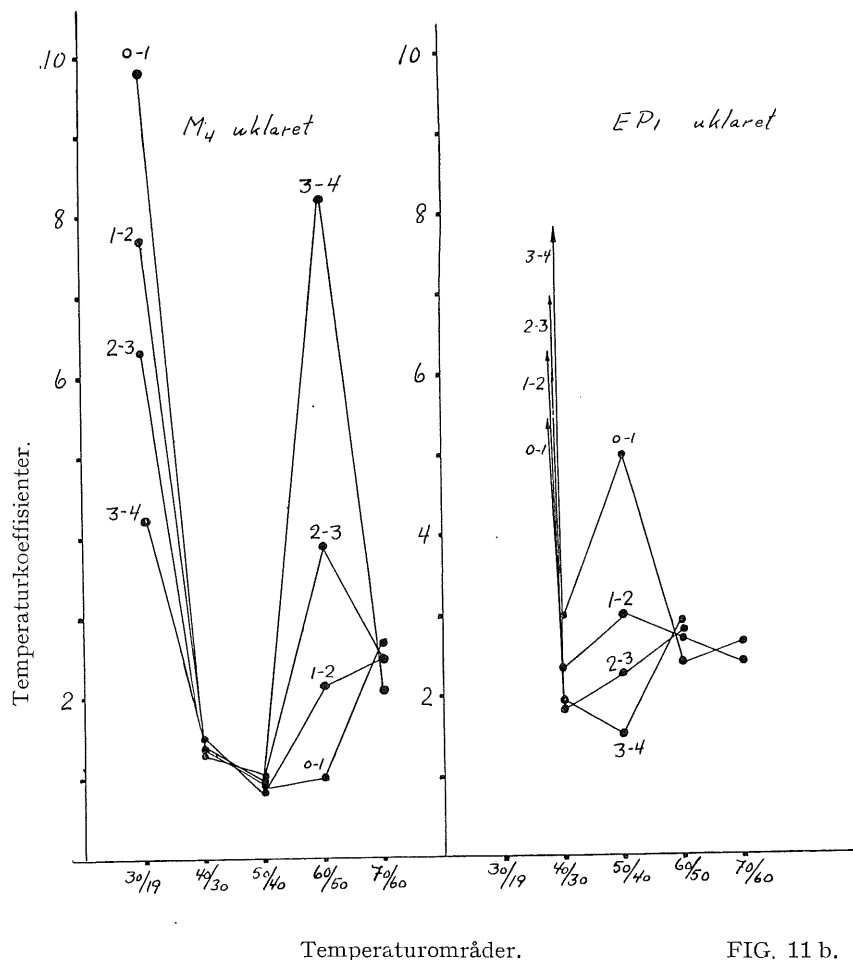
Tabell 5. *Temperaturkoeffisienter for ulike traner i forskjellige blåsetidsintervaller.*

Tran mrk.	Reak- sjons- intervall °C	Blåsetidsintervall timer					Middel
		0—1	1—2	2—3	3—4	4—5	
M 3, koldkl.	30/19	3,4	2,7	2,04	1,6		2,44
	40/30	1,40	1,33	1,45	1,29		1,37
	50/40	1,47	1,34	1,35	1,55	—	1,42
	60/50	1,61	1,64	1,62	1,58	—	1,61
	70/60	1,66	1,60	1,58	—	—	1,61
							Total midd. 1,70
M 5, koldkl.	30/19	1,52	1,66	1,66	1,52	1,66	1,60
	40/30	2,2	2,0	2,0	2,2	2,0	2,08
	50/40	1,73	1,77	1,77	1,73	1,73	1,75
	60/50	1,92	1,74	1,64	1,58	1,42	1,66
	70/60	1,91	1,53	1,50	1,33	—	1,57
							Total midd. 1,73
EP1, ukl.	30/19	15,1	68,2	100,—	130,—	—	87,5
	40/30	3,0	2,33	1,82	1,93	—	2,27
	50/40	5,0	3,0	2,25	1,50	—	2,94
	60/50	2,4	2,7	2,8	2,9	—	2,7
	70/60	2,65	2,4				2,52
M 4, uklaret	30/19	9,8	7,7	6,3	4,2	—	6,5
	40/30	1,36	1,45	1,28	1,41	—	1,37
	50/40	0,9	0,81	1,0	1,0	—	0,93
	60/50	1,0	2,15	3,9	8,2	—	3,8
	70/60	2,65	2,5	2,45	2,07	2,75	2,48
M 5, ukl.	30/19	1,05	1,05	1,40	1,40	2,10	1,4
	40/30	3,33	3,66	3,5	4,75	4,2	3,89
	50/40	1,6	1,73	1,78	1,58	1,60	1,66
	60/50	2,8	3,95	4,0	5,0	5,75	4,3
	70/60	4,45	4,0	3,2	3,0	—	3,61



