Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 3 (1912)

Heft: 2

Artikel: Die Verwendung der quantitativen Präzipitinreaktion bei

Honiguntersuchungen. II. Mitteilung

Autor: Thöni, J. / Schaffer, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984055

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: 21.10.2025

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

Die Verwendung der quantitativen Präzipitinreaktion bei Honiguntersuchungen.

II. Mitteilung.

Von Dr. J. THÖNI.

(Aus dem Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes. Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

In einer I. Mitteilung ¹) habe ich nach einer kurzen Besprechung von Versuchen über die Gewinnung von spezifischem Antibienenhonigserum mit verschiedenen Materialien (Bienenhonig, sogenanntes Bienenfutterbrot und Futterbrei aus Weiselzellen) die für ein serologisches Verfahren zur Honiguntersuchung zu berücksichtigenden Faktoren (Konzentration, Menge, Säuregehalt und Verdünnungsmittel der Honiglösungen, Menge und Wertigkeit des Antibienenhonigserums etc.) gekennzeichnet. An Hand zahlreicher Analysenbefunde wurde ferner gezeigt, dass die Resultate, welche mittelst der quantitativen Präzipitinreaktion gewonnen werden ein ausserordentlich wichtiges Kriterium, bei der Beurteilung eines Honigs auf Echtheit bilden. Und am Schlusse dieser Mitteilung brachte ich eine Methode in Vorschlag, welche, gestützt auf die Ergebnisse bei dem Studium des quantitativen Verlaufes der Präzipitinreaktion, es ermöglicht, gegenüber der von Langer²) befolgten Technik eine grössere Genauigkeit der Resultate zu erzielen und die gleichzeitig auch eine Vereinfachung der Methodik bedeutet.

Nachdem nun die Fragen über das serologische Arbeitsverfahren bei Honiguntersuchungen zur Hauptsache als abgeklärt gelten konnten und bereits auch dessen Zuverlässigkeit an einem grösseren Versuchsmaterial erwiesen war, erschien es mir als nächstliegende Aufgabe, das Verhalten erhitzter Honige bei der quantitativen Präzipitinreaktion festzustellen. Ferner war es von Interesse, in bezug auf die allgemeine Verwendbarkeit dieser Reaktion Erfahrungen darüber zu sammeln, welche Schwankungen die Präzipitatmengen bei Anwendung des gleichen Antiserums bei echten, reinen Honigen aus verschiedenen Ländern aufweisen. Ueber beide Punkte sollen nun die nachfolgenden Untersuchungsergebnisse Aufschluss geben. zeitig werden auch noch eine Anzahl Resultate von biologischen Honiganalysen aufgeführt, die bei verfälschten, denaturierten und sogenannten Fütterungshonigen gewonnen wurden. Insofern genügend Material vorhanden war, wurde neben der serologischen Prüfung der verschiedenen Honigsorten stets auch die Katalase-, Diastase- und Fiehe-Reaktion ausgeführt, welche Befunde hier ebenfalls beigegeben sind.

¹⁾ Diese Zeitschrift, 1911, pag. 80.

²) Langer, Z., Beurteilung des Bienenhonigs und seiner Verfälschungen mittelst biologischer Eiweissdifferenzierung. Archiv f. Hygiene, 1909, 3. Heft, pag. 308.

Verhalten erhitzter Honige bei der quantitativen Präzipitinreaktion.

Die Erwärmung des Honigs kann aus verschiedenen Gründen erfolgen. wobei auch verschieden hohe Temperaturen zur Anwendung kommen. werden Schleuderhonige vielfach erwärmt, um die Luftblasen, welche bei dieser Gewinnungsart in den Honig gelangen und hier längere Zeit eingeschlossen bleiben, rascher zu entfernen. Dabei wird im allgemeinen strenge darauf geachtet, dass die Temperatur des Honigs 35 ° C nicht übersteigt. In vielen Berggegenden, wo die Korbimkerei noch zu Hause ist, und wo die maschinellen Einrichtungen noch nicht Eingang gefunden haben, wird der Honig durch einen Schmelzungsprozess gewonnen. Die mit Honig gefüllten Waben werden dort der Ofenwärme oder der Sonnenhitze ausgesetzt. kann bei einem derartigen Vorgehen vorkommen, dass die Temperatur des Honigs zuweilen 50 und mehr Grade erreicht. Sehr oft werden kandierte Honige erwärmt, damit ihr Aussehen wieder mehr dem frisch gewonnenen Schleuderhonig ähnlich sieht, weil jene von Laien oft als unreell angesehen und taxiert werden. Eine einige Zeit andauernde Erhitzung im Wasserbade auf 45-50° C genügt vollkommen, um den angedeuteten Zweck zu erreichen. Endlich sei noch einer Erhitzung der Honige gedacht, bei der meist relativ hohe Temperaturen Anwendung finden. Es ist dies gewöhnlich der Fall bei der Reinigung der sogenannten Rohhonige, die grösstenteils aus Amerika stammen und mit Brut, toten Bienen, Holzstückehen etc. verunreinigt sind. Sie können in diesem Zustande dem konsumierenden Publikum nicht vorgesetzt werden und müssen dann durch Schmelzen und Seihen « gereinigt » werden.

Aus dieser Aufzählung ergibt sich, dass das Vorkommen erhitzter Honige nicht so selten ist, wie es gemeinhin angenommen wird, und dass es daher sehr wichtig ist, darüber orientiert zu sein, ob und inwiefern ein Untersuchungsverfahren bei solchen Produkten noch zuverlässige Resultate zu geben vermag.

Bei der Präzipitinreaktion wissen wir nun, dass die reagierenden Körper den Eiweissstoffen angehören, und dass diese im allgemeinen erst bei einer Temperatur von über 50° C verändert werden. Bei der Herstellung von Honiglösungen konnte ich ferner öfters konstatieren, dass die Verwendung von auf 45—50° C angewärmtem Wasser zu dem genannten Zwecke absolut keinen Einfluss auf die fragliche Reaktion ausübt. Es war daher anzunehmen, dass erst eine Erhitzung des Honigs von wesentlich über 50° C veränderte Werte bei der quantitativen Präzipitinreaktion bedingen wird.

Zur genauen Entscheidung dieser Frage wurden 3 Versuchsserien ausgeführt.

In einer ersten Versuchsserie suchte ich darüber Aufschluss zu erlangen, welchen Einfluss ein relativ kurze Zeit andauerndes Erwärmen des Honigs auf die Präzipitatmenge hat, wobei Temperaturen von 60, 70, 80, 90, 95 und 98° C in Anwendung kamen. Zuerst wurde der Honig, ein

teilweise kandierter Blütenhonig, gehörig gemischt und je 5 g davon in eine Anzahl weite Reagensgläser abgewogen. Je 4 der Proben wurden nun gemeinsam in einem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Honig die gewünschte Temperatur erreicht hatte. Diese Temperatur wurde bis zum Ende des Versuches möglichst konstant gehalten. Nach 5, 10, 15 und 30 Minuten erfolgte die Entnahme je einer Probe aus dem Wasserbade und nachdem sie in fliessendem Wasser abgekühlt war, die serologische Prüfung in der üblichen Weise. Der Einfachheit halber wurden jeweilen nur 2 Honiglösungen (die 10 % ige und die 2 % ige) verarbeitet. Nachdem die Versuche bei einer Temperatur abgeschlossen waren, wurde das Wasser des Bades entleert und durch kaltes ersetzt, bevor mit den weiteren Verşuchen fortgefahren wurde. Eine nicht erwärmte Honigprobe diente zur Kontrolle. In Tabelle I finden sich die Ergebnisse zusammengestellt. Wie man sieht, brachte erst die Erhitzung auf 98°C während 10 Minuten einen deutlichen Ausfall an Präzipitat, der bei der 30 Minuten dauernden Einwirkung dieser Temperatur ungefähr die Hälfte der Menge des Kontrollhonigs Die Resultate der übrigen erhitzten Honige stimmen mit ausmachte. demjenigen des nicht erwärmten Honigs im allgemeinen gut überein. einigen Proben gelang es allerdings nicht, das Präzipitat vollständig auszuscheiden, die Lösungen blieben getrübt. Es machte sich dies dann auch in einer geringeren Präzipitatmenge geltend.

Bei der folgenden Versuchsserie wurde die gleiche Versuchsanordnung befolgt, wie bei Serie 1, dabei aber die Erhitzungsdauer wesentlich länger gewählt; sie betrug im einen Falle 45 und im anderen 60 Minuten. Der Honig war ein dünnflüssiger Waldhonig und das Antibienenhonigserum besass eine geringere Wertigkeit gegenüber demjenigen des vorigen Versuches.

