Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 40 (1949)

Heft: 3-4

Artikel: Zur Charakterisierung der Einbettungsöle von Fischkonserven

Autor: Hadorn, H. / Jungkunz, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983795

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Zur Charakterisierung der Einbettungsöle von Fischkonserven

von *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*
(Laboratorium VSK Basel)

Alle die bekannten vom Ausland eingeführten Fischkonserven wie Sardinen, Brislinge, Ton, Sardellen etc. in Öl konserviert, unterliegen der Lebensmittelkontrolle. Nach Art. 13 der Lebensmittelverordnung müssen allgemein Lebensmittel ihrer Gattung oder ihren Rohstoffen gemäss bezeichnet werden (Sachbezeichnung). Sinngemäss auf die Fischkonserven angewendet, müssen sowohl Fisch- als auch Öl-Art auf der Packung deklariert sein. *Viollier* [1]) berichtet, dass er im Öl einer Fischkonserve, welche als «Sardinen in Olivenöl» deklariert war, nach *Kreis* 26 % Erdnussöl nachweisen konnte.

Aber nicht nur die Schweiz, sondern auch die Produktionsländer haben Vorschriften zur Kontrolle dieser Waren erlassen. Besonders die gesetzlichen Vorschriften Frankreichs sind in bezug auf Herstellung und Deklaration sehr weitgehend und sollen später näher beleuchtet werden. Die sichere Identifizierung des Ölanteils in Fischkonserven ist jeweils eine recht heikle Angelegenheit.

Seit Jahrzehnten schenkten norwegische, italienische und namentlich französische Chemiker diesem Problem ihre volle Aufmerksamkeit. Über ein Dutzend einschlägiger Publikationen zeigt von dieser regen Arbeit, ohne aber völlige Klarheit in allen Fragen gebracht zu haben. Auf dem 11. Kongress der Société de Chimie industrielle 1931 in Paris äusserten sich *Lepierre* und *Carvalho* [2]) über «Fischöle und Fischkonserven» folgendermassen:

> «Olivenöl oder jedes andere für die Fischkonservierung verwendete Öl, wie Erdnussöl, Soyaöl, behalten in den Büchsen nicht ihre charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften, nach denen man sie unterscheiden kann. Die Fettstoffe der Fische, Sardinen, Thunfische u. dgl., vermengen sich mit dem für die Konservierung verwendeten Öl und ändern dessen Eigenschaften und Konstanten merklich. Bei der Lebensmittelkontrolle muss das der Chemiker, um ungerechte Verurteilungen zu vermeiden, berücksichtigen.»

Die Verhältnisse werden noch dadurch kompliziert, dass die Fabrikation dieser Konserven, je nach Fischart und Produktionsort, sehr verschiedenartig erfolgt. Es soll daher zunächst eine kurze Übersicht der wichtigsten technologischen Verfahren gegeben werden. Anschliessend folgen einige diesbezügliche gesetzliche Bestimmungen und eine Skizzierung der wichtigsten bisherigen Untersuchungsmethoden. Endlich soll dann die von uns angewendete, neue Methode (Bestimmung der Squalenzahl) an Hand eines ziemlich umfangreichen Materials besprochen werden.

1. *Technologisches und Gesetzgebung*

Bei der Besprechung der technologischen Vorgänge muss zunächst unterschieden werden zwischen den verschiedenen Fischarten und den einzelnen Arbeitsphasen der Fabrikation.

Zu den wichtigsten und bekanntesten Fischkonserven in Öl gehören die sogenannten Ölsardinen. Daneben sind noch anzutreffen Ton, Sardellen, Sprotten, Brislinge und Maqueraux sowohl in Olivenöl, als auch in andern Ölsorten. Unter den Ölsardinen sind die französischen und die portugiesischen in erster Linie zu nennen.

Die Fabrikation der Sardinen-Konserven geschieht im grossen und ganzen folgendermassen:

Sofort nach dem Fang werden die Fische sortiert, Kopf und Eingeweide entfernt und die präparierten Sardinen hierauf kurze Zeit an der Luft getrocknet. Nun folgt der Kochprozess mittels Öl. In einem grossen Kessel wird das *Kochöl* (huile de friture) erhitzt und sobald dies geschehen ist, werden die Sardinen einige Minuten darin eingetaucht. Wie *Hinard* und *Boury* [3]) erwähnen, muss das Ölbad genügend heiss sein, etwa 120—130°, damit die Albumine in den äusseren Partien des Fisches sofort gerinnen. Nachher lässt man die Sardinen gut abtropfen und legt sie in die bekannten verzinnten Blechbüchsen ein. Nun werden die Büchsen mit Öl (huile de couverture) aufgefüllt, welches wir als Auffüllöl oder besser als *Einbettungsöl* bezeichnen wollen. Waren die Fische in befriedigender Weise abgetropft, so beträgt der Gehalt des Kochöles im Einbettungsöl nicht mehr als 5 %. Zum Schluss werden die gefüllten Büchsen zugelötet und sterilisiert.

Nach französischen Angaben ist streng zu unterscheiden zwischen «huile de friture», dem eigentlichen Kochöl und dem Einbettungsöl «huile de couverture» oder «huile de remplissage». Kochöl und Einbettungsöl brauchen nicht identisch zu sein. Speziell in Frankreich ist die Verwendung verschiedener Ölsorten als Koch- resp. Auffüllöl gesetzlich geregelt. Bei der teuersten Qualität «Sardines à l'huile d'olive pure» werden die präparierten Sardinen in reinem Olivenöl gekocht, nach dem Abtropfen in Büchsen gelegt und diese mit frischem Olivenöl aufgefüllt. Oft wird aber als Koch- oder Friture-Öl an Stelle von Olivenöl ein anderes Speiseöl, meistens Erdnussöl verwendet, während die Büchsen wiederum mit Olivenöl aufgefüllt werden. In diesem Fall wird aber ein Unterschied in der Deklaration gemacht. Aus der Arbeit von *Hinard* [4]) «L'huile de friture dans les conserves de poisson à l'huile» geht hervor, dass die französischen Behörden die Fabrikation der Fischkonserven überwachen; so bestimmt Art. 12 des Gesetzes vom 15. April 1912 über den Verkauf von Fleisch, Fleischwaren, Fischen und Konserven:

»dans le cas où l'huile comestible ayant servi à la cuisson des poissons est d'une autre nature que celle dans laquelle les dits poissons sont conservés, il est interdit de faire suivre dans la dénomination servant à désigner ces conserves le nom de l'huile employée du mot *pure,* ni d'aucun des qualificatifs réservés aux huiles pures par le décret du 20 juillet 1910.»

Sardinen, welche in einem beliebigen Speiseöl gekocht und in Olivenöl eingelegt worden sind, müssen demnach als «Sardines à l'huile d'olive» deklariert werden.

Obschon für die Herstellung von Konserven mit der Deklaration «Sardines à l'huile» oder «Sardines à l'huile d'arachide» die Verwendung von Olivenöl nicht verlangt wird, konnten wir jedoch im Laufe unserer Untersuchungen feststellen, dass auch bei dieser Qualität gelegentlich etwas Olivenöl zugesetzt worden ist.

