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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 1 (1910)

Heft: 1

Artikel: Ueber die Untersuchung des Bienenhonigs unter spezieller Berücksichtigung der stickstoffhaltigen Bestandteile

Autor: Lund, R. / Schaffer, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983222

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

Ueber die Untersuchung des Bienenhonigs unter spezieller Berücksichtigung der stickstoffhaltigen Bestandteile.

Von R. LUND.
(Mitteilung aus dem Laboratorium von Prof. Dr. Schaffer in Bern.)

Die Untersuchung und Beurteilung des Honigs gehört mit zu den undankbarsten und schwierigsten Arbeiten des analytischen Chemikers. Wer sich mit Honig-Untersuchung beschäftigt, wird zugeben, dass oft die exakteste Analyse ihn im Stiche lässt, wenn es sich um die Beantwortung der Frage handelt, ob der zu begutachtende Honig wirklich ein Naturprodukt sei. Denn die bis jetzt bekannten, rein chemischen Prüfungsmethoden geben nicht in allen Fällen ein einwandfreies Kriterium, um mit Sicherheit natürlichen von künstlichem Honig zu unterscheiden. Nicht selten wird der Nahrungsmittel-Chemiker in die Lage kommen, nach dem Analysenbefunde ein Produkt als echt bezeichnen zu müssen, während die Degustationsprobe und auch der Preis deutlich für ein Kunstprodukt sprechen. Die Kunsthonigfabrikanten bringen heutzutage Produkte in den Handel, die sich in chemischer Beziehung von den Naturhonigen kaum unterscheiden und auch in ihrem Aussehen, Geschmack und Geruch nicht auffällig erscheinen.

Die Beurteilung des Honigs auf Grundlage der chemischen Analyse ist deshalb immer schwieriger geworden.

Vergleichende Studien über den Stickstoffgehalt von Natur- und Kunsthonigen anzustellen, war für die vorliegende Arbeit wegleitend, und in wie weit ihre Resultate für die Honigbeurteilung brauchbar sind, mögen die nachstehenden Ausführungen zeigen.

In aller Kürze sollen vorerst einige allgemeine, orientierende Begriffe über den Honig Platz finden.

Der Honig ist das Produkt, welches die Arbeitsbienen aus den von ihnen auf lebenden Pflanzen gesammelten, in ihrer Honigblase verdichteten und fermentierten Zuckersäften herstellen und in den Wabenzellen zum Zwecke der Ernährung der jungen Brut, sowie als Wintervorrat ablagern.

Nach der Art der Gewinnung unterscheidet man verschiedene Sorten, wie Leckhonig, Schleuderhonig, ausgepressten Honig, Seimhonig, Schmelzhonig etc.

Schleuderhonig wird durch Zentrifugieren der Waben auf kaltem Wege gewonnen und stellt die gewöhnliche Handelsware dar. Ausgepresster Honig, Seim- und Schmelzhonig hat durch die Gewinnung eine mehr oder weniger grosse Veränderung erfahren; infolge der Erwärmung der gefüllten Waben haben sich Oele und Aroma teilweise verflüchtigt. Durch das Pressen oder Schmelzen gelangen in den Honig fremde Bestandteile, wie Wachs, Pollen und manchmal auch Brut.

Die Art der Gewinnung ist von erheblichem Einfluss auf die Beschaffen-

heit des Honigs, und die hier angegebenen Namen sind nicht bloss Bezeichnungen für die Gewinnungsweise, sondern auch Qualitäts- und Wertbezeichnungen für die betreffenden Honige.

Die Beschaffenheit des Honigs — Geruch, Geschmack und Farbe — ist neben der Gewinnungsart von seiner pflanzlichen Abstammung abhängig. Der Abkunft nach unterscheidet man z. B. Linden-, Wiesen-, Akazien-, Klee-, Heide-, Coniferen-Honig etc.

Frisch vom Wachse getrennt, ist der Honig klar und dickflüssig, trübt sich aber allmählich und erstarrt je nach seiner Zusammensetzung früher oder später durch Auskristallisation des Zuckers zu einer mehr oder weniger kristallinischen Masse. Die Farbe ist hellgelb bis braun. Coniferen- oder Honigtauhonig ist dunkler und weniger süss. Er erstarrt schwieriger wegen seines grösseren Gehaltes an Dextrin.

Unter Backhonig versteht man eine aus irgend einem Grunde minderwertige Ware, die wohl zur Herstellung von Backwerk, nicht aber zu andern Speisezwecken verwendet werden kann. Die Bezeichnung Tafelhonig ist gebräuchlich für Mischungen von Naturhonig mit Kunsthonig.

Bestandteile des Honigs.

Die Hauptbestandteile des Honigs sind Glukose und Fruktose, die unter dem Namen Invertzucker zusammengefasst werden. Die Menge derselben beträgt bei Blütenhonigen 65 bis 73 %. Coniferenhonige können weniger Invertzucker enthalten. Der Gehalt an Saccharose geht bis 8 %, zuweilen höher.[1]) Der Wassergehalt geht bis 20 %. Daneben sind kleinere Mengen von dextrinartigen Substanzen, Mineralstoffen, organischen Säuren, Stickstoff-Substanzen, Wachs und Pollen vorhanden.

Charakteristisch für den Honig sind weiter spezifische Enzyme und aromatische Substanzen.

Wesensgleich lässt sich der Honig eigentlich nicht künstlich nachmachen. Es fehlen den Kunsthonigen immer wesentliche Eigenschaften des Honigs, welche einerseits durch dessen Herkunft von den verschiedenen lebenden Pflanzen bedingt sind und das Aroma ausmachen, andererseits durch spezifische, den Bienen entstammende Enzyme hervorgebracht werden.

Verfälschungen des Honigs.

Der Honig ist mancherlei Verfälschungen unterworfen. Dieselben finden statt mit Wasser, Glukose, Zuckersirup, künstlichem Invertzucker und künstlichen Farbstoffen. Auch das Füttern der Bienen mit Zuckerwasser zum Zwecke der Honigvermehrung ist als Verfälschung anzusehen.

Verfälschungen mit Stärkesirup und Rohrzucker, welche früher häufig vorkamen und innerhalb gewisser Grenzen nach den üblichen analytischen

---

[1]) Vergleiche Schaffer: Beitrag zur Honiganalyse. Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1908, Bd. 15, S. 605.

Methoden leicht nachgewiesen werden können, gehören jetzt zu den Seltenheiten. An ihre Stelle treten fast ausschliesslich Mischungen mit Invertzuckersirup, die schwieriger nachzuweisen sind, weil der Invertzuckersirup des Handels vom Invertzucker des Naturhonigs fast nicht unterschieden werden kann. Nach dem «Schweizerischen Lebensmittelbuch» dürfen solche Mischprodukte nicht unter dem Namen «Honig» in den Handel gebracht werden.

Untersuchungsmethoden.

Die Ermittlung der Hauptbestandteile eines Honigs gibt — wie schon erwähnt — für die Beurteilung desselben in vielen Fällen nicht genügend Anhaltspunkte. Der Nachweis der Verfälschungen muss sich deshalb auf die Nebenbestandteile des Honigs stützen. Durch die Beimischung von Invertzuckersirup zu Naturhonig wird der Aschengehalt herabgesetzt, da die Invertzuckersirupe fast aschenfrei sind. Die Bestimmung des Aschengehaltes ist deswegen bei der Honiguntersuchung immer wichtig. Das schweizerische Lebensmittelbuch und die deutschen «Vereinbarungen» geben als unterste Grenze 0,10 % Asche an.