Tabelle I.

Verhalten relativ lange Zeit erhitzten Honigs.

Temperatur	60	° C	70	o C	80	° C	90	• C	95	• C	98	° C		
Ein-	Präzi in i	ipitat nm³	Präzi in n	pitat nm³	Präzi in r	pitat nm³	Präzi in n	pitat nm³	Präzi in n		Präzi in r	pitat nm³	Bemer-	
wirkungs- dauer in Minuten	Hor lösur	nig- ngen	Honig- lösungen		Honig- lösungen		Honig- lösungen		Honig- lösungen			nig- ngen	kungen	
Minuten	10 %	2 %	10 0/0	2 %	10 %	2 %	10 %	2 0/0	.10 %	2 %	10 %	2 %		
5 10 15 30 Kontrolle: nicht erhitzt	22.5 22.5 22.0 22.5 23.0	9.0 8.5 9.0 9.0	22.5 22.5 21.0 22.5	7.5 7.5 7.5 7.5	23.5 23.5 22.5 24.0	8.0 7.5 8.0 9.0	21.0 22.5 19.5* verung	6.0 9.0 6.5 glückt	22.5 18.0* 18.0* 21.0	7.5 7.5 6.0 7.5	16.5 16.5 13.5	4.5 4.5 3.5	* Nach dem Centrifu- gieren nicht klar.	

Tabelle II.

Verhalten relativ mässig lange Zeit erhitzten Honigs.

Temperatur	60°	C	70	° C	80	° C	90	° C	95	° C	98	o C		
Ein-	Präzij in m		Präzi in n		Präzi in r			pitat nm³		ipitat mm³		ipitat mm³	Bemer-	
wirkungs- dauer in Minuten	Honig- lösungen		Honig- lösungen		Honig- lösungen		Honig- lösungen		Honig- lösungen		Honig- lösungen		kungen	
Minuten	10 %	2 %	10 %	2 %	10 %	2 %	10 %	2 %	10 %	2 %	10 %	2 %		
45 60 Kontrolle	16.5 10.5* 16.5	4.5 3.5 4.5	16.5 13.5*		13.5* 16.0	4.5 4.5	16.0 13.5	4.0 3.0	11.0 9.0	3.0 2.0	4.0* 2.5	ca. 1.0		

Eine Zusammenstellung der Resultate dieser Versuchsserie findet sich in Tabelle II. Aus diesen Untersuchungsergebnissen geht hervor, dass erst ein einstündiges Erhitzen auf 90° C eine schwache Abnahme der Präzipitatmenge bedingte. Mit der Zunahme der Temperatur wurde natürlich der Ausfall an Präzipitatmenge immer grösser; so betrug er bei der eine Stunde auf 95° C erhitzten Honigprobe zirka 50 %, bei den dreiviertel und eine Stunde der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzten Proben hingegen schon 75 respektive 85 % der Menge des nicht erwärmten Honigs. Auch hier begegneten wir wieder der Erscheinung, dass bei einigen Honiglösungen die Ausscheidung des Präzipitates nicht eine vollständige war. Offenbar handelt es sich dabei um eine schwache partielle Denaturierung der reagierenden Stoffe, die nur insofern hindernd wirkt, als sie eine Verzögerung der Reaktion veranlasst. Lässt man nämlich solche Lösungen noch einige Zeit stehen, so gelingt es gewöhnlich bei nochmaligem Centrifugieren, die Abscheidung zu bewirken.

Bei einer Gegenüberstellung der Ergebnisse dieser beiden Versuchsserien fällt auf, dass die Wirkung der Erhitzung bei Serie 2 verhältnismässig eine stärkere war, als nach den Resultaten bei Serie 1 geschlossen werden konnte. Es hängt dies zweifellos mit dem ungleichen Wassergehalte der beiden Honigsorten zusammen, indem bei dem sehr dünnflüssigen Honig der Serie 2 die reagierenden Körper durch die Erwärmung verhältnismässig stärker geschädigt worden waren, als diejenigen des dickflüssigen Honigs von Serie 1. Ich habe ein solches Verhalten auch durch das Experiment bestätigt gefunden. Setzt man nämlich, anstatt unverdünnte Honige, Honiglösungen höheren Wärmegraden aus, so kann man feststellen, dass der Rückgang der Präzipitatmengen schon bei niedrigeren Temperaturen erfolgt, als bei den in ihrer Konzentration unveränderten Honigen. Es wurden in einem Falle 10 % ige Honiglösungen des gleichen Honigs, in analoger Weise wie bei den obigen Versuchen, im Wasserbade verschieden hoch erwärmt, wobei das in Tabelle III zusammengestellte Resultat erhalten wurde.

Tabelle III.
Verhalten erhitzter Honiglösungen.

Temperatur	60	o C	70	° C	80	o C	90	o C	
Ein- wirkungs- dauer in Minuten	Präz in r	ipitat nm³	Präzi in r	ipitat nm³	Präzi in	pitat mm ³	Präzi in i	pitat nm³	Bemerknngen
	Hor lösur		Hon lösui			nig- ngen		nig- ngen	Bomorkhagon
	10 %	2 %	10 %	2 %	10 %	2 %	10 %	2 %	
5	25,5	5,5	22,5	1,5	7,5*	0,75**	11,5	0,75*	* Lösung mässig
15 30	25,0 $25,5$	$^{4,0}_{3,5}*$	22,5 13,5*	Spur ** 0,75 **	7,5** 7,5*	1,5 ** Spur	7,5 6,0	0,75 $0,75$	getrübt nach den Centrifugieren
Kontrolle: nicht erwärmt	25,5 6,0								** Lösung starl getrübt nach den Centrifugieren.

Die 3. Versuchsserie endlich sollte, möglichst in Anlehnung an Verhältnisse der Praxis, das Verhalten eines relativ längere Zeit erhitzten Honigs bei der quantitativen Präzipitinreaktion veranschaulichen. Die Versuchsanordnung war dabei folgende. Zunächst wurden wieder je 5 g Honig in 5 weite Reagensgläser abgewogen und 4 Proben davon für die Erhitzungsversuche verwendet, während die 5. Probe direkt serologisch geprüft wurde. Die 4 Honigproben wurden zusammen in ein Wasserbad von 10 Liter Inhalt gebracht, auf 70° C erwärmt und während einer Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde die Flamme entfernt und eine Probe (Probe 1) herausgenommen. Die Entnahme der übrigen Proben (Probe 2, 3 und 4) erfolgte dann erst nach verschiedenen Zeitintervallen unter gleichzeitiger Notierung der Temperatur des Honigs. Das Ergebnis dieser Versuchsserie ist in Tabelle IV enthalten.

Tabelle IV.

Verhalten relativ lange Zeit erhitzten Honigs.

	Einwirkungsdauer	Temperatur des Honigs	Präzipitat in mm				
No. der Probe	erhöhter Temperaturen in Stunden	bei der Entnahme aus dem Wasserbade	Honigle	sungen			
	in Stunden	aus dem wasserbade	10 %	2 0/0			
1	1	70 ° C	16,5	$4,_{5}$			
2	2	56 ° C	16,5	4,5			
3	4	38 ° C	16,5	4,5			
4	8	26 ° C	16,5	4,5			
5	0		16,5	4,5			

Wie aus dieser Zusammenstellung zu entnehmen ist, war kein Unterschied bei den Präzipitatmengen der erhitzten Honigproben gegenüber der nicht erhitzten Probe festzustellen.

Die 3 Versuchsserien über den Einfluss des Erhitzens des Honigs auf die Präzipitatmenge haben mit aller Deutlichkeit ergeben, dass erst relativ hohe Temperaturen eine Verminderung der Präzipitatmenge bedingen, Temperaturen, die nur wenige Grade unter der Siedetemperatur des Wassers liegen. Auch muss der Honig eine gewisse Zeit diesen Wärmegraden ausgesetzt werden, damit die Präzipitatmenge eine Herabsetzung erfährt. Ein vollständiges Ausbleiben des Präzipitates tritt dann ein, wenn der Honig länger als eine Stunde bei der Siedetemperatur des Wassers gehalten worden ist.

Durch die Erwärmung des Honigs auf Temperaturen, die zu einer teilweisen oder gänzlichen Inaktivierung der bei der Präzipitinreaktion wirksamen Körper führen, werden auch noch andere Honigbestandteile zerstört oder denaturiert; es sind dies z. B. die Aromastoffe und Fermente. Ein derart veränderter Honig kann aber nicht mehr als vollwertig gelten, ihm fehlen diejenigen Stoffe, die dem reinen, unveränderten Bienenhonig seinen diätetisch-hygienischen Wert verleihen.

