

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 37.

## Beitrag zur Kenntniss des Olivenkernöls.

Von

Dr. Otto Klein.

Zu den bisher weniger studirten Ölproducten gehört zweifellos das Kernöl der Oliven. Denn hätte man es genauer Prüfung unterzogen, so könnte man ihm nicht die Eigenschaften zuschreiben, welche man ihm in der gesammten Fachliteratur zuertheilt, und die es zu einem wenig empfehlenswerthen Stoff stempeln, dessen Anwesenheit in verwandten Producten möglichst vermieden werden muss. Ich citire hier das Zeugniß, welches ihm Benedikt über seine chemischen und physikalischen Eigenschaften ausstellt: „Das aus Olivenkernen gepresste oder mit Schwefelkohlenstoff extrahirte Öl unterscheidet sich vom Olivenöl durch seine dunkelgrünbraune Farbe und leichte Löslichkeit in Alkohol und Eisessig. Die Ursache der Löslichkeit ist in dem grossen Gehalt an freier Säure zu suchen.“ Wenn ich Benedikt anführe, so geschieht dies, weil sein Werk: „Analyse der Fette und Wacharten“ in Deutschland überall bekannt ist. Er soll hier nur als Repräsentant der allgemeinen Meinung dienen. Ich könnte auch ebenso gut Auszüge aus den Arbeiten anderer Autoren, wie Ramón de Bofarull, Ferreira Lapa, Aloï, Mingioli u. A. anführen. Sie alle stimmen mit Benedikt überein und fügen noch hinzu, dass das Kernöl scharf und bitter schmecke, und dass es dem Olivenöl beigemischt dieses dem raschen Verderben aussetze. Letztere Meinung ist in allen olivenbauenden Ländern bei Fachgelehrten wie bei Producenten verbreitet und dies ist der Grund, dass man es meist vermeidet, beim Mahlen der Oliven die Kerne zu zermahlen.

Bei Vergleichung der dem Olivenkernöl zugeschriebenen Eigenschaften mit denen des Olivenöls muss es auffallen, dass zwei verschiedenen Theilen derselben Frucht entstammende Producte so wenig Übereinstimmung zeigen sollen. Am auffallendsten ist es aber jedenfalls, dass das aus den weissen Kernen producirte Öl dunkelgrünbraun sein, und dass es einen grossen Gehalt an freien Säuren haben soll, während das frische

Olivenöl nur wenige Zehntelprocente davon aufweist. Es sind das Widersprüche, die auf den ersten Blick in die Augen springen, und die eine Erklärung verlangen. Vielleicht gelingt es diese zu finden, wenn wir auf den Process der Olivenölfabrikation näher eingehen.

Die frischen Oliven werden in koller-mühlenähnlichen Einrichtungen, welche mit zwei oder drei verticalen Steinen arbeiten, und die mit einer Stellvorrichtung versehen sind, um das Zermahlen der Kerne verhüten zu können, zerkleinert. Das Mahlgut wird in linsenförmige Säcke aus Spartgras gefüllt, diese werden übereinander gestapelt und dem Druck einer technisch mehr oder minder vollkommenen Presse ausgesetzt. Nachdem die Masse erschöpft ist, wirft man sie zur Seite und gibt sich meist nicht einmal die Mühe, sie festzutreten. Es ist leicht ersichtlich, dass die feuchten, lockeren Massen einer starken Oxydation unterliegen. Schon nach zwei bis drei Wochen enthält das aus ihnen gewonnene Fett 50 bis 60 Proc. freie Säure. Sobald die frischen Oliven und dann die gewöhnlich in Salz conservirten aufgearbeitet sind, wendet man sich wieder den Bagassen zu. Sie werden nochmals gemahlen und unter Zusatz von heissem Wasser gepresst oder an Extractionsanstalten verkauft. Letztere sind in Italien, Spanien und Frankreich in grossartigem Maassstabe vorhanden. In Portugal bestehen zwei solcher Fabriken, die sich des Petroleumbenzins als Lösungsmittel bedienen. Die aus den Bagassen, sei es durch Pressung, sei es durch Extraction gewonnenen Producte entsprechen den von Benedikt und anderen Autoren gegebenen Schilderungen von den Olivenkernölen. Sie enthalten grosse Mengen freier Säure, wie dies nicht anders sein kann bei Verwendung so stark oxydirten Materials, und sind durch Chlorophyll und humusähnliche Stoffe, welche durch Einfluss des Sauerstoffs entstanden sind, tief dunkel gefärbt. In der Ruhe setzen sie Oxysäuren in grosser Menge ab. Der Geschmack ist brennend, was bei der grossen Menge freier Säure nicht Wunder nehmen kann. Die Analyse eines derartigen Productes ergab:

