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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 53 (1962)

**Heft:** 3

**Artikel:** Ueber Wärme- und Lagerschädigungen von Bienenhonig

**Autor:** Hadorn, H. / Zürcher, K. / Doevelaar, F.H.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-982559

**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:** 22.08.2025

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

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE
Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:
Schweiz Fr. 19.— per Jahrgang (Ausland Fr. 24.—) Preis einzelner Hefte Fr. 3.50 (Ausland Fr. 4.50)
Suisse fr. 19.— par année (étranger fr. 24.—) Prix des fascicules fr. 3.50 (étranger fr. 4.50)

BAND - VOL. 53 1962 HEFT - FASC. 3

# Ueber Wärme- und Lagerschädigungen von Bienenhonig

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

In den letzten Jahren ist in zahlreichen Publikationen darauf hingewiesen worden, daß durch höhere Temperaturen und längere Lagerzeiten der Honig merkliche Veränderungen erfährt. Die Enzymaktivitäten (Diastase, Saccharase) nehmen dabei ab, während der Hydroxymethylfurfurolgehalt ansteigt. Aber auch die verschiedenen Zuckerarten sowie der Säuregehalt können während der Lagerung wesentlich verändert werden.

Die chemische Zusammensetzung und die Enzymaktivitäten von frischem Honig variieren naturgemäß sehr stark. Heute ist wohl unbestritten, daß es mit Hilfe einer einzelnen Enzymaktivität oder Kennzahl nur in Extremfällen gelingt, zu entscheiden, ob eine Wärmeschädigung des Honigs vorliegt oder nicht. Normalerweise müssen mehrere Kennzahlen herangezogen und ausgewertet werden.

* Herrn Prof Dr. *F. E. Lehmann*, Bern, zum 60. Geburtstag gewidmet.

In neuerer Zeit haben *Kiermeier* und *Köberlein* [1]) systematisch die Aktivitäten mehrerer Honigenzyme bestimmt und sie auf ihre Brauchbarkeit zum Nachweis von Wärmeschädigungen geprüft. Nach ihren Befunden sind die Saccharase- und die Amylaseaktivität dazu besonders geeignet. *Schade, Marsh* und *Eckert* [2]) haben zahlreiche Lagerungs- und Wärmeversuche mit verschiedenen Honigen durchgeführt. Sie legen das Hauptgewicht auf den Hydroxymethylfurfurolgehalt und die Diastasezahl. Die Saccharaseaktivitiät haben sie nicht bestimmt. *Duisberg* und *Gebelein* [3]) haben Saccharase- und Diastaseaktivitäten bestimmt und berichten über ihre Beziehungen bei naturreinen und bei wärmegeschädigten Honigen. *Warnecke* und *Duisberg* [4]) haben außerdem in naturreinen Honigen sogenannte «Inhibine» nachgewiesen. Das sind nach *Stomfay-Seitz* [5]) hitzeempfindliche, ultrafiltrierbare Stoffe, die das Wachstum von krankheitserregenden Bakterien hemmen. Da die Inhibine ziemlich hitzeempfindlich sind, läßt sich nach *Duisberg* und *Warnecke* [6]) die Inhibinaktivität ebenfalls zum Nachweis von Wärmeschädigungen des Honigs heranziehen.

Für die Neuauflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches sollten die geeigneten Untersuchungsmethoden vorgeschlagen und Richtlinien zur Beurteilung des Honigs ausgearbeitet werden. In früheren Publikationen haben wir uns bereits eingehend mit den analytischen Methoden befaßt. In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, inwieweit sich die vorgeschlagenen Methoden zur Beurteilung von Honig und zum Nachweis von Wärmeschädigungen eignen.

Zuerst werden die Analysen zahlreicher authentischer Honige sowie verschiedener einheimischer und ausländischer Handelshonige mitgeteilt. Dann folgen verschiedene in unserem Laboratorium durchgeführte Wärme- und Lagerungsversuche.

Die Beziehungen zwischen den verschiedenen Kennzahlen und ihre Aenderungen bei der Lagerung und Erwärmung der Honige sollen anhand von Tabellen und zahlreichen graphischen Darstellungen eingehend besprochen werden. Zum Schluß folgen die Vorschläge für die anzuwendenden Methoden und die Richtlinien zur Beurteilung des Honigs.

## 1. Untersuchungsmethoden

Zum Studium der Veränderungen im Honig infolge Lagerschädigungen oder Erwärmung ist man auf zuverlässige Untersuchungsmethoden angewiesen, weil die beobachteten Aenderungen im Honig oft nur minim sind. An die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methoden sind deshalb wesentlich größere Anforderungen zu stellen, als dies bei normalen Handelsanalysen von Honig üblich ist.

In früheren Arbeiten haben wir uns bereits eingehend mit der quantitativen Bestimmung von Hydroxymethylfurfurol [7]) und der Diastase- [8]) und Saccharaseaktivität [9]) befaßt. An dieser Stelle werden daher nur einige allgemeine

Hinweise auf die Methoden gegeben. Einzelheiten sowie die Arbeitsvorschriften sind in den betreffenden Originalarbeiten nachzulesen.

*Diastaseaktivität*

Während Jahrzehnten hat man sich damit begnügt, zum Nachweis einer eventuellen Wärmeschädigung des Honigs die Aktivität der Diastase nach der *Auzinger*-Reaktion [10]) oder die Diastasezahl nach der Methode von *Gothe* [11]) zu bestimmen. Diese beiden Methoden müssen heute als überholt gelten, weil sie oft unzuverlässige und schlecht reproduzierbare Resultate liefern. Dies ist hauptsächlich auf die ungleichmäßige Beschaffenheit der löslichen Stärkepräparate zurückzuführen. *Schade, Marsh* und *Eckert* [2]) beschrieben eine neue Methode zur Bestimmung der Diastasezahl, bei welcher der Einfluß des unterschiedlichen Abbaugrades der löslichen Stärke ausgeschaltet wird. Wir haben die *Schade*-Methode in unserem Laboratorium überprüft und etwas verbessert. Alle in dieser Arbeit aufgeführten Diastasezahlen sind nach dieser modifizierten *Schade*-Methode [8]) bestimmt worden.

*Definition:* Die Diastasezahl (DZ) gibt an, wie viele Gramm lösliche Stärke von den in 100 g Honig enthaltenen Enzymen unter den beschriebenen Versuchsbedingungen in 1 Stunde bis zum vorgeschriebenen Endpunkt abgebaut werden.

*Saccharaseaktivität*

Chemische Methoden zur Bestimmung der Saccharaseaktivität stammen von *Kiermeier* und *Köberlein* [1]) sowie von *Gontarski* [12]). Beide Methoden sind leider etwas umständlich und für Serienuntersuchungen wenig geeignet. Eine elegante polarimetrische Methode haben *Duisberg* und *Gebelein* [3]) ausgearbeitet. Wir haben dieselbe eingehend überprüft und mit einigen unbedeutenden Aenderungen übernommen. Alle im folgenden mitgeteilten Saccharasezahlen sind nach dieser polarimetrischen Methode bestimmt worden.

*Definition:* Die Saccharasezahl (SaZ) gibt an, wie viele Gramm Saccharose von den in 100 g Honig enthaltenen Enzymen in 1 Stunde unter den beschriebenen Versuchsbedingungen gespalten werden.

*Hydroxymethylfurfurol, Trockensubstanz, pH und Pollenanalyse*

Hydroxymethylfurfurol bestimmten wir nach der zuverlässigen kolorimetrischen Methode von Winkler [13]) mit p-Toluidin und Barbitursäure.

Die *Trockensubstanz* wurde refraktometrisch nach *Auerbach* und *Borries* [14]) bestimmt.

Den *pH-Wert* ermittelten wir mittels Glaselektrode in einer Lösung von 5 g Honig in 10 bis 15 ml kohlensäurefreiem Wasser.

Die *Pollenanalysen* wurden in freundlicher Weise von Fräulein Dr. *A. Maurizio*, Bienenabteilung Liebefeld-Bern, ausgeführt. *Leit- und Begleitpollen*

*Tabelle 1*

| Nr. | Bezeichnung Herkunft Jahrgang | Pollenanalyse | |
|---|---|---|---|
| | | Leitpollen Begleitpollen % | Einzelpollen |
| 1 | Wald-Blütenmischung Etzgen (AG) 1960 | — | Salix, Trifolium repens, Aruncus, Daucus, Lotus, Heracleum, Trifolium pratense, Taraxacum, Cruciferen, Filipendula |
| 2 | Berghonig Mürren (BE) 1958 | *Tilia* (43 %) | Acer pseudo-Platanus, Helianthemum, Rubus idaeus, Ligustrum, Heracleum, Trifolium-Arten, Thymus, Astrantia, Campanula, Scabiosa |
| 3 | Edelkastanienhonig Tessin | *Castanea* (95 %) | Trifolium repens Rubus, Tilia, Labiaten M |
| 4 | Wald-Blütenmischhonig Appenzell (IR) 1960 | — | Trifolium repens, Trifolium pratense, Myosotis, Filipendula, Heracleum, Daucus, Acer, Taraxacum |
| 5 | Oberegg (IR) 1960 Blütenhonig | *Anthriscus* (27 %) *Myosotis* (20 %) | Cruciferen, Taraxacum, Salix, Rubus Obst, Acer |
| 6 | Blütenhonig Gonten (IR) 1960 | *Crucuferen* (19 %) *Myosotis* (21 %) | Trifolium repens, Trifolium pratense, Lotus, Anthriscus, Taraxacum, Daucus, Polygonum Bist., Rubus |
| 7 | Blütenhonig Brülisau (IR) 1961 | *Trifolium repens* (26 %) *Lotus* (18 %) *Myosotis* (35 %) | Trifolium pratense, Hippocrepis, Daucus, Heracleum, Taraxacum, Polygonum Bist. |
| 8 | Blütenhonig Appenzell (IR) 1961 | *Trifolium repens* (40 %) | Heracleum, Trifolium pratense, Lotus, Hippocrepis, Daucus, Cruciferen, Campanula, Rubus, Taraxacum, Polygonum Bist. |
| 9 | Waldhonig Meisterrüti (IR) 1961 | — | Trifolium repens, Heracleum, Taraxacum, Cirsium, Daucus |
| 10 | Waldhonig Appenzell (IR) 1961 | — | Trifolium repens, Heracleum, Trifolium pratense, Lotus, Daucus, Rhamnus |
| 11 | Blütenhonig Appenzell (IR) 1961 | *Trifolium repens* (21 %) *Heracleum* (21 %) | Trifolium pratense, Cruciferen, Anthriscus, Daucus, Rubus, Polygonum Bist., Campanula, Myosotis, Salix |
| 12 | «Stadthonig» Blütenhonig Bern-Stadt 1961 | *Rubus* (25 %) *Trifolium repens* (21 %) *Tilia* (15 %) | Trifolium pratense, Castanea, Aesculus, Campanula, Ligustrum, Rhamnus, Ailanthus, Begonia |
| 13 | Waldhonig Schweizer Honig | *Trifolium repens* (35 %) | Plantago, Heracleum, Daucus, Trifolium pratense |

| Honigtaubestandteile | | Trockensubstanz (refraktometrisch) % | pH | HMF mg% | SaZ | DZ | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Algen % | Pilze auf 100 Pollen | | | | | | |
| 22 | 305 | 84,6 | — | 0,60 | 10,7 | 11,2<br>11,6 | 1 |
| — | — | 85,1 | 4,50 | 0,16 | 11,4 | 13,3 | 2 |
| 0 | — | 84,0 | 5,45 | 0,10<br>0,11 | 11,2 | 11,4<br>11,0 | 3 |
| 32 | 240 | 85,1 | — | 0,11 | 15,1<br>14,9 | 17,3 | 4 |
| 0 | 1 | 85,2 | — | 0,11 | 20,2 | 33,7 | 5 |
| 1 | 13 | 85,7 | — | 0,15 | 8,8 | 16,8 | 6 |
| 0 | 4 | 83,9 | — | 0,27 | 24,0 | 21,4 | 7 |
| 0 | 3 | 84,9 | — | 0,29 | 12,3 | 15,3 | 8 |
| 50 | 156 | 83,5 | — | 0,20 | 13,6 | 9,8 | 9 |
| 61 | 117 | 81,6 | — | 0,33 | 19,7 | 27,5 | 10 |
| 0 | 3 | 86,0 | — | 0,55 | 21,0 | 15,0 | 11 |
| 0 | 0 | 85,1 | 4,31 | 0,35 | 13,4 | 14,6 | 12 |
| 51 | 365 | 83,3 | 4,80 | 0,26 | 16,5<br>16,4 | 14,2 | 13 |