reaksjonshastigheten i første blåsetime for samtlige prøver avsatt i origo. Differansen mellom reaksjonshastigheten for de etterfølgende intervaller og første blåsetimes KJ-stigning angir da stigning resp. synkning i peroksydasjonshastigheten. Innenfor den her anvendte blåsetid har reaksjonshastighetsforandringene tilnærmet lineært forløp, med største positive verdi for den ferskeste uklarete tran [EP₁], synkende med lagringstiden til største negative verdig for den lengst lagrete, koldklarete tran [M₃].

Temperaturkoeffisientene for de undersøkte traners oksydasjonshastighet i de forskjellige blåsetids- og temperaturintervaller er oppsatt i tabell 5 og grafisk gjengitt i fig. 11, som illustrerer i hvor sterk grad temperaturkoeffisientene er avhengig av temperatur, blåsetid og den enkelte



Temperaturområder.

FIG. 11 b.

trans iboende egenskaper. I motsetning til de uklarete traner, [EP₁, M₄, M₅ ukl.] hvis temperaturkoeffisienter varierer sterkt og forskjellig både med blåsetid og temperatur, er koeffisientene for de koldklarete traner [M₃, M₅, k.kl.] forholdsvis konstante.

Sammenliknes M₅ ukl. og M₅ k.kl. [samme tran i uklaret og koldklaret tilstand], finnes kurvene å ha tilsvarende forløp, men temperaturkoeffisient-kurven for den koldklarete tran er betydelig jevnere enn for den uklarete.

De meget varierende temperaturkoeffisienter i de forskjellige temperatur- og blåsetids-intervaller, særlig ved de uklarete traners peroksydasjon, må skyldes art og mengde av de tilstedeværende antioksygener. Disse naturlige beskyttelsesstoffer, som i ubehandlede traner spiller så

stor rolle for oksydasjonsforløpet, synes ved blåsing av tranen å undergå spaltning eller omleiring ved bestemte temperaturer med derav følgende endringer i deres antioksydative egenskaper. Ved blåsetemperaturer over 65—70° C destrueres de forholdsvis hurtig. De i motsetning til uklarete traner lite varierende temperaturkoeffisienter for de koldklarete traner, viser i hvor høy grad tranenes antioksygener fjernes ved koldklaringsprosessen.

Da det er sannsynlig at den helt ferske torskelevers innhold av antioksygener ikke varierer nevneverdig, hverken kvantitativt eller kvalitativt, må den store forskjell i temperaturkoeffisientenes variasjoner hos de uklarete traner tilskrives de ulike framstillingsforhold, f.e. damping av fersk eller gammel lever, forurensning med metaller eller harskhetsstoffer, kort eller lang dampetid, dampetemperatur o. l.

S a m m e n d r a g o m m e t o d i k k e n f o r b l å s i n g e n

Den gjennomblåste luftmengde pr. tidsenhet har betydelig innflytelse på hastigheten av peroksyddannelsen. Ved de høyeste undersøkte lufthastigheter, 50—70 l/time, viste peroksydstigningen seg nokså forskjellig for de ulike traner. Ved de lavere hastigheter, ca. 4—6 l/time, er stigningen jevnere, og økningen i oksydasjonshastigheten med luftstrømmen er ikke særlig stor innenfor nokså sterkt varierende lufthastigheter. En omtrentlig fordobling av lufthastigheten i dette område fra 3,4 til 6,3 l/time øket f. eks. peroksydasjonshastigheten med bare ca. 5—6 %. En har derfor valgt en lufthastighet av ca. 5 l pr. time som standard.

Flyktige bestanddelers innflytelse på oksydasjonsforløpet kunne ikke påvises. Virkningen av den lille mengde diffust dagslys som kan trenge inn, og av den varierende fuktighet i blåseluften er også funnet å være ubetydelig, slik at særlige forholdsregler for å beskytte prøvene helt for dagslys, eller for å gi blåseluften en bestemt fuktighetsgrad, ikke skulle være nødvendige.