Wenn daher bei erhitzten Honigen, im Vergleich zu nicht erhitzten, kleinere Präzipitatwerte ermittelt werden, so deutet das an, dass diese Produkte eben nicht mehr unveränderten Bienenhonigen entsprechen. Ein solches Verhalten der quantitativen Präzipitinreaktion kann nur für ihre Verwendbarkeit als Untersuchungsmethode sprechen.

Für die Gewinnung des Honigs unter Anwendung von Wärme ergibt sich aus diesen Untersuchungen, dass sie wohl vorgenommen werden kann, ohne dass man befürchten müsste, solche Produkte würden bei der Präzipitinreaktion als verdächtig befunden, wenn darauf geachtet wird, dass Temperaturen von über 70° C vermieden werden.

Untersuchungsergebnisse von Honigproben verschiedener Herkunft und Qualität.

In der I. Mitteilung ¹) habe ich bereits eine Anzahl serologischer Untersuchungsergebnisse von authentischen Honigproben wiedergegeben. Durch diese Untersuchungen war festgestellt worden, dass die Präzipitatmengen echter Honige bei Verwendung des gleichen Serums innerhalb gewisser Grenzen schwanken und dass im allgemeinen diese Schwankungen, je nachdem es sich um Honigproben von gleicher oder verschiedener Herkunft (z. B. Waldhonige oder Wald- und Wiesenhonige) handelt, kleiner oder grösser sein können.

Für die Untersuchungspraxis war aus dieser letzteren Tatsache abzuleiten, dass es bei der Ermittlung des Fälschungs- oder Denaturierungsgrades eines Honigs demnach nicht gleichgültig sein kann, was für eine

¹⁾ l. c.

Honigsorte als Kontrollhonig verwendet wird, sondern, dass die Genauigkeit des Untersuchungsergebnisses bei der quantitativen Präzipitinreaktion in hohem Grade von der richtigen Auswahl des Kontrollhonigs abhängt. Die bisherigen Untersuchungen echter Honigproben erstreckten sich hauptsächlich auf eine verhältnismässig kleine Anzahl Honige schweizerischer Provenienz. Für die allgemeine Verwendbarkeit dieser Reaktion ist es nun notwendig, nähere Anhaltspunkte darüber zu besitzen, wie sich die Präzipitatmengen bei echten Honigen der verschiedensten Länder verhalten, indem die Verhältnisse bei Schweizerhonigen nicht ohne weiteres auf Honige anderer Herkunft übertragen werden können. Nun ist aber die Beschaffung von Material aus dem Auslande keine leichte Sache. Es können nur Vertrauenspersonen hiefür angegangen werden und solche sind oft sehr schwer zu ermitteln. Meine anfängliche Absicht, die Untersuchungen authentischer Honige auf Proben möglichst aller umliegenden Länder auszudehnen, konnte bis jetzt nicht verwirklicht werden. Es gelang mir neben einer weiteren Anzahl von Schweizerhonigen Honige aus Deutschland, Norwegen, Dänemark und Amerika, im ganzen 61 verschiedene Proben, zu prüfen. Allen denjenigen, die mir bei der Beschaffung dieses Versuchsmateriales behülflich waren, wie namentlich Fräulein Marie Ritter in Urach (Württemberg), Dr. Haenle in Strassburg, Dr. Lund, Norwegen, Dr. Thaysen und Apothekerbesitzer Möller in Kopenhagen, Prof. Dr. Burri in Bern und Dr. Gageur in Basel sei auch an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen der beste Dank ausgesprochen.

Neben der Prüfung von echten Honigproben war mein Augenmerk ferner darauf gerichtet, die quantitative Präzipitinreaktion auch an weiterem Material aus der Untersuchungspraxis zu erproben. Dabei haben mir durch Ueberlassung zweifelhafter Honigproben nebst den chemischen Analysenbefunden vielfach einen grossen Dienst erwiesen: Dr. H. Witte in Merseburg, Prof. Dr. Burri in Bern und verschiedene Kantonschemiker der Schweiz. Auch ihnen schulde ich für ihre Mühe vielen Dank. Solche Proben konnten 27 untersucht werden. Wie schon früher bemerkt, erstreckte sich die Untersuchung neben der serologischen Prüfung auf die Ermittlung der Katalase-, Diastase- und Fiehe-Reaktion. Mit der Ausführung dieser 3 letzten Reaktionen verfolgte ich den Zweck, mir ein eigenes Urteil über ihre Verwendbarkeit zu bilden.

Ueber die angewendeten Methoden sei noch folgendes angeführt:

- 1. Die Ausführung der serologischen Untersuchung erfolgte genau, wie sie in der I. Mitteilung (pag. 117) beschrieben wurde. Anstatt aber, wie bei den früheren Untersuchungen die Mengen der bei der 10-, 2- und 1-% igen Honiglösungen ermittelten Präzipitate zu addieren und als «Total-präzipitat» aufzuführen, wurden diesmal die Durchschnittspräzipitatmengen von den 3 Verdünnungen, umgerechnet auf die 10% ige Honiglösung, bestimmt.
 - 2. Die Katalase-Reaktion. Zur Bestimmung der Honigkatalase benützte

ich den neuen Katalasebestimmungsapparat nach Koestler ¹). $7^{1/2}$ cm³ der Honiglösung 1+2 wurden mit $7^{1/2}$ cm³ $1^{0/6}$ iger Wasserstoffsuperoxydlösung (1 Teil Perhydrol + 29 Teile Wasser) gemischt und nach 24 Stunden die gebildete Menge Sauerstoff in cm³ abgelesen.

- 3. Die *Diastase-Reaktion*. 10 cm³ der Honiglösung 1 + 2 wurden mit 1 cm³ einer 1% igen Lösung von löslicher Stärke gemischt und 1 Stunde im Wasserbade bei 45° C erwärmt. Dann nahm ich die Lösungen heraus und versetzte sie mit je 1 cm³ Jodjodkaliumlösung (1 g Jod + 2 g Jodkalium auf 300 Teile Wasser) und beobachtete die eintretende Färbung.
- 4. Die Fiehe-Reaktion. Zirka 7—8 g Honig wurden mit der gleichen Menge destilliertem Wasser gelöst und mit Aether eine Zeitlang geschüttelt. Dann filtrierte ich die klare Aetherlösung direkt in ein Porzellanschälchen und liess sie bei 40—45 °C verdunsten. Der Rückstand wurde mit einigen Tropfen Resorcin-Salzsäure versetzt, wobei man beobachtete, ob die charakteristische Färbung auftrat.

In den nachstehenden Tabellen sind nun die sämtlichen Untersuchungsergebnisse zusammengestellt, auf die im folgenden noch näher eingetreten werden soll. Soweit chemische Analysenbefunde erhältlich waren, finden sich auch diese eingetragen.

Diskussion der Untersuchungsergebnisse.

Auf die äusseren Eigenschaften der Honigproben sowie auf die chemischen Befunde soll nur insofern eingetreten werden, als sie zur Begründung der Resultate mitbehülflich sein können.

Die Präzipitatmengen.

Bei der quantitativen Präzipitinreaktion stellen die gefundenen Zahlen nur relative Werte dar, indem je nach der Wertigkeit des Antiserums diese Ergebnisse variieren können. Miteinander vergleichbar sind daher nur jene Resultate, welche mit dem gleichen Serum und ungefähr zu gleicher Zeit erhalten wurden. Denn wie neuere Untersuchungen bei Paratyphusseren gezeigt haben, nimmt gewöhnlich die Wertigkeit der Seren bei längerer Lagerung zu. Würde die Wertigkeit eines Serums immer dieselbe bleiben, so könnte man, indem eine grössere Anzahl echter Honige damit geprüft würde, die «Durchschnittswertigkeit» dieses Serums feststellen und für jeden bei dieser Bestimmung verwendeten Honig den Faktor berechnen, der das Verhältnis zur Durchschnittswertigkeit angibt. Durch Benützung eines solchen Honigs von bekanntem Präzipitatwerte als Kontrollhonig bei einem anderen Antiserum, wäre es weiter möglich, die mit diesem Serum erhaltenen Resultate durch Umrechnung mit denjenigen vom ersten Serum in Beziehung zu bringen und in analoger Weise auch mit anderen Seren,

¹) Dr. G. Koestler. Ein neuer Katalasebestimmungsapparat. Jahresbericht der Molkereischule Rütti pro 1908/09.

so dass ohne Berücksichtigung der letzteren alle serologischen Analysen miteinander vergleichbar wären. Da nun aber die Wertigkeit eines Serums keine konstante Grösse repräsentiert und anderseits die Untersuchungen nicht alle gleichzeitig ausgeführt werden können, so muss ein solcher Vergleich unterbleiben. Um einen Anhaltspunkt dafür zu haben, wie sich die Präzipitatmengen der echten ausländischen Honige zu den Schweizerhonigen verhalten, wurde stets mindestens ein Schweizerhonig mituntersucht. Bei der Auswahl desselben achtete ich darauf, einen solchen zu verwenden, der eine mittlere Präzipitatmenge ergeben hatte.