Specificsches Gewicht	927,7
Jodzahl	71,57
	72

Verseifungszahl 190,5  
Freie Säure 71,12 Proc.

Kann man nun diese Fettstoffe wirklich als Olivenkernöl bezeichnen? Wohl kaum, da in ihnen das Kernöl nur in einem geringen Procentsatz vertreten ist, wie eine kleine Berechnung lehren wird.

Eine in Portugal sehr häufig angebaute Olivenvarietät ist die „azeitona gallega“, bei welcher nachstehende Verhältnisse obwalten. 100 g frische Früchte enthalten 71,85 g Fruchtfleisch, 2,84 g Kerne und 23,30 g Endocarp. Da die Kerne dieser Varietät bei der Reife 40 bis 45 Proc. Fett enthalten, so sind in 100 g Früchten etwa 1,2 g Kernöl enthalten. Durch die Pressung zur Gewinnung des Olivenöls wird das Verhältniss insofern verschoben, als in der Bagasse Endocarp + Kerne bis zu 50 Proc. der Masse ausmachen. In 50 g Endocarp + Kerne sind nach obigen Daten etwa 2,4 g Fett enthalten und in den 12 bis 15 g Öl, welche in 100 g Bagasse im Mittel vorhanden sind, ist also das Kernöl mit ungefähr 16 bis 20 Proc. betheiligt, wenn Extraction und zwar bis zur Erschöpfung in Frage kommt, während bei Pressung der Antheil des Kernöls zweifellos weit niedriger

ergaben. Im folgenden Jahre wurde der Versuch wiederholt und die Bagasse, nachdem sie lufttrocken geworden war, mit Äther extrahirt. Das durch kalte Pressung erhaltene Öl ist von goldgelber Farbe, die aber weniger intensiv ist als die des Olivenöls. Das durch warme Pressung erhaltene Product hat einen Stich ins Grünliche, während das durch Extraction erhaltene Öl dunkelgrün ist. Die Rückstände waren ausbreitet worden, um sie zu trocknen. Die kurze Frist von 5 Tagen, welche nöthig waren, um das Material in den lufttrockenen Zustand zu versetzen, hatte bei der feuchten Masse genügt, um das Öl derart zu zersetzen, dass es schon 30,41 Proc. freier Säure enthält. Der Geschmack des durch Pressung erhaltenen Öles ist angenehm süsslich, ähnlich dem des Mandelöls; lässt aber den Geschmack nach frischen Oliven vermissen, welcher das Olivenöl charakterisirt. Jedenfalls ist er nicht kratzend und brennend. Weniger angenehm ist der Eindruck, den das durch Extraction dargestellte Product auf die Geschmacksnerven ausübt.

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate der Analyse der Kernöle:

Tabelle I.

Herkunftsort der Oliven	Zeit	Art	Specifisches Gewicht	Jodzahl	Verseifungs- zahl	Freie Säure Proc.	Flüchtige Säure in 10 g Öl	Brechungs- exponent bei 25°
	der Gewinnung							
Portalegre	1891	kalt	918,6	86,99	183,8	1,00	3,2	1,4685
do.	1891	warm	919,1	87,08	182,7	1,09	3,7	1,4682
Belem	1892	kalt	918,8	87,78	183,5	1,61	3,4	1,4688
do.	1892	warm	918,4	87,56	182,3	1,78	4,7	1,4686
do.	1892	extrahirt	919,3	87,08	181,2	30,41	16,3	1,4673

ist. Richtiger wäre es also, diese Producte mit der Bezeichnung Bagassenöle zu belegen, als sie nach einem Bestandtheile zu benennen, der nur einen Bruchtheil des Gemenges ausmacht.