*Tabelle 1 (Fortsetzung)*

| Nr. | Bezeichnung Herkunft Jahrgang | Pollenanalyse | |
|---|---|---|---|
| | | Leitpollen Begleitpollen % | Einzelpollen |
| 14 | Wald-Blütenmischhonig Schweizer Honig | *Trifolium repens* (45 %) | Trifolium pratense, Heracleum, Filipendula, Lotus, Plantago |
| 15 | Frühjahrshonig 1960 | *Cruciferen*<br>*Taraxacum* | |
| 16 | Frühjahrshonig 1960 | *Cruciferen* | |
| 17 | Mischhonig 1960 | *Cruciferen* | |
| 18 | Rotkleehonig 1961 | *Trifolium pratense* | |
| 19 | Berghonig 1961 | *Myosotis*<br>*Onobrychis* | |
| 20 | Berghonig Schweizer Honig 1961 | *Trifolium repens,*<br>*Hippocrepis* | Lotus |
| 21 | Waldhonig 1961 | — | — |
| 22 | Waldhonig 1961 | — | — |
| 23 | Rotkleehonig + Waldeinschlag 1961 | *Trifolium pratense* | |
| 24 | Waldhonig 1961 | *Trifolium pratense*<br>*Trifolium repens* | |
| 25 | Berghonig 1961 | *Lotus,*<br>*Trifolium repens* | |
| 26 | Berghonig 1961 | *Rhododendron* | |
| 27 | Tessiner Standardhonig 1961 | *Castanea* | |
| 28 | Wald-Blütenhonig Reinach (BL) 1961 | *Trifolium pratense* (25 %)<br>*Papaver* (21 %) | Trifolium repens, Lotus, Rubus, Filipendula, Plantago, Gramineen |
| 29 | Blütenhonig mit etwas Waldhonig Haslen (IR) 1961 | *Trifolium repens* (22 %)<br>*Trifolium pratense* (15 %)<br>*Heracleum* (28 %) | Lotus, Campanula, Rubus, Acer, Gramineen, Plantago, Obst |
| 30 | Wald-Blütenmischhonig Therwil (BL) 1961 | *Trifolium repens* (25 %)<br>*Sambucus* (21 %) | Cruciferen, Trifolium pratense, Rubus, Heracleum, Plantago |

| Honigtaubestandteile | | Trockensubstanz (refraktometrisch) % | pH | HMF mg% | SaZ | DZ | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Algen % | Pilze auf 100 Pollen | | | | | | |
| 24 | 413 | 82,7 | 4,75 | 0,22 | 15,4<br>15,4 | 15,9 | 14 |
| | | – | 4,15 | 1,74 | 12,6 | 10,2<br>10,4 | 15 |
| | | – | 3,84 | 1,57 | 10,1 | 16,1<br>16,3 | 16 |
| + | + | – | 4,05 | 0,55 | 13,9 | 11,7 | 17 |
| | | – | 3,40 | 0,37 | 8,8 | 12,4 | 18 |
| | | – | 3,75 | 0,57 | 8,4 | 15,9 | 19 |
| | | – | 3,75 | 0,35 | 18,8 | 16,3 | 20 |
| ++ | ++ | – | 5,10 | 0,15 | 21,9 | 16,5 | 21 |
| ++ | ++ | – | 4,55 | 0,21 | 19,1 | 19,6 | 22 |
| + | + | – | 4,31 | 0,15 | 8,2 | 15,2 | 23 |
| | | – | 4,75 | 0,11 | 21,1 | 19,0 | 24 |
| | | – | 3,60 | 0,26 | 14,7 | 20,8 | 25 |
| | | – | 4,10 | 0,27 | 24,7 | 36,1 | 26 |
| | | – | 4,68 | 0,46 | 19,1 | 10,9 | 27 |
| 25 | 241 | 84,9 | 4,60 | 0,21<br>0,24 | 20,0<br>19,7 | 19,5 | 28 |
| 1 | 90 | 85,2 | 4,62 | 0<br>0 | 8,1<br>8,0 | 11,1<br>10,9 | 29 |
| 10 | 136 | 85,0 | 4,40 | 0,18 | 21,4 | 25,2 | 30 |

sind in den Tabellen 1 und 2 kursiv gedruckt. Dort, wo die einzelnen Pollen ausgezählt worden sind, befinden sich die % Zahlen in Klammern hinter der betreffenden Pollenart. Sie bedeuten Anteil der betreffenden Pollenform in % der Summe aus Gesamtpollen plus Algen. Bei den Honigtaubestandteilen bedeutet die erste Zahl % Algen, bezogen auf die Summe Pollenkörner plus Algen. Die zweite Zahl bezieht sich auf die Pilzsporen und bedeutet Anzahl Pilzsporen auf 100 Pollenkörner plus Algen. (+ bzw. ++ sind Schätzungen.)

## 2. Analysen von authentischen Schweizer Honigen

Um eigene Erfahrungen zu sammeln und die von anderen Autoren angegebenen Resultate und Vorschläge zur Beurteilung von Honig zu überprüfen, haben wir eine größere Anzahl Honige nach den standardisierten oder genau präzisierten Methoden untersucht.

Zahlreiche authentische Schweizer Honige haben wir direkt von Imkern oder Bienenkontrolleuren erhalten. Die übrigen, zweifellos ebenfalls echten Schweizer Honige stammen aus dem Handel. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die meisten Gehaltszahlen, vorab pH-Wert und Trockensubstanz, bewegen sich im normalen Rahmen. Die reinen Blütenhonige weisen im allgemeinen niedrige pH-Werte auf (pH = 3,4 bis 4,0), Honigtauhonige und Mischhonige zeigen meistens höhere pH-Werte (bis pH = 5,5), was mit der puffernden Wirkung ihres höheren Aschengehaltes zusammenhängen dürfte.

Die HMF-Gehalte der frischen Honige sind niedrig, meistens unter 0,5 mg%. Bei den mehr als 1 Jahr alten Honigen wurden höhere Werte, bis 1,7 mg% HMF gefunden. Die Diastase- und Saccharasezahlen der Schweizer Honige sind durchwegs ziemlich hoch. Zwischen der Trachtquelle (Blütenhonig, Honigtauhonig) und obigen Enzymgehalten scheint es keinen Zusammenhang zu geben. Bei beiden Honigtypen finden sich sowohl Honige mit niedriger als auch solche mit ausgesprochen hoher Enzymaktivität. Auch zwischen Landesgegend und Saccharase- und Diastasezahl besteht kein nachweisbarer Zusammenhang. Über die Korrelation zwischen Saccharase- und Diastasezahl wird in einem späteren Abschnitt ausführlich berichtet.

## 3. Analysen von ausländischen Honigen

Die Analysen der ausländischen Honige, zum größten Teil waren es mexikanische Honige, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Von Mr. *J. W. White*, Eastern Regional Research Laboratory Philadelphia, wurden uns in freundlicher Weise einige Proben von authentischen USA-Honigen überlassen, die in den USA zu Vergleichsanalysen in verschiedenen Laboratorien dienten. Die Saccharase- und Diastasezahlen der 4 von uns untersuchten USA-Honige liegen ganz ähnlich wie bei den Schweizer Honigen. Zahlreiche der von uns untersuchten mexikanischen Handelshonige wiesen deutlich verminderte Saccharase- und Diastasezahlen und leicht erhöhte HMF-Gehalte auf, was auf eine mehr oder

*Tabelle 2*

*Ausländische Honige*

| Nr. | Herkunft | Trockensubstanz (refraktometrisch) | pH | HMF mg% | SaZ | DZ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | USA-Honig | 81,59 | 4,00 | 0,35 | 16,4 | 16,3 |
| 2 | » | 85,10 | 4,00 | 0,49 | 17,5 | 19,1 |
| 3 | » | 81,59 | 4,05 | 0,62 | 18,4 | 26,5 |
| 4 | » | 82,37 | 4,10 | 0,37 | 15,2 | 25,9 |
| 5 | Mexikanischer Honig «Oro de Yucatan» | 85,50 | 3,75 | 5,0 | 1,1 | 7,2 |
| 6 | » » | 81,44 | 3,70 | 4,6 | 0,7 | 7,0 |
| 7 | » » | – | 3,72 | 0,58 | 14,15 | 14,0 |
| 8 | » » | 82,4 | 3,35 | 1,19 | 12,0 | 12,2 |
| 9 | » » | 82,4 | 3,35 | 1,28 | 11,0 | 12,0 |
| 10 | » » | 82,0 | 3,40 | 1,24 | 10,7 | 12,3 |
| 11 | » » | 82,0 | 3,40 | 1,26 | 9,1 | 12,4 |
| 12 | » » | 82,3 | 3,55 | 1,10 | 8,5 | 12,5 |
| 13 | » » | 85,81 | 3,70 | 1,90 | 0,2<br>0 | 11,4 |
| 14 | » » | 85,10 | 3,50 | 4,60<br>4,32 | 9,2 | 14,5<br>14,6 |
| 15 | » » | 83,35 | 3,75 | 6,24<br>6,14 | 4,6 | 10,6 |
| 16 | » » | 82,0 | 3,40 | 0,60 | 8,7 | 16,4 |
| 17 | » » | 82,3 | 3,60 | 1,50 | 6,7 | 5,6 |
| 18 | » » | 81,3 | 3,50 | 2,30 | 7,9 | 5,2 |
| 19 | » » | 82,4 | 3,70 | 1,00 | 8,4 | 5,5 |
| 20 | » » | 81,9 | 3,80 | 1,30 | 7,0 | 10,4 |
| 21 | » » | 81,3 | 3,50 | 1,01 | 3,3 | 10,6 |
| 22 | » » | 81,6 | 3,50 | 1,19 | 7,9 | 16,0 |
| 23 | » » | 80,8 | 3,30 | 1,46 | 7,3 | 15,8 |
| 24 | » » | 82,0 | 3,75 | 1,00 | 5,6 | 9,2 |
| 25 | » » | 81,4 | 3,80 | 1,00 | 9,4 | 9,5 |
| 26 | » » | – | 3,79 | 4,80 | 1,3 | 6,6 |
| 27 | Ausländischer Honig | 82,3 | 3,30 | 4,23 | 7,0 | 15,6 |
| 28 | » » | 82,7 | 3,80 | 11,3 | 4,4 | 6,4 |
| 29 | » » | 81,9 | 3,40 | 1,13 | 7,6 | 13,1 |
| 30 | » » | 81,8 | 3,30 | 2,30 | 5,3 | 11,7 |
| 31 | » » | 81,4 | 3,65 | 1,60 | 10,3 | 14,7 |

weniger starke Schädigung durch Wärme oder eine zu lange und unsachgemäße Lagerung hindeutet.

Die Besprechung und Auswertung der Resultate anhand von graphischen Darstellungen soll in einem späteren Abschnitt nach der Besprechung unserer eigenen Wärme- und Lagerungsversuche im Zusammenhang erfolgen.

Die Schweizer Honige in Tabelle 1 sind fortlaufend numeriert, ebenso die ausländischen Honige in Tabelle 2. Bei allen späteren Versuchen werden die Honige mit diesen Nummern bezeichnet.

## 4. Veränderungen des Honigs während der Lagerung bei Zimmertemperatur

Die früher weitverbreitete Meinung, daß Honig praktisch unbegrenzt haltbar sei und sich beim Lagern nicht nachweisbar verändere, erwies sich in den letzten Jahren als unzutreffend. Bei monatelanger Lagerung finden im Honig zahlreiche Umsetzungen statt. Nach *Schade* und Mitarbeitern [2]) nimmt die Diastaseaktivität etwas ab und der HMF-Gehalt wird erhöht. *White* und Mitarbeiter [15]) haben Veränderungen im Verhältnis der Zuckerarten (Zunahme der Maltose), im Säure- und Lactongehalt sowie eine deutliche Abnahme des Diastasegehaltes nachgewiesen.