Verfolgt man nun zunächst das Verhalten der 61 echten Honigproben, indem man die Maxima, Minima und Media der Durchschnitts-Präzipitatmengen der mit dem gleichen Antibienenhonigserum behandelten Proben des gleichen Landes einander gegenüberstellt, so erhält man folgende Uebersicht:

Provenienz der Honigproben	Serum	Anzahl mit gleichem Serum geprüfte	der 1	schnittsprä 0%igen E sung in m	Ionig-	Mittel = 100				
9.		Proben	Höchst	Niedrigst	Mittel	Höchst	Niedrigst	Differenz		
Schweiz	I	3	29,5	28,0	28,6	103,1	97,9	\pm 5,2		
Schweiz	II	16	30,8	21,1	24,5	125,7	86,1	$\pm 39,6$		
Amerika	II	4	30,8	27,0	28,2	109,2	95,7	\pm 13,5		
Deutschland	III	17	33,5	22,6	28,1	119,2	80,4	\pm 38,8		
Norwegen	IV	6	27,0	20,3	23,7	113,9	85,6	土 28,3		
Amerika	IV	5	23,3	20,7	22,2	104,9	93,2	\pm 11,7		
Dänemark	V	4	23,5	21,8	22,5	104,4	96,8	\pm 7,6		
Amerika	VI	6	36,0	25,6	30,0	120,0	85,3	\pm 34,7		

Es betrug demnach die grösste Differenz zwischen Minimum und Maximum der Präzipitatmenge, bezogen auf die mittlere Präzipitatmenge der mit dem gleichen Serum geprüften Honigproben eines Landes = ± 39,6 % bei Schweizerhonigen. Aber auch bei den Honigsorten der übrigen Länder, die ungefähr mit der gleichen Anzahl von Proben wie diese vertreten waren, wie Deutschland und Amerika, erhält man ungefähr dieselben maximalen Schwankungen. Diese Schwankungen der Präzipitatmengen echter Honige werden, wie aus nachstehender Zusammenstellung weiter ersichtlich ist, ferner auch dann nicht grösser, wenn anstatt von der Mittelzahl der Präzipitatmengen, von derjenigen des Kontrollhonigs, der stets ein Schweizerhonig war, ausgegangen wird. Einzig bei den norwegischen Honigen war die Mittelzahl der Präzipitatmenge ausgesprochen kleiner, als diejenige des verwendeten Kontrollhonigs. Leider ist die Anzahl der untersuchten Proben eine zu kleine, um daraus mit Sicherheit den Schluss ziehen zu können, dass die Honige dieses Landes kleinere Präzipitatwerte ergeben, als Honige anderer Provenienz.

Provenienz der Honigproben	Serum	Anzahl mit gleichem Serum geprüfte	der 1	schnittspr 0%igen l sung in n	Honig-	Mittel = 100				
		Proben	Höchst	Niedrigst	Kontroll- honig	Höchst	Niedrigst	Differenz		
Amerika	l II	4	30,8	27,0	27,0	114,0	100,0	+ 14,0		
Deutschland	III	17	33,5	22,6	28,3	118,3	79,8	+38,5		
Norwegen	IV	6	27,0	20,3	26,0	103,8	78,0	\pm 25,8		
Amerika	IV	5	23,3	20,7	22,6	103,0	91,5	土 11,5		
Dänemark	V	4	23,5	21,8	22,5	104,4	96,8	十 7,6		
Amerika	VI	6	36,0	25,6	28,5	126,3	-89,8	\pm 36,5		

Aus diesen Untersuchungen scheint somit hervorzugehen, dass im allgemeinen kein wesentlicher Unterschied besteht in der Grösse der Schwankungen der Präzipitatwerte echter Honige zwischen Honigproben des gleichen Landes und Honigproben verschiedener Länder, und dass diese Schwankungen zirka $\pm 40~\%$ von den Mittelwerten ausmachen können. Es mag diese Zahl auf den ersten Blick hoch erscheinen; dabei ist aber zu berücksichtigen, dass es sich um sehr verschiedene Honige handelt und zwar sowohl nach Sorte, Konsistenz und Gewinnungsart.

Für die Beurteilung der serologischen Untersuchungsresultate ergibt sich aus diesen Befunden, dass bei Verwendung eines Kontrollhonigs von mittlerem Präzipitatwerte Honige, deren Durchschnittspräzipitatmengen unter 80 % von derjenigen des Kontrollhonigs aufweisen, als abnorm (unreif, von Zuckerfütterung herrührend, denaturiert oder gefälscht) zu bezeichnen sind.

Sehen wir uns nun weiter die Präzipitatmengen bei den in der 2. Tabelle unter «Abnorme Honige» zusammengestellten Ergebnissen näher an. Werden die Durchschnittspräzipitatmengen bei den Kontrollhonigen = 100 gesetzt und die bei den Prüfungshonigen ermittelten Durchschnittswerte auf den Kontrollhonig (= 100) bezogen, so erhält man die prozentualen Präzipitatwerte der einzelnen Proben. In der folgenden Zusammenstellung sind diese Angaben enthalten.

Nr. der Probe	Präzipitatmenge des Prüfungs- honigs in % vom Kontrollhonig	Nr. der Probe	Präzipitatmenge des Prüfungs- honigs in % vom Kontrollhonig
100			
62	48,8	76	21,1
63	45,0	76 77	48,6
64	78,2	78	50,3
65	45,0	78 7 9	12,0
66	71,9	80	46,9
67	47,9	81	23,9
68	47,9	82	0
69	83,0	83	65,7
70	65,9	84	34,6
71	24,5	85	21,5
72	46,9	86	56,1
73	37,2	87	73,4
	6,7	88	26,1
74 75	31,8		

1. Echte

									13	•
				Präz	zipita	t in	mm³	nen	cm	
No.	Bezeichnung	Farbe	Konsistenz	Honi	glösu	ngen	Durch- schnitt	Antibienen- honigserum	Katalase	
							auf 10°/o Honiglg.	An	Kate	
				10 %	2 %	1 0/0	berechn.	No.		
							a. :	Schw	eizer	
1	Blütenhonig	hellgelb	kandiert	28,5	6,0	3,0	29,5	I	0,9	1
2	» _	»	»	25,5	6,0	3,0	28,5	I	_	
3	»	braun	fest	24,0	6,0	3,0	28,0	I		
4	»	hellgelb	kandiert	16,5	5,5	3,0	24,6	II	2,0	
5	»	>>	>>	21,0	6,0	3,0	27,0	II	-	
6	»	»	fest	16,5	5,5	2,0	21,3	II	_	
7	»	»	»	21,0	6,0	3,0	27,0	II	1,5	
8	»	braun	»	19,5	4,5	2,0	20,7	II		
9	»	»	»	21,0	5,0	3,0	25,3	II	2,5	
10	Blüten- und etwas Honigtauhonig	hellbraun	»	19,5	6,0	3,0	26,5	II	3,0	
11	Blütenhonig	dunkelgelb	»	21,0	6,0	3,0	27,0	II	2,0	
12	»	hellgelb	» ·	16,5	4,5	2,5	21,3	II	-	
13	» Dist	»	»	22,0	5,0	3,0	25,6	II	0,8	
14	Blüten- und Honigtauhonig	dunkelbraun	»	18,5	4,5	2,25		II	1 0	
15	Blütenhonig	hellgelb	kandiert	16,5	4,0	2,0	18,8	II	1,6	
16 17	Dlitton u Woldhonia	braungelb	» diania	18,0	4,5	3,0	23,5	II	1,6	
18	Blüten- u. Waldhonig Waldhonig	» dunkelbraun	flüssig	19,5	6,5	4,0	30,6	II II	_	
19	Wald-Blütenhonig		» »	$ \begin{array}{c c} 18,0 \\ 20,0 \end{array} $	6,0 6,0	3,0 $3,0$	$\begin{bmatrix} 26,0\\26,6\end{bmatrix}$	II		
19	Wald-Didtellhollig	braungelb	"	20,0	0,0	3,0	20,0	11		
							b.	Deu	tsche	
20	Blütenhonig	hellgelb	kandiert	20,0	6,0	3,0	26,6	III	0,7	
21	»	»	»	20,0	6,0	2,0	23,3	III	0,8	
22	»	»	» fest	23,0	7,5	4,0	33,5	III	0,4	
23	Blüten- u. Waldhonig	dunkelbraun	»	18,0	5,0	2,0	22,6	III	0,5	
24	Blütenhonig	hellgelb	»	21,0	7,0	3,5	30,3	III	1,8	
25	»	»	»	17,0	7,5	4,5	33,1	III	4,7	
26	»	»	»	18,0	7,5	4,0	31,8	III	4,0	
27	Blüten- u. Waldhonig	dunkelbraun	»	21,0	7,5	4,0	32,8	III	1,1	
28	Blütenhonig	hellgelb	*	21,0	7,5	4,0	32,8	III	3,3	
29	Y	dunkelgrün	flüssig	19,5	4,5	3,0	24,0	III	0,2	
30	»	hellgelb	kandiert	19,5	6,0	3,0	26,5	III	0,9	
31	»	»	» »	19,5	7,5	4,0	32,3	III	7	
32	Waldharia 2	»	flüssig	19,0	5,5	3,0	25,5	III	0.0	
33	Waldhonig?	grünlichbraun	»	16,5	5,0	2,5	22,1	III	0,2	
34	» ?	»	» dünnflüggig	22,5	6,5	3,5	30,0	III	0,1	
35		»	dünnflüssig kandiert	20,0	5,0	2,5	23,3	III	1,5	
36	· » Kontrollhonig	»	капшегь	22,5 $18,0$	6,5 $6,5$	3,0	28,3 28,3	111	7,5	
	Konnoniomg			10,0	0,5	7		7 - 11 - 1 7 - 11 - 1		
							e. Noi		465	
37	Blütenhonig	hellgelb	flüssig	19,5	1		24,8		1,8	
38	»	»	»	19,5	5,0	3,0	24,8	IV	0,6	

