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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 15 (1924)

Heft: 1

Artikel: Der mikrochemische Nachweis der Ameisensäure im Bienendarm und im Bienengift

Autor: Elser, E. / Burri, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984375

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: 13.07.2025

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

peraturen, 28—34°, rasch gärt. Sicher wird diese aber dann gute Dienste leisten und zur Geltung gelangen, wenn die gewöhnlichen Gärhefen durch schweflige Säure abgetötet oder für längere Zeit im Wachstum gehemmt werden, also in überschwefelten Obst- und Traubensäften, wie solche hie und da vorkommen, namentlich seit das Kaliummetasulfit in die Kellerpraxis Eingang gefunden und sich dort grosser Beliebtheit erfreut, gelegentlich aber, sei es aus Unkenntnis, sei es aus Bequemlichkeit, dass man die Dosen nicht abwiegt, im Uebermass dem Safte zugefügt wird. Stumm gebrannte Säfte in Gärung zu bringen ist nun aber, sofern man nicht zuwarten will, bis alle freie schweflige Säure verschwunden, eine etwas umständliche Sache, indem man nach dem Staffelverfahren zunächst eine kleinere Menge fremden gärenden Saftes mit einer kleineren Partie des stumm gebrannten mischt, um dann zu dem Gemisch im Stadium kräftiger Gärung eine weitere stumm geschwefelte Menge zu fügen und so das Experiment wiederholt bis alles in Gärung übergegangen. Vereinfacht wird dieses Verfahren kaum durch die Anwendung einer an schweflige Säure gewöhnten Hefe, von sog. Sulfithefen, die grösseren Mengen freier schwefliger Säure, wie sie oft in stummgebrannten Säften vorkommen, eben bei weitem nicht gewachsen sind und beim direkten Zusatz ebenfalls abgetötet würden. Dagegen wird man vom Staffelverfahren Umgang nehmen können, sofern man sich der Hefe Schizosaccharomyces liquefaciens bedient, wobei eine höhere Gärtemperatur, die ja bei stumm gebrannten Säften unbedenklich angewendet werden darf, sowie die Verwendung reichlicher Anstellhefe eine frühzeitig eintretende Gärung sehr begünstigen. Bei den ersten Anzeichen alkoholischer Gärung aber wird man nicht verfehlen, eine bewährte kräftige Weinheferasse dem Safte zuzufügen, die nun, da die freie schweflige Säure durch den Gärungsaldehyd gebunden worden, nicht mehr Gefahr läuft, vergiftet zu werden.

Schizosaccharomyces liquefaciens wird an die Zentralstelle für Pilzkulturen in Baarn (Holland) abgegeben werden.

Der mikrochemische Nachweis der Ameisensäure im Bienendarm und im Bienengift.

Von E. ELSER.

(Aus der Schweizerischen milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Versuchsanstalt auf dem Liebefeld bei Bern. Vorsteher: Prof. Dr. R. Burri.)

Auf Grund seiner ausführlichen Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Vakuumdampfdestillation beim Ameisensäurenachweis kommt *Th. Merl*, München[1]) zum Schluss, dass der Bienenkörper weder im Ab-

[1]) *Th. Merl:* Ueber die Verwendbarkeit der Vakuumdampfdestillation beim Ameisensäure-Nachweis, Z. U. N. G. 1914, Bd. 27, S. 733; Der Bienenkörper als Ameisensäureträger, Z. U. N. G. 1921, Bd. 42, S. 250.

domen, noch im Thorax Ameisensäure enthält. Zugleich bestätigt er die von Finke experimentell bewiesene Brauchbarkeit des Verfahrens der Dampfdestillation für die Honiguntersuchung. Weitere Autoren wie *Heiduschka*[2]), *Wilh. Theopold* und *Fritz Bartschat*[3]) etc. haben diese Bestimmungsform angewendet. Ich nahm Anlass, mich des Verfahrens der Dampfdestillation in der mikrochemischen Ausführung von *Wohak*[4]) zu bedienen und zwar aus folgenden Gründen:

Durch neuere Arbeiten von *H. J. Waterman* und *J. von Tussenbræk*[5]) ist festgestellt, dass in alkalischer Lösung die Glukose zersetzt und Ameisensäure gebildet wird. Nun hat *A. Köhler*[6]) neben anderen Autoren in Versuchen über die Reaktion des Mitteldarms der Biene festgestellt, dass derselbe stark alkalisch ist, währenddem die Honigblase stark sauer reagiert. Ihre Versuchsanordnung bestand darin, dass sie die Bienen mit einer neutralen, mit Kongorot oder Lakmus versetzten Zuckerlösung fütterten. Schwieriger gestaltete sich die Bestimmung der Wasserstoffjonenkonzentration. Durch das Zerschneiden des präparierten Darmes floss der Darminhalt ineinander, so dass die eine Hälfte von der andern nicht genau getrennt werden konnte. Die von mir gemessene (H) des hinteren Darmabschnittes ist noch von dem vorderen Teil beeinflusst worden und besitzt den pH = 6,83.

Es schien mir demnach trotz den eingehenden Versuchen von Th. Merl nicht ganz ausgeschlossen, dass sich in der Biene Ameisensäure bilden könne und der geeignetste Weg zur Entscheidung dieser Frage schien mir in der Anwendung der mikrochemischen Methode zu liegen.

Die für die Untersuchung verwendeten Bienen stammten aus unserm Bienenstande. Sie wurden dem *freilebenden Volke* Nr. 5, im September, bei ziemlich kalter Witterung, entnommen. Nachdem die Bienen mit einer Pincette von den Waben abgelesen worden waren, gelangten sie innert einer halben Stunde zur Untersuchung.

Erst tötete ich die Tiere durch Chloroform. Aber trotzdem der Darm mit letzterem nicht in Berührung kam, schien mir diese Behandlung in bezug auf die Bestimmung der Ameisensäure nicht ganz einwandfrei. Deshalb versuchte ich auch die Bienen mit Aether oder einfach durch zerdrücken des Thorax zu töten, so dass jede Beeinflussung der Bestimmung durch Narkotika ausgeschlossen war. Bei allen drei Behandlungen

---

[2]) *A. Heiduschka:* Ueber die Säuren im Honig, Z. U. N. G. 1912, Bd. 23, S. 625; *A. Heiduschka* und *G. Kaufmann:* Ueber die Säuren im Honig, Z. U. N. G. 1916, Bd. 32, S. 472.

[3]) *Wilh. Theopold* und *Fritz Bartschat:* Ameisensäuregehalt des Honigs, Z. U. N. G. 1913, Bd. 26, S. 427.

[4]) *Fr. Wohak:* Mikrobestimmung der Ameisensäure, Z. U. N. G. 1921, Bd. 42, S. 294.

[5]) *H. I. Waterman* und *M. J. Tussenbræk:* Die Bildung der Ameisensäure bei Zersetzung von Glukose in alkalischer Lösung, Chem. Zentralbl. 1922, I, S. 1173.

[6]) *A. Köhler:* Ueber die Einschlüsse der Epithelzellen des Bienendarms und die damit in Beziehung stehenden Probleme der Verdauung. Ztschr. angew. Entomologie 1921, VII, S. 68.

gelang es mir, Ameisensäure in den Bienen festzustellen, so dass es als ausgeschlossen betrachtet werden kann, dass sie sich aus obigen Verbindungen bilden konnte.

Sofort, nachdem das Tier getötet worden war, wurde der Darm herauspräpariert und zur Analyse verwendet.

Vorerst versuchte ich die Ameisensäure qualitativ festzustellen. Auch dies geschah auf mikrochemischem Wege. Ein Enddarm wurde auf den Objektträger gebracht und dem Tröpfchen ein kleiner Cernitratkristall zugeführt. Es bildeten sich im Tropfen — gewöhnlich 3 bis 4 — scheibenförmige, radialfaserige Aggregate, die unter dem Mikroskop bei 60 facher Vergrösserung schon sehr gut sichtbar waren. Anscheinend dieselben Kristallformen wurden auch mit reiner Ameisensäure erhalten. Dieser qualitative Versuch schien mir sehr wichtig, um dem Einwand begegnen zu können, dass sich aus Glukose die Säure erst während der Destillation gebildet hätte.