In der letzten Zeit haben jedoch verschiedene Autoren gezeigt, dass Naturhonige mit einem Aschengehalt unter 0,10 % durchaus nicht selten sind. *Raumer*[1]) hat darauf hingewiesen, dass besonders italienische Honige oft einen weit geringeren Gehalt an Mineralstoffen zeigen. Auch bei amerikanischen Honigen soll diese Beobachtung häufig gemacht worden sein. Ebenfalls nach den Untersuchungen von *Utz*[2]) soll die Grenze von 0,1 % zu hoch sein. Utz stellte bei 131 Proben deutschen und 18 Proben ausländischen Honigen den Aschengehalt fest. Bei den deutschen, reinen Honigen wurde als niedrigster Wert 0,013 %, als höchster 0,703 % gefunden. 56 Stück = 43,1 % der Proben enthielten unter 0,10 % Asche. Der Aschengehalt der untersuchten ausländischen Honige schwankte zwischen 0.051 % und 0,306 %. Die Richtigkeit der Angaben von Utz ist von *Schwarz*[3]) bestritten worden. Letzterer hat unter 347 Proben nicht einen einzigen unzweifelhaft reinen Naturhonig mit einem Aschengehalt unter 0,10 % gefunden.

Trotz den widersprechenden Angaben ist der Aschengehalt wohl immer noch als ein nicht zu unterschätzendes Kriterium anzusehen.

Ein anderer Nebenbestandteil besteht in kleinen Mengen von freien Säuren. Diese werden durch Titration ermittelt und gewöhnlich als Ameisensäure berechnet. Die Menge derselben beträgt 0,04 % bis 0,15 %. Nach den Untersuchungen von *Farnsteiner*[4]) ist die Ameisensäure, im freien Zustande, nur in Spuren vorhanden. Die Acidität wird vielmehr von einer nichtflüch-

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahr.- und Genussmittel 1907, Bd. 14, S. 18.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1907, 20, 2222.
[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahr.- und Genussmittel 1908, Bd. 15, S. 403—405.
[4]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel, 1908, 15, 403.

tigen Säure bedingt; über die Natur derselben liegen zurzeit jedoch keine gründlichen Untersuchungen vor.

Der Gehalt an dextrinartigen Substanzen ist je nach dem Ursprung des Honigs verschieden. Coniferenhonige enthalten viel mehr davon als Blütenhonige. *Beckmann*[1]) hat zum Nachweis von Stärkesirup Methylalkohol bez. Methylalkohol und Barytwasser verwendet. Während Blütenhonig und natürlicher rechtsdrehender Honig (Coniferenhonig) von Methylalkohol beim Erwärmen fast klar gelöst werden, entstehen bei Gegenwart der Dextrine des Stärkesirups erhebliche Abscheidungen. Der Unterschied rührt offenbar daher, dass im Stärkesirup andersartige Dextrine als im rechtsdrehenden Naturhonig vorhanden sind.

Der Gehalt an Stickstoffsubstanz im Naturhonig ist nach den Literaturangaben ziemlich schwankend. *J. König*[2]) gibt einen Gehalt von 0,03 bis 2,67 %, im Durchschnitt 1,42 % Stickstoffsubstanz an. *Villaret*[3]) hat als Mittel von 48 reinen, russischen Honigen sogar 5,16 % gefunden. Ueber den Gehalt an Stickstoffsubstanz in Kunsthonigen liegen in der Literatur nicht genaue Angaben vor.

Da nach den Untersuchungen von *v. Planta*[4]) die Nektararten keine Stickstoffsubstanz oder nur Spuren solcher zu enthalten scheinen, so ist anzunehmen, dass diese erst im Organismus der Bienen in den Honig hineingelange. Ueber die Natur derselben ist sehr wenig bekannt. An gerinnbarem Eiweiss fanden *Erlenmeier* und *v. Planta*[5]) 0,03—1,13 %.

Dass Kunsthonige keine oder nur eine schwache Eiweissreaktion geben, haben *W. Bräutigam*[6]) und *G. Marpmann*[7]) gezeigt. Auf diese Tatsache gestützt hat Marpmann einen kleinen Apparat zur Honiguntersuchung konstruiert, mit dem er nebenbei das spezifische Gewicht der Honigprobe, sosowie die Reaktion und eventuell die chemische Prüfung auf organische Säuren ermittelt. Die Firma Hugerstoff in Leipzig gibt zu dem Apparat folgende Gebrauchsanweisung:

«Man füllt den Kolben bis zur Marke mit 100 cm³ gewöhnlichem Wasser, fügt dann bis zum zweiten Strich von dem zu prüfenden Honig hinzu, welcher vorher in heissem Wasser geschmolzen wurde.

Durch Schütteln wird die Flüssigkeit gemischt und der Senkkörper eingestellt. Die Quecksilbersäule muss nun genau auf dem Normalpunkt stehen. Ist die Temperatur zu hoch, so stellt man den Kolben in kaltes Wasser, bis der Normalpunkt erreicht ist und füllt dann so viel Honig nach, bis der obere Strich einsteht. Das Aräometer muss eine Dichte von

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1896, 35, 263.
[2]) Chemie d. menschl. Nahr.- und Genussmittel, I, S. 923.
[3]) Pharm. Zeitschr. für Russland, 1893, 32, 55.
[4]) Zeitschr. physiolog. Chemie 1886, 10, 227.
[5]) Bienenzeitung 1878, 34, No. 16 und 17.
[6]) Pharm. Zeitung 1902, 47, 109.
[7]) Pharm. Zeitung 1903, 48, 1010.

1,111 anzeigen; ist die Dichte geringer als 1,110, so ist der Honig zu dünn (I. Honig zu dünn).

Nach der Feststellung des spezifischen Gewichtes nimmt man das Aräometer aus dem Kolben und prüft die Reaktion. Ein Stückchen blaues Lakmuspapier muss gerötet werden. Niemals darf das rote Papier gebläut werden, weil in diesem Falle der Honig verdorben ist (II. Honig verdorben).

Die Flüssigkeit wird dann in das Proberöhrchen filtriert bis zur Marke und ein Probelöffelchen von Reagenz I zugegeben; nach 15 Minuten entsteht eine Trübung, welche sich nach 24 Stunden im untern Teil des Röhrchens absetzt und hier den Raum von 15—20 einnimmt. Unter 10 ist der Honig gemischt (III. Mischhonig).

Entsteht nach 24 Stunden bei dieser Probe überhaupt kein Absatz, so liegt Zuckerhonig vor (IV. Kunst- oder Zuckerhonig).

Mit Reagenz II darf bei gleicher Prüfung in echtem Honig keine Trübung entstehen, bildet sich jedoch ein Niederschlag, so ist der Honig ausgekocht d. h. in den Wachswaben mit Wasser gekocht (V. Kochhonig).»

Die Gebrauchsanweisung zum Apparate lässt die wissenschaftliche Begründung dieses Verfahrens nicht erkennen.

In der letzten Zeit sind zwei Reaktionen zur Prüfung des Honigs viel benutzt worden. Die eine ist von *H. Ley*[1]) ausgearbeitet und bildet eine nach meiner Erfahrung sehr wertvolle Methode zur Untersuchung der Honige.

Ich habe sie bei allen Proben durchgeprüft, weshalb ich sie hier wiedergebe:

5 cm^3 der filtrierten Honiglösung 1+2 werden in einem Reagenzglas mit 5 Tropfen einer Silberlösung gemischt, die man durch Fällen einer Lösung von 10 g Silberbernitrat in 100 cm^3 Wasser mit 20 cm^3 15prozentiger Natronlauge und Lösen des gesammelten und mit 400 cm^3 Wasser gewaschenen Silberoxydes in 10prozentigem Ammoniak bis zum Gewicht von 115 g erhält. Das Reagenzglas wird mit einem Wattepfropfen verschlossen in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach 5 Minuten wird es herausgenommen und beobachtet. Naturhonige geben ein Gemisch von dunkler Farbe, das nicht durchsichtig, aber fluoreszierend ist, letzteres namentlich bei Heidehonig. Beim Umschütteln wird das Gemisch braunrot, durchsichtig, an der Glaswandung einen braungrünlichen, bezw. gelbgrünlichen Schein zurücklassend, was ein besonders bezeichnendes Merkmal der Reaktion ist. Kunsthonige, Honigsurrogate oder deren Gemische mit Naturhonigen erscheinen nach gleicher Behandlung undurchsichtig, braun bis schwarz, besonders aber entbehren sie des gelbgrünlichen Scheins.