Honige.

	-				-				a leasured made	and the section of th	-	
		0/0		0/0	0/0	(zua	Polaris	ations-	Fiehe	ey	te Id	
	Wasser ⁰ / ₀	Mineralstoffe 0/0	Acidität %	Invertzucker ⁰ / ₀	Rohrzucker º/o	$\operatorname{Dextrin}_{0/0}$	Gra			Reaktion nach Ley	Albuminate nach Lund	
Diagtogo	er	sto	tät	ıck	cke	(Dir	010		lach	nac	um h I	Domontrum
Diastase	ass	als.	idi	tzı	nz.	in 0	4	ion	Reaktion nach	uo	llb)	Bemerkungen
	W	neı	Ac	vei	oh	xtr	direkt	acl	aktic	akti	£	
		Mi		In	R	De	di	nach Inversion	Rea	Re	cm ³	
Honige.												
helloliv	22.1	0.27	0.13	69,16	0,75	7.61	-3.42	-6,78	0	.0	1.30	Frühjahrsernte
				73,78	0,82			-6,86		0		Jahresernte
				60,91	3,92		+7,0		0	0	1,10	
helloliv			'	69,69	5,74		-6,83		0	0	1,37	T
Honon v				67,52				+1,36			0,90	
	20,91					1	-6,36		0	0	$1,_{12}$	
helloliv				73,82					0	0		
Hemony	,	,			,		-6,15			0	1,10	Jahresernte
helloliv				60,73	-		+3,0		0			
			10 St. Ct.	68,70	-	12,81		-3,90	0	0	0,90	
»	/-	1	/	69,98	6,36		- 3,08		. 0	0	1,23	
»			1 1 9	70,16	-		- 1,23		0	0	1,10	
			'	70,66	3,62		- 3,20	,	0		0,60	
braungelb				67,89			6,25	,	0		0,85	
				57,86	0,22			+4,14	0	0	1,00	
helloliv	22,45	0,19	0,05	73,23	_	4,08	-3,92	-5,76	0	0	0,7	Frühjahrsernte
anfänglich ofiv später blau	17,71	0,67	0,17	62,46	3,63	15,35	+6,09	+1,82	0	0	1,05	
_	21,70	0,11			-	_	+16,0	+11,6	0	_	0,6	Mikroskopischer Befund: Ver-
<u> </u>	_	-	-	-	-	-	-		0		-	schiedene Pollenarten
	15,2	0,11	0,09	58,84	9,42	-	+13,17	+10,08	0		0,9	
Honige.												
dunkeloliv		-	-	-	-	-	_	-	0	-		Frühjahrsernte(Ende Mai-Mitte Juni)
helloliv	_	-	-		-	-	_	-	0		-	Sommerernte (Juni-Juli)
dunkeloliv	-	-	-		-	_	_	-	0	-	-	» (Juli—August)
helloliv	-	-	-	/	-	_	_	-	0	-	_	
»				-	_	-	_	-	0	-	_	
dunkeloliv		_	-	_	_	-	_	- 1	0			
>	-			-	_	-	-	-	0	_		
>>	_	_		_	-	-	_		. 0	-	_	
oliv	-	-	-	_			_	<u></u>	0	_	-	
dunkelviolett	_		_	_	_	_			0	-	_	Bei der Gewin-
oliv				_			_		0	_		nung erhitzt?
<u> </u>	_	_		_	_	_		_	_	_		
_	_	_	1	_	_	_	1	3 <u> </u>				
helloliv		1	_	_		_	2	4 2	0	_	_	
»		_	_		_			<u> </u>	0	_		
»		_	_						0			
hellgelb	-	_	1	1200					0			
		-	_	_	_			100	_	-	_	
		1	1									
Honige.												
hellbraun		-	_		-	_		_	0	_	-	
helloliv	-	_	_	_	_	(1)		=	0	_	_	
	1 1 1	· Land		1000					1810	1900	10,000	

Echte Honige

Лå	Bezeichnung	Farbe	Konsistenz		glösun		Durch- schnitt auf 10°/ ₀ Honiglg.	Antibienen- honigserum	Katalase cm ³
39 40 41 42	Blütenhonig	hellgelb weiss goldgelb weisslichgelb braungelb	flüssig kandiert flüssig kandiert flüssig	$ \begin{array}{c c} 21,0 \\ 16,0 \\ 19,5 \\ 19,5 \\ 18,0 \end{array} $	6,0 4,0 5,0 4,5 6,0	3,0 2,5 2,5 2,5 2,5 3,0	27,0 20,3 23,1 22,3 26,0	IV IV IV IV	13,5 0,6 13,0 1,5
43 44 45 46	Blütenhonig » » * * * * * * * * * * *	gelb » weisslichgelh » hellgelb	flüssig » breiig kandiert »	15,0 15,0 15,0 15,5 15,0	4,5 $4,5$ $5,0$ $5,0$ $4,5$	$ \begin{array}{c} 3,0 \\ 3,0 \\ 3,0 \\ 2,5 \\ 3,0 \end{array} $	d. 22,5 22,5 23,5 21,8 22,5	Dän V V V V V V V	ische $\begin{vmatrix} 3,5 \\ - \\ 5,5 \\ - \end{vmatrix}$
47 48	Mexikohonig 1 » 2	gelbweiss weisslich	teilweise kandiert » »	$\begin{vmatrix} 25,5 \\ 25,5 \end{vmatrix}$	6,0 6,0	3,0 3,0	28,3 28,3		$20,5$ $29,0$
49 50 51	» 3» 4Havannahonig	hellgelb » weisslich	» » » »	30,0 28,5 34,5	7,5 6,0 4,5*	3,0 3,0 2,0	32,5 29,5 25,6	VI VI VI	19,0 5,5 12,0
52	Chilehonig Kontrollhonig	granweisslich	» »	$\begin{vmatrix} 38,0 \\ 25,5 \end{vmatrix}$	8,0	3,5	$\begin{vmatrix} 36,0 \\ 28,5 \end{vmatrix}$	VI VI	4,0
53 54 55 56	Chilehonig Mexikohonig Amerikahonig * Kontrollhonig	hellbraun dunkelbraun » »	kandiert * teilweise kandiert * * * * * * * * * * * * * * * * * *	$\begin{bmatrix} 21,0\\25,0\\21,0\\25,0\\21,0 \end{bmatrix}$	6,0 7,5 6,0 6,0 6,0	3,0 3,0 3,0 3,0 3,0	27,0 30,8 27,0 28,3 27,0		$\begin{bmatrix} 1,0 \\ 2,0 \\ 2,5 \\ 23,0 \end{bmatrix}$
57 58 59 60 61	Californienhonig Havannahonig Mexikohonig Domingohonig Kontrollhonig * Honiglösung nach dem	weissgelb braungelb dunkelbraun gelb weisslichgelb	kandiert teilweise kandiert *** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** **	19,5 19,5 22,5 20,0 19,5 18,0	4,5 4,5 4,5 5,0 4 0 6,0	2,5 2,0 2,5 2,5 2,5 2,5 2,0	22,3 20,7 23,3 23,3 21,5 22,6	IV IV IV IV IV	$9,7 \\ 12,7 \\ 24,0 \\ 27,5 \\ 16,5$

(Fortsetzung).