Der Enddarminhalt ist noch sehr zuckerhaltig. Ich konnte Invertzucker bis zu 60% feststellen. Allerdings ist dann die Masse wasserhell und leichtflüssig. Meistens treffen wir aber Kotblasen, deren Inhalt braun und von breiartiger Konsistenz ist. In beiden Fällen konnte Ameisensäure festgestellt werden.

Da sich Fructose bei der Destillation bedeutend leichter zersetzt, als Glukose, wurden mit ersterer Blindversuche angestellt. Ich wählte die gleichen Konzentrationen wie bei der eigentlichen Analyse. Dabei konnte keine Spur von einem Niederschlag am Ende des Versuches festgestellt werden. Somit war einwandfrei bewiesen, dass sich keine Ameisensäure aus dem Zucker bilden konnte.

Auch bei der Destillation habe ich erst nur qualitativ gearbeitet. Im Verlaufe dieser Untersuchung zeigte es sich, dass bei Kontrollversuchen, bei denen keine Ameisensäure zugegen war, doch das Quecksilberchlorid reduziert wurde. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, versuchte ich erst die notwendige Acidität der Lösung festzustellen. Es fiel mir auf, dass in der Versuchsanordnung von Wohak angegeben ist, dass «mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert werde». Auf alle Fälle ist diese Angabe ungenau. Ich stellte deshalb eine Versuchsreihe auf, die in 5 cm^3 Quecksilberchloridlösung 0, 1, 2, 3 und 5 Tropfen 25% Salzsäure enthielt. Um die gleiche Tropfengrösse innezuhalten, wurde selbstverständlich mit derselben Pipette gearbeitet. Keinen Niederschlag erhielt ich mit der Lösung mit 3 und 5 Tropfen. Es scheint demnach, dass die Analyse bei einer bestimmten Wasserstoffjonenkonzentration ausgeführt werden muss, um richtige Resultate zu erhalten.

Im übrigen arbeitete ich ganz nach den Vorschriften von Wohak. Neben 2 quantitativen Analysen habe ich mehrere qualitative ausgeführt und immer Ameisensäure gefunden.

So stellte ich einen Ameisensäuregehalt des Enddarms der Biene von 0,46% und 0,30% fest.

In Anbetracht des Ausgangsmaterials sind dies absolut sehr kleine Mengen. Ein Darminhalt wog für sich nur 4 bis 7 mg. Die Methode, wie sie von Wohak angegeben ist, muss daher als sehr geeignet für den mikrochemischen Nachweis der Ameisensäure betrachtet werden, wie das aus meinen Versuchen wieder hervorgegangen ist.

Nachdem es gelungen war, das Vorhandensein der Ameisensäure im Darm zu konstatieren, schien es mir sehr interessant, auch das Bienengift einer weiteren Untersuchung zu unterziehen.

Wie bereits oben angegeben, findet Merl nach seinen Untersuchungen im Abdomen der Biene keine Ameisensäure. Es soll also nach seinen Angaben auch keine im Gift enthalten sein. *F. Flury*[7]) konnte das Gegenteil feststellen. Er schreibt: Als wirksame Substanz des Bienengiftes wird immer noch vielfach die Ameisensäure genannt. Sie ist auch in der Tat, wenn auch in sehr geringen Mengen, in dem eiweisshaltigen Giftsekret enthalten.

Die erwähnten widersprechenden Ansichten liessen es mich wünschenswert erscheinen, die Frage des Vorkommens der Ameisensäure im Bienengift nochmals zu prüfen.

Meine Untersuchungen führte ich in der Weise aus, dass ich wieder die Bienen mit der Pincette von den Waben nahm und sie in ein kleines Filtrierpapier stechen liess. Es bildete sich jedes Mal ein kleines Tröpfchen von ca. 1 mm Durchmesser, welches eher ein öliges als wässriges Aussehen besass. Nach diesem Verfahren war ich ganz sicher, nur das Giftsekret auf das Filtrierpapier zu bekommen. 10 Bienen verwendete ich für einen Versuch. Da das Papier leicht zu durchstossen war, behielten in den meisten Fällen die Tiere ihren Stachel. Die mit dem Sekrete benetzten Filtrierpapiere wurden in einen kleinen Kjeldahlkolben gebracht und so zur Ameisensäurebestimmung nach Wohak verwendet.