Das Vorurtheil der Südländer gegen das Kernöl hat offenbar darin seinen Grund, dass man sich die so verschiedenen Eigenschaften des Bagassenöles gegenüber denen des Olivenöles nicht zu erklären vermochte und sie daher den zur Gewinnung des Bagassenöles zermahlernen Kernen zuschrieb. Augenscheinlich hat man aber nie den Versuch gemacht, reines Kernöl darzustellen und es auf seine Eigenschaften zu untersuchen.

Als wir i. J. 1891 in Portalegre unsere Untersuchungen über das Olivenöl begannen, schenken wir auch dem Kernöl unsere Beachtung. Wir liessen 45 k frische Oliven der Varietät „gallega“ entsteinen und die Kerne vom Endocarp befreien. Wir erhielten 1283 g Kerne, welche 96 g Öl bei kalter Pressung und 50 g bei nachfolgender warmer

Das specifische Gewicht ist etwas höher als das des Olivenöls, welches im Mittel 916 bis 917 ist. In gleicher Weise ist die Jodzahl höher als die des gewöhnlichen Olivenöls. Nur oleinreiche Öle, welche aus den grossfrüchtigen Varietäten wie sevilhana, cordovil und mançanilha bereitet sind, haben gleich hohe Jodzahlen aufzuweisen. Die Verseifungszahl liegt etwas unter der mittleren Grenze der für die Olivenöle gültigen Zahlen. Die Menge der freien Säure ist etwas höher, als sie bei gutem, aus frischen Früchten bereitetem Öl gefunden wird und die zwischen 0,4 bis 0,8 Proc. schwankt.

Es kann aber diese kleine Erhöhung nicht Wunder nehmen, da das Entkernen der 45 k Früchte und noch mehr das Befreien der Kerne von dem Endocarp mehrere Wochen in Anspruch nahm, so dass eine geringe Oxydation nicht zu vermeiden war. Bei der zweiten Versuchsreihe ist der Werth noch höher als bei der ersten, da hier die Arbeit mehrmals unterbrochen wurde, weil

frisches Material schleunigst verarbeitet werden musste. Die flüchtigen Säuren, in 10 g Öl bestimmt, entsprechen den beim Olivenöl gefundenen Werthen. Der Brechungsexponent des gepressten Kernöles zeigt einen höheren Werth an als der des Olivenöls, welches im Mittel einen solchen von 1,4675 ergibt.

Ferner wurde die Angabe, dass das Kernöl in Alkohol löslich sei, einer Prüfung unterzogen. 10 g Öl wurden mit 100 cc 96 proc. Alkohol geschüttelt, der Alkohol filtrirt und ein aliquoter Theil im Wägegias verdampft. Die Wägung ergab, dass 6,33 Proc. löslich sind und zwar bei der angegebenen Menge freier Säure. Es ist damit widerlegt, dass das Kernöl in Alkohol erheblich löslicher sei als das Olivenöl.

Wie bereits erwähnt, ist man in den Olivenöl producirenden Ländern der Meinung, dass eine Beimischung des Kernöls zum Olivenöl letzteres leichtem Verderben aus-

mehr Widerstand entgegensetzen, als die zarteren des Fruchtfleisches. Daher wird auch der Procentsatz an Kernöl im Olivenöl noch geringer sein, als hier berechnet wurde.

Um auch die Frage experimentell zu entscheiden, ob das Kernöl von Einfluss ist auf die Haltbarkeit des Olivenöls, waren sowohl i. J. 1891 und 1892 Öle aus der gesammten Frucht, also aus dem Fruchtfleisch und den Kernen, und solche nur aus dem Fruchtfleisch hergestellt worden.

Am 14. April 1898 wurden sie von Neuem untersucht. Sie befanden sich in wohlverkorkten Glasflaschen, welche unter Abschluss des Lichts aufbewahrt worden waren. Die Farbe und der Geschmack waren normal. Irgend welche Ausscheidungen waren nicht vorhanden. Die Analyse i. J. 1891 bez. 1892 hatte das nachstehende Resultat ergeben. Die Öle waren aus Früchten der Gallega- und Lenticqueira-Varietät hergestellt worden.

Tabelle II.

