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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 53 (1962)

Heft: 1

Artikel: Ueber Veränderungen im Bienenhonig bei der grosstechnischen Abfüllung

Autor: Hadorn, H. / Zürcher, K.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982548

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: 02.07.2025

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

4) *Issekutz*, zit. nach P. Rona, Praktikum der physiol. Chemie II. Teil, S. 208, Springer, Berlin (1929).
5) *J. E. Schade, G. L. Marsh* und *J. E. Eckert*, Food Research **23**, 446 (1958).
6) *W. Köberlein*, Untersuchungen zur Hitzeinaktivierung von Enzymen in Honig. Dissertation München (1953).
7) *H. Gontarski*, Ztschr. für Bienenforschung **5**, 1 (1960).
8) *Schmitt-Nielsen*, Ztschr. physio. Chem. **60**, H. 6 (1909).
9) *Shaklee* und *Meltzer*, Americ. Journ. Physiol. 1909/10, 23 und 25.
10) *F. Gothe*, Z.U.L. **28**, S. 304 (1914).
11) *J. W. White, L. Riethof* und *Irene Kushnir*, Journ. Food. Science **26**, 63 (1961).
12) *A. Maurizio*, Papierchromatographische Untersuchungen an Blütenhonig und Nektar. Annales de l'abeille **4**, 291 (1959).
13) *M. Potterat* und *H. Eschmann*, diese Mitt. **45**, 312 (1954).
14) *M. Potterat*, Revue int. choc. **10**, 1 (1955).

Ueber Veränderungen im Bienenhonig bei der großtechnischen Abfüllung

Von *H. Hadorn* und *K. Zürcher*
(Laboratorium VSK, Basel)

Ausländischer Bienenhonig wird in der Regel in größeren Gebinden importiert. Die mexikanischen Honige werden zur Zeit in Eisenfässern à 300 kg Netto-Inhalt versandt. Beim Eintreffen in die Schweiz ist der Honig meistens kandiert und bildet eine feste, zähe Masse. Die Fässer besitzen gewöhnlich nur ein relativ kleines Spundloch. Um den Honig aus dem Faß zu entleeren, muß er vorerst durch Aufwärmen verflüssigt werden. Diesem Aufwärmen und Verflüssigen des Honigs ist während Jahren viel zuwenig Beachtung geschenkt worden. Es ist zwar längst bekannt, daß Honig durch übermäßig hohes und zu langes Erhitzen geschädigt wird. Bei der Kontrolle begnügte man sich in der Regel mit einer Prüfung auf Diastase nach *Auzinger* [1]. Wurde bei dieser Prüfung die Wirksamkeit der Honigdiastase festgestellt, so nahm man an, daß der Honig nicht hitzegeschädigt sei.

Ueber die Problematik der Diastasezahl zum Nachweis einer Wärmeschädigung des Honigs sind in neuerer Zeit zahlreiche Arbeiten [2, 3, 4] erschienen. Die Beurteilung auf Grund der Honigdiastase ist recht unsicher, weil einerseits der natürliche Diastasegehalt des Honigs stark variieren kann und anderseits die Honigdiastasen (α- und β-Amylasen) relativ wärmeresistent sind. Die Abwesenheit von Diastase zeigt somit nur Schädigungen durch extreme Wärmeeinwirkung an. Nach *Kiermeier* und *Köberlein* [2] wird die Honigdiastase bei ein- bis zweistündigem Erhitzen auf 60 bis 70° nur wenig geschädigt. Diese Autoren schlagen daher vor, zum Nachweis einer Wärmeschädigung neben der Diastase auch noch die Saccharase-Aktivität zu bestimmen, weil die Saccharase gegen Erwärmung viel empfindlicher ist.

In neuerer Zeit ist auch wiederholt gezeigt worden, daß beim Erwärmen des Honigs merkliche Mengen von Hydroxymethylfurfurol (HMF) gebildet werden [4, 5]. Frischer Bienenhonig enthält praktisch kein HMF, bei mehrtägigem Erwärmen auf 50 bis 60° kann der Gehalt auf 5 bis 10 mg% in gewissen Honigen noch höher ansteigen.

Die meisten bis heute in der Literatur beschriebenen Erwärmungsversuche wurden mit kleinen Proben im Laboratorium durchgeführt. Daraus folgte, daß der Honig nur kurze Zeit und möglichst nicht über 50° C erwärmt werden sollte. Unter welchen Bedingungen der Honig im Großbetrieb in den 300 kg-Gebinden verflüssigt werden soll und mit was für Veränderungen dabei zu rechnen ist, wurde unseres Wissens nie untersucht.