Alle von mir untersuchten, unzweifelhaft echten Naturhonige haben die Reaktion von Ley gegeben. Dass sie auch ausbleiben kann, haben Ley und *Utz*[2]) gezeigt. Utz fand, dass die Reaktion bei einigen echten Natur-

---

[1]) Pharm. Zeitung 1904, 48, 603—604.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1907, 20, 993.

honigen versagte, anderseits bei verfälschten Produkten oder bei Mischungen von Honig mit wenig (10 %) Zuckerhonig noch eintreten kann.

Ein ausschlaggebender Wert kommt der Reaktion also nicht zu, obwohl sie in den meisten Fällen sehr gute Anhaltspunkte gibt.

Utz hat experimentell bewiesen, dass diese Reaktion flüchtigen Verbindungen zukommt, denn er erhielt sie auch mit dem Destillat. Nach den Untersuchungen von *Koebner*[1]) ist die fluoreszierende Lösung, die man mit Naturhonig erhält, eine kolloidale Lösung von metallischem Silber. Die Eigenschaft, Silber kolloidal zu lösen, haben viele hochmolekulare Körper, unter andern auch Eiweisstoffe, die ja im Honig vorhanden sind. Koebner fand, dass man ebenfalls die Ley'sche Reaktion erhält, wenn man eine Kunsthoniglösung oder einen reduzierenden Zucker mit Hühnereiweiss versetzt. Können nun die flüchtigen Aromastoffe des Honigs kolloidale Silberlösungen erzeugen, so wird man in Zukunft die Ley'sche Reaktion am besten mit dem Destillat aus dem fraglichen Honig ausführen.

Eine andere Reaktion zur Erkennung und Unterscheidung von Natur- und Kunsthonig hat *J. Fiehe* vorgeschlagen. Die Zuverlässigkeit dieser Reaktion ist in der letzten Zeit von vielen Autoren bestritten worden. Reine Naturhonige, die nur schwach erwärmt worden waren, gaben nach der Methode von Fiehe Kunsthonig-Reaktionen. Auch ich habe diese Erfahrung gemacht bei Honigproben, die zwecks Verflüssigung auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Das Verfahren gründet sich auf das verschiedene Verhalten des Nichtzuckers im Honig und Kunsthonig. Bei der Inversion der Saccharose mit Säuren bilden sich Nebenprodukte, welche auf Zersetzung des Invertzuckers, besonders der Fruktose, zurückzuführen sind. Die Produkte sind im Aether löslich und geben mit einer Lösung von Reorsin in Salzsäure eine Rotfärbung. Man zieht eine wässerige Honiglösung (5 g Honig und 5 g Wasser) mit Aether aus, filtriert die Aetherlösung und dampft sie bei niedriger Temperatur auf 1—2 cm^3 ein, bringt die konzentrierte Lösung in einer flachen Porzellanschale bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zur Trockene und befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen einer 1 %gen Lösung von Resorcin in konzentrierter Salzsäure. Bei Gegenwart von Kunsthonig oder künstlichem Invertzucker entsteht eine orangerote Färbung, welche allmählich in kirschrot übergeht.

Die Rotfärbung muss sofort entstehen, wenn die Reaktion als positiv angesehen werden soll. Einzelne Tropfen Resorcin-Salzsäure-Lösung geben nämlich, wenn sie in einer reinen Schale einige Zeit an der Luft stehen bleiben, auch allein schon eine Rotfärbung.

Von physikalischen Methoden, die für die Honiguntersuchung von Bedeutung sind, ist die Polarisation zu erwähnen. Diese Methode beruht auf der Eigenschaft vieler Körper, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes zu drehen. Das Drehungsvermögen von Zuckerlösungen ist von der Tem-

[1]) Chem. Zeitung 1908, S. 89.

peratur wenig abhängig und praktisch der Konzentration proportional. Die Drehung wird im 200 Millimeter-Rohr eines mit Kreisteilung versehenen Apparates bestimmt.

Blütenhonige, die reich an Invertzucker sind, zeigen eine Linksablenkung. Es liegt dies in der eigentümlichen Zusammensetzung des Invertzuckers, in welchem die Wirkung der Lävulose überwiegt. Saccharose- und dextrinreiche Honige zeigen mehr oder weniger Rechtsdrehung. Kunsthonige verhalten sich je nach ihrer Zusammensetzung verschieden.

Um festzustellen, ob durch Bestimmung der Refraktion vor und nach der Inversion der Honiglösung Anhaltspunkte zur Beurteilung der Honige erhalten werden, wurden 10%ige Lösungen im Zeiss'schen Eintauchrefraktometer untersucht. Die Untersuchung hatte folgende Ergebnisse:

Naturhonige.

Nr.	Vor der Inversion	Nach der Inversion
1	48,2°	—
2	49,7°	—
3	46,1°	48,2°
4	47,0°	49,0°
5	46,9°	47,5°
6	47,9°	49,2°
7	47,3°	48,2°
8	48,0°	49,1°
9	47,2°	50,1°
10	47,1°	49,6°
11	47,3°	49,1°
12	46,3°	47,3°
13	48,9°	49,5°
14	48,0°	50,6°
15	47,6°	49,0°
16	46,7°	47,8°
17	47,1°	48,3°
18	45,3°	46,6°
19	47,0°	49,0°
20	47,0°	48,3°
21	47,2°	48,0°
22	47,2°	48,4°
23	46,4°	47,4°
24	46,8°	47,5°
25	45,2°	46,1°
26	47,1°	48,0°
27	47,2°	48,5°
28	47,4°	48,5°
29	47,0°	48,5°

Nr.	Vor der Inversion	Nach der Inversion
30	47,0°	48,0°
31	46,0°	47,2°
32	45,0°	46,0°
33	47,2°	48,3°
34	46,3°	47,2°
35	46,0°	47,0°
36	48,4°	49,3°
37	46,4°	47,6°
38	46,0°	47,1°
39	47,2°	48,0°
40	46,4°	47,4°
41	47,9°	48,9°
42	45,4°	47,3°

Kunsthonige.

Nr.	Vor der Inversion	Nach der Inversion
45	45,3°	46,2°
46	45,5°	47,1°
47	45,0°	46,9°
48	46,0°	48,2°
49	46,1°	47,7°
50	45,9°	49,1°
51	46,2°	48,0°
52	44,6°	45,2°
53	—	—
54	47,5°	50,3°
55	46,4°	47,4°

Die Nummern beziehen sich auf die in den späteren Tabellen angeführten Honige. Wie aus den Zahlen hervorgeht, geben die Natur- und Kunsthonige annähernd die gleichen Werte. Man gelangt auf diesem Wege also nicht zu Anhaltspunkten für die Beurteilung.

Chemische Untersuchung authentischer Proben unter spezieller Berücksichtigung der Stickstoffsubstanzen.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit bestand darin, durch die nähere Untersuchung der Stickstoffsubstanz in einer Reihe Natur- und Kunsthonigen die Art und Mengenverhältnisse derselben kennen zu lernen und ihre Bedeutung für die Beurteilung des Honigs festzusetzen.[1])

[1]) Vor kurzem, nachdem diese Arbeit eingereicht war, erschien eine Publikation von *Witte* über Honiguntersuchungen in der Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1909, **18**, 11, S. 625, welche unter Bezugnahme auf meine vorläufige Mitteilung in der gleichen Zeitschrift (1909, **17**, 3, S. 128) teilweise ebenfalls die Stickstoffsubstanzen behandelt und zu recht erfreulichen Resultaten gelangt.

Zu diesem Zwecke wurden eine Reihe Honigproben von den verschiedensten Gegenden der Schweiz und einige ausländische Proben der Analyse unterworfen. Ich bin Herrn Dr. Kramer in Zürich zum besten Dank verpflichtet für die bereitwillige Zustellung einer grössern Anzahl authentischer Honigproben.

Um ein möglichst genaues Kriterium über die Echtheit der Honige zu erhalten, wurden alle Proben eingehend analysiert und zwar nach den im « Schweizerischen Lebensmittelbuch » angeführten Methoden.

Der Wassergehalt wurde in ca. 1 g mit Sand innig gemischtem Honig durch zweistündiges Trocknen im Glyzerintrockenschrank bestimmt.

Die Ermittlung der Mineralstoffe wurde mit 5 g Honig vorgenommen, die in einer flachen Platinschale auf dem Finkener'schen Turm verkohlt und nachher im Muffelofen vollständig verbrannt wurden.