Virkningen av forskjellig blåsetemperatur er forskjellig for de ulike traner. Ved koldklarete prøver forløper peroksyddannelsen noenlunde parallelt ved lave og høye temperaturer [19 til 70° C], mens forløpet for uklarete prøver [med større harskningsresistens] er mer ujevnt. Da tran vanlig ikke lagres vesentlig varmere enn ved 20° C. er det resistensen omkring denne temperatur som spesielt har interesse. Men bestemmelsen krever ved så lav temperatur lang tid, et par døgn eller mer, og det er ønskelig å kunne nytte høyere temperatur så bestemmelsen kan utføres raskt. Av de prøvde høyere temperaturer er det 60° C som har gitt best

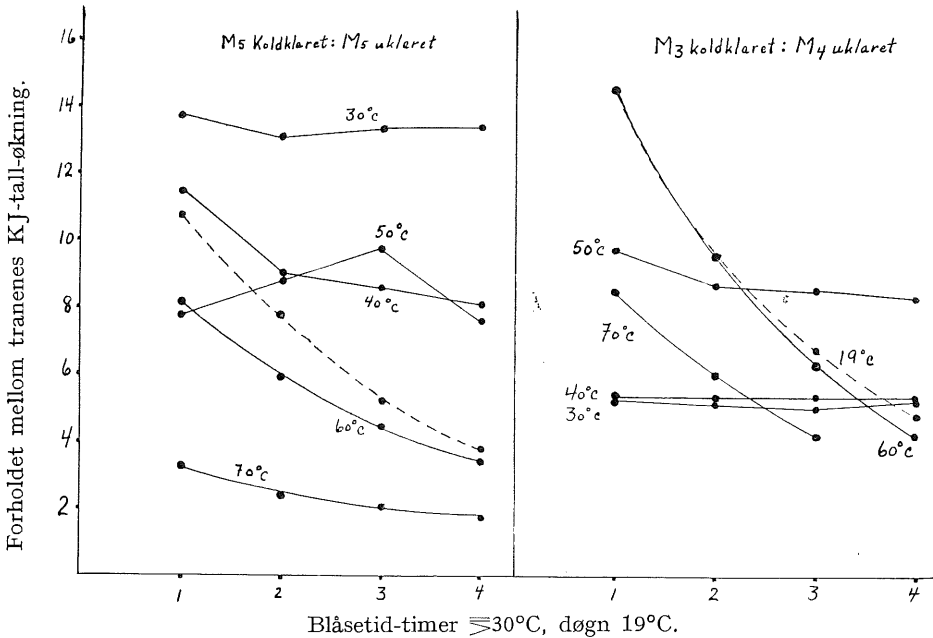


FIG. 12. Forholdet mellom ulike traners økning i peroksydinnhold ved forskjellige temperaturer etter bestemte blåsetider.

relativ overensstemmelse med 19°C [eksempel fig. 12]. Dette gjelder imidlertid bare 4 av de 5 undersøkte traner. For den femte [EP₁, seitrans, utfrosset] som er særlig resistent ved 19°C , gir blåsing ved 60°C et harskningsforløp som relativt sett er meget forskjellig fra det en finner ved 19°C .

For pålitelige resistensmålinger bør en derfor nytte 2 à 3 døgns blåsing ved $19\text{--}20^{\circ}\text{C}$. Til orienterende hurtigmålinger blåses i 2 à 3 timer ved 60°C , en framgangsmåte som også synes å gi tilstrekkelig sikre verdier for koldklarete traner.

FORSKJELLIGE UNDERSØKELSER

Koldklaring. Koldklaringsprosessen er av gjennomgripende betydning for tranens resistens. Den uklarete trans antioksygener felles ut ved avkjøling til ca. 0°C og filtreres fra sammen med stearinen. Samtidig fjernes det vesentlige av den uklarete trans fosforinnhold, hvorfor det ligger nær å anta at det er fosfatider som utgjør det antioksygene prinsipp hos traner.

Vasking med destillert vann. Vaskes tran med kaldt, utkokt, destillert vann øker dens resistens. Denne effekt er større om vannet er tilsatt prøven under blåsing, men emulsjonsdannelse spiller nok her en betydelig rolle.

Oppvarming. Oppvarmes koldklaret tran under kvelstoff i lengere tid, spaltes en del peroksyder hvorved aldehydinnholdet stiger, men tranens resistens er praktisk talt uforandret etter oppvarmingen. Foretas samme operasjon med fersk, uklaret tran forsvinner dens induksjonsperiode og tranen harskner meget hurtigere enn før oppvarmingen. Der er således foregått en vidtgående destruksjon av den uklarete transantioksygener under oppvarmingen.