Im folgenden soll über Großversuche berichtet werden. Die Honigfässer wurden aufgewärmt, von Zeit zu Zeit Proben entnommen und untersucht. Geprüft wurden die Veränderungen der Saccharase-Aktivität, der Diastasezahl und die Zunahme des HMF-Gehaltes.

Beschreibung der Versuche

1. Serie

(Temperatur 48° C)

Vor Versuchsbeginn war der Honig in allen Fässern kandiert. Aus je 3 Fässern wurden vor dem Aufwärmen Proben entnommen und untersucht. Es handelte sich dabei um einwandfreien Honig mit niedrigem HMF-Gehalt und normaler Saccharase- und Diastase-Aktivität. Die Trockensubstanz betrug 82,4 % und die titrierbare Säure 0,15 %, berechnet als Aepfelsäure. Eine größere Anzahl Fässer wurde in einem heizbaren, thermostatierten Raum aufgeschichtet und der Wärmeeinwirkung überlassen. Die Wärmeübertragung geschah ausschließlich durch umgewälzte Warmluft. Von Zeit zu Zeit wurden aus den gleichen 3 Fässern erneut Proben (am Faßrand) entnommen. Die Praxis hat ergeben, daß zur vollständigen Verflüssigung des Honigs bei Temperaturen von 45 bis 50° C etwa 5 Tage erforderlich sind. Die Fässer wurden nach 5 Tagen aus dem Wärmeraum herausgenommen, entleert, der Honig durch ein feines Drahtsieb filtriert, um Wachsstücke und andere mechanischen Verunreinigungen zu entfernen, und dann in Dosen abgefüllt. Damit das Abfüllen auf der automatischen Abfüllmaschine störungsfrei verläuft, wird der Honig in einem Reservoir, das sich über der Abfüllmaschine befindet, noch leicht aufgewärmt, so daß die Temperatur im Honig während noch etwa einer Stunde ca. 50° C beträgt.

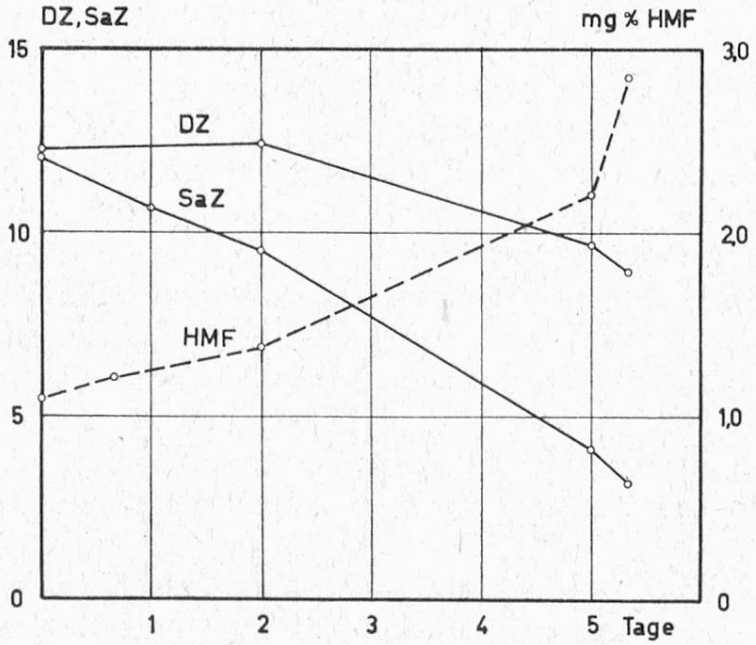
In Tabelle 1 sind die Resultate einer ersten Versuchsserie wiedergegeben. Die Temperatur im Wärmeraum betrug 48° C. Im Honig (Faßrand) wurde nach 24 Stunden bereits eine Temperatur von 47° C gemessen. Bei diesem an sich schonenden Aufwärmen wird der Honig nachweisbar verändert. Der HMF-Gehalt bleibt zwar während den ersten 24 Stunden unverändert, er steigt aber