Zur Bestimmung der Acidität wurden 10 g Honig in Wasser gelöst, mit $\frac{n}{10}$-Lauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriert und die Menge der Säure durch Multiplikation der verbrauchten cm^3 $\frac{n}{10}$-Lauge mit 0,0046 als Ameisensäure berechnet.

Der Invertzuckergehalt wurde gewichts-analytisch nach Allihn bestimmt. 10 g Honig wurden in 200 cm^3 Wasser gelöst und filtriert. Vom Filtrat wurden 50 cm^3 auf 250 verdünnt, und 25 cm^3 von dieser Lösung mit 50 cm^3 Fehling'scher Lösung und ca. 50 cm^3 Wasser in einer Porzellanschale gemischt, zum Sieden erhitzt und während zwei Minuten im Kochen erhalten. Hierauf wurde das abgeschiedene Kupferoxydul in einem Allihn'schen Asbestfilterröhrchen gesammelt, zunächst mit heissem Wasser, hierauf mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, getrocknet und gewogen. Die dem gefundenen Kupferoxydul entsprechende Menge von Invertzucker wurde aus einer Zuckertabelle ermittelt.

Zur Bestimmung des Rohrzuckers wurden 50 cm^3 der Lösung (10 zu 200) auf 100 cm^3 verdünnt und mit 1 Vol.-‰ Salzsäure versetzt. Nach halbstündigem Erhitzem im Wasserbade wurde neutralisiert, auf 250 cm^3 ergänzt und dann der Zucker wie oben bestimmt. Zur Umrechnung auf Rohrzucker wird die Differenz der beiden Bestimmungen mit 0,95 multipliziert.

Die optische Untersuchung der 20prozentigen, durch Tierkohle entfärbten Honiglösung wurde im Polarisationsapparat von Wild vorgenommen und dabei die Drehung im 200 mm-Rohr bestimmt. Die erhaltenen Grade wurden mit $^5/_3$ multipliziert und dadurch die Drehung der Lösung in der Konzentration von 1 + 2 erhalten.

Da die Bestimmung des Dextringehaltes nach dem Verfahren von König und Karsch[1]) stets zu hoch ausfällt, was daher rühren dürfte, dass leicht etwas Zucker an dem Dextrin haften bleibt, wurde der Dextringehalt (einschliesslich Stickstoffsubstanz, Wachs etc) aus der Differenz berechnet.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1895, 34, 13 und 14.

Um die in der Literatur angegebenen Werte über den Stickstoffgehalt des Honigs zu kontrollieren und zu vermehren, wurde die Bestimmung des Gesamtstickstoffs in allen Proben ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden ca. 5 g Honig durch Differenzwägung aus einem kleinen Wägegläschen in einen Kjeldahlkolben aus Kaliglas gebracht. Wegen der starken Ausscheidung von Kohle und wegen Spritzens muss der Kolben einen Rauminhalt von einem halben Liter und einen langen Hals besitzen. Zu einer vollständigen Verbrennuug sind 25 bis 30 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure notwendig. Der Zusatz von 0,5 g Quecksilber hilft den Verbrennungsprozess wesentlich beschleunigen.

Sodann wurde der Kolben mit seinem Inhalte auf ein Drahtnetz gebracht, der Hals schief nach oben gerichtet, und mit kleiner Flamme erhitzt. Bei stärkerer Erhitzung findet unter heftiger Reaktion und Gasentwicklung ein Spritzen der Flüssigkeit statt. Der Prozess ist nach anderthalb bis zwei Tagen beendigt und die Flüssigkeit erscheint wasserhell. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit mit destilliertem Wasser verdünnt und in einen kupfernen, ca. 700 cm^3 fassenden Destillierkolben gespült. Die Destillation wurde ohne Wasserkühlung vorgenommen.

Um Verluste von Ammoniak vollständig zu vermeiden, wurde die Destillation in der Weise ausgeführt, dass der Kupferkolben mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen geschlossen wurde. Durch die eine Bohrung führte das gebogene Kugelrohr, welches in ein $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure enthaltendes Kölbchen tauchte. Die andere Oeffnung wurde mit einem Scheidetrichter versehen, der zur Einfüllung von ca. 90 cm^3 Natronlauge (40 %ig) und 40 cm^3 Natriumsulfitlösung diente. Ich habe mittelst der Anwendung des Trichters bei parallelen Versuchen sehr gut übereinstimmende Resultate erhalten. Nach einer Stunde wurde die Destillation unterbrochen und nach dem Erkalten eine der vorgelegten Schwefelsäure äquivalente Menge Ammoniaklösung in die Vorlage gegeben. Das überdestillierte Ammoniak wurde durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator bestimmt. Die gefundene Stickstoffmenge, mit 6,25 multipliziert und auf 100 g Honig umgerechnet, wurde als Stickstoffsubstanz im Honig angenommen.

Die Resultate dieser Versuche sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben.

Schon *Bräutigam*[1]) hat gefunden, dass alle von ihm untersuchten Honige Eiweissreaktion gaben. Es war nun nicht uninteressant, festzustellen, ob die Gesamtmenge der Stickstoffsubstanz im Honig als Eiweiss vorhanden sei. Zu diesem Zwecke wurden verdünnte Honiglösungen teils mit Tanninlösung, teils mit einer schwefelsauren Phosphorwolframsäurelösung gefällt, die abgeschiedenen Eiweissverbindungen abfiltriert und der Stickstoff darin wie vorher nach Kjeldahl bestimmt.

In einem reinen Blütenhonig mit 0,37 % Gesamtstickstoffsubstanz ergab

[1]) Pharm. Zeitung 1902, 47, 109.

die Tanninfällung 0,21 % Eiweiss, die Phosphorwolframsäurefällung 0,20 %. Etwas mehr als die Hälfte der Gesamtstickstoffsubstanz ist demnach hier als Eiweiss vorhanden.

Um einen eventuellen Gehalt an Ammoniakstickstoff zu ermitteln, wurden 20 g von derselben Honigprobe in Wasser gelöst und mit Magnesia destilliert. Von der vorgelegten Normalsäure wurde nichts verbraucht, es war also kein Ammoniak vorhanden. Eine Destillation mit Baryumkarbonat ergab das gleiche Resultat. Der nichtfällbare Rest der Gesamtstickstoffsubstanz (0,17 %) muss daher als Amidstickstoff betrachtet werden. Bräutigam behauptet, dass Peptone im Honig vorhanden seien.

Ein anderer Blütenhonig mit 0,29 % Gesamtstickstoff ergab 0,16 % Albumin. Der Verbrauch an $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure nach der Destillation mit Magnesia war auf 100 g Honig umgerechnet 1,30 cm³, entsprechend 0,003 g NH_3.

Dieselben Versuche, mit andern Proben ausgeführt, ergaben für:

	Stickstoff-substanz	Albumin	Amidstickstoff-substanz	NH_3
Blütenhonig einheimischer	0,43 %	0,22 %	0,21 %	0
Havanahonig	0,45 %	0,20 %	0,24 %	Spur
Blütenhonig einheimischer	0,31 %	0,19 %	0,12 %	0
Kunsthonig	0,106 %	0,02 %	0,08 %	Spur
Kunsthonig	0,20 %	0,11 %	0,09 %	0

Die letzte Probe war aus einer Apotheke bezogen und musste als eine Mischung von Natur- und Kunsthonig angesehen werden. Nach diesen Analysenergebnissen ist ungefähr die Hälfte der Stickstoffsubstanz im Honig als Eiweiss vorhanden. Der übrige Teil wird wahrscheinlich als Spaltungsprodukt desselben, als Amidstickstoff, aufzufassen sein. Der Gehalt an Ammoniakstickstoff ist in den meisten Fällen minimal und kaum bestimmbar.