Harskning med rikelig og med begrenset luftmengde. Sammenliknes blåsing av uklaret tran med avbrutt rysting av samme med begrenset luftmengde ved værelsestemperatur, viser det seg at peroksyd- og epihydrinaldehydinnholdet stiger omlag like hurtig de 4 første døgn [se tabell 6]. Senere øker ovennevnte oksydasjonsprodukter raskt og autokatalytisk for den prøve som blåses med luft, mens peroksydinnholdet i prøven med begrenset lufttilgang gjennomløper et maksimum for senere å avta lineært med tiden [tabell 6]. Denne peroksydspaltning gir seg uttrykk i en tilnærmet lineær økning av epihydrinaldehyd-innholdet under hele forsøksperioden. Kreis-tallet [epihydrinaldehyd-innholdet] er således, i denne begrensede tidsperiode, et godt uttrykk for den tilstedeværende mengde av oksydative spaltningsprodukter som gir tranen harsk lukt og smak.

Tabell 6.

	Tranoksydasjon ved			
	Begrenset lufttilgang (20 vol %) (rysting) tran.		Rikelig lufttilgang (blåsing)	
Ryste-resp. blåse-tid døgn	KJ-tall, n/500 tiosulf./g	Kreis-tall	KJ-tall, n/500 tiosulf./g	Kreis-tall
0	2,05	0,7	2,0	0,7
1	3,5	1,2	3,5	1,0
2	6,7	0,8	6,9	1,0
4	10,65	2,0	12,8	2,0
8	13,4	2,3	25,7	3,0
16	25,9	3,0	51,0	4,5
32	32,5	5,0	Ca. 600 (polymerisert)	ca. 2500
50	34,0	10,0	—	—
84	27,0	14,0	—	—
195	18,0	45,0	—	—

Separator-traners harskningsresistens.

Felles for de i dag vanlig anvendte metoder for utvinning av tran av torskelerver er behandling av leveren med direkte damp i spisskar og avfløting av den utsmeltete tran. Forskjellen i metodene kommer først inn ved behandling av graksen [residuet]. Ved den eldre metode presses graksen i dukpresser med det samme eller etter lengere tids henstand. Produktene en får av graksen ved denne behandling er presskake og simple tranqualiteter.

Ved siden av pressing har en i den senere tid bygget anlegg for utvinning av tranen fra graksen i separatorer med stort slamvolum. Graksen fra dampekarene blir rensset for grove fibre og slintrer, oppslemmet med varmt vann, og tilført sentrifugene hvor det meste av

UKLARETE TRANER:

- | | |
|-----------------|------------------|
| ○ Damptran. | □ Blandingstran. |
| + Separatortran | △ Limvannstran |