Tabelle 1

1. Serie: Veränderungen im Honig beim Aufwärmen und Verflüssigen bei 48° C

	Vor dem Aufwärmen	Nach 24 Stunden bei 48° C	Nach 48 Stunden bei 48° C	Nach 120 Stunden bei 48° C	Honig abgefüllt in Dosen
Hydroxymethylfurfurol mg%					
Faß 42	1,19	1,21	1,37	2,20	2,84
Faß 47	1,28	1,26	1,56	2,74	
Faß 70	1,24	1,22	1,35	2,38	
Saccharasezahl (Sa-Z)					
Faß 42	12,0 11,9	10,7 10,6	9,5	4,1	3,1
Faß 47	11,0	8,8	8,9	3,6	3,3
Faß 70	10,7	9,1	8,4	5,3	
Diastasezahl (Methode USK)					
Faß 42	12,2	—	12,4	9,65	8,9
Faß 47	12,0	—	12,0	9,35	
Faß 70	12,3	—	12,0	9,75	

innert 5 Tagen von 1,2 mg% auf ungefähr das Doppelte an. Die Saccharase-Aktivität , ausgedrückt als Saccharasezahl (Sa-Z), nahm schon nach 24stündiger Erwärmung deutlich ab. Sie sinkt nahezu linear mit der Zeit ab und beträgt



Figur 1
Veränderungen des Honigs in Faß 42 beim Aufwärmen bei 48° C
(pH des Honigs 3,35)

nach 5 Tagen nur noch 33 bis 50 % der Anfangsaktivität. Diese Verhältnisse sind deutlich aus der graphischen Darstellung in Figur 1 ersichtlich. Die Diastase, ein gegen Erwärmung ziemlich unempfindliches Enzym, war nach 48 Stunden in ihrer Wirkung noch praktisch unverändert. Nach 5 Tagen war jedoch ein deutlicher Rückgang feststellbar.

Nach dem Abfüllen des Honigs in Dosen war noch eine weitere Zunahme dieser Veränderungen feststellbar. Der HMF-Gehalt stieg weiter an, die Diastasezahl und die Saccharasezahl nahmen noch etwas ab. Dies ist auf die weitere Wärmewirkung zurückzuführen. Im Tank über der Abfüllmaschine wurde der Honig nochmals auf ca. 50° aufgewärmt, und er blieb während mindestens einer Stunde auf dieser Temperatur. Auch das Abkühlen des in Dosen abgefüllten Honigs erfolgt im Gegensatz zu den für die Laborversuche gezogenen kleinen Mustern sehr viel langsamer, weil in einer großen Partie von Honigdosen, die aufeinandergeschichtet und in Kartons verpackt sind, die Wärmeabgabe nur langsam erfolgt. Der abgepackte Honig ist in den Dosen oft noch 1 bis 2 Tage nach dem Abfüllen warm.

Wiederholung unter schonenderen Bedingungen

2. Serie

(Temperatur 43° C)

In einer zweiten Serie wurden die Versuche unter ähnlichen Bedingungen wiederholt. Um das Aufwärmen etwas schonender zu gestalten, wurde bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet (Raumtemperatur maximal 43°). Von Zeit zu Zeit wurde auch die Temperatur des Honigs in den Fässern gemessen. Die Einzelheiten über den Temperaturverlauf sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Temperatur des Honigs in den Fässern beim Aufwärmen

(Lufttemperatur im Wärmeraum 43° C)

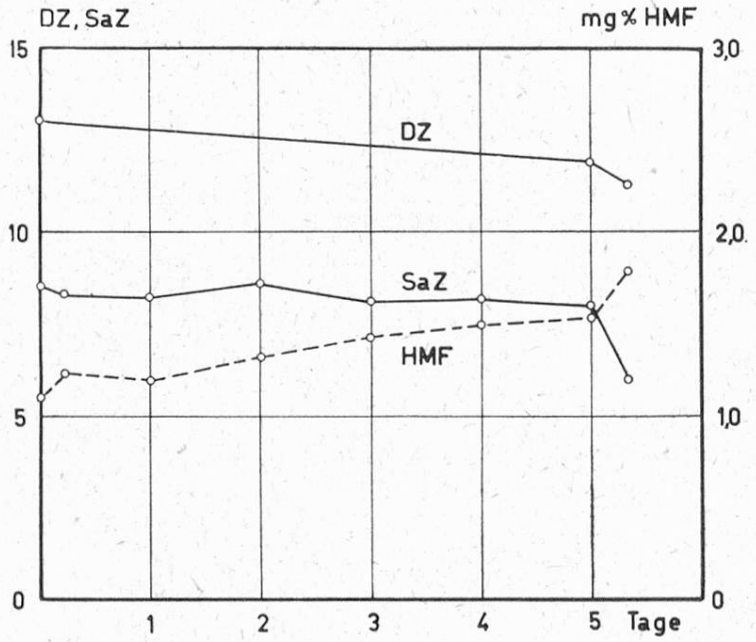
Aufwärmungszeit in Tagen	Faß Nr. 72 oberste Lage im Wärmeraum		Faß Nr. 97 unterste Lage im Wärmeraum	
	am Rand des Fasses	in der Mitte des Fasses	am Rand des Fasses	in der Mitte des Fasses
1	31°	27°	34°	30°
2	37°	33°	36°	32°
3	42°	41°	38°	34°
4	42°	42°	39°	36°
5	43°	43°	40°	39°