T	Mary Control of the C		0/		0		(2			a			
		0/0	Mineralstoffe %	0/0	Invertzucker ⁰ / ₀	Rohrzucker º/o	$\operatorname{Dextrin}_{0/0}$	Polaris Gra		Fiehe	Reaktion nach Ley	Albuminate nach Lund	
Di	astase	Wasser 0/0	lsto	Acidität %	ruck	nck	α (Dif			Reaktion nach	nac	oumi ch L	Bemerkungen
		Was	era	Acid	rertz	hrz	trir	direkt	ch	ction	ıktion	Alb	
			Mir	7	Inv	Re	Dex	din	nach Inversion	Real	Rea	cm ³	
ho	elloliv												
	elviolett					_	_			0			Bei der Gewin-
	elloliv	_	_		_	_	_		_	0	12	_	nung erhitzt?
	»	1	-	-	_	=	-		-	0	-	-	Beigeschmack von Menthae
			-	-			-	l – ,		_		-	crispae.
Honig													
'	oliv	-	_		-	-	_	-	-	0	-	-	
			-	-	_			_		0	-	-	
	oliv		_					_		0			
	_	-	_	-		_					_	_	
Honig	ge.												
he	ellgelb	_						_	_	0	_	-	Mikr. Bef.: Bienenleiber, Holzstück
bra	ungelb	_	_	_	_	_	_	_	_	0	_	_	chen, Pollen. ,, ,, Verschiedene Arten von
	»	_	-	_	_	_	_	_	1_	0	_	_	Pollenkörnern. " " Verschiedene Arten von
he	ellgelb	_		_	_		_	_		0	-	_	Pollenkörnern. ,, ,, Versch. Arten v. Pollen-
he	elloliv	_	-	_	_	_	_	_	_	0	_		körnern u. Bienenleiber. " Verschiedene Arten von
	»	_	_	_	_		_	_		0	_		Pollenkörnern. " Bienenleiber, Holzteilchen
		_	-		_	_		-	()	_	_		Pollenkörner z. T. zerstört.
dun	keloliv									0	_	0,90	
	elloliv	_	_	.—	_	_		_	_	0		0,85	
	»	-	-		_	-	-	_	- 1	0		0,65	
dur	nkeloliv	_	-	7		150		-	-	0		0,70	
	100								-				
he	elloliv			_			_		_	0		0,95	
dun	keloliv	_	_	_	_		_		_	0		0,75	
	kelbraun	22,4	0,24				_		- 1	0		0,65	
	nkeloliv		0,23		′—	_	_	-	_	0		0,75	
	oliv —		0,10	0,07						0		0,55	
1													

2. Abnorme

		THE RESIDENCE OF THE PARTY OF T	COLUMN AND DESCRIPTION OF SHARE PROPERTY.	The second second	A RESIDENCE A MARCH	CHARLES AND ASSESSMENT	the second second	A STATE OF THE PARTY OF THE PAR	NAME OF TAXABLE PARTY.
No.	Bezeichnung	Farbe	Konsistenz	Honi	glösur	ngen	Durch- schnitt auf 10º/o Honiglg.	Antibienen- honigserum	Katalase cm ³
				10 %	2 %	1 0/0	berechn.		H
62	Bienenhonig Kontrollhonig	dunkelbraun —	flüssig —	$_{14,5}^{6,0}$	4,5 9,0	2,25 4,5	17,0 34,8	VII VII	Spur —
63 64 65 66 67 68	Bienenhonig Bienenhonig Bienenhonig » »	hellgelb » gelb gelbbraun weisslich gelbbraun	fest ** kandiert breiig ** **	$6,75 \\ 11,25 \\ 6,0 \\ 13,5 \\ 9,0 \\ 9,0$		1,5 3,0 1,5 2,25 1,5	12,2 21,2 12,2 19,5 13,0 13,0	VII VII VII VII VII VII	0,9 1,4 0,55 0 Spur 0
69	»	»	»	11,0	5,25	3,0	22,4	VII	0,55
	Kontrollhonig			14,0	6,5	3,5	27,1	VII	
70 71	Fütterungshonig * Kontrollhonig	grauweisslich weiss —	kandiert » —	24,0 $11,25$ $25,5$	5,0	0,75 $0,50$ $3,0$	18,8	VI VI VI	$\begin{bmatrix} 27,0 \\ 23,0 \\ - \end{bmatrix}$
72 73 74 75 76 77 78 79 80	Bienenhonig	dunkelbraun dunkelgelb bräunlich hellgelb graugelb » bräunlich graugelb hellgelb	breiig flüssig ** kandiert ** ** ** ** ** ** ** ** **	$\begin{vmatrix} 12,0\\11,0\\6,0\\13,5\\9,0\\13,5\\14,0\\6,0\\12,0\\27,0 \end{vmatrix}$	2,5 2,25 Spur 3,0 2,0 3,0 3,25 1,0 3,0 6,5	0,5 Spur O Spur Spur 1,5 1,5 Spur 1,5 3,0	$\begin{vmatrix} 14,0\\11,1\\2,0\\9,5\\6,5\\14,5\\15,0\\3,1\\14,0\\29,8 \end{vmatrix}$		$\begin{bmatrix} 1,4\\0,3\\1,6\\0,1\\0,1\\0\\0,75\\0\\1,45\\- \end{bmatrix}$
81 82	Kalifornischer Honig Chilehonig Kontrollhonig	braungelb »	teilweise kandiert » »	9,0 Spur 16,5	$\begin{vmatrix} 1,5\\0\\4,5 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 2,5 \end{vmatrix}$	$ \begin{array}{ c c } 5,1 \\ 0 \\ 21,3 \end{array} $	II II	13,0 0,5 —
83	Naturhonig, garantiert rein Kontrollhonig	braungelb	flüssig —	9,0 18,0	4,5 6,0	2,0	$\begin{vmatrix} 17,1 \\ 26,0 \end{vmatrix}$	IX	1,7
84 85 86 87 88	Valparaiso-Honig Peru-Honig Valdivia-Honig Hawai-Honig Kalifornischer Honig Kontrollhonig	braungelb hellgelb braungelb weisslichgelb	teilweise kandiert » » » kandiert » —	10,5 10,5 14,0 17,5 14,0 18,0	$\begin{vmatrix} 1,5 \\ 1,5 \\ 3,0 \\ 4,0 \\ 1,5 \\ 6,0 \end{vmatrix}$	1,0 Spur 1,5 2,0 Spur 3,0	9,0 5,6 14,6 19,1 6,8 26,0	IV IV IV IV IV	$\begin{bmatrix} 2,6\\ 3,0\\ 13,0\\ 2,0\\ 1,0\\ - \end{bmatrix}$

Honige.