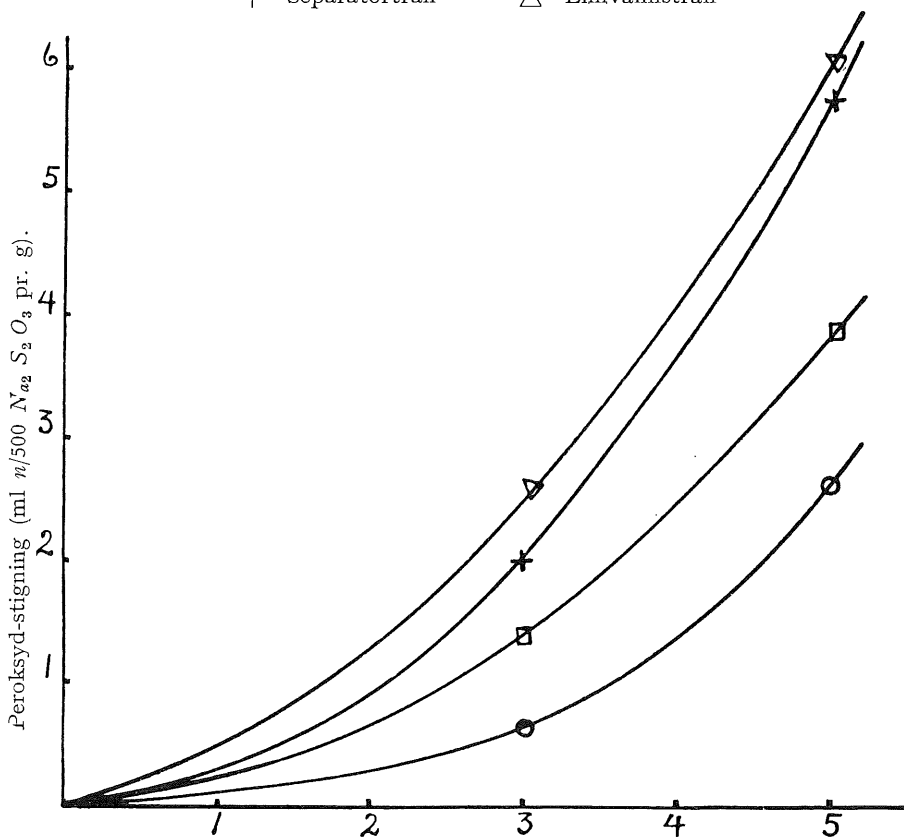


FIG 13. Blåsetid i døgn — 20° C

Tabell 7.

Tran mrk.	KJ-tall. Etter blåsing (luft) ved 20° C			Kreis-tall. Etter blåsing (luft) ved 20° C			Fri fettsyre
	0 døgn	3 døgn	5 døgn	0 døgn	3 døgn	5 døgn	
Vanlig uklaret damptran:							
D ₁	1,0	1,15	4,2	2,2	2,8	4,0	0,22
D ₂	1,05	2,0	3,8	2,1	3,6	4,8	0,22
D ₃	1,25	1,85	3,5	2,4	3,2	3,6	0,17
D ₄	0,8	1,6	2,5	2,4	3,0	4,0	0,39
D ₅	2,0	2,4	5,1	3,0	3,6	6,0	0,61
Middelverdier ..	1,20	1,80	3,80	2,4	3,2	4,5	0,32
Blandingstran:							
BL ₁	1,6	3,0	6,9	3,2	4,4	7,0	0,57
BL ₂	1,2	2,3	4,0	3,0	4,4	6,0	0,35
BL ₃	1,5	3,9	7,0	3,5	6,0	10,0	0,39
BL ₄	1,4	2,1	3,0	3,8	4,0	6,2	0,52
Middelverdier ..	1,40	2,80	5,20	3,4	4,7	7,3	0,37
Separatortran:							
C ₁	1,0	2,6	6,7	3,0	3,8	6,3	0,26
C ₂	0,8	2,2	5,0	2,2	3,8	5,0	0,17
C ₃	3,2	7,4	11,7	3,4	6,0	8,4	0,17
C ₄	1,7	3,9	6,5	3,0	4,6	7,0	0,17
C ₅	1,8	4,4	8,2	5,0	8,0	10,2	0,26
C ₆	1,4	2,6	9,2	3,7	5,0	14,0	0,36
C ₇	1,8	2,3	3,6	4,0	5,0	6,8	0,52
Middelverdier ..	1,65	3,60	7,3	3,5	5,2	8,3	0,27
Limvannstran:							
L ₁	3,15	5,2	8,8	3,1	6,1	7,0	0,38
L ₂	1,7	4,85	8,05	3,7	7,5	8,0	0,79
Middelverdier ..	2,40	5,00	8,40	3,4	6,8	7,5	0,58

graksens traninnhold separeres fra. Slam- eller lim-vannet inneholder en del tran som kan gjenvinnes ved fornyet behandling i separator.

Det har lenge vært kjent at pressetran [varm-presset av fersk grakse] harskner fortere enn vanlig damptran. Da dette, ifølge uttalelser fra eksportørhold, også skulle være tilfelle med separatortraner, ble dette forhold undersøkt nærmere ved harskhetsresistensmålinger i laboratoriet.

Prøvematerialet ble så vidt mulig tatt samtidig av den løpende produksjon ved et større anlegg under Lofotfisket. Prøvene besto av:

- 5 stkr. prøver av vanlig damptran [D],
- 7 —»— separator-tran [Titan] [C],
- 4 —»— blandingstran [damp- og separator-tran] [BL] og
- 2 —»— limvannstran [Titan] [L].

De uklarete traner. Resultatene for de uklarete traner er oppsatt i tabell 7. Middelerverdiene for selve økningen i KJ- og Kreis-tallene med blåsetiden er oppsatt grafisk i fig. 13.