Nach französischer Auffassung sind demnach Sardinenkonserven einzuteilen in:

a) Sardines à l'huile d'olive pure	Koch- und Einbettungsöl = Olivenöl
b) Sardines à l'huile d'olive	Kochöl = beliebige Ölsorte Einbettungsöl = Olivenöl
c) Sardines à l'huile	Kochöl und Einbettungsöl = beliebig

In Spanien und Portugal werden zuweilen die Sardinen auch mittels Dampf (ohne Öl) gar gemacht, dann in Büchsen gelegt und mit Öl bedeckt. Nach diesem Verfahren sind aber die Fische in ihrer Konsistenz weniger fest.

Brislinge und *Sprotten,* hauptsächlich in den nordischen Ländern fabriziert, werden vor dem Kochprozess einer leichten Räucherung unterzogen. Man unterscheidet:

a) Brislinge oder Sprotten in Olivenöl
b) Brislinge oder Sprotten in Öl (vielfach Heringsöl)

Bei der *Herstellung der Ton-Konserven* tritt insofern eine Änderung ein, als der Ton nicht in Öl, sondern in Wasser gekocht wird. Dabei schmilzt ein gewisser Anteil des Ton-Körperfettes aus, wird abgeschöpft und wirkt sich daher nicht auf das Einbettungsöl aus. Je nach dem verwendeten Einbettungsöl lautet die Deklaration:

a) Ton in Olivenöl
b) Ton in Öl

Als weitere Fischkonserven kennnen wir noch die *«filets de Maqueraux»* und die *Sardellenfilets,* über deren Herstellung wir nichts in Erfahrung bringen konnten; beide kommen sowohl «in Olivenöl» als auch «in Öl» in den Handel.

2. *Untersuchungsmethoden*

Das in der Fettchemie übliche Vorgehen zur Identifizierung von Fetten und Ölen, welches in der Feststellung gewisser charakteristischer Kennzahlen oder einiger Farbreaktionen besteht, führt bei Ölen aus Fischkonserven in der Regel nicht zum Ziel. Wie bereits erwähnt, durchdringen sich Einbettungsöl und Fischkörperöl gegenseitig, wodurch die betreffenden Werte, wie beispielsweise Refraktions- und Jodzahl zum Teil stark beeinflusst werden.

Ausgehend von der Tatsache, dass alle Fischöle stark ungesättigte Fettsäuren, insbesondere die Clupanodonsäure $C_{22}H_{34}O_2$ enthalten, haben *Bull* und *Saether* [5]) versucht, mit Hilfe der Polybromidzahl den Gehalt an Fischkörperöl im Einbettungsöl zu berechnen. Je nach dem so berechneten Fischölgehalt wurde dann eine Korrektur an der Jodzahl des Einbettungsöles angebracht. Diese korrigierte Jodzahl diente dann schliesslich zur Beurteilung der Reinheit des verwendeten Olivenöles.

Lunde und *Mathiesen* [6]) haben ähnliche Arbeiten durchgeführt und die Angaben von *Bull* und *Saether* überprüft. Auf Grund eines umfachreichen Untersuchungsmaterials kommen sie zum Schluss, dass die Polybromidzahl der Brisling- und Sprottenöle, ziemlich grossen natürlichen Schwankungen unterliegt, und dass aus diesem Grunde die Methode von *Bull* und *Saether* nicht befriedigen könne. Ferner haben sie experimentell festgestellt, dass auch die Bestimmung der Jodzahl in einer Mischung von Fischöl und Olivenöl nicht zur Ermittlung des Mischungsverhältnisses verwendet werden kann, weil auch hier die Schwankungen zu gross sind. Dagegen beobachteten sie, dass die Brechungsindices der Olivenöle einerseits und diejenigen der Brislingöle andererseits, nur innerhalb sehr enger Grenzen variieren, so dass durch Ermittlung des Brechungsindex in einem Einbettungsöl das Verhältnis von Fischkörperöl und Olivenöl bestimmt werden kann. Im Verlaufe unserer Arbeit bekamen wir aber den Eindruck, dass sich auch diese Methode nicht für alle beliebigen Fischkonserven eignet, da deren Fabrikation je nach dem Produktionsland sehr verschieden ist und dass die von *Lunde* und *Mathiesen* empfohlene Arbeitsweise lediglich auf geräucherte Brislinge in Olivenöl anwendbar ist.

Ungefähr zu gleicher Zeit haben sich *Hinard* und *Boury* (loc. cit.) eingehend mit der Untersuchung von Sardinen- und Tonkonserven in Olivenöl beschäftigt. Sie geben zwei relativ einfachen Methoden, dem *Bellier*-Test und der Jodzahl, den Vorzug. Nach den genannten Autoren eignet sich der *Bellier*-Test («*Bellier*-Zahl») besonders gut zur Identifizierung des verwendeten Olivenöls. Der Gehalt an Fischkörperöl, welcher durch eine starke Erhöhung der Jodzahl angezeigt werde, beeinflusse die *Bellier*-Zahl nur unwesentlich, während andererseits eine Beimischung von 10 % Erdnussöl eine deutliche Erhöhung der *Bellier*-Zahl verursache und auf diese Weise nachgewiesen werden könne.

Marcille [7]) macht den Einwand, dass bei Anwesenheit von «huile de grignons raffinées», das sind raffinierte Extraktionsöle aus Olivenpresskuchen, welche

ebenfalls eine ziemlich hohe *Bellier*-Zahl besitzen, die Schlussfolgerungen der genannten Autoren ungenau werden. Er empfiehlt, analog wie *Bull* und *Saether*, zunächst die Polybromide im Einbettungsöl zu bestimmen und hieraus den Fischölgehalt zu berechnen. Nachher werden, dem Fischölanteil entsprechende Korrekturen an der Jodzahl und am Brechungsindex angebracht. Die derart korrigierten Werte sollen nach *Marcille* die Identifizierung des ursprünglich verwendeten Einbettungsöles erlauben. Diese Arbeit enthält leider nur einige wenige experimentelle Beispiele. Infolge der grossen, natürlichen Schwankungen der Polybromidzahl von Fischölen gilt hier die gleiche Kritik, welche *Lunde* und *Mathiesen* bereits an der Arbeit von *Bull* und *Saether* geübt haben.

Zum direkten Nachweis von Olivenöl in Fischkonserven ist bisher in der Literatur noch keine Methode bekannt geworden. Vor kurzem hatten wir uns mit Untersuchungen beschäftigt, welchen wir für den Nachweis und die annähernde Bestimmung von Olivenöl in Öl- oder Fettmischungen [8]) oder auch in Seifen [9]) den relativ hohen Squalengehalt des Olivenöls zu Grunde legten. Im folgenden haben wir diese Methode, neben andern Bestimmungen, auch zur Untersuchung von Einbettungsölen von Fischkonserven benutzt.

3. Untersuchungen an selbst hergestelltem Material

Um uns ein ungefähres Bild von den Einflüssen zu machen, welche sich bei der Herstellung von Fischkonserven auf das Einbettungsöl auswirken, führten wir besondere Prüfungen, sowohl mit selbst isolierten Fischölen, als auch mit Zubereitungen von Sprotten in Olivenöl durch.

a) Untersuchung von Fischölen

Wir bestimmten zunächst die Squalenzahl einiger Fischöle, um abschätzen zu können, wie stark die Squalenzahl des Olivenöls bei der Vermischung mit Fischöl etwa verändert werde. Die Fischöle wurden mit Petroläther aus geräucherten Fischen des Handels (Sprotten, Hering, Aal) extrahiert.