Varietät der Oliven	Zeit der Gewinnung	Theile der Frucht, welche zur Gewinnung dienen	Specifisches Gewicht	Jodzahl	Freie Säure	Flüchtige Säure in 10 g Öl
Lenticqueira	1891	Fruchtfleisch	917,3	79,83	0,59	3,8
do.	1891	Fruchtfleisch und Kerne	917,8	79,95	0,79	5,4
Gallega	1891	Fruchtfleisch	917,0	79,44	0,52	3,6
do.	1891	Fruchtfleisch und Kerne	917,9	81,06	0,75	4,2
do.	1892	Fruchtfleisch	916,4	78,44	0,81	4,2
do.	1892	Fruchtfleisch und Kerne	916,7	79,02	0,53	4,4

Tabelle III.

Varietät der Oliven	Theile der Frucht, welche zur Gewinnung dienen	Freie Säure	
		1891 bez. 1892 Proc.	1898 Proc.
Lenticqueira	Fruchtfleisch	0,59	0,74
do.	Fruchtfleisch und Kerne	0,79	1,09
Gallega	Fruchtfleisch	0,52	0,77
do.	Fruchtfleisch und Kerne	0,75	0,98
do.	Fruchtfleisch	0,81	1,26
do.	Fruchtfleisch und Kerne	0,53	0,61

setzt, daher vermeidet man es meist, die Oliven so zu mahlen, dass die Kerne zermalm werden. Diese Meinung scheint schon um deswegen nicht berechtigt zu sein, als die Quantität des in den Kernen enthaltenen Öls im Verhältniss zu der im Fruchtfleische enthaltenen nur eine verschwindende ist. Wie wir sahen, enthalten 100 g frische Oliven der gallega-Varietät 1,2 g Kernöl. Würden von den 45 g Öl, welche in 100 g Früchten enthalten sind, 30 g durch Pressung erhalten, wie dies gewöhnlich der Fall ist, so würde das Kernöl bei Annahme, dass das Öl aus dem Fruchtfleisch wie aus den Kernen beim Pressen in gleichem Verhältniss austritt, nur 2,6 Proc. des Gesamtproducts ausmachen. In Wirklichkeit werden die Zellen der Kerne wegen ihres festeren Gefüges dem Austreten der Öltröpfchen weit

Vergleichen wir damit die in Tabelle III gegebenen Resultate der Analyse aus dem Jahre 1898, so sehen wir, dass sich die Menge der freien Säuren nur um einen unbedeutenden Betrag vermehrt hat. Da auch Geschmack und Farbe unverändert geblieben waren, so glaube ich auf Grund dieser Resultate behaupten zu dürfen, dass das Kernöl ohne irgend welchen schädlichen Einfluss auf das Olivenöl ist, wenn es ihm beige-mischt ist.

Auch das Kernöl an sich ist dem Verderben nicht mehr ausgesetzt als das Olivenöl selbst. Denn die beiden aus dem Jahre 1891 stammenden Muster wurden ebenfalls nochmals i. J. 1898 untersucht. Sie hatten sich im Aussehen, Geruch und Geschmack kaum verändert. Ihre freie Säure hatte sich von 1,00 auf 1,42 Proc. bez. von 1,09 auf

1,52 Proc. erhöht. Eine Probe aus dem Jahre 1892, welche sich in einem nicht ganz gefüllten Fläschchen befand, hatte etwas von der Intensität seiner Farbe eingebüsst und seine Acidität hatte sich von 1,61 auf 2,25 Proc. vermehrt.

Es bleibt uns noch übrig, einen Blick auf die chemische Zusammensetzung des Kernöls zu werfen und sie mit der des Olivenöls zu vergleichen, um festzustellen, ob sich nach dieser Richtung hin vielleicht eine grössere Verschiedenheit geltend macht.

Über die Zusammensetzung des Olivenöls besitzen wir schöne Untersuchungen von Hazura. Nach ihm besteht dasselbe aus 28 Proc. Glycerin der festen, gesättigten Säuren, aus 67 Proc. Olein und 5 Proc. Glycerid der Linolensäure. Nach Benedikt sind von festen, gesättigten Säuren die Stearin-, die Palmitin- und geringe Mengen der Arachinsäure vertreten.

