

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 23.

## Ueber das Verhalten des Olivenöls in Fischconserven.

Von Dr. Otto Klein.

(Estação central chimico agricola de Lisboa.)

In Verfolg unserer Untersuchungen über das Olivenöl drängte sich uns die Frage auf, wie sich das Olivenöl in Fischconserven dem Fischöl gegenüber verhalte. Es ist diese Frage von Wichtigkeit, wenn es sich darum

Die Analyse des Öles fertiger Conserven, welche aus denselben Materialien und zu gleicher Zeit mit den zuerst analysirten hergestellt waren, wurde in zwei auf einander folgenden Jahren vorgenommen. Die Versuche über noch längere Zeit auszudehnen, war aus Mangel an Material nicht möglich. Für jede Analyse wurde das Öl zweier Büchsen verwandt. Nachstehende Tabelle stellt die erhaltenen Analysenresultate dar:

	Öl der frischen Sardinen	Olivenöl zur Fabrikation verwendet	Öl aus den Conservenbüchsen		
			2 Monate nach Anfertigung	1 Jahr nach Anfertigung	2 Jahre nach Anfertigung
Datum der Untersuchung	24. November 1897		25. 10. 1898	19. 1. 1900	
Specifisches Gewicht bei 15° .	928,2	916,6	922,5	922,9	923,5
Brechungsindex bei 25° . . .	1,4852	1,4672	1,4712	1,4715	1,4725
Säure auf Ölsäure berechnet .	2,78 Proc.	3,31 Proc.	3,45 Proc.	3,52 Proc.	3,64 Proc.
Flüchtige Säuren in 10 g Öl .	23,0	21,4	18,4	15,8	11,9
Jodzahl . . . . .	148,1	78,90	99,02	109,05	126,2
Acetylzahl . . . . .	31,87	11,43	11,92	11,98	12,04

handelt, das zu den Conserven verwandte Öl auf Verfälschungen zu untersuchen.

Durch die Liebenswürdigkeit eines Fabrikanten von Conserven in Setubal, des Herrn H. Lippmann, gelangte ich in Besitz des zur Analyse nöthigen Materials und zwar von fertigen Conserven, frischen Sardinen und Olivenöl, welche zur Anfertigung der betreffenden Conserven gedient hatten. Die frischen Sardinen wurden mittels einer Hackmaschine zerkleinert, vorsichtig getrocknet und mit Äther extrahirt, um so den Thran zur Analyse zu gewinnen. Die Ölsardinen wurden den Büchsen entnommen und auf einen Trichter zum Abtropfen gegeben. Das gesammelte Fett wurde filtrirt und getrocknet, da in jeder Büchse eine kleine Quantität Wasser enthalten war. Die so vorbereiteten Fette und das frische Olivenöl wurden der Analyse unterworfen und zwar nach den in Benedikt's klassischem Werke über die Fett- und Ölanalyse angegebenen Methoden. Nur die Acetylzahl wurde nach der von Lewkowitsch vorgeschlagenen Abänderung bestimmt, indem nicht die fetten Säuren, sondern das Öl direct acetylirt wurde. Das Acetylirungsproduct wurde nach gehörigem Auswaschen, Filtriren und Trocknen verseift, die Säuren durch  $H_2SO_4$  in Freiheit gesetzt, im Dampfstrom die Essigsäure überdestillirt und mit  $\frac{1}{10}$ -Normallauge titirt.

Ehe wir an die Beurtheilung der Resultate gehen, wird es vielleicht von Nutzen sein, uns die Art der Fabrikation der Ölsardinen zu vergegenwärtigen, um verstehen zu können, welchen Einfluss die verschiedenen Phasen des Zubereitungsprocesses auf das Verhalten der betheiligten Fette hat.

Die Fische werden zunächst geköpft und ausgeweidet und dann in besonders construirten Drahtkörben reihenweis geordnet. Die Körbe mit den Fischen werden in einem Etagenwagen, nachdem sie zur Reinigung einige Male in fließendem Wasser untergetaucht wurden, untergebracht. Sobald der Wagen gefüllt ist, wird er in einen Tunnel geschoben, den erhitze, trockene Luft durchstreicht, um die Fische von der überschüssigen Feuchtigkeit zu befreien. Dann wird der Wagen in ein Dampfbad geschoben, das die Fische gekocht verlassen. Sie werden nun in die Büchsen gepackt und mit diesen in einem Drahtkorbe in siedendes Öl getaucht. Nach gewisser Zeit lässt man das überschüssige Öl abtropfen und übergibt die Büchsen den Löthern, welche sie schliessen. Nach dieser Operation werden die Büchsen in ein Dampfbad gebracht, um einmal eine Desinfection zur besseren Conservirung zu erzielen und um sie andererseits auf luftdichten Verschluss zu prüfen. Ist letzterer nicht erreicht, so werden die betreffenden

Büchsen den Löthern zur Revision zurückgegeben. Falls der Defect nicht aufgefunden werden kann, werden die Büchsen der Kessel- feuerung überantwortet und dem Löther wird ein entsprechender Lohnabzug gemacht.