Um eigenes Zahlenmaterial zu sammeln, haben wir zahlreiche Honigmuster, die von früheren Untersuchungen übriggeblieben waren, während längerer Zeit (bis zu 2 Jahren) in einem Laborschrank bei Zimmertemperatur (ca. 20°) aufbewahrt und dann erneut untersucht. In allen Honigen waren deutliche Veränderungen feststellbar.

*Hydroxymethylfurfurolzunahme bei Zimmertemperatur*

Die Veränderungen des HMF-Gehaltes von Schweizer Honigen sind in Tabelle 3, diejenige für ausländische Honige in Tabelle 4 wiedergegeben. In allen Honigen war eine Zunahme des HMF-Gehaltes feststellbar. Für jeden Honig wurde die durchschnittliche HMF-Erhöhung pro Monat berechnet. Sie beträgt für die Schweizer Honige 0,01 bis 0,08 mg% pro Monat und für die ausländischen Honige 0,08 bis 0,38 mg% pro Monat. In Wirklichkeit verläuft die HMF-Zunahme nicht streng linear. Bei frischen Honigen mit geringem HMF-Gehalt wird in der Regel am Anfang während einigen Monaten nur eine sehr geringe Zunahme beobachtet. Aehnlich wie bei den früher mitgeteilten Lagerungsversuchen in der Wärme [2])[7]) verläuft die Kurve vorerst ziemlich flach und steigt erst später steiler an. Bei weniger frischen oder wärmegeschädigten Honigen, die bereits einen beträchtlichen HMF-Gehalt aufweisen (1 bis 2 mg%), wird meistens eine raschere Zunahme beobachtet. Auf eine graphische Wiedergabe dieser Verhältnisse kann hier verzichtet werden, da in der zitierten Literatur mehrere derartige Abbildungen zu finden sind. Einen merkbaren Einfluß auf

*Tabelle 3*

*HMF-Zunahme während der Lagerung bei Zimmertemperatur (Schweizer Honige)*

| Bezeichnung | Honig Nr. in Tab. 1 | pH | Lagerzeit Tage | HMF mg% | HMF-Zunahme in mg% pro Monat |
|---|---|---|---|---|---|
| Wald-Blütenmischhonig | 1 | — | — | 0,60 | 0,11 |
| Etzgen (AG) | | | 354 | 1,92 | |
| Berghonig | 2 | 4,50 | — | 0,16 | |
| Mürren (BE) 1958 | | | 442 | 0,31 | |
| | | | 558 | 1,63 | 0,08 |
| Edelkastanienhonig | 3 | 5,45 | — | 0,11 | |
| Tessin | | | 84 | 0,11 | |
| | | | 200 | 0,63 | 0,08 |
| Wald-Blütenmischhonig | 4 | — | — | 0,11 | |
| Appenzell (IR) 1960 | | | 326 | 0,22 | 0,01 |
| Blütenhonig | 6 | — | — | 0,15 | |
| Gonten (IR) 1960 | | | 326 | 0,55 | 0,04 |
| Waldhonig | 13 | 4,80 | — | 0,26 | |
| Schweizer Honig | | | 222 | 0,35 | 0,01 |
| Wald-Blütenmischhonig | 14 | 4,75 | — | 0,22 | |
| Schweizer Honig | | | 370 | 0,55 | 0,03 |
| Wald-Blütenhonig | 28 | 4,62 | — | 0,21 | |
| Reinach (BL) 1961 | | | 27 | 0,24 | |
| | | | 165 | 0,42 | 0,04 |

*Tabelle 4*

*HMF-Zunahme während der Lagerung bei Zimmertemperatur*

(Ausländische Honige)

| Bezeichnung | Honig Nr. in Tab. 2 | pH | Lagerzeit Tage | HMF mg% | HMF-Zunahme in mg% pro Monat |
|---|---|---|---|---|---|
| Mexikanischer Honig «Oro de Yucatan» | 13 | 3,70 | — | 1,90 | |
| | | | 639 | 5,13 | |
| | | | 756 | 5,32 | 0,14 |
| » » | 14 | 3,50 | — | 1,15 | |
| | | | 536 | 4,32 | |
| | | | 653 | 5,05 | |
| | | | 681 | 5,40 | 0,19 |
| » » | 15 | 3,75 | — | 0,20 | |
| | | | 476 | 6,24 | 0,38 |
| » » | 16 | 3,40 | — | 0,60 | |
| | | | 357 | 1,66 | |
| | | | 473 | 1,87 | 0,08 |
| » » | 17 | 3,60 | — | 1,50 | |
| | | | 97 | 1,87 | |
| | | | 213 | 2,45 | 0,13 |
| » » | 18 | 3,50 | — | 2,30 | |
| | | | 57 | 246 | |
| | | | 173 | 2,84 | 0,09 |
| Verschied. überseeische Honige | 27 | 3,30 | — | 0,62 | |
| | | | 435 | 4,23 | |
| | | | 551 | 4,86 | 0,23 |
| » » | 28 | 3,80 | — | 11,3 | |
| | | | 297 | 14,2 | 0,29 |
| » » | 29 | 3,40 | — | 1,13 | |
| | | | 234 | 2,56 | |
| | | | 350 | 2,84 | 0,15 |
| » » | 30 | 3,30 | — | 2,30 | |
| | | | 97 | 2,51 | |
| | | | 213 | 3,02 | 0,10 |
| » » | A | 3,65 | — | 6,0 | |
| | | | 661 | 13,0 | 0,32 |
| » » | B | 3,80 | — | 0,11 | |
| | | | 515 | 5,40 | 0,30 |
| » » | C | 3,85 | — | 2,70 | |
| | | | 474 | 8,05 | 0,34 |
| » » | D | 3,71 | — | 0,95 | |
| | | | 234 | 1,74 | 0,10 |
| » » | E | 3,75 | — | 3,50 | |
| | | | 406 | 7,32 | 0,28 |

die HMF-Bildung scheint auch der pH-Wert des Honigs zu haben. In Honigen mit niedrigem pH wird meistens eine stärkere HMF-Zunahme beobachtet als bei mehr neutralen Honigen. Diese Verhältnisse sollen in einem späteren Abschnitt unter genau definierten Bedingungen eingehend untersucht werden. Die in unseren Versuchen beobachtete HMF-Zunahme ist übrigens kein genaues Maß für die wirklich gebildete HMF-Menge. Diese dürfte etwas größer sein, da HMF infolge von Nebenreaktionen z.B. Oxydation durch Luftsauerstoff teilweise verschwindet.

*Abnahme der Saccharasezahl bei Zimmertemperatur*

Angaben über diese Veränderung der Saccharaseaktivität haben wir in der Literatur keine gefunden.

In 3 Honigen, die wir im Dunkeln bei Zimmertemperatur gelagert hatten, haben wir nach mehreren Monaten die Saccharasezahl bestimmt und eine deutliche Abnahme festgestellt. Die Resultate sind in Tabelle 5 aufgeführt.

*Tabelle 5*

*Abnahme der Saccharasezahl während der Lagerung bei Zimmertemperatur (20 bis 23° C)*

| Honig Nr. | Bezeichnung | pH | Datum der Untersuchung | Lagerzeit Tage | SaZ | Abnahme der SaZ (Differenz) | SaZ-Abnahme pro Monat | SaZ-Abnahme in % | SaZ-Abnahme in % pro Monat |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 14 | Schweizer Honig Wald-Blütenmischhonig | 4,75 | 22. 9. 61 | — | 16,4 | — | — | — | — |
| | | | 29. 11. 61 | 67 | 15,4<br>15,4 | 1,0 | 0,44 | 6,1 | 2,6 |
| | | | 26. 4. 62 | 214 | 13,4 | 3,0 | 0,42 | 18,3 | 2,6 |
| 14 A | Yucatan-Blütenhonig | 3,50 | 28. 11. 61 | — | 9,2 | — | — | — | — |
| | | | 26. 4. 62 | 148 | 6,0 | 3,2 | 0,65 | 34,8 | 7,1 |
| 28 | Schweizer Honig Wald-Blütenmischhonig | 4,60 | 14. 12. 61 | — | 20,0 | — | — | — | — |
| | | | 9. 1. 62 | 25 | 19,7 | — | — | — | — |
| | | | 26. 4 62 | 132 | 17,0 | 3,0 | 0,68 | 15,0 | 3,4 |

Die Saccharasezahl nimmt im Durchschnitt pro Monat um 0,42 bis 0,68 Einheiten ab. Die relative Abnahme, d.h. die durchschnittliche monatliche Abnahme in % der Anfangsaktivität schwankt zwischen 2,6 und 7,1 %. Der pH-Wert

des Honigs scheint ebenfalls einen Einfluß auf den Rückgang der SaZ zu haben, indem die Enzyminaktivierung in saureren Honigen rascher erfolgt. Die relative Abnahme der SaZ ist beim ausländischen Honig mit niedrigem pH-Wert (3,5) bedeutend größer als bei den weniger sauren Schweizer Honigen (pH = 4,0 bis 4,75).

*Abnahme der Diastasezahl bei Zimmertemperatur*

*Schade* und Mitarbeiter [2]) haben bei 13 bis 15 Monate langer Lagerung von 7 Honigproben bei 20° C in den meisten Fällen nur eine geringfügige Abnahme der Diastasezahl beobachtet, die sie nicht als signifikant ansahen. *White* und Mitarbeiter [15]) haben diese Resultate einer statistischen Prüfung unterzogen und festgestellt, daß die Abnahme der Diastasezahl mit 99 % Wahrscheinlichkeit gesichert ist. Die durchschnittliche Abnahme der Diastaseaktivität beträgt pro Monat 0,72 %. *White* und Mitarbeiter haben bei ihren Lagerungsversuchen bei 23 bis 28° C an 20 Honigen etwas größere Abnahmen der Diastasezahl beobachtet. Der durchschnittliche Rückgang pro Monat betrug 1,41 bis 4,76 %.

*Tabelle 6*

*Abnahme der Diastasezahl während der Lagerung bei Zimmertemperatur (20 bis 23° C)*

| Honig Nr. | Bezeichnung | pH | Datum der Untersuchung | Lagerzeit Tage | DZ | Abnahme der DZ (Differenz) | DZ-Abnahme pro Monat | DZ-Abnahme in % | DZ-Abnahme in % pro Monat |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 14 | Schweizer Honig Wald-Blütenmischhonig | 4,70 | 4. 12. 61 | — | 15,9 | | | | |
| | | | 3. 5. 62 | 150 | 13,3 | 2,6 | 0,52 | 16,3 | 3,3 |
| 14 A | Yucatan-Blütenhonig | 3,50 | 7. 12. 60 | — | 14,5 | | | | |
| | | | 21. 12. 60 | 14 | 14,6 | | | | |
| | | | 3. 5. 62 | 506 | 10,0 | 4,5 | 0,27 | 31,0 | 1,8 |
| 28 | Schweizer Honig Wald-Blütenmischhonig | 4,60 | 19. 12. 61 | — | 19,5 | | | | |
| | | | 3. 5. 62 | 135 | 16,9 | 2,6 | 0,58 | 13,3 | 3,0 |

Unsere eigenen Lagerungsversuche sind in Tabelle 6 aufgeführt. Sie bestätigen die Befunde von *White* und Mitarbeitern. Bei allen 3 Honigen war nach der Lagerung ein deutlicher Rückgang der Diastasezahl zu beobachten. Die

durchschnittliche Abnahme pro Monat beträgt 0,27 bis 0,58 Diastaseeinheiten. Die relative prozentuale Abnahme, d.h. die durchschnittliche monatliche Abnahme in % der Anfangsaktivität schwankt zwischen 1,8 und 3,3 %. Unsere Werte passen also gut in die von *White* und Mitarbeitern veröffentlichte Versuchsreihe.