Som en vil se av tabell 7 har den vanlige damptran vært litt mindre utsatt for luftpåvirkning under framstillingen enn separatortranen. Dette kommer til uttrykk både ved KJ- og Kreis-tallet, som hos damptran i gjennomsnitt er bestemt til henholdsvis 1,2 og 2,4 R.L.V., mens de tilsvarende tall for separatortranen er henholdsvis 1,65 og 3,5. Som ventet er limvannstranen mest luftpåvirket under framstillingsprosessen med et KJ- og Kreis-tall på henholdsvis 2,4 og 3,4. Innholdet av frie fettsyrer er lavest i separatortranen, middelerverdi 0,27 g/100 g, og høyest i limvannstranen, middelerverdi 0,58 g/100 g, mens den vanlige damptran hadde et syreinnhold på 0,32 g/100 g.

De forskjellige trantypers resistens mot harskning går tydelig fram av tabell 8 og fig. 13. Legges KJ-tallets økning etter 3 døgn blåsetid til grunn for sammenlikningen mellom disse uklarete traners harskningsresistens, finner en at blandingstranen harskner ca. 2,3 ganger, separatortranen ca. 3,3 ganger og limvannstranen ca. 4,3 ganger hurtigere enn den vanlige damptran.

Tabell 8.

	Stigning i				Anm.
	KJ-tall etter blåsing i		Kreis-tall etter blåsing i		
	3 døgn	5 døgn	3 døgn	5 døgn	
Damptran	0,6	2,6	0,8	2,1	} middelverdi
Blandingstran	1,4	3,8	1,3	3,9	
Separatortran	2,0	5,7	1,7	4,8	
Limvannstran	2,6	6,0	3,4	4,1	

Koldklarete prøver av damp- og separator-tran. En gjennomsnittsprøve av samtlige damptraner [D] og en av separatortranene [C] ble koldklaret ved 0° C, filtrert og blåst som foran beskrevet ved 15° C. Prøver for bestemmelse av KJ- og Kreis-tall ble uttatt etter 2 og 3 døgn blåsing. Resultatet er oppsatt i tabell 9 og grafisk opptegnet i fig. 14.

Den koldklarete prøve av såvel damp- som separatortran viser praktisk talt samme stigning i både KJ- og Kreis-tall etter luftblåsing.

Tabell 9.

Tran mrk.	KJ-tall etter blåsing (luft) ved 15° C			Kreis-tall etter blåsing (luft) ved 15° C		
	0 døgn	2 døgn	3 døgn	0 døgn	2 døgn	3 døgn
Gj.snittspr. av koldklaret damptran	3,7	14,5	20,8	3,1	5,0	8,0
Gj.snittspr. av koldklaret separatortran	3,3	13,3	19,5	4,5	6,0	8,4