Bei Betrachtung der Analysenergebnisse fällt in die Augen, dass die grösste Veränderung des Olivenöls der Conserven verglichen mit dem frischen Öl bereits zur Zeit der ersten Untersuchung eingetreten ist. Die Zeitdauer der Aufbewahrung der Conserven kann hier wohl kaum eine Rolle spielen, da die Büchsen etwa 2 Monate nach Fertigstellung geöffnet und der Analyse unterworfen wurden. Die Ursache dieser Veränderung ist also in den Processen der Zubereitung zu suchen. Das mehrmalige Dämpfen und das Kochen in Öl haben die Zellverbände gelockert und die osmotischen Vorgänge erleichtert. Aus dem specifischen Gewicht, dem Brechungsindex und der Jodzahl kann man berechnen, dass durch die Operationen der Fabrikation etwa 30 Proc. des Fischöls in das Olivenöl übergegangen sind. Dass eine Mischung des Fischfettes und Olivenöls eingetreten ist, beweist auch der Geruch und die röthliche Färbung des Fettgemisches. Dieser Process der Diffusion nimmt seinen Fortgang im ersten Jahre und ist auch im zweiten noch nicht zum Stillstand gekommen.

Eine Zersetzung des Öles hat nicht oder nur in geringem Maasse stattgefunden, wie aus den Säure- und Acetylzahlen hervorgeht. Dies Resultat war auch a priori zu erwarten bei dem vollständigen Ausschluss der Einwirkung äusserer Agentien und die Abtödtung der Mikroorganismen. Diese Umstände erklären denn auch, dass die Conserven noch nach 2 Jahren von gutem Aussehen und reinem Geschmack waren, allerdings mit Hervortreten des Fischöls.

Auffallend ist die, wenn auch geringe Verminderung der flüchtigen Säuren.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass in den Fischconserven ein Austausch des in den Fischen vorhandenen Fettes und des zugesetzten Öles stattfindet und zwar so, dass bereits bei Beendigung der Zubereitung der grösste Theil des Diffusionsprocesses beendet ist, dass er sich aber auch noch später fortsetzt, wenn auch in verlangsamtem Tempo. Dieser Umstand ist bei der Untersuchung von Ölen, die von Fischconserven stammen, in Betracht zu ziehen und man kann, wenn die Analyse die Gegenwart von Fischöl ergibt, nicht ohne Weiteres auf eine Verfälschung mit solchem schliessen. Vielleicht können die Analysenergebnisse, mit Vorsicht angewendet, zur Bestimmung des Alters der Conserven benutzt werden. Übrigens ist es

den Conservenfabrikanten wohl bekannt, dass ein Austausch der Fette stattfindet und sie vermeiden es daher, sehr fette Fische zur Anfertigung der Conserven zu verwenden, um den Geschmack der Waare nicht durch das Fischöl zu beeinträchtigen.

### Bericht über die Neuerungen auf dem Gebiete der Veredelung der Gespinnstfasern. (I. und II. Quartal 1899).

Von Dr. A. Buntrock in Elberfeld.

[Fortsetzung von S. 536]

#### Naphtacylschwarz IV und VI. (Dahl & Co.)

„Der Farbstoff zieht in schwach saurem Bade sehr leicht und gleichmässig auf die Wollfaser auf und färbt gut durch. Das mit Naphtacylschwarz hergestellte Schwarz zeichnet sich durch seine tiefe und blauschwarze Nuance aus. Seine Licht- und Luftechtheit, Wasch- und Reibechtheit, sowie seine Säureechtheit (Carbonisirechtheit) sind sehr gut. Die Decaturechtheit ist als gut zu bezeichnen. Man färbt unter Zusatz von Glaubersalz und Natriumbisulfat bez. Essigsäure.“

Beim Färben der Halbwolle wird die Baumwolle stark röthlich angefärbt.

#### Naphtalinblau B. (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.)

„Man färbt unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure. Der Farbstoff egalisiert gut. Blanke Kupfer- und Zinngefässe sind zu vermeiden. Naphtalinblau B widersteht den Einwirkungen von Ammoniak, Strassenkoth und Strassenstaub in befriedigender Weise. Es ist sehr gut wasch- und reibecht. In der Lichtechtheit übertrifft Naphtalinblau Combinationen von Victoriaviolett 4 BS mit Indigoersatz. Naphtalinblau B ist sehr gut schwefelecht.“

Seide zeigt nur geringe Affinität zu dem Farbstoffe. Die Färbungen auf Wolle sind mit Zinnsalz grün ätzbar, mit Zinkstaub hingegen weiss.

#### Naphtalingrün V und Naphtalingrün conc. (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.)

„Man färbt im sauren Bade unter Zusatz von Glaubersalz oder Weinsteinpräparat. Naphtalingrün kann auch auf Chrombeize und im Chromentwickelungsbade aufgefärbt werden; es egalisiert bei Kochtemperatur sehr gut. Der Farbstoff ist gut alkalibeständig, wenn er auch nicht denselben Grad von Alkalibeständigkeit wie Patentblau erreicht. In der Waschechtheit übertrifft er Säuregrün und verhält sich ähnlich wie Patentblau V. In der Lichtechtheit steht Naphtalingrün dem Patentblau V etwas nach, übertrifft aber das Säuregrün. Naphtalingrün ist sehr gut schwefelecht. In der Säureechtheit steht es zwischen Säuregrün und Patentblau.“

Naphtalingrün V und Naphtalingrün conc. sind die gleichen Farbstoffe in verschiedener Stärke, nämlich 140 : 100.