## 5. Veränderungen des Honigs während der Lagerung bei 50 ° C

Ueber Veränderungen des Honigs bei der Lagerung in der Wärme sind bereits verschiedene Arbeiten erschienen. Ueber eigene diesbezügliche Versuche sowie über die Veränderungen des Honigs bei der großtechnischen Abfüllung haben wir früher [16]) berichtet. Es fehlten jedoch bisher Versuche, bei denen die HMF-Zunahme und die Abnahme der Saccharase- und Diastaseaktivität gleichzeitig verfolgt wurden. Wir haben daher noch einige Erwärmungsversuche durchgeführt. Wir wählten einen Schweizer Honig mit hohen und einen mit niedrigen Saccharase- und Diastasezahlen sowie einen ausländischen Honig.

Die Honigproben wurden in Flaschen mit Schliffstopfen eingefüllt, diese in ein Wasserbad von 50 bis 55° C eingestellt und mittels Thermometer ständig gerührt, bis die Temperatur im Honig auf 50° angestiegen war, was etwa 15 Minuten beanspruchte. Die Flaschen wurden hierauf verschlossen in einem Thermostaten bei 50° C im Dunkeln aufbewahrt und in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen und untersucht.

*Tabelle 7*

*Veränderungen während der Lagerung bei 50° C*

(Schweizer Honige)

| Zeitdauer der Lagerung bei 50° C in Tagen | Schweizer Honig Nr. 28 pH = 4,60 | | | Schweizer Honig Nr. 29 pH = 4,62 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | HMF | SaZ | DZ | HMF | SaZ | DZ |
| 0 | 0,24 | 20,4 / 19,7 | 19,5 | 0 | 8,08 / 8,0 | 11,0 |
| 1 | 0,29 | 19,3 | – | 0,27 | 8,15 | – |
| 2 | 0,37 | 15,8 | – | 0,33 | 7,95 | – |
| 3 | 0,51 | 15,1 | – | 0,37 | – | – |
| 4 | 0,57 | 14,9 | 15,6 | 0,37 | 6,68 | 8,9 |
| 7 | 0,73 | 12,5 | – | 0,73 | 6,35 | – |
| 10 | 1,28 | 9,6 | 12,7 | 1,37 | 4,27 | 7,7 |

Die Resultate dieser Wärmeversuche sind in den Tabellen 7 und 8 aufgeführt und in den Figuren 1, 2 und 3 dargestellt. Saccharase- und Diastasezahl nehmen beim Erwärmen mehr oder weniger rasch ab, der HMF-Gehalt steigt an. Die beiden Schweizer Honige zeigten ein etwas anderes Verhalten als nach den Untersuchungen von *Kiermeier* und *Köberlein* [1]) zu erwarten wäre. Nach

diesen Autoren sollte beim Erwärmen die Saccharase wesentlich stärker geschädigt werden als die Diastase. Die Figuren 1 und 2 zeigen, daß die Kurven für die SaZ und DZ der untersuchten schweizerischen Honige ungefähr parallel verlaufen. Beim ausländischen Honig (Fig. 3) ist die Saccharase viel stärker geschädigt worden als die Diastase, was die Angaben von *Kiermeier* und *Köberlein* bestätigt. Die Unterschiede kommen deutlicher zum Ausdruck, wenn man die Enzymaktivität nach der Wärmebehandlung in Prozenten der Anfangsaktivität ausdrückt, wobei sich die in Tabelle 9 aufgeführten Werte ergeben.

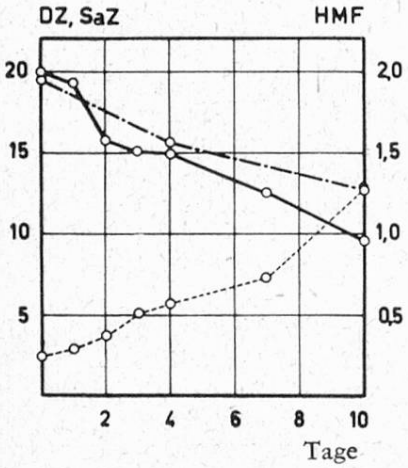
*Tabelle 8*

*Veränderungen während der Lagerung bei 50° C*

(Ausländische Honige)

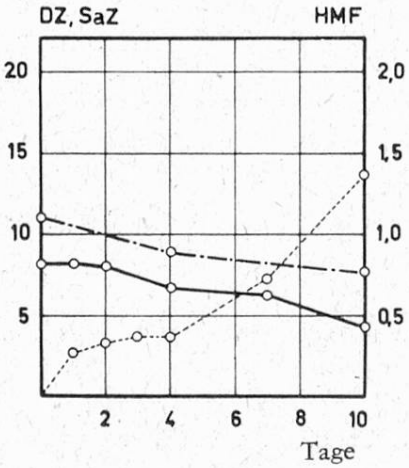
| Zeitdauer der Lagerung bei 50° C in Tagen | Ausländischer Honig Nr. 22 pH = 3,50 | | |
|---|---|---|---|
| | HMF | SaZ | DZ |
| 0 | 1,19 | 7,90 | 16,0 |
| 1 | 2,14 | 3,47 | – |
| 2 | 2,22 | 3,34 | – |
| 5 | 4,02 | 0,15 | 10,8 |
| 8 | 6,05 | – | 9,0 |

Veränderungen im Honig während der Lagerung bei 50° C



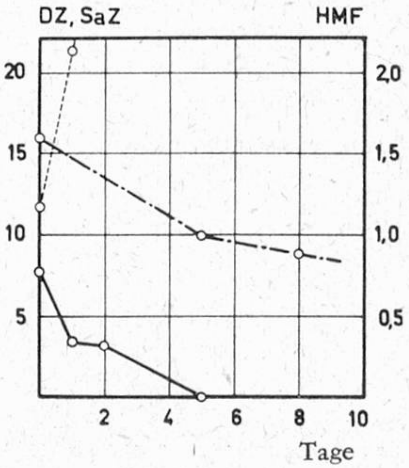

Figur 1

Enzymreicher Schweizer Honig pH = 4,6




Figur 2

Enzymarmer Schweizer Honig pH = 4,6




Figur 3

Mexikanischer Honig pH = 3,5

------ HMF in mg%  ——— SaZ  –·–·– DZ

*Tabelle 9*

*Enzymaktivitäten nach 10- bzw. 8tägiger Erwärmung auf 50° C in % der Anfangsaktivität*

| | Schweizer Honig Nr. 28 nach 10 Tagen | Schweizer Honig Nr. 29 nach 10 Tagen | Ausländischer Honig Nr. 22 nach 8 Tagen |
|---|---|---|---|
| Saccharasezahl | 48 % | 53 % | 0 % |
| Diastasezahl | 65 % | 70 % | 56 % |

Die beiden Schweizer Honige verhalten sich ähnlich, obschon die Anfangsaktivitäten stark verschieden waren.

Die wesentlich raschere Enzymschädigung, vor allem der Saccharase, im ausländischen Honig (bei gleicher Temperatur) ist sehr wahrscheinlich auf den niedrigen pH-Wert dieses Honigs zurückzuführen. Gleichzeitig ist in diesem Honig eine viel raschere Zunahme des HMF-Gehaltes zu beobachten als in den weniger sauren Schweizer Honigen, was ebenfalls mit dem niedrigeren pH zusammenhängt. Ueber den pH-Einfluß wird in einem späteren Abschnitt berichtet.

## 6. Veränderung des Honigs durch kurze Erhitzung (Pasteurisation)

In Amerika sowie auch in Frankreich wird versucht, den Honig durch eine Pasteurisation zu «standardisieren». Durch diese kurzzeitige Wärmebehandlung soll das Kandieren des Honigs verhindert oder verzögert werden. Ueber die chemischen Veränderungen oder die Schädigungen der Enzyme bei dieser Behandlung ist nichts bekannt.

Um zu prüfen, wie sich eine kurzzeitige Erhitzung des Honigs auf die HMF-Bildung und vor allem auf die Enzymaktivitäten auswirkt, haben wir Honigproben behelfsmäßig wie folgt pasteurisiert:

Je 25 g Honig wurden in ein dünnwandiges Jenaer Becherglas von 37 mm Durchmesser und 68 mm Höhe abgewogen, dann in ein siedendes Wasserbad getaucht und mit einem Thermometer ständig umgerührt. In einem ersten Versuch wurden ein Schweizer Honig und ein ausländischer Honig unter gleichen Bedingungen während genau 5 Minuten erhitzt. Der Honig erreichte dabei eine Temperatur von 95 bis 96°. Anschließend wurde rasch in kaltem Wasser abgekühlt.

Die Resultate dieser Pasteurisationsversuche sind in Tabelle 10 aufgeführt. Der HMF-Gehalt wird bei der Pasteurisation nicht oder nur unbedeutend verändert. Die Reaktionszeiten sind offenbar zu kurz, um größere Mengen HMF zu bilden.

*Tabelle 10*

*Pasteurisationsversuche*

(Honige 5 Minuten im Wasserbad erhitzt)

| Honigprobe | Schweizer Honig Nr. 3 (pH = 5,45) | | | Ausländischer Honig Nr. 17 (pH = 3,60) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | HMF | SaZ | DZ | HMF | SaZ | DZ |
| Vor der Pasteurisation | 0,11 | 11,2 | 11,4<br>11,0<br>11,1 | 2,49 | 6,7 | 5,6 |
| Nach der Pasteurisation | 0,18 | 0 | 6,7 | 2,82 | 0 | 0 |

Durch diese kurze Erhitzung ist in beiden Honigen die Saccharase vollständig inaktiviert worden. Die Diastase wurde im Schweizer Honig auf etwa 60 % der Anfangsaktivität vermindert, während sie im ausländischen Honig ebenfalls inaktiviert worden ist. Saccharase wird somit bei der Pasteurisation stärker geschädigt als die Diastase, was mit den Befunden von *Kiermeier* und *Köberlein* übereinstimmt. Die sehr unterschiedliche Schädigung der Diastase in den beiden Honigen dürfte wiederum auf den pH-Wert zurückzuführen sein. Im ziemlich neutralen Schweizer Honig (pH = 5,45) bleibt die Diastase noch relativ aktiv, während sie im sauren ausländischen Honig (pH = 3,60) mit einer annähernd 100fach höheren Wasserstoff-Ionenkonzentration vollständig zerstört worden ist.

Ueber den Einfluß des pH bei der Lagerung und der Wärmebehandlung wird im nächsten Abschnitt ausführlich berichtet.

## 7. Einfluß des pH-Wertes auf die Veränderung im Honig während der Lagerung bei 50°

Der pH-Wert der naturreinen Honige variierte innerhalb weiter Grenzen. (Bei den in dieser Arbeit untersuchten Honigen zwischen pH = 3,3 und 5,5.) *Duisberg* und *Gebelein* [3]) haben bei der statistischen Auswertung der von *Kiermeier* und *Köberlein* [1]) veröffentlichten Versuche eine Korrelation zwischen pH-Wert des Honigs und der Enzymschädigung in der Wärme festgestellt. Bei gleicher Wärmebehandlung (2 Stunden auf 70 bzw. 80°) werden in Honigen mit niedrigem pH die Saccharase und die Diastase stärker geschädigt als in Honigen mit höherem pH. Auch nach unsern bisherigen Beobachtungen in dieser Arbeit scheint ein niedriger pH-Wert die Veränderungen des Honigs beim Lagern und Erwärmen zu beschleunigen. Die Enzyme werden in saureren Honigen im allgemeinen rascher inaktiviert, und die HMF-Bildung ist wesentlich größer als in neutraleren Honigen.