Tabelle 3

Veränderungen im Honig beim Aufwärmen und Verflüssigen bei 43° C

Probeentnahme	HMF mg%		Saccharasezahl (Sa-Z)		Diastasezahl (DZ)	
	Faß 72	Faß 97	Faß 72	Faß 97	Faß 72	Faß 97
Vor Aufwärmen	1,26	1,10	9,1	8,5	12,35	12,5
Nach 6 Stunden	1,34	1,23	8,8	8,3	—	—
Nach 24 Stunden (1 Tag)	1,32	1,19	7,6	8,2	—	—
Nach 48 Stunden (2 Tage)	1,46	1,32	7,4	8,6	—	—
Nach 72 Stunden (3 Tage)	1,50	1,43	7,8	8,1	—	—
Nach 96 Stunden (4 Tage)	1,48	1,50	7,1	8,5	—	—
				8,2		
				8,0		
Nach 120 Stunden (5 Tage)	1,61	1,54	7,9	8,0	11,8	11,9
Honig abgefüllt in Dosen	—	1,79	—	6,0	—	11,3

Bei dieser zweiten, schonender aufgewärmten Serie machen sich die Veränderungen im Honig weniger deutlich bemerkbar, was aus den Zahlen der Tabelle 3 und den Kurven in Figur 2 ersichtlich ist. Der HMF-Gehalt steigt bei 5tägiger Erwärmung auf 43° nur relativ wenig an. Die Erhöhung nach 5 Tagen betrug 30 bis 40 %, während sie bei der Erwärmung auf 48° in der gleichen Zeit 85 bis 114 % betrug. Die Diastasezahl nimmt bei 5tägiger Erwärmung auf 43° nur unbedeutend ab. Bei der Saccharase-Aktivität ist ebenfalls nur ein geringer



Figur 2
Veränderungen des Honigs in Faß 97 beim Aufwärmen bei 43° C
(pH des Honigs 3,55)

Rückgang festzustellen. Die Erwärmung auf 43° C scheint somit im Großversuch die Honig-Enzyme nicht in nennenswerter Weise zu schädigen und keine übermäßige Bildung von HMF zu verursachen.

Auffallend ist dagegen, daß im fertig in die Dosen abgefüllten Honig sämtliche Zahlen verändert sind, was besonders deutlich am HMF-Gehalt und an der Saccharase-Aktivität zu beobachten ist. Dies kann nur so erklärt werden, daß der Honig im Reservoir über der Abfüllmaschine, wo er noch kurze Zeit aufgewärmt wurde, örtlich überhitzt worden ist.

Diese Versuche zeigen erneut, daß für die Beurteilung von Wärmeschäden von Honigen neben der Saccharase-Aktivität auch dem Hydroxymethylfurfurolgehalt besondere Bedeutung zukommt. Honige mit niedrigem HMF-Gehalt (unter 1 mg%) und normaler Saccharase- und Diastasezahl sind sicher nicht wärmegeschädigt. Höhere HMF-Gehalte deuten auf eine Veränderung des Honigs durch Erwärmung oder auf längere Lagerung hin. Sind auch noch Saccharase- und Diastasezahl niedrig, liegt ein Wärmeschaden vor.

Bevor man für die Beurteilung des Honigs Grenzwerte festlegen kann, müssen an einem größeren statistischen Material HMF-Gehalt, Saccharasezahl und Diastasezahl bestimmt werden. Der von *Winkler* [6] und auch von uns [4] früher vorgeschlagene Grenzwert von 4 mg% HMF ist reichlich hoch angesetzt. Bei frischen und auf schonende Weise gewonnenen Honigen liegt der HMF-Gehalt meistens unter 1 mg%. Nach einem Vorschlag von *Diemair* [8], der auch von *Duisberg* unterstützt wird, soll in Deutschland die obere Grenze für den HMF-Gehalt des Honigs bei 3 mg% festgesetzt werden. Eigene Untersuchungen an zahlreichen Honigen, die demnächst veröffentlicht werden, lassen diesen Grenzwert von 3 mg% HMF als sinnvoll erscheinen.