Die gefundenen Werte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Interessehalber wurden auch die entsprechenden Zahlen von 2 Walfischölen des Handels in die Tabelle aufgenommen.

Wie ersichtlich, sind die Squalenzahlen der untersuchten Fischöle etwas höher als diejenigen der meisten Speiseöle, jedoch durchwegs viel niedriger als die Squalenzahl des Olivenöles. Beim gegenseitigen Austausch von Fischkörperöl und Einbettungsöl wird somit die Squalenzahl dieser Mischung niedriger ausfallen als die des ursprünglich verwendeten Olivenöls.

b) Modellversuch

Um die Verhältnisse des gegenseitigen Austausches von Fischöl und Einbettungsöl an einem genau bekannten Beispiel zu studieren, haben wir, in An-

Tabelle 1

Verschiedene Fisch- und Walöle

Bezeichnung	Refr.-Zahl bei 40° C	Jodzahl	*Bellier*-Zahl	Sterinarmes Unverseifbares	KWSt	Gesätt. KWSt	Squalenzahl
				%	mg %		
Sprottenöl, selbst extrahiert	69,4	150,0	16,5	0,368	86	52	34
Herginsöl, selbst extrahiert	63,3	125,2	9,5	0,552	293	234	59
Aalöl, selbst extrahiert	62,4	133,3	14,5	0,318	114	95	19
Lebertran mediz.	69,2	—	—	0,190	53	15	38
Walfischöl, unraffiniert	53,8	—	—	0,300	105	33	72
Walfischöl, raffiniert	54,1	—	—	0,281	92	34	58

lehnung an die Untersuchungen von *Lunde*, folgenden Laboratoriumsversuch durchgeführt:

70 g geräucherte Sprotten wurden in einem Metallgefäss mit 35 g Olivenöl übergossen, während 15 Minuten bei zirka 175° gedünstet und dann über Nacht darin stehen gelassen. Das Verhältnis von Fisch zu Ölmenge entsprach ungefähr den Verhältnissen, wie sie in der fertigen Konserve vorliegen. Dabei waren wir uns bewusst, dass das Vorgehen bei diesem Versuch nur annähernd der in der Industrie üblichen Arbeitsweise entspricht.

Das Öl wurde nach zirka 20 Stunden abgegossen, filtriert und zu weiteren Untersuchungen verwendet. In der Tabelle 2 sind die Kennzahlen des reinen, mit Petroläther extrahierten Sprottenöls, des verwendeten Olivenöls und des mit Sprotten erhitzten Öles zusammengestellt. Zur Kontrolle wurde auch eine Probe des reinen Olivenöls während 15 Minuten auf 175° erhitzt.

Tabelle 2

	Refraktionszahl bei 40° C	Squalenzahl	Jodzahl (Hanus)
Sprottenöl	68,5	34	150,0
Olivenöl	53,9	246	83,0
Olivenöl auf 175° erhitzt	54,0	244	—
Olivenöl mit Sprotten gekocht	55,8	212	94,8

Zunächst ist ersichtlich, dass das Olivenöl beim Erhitzen nicht verändert worden ist. Ferner geht aus der Tabelle 2 hervor, dass in unserem Versuch eine recht beträchtliche Vermischung des Olivenöles mit Sprottenöl erfolgt ist. Nach der Mischungsregel lässt sich der Gehalt an Sprottenöl im Versuchsöl berechnen und ergibt:

Sprottenölanteil, berechnet aus Refraktionszahl	=	13,0 %
Sprottenölanteil, berechnet aus Squalenzahl	=	16,0 %
Sprottenölanteil, berechnet aus Jodzahl	=	17,6 %

Die Werte stimmen grössenordnungsmässig überein, womit gezeigt wurde, dass Refraktions- und Jodzahl zur annähernden Berechnung der ins Einbettungsöls hineindiffundierten Menge Fischöl dienen können. Da die Squalenzahl der Mischungsregel folgt, kann sie ebenfalls zur Berechnung einer Komponente herangezogen werden.

Diese Berechnungen sind jedoch nur zuverlässig, wenn die entsprechenden Kennzahlen der Ausgangsöle (Einbettungsöl und Fischöl) bekannt sind. Da bei der Analyse von Fischkonserven des Handels diese Zahlen fehlen, ist man auf statistisch ermittelte Durchschnittswerte angewiesen und erhält dadurch, wie bereits *Lunde* festgestellt hat, zum Teil unsichere Resultate.

4. *Untersuchung von Fischkonserven des Handels*

Zu diesem Zwecke haben wir uns zunächst verschiedene Fischkonserven des Handels beschafft. Nach dem Öffnen der Büchsen wurde das vorhandene Öl (Einbettungsöl) abgegossen und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Auf diese Weise sind durchwegs klare, mehr oder weniger intensiv gelbe bis bräunliche Öle erhalten worden. Zur Bestimmung des Unverseifbaren, der Kohlenwasserstoffe und der Squalenzahl ist genau nach der früher mitgeteilten Arbeitsvorschrift verfahren worden, wobei von einer Einwaage von 10 bis 25 g ausgegangen wurde. Die Untersuchung der Öle erstreckte sich, soweit genügend Material vorhanden war, auch auf verschiedene andere Kennzahlen, wie Refraktionszahl, Säuregrad, Jodzahl und *Bellier*-Zahl, welche nach den Vorschriften des Lebensmittelbuches bestimmt wurden. Die betr. Resultate sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt und geben zu folgenden Bemerkungen Anlass:

a) Fischkonserven in Olivenöl

Die Refraktionszahlen schwanken bei Ölsardinen innerhalb weiter Grenzen (56,3—62,5), was auf die mehr oder weniger starke Vermischung des Einbettungsöles mit Sardinen-Fischöl zurückzuführen ist. Ziemlich parallel mit der Erhöhung der Refraktionszahl steigt auch die Jodzahl. Bei den Tonkonserven bewegen sich diese Zahlen in engeren Grenzen und zwar von 53,4—58,2, was mit der Zubereitung dieser Konserve im Zusammenhang steht.

Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, lässt sich aus der Refraktionszahl einerseits und der Jodzahl andererseits die ins Einbettungsöl hineindiffundierte Fischöl-Menge annähernd berechnen. Unseren Berechnungen in Tabelle 4 legten wir folgende, aus der Literatur entnommenen Mittelwerte zu Grunde:

	Refraktionszahl bei 40°	Jodzahl
Olivenöl	54	83
Sardinenöl	74	177
Tonöl	78	199
Sardellenöl	68	160
Maqueraux-Öl	68	167

Bei allen von uns untersuchten *Sardinenkonserven* ist die gegenseitige Vermischung von Einbettungsöl (Olivenöl) und Fischkörperöl recht beträchtlich. Der Anteil an Fischöl schwankt zwischen 12 und 43 %, womit die bisherigen Literaturangaben bestätigt werden. Die Übereinstimmung des aus der Refraktionszahl und des aus der Jodzahl berechneten Fischölgehaltes ist in einzelnen Fällen (Nr. 3 und 10) recht unbefriedigend, was vermutlich auf die ziemlich grossen, natürlichen Schwankungen der betreffenden Zahlenwerte zurückzuführen ist. Nach *Hinard* und *Boury* (loc. cit.) enthalten französische Sardinenkonserven durchschnittlich 20 %, jedoch nie mehr als 30 % Fischöl im Einbettungsöl. Auch *Macrille* (loc. cit.) gibt an, dass bei den französischen Konserven («Sardinen im Olivenöl») das Einbettungsöl 23—25 % Fischöl enthalte. Bei Fischkonserven aus andern Ländern wurden dagegen grössere Unterschiede beobachtet. Für ein «Konservenöl» amerikanischer Herkunft und recht gewöhnlicher Qualität, wahrscheinlich im Dampf gekocht, fand *Marcille* nur 25 %, während er in einem portugiesischen Öl 66 % Fischöl feststellte.