Bei verschiedenen Untersuchungen fiel der Nachweis der Ameisensäure immer positiv aus, wenn auch immer nur Spuren konstatiert werden konnten. Meine Versuche bestätigen also in vollem Umfange die von F. Flury erhaltenen Resultate.

Dass im Honig durch meine Versuche auch Ameisensäure festgestellt werden konnte, führe ich hier nur ergänzungsweise an, da dies heute durch verschiedene Untersuchungen bereits genügend bewiesen worden ist.

Untersuchungsergebnis.

Es wurde festgestellt, dass sowohl im Enddarm der Biene als auch in der Giftblase Ameisensäure vorhanden ist. Im Enddarm war die Menge

---

[7]) *F. Flury:* Ueber die Bedeutung der Ameisensäure als natürlich vorkommendes Gift. Ber. deutsch. pharm. Ges. 1919, Bd. 29, S. 650.

der Säure so bedeutend, dass sie der quantitativen Bestimmung zugänglich war (0,30 und 0,46%). In der Giftblase dagegen handelte es sich nur um Spuren der genannten Säure. Diese Ergebnisse sind mit Hülfe der mikrochemischen Dampfdestillation nach Wohak erhalten worden, bei welchem eine Bildung von Ameisensäure aus Glukose oder Fructose bei der Analyse als ausgeschlossen betrachtet werden darf.

Der Nachweis von Kernobstgewebe in Weinsedimenten.

Von L. MINDER, städt. Laboratorium, Zürich.

Es kann mitunter nützlich sein, zur Erhärtung eines Verdachtes der Weinfälschung durch Most, den mikroskopischen Nachweis von Kernobstgewerbe in Weinsedimenten zu versuchen. Da mir dieser in verschiedenen Fällen mit jeder nur wünschbaren Deutlichkeit gelungen ist, so möge hier kurz das Verfahren besprochen und das notwendigste über die in Frage kommenden Gewebe des Kernobstes gesagt sein.

Die Kernobstarten mit Ausnahme der Quitte und der Mispel gehören der Gattung Pirus an (Pirus communis = Birnbaum; Pirus malus = Apfelbaum), die in zahlreichen Spielarten gezüchtet werden. Gemeinsam ist nun dem Apfel und der Birne ein ganz charakteristischer Bau der Epidermis. Die Zellen der jungen Früchte sind anfänglich ziemlich isodiametrisch. Soll die Epidermis beim Wachstum der Frucht nicht gesprengt werden, so muss der Oberflächenzuwachs mit der Volumvergrösserung Schritt halten. Die Epidermiszellen dehnen sich zunächst tangential und werden plattenförmig. Dann werden diese vergrösserten Epidermiszellen durch radiale Querwände in Tochterzellen zerlegt, mit der Eigentümlichkeit aber, dass die ursprünglichen Zellwände immer noch an ihrer grösseren Dicke kenntlich bleiben. Es tritt auf diese Weise eine charakteristische «Fensterung» auf, dergestalt, dass grosse Zellen mit dicken Wänden in der Fläche gesehen meist zwei, drei, vier, seltener auch mehr kleinere Zellen mit zarteren Membranen gruppenweise zusammenfassen, die «*Fensterzellen*» (Fig. 1). Für die Epidermis ist noch ein optisches Kennzeichen besonders wertvoll: Die radialen Wände erscheinen nämlich eigentümlich weisslich. Die Grösse der Fensterzellen beträgt bei der Birne etwa bis 25 μ; beim Apfel sind sie meist grösser, vielleicht bis zu 50 μ. Hartwich (Beythien, Hartwich & Klimmer, Handbuch der Nahrungsmittelunterschung, Leipzig 1915, zweiter Band) gibt zwar an, dass ihm auch Apfelsorten vorgekommen seien, deren Fensterzellen kleiner als die der Birne waren. Ich kann das wenigstens so weit bestätigen, dass ich schon Fensterzellen bei Aepfeln gesehen habe, die nur unwesentlich grösser als die der Birne waren. Dieses Unterscheidungsmerkmal wäre also, wenn diese Unterscheidung überhaupt in Frage käme, mit Vorsicht zu verwerten.