Wie eine Reihe Analysen gezeigt haben, erscheint der Unterschied im Gehalt an Gesamtstickstoff in Kunsthonigen und in Naturhonigen gar nicht unbedeutend. Da speziell der Albumingehalt in Kunsthonigen sehr gering ist oder oft ganz fehlt, ist die Ermittlung des letzteren für die Beurteilung ein viel besseres Kriterium als die Bestimmung der Gesamtstickstoffsubstanz. Die Ausfällung des Albumins und die nachfolgende Abfiltrierung und Verbrennung nach der Methode von Kjeldahl ist aber sehr umständlich und zeitraubend. Um diese Operation zu umgehen, wurde die Albuminfällung in langen, dazu konstruierten Röhren vorgenommen und das Volumen des Niederschlages abgelesen. Die Röhren haben eine ähnliche Form wie die in ihrem untern Teile verengten Reagenzgläser von Barth für die Gerbsäurebestimmung in Wein. Die Röhren fassen 40 cm³, der untere verengte Teil von 8 mm Durchmesser ist in $^1/_{10}$ cm³ eingeteilt und fasst etwas über 4 cm³. Im obern 16 mm weiten Teil beginnt die Einteilung und zwar in $^1/_2$ cm³ erst bei 20 und geht bis auf 40 cm³. Damit der Niederschlag sich

besser absetzt, muss der Uebergang des weitern Rohres zum engern auf etwa 3 cm³ Länge verteilt sein.

Für die Ausfällung des Albumins sind eine Reihe Reagenzien versucht worden. Ich habe schon darauf aufmerksam gemacht (vergl. Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1909, **17**, 3, S. 128), dass eine ½prozentige Gerbsäurelösung sich hiezu gut eignet. Der Niederschlag wird dadurch allerdings sehr voluminös und, da die Albuminflocken sich oft schon im obern Teile des Rohres zusammenballen, läuft man Gefahr, dass sich die verschiedenen Schichten des Niederschlages ungleich kompakt absetzen, so dass man bei paralellen Versuchen nicht vollständig übereinstimmende Werte bekommt. Es hat sich gezeigt, dass der Versuch mit einer schwefelsauren Lösung von Phosphorwolframsäure viel günstiger verläuft. Die Flocken werden kleiner und setzen sich viel rascher und gleichmässiger ab. Dass dadurch die gleiche Menge Albumin ausgefällt wird, haben die vorher erwähnten Versuche gezeigt.

Die Versuchsanordnung gestaltet sich wie folgt: In die obenerwähnte Glasröhre werden 20 cm³ einer filtrierten, 10prozentigen Lösung des Honigs und 5 cm³ Reagenz (Phosphorwolframsäure 2 g, Schwefelsäure (1+4) 20 g, Wasser 80 g) gegeben. Hierauf wird mit destilliertem Wasser bis zu 40 cm³ aufgefüllt und vorsichtigt gemischt. Kräftiges Umschütteln würde bewirken, dass kleine Luftblasen an den Flocken anhaften und das Sinken derselben verhindern. Es ist daher ein ruhiges, gleichmässiges Schütteln erforderlich. Die Ausfällung erfolgt gewöhnlich erst nach einiger Zeit in Form eines flockigen Niederschlages. Durch Drehungen des Rohres um die Längsachse kann das Absetzen befördert werden. Nach 24stündigem Stehen wird das Volumen des Niederschlages in cm³ abgelesen.

Nach diesem Verfahren sind alle in den Tabellen aufgeführten Honige untersucht. Das Volumen des Albuminniederschlages schwankt bei den Naturhonigen in den äussersten Grenzen zwischen 0,60 cm³ und 2,7 cm³. Da im Vergleich hierzu die Kunsthonige gar keinen oder erheblich weniger Niederschlag geben, so ist das Verfahren zur Vorprüfung bei der Beurteilung des Honigs sehr zu empfehlen. Es ist selbstverständlich, dass diese Methode allein nicht immer genügt, um einen Naturhonig von einem Kunsthonig zu unterscheiden. Dies gelingt immerhin ganz gut, wo es sich um einen reinen Kunsthonig oder einen solchen handelt, dem nur wenig Naturhonig beigegemischt wurde.

Die 10 Proben der Tabelle I waren alle aus dem Kanton Bern und von Lebensmittelinspektoren bei den betreffenden Imkern persönlich erhoben worden. Nr. 1, 5, 7, 8, 9 und 10 waren stark kandiert und von braungelber Farbe. Die anderen waren dunkler und zeigten keine Spur von Kristallisation, trotzdem sie längere Zeit im Laboratorium gestanden hatten. Das sonstige Verhalten dieser Honige, der hohe Dextringehalt und die teilweise Rechtsdrehung lässt vermuten, dass hier eine Mischung von Blüten- und Coniferenhonig vorlag. Das mikroskopische Bild des Sediments sämtlicher

Tabelle I.

Naturhonige.

Bestandteile	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Wasser	16,27 %	14,97 %	21,42 %	20,50 %	20,43 %
Invertzucker	66,32 %	65,96 %	64,40 %	72,30 %	74,59 %
Saccharose	5,35 %	5,39 %	4,26 %	1,85 %	2,95 %
Säure (als Ameisensäure berechnet)	0,14 %	0,12 %	0,12 %	0,14 %	0,08 %
Mineralstoffe	0,55 %	0,44 %	0,41 %	0,13 %	0,75 %
Dextrin (einschl. Stickstoffsubstanz, Wachs etc.)	11,37 %	13,12 %	9,39 %	5,08 %	1,20 %
Polarisation der Lösung 1 : 2 im 200 mm-Rohr (Wild):					
a) vor der Inversion	—	—	+ 2,17°	— 7,20°	— 8,00°
b) nach der Inversion	—	—	inakt.	— 7,50°	— 8,66°
Stickstoffsubstanz	0,49 %	0,36 %	0,39 %	0,36 %	0,34 %
	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Albumin-Niederschlag	1,15	1,05	1,00	1,00	1,00

Bestandteile	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
Wasser	17,79 %	19,82 %	16,60 %	19,01 %	18,55 %
Invertzucker	66,96 %	74,05 %	73,46 %	73,06 %	75,74 %
Saccharose	6,67 %	1,77 %	5,15 %	3,11 %	3,30 %
Säure (als Ameisensäure berechnet)	0,15 %	0,12 %	0,09 %	0,12 %	0,08 %
Mineralstoffe	0,38 %	0,15 %	0,36 %	0,31 %	0,04 %
Dextrin (einschl. Stickstoffsubstanz, Wachs etc.)	8,05 %	4,09 %	4,34 %	4,39 %	2,29 %
Polarisation der Lösung 1 : 2 im 200 mm-Rohr (Wild):					
a) vor der Inversion	+ 2,75°	— 8,28°	+ 0,66°	— 2,13°	— 6,83°
b) nach der Inversion	— 0,33°	— 9,00°	— 2,66°	— 3,93°	— 7,33°
Stickstoffsubstanz	0,40 %	0,43 %	0,37 %	0,38 %	0,31 %
	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Albumin-Niederschlag	1,10	1,20	1,20	1,00	0,60

Proben zeigte neben Pollenkörnern Wachspartikelchen und Blütenteile. Nr. 10 fiel durch den hohen Invertzuckergehalt und den niedrigen Aschengehalt auf. Die Farbe war ganz weiss. Dass diese Probe ganz unverfälscht war, erscheint ziemlich zweifelhaft; es ist vielmehr anzunehmen, dass eine Fütterung mit Invertzucker stattgefunden hatte, wie dies schon früher bei dem gleichen Imker bemerkt worden war. Auffallend erscheint jedenfalls der geringe Mineralstoffgehalt. Auch der Gehalt an Albumin ist hier ziemlich niedrig. Es sei zwar an dieser Stelle schon bemerkt, dass

Tabelle II.

Naturhonige.