## *Tabelle 11*

### *pH-Einfluß bei der Lagerung in der Wärme (50° C)*

(Schweizer Honig Nr. 28)

| Versuchsansatz / pH-Messung | pH-Wert erniedrigt<br>100 g Honig<br>2 ml 4-n $H_3PO_4$ | | | Honig normal<br>100 g Honig<br>2 ml $H_2O$ | | | pH-Wert erhöht<br>100 g Honig<br>1,6 ml n-$K_2CO_3$<br>0,4 ml $H_2O$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Beginn | pH = 3,58 | | | pH = 4,72 | | | pH = 5,56 | | |
| nach 2 Tagen | 3,82 | | | 4,88 | | | 5,52 | | |
| nach 8 Tagen | 3,85 | | | 4,78 | | | 5,32 | | |
| Lagerungszeit in Tagen | HMF mg % | SaZ | DZ | HMF mg % | SaZ | DZ | HMF mg % | SaZ | DZ |
| 0 | 0,22 | 19,9 | 20,1 | 0,22 | 19,9 | 20,1 | 0,22 | 19,9 | 20,1 |
| 1 | 0,80 | 7,4 | – | 0,37 | 15,3 | – | 0,29 | 16,5 | – |
| 2 | 1,37 | 5,6 | – | 0,44 | – | – | 0,33 | – | – |
| 3 | 2,10 | 3,3 | 8,7 | 0,51 | 13,7 | 16,85 | 0,51 | – | 17,1 |
| 6 | 4,32 | – | – | – | – | – | 0,46 | – | – |
| 7 | – | 1,3 | 5,2 | 0,93 | 10,35 | 13,9 | – | 14,95 | 14,2 |
| 8 | – | – | – | – | – | – | – | 14,7 | – |

## *Tabelle 12*

### *pH-Einfluß bei der Lagerung in der Wärme (50° C)*

(Ausländischer Honig Nr. 20)

| Versuchsansatz / pH-Messung | pH-Wert erniedrigt<br>100 g Honig<br>1,8 ml 2-n $H_3PO_4$<br>0,2 ml $H_2O$ | | | Honig normal<br>100 g Honig<br>2,0 ml $H_2O$ | | | pH-Wert erhöht<br>100 g Honig<br>2,0 ml 1-n $K_2CO_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Beginn | pH = 3,02 | | | pH = 3,58 | | | pH = 5,50 | | |
| nach 7 Stunden | 3,12 | | | — | | | 4,70 | | |
| nach 1 Tag | 3,20 | | | — | | | 4,72 | | |
| nach 2 Tagen | 3,22 | | | 3,92 | | | 4,68 | | |
| nach 8 Tagen | 3,30 | | | 3,92 | | | 4,65 | | |
| Lagerungszeit in Tagen | HMF mg % | SaZ | DZ | HMF mg % | SaZ | DZ | HMF mg % | SaZ | DZ |
| 0 | 2,10 | 6,7 | 9,9 | 2,10 | 6,7 | 9,9 | 2,10 | 6,7 | 9,9 |
| 1 | 3,88 | 2,60 | 0 | 2,69 | 5,8 | – | 2,45 | 5,9 | – |
| 2 | 5,31 | 1,67 | – | 3,15 | 4,0 | – | 2,42 | 5,4 | – |
| 3 | 6,70 | 0,40 | 0 | 3,62 | 3,4 | 8,0 | 2,49 | 4,75 | 8,3 |
| 6 | 10,56 | 0 | – | 5,38 | – | – | 3,95 | – | – |
| 7 | – | – | – | – | 2,7 | – | – | 4,3 | 6,8 |
| 8 | – | – | – | – | – | 5,9 | – | – | – |

Um den pH-Einfluß genauer studieren zu können und die Veränderungen im Honig auch zeitlich zu verfolgen, haben wir Erwärmungsversuche mit Honigen vorgenommen, deren pH vor Versuchsbeginn in definierter Weise verändert worden war.

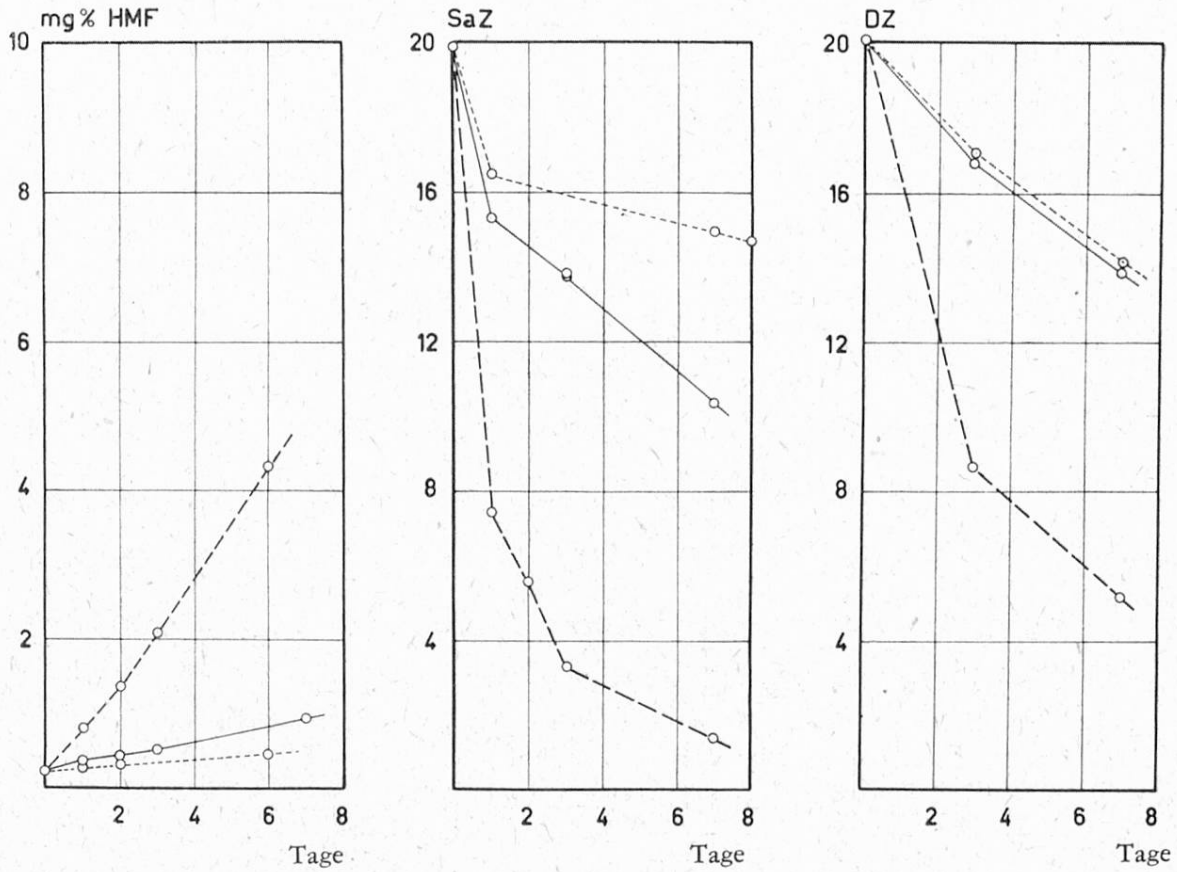
Zur pH-Erniedrigung wurde dem Honig Phosphorsäure, zur pH-Erhöhung Kaliumkarbonatlösung zugesetzt. Die erforderlichen Mengen sind vorher durch potentiometrische Titration ermittelt worden. Durch diese Zusätze gelangen keine artfremden Ionen in den Honig, da sowohl Phosphat- als auch Kalium-Ionen in jedem Honig in merklichen Mengen vorkommen. Nach Versuchen von *Schade, Marsh* und *Eckert* hat auch der Wassergehalt des Honigs einen Einfluß auf die HMF-Bildung. Deshalb mußte der Wassergehalt in allen Proben konstant gehalten werden. Auf je 100 g Honig wurden 2,00 ml Flüssigkeit zugesetzt, die im «normalen» Honig aus Wasser, in den beiden Honigproben mit verändertem pH-Wert aus Phosphorsäure bzw. Kaliumkarbonatlösung bestand.

In den Tabellen 11 und 12 sind die Versuchsansätze und die während der Lagerung bei 50° C beobachteten Aenderungen wiedergegeben. Etwas erstaunlich war die Beobachtung, daß durch die Erwärmung des Honigs schon nach wenigen Stunden z.T. starke pH-Verschiebungen auftreten. Eine Erniedrigung des pH-Wertes, wie sie in der mit Kaliumkarbonat versetzten ausländischen Honigprobe beobachtet wurde, läßt sich durch die von *White* und Mitarbeitern [17][18]) erstmals im Honig festgestellten Lactone (Gluconsäurelacton) erklären. Durch die Spaltung der Lactone werden Säuregruppen frei, welche den pH-Wert herabsetzen. Eine Erhöhung des pH-Wertes, wie sie in der mit Phosphorsäure angesäuerten Honigprobe auftrat, kann nur durch das Verschwinden von Säure erklärt werden. Dabei wäre etwa an die Bildung von Estern (Glucose-Phorsphorsäureester) oder Lactone, eventuell auch an den enzymatischen Abbau organischer Säuren zu denken. Diese recht komplizierten Verhältnisse sind in dieser Arbeit nicht weiter studiert worden.

Unsere Wärmeversuche in Tabelle 11 und 12 bestätigen, daß das pH des Honigs einen beträchtlichen Einfluß auf die verschiedenen Veränderungen hat. In den Figuren 4 bis 9 sind die HMF-Zunahme sowie die Abnahme von Saccharase- und Diastasezahl in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene pH-Werte dargestellt.

Die *HMF-Bildung* ist weitgehend vom pH abhängig. In ziemlich neutralen Honigen (pH 4,7 bis 5,5) ist die HMF-Zunahme sehr gering, in saureren Honigen dagegen beträchtlich. Interessant ist auch die Beobachtung, daß in Honigen verschiedener Provenienz, deren pH auf den gleichen Wert eingestellt worden war, die HMF-Bildung ungefähr mit gleicher Geschwindigkeit verläuft. Die Kurven für pH = 3,8 beim Schweizer Honig und diejenige für pH = 3,9 beim ausländischen Honig verlaufen nahezu parallel. Die Geschwindigkeit der HMF-Bildung scheint außer von der Temperatur in erster Linie vom pH abhängig zu sein. Die Werte lassen sich jedoch nicht quantitativ auswerten, etwa indem man eine Geschwindigkeitskonstante berechnen würde, weil sich in unseren Versuchen das pH des Honigs während der Lagerung ziemlich stark verschoben hat.

pH-Einfluß auf die Veränderungen des Honigs während der Lagerung bei 50° C
(Schweizer Honig)




Figur 4
HMF-Zunahme

Figur 5
Abnahme der SaZ

Figur 6
Abnahme der DZ

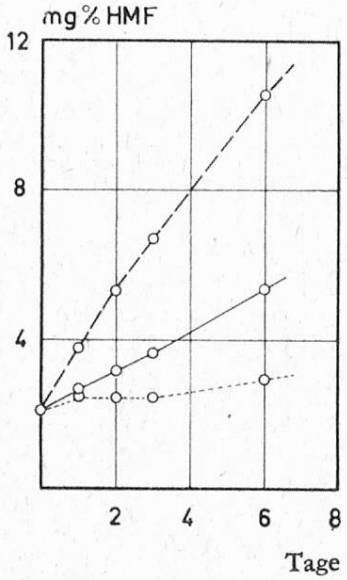
– – – – pH = 3,8 ——— pH = 4,8 - - - - - - pH = 5,5

Die *Saccharase* wird unter sonst gleichen Lagerungsbedingungen (50° C) bei verschiedenem pH des Honigs ganz unterschiedlich geschädigt. Bei niedrigen pH-Werten ist die Schädigung, wie erwartet, allgemein viel stärker als bei höheren pH-Werten. Dabei werden aber von einem Honig zum andern individuelle Unterschiede beobachtet. Im Gegensatz zur HMF-Bildung, die bei gleichen pH-Werten in verschiedenen Honigen ungefähr gleich ist, wurde die Saccharase bei annähernd gleichem pH im Schweizer Honig viel stärker geschädigt als im ausländischen Honig. Nach 7 Tagen Lagerung bei 50° C betrug die Saccharaseaktivität:

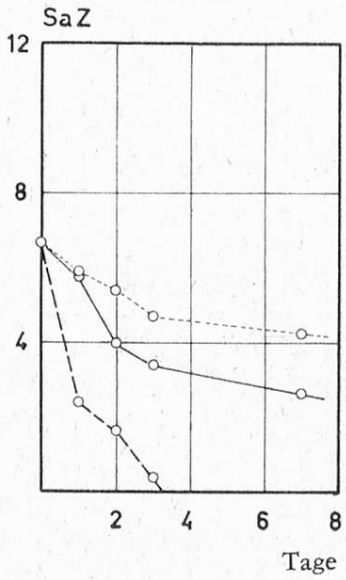
in mexikanischem Honig (pH = 3,9) = 40 % der Anfangsaktivität
in Schweizer Honig (pH = 3,8) = 7,2 % der Anfangsaktivität.