Diastase	Wasser 0/0	Mineralstoffe 0/0	Acidität %	Invertzucker 0/0	Rohrzucker º/o	$\operatorname{Dextrin} \left(\operatorname{Differenz} ight)$	Polaris Gra		Reaktion nach Fiehe	Reaktion nach Ley	Albuminate nach Lund	Bemerkungen
schwarzblan 1)	_	0,64	_	71,2		I	+7,7	ー 1,3 ー 1	+	+	0,5	Verfälschung und Denaturierung 1) schnell entfärbt
helloliv helloliv bräunlichrot hellbräunlich schwarzblau dunkeloliv	17,20 17,95 17,38 — — — 17,80	0,32 0,27 — —	0,08 0,03 		9,30 4,71 4,33 7,61 13,85 9,97 3,57		$ \begin{array}{c c} -5,67 \\ -4,19 \\ -1,46 \\ -4,26 \end{array} $	$ \begin{array}{r} -7,05 \\ -7,70 \\ -7,56 \\ -7,51 \\ -7,51 \\ -8,62 \\ -7,05 \end{array} $	+ 0 ? 0 +	0 + ? + 0	0 0,40 0 0,35 0,30 0,90 0,60 —	
schwarzblau dunkelviolett —			<u>-</u>	_	_ _ _	_	- -	_ _ _	0 0 —			Kunsthonigfütterung Rübenzuckerfütterung und Denaturierung (?)
dunkelbraun dunkeloliv schwarzblau » dunkeloliv helloliv schwarzblau helloliv	16,75 17,55 18,60	0,34 $0,39$ $0,32$	$0,04 \\ 0,08$	_ _ _	1,90 8,17 3,43 3,87 2,45 13,03 2,52 24,36 4,33		$\begin{array}{ c c c } -3,54 \\ -4,45 \\ -6,81 \\ -5,68 \\ -1,28 \\ -5,61 \end{array}$	-7,98 $-7,11$ $-5,95$ $-8,28$ $-6,75$ $-6,97$ $-6,71$ $-9,94$ $-7,14$	0 + + 0 ? +	0 + ? 0 + 0 0	1,65 0,10 0,55 0,50 0,55 0,55 0,55 0,60 —	» » » » »
rotbraun schwarzviolett —	_	_	 - -			_	_	_	0+	0	0,45 0,10	***
dunkelviolett	14,2			_	-	_	_	_	+	+	0,75	Verfälschung
dunkeloliv braunrot schwarzviolett dunkelbraun votbraun	— — 18,54 —	- - 0,22 - -	- 0,06 -		 				0 ? 0	 	0,90 0,30 0,28 0,55 0,35	Durch Erhitzung denaturierte Honige

Es variierten demnach bei den 27 abnormen Honigproben die Durchschnittspräzipitatmengen von 0-83,0 %, bezogen auf diejenige der Kontrollhonige. Vergegenwärtigen wir uns das oben Angeführte, so ergibt sich, dass von diesen 27 Proben 26 als den Anforderungen an echte Honige nicht entsprechend und die 27. Probe (Nr. 69) als sehr verdächtig zu taxieren sind. Durch den positiven Ausfall der Fiehe-Reaktion bei dieser letzteren Probe wurde dann ihre Zugehörigkeit zu den verfälschten Honigen vollkommen bewiesen. Auch bei den übrigen Proben wurde der biologische Befund durch die chemischen oder die Ferment-Reaktionen oder durch beide gestützt.

Bei der Mehrzahl dieser 27 Honigproben hatte ich bei der Ermittlung der serologischen Daten keine Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung der Honige. Die Analysenbefunde wurden mir gewöhnlich erst übermittelt, nachdem ich den Einsendern die Resultate der serologischen Prüfung mitgeteilt hatte. Wenn es daher gleichwohl möglich war, mittelst dem serologischen Verfahren eine so genaue Identifizierung der Honige vorzunehmen, so dürfte schon jetzt das Gegenteil von dem bewiesen sein, was Klostermann 1) im Jahresberichte des Hygienischen Instituts Halle 1909 über die Verwendbarkeit der Präzipitinreaktion anführte, wonach dieselbe «leider für die praktische Honiguntersuchung nur von untergeordneter Bedeutung » Näher auf die Einzelergebnisse der 27 abnormen Proben einzutreten, dürfte nicht notwendig sein, da in der Tabelle alle wünschbaren Daten enthalten sind. Nur 2 Befunde möchte ich hier herausgreifen. Es betrifft dies die Proben Nr. 70 und 71, die mir von Dr. Haenle in Strassburg gütigst übermittelt wurden. Nach den Angaben des Genannten ist Nr. 70 ein durch Kunsthonigfütterung und Nr. 71 ein durch Rübenzuckerfütterung gewonnener Honig. Beide gaben, wie aus der vorstehenden Zusammenstellung ersichtlich ist, wesentlich kleinere Präzipitatwerte als der Kontrollhonig, und beide müssen, nach der Diastase-Reaktion zu schliessen, erhitzt worden sein. Während nun aber die Resultate von Nr. 70 ähnliche sind, wie sie schon früher (I. Mitteilung) bei sogenannten Fütterungshonigen (Rohrzuckerfütterung) festgestelllt werden konnten, ist bei Nr. 71 der Ausfall an Präzipitat so ausserordentlich gross, dass bei dieser Probe die Vermutung nahe liegt, es sei die geringe Präzipitatmenge nicht allein auf den Umstand zurückzuführen, dass es sich um einen Fütterungshonig handelt, sondern, dass dieser Honig zugleich durch Erhitzung denaturiert worden sei.

Die « Katalase-Zahl ».

Nach den Untersuchungen Auzingers²) vermögen reine, echte, nicht über 50° erwärmte Honige innerhalb 24 Stunden Wasserstoffsuperoxyd zu spalten, wodurch Sauerstoff frei wird. Gekochte Lösungen, Zuckerfütterungs-

¹⁾ Zitiert nach Witte. Zeitschr. f. U. N. G., 1911, 21, pag. 329.

²) Auzinger, A., Ueber Fermente im Honig und den Wert ihres Nachweises für die Honigbeurteilung. Zeitschr. f. U. N. G., 1910, pag. 65.

und Blattlaushonig sollen dagegen diese Reaktion nicht geben. Ferner bilden nach dem Genannten Kunsthonige keinen oder nur wenig Sauerstoff, während gärende Honige die Katalase-Zahlen erhöhen. Auzinger zieht aus diesen Ergebnissen den Schluss, dass das Vorhandensein einer Katalase für die Echtheit eines Honigs nicht ausschlaggebend, dass dagegen die Abwesenheit dieses Fermentes immer verdächtig sei.

In einer zweiten Arbeit hat der gleiche Autor ¹) dann den Einfluss des Erhitzens auf die Katalase-Zahl näher geprüft und dabei feststellen können, dass ein einstündiges Erwärmen des Honigs bei 50° eine Erhöhung, bei 70° eine Abschwächung und bei 97° die Vernichtung der Katalase bedingt.

Witte²), der die Katalase-Zahl dann bei einer grossen Anzahl verschiedener Honige bestimmte, konnte im allgemeinen die Angaben Auzingers bestätigen. Seine Erhitzungsversuche mit verschiedenen Honigproben ergaben jedoch im Gegensatze zu derjenigen Auzingers, dass ein einstündiges und selbst ein zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nicht genügt, um die Katalase vollständig zu zerstören.

Meine Ergebnisse, von denen in nachstehender Zusammenstellung die minimalen, maximalen und medialen Katalasewerte enthalten sind, zeigen, dass die Katalase-Zahl bei echten Honigen innerhalb sehr weiter Grenzen

Katalase-Zahl.

Bezeichnung des Honigs		Anzahl	Gebildete Gasmenge in cm³ während 24 Stunden.			
		Proben	Minimum	Maximum	Medium	
	(Schweizerhonige	9	0,8	3,0	1,8	
Echte Honige	Deutsche Honige	15	0,1	7,5	1,8	
	Norwegische Honige	6	0,6	13,5	5,1	
	Dänische Honige	2	3,5	5,5	4,5	
	Amerikanische Honige	15	1,0	29,0	13,9	
Abnorme Honige	(Zuckerfütterungshonige	2	23,0	27,0	25,0	
	Kunsthonig	1	0,5	0,5	0,5	
	Verfälschte und denatu- rierte Honige	24	0	13,0	1,8	

schwankt. Durch hohe Werte zeichneten sich besonders amerikanische Honige aus; offenbar rührt das daher, dass diese Proben verunreinigt waren, was sich bei einzelnen derselben durch die mikroskopischen Untersuchungen gezeigt hatte. Umgekehrt lieferten die reinen Schleuderhonige von Deutschland und der Schweiz verhältnismässig kleine Zahlen, während die norwegischen und dänischen Honige Mittelwerte ergaben. Bei den unter der Rubrik «Abnorme Honige» aufgeführten Proben war das Resultat der beiden Zuckerfütterungshonige insofern von Interesse, als es im Gegensatz zu den Befunden Auzingers zeigt, dass unter Umständen auch solche Honige sehr

¹) Auzinger, A., Weitere Beiträge zur Kenntnis der Fermentreaktionen des Honigs. Zeitschr. f. U. N. G., 1910, pag. 353.

²⁾ l. c.

hohe Katalase-Zahlen aufweisen können. Beim Kunsthonig war die entwickelte Sauerstoffmenge nur klein. Von den 24 verfälschten und denaturierten Honigen ergaben 5 Proben keine oder nur Spuren Katalase, während die übrigen ähnliche Resultate zeitigten, wie sie bei den echten, reinen Honigen erhalten wurden.

Nach diesen Untersuchungsergebnissen wird man sich dem Urteil Wittes¹) anschliessen können, der anführt: « Die Katalase-Zahl für sich allein lässt höchstens in den extremsten Fällen nach oben und nach unten einen Schluss zu auf starke Verunreinigung bezw. beginnende Gärung und auf stärkeres Erhitzen ».