Bei den *Tonkonserven* enthält das Einbettungsöl entweder kein oder nur geringe Mengen (2—5 %) Fischöl, was, wie schon betont, mit der anders gearteten Fabrikation dieser Konserven zusammenhängt. Eine Ausnahme macht nur die französische Tonkonserve Nr. 21, bei welcher wir 18 % Fischöl im Einbettungsöl gefunden haben. Vermutlich wurde hier zum Auffüllen der Konserve kein frisches Olivenöl, sondern ein fischölhaltiges Kochöl verwendet. Unsere Befunde stimmen auch hier gut mit den Angaben anderer Autoren überein. Nach *Marcille* enthält das Einbettungsöl der Tonkonserven in der Regel nur wenig Fischöl. In einem einzelnen Fall hat er jedoch 16 % Fischöl festgestellt.

Sardellen und *Maqueraux-Konserven* verhalten sich ganz ähnlich wie Tonkonserven. Das Einbettungsöl enthält ebenfalls nur wenig Fischkörperöl.

Der *Säuregrad* aller untersuchten Öle ist niedrig und gibt zu keinen besonderen Bemerkungen Anlass.

Tabelle 3 Untersuchungsergebnisse verschiedener

Nr.	Fischart und Öldeklaration	Ursprungsland	Refr.-Zahl bei 40° C
1	Sardinen in reinem Olivenöl	franz. Marokko	58,1
2	Sardinen in reinem Olivenöl	franz. Marokko	56,3
3	Sardinen in reinem Olivenöl	Spanien	61,5
4	Sardinen ohne Gräte in reinem Olivenöl	Portugal	63,4
5	Sardinen ohne Gräte in reinem Olivenöl	Portugal	61,0
6	Sardinen ohne Haut und ohne Gräte in reinem Olivenöl	Portugal	56,8
7	Sardinen in Olivenöl	Portugal	60,4
8	Sardinen in Olivenöl	Spanien	60,1
9	Sardinen in Olivenöl	Spanien	58,6
10	Sardinen in Olivenöl	Spanien	58,1
11	Sardinen in Olivenöl	Frankreich	55,8
12	Sardinen in Olivenöl	Frankreich	57,9
13	Sardinen in Olivenöl	Portugal	59,7
14	Sardinen ohne Gräte in Olivenöl	Portugal	59,8
15	Ton in Olivenöl	Portugal	54,1
16	Ton in Olivenöl	Portugal	53,4
17	Ton in Olivenöl	Portugal	54,2
18	Ton in Olivenöl	Portugal	53,6
19	Ton in Olivenöl	Frankreich	57,6
20	Ton entier mariné in Olivenöl	Frankreich	55,2
21	Ton mariné in Olivenöl	Frankreich	58,0
22	Ton in Olivenöl	Marokko	59,6
23	Sardellen in reinem Olivenöl	Portugal	53,2
24	Sardellen in reinem Olivenöl	Portugal	53,1
25	Sardellen in Olivenöl	Frankreich	55,5
26	Maquereaux in Olivenöl	Portugal	54,1
27	Filets de maquereaux in Olivenöl	Spanien	54,1
28	Maquereaux in Olivenöl	Frankreich	54,2

Einbettungsöle aus Fischkonserven «in Olivenöl»

Jodzahl (Hanus)	*Bellier*-Zahl	Säuregrad	Sterinarmes Unverseifbares %	KWSt mg %	Gesättigte KWSt	Squalenzahl	Nr.
103,8	15,5	2,0	0,481	280	82	198	1
94,4	16,5	1,5	0,570	303	76	227	2
108,8	—	2,0	0,537	362	82	280	3
128,8	19,0	2,0	0,339	203	44	159	4
124,2	14,0	1,3	0,523	344	73	271	5
103,4	19,5	1,3	0,768	400	79	321	6
117,1	16,0	1,3	0,541	363	103	260	7
—	—	—	0,648	481	138	343	8
108,0	15,5	2,0	0,485	324	65	259	9
114,0	—	2,5	0,570	390	77	313	10
93,1	19,5	—	0,469	244	47	209	11
105,6	19,5	4,5	0,363	186	41	148	12
118,4	14,5	3,0	0,594	405	46	359	13
117,3	19,5	1,2	0,405	251	50	201	14
85,5	13,0	3,0	0,665	458	83	375	15
80,0	13,5	2,0	0,810	567	107	460	16
86,5	14,0	3,0	0,732	473	75	398	17
81,8	15,5	1,3	0,844	531	113	418	18
104,1	—	—	0,567	361	83	278	19
89,2	14,0	3,8	0,592	417	96	321	20
105,5	16,5	2,3	0,616	447	63	384	21
—	—	—	0,325	153	27	126	22
78,8	13,5	4,5	0,700	450	75	375	23
80,2	13,5	6,5	0,714	411	67	344	24
87,1	—	7,0	1,166	795	228	567	25
85,2	14,5	3,5	0,762	405	85	320	26
85,5	—	—	0,860	607	102	505	27
86,5	—	—	0,474	230	41	189	28

Tabelle 4 Zusammensetzung und korr. Squalenzahlen

Nr.	Fischart und Öldeklaration	Ursprungsland	Refr.-Zahl bei 40° C
1	Sardinen in reinem Olivenöl	franz. Marokko	58,1
2	Sardinen in reinem Olivenöl	franz. Marokko	56,3
3	Sardinen in reinem Olivenöl	Spanien	61,5
4	Sardinen ohne Gräte in reinem Olivenöl	Portugal	63,4
5	Sardinen ohne Gräte in reinem Olivenöl	Portugal	61,0
6	Sardinen ohne Haut und ohne Gräte in reinem Olivenöl	Portugal	56,8
7	Sardinen in Olivenöl	Portugal	60,4
9	Sardinen in Olivenöl	Spanien	58,6
10	Sardinen in Olivenöl	Spanien	62,5
11	Sardinen in Olivenöl	Frankreich	55,8
12	Sardinen in Olivenöl	Frankreich	57,9
13	Sardinen in Olivenöl	Portugal	59,7
14	Sardinen ohne Gräte in Olivenöl	Portugal	59,8
15	Ton in Olivenöl	Portugal	54,1
16	Ton in Olivenöl	Portugal	53,4
17	Ton in Olivenöl	Portugal	54,2
18	Ton in Olivenöl	Portugal	53,6
19	Ton in Olivenöl	Frankreich	57,6
20	Ton entier mariné in Olivenöl	Frankreich	55,2
21	Ton mariné in Olivenöl	Frankreich	58,0
23	Sardellen in reinem Olivenöl	Portugal	53,2
24	Sardellen in reinem Olivenöl	Portugal	53,1
25	Sardellen in Olivenöl	Frankreich	55,5
26	Maquereaux	Portugal	54,1
27	Filets de maquereaux in Olivenöl	Spanien	54,1
28	Maquereaux in Olivenöl	Frankreich	54,2