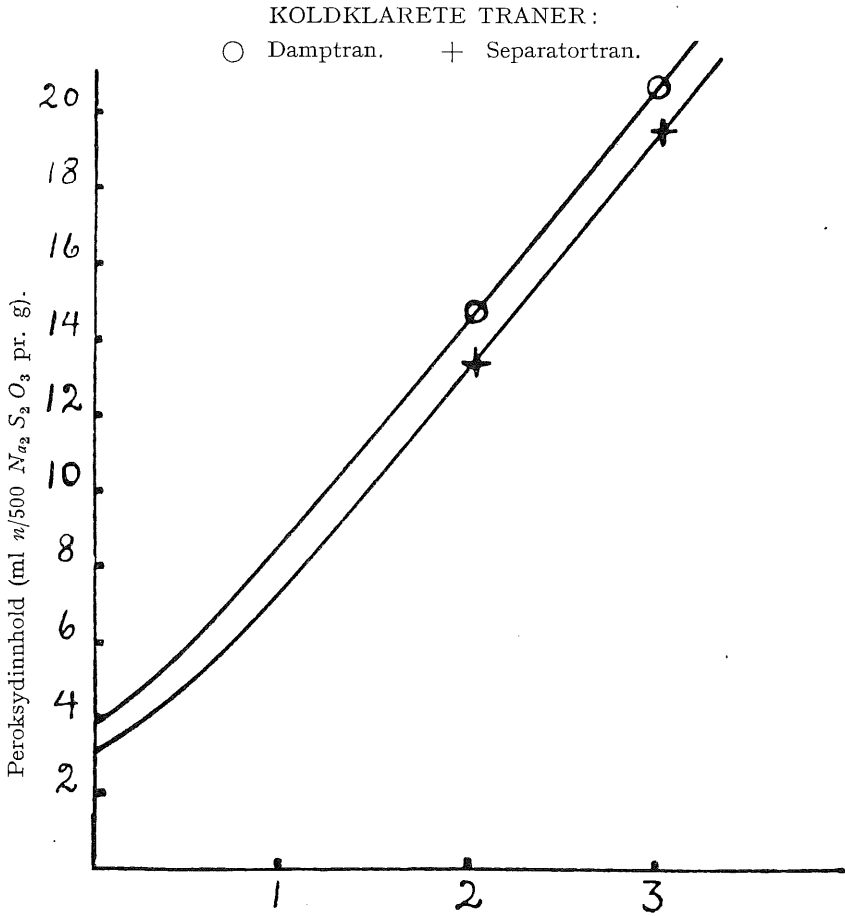


FIG. 14. Blåsetid i døgn — 15° C.

Dette går særlig tydelig fram av den grafiske framstilling [fig. 14]. De harskningshemmende bestanddeler i den uklarete tran er i overveiende grad fjernet ved koldklaringen og peroksydøkningen med blåsetiden har fått et tilnærmet lineært forløp.

At damp- og separator-tran i koldklaret stand harskner like fort, tyder på at der under separatorprosessen ikke er tilført merkbare mengder positive oksydasjonskatalysatorer [metaller].

Da uklaret separator-tran, når den utsettes for luftens innvirkning, harskner meget hurtigere enn vanlig uklaret damptran under de samme forsøksbetingelser, må dette for en del skyldes et litt større innhold av harskhetsstoffer, men den vesentlige årsak tør være at art og mengde av de tilstedeværende antioksygener er forskjellig. Den forholdsvis høye temperatur som separatortranen har vært utsatt for under framstillingsprosessen, kan også ha bevirket en delvis destruksjon av dens antioksygener.

SAMMENDRAG

Blåsing av tran med luft og bestemmelse av peroksydutviklingen [KJ-tall] byr på visse praktiske fordeler framfor andre metoder for harskhets-resistensmålinger. Denne metode ble derfor ved systematiske undersøkelser søkt tilpasset resistensmåling av medisintraner, særlig med henblikk på å finne fram til en temperaturaccelerert metode.

Resultatet av undersøkelsene kan sammenfattes således:

1. Den anvendte apparatur til måling av en tranharskningsresistens ved luftblåsing av flere prøver samtidig, under bestemte temperatur- og luftstrømforhold [fig. 1], viste seg både formålstjenlig og drift-sikker.
2. a. Eventuelt avblåste reaksjonsprodukter ved 40° C var uten inn-flytelse på oksydasjonsforløpet.
b. Diffust dagslys fra nordvindu, blåseluftens fuktighetsgrad og filtrering av tranprøvene, viste seg også å være faktorer av underordnet betydning for metodikken.
3. Luftstrømmens bidrag til peroksydasjonen var betydelig og varierende for de forskjellige traner. I 30 kg's tranprøver, blåst med 50 l luft pr. time, bevirket selve luftstrømmen en økning i peroksydasjonshastigheten på 50,5 til 113,5 % av samme ved luftmetning [luftstrøm \rightarrow O] [se fig. [2] og fig. [3]].
Ved sammenliknende resistensmålinger må en derfor begrense luftstrømmen gjennom tranprøvene til et minimum. For å sikre en tilstrekkelig omrøring av tranen [30 g] under blåsing anses ca. 5 l luft pr. time som passende. Denne luftstrøm bevirker bare ubetydelige relative feil [fig. [3]].
4. For resistente traner økte surstoffopptakelsen pr. tidsenhet med blåsetiden. Det omvendte var tilfelle med koldklarete og andre traner uten induksjonsperiode [fig. (9) og (10)].