Nach den Methoden der oben genannten Autoren wurde das Kernöl der Oliven untersucht. Aus den mit Äther ausgezogenen Bleiseifen wurden mit Schwefelsäure 9,7 Proc. feste, gesättigte Fettsäuren befreit und die einzelnen Bestandtheile des Gemisches durch fractionirte Krystallisation isolirt. Es konnte Stearin- und Palmitinsäure nachgewiesen werden, dagegen war Arachinsäure nicht festzustellen. Da der Schmelzpunkt des Säuregemisches  $56,3^{\circ}$  ist, so kann man nach der Schmelzpunktstabelle von Heintz auf das Vorhandensein von 40 Proc. Stearinsäure und 60 Proc. Palmitinsäure in der Mischung schliessen. Dies stimmt auch mit dem Moleculargewicht des Gemisches überein, das bei einer Säurezahl von 211 sich auf 265,9 berechnet. Für ein Gemisch von 40 Proc. Stearinsäure und 60 Proc. Palmitinsäure musste es 267,2 sein.

Die ätherlöslichen Bleiseifen wurden nach den Vorschriften Hazura's behandelt. Von den mit Permanganat oxydirten Säuren löste sich ein grosser Theil in Äther. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde ein rein weisses Product erhalten, das sich unter dem Mikroskop als aus rhombischen Täfelchen mit 2 gegenüberliegenden abgestumpften Ecken bestehend erwies. Die Säurezahl wurde zu 180,5 bestimmt, woraus sich das Moleculargewicht zu 310,8 berechnet. Der Schmelzpunkt lag bei  $134^{\circ}$ , der Erstarrungspunkt bei  $119^{\circ}$ . Alle diese Resultate stimmen mit den Constanten überein, welche von Hazura für die Dioxystearinsäure gefunden sind. Der in Äther unlösliche Rest der oxydirten flüssigen Säuren wurde mit kochendem Wasser behandelt und so eine geringe Menge

einer Substanz erhalten, die beim Umkrystallisiren kleine seidenglänzende Nadeln ergab. Leider liess sich bei der geringen Quantität des Materials nur der Schmelzpunkt bestimmen, der bei  $175^{\circ}$  liegt. Diese Daten lassen darauf schliessen, dass Sativinsäure vorliegt. Irgend ein anderes Oxydationsproduct einer flüssigen Säure liess sich nicht feststellen. Es ist also erwiesen, dass im Kernöl die Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Linolensäure vorhanden sind.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass das Olivenkernöl aus denselben Stoffen zusammengesetzt ist wie das Olivenöl, wenn man von der Arachinsäure absieht. Allerdings sind die quantitativen Verhältnisse etwas andere. Im Kernöl treten die Glyceride der festen, gesättigten Säuren gegen das Olein zurück, welches auch das Glycerid der Linolensäure zurückdrängt. Letzteres erhellt auch aus der Jodzahl, welche anderenfalls beträchtlich höher sein müsste.

Zum Schluss sei es uns vergönnt, die Ergebnisse vorstehender Zeilen kurz zusammenzufassen.

I. Die bisher dem Kernöl zugeschriebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind dem Bagassenöl eigen.

II. Das Kernöl steht in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften dem Olivenöl sehr nahe.

III. Es ist ebenso haltbar wie das Olivenöl, vorausgesetzt, dass die nöthigen Vorsichtsmaassregeln beim Aufbewahren beobachtet werden.

IV. Es kann daher, ohne Complicationen befürchten zu müssen, dem Olivenöl beige-mischt sein und man kann folglich die Oliven mit den Kernen zermalmen.

Landwirthsch. Versuchsstation Lissabon.

### Methode

#### zum Nachweise von Baumwollsamens-, Sesam- und Arachisöl im Olivenöle.

Von

Dr. M. Tortelli und R. Ruggeri.

(Mitth. a. d. Labor. Chimico compart. delle Gabelle, Genua.)

In einer früheren Abhandlung haben die Verfasser eine Methode auseinandergesetzt, um mit Sicherheit zu bestimmen, ob ein Olivenöl oder ein anderes essbares Öl Baumwollsamensöl enthält<sup>1)</sup>. In dem vorliegenden

<sup>1)</sup> S. Zeits. f. angew. Chemie Heft 20, 1898.