*) Nach Mischungsregel berechnet aus Olivenöl-

verschiedener Einbettungsöle aus Fischkonserven «in Olivenöl»

Jodzahl (Hanns)	% Fischkörperöl berechnet aus		% Olivenöl im Einbettungsöl ber. aus Diff.	Gefundene Squalenzahl des Einbettungsöles	Korr. Squalenzahl des fischölfreien Einbettungsöles *)	Nr.
	Refr.-Zahl	Jodzahl				
103,8	21	22	78,5	198	243	1
94,4	12	12	88	227	253	2
108,8	37	28	67,5	280	398	3
128,8	47	49	52	159	275	4
124,2	35	44	60,5	271	425	5
103,4	14	22	82	321	384	6
117,1	32	36	66	260	380	7
108,0	23	27	75	259	334	9
114,0	43	33	62	313	485	10
93,1	9	11	90	209	229	11
105,6	20	24	78	148	180	12
118,4	29	38	66,5	359	523	13
117,3	29	37	67	201	296	14
85,5	0,4	2	99	375	379	15
80,0	0	0	100	460	460	16
86,5	0,8	3	98	398	405	17
81,8	0	0	100	418	418	18
104,1	15	18	83,5	278	326	19
89,2	5	5	95	321	334	20
105,5	18	19	81,5	384	463	21
78,8	0	0	100	375	375	23
80,2	0	0	100	344	344	24
87,1	11	5	92,5	567	610	25
85,2	0,7	3	98	326	332	26
85,5	0,7	3	98	505	513	27
86,5	1,4	4	97,3	189	193	28

und Fischölgehalt der Mischung (siehe Text)

Die *Bellier*-Zahl *) wurde nach der Vorschrift von *Lüers* [10]) bestimmt. Bei den untersuchten Konservenölen mit der Deklaration «in Olivenöl», resp. «in reinem Olivenöl» schwankt die *Bellier*-Zahl zwischen 13,0° oder 18,5°. Die Reproduzierbarkeit der Werte war nicht überall gut, vor allem bei Ölen mit niedriger *Bellier*-Zahl wurden gelegentlich Differenzen von 1—2° beobachtet.

Die Zuverlässigkeit der *Bellier*-Zahl ist umstritten. Bei reinen Olivenölen liegt der Trübungspunkt in der Regel unter 16°. Englische Forscher, wie *Shelley* [13]), *Richmond* und *Powell* [14]) und vor allem *Caulkin* [15]), welcher sich eingehend mit der *Bellier*-Probe befasst hat, sind der Ansicht, dass diese Prüfung nur unter Vorbehalt angewendet werden darf, und dass man sich zum Nachweis von Arachidöl nicht allein auf den Ausfall der *Bellier*-Probe verlassen soll. Bei Ölen aus Fischkonserven liegen die Verhältnisse noch bedeutend komplizierter als bei reinem Olivenöl. *Hinard* und *Boury* (loc. cit.), welche die *Bellier*-Zahl zur Prüfung von Fischölkonserven angewendet haben, fanden für reine Olivenöle Werte zwischen 13 und 16,2°. Für Öle aus Sardinen- und Tonkonserven haben sie gegenüber reinem Olivenöl erhöhte *Bellier*-Zahlen festgestellt, was sie auf

---

*) Die *Bellier*-Zahl wurde vielfach zur Reinheitsprüfung von Olivenöl empfohlen. Die Originalvorschrift von *Bellier* [11]), welche aus dem Jahre 1899 stammt und hauptsächlich zum Nachweis von Erdnussöl dient, lautet im Prinzip folgendermassen: 1 cm³ Öl wird mit 5 cm³ einer 8,5 %igen alkohol. KOH verseift. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Man lässt bei 17—19° stehen, bis ein evtl. entstandener Niederschlag nicht mehr zunimmt und versetzt hierauf mit 50 cm³ 70 %igem Alkohol, der 1 vol. % conc. HCl enthält, schüttelt mehrmals und stellt das Kölbchen wieder in das Wasserbad. Bei Gegenwart von mehr als 10 % Erdnussöl entsteht ein deutlich wahrnehmbarer Niederschlag von Arachinsäure. Die meisten Olivenöle bleiben bei 16° noch vollständig klar.

Diese Methodik ist mehrfach und oft nicht zum Vorteil abgeändert und modifiziert worden. So haben beispielsweise *Franz* und *Adler* [12]) den Zusatz von HCl weggelassen und glaubten, durch diese Vereinfachung die Methode verbessert zu haben. (Trübungspunkt für reine Olivenöle 11,8—14,3°.) *Lüers* (loc. cit.) hat dann beobachtet, dass sie dadurch unzuverlässig wird, weil gelegentlich auch bei reinen Olivenölen oberhalb 16° Trübungen auftreten. Er konnte zeigen, dass es sich bei diesen Ausscheidungen nicht um Arachinsäure, sondern um das saure Kaliumsalz der Myristinsäure ($KC_{14}H_{27}O_2 \cdot C_{14}H_{28}O_2$) handelt. Ein Zusatz von 3 Tropfen Eisessig verhindert diese Trübungen. — Wir haben genau nach der Original-Vorschrift von *Lüers* gearbeitet, die übrigens mit einer geringfügigen Änderung ins Lebensmittelbuch, 4. Auflage, aufgenommen worden ist.

Methodik

1 cm³ Öl wird in einem 100 cm³ Erlenmeyerkölbchen mit 5 cm³ einer 80 %igen alkoholischen KOH (80 g KOH in 80 cm³ Wasser gelöst und mit 90 Vol. % Alkohol auf 1 Liter verdünnt) versetzt und mit aufgesetztem Steigrohr während 4 Minuten im siedenden Wasserbad verseift. Nach dem Abkühlen auf zirka 25° wird mit 1,5 cm³ verdünnter Essigsäure (1+2) neutralisiert, mit 3 Tropfen Eisessig angesäuert und mit 50 cm³ 70 %igem Alkohol versetzt. Man kühlt das Kölbchen durch Einstellen in ein Wasserbad langsam ab und bestimmt die Temperatur, bei welcher die Kristallisation der Fettsäuren beginnt.

Vermischung mit Fischöl zurückführen. Die beiden Forscher fanden für Fischöle folgende *Bellier*-Zahlen:

Sardinenöl	=	18,8—19,5
Tonfischöl	=	20,6—21,0

Nach den Untersuchungen von *Hinard* und *Boury* deutet eine *Bellier*-Zahl des Konservenöles über 18 auf die Anwesenheit von Erdnussöl hin. Es könnten aber auch Zusätze von Baumwollsamen- oder Sojaöl oder auch wie *Marcille* angibt «huile de Grignon» eine Erhöhung der *Bellier*-Zahl verursachen. Auf Grund der *Bellier*-Zahlen sind die meisten der von uns untersuchten Einbettungsöle in Ordnung. In zwei französischen Sardienkonserven (Nr. 11 und 12), die wegen ihrer auffallend hohen *Bellier*-Zahl (19,5) verdächtig erschienen, war kein Erdnussöl nachweisbar.