5. Ved stigende reaksjonstemperatur forandret peroksydasjonshastigheten hos ferske, uklarete traner seg sprangvis i visse temperatur-områder, som imidlertid ikke falt sammen for de forskjellige traner. Temperaturkoeffisientene for disse traner var også meget avhengig av blåsetiden. Hos koldklarete traner fantes derimot temperaturkoeffisientene meget jevnere og lite avhengig av blåsetiden. Variasjonene i de uklare traners temp. koeffisienter må skyldes oksydative og varmebetingete forandringer i de antioksygene molekyler [fig. 11].
6. De sikreste resistensmålinger fås ved bestemmelse av KJ-stigningen etter luftblåsing i 2 à 3 døgn ved 20° C. Bare temperaturaccelererte resistensmålinger ved 60° C og 2 à 3 timers blåsetid ga tilnærmet samme relative forhold mellom de ulike damputvunne torsketraners KJ-stigning som blåsing i 2 à 3 døgn ved 20° C. Overensstemmelsen var best for de koldklarete traner [fig. 12].
7. Ved koldklaring av tran ble den alt overveiende del av den uklarete trans antioksygener fjernet — det samme var tilfelle med fosforinnholdet. Dette tyder på at antioksygenene i uklaret tran vesentlig er fosfatider.
8. Antioksygenene i uklaret tran ble destruert ved 1/2 times oppvarming ved 100° C.
9. Utvasking med destillert vann øket tranens resistens.
10. I en tran lagret luft-tett i 200 døgn ved vanlig temperatur, fantes peroksydspaltning og epihydrinaldehyd-dannelse tilnærmet proporsjonale [fig. 13].
11. Uklaret separator-tran av fersk grakse harsknet meget hurtigere enn den tilsvarende damptran. I koldklaret stand harsknet derimot begge traner like fort [fig. 14].

SUMMARY

Determination of the peroxides formed during blowing with air or oxygen at room temperature has been regarded as the best method for testing the stability of fat oils, and especially for determination of their induction periods.

The present investigations are chiefly dealing with airblowing of medicinal cod liver oils, to find if a more rapid stability test can be obtained for these oils by elevation of the reaction temperature.

The results can be summarized as follows:

1. The oils were treated with air in an apparatus permitting controlled temperature and airstream conditions (fig. 1).
2. No reaction products with prooxidativ effect were blown off the oils with the airstream at a temperature of 40° C. Diffuse daylight, the humidity of the air, or filtering of the oils, were all factors of minor importance.
3. Increase in the airstream increased the rate of peroxidation considerably, but to a very different degree in different cod liver oils. In relation to calculated zero peroxide numbers (airstream→O), the blowing with 50 l air per hour at 40° C through 30 g oil, increased the rate of peroxidation from 50,5 to 113,5 %. The stability test therefore must be carried out with minimum airstream. 5 l air per hour through 30 g oil was found to give relatively small errors, and at the same time sufficient stirring of the oils.
4. For resistant oils the absorption of oxygen per hour increased with the time. Destearinized oils, on the other hand, showed no induction period, and a slight decrease in the rate of peroxidation with the time took place.
5. The temperature coefficients of the resistant oils showed no relation to the temperature or the blowing time, but changed extremely irregular. For the destearinized oils these coefficients showed considerable constancy, averaging 1,71 from 19° C and upwards to 70° C.

6. The reliable stability relations of the steam rendered cod liver oils, expressed as quotients of the increase in their peroxide numbers after airblowing at 20° C for 72 hours, equalled the stability relations found by blowing at 60° C for 3 hours. This was especially true for the destearinized oils. No other blowing time at any elevated temperatures up to 70° C gave these stability relations.
7. By destearination of the oils the antioxidants were filtered off with the stearin — this was also the case with the bulk of the oil components containing phosphorus. This indicates that the antioxidants in unstearinized cod liver oils are mainly phosphatides.
8. The antioxidants in unstearinized oils were destroyed in about 1/2 hour by 100° C.
9. Washing with distilled water increased the stability.
10. In a liver oil, stored airtight for half a year, the decomposition of peroxides and the formation of epihydrinaldehyd (Kreistest) approximately paralleled each other.
11. Unstearinized oils, produced by centrifugal methods from the fresh residues of steamheated cod livers, had much lower resistance to oxidation than the corresponding steam rendered oils.

LITTERATUR

- 1947 — 1. *Wheeler, D. H.*: Jour. Am. Oil Chem. 24, 39.
- 1941 — 2. — Ind. Eng. Chem. 13, 627.
- 1930 — 3. *Milas, N. A.*: J. Am. Chem. Soc. 52, 739.
- 1932 — 4. *Hilditch, I. P.* and *Sleightholme*: I. Soc. Chem. Ind. London 51, 397.
- 1930 — 5. *Greenbank G. R.* and *Holm, G. E.*: Ind. Eng. Chem. Anal. 2, 97.
- 1935 — 6. *Kilgore L. B.* and *Wheeler, D. H.*: Oil and Soap 12, 178.
- 1938 — 7. *Lea, C. H.*: Rancidity in edible fats.