Die *Diastase* wird durch die Lagerung bei 50° C bei verschiedenen pH-Werten ebenfalls ganz unterschiedlich geschädigt. Durch eintägige Lagerung bei 50° wurde die Diastase im ausländischen Honig bei pH 3,9 bis 4,7 nur unbedeutend geschädigt, während sie in der Honigprobe mit pH = 3,2 im gleichen Zeitraum vollständig inaktiviert worden war. Beim Schweizer Honig ist

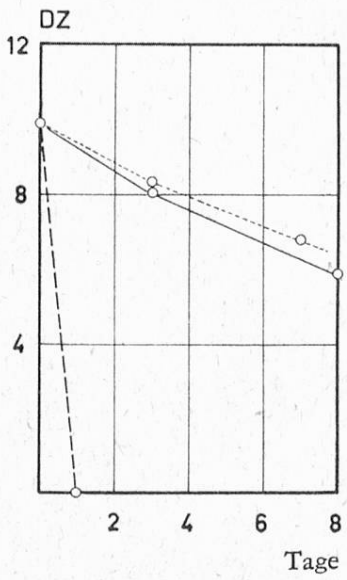
pH-Einfluß auf die Veränderungen des Honigs während der Lagerung bei 50° C
(Ausländischer Honig)




Figur 7
HMF-Zunahme
- - - - pH = 3,2




Figur 8
Abnahme der SaZ
——— pH = 3,9




Figur 9
Abnahme der DZ
- - - - - - pH = 4,7

die Schädigung bei pH = 5,5 relativ gering, bei pH = 4,8 merklich größer und sehr stark beim pH = 3,8.

Auch bei der Diastaseschädigung sind ähnlich wie bei der Saccharase von einem Honig zum andern individuelle Unterschiede vorhanden. Bei ungefähr gleichem pH-Wert wird die Diastase im Schweizer Honig viel stärker geschädigt als im ausländischen Honig. Nach 7 Tage langer Lagerung bei 50° C betrug die Diastaseaktivität:

in mexikanischem Honig (pH = 3,9) = 64 % der Anfangsaktivität
in Schweizer Honig (pH = 3,8) = 26 % der Anfangsaktivität.

Diese individuellen Unterschiede sind nicht ohne weiteres zu erklären. Möglicherweise wird bei niedrigem pH ein proteolytisches Enzym aktiviert, das in den Honigen in unterschiedlichen Mengen vorhanden ist und das die Saccharase und Diastase teilweise abbaut.

## 8. Einfluß des pH-Wertes auf die Veränderungen im Honig bei der kurzzeitigen Erhitzung (Pasteurisation)

Um den Einfluß des pH-Wertes und der Erhitzungszeit bei der Pasteurisation zu studieren, wurden wiederum Honigproben von 25 g in Bechergläsern abgewogen und durch Eintauchen in ein kochendes Wasserbad unter ständigem Umrühren mit einem Thermometer erhitzt. Dabei wurden die Erhitzungszeit und das pH des Honigs variiert. Die erste Honigprobe wurde unverändert be-

nutzt, in der zweiten war ein Teil der freien Säure durch Kaliumkarbonat neutralisiert worden (Auf 25 g Honig wurden 0,40 ml 1-n Kaliumkarbonat zugefügt.) Während des Erhitzens ist wiederum ein pH-Rückgang in der mit Kaliumkarbonat versetzten Probe beobachtet worden. Vor dem Erhitzen betrug das pH = 5,10, nach 5 Minuten langem Erhitzen wurde im Honig das pH = 4,66 gemessen. Im normalen Honig ohne Zusatz blieb das pH auch nach dem Erhitzen unverändert (pH = 3,71). Der Temperaturanstieg während des Erhitzens war in den verschiedenen Honigproben nicht genau reproduzierbar, obwohl die Honige in möglichst gleichen Bechergläsern «pasteurisiert» wurden. Nach 2 Minuten Erhitzungszeit haben wir Temperaturunterschiede bis zu 6° C, nach 3 Minuten noch Unterschiede bis zu 3° C beobachtet. In der Tabelle 13 ist für jede Probe die erreichte Maximaltemperatur angegeben. Zur raschen Unterbrechung der Wärmewirkung wurden die Proben durch Einstellen in kaltes Wasser von 13° C unter ständigem Umrühren rasch abgekühlt. Nach 2 Minuten war die Temperatur im Honig auf 26 bis 28° C gesunken.

Die Veränderungen des Honigs infolge der kurzzeitigen Wärmebehandlung sind in Tabelle 13 aufgeführt.

*Tabelle 13*

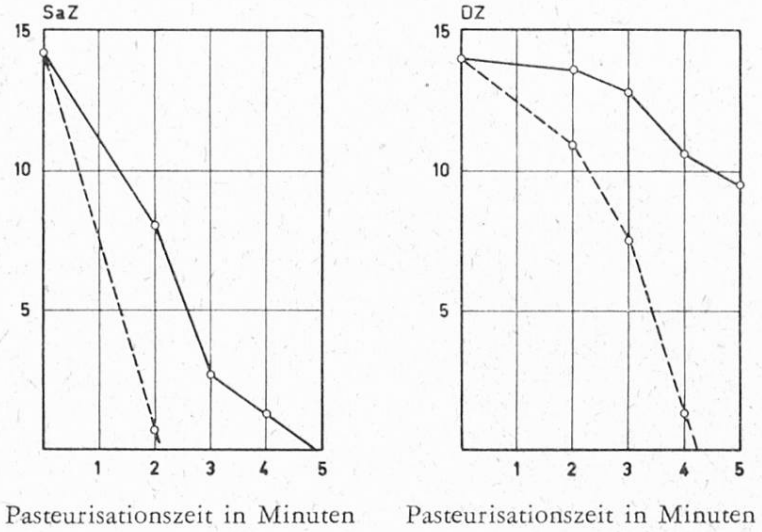
*Einfluß des pH-Wertes und der Zeitdauer bei der Pasteurisation*

(Je 25,0 g des ausländischen Honigs Nr. 7 wurden durch Einstellen im Becherglas in ein kochendes Wasserbad pasteurisiert.)

| Erhitzungszeit, Minuten | Honig normal pH = 3,72 | | | | Honig teilweise neutralisiert pH = 4,7 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | maximale Temperatur | HMF mg% | SaZ | DZ | maximale Temperatur | HMF mg % | SaZ | DZ |
| 0 | 22° | 0,59 | 14,2 | 14,0 | 22° | 0,59 | 14,2 | 14,0 |
| 2 | 86° | 0,59 | 0,7 | 10,9 | 85° | – | 8,0 | 13,6 |
| 3 | 90° | 0,59 | 0,2 | 7,5 | 92° | – | 2,7 | 12,8 |
| 4 | 95° | 0,62 | 0,2 | 1,35 | 95,5° | – | 1,3 | 10,6 |
| 5 | 96° | 0,60 | 0 | < 0,5 | 96° | 0,59 | 0 | 9,5 |

Der HMF-Gehalt wird bei dieser Art der Pasteurisation nicht merklich verändert. Aus dem Verlauf der Kurven in den Figuren 10 und 11 erkennt man, daß die Schädigung der Enzyme recht unterschiedlich ist und wiederum stark vom pH des Honigs abhängt. Die Saccharase wird unter gleichen Versuchsbedingungen immer wesentlich stärker geschädigt als die Diastase, was nach den Versuchen von *Kiermeier* und *Köberlein* [1]) zu erwarten war. Im normalen Honig (pH=3,7) betrug beispielsweise nach 2 Minuten langer Erhitzung (86° C Endtemperatur) die Diastaseaktivität noch 78 % der Anfangsaktivität, während die Saccharase praktisch vollständig inaktiviert worden ist.

Veränderungen von mexikanischem Blütenhonig mit verschiedenem pH bei der Pasteurisation




Figur 10
Abnahme der SaZ

Figur 11
Abnahme der DZ

——— pH = 4, 7 - - - - pH = 3,7

Im teilweise neutralisierten Honig (pH = 4,7) werden beide Enzyme viel weniger stark geschädigt. Nach 2 Minuten langem Erhitzen betrug die Diastaseaktivität noch 97 % der Anfangsaktivität. Die Saccharase war noch zu 57 % aktiv.

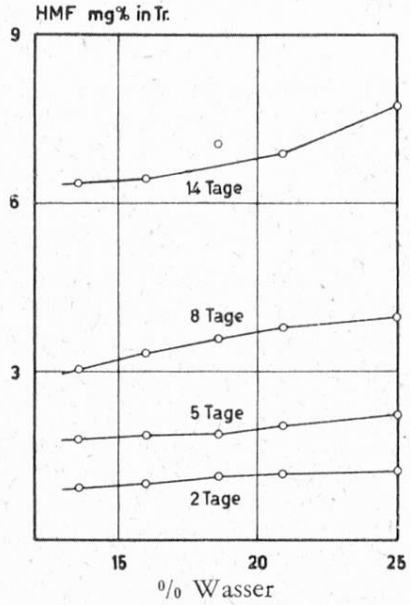
Aus diesen Versuchen geht klar hervor, daß es neben der Temperatur und der Dauer der Erhitzung hauptsächlich die Wasserstoff-Ionenkonzentration ist, die für die Inaktivierung der Enzyme verantwortlich zu machen ist. Bei niedrigerem pH nimmt die Enzymaktivitiät viel rascher ab. Diastase scheint in nahezu neutralem Medium gegen Wärme recht resistent zu sein, während sie in saurerem Medium (pH = 3,7) ziemlich rasch inaktiviert wird. Damit sind auch die in der Literatur oft recht widerspruchsvollen Angaben über die Temperaturbeständigkeit der Diastase zu erklären, weil man meistens nur die Temperatur und die Zeit beobachtet und das pH vernachlässigt hat. Wie sich eine pH-Verschiebung um 1 Einheit auswirkt, zeigt folgendes Beispiel:

2 Honigproben werden während 5 Minuten im Wasserbad «pasteurisiert» (Endtemperatur 96°) und anschließend die DZ bestimmt.

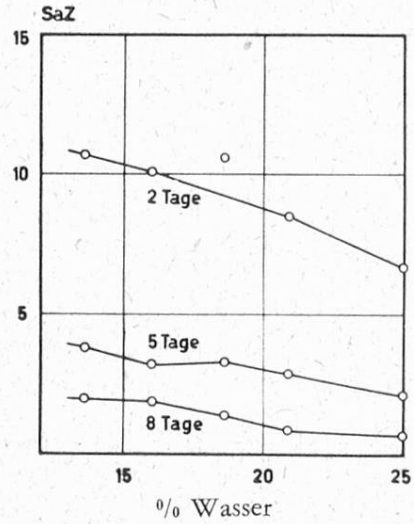
Die Diastaseaktivität in % der Anfangsaktivität betrug:

im Honig mit pH = 3,7: ca. 2 %.
im Honig mit pH = 4,7: 68 %

## 9. Einfluß des Wassergehaltes




Figur 12
Einfluß des Wassergehaltes: HMF-Zunahme während der Lagerung bei 50° C



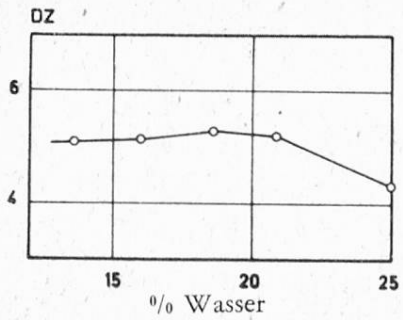

Figur 13
Einfluß des Wassergehaltes: Abnahme der SaZ während der Lagerung bei 50° C

Der Wassergehalt der reifen Schweizer Honige liegt im allgemeinen niedrig, meistens um 17 bis 19 %. Auch die aus Mexiko importierten Honige weisen niedrige Wassergehalte auf. Bekannt als wasserreiche Honige sind die deutschen Heidehonige mit 22 bis 23 % Wasser. Der Wassergehalt des Honigs scheint vom Klima und von der Gegend abhängig zu sein.