Die Gehaltszahlen für *Unverseifbares* und *Kohlenwasserstoffe* schwanken ebenfalls innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Diesen beiden Bestimmungen kommt in der Regel für die Beurteilung der Einbettungsöle keine grosse Bedeutung zu, weil die natürlichen Schwankungen recht beträchtlich sind. Wichtig kann unter Umständen der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen (Gesamt-Kohlenwasserstoffe minus Squalenzahl) sein, wenn es sich darum handelt, einen eventuellen Zusatz an Mineralöl nachzuweisen. Wie *Hinard* (loc. cit.) mitteilt, wurde den Fabrikanten von Fischkonserven gelegentlich unter einem Phantasienamen ein reines, farb- und geruchloses Paraffinöl angeboten. Dieses Mineralöl sollte als «Friture-Öl» verwendet, gegenüber den pflanzlichen Ölen gewisse Vorteile besitzen. Es sei billiger, neige nicht zu Verderbnis und lasse die darin gekochten Fische sehr schön, ohne sie zu verfärben oder ihnen einen fremden Geschmack zu verleihen. Wie *Hinard* aber gezeigt hat, gelangen bei der Verwendung von Paraffinöl als Kochöl beträchtliche Mengen Mineralöl in die Konserve. Ein derartiges Einbettungsöl ist nach der Schweiz. Lebensmittelverordnung zu beanstanden.

Wie wir in einer früheren Mitteilung [16]) gezeigt haben, ist der Mineralöl-Nachweis, beruhend auf der Bestimmung der gesättigten KWSt, sehr empfindlich. Eine Verunreinigung des Einbettungsöles mit beispielsweise 0,5 % Mineralöl würde den Gehalt an gestättigten Kohlenwasserstoffen um 500 Einheiten erhöhen. Wie aus den Zahlen der Tabelle 3 ersichtlich ist, bewegen sich die Werte für die gesättigten KWSt innerhalb normaler Grenzen (meistens unter 100 mg%). Mineralölhaltige Einbettungsöle sind somit bei den von uns untersuchten Mustern nicht festgestellt worden.

Die bisher besprochenen Bestimmungen gestatten nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob für die Herstellung einer Fischkonserve Olivenöl verwendet worden ist. Einige spezifische Farbreaktionen, welche gewöhnlich zur Erkennung gewisser Öle wertvolle Dienste leisten, können im vorliegenden Fall versagen, da es sich durchwegs um stark erhitzte Öle handelt (Hitze-Sterilisation der Konserven).

Einen zuverlässigen Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Olivenöl gibt die *Squalenzahl*. Normale Olivenöle des Handels besitzen Squalenzahlen um 300. Die niedrigsten bisher beobachteten Werte von reinen Olivenölen liegen bei 230. Gelegentlich kommen auch beträchtlich höhere Werte vor. Alle übrigen Speiseöle besitzen nur geringe Squalenzahlen, in der Regel unter 35. Die Squalenzahlen der verschiedenen Fischöle liegen, wie bereits erwähnt, ebenfalls weit unter denjenigen der Olivenöle.

In der Tabelle 3 sind die ermittelten Squalenzahlen der verschiedenen aus Fischkonserven stammenden Einbettungsöle zusammengestellt. Auffallend sind dabei die grossen Schwankungen, welchen die Squalenzahlen, vor allem bei den Sardinenkonserven, unterworfen sind. Wie schon mitgeteilt, enthält gerade das Einbettungsöl dieser Sorte von Fischkonserven normalerweise beträchtliche, stark schwankende Mengen von Fischöl (12—48 %), wodurch die Squalenzahl entsprechend herabgesetzt wird. Um vergleichbare Werte zu erhalten, ist es daher nötig, zunächst den ungefähren Anteil an Fischöl aus Refraktions- oder Jodzahl zu ermitteln und hierauf die Squalenzahl auf das ursprüngliche fischölfreie Einbettungsöl umzurechnen. In der Tabelle 4 sind die derart korrigierten Squalenzahlen aufgeführt. Zur Berechnung diente der aus der Jodzahl und der Refraktionszahl berechnete mittlere Fischölgehalt. Für das Fischöl wurde eine Squalenzahl von 34 angenommen. Bei Verwendung von Olivenöl schwanken die derart berechneten Squalenzahlen des fischölfreien Einbettungsöles zwischen 180 und 610. Daraus lässt sich ableiten, dass als Einbettungsöl für alle in Tabelle 4 aufgeführten Konserven Olivenöle und in einigen Fällen zum mindesten olivenölreiche Mischungen verwendet worden sind.

In den meisten Fällen bewegen sich die korrigierten Squalenzahlen innerhalb der natürlichen Grenzen (230—600) von reinen Olivenölen des Handels (siehe die früher von uns mitgeteilte Statistik). Auffallend niedrige Squalenzahlen (SqZ um 200) weisen nur die beiden französischen Sardinenkonserven Nr. 11 und 12 sowie die Makrelen-Konserve Nr. 28 auf. Wir haben schon früher beobachtet, dass gewisse französische Olivenöle ziemlich niedrige Squalenzahlen (SqZ = 230) aufweisen, ohne diesen Umstand erklären zu können. Bei den beiden Mustern Nr. 11 und 12 handelt es sich um Konserven des Jahres 1945. Die filtrierten Öle dieser Proben waren auffallend dunkelbraun verfärbt, während die Öle der andern Konserven hellgelb bis goldgelb aussahen. Die *Bellier*-Zahl (19,5) ist etwas erhöht, was auf die Beimischung eines anderen Öles hindeuten würde. Erdnussöl war mittels der Arachinsäure-Bestimmungsmethode von *Pritzker* und *Jungkunz* [17]) nicht nachweisbar. Die beiden fraglichen Öle gaben auch keine charakteristischen Farbreaktionen. Die *Bellier*-Reaktion, die *Fitelson*-Reaktion und die *Halphen*-Reaktion waren negativ. Der negative Ausfall dieser Proben beweist aber noch keineswegs, dass reines Olivenöl vorlag, denn das starke Erhitzen der Öle beim Kochen, resp. Sterilisieren der Konserve könnte, wie schon angedeutet, die Farbreaktionen zum Verschwinden gebracht haben. Auf Grund der erhöhten *Bellier*-Zahl (19,5) und der auffallend niedrigen

Squalenzahlen (180 resp. 229) liegt die Vermutung nahe, dass die zum Einbetten der Konserven Nr. 11 und 12 verwendeten Olivenöle nicht ganz rein waren. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der französischen Maqueraux-Konserve Nr. 28 (SqZ = 193). Vollständig aus dem Rahmen fällt die aus Marokko stammende Ton-Konserve Nr. 22 mit einer Squalenzahl von 126. Vermutlich wurde hier nicht Olivenöl, sondern sogenanntes «marokkanisches Olivenöl» oder Arganöl benutzt. Leider reichte die Probe für weitere Untersuchungen nicht aus, und Arganöl hatten wir nicht zur Verfügung. Alle andern Öle der Tabellen 3 und 4 weisen normale Gehaltszahlen auf und bestehen aus Olivenöl. Eine Unterscheidung zwischen «Sardinen in reinem Olivenöl» und «Sardinen in Olivenöl», wie sie die französische Gesetzgebung vorsieht, erscheint uns so lange problematisch zu sein, als der Nachweis geringer Mengen anderer Speiseöle zu Olivenöl in fertigen Fischkonserven nicht in allen Fällen mit Sicherheit möglich ist.