Bestandteile	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15
Wasser	20,23 %	18,72 %	15,99 %	20,82 %	16,62 %
Invertzucker	73,76 %	73,96 %	63,12 %	62,71 %	70,94 %
Saccharose	4,86 %	3,76 %	10,56 %	5,86 %	2,00 %
Säure (als Ameisensäure berechnet)	0,09 %	0,08 %	0,18 %	0,11 %	0,19 %
Mineralstoffe	0,10 %	0,13 %	0,59 %	0,80 %	0,42 %
Dextrin (einschl. Stickstoffsubstanz, Wachs etc.)	0,96 %	3,35 %	9,56 %	9,70 %	9,83 %
Polarisation der Lösung 1 : 2 im 200 mm-Rohr (Wild):					
a) vor der Inversion	— 4,80°	— 6,16°	—	+ 9,16°	—
b) nach der Inversion	— 7,00°	— 7,50°	—	+ 6,00°	—
Stickstoffsubstanz	0,28 %	0,33 %	0,34 %	0,37 %	0,62 %
	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Albumin-Niederschlag	0,90	0,60	1,00	0,95	2,70

Bestandteile	No. 16	No. 17	No. 18	No. 19	No. 20
Wasser	19,51 %	20,80 %	18,21 %	18,65 %	18,00 %
Invertzucker	73,45 %	72,60 %	71,06 %	72,88 %	70,73 %
Saccharose	1,18 %	1,83 %	3,86 %	1,60 %	5,17 %
Säure (als Ameisensäure berechnet)	0,17 %	0,16 %	0,10 %	0,13 %	0,14 %
Mineralstoffe	0,28 %	0,25 %	0,20 %	0,31 %	0,19 %
Dextrin (einschl. Stickstoffsubstanz, Wachs etc.)	5,41 %	4,36 %	6,57 %	6,43 %	5,77 %
Polarisation der Lösung 1 : 2 im 200 mm-Rohr (Wild):					
a) vor der Inversion	—	—	— 5,00°	— 5,50°	— 5,63°
b) nach der Inversion	—	—	— 8,17°	— 6,17°	— 7,66°
Stickstoffsubstanz	0,68 %	0,55 %	0,39 %	0,34 %	0,40 %
	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Albumin-Niederschlag	2,20	1,90	1,20	1,00	1,20

eine künstliche Fütterung der Bienen mit Zucker in irgend einer Form kaum einen erheblichen Einfluss auf den Stickstoffgehalt des Honigs haben kann, weil man annehmen muss, dass die Stickstoffsubstanz erst im Organismus der Biene in den Honig gelangt. Wenn trotzdem bei künstlicher Fütternng der Albumingehalt niedrige Werte gibt, so mag dies vielleicht daher rühren, dass das Rohmaterial von den Bienen weniger sorgfältig bearbeitet wird, als bei der natürlichen Ernährung.

Tabelle III.

Naturhonige.

Bestandteile	No. 21	No. 22	No. 23	No. 24	No. 25
Wasser	17,12 %	18,08 %	18,95 %	17,70 %	19,05 %
Invertzucker	65,78 %	70,69 %	70,68 %	72,65 %	72,12 %
Saccharose	4,62 %	4,48 %	4,68 %	3,28 %	2,44 %
Säure (als Ameisensäure berechnet)	0,14 %	0,14 %	0,11 %	0,09 %	0,14 %
Mineralstoffe	0,50 %	0,18 %	0,11 %	0,14 %	0,30 %
Dextrin (einschl. Stickstoffsubstanz, Wachs etc.)	11,84 %	6,43 %	5,47 %	6,14 %	5,95 %
Polarisation der Lösung 1 : 2 im 200 mm-Rohr (Wild):					
a) vor der Inversion	+ 1,33°	— 6,17°	— 7,50°	— 7,66°	— 5,99°
b) nach der Inversion	—	— 8,00°	—10,10°	— 8,50°	— 6,99°
Stickstoffsubstanz	0,46 %	0,43 %	0,36 %	0,30 %	0,50 %
	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Albumin-Niederschlag	1,15	1,60	1,10	0,80	1,60

Bestandteile	No. 26	No. 27	No. 28	No. 29	No. 30
Wasser	17,22 %	18,30 %	18,52 %	17,53 %	16,80 %
Invertzucker	67,40 %	71,52 %	72,01 %	67,42 %	73,23 %
Saccharose	4,23 %	5,72 %	2,83 %	5,26 %	2,99 %
Säure (als Ameisensäure berechnet)	0,14 %	0,09 %	0,07 %	0,09 %	0,11 %
Mineralstoffe	0,47 %	0,03 %	0,18 %	0,53 %	0,34 %
Dextrin (einschl. Stickstoffsubstanz, Wachs etc.)	10,54 %	4,34 %	6,39 %	9,17 %	6,53 %
Polarisation der Lösung 1 : 2 im 200 mm-Rohr (Wild):					
a) vor der Inversion	— 0,83°	— 6,16°	— 4,33°	— 0,83°	— 4,50°
b) nach der Inversion	— 1,80°	— 8,15°	— 5,33°	— 2,93°	— 6,00°
Stickstoffsubstanz	0,38 %	0,23 %	0,28 %	0,21 %	0,46 %
	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Albumin-Niederschlag	1,20	0,70	0,80	0,60	1,30

Wie aus den Tabellen hervorgeht, gibt sowohl der Stickstoffgehalt als die Albuminfällung in den übrigen Proben sehr konstante Zahlen.

Die Reaktion von Ley war bei allen Proben durchaus normal, die Fiehe'sche Reaktion fiel überall negativ aus.

Die 10 Proben der Tabelle II stammten ebenfalls von verschiedenen Gegenden der Schweiz. Die 4 letztern waren uns als authentische Honige aus dem Kanton Zürich eingeschickt worden. Die Farbe war hellgelb, bei Nr. 13, 14 und 15 etwas dunkler. Die Proben zeigten alle deutliche Kri-

Tabelle IV.

Naturhonige.

Bestandteile	No. 31	No. 32	No. 33	No. 34	No. 35
Wasser	18,78 %	21,83 %	19,39 %	18,77 %	19,96 %
Invertzucker	65,16 %	66,35 %	69,29 %	72,64 %	70,05 %
Saccharose	5,28 %	1,81 %	2,32 %	3,47 %	1,83 %
Säure (als Ameisensäure berechnet)	0,12 %	0,09 %	0,10 %	0,06 %	0,10 %
Mineralstoffe	0,44 %	0,21 %	0,38 %	0,15 %	0,27 %
Dextrin (einschl. Stickstoffsubstanz, Wachs etc.)	10,22 %	9,51 %	8,52 %	4,91 %	7,79 %
Polarisation der Lösung 1 : 2 im 200 mm-Rohr (Wild):					
a) vor der Inversion	— 2,23°	— 5,33°	— 5,00°	— 8,00°	— 7,00°
b) nach der Inversion	— 4,00°	— 6,20°	— 6,06°	— 9,83°	— 8,00°
Stickstoffsubstanz	0,33 %	0,28 %	0,44 %	0,23 %	0,39 %
	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Albumin-Niederschlag	0,80	0,80	1,20	0,70	1,20

Bestandteile	No. 36	No. 37	No. 38	No. 39	No. 40
Wasser	15,75 %	21,40 %	20,78 %	19,33 %	18,11 %
Invertzucker	75,96 %	72,80 %	73,58 %	73,82 %	71,70 %
Saccharose	3,34 %	0,92 %	0,46 %	0,56 %	2,95 %
Säure (als Ameisensäure berechnet)	0,06 %	0,08 %	0,07 %	0,08 %	0,07 %
Mineralstoffe	0,22 %	0,19 %	0,08 %	0,18 %	0,39 %
Dextrin (einschl. Stickstoffsubstanz, Wachs etc.)	4,67 %	4,61 %	5,03 %	6,03 %	6,78 %
Polarisation der Lösung 1 : 2 im 200 mm-Rohr (Wild):					
a) vor der Inversion	— 5,50°	—10,16°	— 8,83°	—10,83°	— 6,16°
b) nach der Inversion	— 6,60°	—10,50°	— 9,05°	—11,50°	— 7,50°
Stickstoffsubstanz	0,29 %	0,41 %	0,22 %	0,33 %	0,38 %
	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Albumin-Niederschlag	0,80	1,30	0,60	1,30	1,20

stallisation und waren teilweise ganz fest geworden. Das mikroskopische Bild des Sedimentes zeigte zahlreiche Pollenkörner, Wachspartikelchen und Spuren von Sand. Nr. 12 musste nach den Analysenergebnissen als Naturhonig anerkannt werden, er war aber wegen eingetretener Gährung geringwertig und kaum zum direkten Genuss mehr geeignet. Nr. 13, 14 und 15 zeichneten sich durch einen höhern Dextringehalt aus, was daher rühren mag, dass die Honige grösstenteils Coniferenhonige waren. Nr. 15 war aus einer Apotheke bezogen und reich an fällbarer Stickstoffsubstanz.