Nach Versuchen von *Schade, Marsh* und *Eckert* [2]) hat der Wassergehalt einen Einfluß auf die Veränderungen des Honigs. Durch höheren Wassergehalt soll die HMF-Bildung bei der Lagerung in der Wärme beschleunigt werden. Um diesen Befund zu überprüfen und gleichzeitig den Einfluß des Wassergehaltes auf die Enzymschädigungen zu studieren, haben wir einige Lagerungsversuche angesetzt.

Von einem größeren Vorrat an geschmolzenem und filtriertem ausländischem Honig (Oro de Yucatan) wurde eine Probe durch Lagerung in dünner Schicht im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur etwas entwässert. Der Wassergehalt sank von ursprünglich 18,6 % auf 13,6 %. Durch Mischen mit dem ursprünglichen Honig, bzw. durch Verdünnen mit dest. Wasser, wurden 5 Honigproben mit steigendem Wassergehalt zubereitet. Diese 5 Honige wurden in Flaschen mit Schliffstopfen im Trockenschrank bei 50° C gelagert und von Zeit zu Zeit Proben entnommen und untersucht. Wir bestimmten den HMF-Gehalt sowie DZ und SaZ.

Die experimentell gefundenen Resultate sind in den Tabellen 14 und 15 aufgeführt, Aus diesen Zahlen ist zunächst kein deutlicher Einfluß des Wassergehaltes auf die Veränderungen des Honigs beim Lagern in der Wärme erkennbar. Um die Zahlen besser miteinander vergleichen zu können, wurden sie zunächst alle auf Trokkenmasse umgerechnet. In der Figur 12 sind die HMF-Gehalte der verschiedenen Proben (bez. auf Trockenmasse) als Funktion des Wassergehaltes der Honigprobe dargestellt. Man erkennt, daß mit zunehmendem Wassergehalt des Honigs, bei genau gleicher Erwärmung und Lagerung, die HMF-Bildung etwas erhöht ist. Dieser Effekt ist weniger stark aus-




Figur 14
Einfluß des Wassergehaltes: DZ nach 16tägiger Lagerung bei 50° C

geprägt als bei dem von *Schade* und Mitarbeitern angegebenen Beispiel. In Figur 13 sind die Veränderungen der Saccharasezahl während der Lagerung bei 50° C in Abhängigkeit vom Wassergehalt dargestellt. In den wasserreicheren Honigproben wird die Saccharase durchwegs etwas stärker geschädigt als in wasserärmeren. Auf die Schädigung der Diastase scheint der Wassergehalt im Bereich von 13,5 bis 21 % keinen Einfluß zu haben (siehe Fig. 14). Lediglich die sehr wasserreiche Probe Nr. 5 mit 25 % Wasser wies nach 16tägiger Lagerung bei 50 % eine wesentlich niedrigere Diastasezahl auf als die übrigen, gleich gelagerten Honigproben.

*Tabelle 14*

*Einfluß des Wassergehaltes auf die Schädigung des Honigs während der Wärmebehandlung bei 50° C*

| Lagerung bei 50° C in Tagen | Hydroxymethylfurfurol in mg% | | | | | Saccharasezahl | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 13,6 % Wasser | 16,0 % Wasser | 18,6 % Wasser | 20,9 % Wasser | 25,0 % Wasser | 13,6 % Wasser | 16,0 % Wasser | 18,6 % Wasser | 20,9 % Wasser | 25,0 % Wasser |
| 0 | 0,62 | – | 0,64 | – | – | 13,4 | – | 12,5 | – | – |
| 1 | 0,64 | 0,64 | 0,66 | 0,71 | 0,70 | – | – | – | – | – |
| 1 1/3 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 6,9 |
| 2 | 0,81 | 0,84 | 0,92 | 0,93 | 0,92 | – | – | – | – | – |
| 2 1/3 | – | – | – | – | – | 9,2 | 8,7 | 8,6 | 6,7 | 5,0* |
| 3 | 1,01 | 1,03 | 1,06 | 1,08 | 1,06* | – | – | – | – | – |
| 4 | – | – | – | – | 1,24 | – | – | – | – | 2,0 |
| 5 | 1,56 | 1,56 | 1,54 | 1,61 | 1,66* | 3,3 | 2,7 | 2,7 | 2,3 | 1,6* |
| 7 | – | – | – | – | 2,58 | – | – | – | – | – |
| 8 | 2,62 | 2,80 | 2,92 | 3,00 | 2,89 | 1,7 | 1,6 | 1,1 | 0,7 | 0,5 |
| 13 | – | – | – | – | 5,35* | – | – | – | – | – |
| 14 | 5,50 | 5,40 | 5,86 / 5,76 | 5,44 | 5,80* | – | – | – | – | – |
| 23 | 9,70 | 9,61 | 10,0 | 9,70 | 10,0 * | – | – | – | – | – |

* Aus einer graphischen Darstellung interpolierte Werte, da die Lagerzeit etwas abweichend gewählt worden war.

Der Einfluß des Wassergehaltes auf die HMF-Bildung und die beobachtete Schädigung der Saccharase dürfte vermutlich auf einer geringen Verschiebung der Wasserstoffionenaktivität beruhen. Durch den Wasserzusatz zum Honig, der oberflächlich betrachtet eine übersättigte Zuckerlösung darstellt, werden vermutlich die organischen Säuren im Honig etwas mehr dissoziiert, wodurch die Wasserstoffionenkonzentration steigt.

*Tabelle 15*

*Einfluß des Wassergehaltes:*
*Abnahme der DZ bei 16tägiger Lagerung bei 50° und Kontrolle des pH*

| Lagerzeit bei 50° C Tage | | 13,6 % Wasser | 16,0 % Wasser | 18,6 % Wasser | 20,9 % Wasser | 25,0 % Wasser |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | DZ im Honig | – | – | 12,8 | – | – |
| | DZ ber. auf Trockensubst. | 15,7 | 15,7 | 15,7 | 15,7 | 15,7 |
| 16 | DZ im Honig | 4,39 | 4,31 | 4,30 | 4,12 | 3,23 |
| | DZ ber. auf Trockensubst. | 5,08 | 5,13 | 5,28 | 5,21 | 4,31 |
| | pH-Wert vor der Erwärmung | – | – | 3,70 | – | – |
| | pH-Wert nach 20tägiger Erwärmung auf 50° C | 3,70 | 3,65 | 3,65 | 3,65 | 3,65 |

Bei obigen Wärmeversuchen konnten wir keine nennenswerten pH-Verschiebungen während der Lagerung feststellen, im Gegensatz zu den früheren Versuchen in Tabelle 9. In den wässerigen Honiglösungen (1 Teil Honig + 3 Teile Wasser) wurden die in Tabelle 13 angegebenen pH-Werte gemessen.

## 10. Beziehung zwischen Saccharase- und Diastasezahl

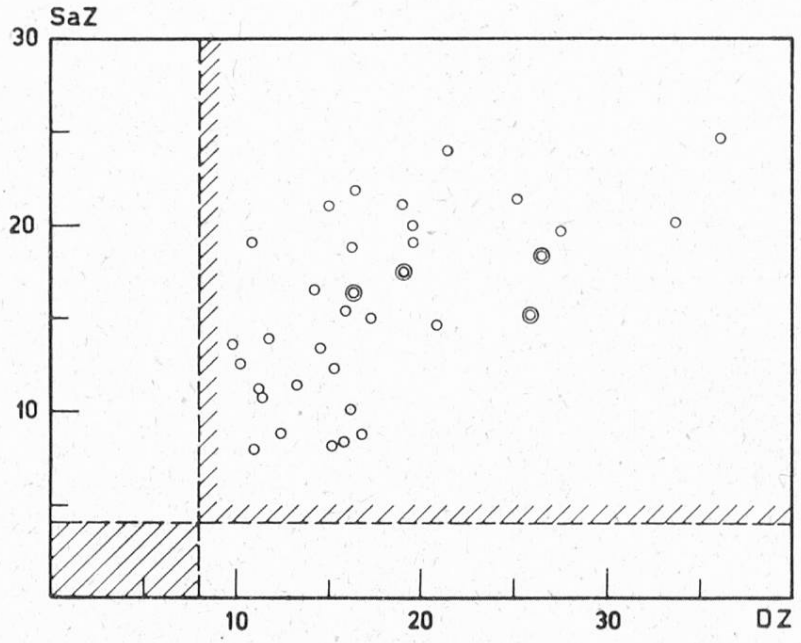
*Duisberg* und *Gebelein* [3]) haben gezeigt, wie man ein umfangreiches Material am besten graphisch darstellt und auswertet. Um die Beziehungen zwischen Saccharase- und Diastasezahl zu untersuchen, werden die gefundenen Resultate in einem Diagramm dargestellt.

### *a) Schweizer Honige*

Wir haben die in Tabelle 1 angegebenen Werte für 30 Schweizer Honige in Figur 15 dargestellt, indem die SaZ gegen die DZ aufgetragen wurde. Die 4 authentischen USA-Honige sind ebenfalls in dieser Figur eingezeichnet.

Bei den normalen, nicht wärmegeschädigten Honigen erhält man eine Punktwolke, die sich im Diagramm schräg nach rechts oben zieht. Es besteht eine wenn auch recht lockere Korrelation zwischen Saccharasezahl und Dia-

stasezahl. In «fermentreichen» Honigen sind in der Regel sowohl Saccharasezahl als auch Diastasezahl hoch (18 bis 36). In naturreinen, «fermentarmen» Honigen sind beide Zahlen niedrig (8 bis 12). Bei extrem saccharasearmen Honigen kann nach Untersuchungen von *Duisberg* die SaZ bis 4 heruntergehen. Typische «fermentarme» Honige sollen hauptsächlich bei Massentracht auftreten. Durch das sehr reichliche Angebot von Nektar wird der Honig im Stock




Figur 15
Korrelation SaZ-DZ bei authentischen Honigen

o USA-Honige
◎ Schweizer Honige

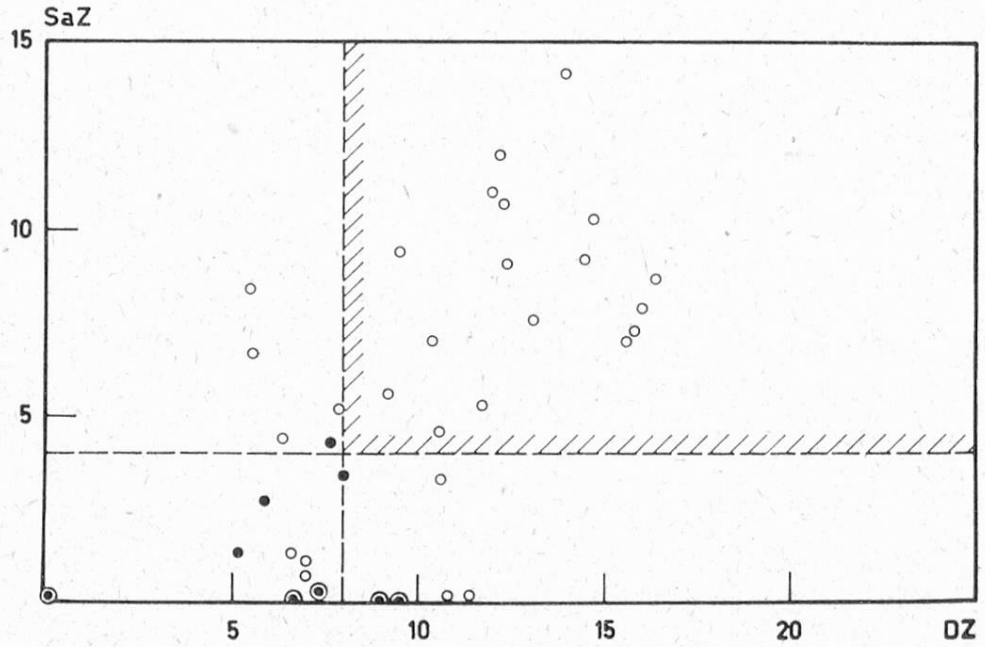
weniger lange und weniger intensiv bearbeitet und bleibt deshalb enzymarm. Massentracht ist in der Schweiz selten, im Ausland soll sie öfters vorkommen. Authentische Honige aus Massentracht standen uns leider nicht zur Verfügung.