b) Fischkonserven in Öl

Normalerweise erübrigt es sich, in derartigen Konserven, die zwecks Kontrolle erhoben werden und welche keinen Hinweis auf Olivenöl tragen, das Einbettungsöl näher zu identifizieren. Wir haben jedoch interesseshalber auch einige derartige Konserven in unsere Untersuchungen miteinbezogen. Die Resultate, welche einige bemerkenswerte Schlussfolgerungen gestatten, sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Untersuchungsergebnisse verschiedener Einbettungsöle aus Fischkonserven «in Öl»

Nr.	Fischart und Öldeklaration	Ursprungsland	Refr.-Zahl bei 40° C	Jodzahl	*Bellier*-Zahl	Sterinarmes Unverseifbares %	KWSt mg%	Gesättigte KWSt mg%	Squalenzahl
1	Sardinen in Arachidöl	franz. Marokko	58,8	105,2	37,0	0,269	115	75	40
2	Sardinen in Arachidöl	Portugal	57,5	100,0	34,5	0,235	72	36	36
3	Sardinen in Öl	Portugal	62,3	—	35,0	0,263	108	63	45
4	Sardinen in Öl	franz. Marokko	60,7	—	—	0.423	231	51	180
5	Ton in Öl	Portugal	56,8	92,8	33,0	0,398	190	51	139
6	Brisling in Sardinenöl	Norwegen	67,3	118,0	9,0	0,315	101	47	34
7	Brisling in Heringsöl	Dänemark	72,1	117,4	9,5	0,392	184	72	112
8	Pilchard	USA	73,5	171,0	—	0,153	58	38	20
9	Pilchard	USA	73,9	171,5	—	0,181	59	30	29

Als Einbettungsöl ist bei den Sardinen-Konserven Nr. 1—3 Erdnussöl verwendet worden, was aus der hohen *Bellier*-Zahl (34,5—37) geschlossen werden kann. Ferner sind die Squalenzahlen dieser 3 Öle sehr niedrig und bewegen sich innerhalb der normalen, für Erdnussöl typischen Grenzen (SqZ 36—46).

Das Einbettungsöl der marokkanischen Sardinenkonserve «in Öl» (Nr. 4) besitzt eine relativ hohe Squalenzahl (SqZ = 180), was auf die Anwesenheit grössere Mengen von Olivenöl hindeutet. Aus der Refraktionszahl berechnet sich der Fischölgehalt des vorliegenden Einbettungsöles zu zirka 34 %, die entsprechend korrigierte SqZ beträgt 256. Diese Zahl ist durchaus normal und entspricht den Werten der andern marokkanischen Konserven mit der Deklaration «Sardinen in reinem Olivenöl» (siehe Konserven Nr. 1 und 2 in Tabelle 4). Es dürfte sich in diesem Falle evtl. um einen Irrtum beim Einfüllen in die bereits bedruckten Dosen handeln.

Beim Einbettungsöl der Konserve Nr. 5 (Ton in Öl) deutet die hohe Squalenzahl ebenfalls auf die Mitverwendung von Olivenöl hin. Aus der *Bellier*-Zahl und der Squalenzahl ergibt sich, dass das zum Auffüllen verwendete Öl schätzungsweise aus 1/3 Olivenöl und 2/3 Erdnussöl bestand. Der Fischölgehalt des Einbettungsöls dieser Konserve berechnet sich aus Refraktions- und Jodzahl in guter Übereinstimmung zu 12 %.

Die beiden Fischkonserven Nr. 6 und 7 enthalten kein Speiseöl pflanzlicher Herkunft, sondern sind, wie aus der Deklaration hervorgeht, mit Fischöl zubereitet worden. Refraktions- und Jodzahl dieser Einbettungsöle sind dementsprechend hoch. Die *Bellier*-Zahlen liegen auffallend tief, was auf den geringen Gehalt dieser Fischöle an festen Fettsäuren zurückzuführen ist. Die von uns gefundene *Bellier*-Zahl (9,0) des Einbettungsöles der Konserve Nr. 6 «Brisling in Sardinenöl» steht allerdings im Widerspruch zu den Untersuchungen von *Hinard* und *Boury*, welche für reines Sardinenöl eine *Bellier*-Zahl von 19 angeben. Die Squalenzahl des Sardinenöls aus der Konserve Nr. 6 ist niedrig (SqZ = 34), diejenige des Heringsöls aus der Konserve Nr. 7 ist bedeutend höher (SqZ = 112). Ob hier etwas Olivenöl mitverwendet worden ist, konnten wir nicht mit Sicherheit abklären.

Die aus den beiden Pilchard-Konserven Nr. 8 und 9 abgegossenen Öle erwiesen sich auf Grund der hohen Refraktions- und Jodzahlen als reine Fischöle.

Zusammenfassung

1. Einleitend wird die Fabrikation verschiedener Fischkonserven in Öl (Sardinen, Sprotten, Ton etc.) besprochen, und es werden einige diesbezügliche gesetzliche Vorschriften des In- und Auslandes angeführt.

2. Die in der Literatur erschienenen Methoden zur Untersuchung der Einbettungsöle von Fischkonserven werden diskutiert und teilweise überprüft. Eine

Schwierigkeit bei der Untersuchung und Beurteilung solcher aus Fischkonserven stammenden Öle besteht darin, dass sich die Kennzahlen der letzteren infolge der gegenseitigen Durchdringung von Fischkörperöl, Kochöl und Einbettungsöl stark verändern.

3. Aus der Refraktionszahl und Jodzahl lässt sich die Menge des Fischöls im Einbettungsöl ungefähr berechnen; sie wurde namentlich in Sardinen-Konserven recht beträchtlich gefunden. Nach unseren Untersuchungen liegt in diesen Fällen der Gehalt an Fischkörperöl zwischen 12 % und 48 %. In Ton-, Sardellen- und Maqueraux-Konserven enthält das Einbettungsöl in der Regel nur geringe Mengen, meist unter 5 % Öl der erwähnten Fische.

4. Zur Feststellung, ob als Einbettungsöl reines Olivenöl verwendet wurde, ist von verschiedenen Forschern die *Bellier*-Zahl herangezogen worden. Dieser ziemlich umstrittene Test ist nicht sehr zuverlässig, und zwar weil er bei verschiedenen Olivenölprovenienzen ziemlichen Schwankungen unterliegt. Extraktionsöle (huile de grignon) weisen beispielsweise erhöhte *Bellier*-Zahlen auf, während durch Fischöl die *Bellier*-Zahl erniedrigt wird.

5. Zum sichern Nachweis und zur ungefähren Bestimmung des Olivenöls leistet die von uns ausgearbeitete Methode, welcher die Ermittlung der Squalenzahl zu Grunde liegt, gute Dienste. In den Einbettungsölen zahlreicher und verschiedener Fischkonserven wurde daher neben andern Bestimmungen auch die Squalenzahl ermittelt. Um vergleichbare Werte zu erhalten, müssen im vorliegenden Falle die Squalenzahlen auf ursprüngliches fischölfreies Einbettungsöl umgerechnet werden. Diese korrigierten Squalenzahlen liegen meistens zwischen 300 und 400. Zuweilen kommen aber Abweichungen vor, welche einer weitern Abklärung bedürfen.