Um zu konstatieren, ob eine Erwärmung des Honigs einen Einfluss auf den Gehalt an fällbarer Stickstoffsubstanz hat, wurden 10 g von diesem Honig in einem Becherglas auf dem siedenden Wasserbade 10 Minuten lang erwärmt, in 90 cm³ Wasser gelöst und filtriert. 20 cm³ dieser Lösung ergaben mit Phosphorwolframlösung die gleiche Menge Albuminfällung wie vorher.

Der Gehalt an Stickstoffsubstanz und die Albuminfällungen sind in diesen 10 Honigen ziemlich schwankend. Die geringe Albuminfällung in Nr. 12 steht vielleicht mit der Gährung des Honigs in Zusammenhang, wodurch eine Veränderung, z. B. eine teilweise Ausfällung der Stickstoffsubstanzen leicht möglich wäre.

Die Reaktionen von Fiehe und Ley fielen normal aus; nur Nr. 15 gab eine schwache Rotfärbung mit Resorcinsalzsäure.

Die Analysenergebnisse betreffend die Honige in Tabelle III, die als authentische Proben zu bezeichnen waren, sind durchaus normal; nur der geringe Aschengehalt in Nr. 27 ist auffällig und möge als Beweis dafür dienen, dass echte Bienenhonige unter Umständen einen niedrigeren Aschengehalt als 0,10 % haben können. Die Farbe dieser Probe war fast weiss und der Geschmack und Geruch angenehm aromatisch. Die übrigen Proben waren mehr oder weniger gelbbraun und alle stark kandiert. Die Reaktion von Fiehe fiel bei Nr. 24 schwach positiv aus, ebenfalls war die Ley'sche Reaktion nicht vollständig normal, indem das Reaktionsgemisch fast braunschwarz und ohne Fluorescenz erschien.

Trotz dieser Tatsachen ist die Echtheit dieses Honigs nicht zu bezweifeln.

Tabelle V.

Ueberseeische Honige.

Bestandteile	No. 41	No. 42	No. 43	No. 44
Wasser	16,24 %	21,13 %	—	—
Invertzucker	63,32 %	70,52 %	—	—
Saccharose	6,73 %	0,29 %	—	—
Säure (als Ameisensäure berechnet)	0,16 %	0,10 %	—	—
Mineralstoffe	0,46 %	0,47 %	—	—
Dextrin (einschl. Stickstoffsubstanz, Wachs etc.)	13,09 %	7,49 %	—	—
Polarisation der Lösung 1:2 im 200 mm-Rohr (Wild):				
a) vor der Inversion	+ 4,04°	— 4,69°	—	—
b) nach der Inversion	+ 1,52°	— 4,83°	—	—
Stickstoffsubstanz	0,55 %	0,48 %	0,45 %	0,50 %
	cm³	cm³	cm³	cm³
Albumin-Niederschlag	1,30	0,90	0,90	1,10

Nur zwei von den in der Tabelle IV aufgeführten Honigen (Nr. 31 und Nr. 36) waren aus der Schweiz; die andern waren aus verschiedenen Gegenden Norwegens. Nr. 31 war ein Blütenhonig aus dem Kanton Schwyz. Die Farbe war ziemlich stark gelb und die Konsistenz fast butterähnlich. Das mikroskopische Bild sämtlicher Proben zeigte neben Pollenkörnern und Wachs Spuren von Sand. Nr. 32 war nicht kandiert und ziemlich dünnflüssig. Er war nach dem Ausschleudern koliert und dabei schwach erwärmt worden. Nr. 38 war fast ganz weiss und als Kleehonig bezeichnet. Der Aschengehalt ist hier auch unter der gewöhnlich angenommenen Grenze.

Die Reaktionen von Fiehe und Ley waren in allen Proben normal.

Wegen der geringen zu Gebote stehenden Menge, war eine vollständige Analyse von den zwei letzten Proben in der Tabelle V nicht möglich. Die Proben waren ziemlich unrein, die wässrige Lösung setzte viel Bodensatz ab. Das mikroskopische Bild zeigte neben zahlreichen Pollenkörnern und Wachspartikelchen Sand und Teile von Bienen. Die Reaktionen von Fiehe und Ley fielen auch hier normal aus.

Nr. 45 (Tabelle VI) war als Tafelhonig bezeichnet und von einem Honigfabrikanten bezogen. Die Probe war tief dunkelbraun gefärbt und ohne jede Kristallisation, der Geschmack fade und wenig aromatisch. Der hohe Dextringehalt liess vermuten, dass dieses Produkt grösstenteils aus Stärkesirup bestand. Es zeigte auch nach dem Verfahren von Beckmann mit Barytwasser und Methylalkohol eine starke Ausscheidung von Dextrin. Das mikroskopische Bild des Sedimentes zeigte neben vereinzelten Pollenkörnern und Wachspartikelchen Stärkekörner und Spuren von Sand. Die Reaktion von Fiehe fiel positiv aus und gab sofort eine starke Rotfärbung. Nach dem Verfahren von Ley ergab das Reaktionsgemisch eine starke Silberabscheidung und eine schwarzbraune Farbe ohne Fluorescenz.

Nr. 48 war aus derselben Fabrik wie Nr. 45 und als Backhonig bezeichnet. Der Gehalt an Dextrin war hier gering. Die Reaktion von Fiehe fiel positiv aus; nach Ley war das Reaktionsgemisch braunschwarz. Dieser Backhonig gab keine Albuminfällung, trotzdem Pollenkörner, die auf Zusatz von Naturhonig hindeuteten, vorhanden waren.

Nr. 46 und 47 waren beide aus einer und derselben Fabrik und als Kunsthonige bezeichnet. Nach der Erklärung des Fabrikanten war Nr. 46 mit Naturhonig aromatisiert. Sie gaben beide die Reaktion von Fiehe nicht. Diese zwei Proben sind somit interessant, indem sie zeigen, dass eine Rohrzuckerlösung sich so invertieren lässt, dass die Reaktion von Fiehe ausbleibt. Die Ley'sche Reaktion ergab in beiden eine grauschwarze Schmiere. Nr. 47 zeigte keine Albuminfällung und keine Pollenkörner im Sediment.

Die Albuminfällung blieb auch bei Nr. 49, der als Raffinadenhonig verkauft worden war, vollständig aus. Ebenso lässt der hohe Rohrzuckergehalt ohne weiteres ein Kunstprodukt erkennen. Diese Probe war ausserdem künstlich gefärbt.

Zum Nachweis der künstlichen Färbung wurden 5 g Honig in 50 cm^3

Tabelle VI.

Kunsthonige.

Bestandteile	No. 45	No. 46	No. 47	No. 48	No. 49
Wasser	24,44 %	22,32 %	23,07 %	22,56 %	22,46 %
Invertzucker	51,72 %	73,04 %	73,15 %	69,02 %	30,52 %
Saccharose	5,21 %	4,52 %	3,12 %	7,13 %	40,24 %
Säure (als Ameisensäure berechnet)	0,07 %	0,03 %	0,001 %	0,23 %	0,05 %
Mineralstoffe	0,26 %	0,05 %	0,03 %	0,13 %	0,44 %
Dextrin (einschl. Sfickstoffsubstanz, Wachs etc.)	18,30 %	0,04 %	0,63 %	0,93 %	6,29 %
Polarisation der Lösung 1 : 2 im 200 mm-Rohr (Wild):					
a) vor der Inversion	—	— 8,50°	—9,17°	— 5,85°	+27,18°
b) nach der Inversion	—	— 9,50°	-11,00°	— 8,10°	+ 1,66°
Stickstoffsubstanz	0,15 %	0,16 %	0,06 %	0,13 %	0,13 %
	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Albumin-Niederschlag	0,10	0,20	0	0	0