Die Diastase-Reaktion.

Neben Katalase findet sich im Bienenhonig ein Enzym vor, das Stärke in Dextrin und Zucker überzuführen vermag — die Diastase. Sie stammt aus den Sekreten der Biene und gelangt bei der Verarbeitung des Nektars und Pollens durch die letztere in den Honig. Ihr Nachweis erfolgt in der Weise, dass man die Honiglösung mit einigen Tropfen einer Lösung löslicher Stärke versetzt und bei 45° aufstellt. Nachdem sie einige Zeit bei dieser Temperatur gehalten wurde, gibt man einige Tropfen Jodjodkaliumlösung hinzu und beobachtet die Farbenreaktion. Tritt keine Blaufärbung mehr auf, so deutet das an, dass die Umwandlung erfolgt ist.

Es war wieder Auzinger²), der als Erster versucht hat, die diastatische Wirkung des Honigs bei der Honigkontrolle zu verwerten. Zur Bestimmung derselben wandte er das eingangs bei der Besprechung der Untersuchungsmethoden beschriebene Verfahren an. Nach dieser Methode von ihm geprüfte Honige ergaben nun folgende Reaktionen:

Echte Schleuderhonige = hellolivgrün—hellbräunlich.

Honige mit viel Dextrin und schwach erwärmte Honige = hellrötlich-rotbraun.

Gekochte Honiglösungen und Kunsthonig = tiefblau—schwarzblau.

Ferner soll bei Zuckerfütterungshonigen die diastatische Wirkung nur wenig geschwächt sein. Nach Auzinger ermöglicht demnach die Diastase-Probe eine sichere Unterscheidung von höher erhitzten und Schleuderhonigen. In seiner zweiten Arbeit weist der Genannte nach, dass die ursprünglich hellgelbgrüne Färbung eines echten Schleuderhonigs bereits nach einstündigem Erhitzen bei 50° einen Umschlag in hellrotbraun bedingt, während die gleiche Erhitzungsdauer bei 60° tiefblauviolett bewirkt.

Aus diesem Befunde zieht er den Schluss, dass die Diastase im Honig schon zwischen 50 und 60° zerstört werde.

Witte, der die diastatische Wirkung erhitzter Honige ebenfalls prüfte, fand, dass nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade statt der ursprünglich hellgelben oder hellolivgrünen Farbe des reinen Honigs fast

^{1) 1.} c.

^{2) 1.} c.

durchweg schwarzblaue Färbung auftrat, nach zweistündigem Erhitzen meist schwarzblauviolett. Nur bei einem sehr fermentreichen Honig mit ursprünglich hellgelber Färbung soll die Diastase-Probe nach einstündigem Erhitzen nur dunkeloliv, nach zweistündigem Erhitzen schwarzblauviolett ausgefallen sein.

Bei meinen Versuchen über das Verhalten erhitzter Honige bei der Diastase-Probe benützte ich nicht wie Auzinger Honiglösungen, sondern in ihrer Konzentration unveränderte Honige. Es wurden zu diesem Zwecke von der gleichen Honigprobe je 5 g in eine Anzahl Reagensgläser abgewogen, die Erhitzung dieser Proben im Wasserbade vorgenommen und erst dann die für diese Reaktion vorgeschriebene Lösung bereitet. Das Ergebnis war folgendes:

Temperatur	Einwirkungsdauer in Minuten	Farbe der Honiglösung sofort nach Zusatz der Jodjodkaliumlösung				
		Kontrolle: helloliv				
60 ° C	45	helloliv				
60 ° C	60	»				
70 ° C	45	»				
70 ° C	60	»				
80 ° C	45	»				
80 ° C	60	»				
90 ° C	45	»,				
90 ° C	60	»				
95° C	45	braunrot				
95 ° C	60	»				
97° C	45	»				
97° C	60	»				

Bei einer zweiten Versuchsserie mit analoger Versuchsanordnung wurden zunächst alle Proben 1 Stunde im Wasserbade bei 70° gehalten, dann eine Probe entnommen und auf ihre diastatische Wirkung geprüft. Die Entnahme und Prüfung der übrigen Proben erfolgte erst nach verschiedenen Zeitintervallen, während welchen sie der Temperatur des sich allmählig abkühlenden Wasserbades ausgesetzt waren. Ein Unterschied in der Farbentönung zwischen der nicht erhitzten Kontrollprobe und den erhitzt gewesenen Proben konnte nicht festgestellt werden. Aus diesen Befunden geht hervor, dass eine Schädigung der diastatischen Wirkung unverdünnter Honige bei wesentlich höheren Temperaturen (über 90°) erfolgt, als sie von Auzinger, gestützt auf Versuche mit Honiglösungen, angenommen wurde. Um eine vollständige Zerstörung der Honigdiastase in unverdünnten Honigen zu bewirken, bedarf es demnach einer längere Zeit andauernden Erhitzung bei Siedetemperatur des Wassers.

Bei der Prüfung der verschiedenen Honige auf ihre diastatische Wirkung wurden folgende Resultate erhalten: Von den *echten* Proben konnten 47 geprüft werden, wobei die Farbentönung bei 28 Proben = oliv bis helloliv,

bei 7 Proben = hellgelb bis braungelb, bei 10 Proben = dunkeloliv bis dunkelbraun und bei 2 Proben = dunkelviolett ausfiel. Von den 27 abnormen Honigen ergaben 9 Proben = helloliv bis dunkeloliv, 7 Proben hellbräunlich bis dunkelbraun und 11 Proben = schwarzblau bis schwarzviolett.

Daraus geht hervor, dass von den echten Honigen nur bei 2 Proben die Diastasewirkung aufgehoben war; die gleichen Honige wiesen auch bei der Präzipitinreaktion kleine Werte auf. Bei den abnormen Honigen war dagegen die Anzahl derer mit positiver Jodstärkereaktion eine wesentlich grössere; sie beträgt beinahe die Hälfte dieser Proben. Von den übrigen Proben dieser Kategorie ergaben noch verschiedene rotbraune bis dunkelbraune Färbungen, woraus geschlossen werden muss, dass sie ebenfalls höheren Hitzegraden ausgesetzt waren.

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen kann uns die Diastaseprobe bei der Honigbeurteilung ohne Zweifel gute Dienste leisten, indem sie rasch darüber orientiert, ob ein Honig erhitzt ist oder nicht. Im Verein mit weiteren Analysenbefunden setzt sie uns unter Umständen in die Lage, Fälschungen zu bestätigen.

Die Reaktion nach Fiehe.

Bekanntlich gehen die Ansichten über den Wert der Fiehe-Reaktion für die Beurteilung eines Honigs auch jetzt noch auseinander. Während die einen von ihrer Zuverlässigkeit zum Nachweise von Fälschungen fest überzeugt sind und ihr Urteil vielfach nur von diesem Ausfalle abhängig machen, wollen andere, gestützt auf Versuche mit erhitzten Honigen, ihr nur eine sehr bedingte Verwendbarkeit zugestehen. Wenn auch diese verschiedene Wertschätzung der Fiehe-Reaktion wohl grösstenteils auf den Umstand zurückzuführen sein dürfte, dass die Resultate derselben nicht gleich beurteilt werden, so kann es nicht als überflüssig erscheinen, wenn immer noch weitere Erfahrungstatsachen mit dieser Reaktion gesammelt werden.

Bei meinen Untersuchungen war nun der Ausfall der Fiehe-Reaktion folgender. Bei sämtlichen 61 echten Honigen fiel sie negativ aus. Bei den 27 abnormen Honigen ergaben 12 Proben eine ausgesprochene positive Fiehe'sche Reaktion, bei 4 Proben musste die Reaktion als zweifelhaft bezeichnet werden, indem die kirschrote Tönung nur schwach zum Vorschein kam, und bei 11 Proben war sie negativ. Unter diesen Proben war eine Anzahl, welche gestützt auf die Ergebnisse der Diastase-Probe und der mit der Präzipitinreaktion erhaltenen Werte als durch Hitze teilweise denaturiert zu bezeichnen war. Es zeigt dieser Befund, dass eine Erhitzung des Honigs wohl nur selten eine positive Reaktion bedingt.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass echte Bienenhonige die Fiehe'sche Reaktion nicht gaben, dass dagegen verfälschte Honige, die als solche gekennzeichnet waren, stets positiv reagierten. Es liegt nach meiner Ansicht ausser Zweifel, dass wir in der Fiehe-Reaktion ein zuverlässiges Reagens auf gewisse Verfälschungen des Honigs haben.