Untersuchungsmethoden

Hydroxymethylfurfurol

Die Bestimmungen wurden kolorimetrisch (mit p-Toluidin und Barbitursäure) nach *Winkler* [6] vorgenommen.

Diastasezahl (DZ)

Definition: Die Diastasezahl gibt an, wieviel g Stärke von den in 100 g Honig enthaltenen Enzymen in 1 Stunde bis zum vorgeschriebenen Endpunkt abgebaut werden.

Wir benützten die von *Hadorn* [7] modifizierte *Schade*-Methode [5].

Saccharasezahl (Sa-Z)

Definition: Die Saccharasezahl gibt an, wieviel g Saccharose von den in 100 g Honig enthaltenen Enzymen in 1 Stunde gespalten werden.

Es wurde nach einer von uns geringfügig modifizierten polarimetrischen Methode [9] gearbeitet, die von *Duisberg* und *Gebelein* [3] stammt.

Zusammenfassung

1. Großtechnische Versuche über Aufwärmen, Verflüssigen und maschinelles Abfüllen von Honig wurden bei verschiedenen Temperaturen (48°, 43°) durchgeführt.
2. Die Abnahme der Saccharase- und Diastase-Aktivität sowie die Zunahme des HMF-Gehaltes im Honig wurden zeitlich verfolgt.
3. Bei 48° C verändert sich der Honig im Verlaufe von 5 Tagen merklich. Die Saccharase-Aktivität sinkt auf 33 bis 50 % des ursprünglichen Gehaltes, der HMF-Gehalt steigt von 1,2 mg% auf ungefähr das Doppelte an.
4. Beim Verflüssigen des Honigs bei 43° C sind nach 5 Tagen die Enzym-Aktivitäten nur minim verändert. Der HMF-Gehalt steigt ebenfalls weniger stark an als beim Erwärmen auf 48°.

Résumé

1. On a fait des essais en grand de réchauffage et de fonte du miel, en vue de sa mise en boîte mécanique, en travaillant à 48 et à 43° C.
2. L'effet du réchauffage à ces 2 températures a été suivi en déterminant à divers moments l'activité saccharasique et diastasique ainsi que la teneur en hydroxyméthylfurfurol du miel traité.
3. A 48° et en 5 jours le miel subit des changements sensibles. Son activité saccharasique baisse de 35 à 50 % et sa teneur en hydroxyméthylfurfurol passe de 1,2 mg% à près du double.
4. A 43° et en 5 jours l'activité des enzymes n'est que peu affectée et la teneur en hydroxyméthylfurfurol n'augmente que de 30 à 40 %, contre 80 à 114 % à 48°.

Summary

Certain changes occur in honey heated at 48° C or 43° C, during 5 days, to melt it. These changes have been followed by determining its saccharasic and diastasic power as well as its hydroxymethylfurfural content. The saccharasic and diastasic power goes down from 35 to 50 % of the initial one, at 48° C, after 5 days; at 43° C they remain largely unaffected. The hydroxymethylfurfural content goes up to reach 80 to 114 % of the initial one, at 48° C, after 5 days; at 43° C, its increase in the same time is only 30 to 40 % of the initial value.

Literatur

1) *A. Auzinger,* Z.U.L. **19**, 65 und 353 (1910).
2) *F. Kiermeier* und *W. Köberlin,* Z.U.L. 98, 329 (1954).
3) *H. Duisberg* und *H. Gebelein,* Z.U.L. **107**, 489 (1958).
4) *H. Hadorn* und *A. S. Kovacs,* diese Mitt. **51**, 373 (1960).
5) *J. E. Schade, G. L. Marsh* und *J. Eckert,* Food Research **23**, 446 (1958).
6) *O. Winkler,* Z.U.L. **102**, 161 (1955).
7) *H. Hadorn,* diese Mitt. **52**, 67 (1961).
8) Private Mitteilung der Herren Prof. Dr. W. Diemair, Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie, Frankfurt, und Dr. H. Duisberg, Institut für Honigforschung, Bremen.
9) *H. Hadorn* und *K. Zürcher,* diese Mitt. **53**, 6 (1962).