Bestandteile	No. 50	No. 51	No. 52	No. 53	No. 54	No. 55
Wasser	22,10 %	21,35 %	22,90 %	17,51 %	17,11 %	18,40 %
Invertzucker	53,68 %	53,58 %	68,92 %	45,58 %	40,05 %	65,50 %
Saccharose	7,79 %	12,16 %	0,36 %	22,13 %	5,51 %	6,02 %
Säure (als Ameisensäure berechnet)	0,03 %	0,07 %	0,08 %	0,07 %	0,09 %	0,08 %
Mineralstoffe	0,16 %	0,16 %	0,20 %	0,28 %	0,23 %	0,39 %
Dextrin (einschl. Stickstoffsubstanz. Wachs etc.)	16,24 %	12,68 %	7,54 %	14,43 %	37,01 %	9,61 %
Polarisation der Lösung 1:2 im 200 mm-Rohr (Wild):						
a) vor der Inversion	+25,33°	+21,66°	— 8,33°	+32,50°	+56,5 °	+12,26°
b) nach der Inversion	+20,06°	+13,66°	— 8,50°	+20,33°	+52,30°	+ 8,9 °
Stickstoffsubstanz	0,11 %	0,11 %	0,20 %	0,12 %	0,11 %	0,13 %
	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Albumin-Niederschlag	0,20	0,20	0,50	0	0	0

Wasser gelöst, mit einigen Tropfen einer 10prozentigen Kaliumbisulfatlösung versetzt und mit weissem Wollgarn ca. 5 Minuten gekocht. Das Wollgarn wurde stark gelb gefärbt und die Farbe blieb beim Auskochen mit Wasser unverändert.

Nr. 50 war unter dem Namen «Blütenhonig mit Alpenblütenauszug» verkauft worden. Die Reaktionen von Fiehe und Ley fielen sowohl für diese als die folgenden Proben normal aus.

Nr. 52 war aus einer Apotheke bezogen und dort als Naturhonig verkauft worden. Er musste aber wegen der zahlreichen Stärkekörner als eine Mischung von Naturhonig mit Stärkesirup aufgefasst werden.

Die Analysenergebnisse von Nr. 55 sind interessant, weil hier die Zahlen für einen Naturhonig sprechen. Einzig der geringe Gehalt an Stickstoffsubstanz, die fehlende Albuminfällung und die Reaktionen von Fiehe und Ley konnten dazu berechtigen, das Produkt zu beanstanden. Uebrigens sprach auch der niedrige Preis entschieden für ein Kunstprodukt.

Neben den hier angeführten Analysen von Kunsthonigen wurden einige authentische Kunsthonige nur auf den Gehalt an Stickstoffsubstanz und Albuminfällung untersucht. Eine vollständige Analyse war wegen der geringen Menge an verfügbarem Material nicht möglich. Der Gehalt an Stickstoffsubstanz betrug bei diesen nicht über 0,15 %. Die Albuminfällung blieb bei allen aus.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, ist der Gehalt an Stickstoffsubstanz in den Naturhonigen bedeutend grösser, als in den Kunsthonigen. Der schwache, oder ganz fehlende Albuminniederschlag bei den letztern scheint besonders charakteristisch zu sein. Die Quantitäten des Niederschlages betrugen in Naturhonigen 0,60 bis 2,70 cm^3, im Mittel 1,10 cm^3, bei Kunsthonigen 0 bis 0,50 cm^3. Der Unterschied zwischen Naturhonig und Kunsthonig tritt demnach viel deutlicher hervor in diesen Niederschlagsmengen, als in dem Gehalt an gesamter Stickstoffsubstanz.

Der von *König*[1]) angegebene Durchschnittsgehalt an Stickstoffsubstanz im Naturhonig (1,42 %) ist sehr hoch. Ich habe im Mittel 0,39 % gefunden.

Sollte nun die Albuminfällung bei der Beurteilung von Honig zu den ausschlaggebenden Faktoren gerechnet werden, so würde der Fabrikant von Kunsthonig gewiss dafür Sorge tragen, dass demselben eine bestimmte Quantität an Albumin nicht fehle. Es ist deswegen von Wichtigkeit, die Eigenschaften des Honigalbumins zu kennen, um es gegebenen Falles von den beigemengten Eiweissarten unterscheiden zu können.

Zu diesem Zwecke hat *Bräutigam*[2]) das Honigalbumin mittelst konzentrierter Kochsalzlösung und Essigsäure abgeschieden. Es zeigte sich, dass dieses dem Blut- und Eieralbumin ähnlich ist, aber doch davon unterschieden werden kann. Versetzt man das essigsaure Filtrat mit einem Ueberschuss von Ammoniak, so entsteht ein flockiger Niederschlag, welcher beim Erwärmen auf ca. 50° an Umfang zunimmt. Diese Reaktion tritt nur bei Naturhonig deutlich auf. Bei Verwendung von Bluteiweiss und Kunsthonig zeigt das auf die gleiche Weise gewonnene Filtrat, mit Ammoniak versetzt, nur einen sehr geringen Niederschlag, während ein mit Eieralbumin und Kunsthonig dargestelltes Filtrat keine Fällung erkennen lässt. Wird je ein Teil dieser drei essigsauren Filtrate mit einigen Tropfen Karbolsäure

[1]) König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, I., S. 923.
[2]) Pharm. Zeitung 1902, 109.

versetzt und dann erwärmt, so zeigt sich in dem mit Bluteiweiss hergestellten Filtrate eine weisse Fällung. Verdünnte Natronlauge im Ueberschuss zugesetzt, lässt in dem Filtrate des Naturhonigs selbst beim Erwärmen auf 50° keine Fällung erkennen, während die beiden andern Filtrate eine deutliche flockige Ausscheidung, besonders beim Erwärmen auf 50° zeigen.

Auf Grund dieser Beobachtungen hat Bräutigam folgende Reaktionen vorgeschlagen:

1. Man löse den Honig in gleich viel Wasser, filtriere und vermische das Filtrat mit dem gleichen Volumen einer kaltgesättigten Kochsalzlösung, säure mit Essigsäure an und erhitze bis zum Kochen. Es lasse sich eine deutliche Abscheidung von Eiweiss erkennen.
2. Das von Chlornatrium möglichst befreite Honigeiweiss gebe, mit Essigsäure im Ueberschuss vermischt und erwärmt, nach dem Erkalten eine trübe Lösung, welche auf Zusatz von einigen Tropfen Chloroform sich vollständig aufhellt (Wachs). Zu diesem Versuche genügen auf 25 g Honig ca. 4 g Essigsäure, um das Honigalbumin zu lösen.
3. Das Filtrat, welches man nach der Eiweissabscheidung erhält, werde mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Es trete besonders beim Erwärmen auf 50° ein flockiger Niederschlag auf (Pepton?) (Eieralbumin gebe keine, Bluteiweiss nur eine geringe Abscheidung).
4. 10 g des Filtrates vermische man mit einigen Tropfen Karbolsäure und erhitze. Es zeige sich keine Fällung (frei von Bluteiweiss).
5. Verdünnte Natronlauge in Ueberschuss dem Filtrate hinzugefügt, soll, selbst auf 50° erwärmt, keine Abscheidung bewirken (frei von Blut- und Eiereiweiss).

Die Tatsache, dass die Eiweisssubstanzen erst durch den Organismus der Bienen in den Honig gelangen, rechtfertigt den Schluss, dass sie einen integrierenden Bestandteil des Honigs ausmachen und dass insbesondere die Bestimmung des fällbaren Anteiles der Stickstoffsubstanzen brauchbare Anhaltspunkte zur Beurteilung des Honigs liefert.

Würden aber die Kunsthonigfabrikanten dazu kommen, ihren Erzeugnissen, zur Vortäuschung einer Naturware, Eiweisssubstanzen zuzusetzen, so könnten die Reaktionen von Bräutigam gute Dienste leisten.[1])

---

[1]) Ich will nicht unterlassen, hier auch noch hinzuweisen auf die neueste sehr wertvolle Arbeit von *J. Langer:* «Beurteilung des Bienenhonigs und seiner Verfälschungen mittelst biologischer Eiweissdifferenzierung». Archiv f. Hygiene, Bd. 17, 3, S. 308.