6. Von 28 untersuchten Konserven mit der Deklaration «in reinem Olivenöl» resp. «in Olivenöl» waren nach unseren Überprüfungen 24 in Ordnung. Die Öle aus 4 weiteren Konserven sind auf Grund der auffallend niedrigen Squalenzahl als verdächtig anzusehen. 7 Fischkonserven mit Aufschrift «in Öl» enthielten kein Olivenöl, sondern meistens Erdnuss- oder Fischöl (Herings- oder Sardinenöl); 2 weitere dürften aber wegen ihren hohen Squalenzahlen als stark olivenölhaltig betrachtet werden.

7. Die Bestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffe (Differenz: Gesamt-Kohlenwasserstoffe minus Squalengehalt) ergab, dass keines der untersuchten Einbettungsöle mit Paraffinöl verunreinigt war.

Résumé

1. Tout d'abord on passe en revue la fabrication de diverses conserves de poissons à l'huile (sardines, sprats, thon etc.) et l'on cite quelques prescriptions légales suisses et étrangères y relatives.

2. On discute, et examine en partie, les méthodes publiées dans la littérature pour l'examen des huiles de couverture de conserves de poissons. La difficulté de l'examen et de l'appréciation de ces huiles provient du fait que l'huile du poisson, l'huile de friture et l'huile de couverture se mélangent intimement, ce qui peut changer fortement les indices caractéristiques de cette dernière huile.

3. La quantité d'huile de poisson contenue dans l'huile de couverture se laisse approximativement calculer à partir de l'indice de réfraction et de l'indice d'iode; elle est très considérable dans le cas des conserves de sardines. D'après nos recherches la teneur en huile de poisson peut varier, dans ce cas, entre 12 et 48 %. Dans les conserves de thon, d'anchois et de maqueraux l'huile de couverutre ne contient, dans la règle, que de faibles quantités, le plus souvent moins de 5 %, de l'huile du poisson conservé.

4. Divers chercheurs ont fait appel à l'indice de *Bellier* pour établir si de l'huile d'olive pure a été utilisé comme huile de couverture. Les valeurs données par ce test, qui est assez discuté, ne sont pas très sûres car elles varient passablement suivant la provenance de l'huile d'olive. C'est ainsi que des huiles obtenues par extraction (huile de grignon) donnent par exemple des indices de *Bellier* plus élevés. Naturellement l'indice de *Bellier* est également influencé par l'huile du poisson.

5. La méthode que nous avons mise au point et qui est basée sur la détermination de l'indice de squalène rends de bons services pour la mise en évidence sûre de l'huile d'olive ainsi que pour son dosage approximatif. On a déterminé l'indice de squalène, à côté d'autres dosages, dans les huiles de couverture de nombreuses et différentes conserves de poissons. Afin d'obtenir des valeurs comparatives les indices de squalène doivent être rapportés, dans le cas présent, à l'huile de couverture primitive, exempte d'huile de poisson. Ces indices de squalène corrigés se trouvent pour la plupart situés entre 300 et 400. Mais il se produit parfois des écarts dont l'explication reste à trouver.

6. Des 28 conserves examinées, portant la déclaration «à l'huile d'olive pure» ou «à l'huile d'olive», 24 étaient en ordre d'après nos examens. Les huiles de 4 autres conserves doivent être considérées comme suspectes sur la base de leur indice de squalène particulièrement faible. 7 conserves de poissons, avec l'indication «à l'huile», ne contenaient pas d'huile d'olive mais bien le plus souvent de l'huile d'arachide ou de l'huile de poisson (huile de harengs ou huile de sardines); 2 autres conserves doivent être considérées comme contenant une forte proportion d'huile d'olive, vu leurs indices de squalène élevés.

7. La détermination des hydrocarbures saturés (différence: hydrocarbures moins teneur en squalène) a montré qu'aucune des huiles de couverture examinées ne contenait d'huile de paraffine.

Literatur

[1]) *R. Viollier,* Jahresbericht über die Lebensmittelkontrolle im Kanton Basel-Stadt 1933, S. 16, siehe auch Z.U.L. **69,** 190 (1935).
[2]) *Ch. Lepiere* und *A. De. Carvalho,* Zeitschr. angew. Chemie, 44. Jahrgang, Nr. 50, S. 968 (1931).
[3]) *G. Hinard* und *M. Boury,* Ann. fals. **26,** 134 (1933).
[4]) *G. Hinard,* Ann. fals. **23,** 344 (1930).
[5]) *H. Bull* und *L. Saether,* Chem. Ztg. **34,** 733 (1910).
[6]) *G. Lunde* und *E. Mathiesen,* Z.U.L. **66,** 435 (1933).
[7]) *R. Marcille,* Ann. fals. **26,** 398 (1933).
[8]) *H. Hadorn* und *Rob. Jungkunz,* diese Mitt. **40,** 61 (1949).
[9]) *H. Hadorn* und *Rob. Jungkunz,* Pharm. Acta Helv. **23,** 361 (1948).
[10]) *H. Lüers,* Z.U.L. **24,** 683 (1912).
[11]) *J. Bellier,* Ann. chim. anal. appl. **4,** 4 (1899).
[12]) *L. Adler,* Z.U.L. **23,** 676 (1912).
[13]) *F. F. Shelley,* Analyst. **50,** 182 (1925).
[14]) *H. D. Richmond* und *A. D. Powell,* Analyst. **50,** 285 (1925).
[15]) *H. A. Caulkin,* Analyst. **50,** 285 (1925).
[16]) *H. Hadorn* und *Rob. Jungkunz,* diese Mitt. **40,** 96 (1949).
[17]) *Pritzker* und *Rob. Jungkunz,* diese Mitt. **33,** 75 (1942).

La recherche et le dosage du gallate de propyle (progalline P) dans les corps gras alimentaires

par *J. Terrier* et *J. Deshusses*
Laboratoire cantonal (Genève)

Bien avant que le problème de l'oxydation des graisses et des huiles ait retenu l'attention des techniciens, on avait observé que certaines conditions de stockage prévenaient ou favorisaient les effets de la lumière et de l'air sur les matières grasses, mais depuis qu'on a précisé les facteurs qui entrent en jeu dans l'oxydation des matières grasses et que la notion de substances antioxydantes s'est imposée, l'industrie chimique propose l'utilisation de certaines substances naturelles ou synthétiques pour prévenir les phénomènes de rancissement.

La liste des antioxydants est très importante et le nombre de brevets considérable [1]). Peu de ces corps cependant présentent l'ensemble de qualités requises pour leur utilisation dans l'industrie des denrées alimentaires car, outre leur activité, ces corps doivent être dépourvus d'odeur, de goût et surtout de propriétés toxiques.

Deux corps ressortent nettement de la liste: l'acide gallique sous forme d'esters et l'acide nor-dihydroguaiarétique.

Cette première note sur l'analyse des antioxydants a pour objet le dosage du gallate de propyle connu sous le nom de progalline P.