In wärmegeschädigten Honigen sind beide Enzyme mehr oder weniger abgeschwächt. In der Regel wird Saccharase stärker geschädigt als Diastase.

Um die Honige besser beurteilen zu können, wird nach *Duisberg* und *Gebelein* das Diagramm zweckmäßig in verschiedene Felder eingeteilt. Bei einem einwandfreien Honig soll die Diastasezahl nach den in Deutschland geltenden Normen mindestens 8 betragen. (Die früher üblichen *Gothe*-Einheiten entsprechen ungefähr unseren Diastasezahlen nach *Schade*.) Es wird daher bei DZ = 8 eine senkrechte Linie gezogen. Für die Saccharasezahl*, die in normalem Honig nach einem vorläufigen Vorschlag mindestens 4 betragen soll, verfährt man analog und zieht bei SaZ = 4 eine waagrechte Linie. Den durch diese Linien

* *Duisberg* und *Gebelein* [3]) geben die Saccharaseaktivität in Kreisgraden an (Aenderung des Drehwinkels in 1 Stunde). Zur Umrechnung in unsere Saccharasezahlen [9]) müssen diese Werte mit 10,02 multipliziert werden.

begrenzten Feldern in Figur 15 kommt folgende Bedeutung zu: Die mit schraffierten Linien begrenzte Fläche (DZ > 8; SaZ > 4) entspricht dem Feld der normalen, einwandfreien Honige. Die untersuchten Schweizer Honige sowie die 4 authentischen USA-Honige befinden sich alle innerhalb dieses Feldes. Das schraffierte Rechteck unten links entspricht dem von *Duisberg* und *Gebelein* vorgeschlagenen Bereich der mit großer Wahrscheinlichkeit wärmegeschädigten Honige. Die beiden schmalen Felder längs der Ordinate und längs der Abszisse entsprechen den Verdachtzonen für geschädigte Diastase bzw. für geschädigte Saccharase.




Figur 16
Korrelation SaZ–DZ bei ausländischen Handelshonigen und wärmegeschädigten Honigen

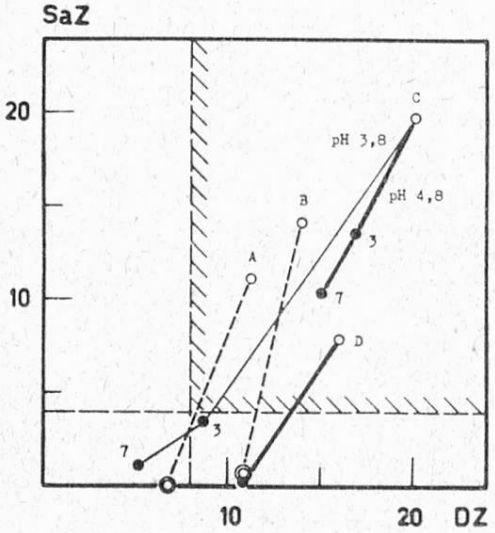
○ ausländische Handelshonige
● in der Wärme (50° C) gelagerte Honige
◉ pasteurisierte Honige

### *b) Ausländische Honige*

In Figur 16 haben wir die von uns untersuchten ausländischen Honige (Tabelle 2) und einige wärmegeschädigte Honige eingezeichnet. Die wärmegeschädigten Honige sind z.T. aus unserer früheren Arbeit [16]) «Ueber Veränderungen im Bienenhonig bei der großtechnischen Abfüllung» entnommen. Die Zahlen der übrigen Honige finden sich alle in dieser Arbeit. Da in Figur 16 keine Honige mit sehr hohen Enzymaktivitäten vorkommen, wurde der Maßstab anders gewählt. Die einander entsprechenden Flächen sind hier 4mal größer als in der Figur 15 mit den Schweizer Honigen. Vergleicht man die Figuren 15 und 16, so erkennt man deutlich, daß in Figur 15 die ganze Punktwolke nach unten links verschoben ist. Die von uns untersuchten ausländischen Honige weisen im

Durchschnitt niedrigere Enzymaktivitäten auf als die Schweizer Honige. Die Mehrzahl der Punkte bewegt sich allerdings im Feld für normale Honige. Es läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob es sich hier durchwegs um von Natur aus «enzymarme» Honige aus Massentracht handelt, oder ob die Enzyme teilweise geschädigt worden sind. Auf Grund eigener Versuche mit wärmebehandelten Honigen scheint es wahrscheinlicher, daß die Saccharase und Diastase dieser Honige während der Lagerung oder beim Umschmelzen etwas geschädigt worden sind. Bei einzelnen Honigen, die im sog. «kritischen» Viereck liegen, ist die Wärmeschädigung so gut wie bewiesen. Andere Honige haben eine verschwindend kleine SaZ, während die DZ noch über 8 liegt. Diese sind mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls wärmegeschädigt.

Auf eine interessante Beobachtung von *Duisberg* und Mitarbeitern ist hier noch hinzuweisen. Bei Orangenblütenhonigen soll es oft vorkommen, daß die Saccharaseaktivitiät hoch, die Diastasezahl dagegen niedrig ist. Auf eine Wärmeschädigung läßt sich dieses Verhalten nicht zurückführen, weil ja die Saccharase wärmeempfindlicher ist als die Diastase. Es ist eher an eine Hemmwirkung auf die Diastase durch gewisse im Orangenhonig vorkommender Stoffe (ätherische Oele?) zu denken.



Figur 17

Verschiebung im Diagramm SaZ-DZ infolge Wärmeschädigung des Honigs

o Honig vor der Wärmebehandlung
●——— Dauerbehandlung bei 50° C (Tage)
O- - - - Pasteurisation (5 Minuten im Wasserbad, Endtemperatur des Honigs ca. 90° C)

A Schweizer Honig pH = 5,45 (Pasteurisationsversuch)

B Mexikanischer Honig pH = 3,7 (Pasteurisationsversuch)

C Schweizer Honig, Dauerbehandlung während 7 Tagen bei 50° C (mit verschiedenem pH-Wert des Honigs)

D Ausländischer Honig pH = 3,5, Dauerbehandlung bei 50° C (5 Tage)

### *c) Verschiebung im Diagramm SaZ–DZ infolge Wärmebehandlung*

Wie sich die Punkte im SaZ-DZ-Diagramm infolge Wärmeschädigung bewegen, ist in Figur 17 veranschaulicht. Durch eine 7 Tage lang dauernde Erwärmung auf 50° (vgl. Tab. 11 und 12) werden beide Enzyme geschädigt, die Punkte bewegen sich im Diagramm schräg nach links unten (ausgezogene Linien).

Zwischen ausländischen und einheimischen Honigen besteht in diesem Verhalten kein prinzipieller Unterschied. Die Punkte bewegen sich zunächst im Feld der normalen Honige, so daß man meistens nach einigen Tagen Lagerung bei 50° C auf Grund der Saccharase- und Diastasezahl nicht ohne weiteres auf

eine Wärmeschädigung schließen dürfte. Der Schweizer Honig C (Nr. 28) mit pH = 4,8 zeigt beispielsweise nach 7 Tage langer Erwärmung auf 50° C Enzymaktivitäten, die noch durchaus normal sind.

Der Einfluß des pH-Wertes des Honigs macht sich wiederum deutlich bemerkbar. Der leicht angesäuerte Schweizer Honig mit pH = 3,8 wandert im Diagramm viel rascher. Nach 3 Tagen ist die Saccharase bereits stark geschädigt, und der Punkt befindet sich sehr nahe am schraffierten Feld für wärmegeschädigte, zu beanstandende Honige. Nach 7tägiger Wärmebehandlung ist der Honig eindeutig zu beanstanden.

Etwas anders verhalten sich im SaZ-DZ-Diagramm die Honige, welche eine Kurzerhitzung auf höhere Temperaturen (Pasteurisation) erfahren haben. Hier wird die Saccharase zunächst in stärkerem Maße geschädigt als die Diastase. Die zwei in Figur 17 eingezeichneten Kurven (gestrichelte Linien) fallen daher zuerst steil ab und nähern sich erst später dem Ursprung.

Charakteristisch für die meisten pasteurisierten Honige ist, daß sie praktisch keine Saccharase mehr enthalten, während die Diastase noch relativ aktiv ist. Punkte, die sich im SaZ-DZ-Diagramm (Fig. 16) nahe längs der Ordinate befinden (niedrige SaZ), lassen darauf schließen, daß der Honig eine kurzzeitige Erhitzung auf relativ hohe Temperaturen erfahren hat.

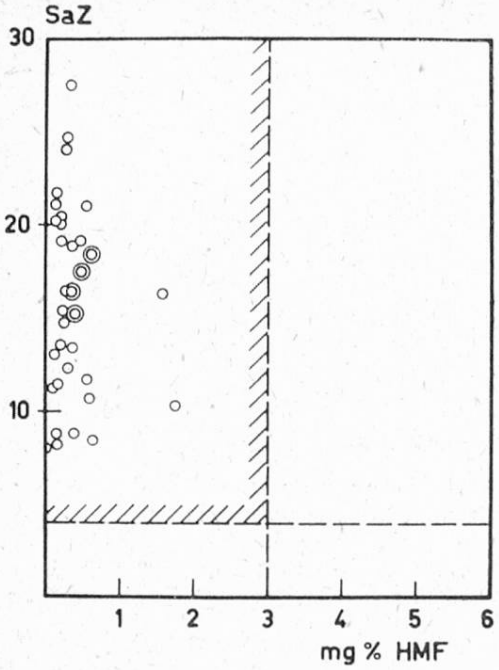
Eine gleichmäßige Schwächung beider Enzyme deutet dagegen auf eine länger dauernde Wärmeeinwirkung bei mäßigen Temperaturen (45 bis 50° C) oder eine sehr lange Lagerzeit bei Zimmertemperatur hin.

## 11. Beziehung zwischen SaZ und HMF-Gehalt

Frische, naturreine Honige enthalten nur Spuren HMF (0 bis 0,5 mg%). Beim Erwärmen des Honigs oder bei langer Lagerung bei Zimmertemperatur steigt der HMF-Gehalt an und kann unter Umständen extrem hohe Werte erreichen (10 bis 30 mg%). Um diese Beziehungen zu untersuchen, haben wir die Punkte wiederum in einem Diagramm dargestellt.

### *a) Schweizer Honige*

In der Figur 18 sind die Saccharasezahlen gegen die entsprechenden HMF-Gehalte aufgetragen. Neben den 30 echten Schweizer Honigen sind auch die 4 authentischen USA-Honige eingezeichnet. Man erhält einen Punkteschwarm, der sich recht nahe längs der Ordinate bewegt. Die Saccharasezahlen liegen zwischen 8 und 25, der HMF-Gehalt ist durchwegs niedrig, meistens zwischen 0,1 und 0,6 mg%. Nur vereinzelte, wahrscheinlich etwas ältere Honige zeigen höhere HMF-Gehalte bis 1,8 mg%. Aehnlich wie es *Duisberg* und *Gebelein* für die Korrelation Saccharasezahl–Diastasezahl vorschlagen, haben wir auch im Diagramm der Figur 18 ein sog. «kritisches» Feld eingezeichnet. Bei einwandfreiem Honig sollte die Saccharasezahl in Uebereinstimmung mit *Duisberg* mindestens 4 betragen. Wir haben daher bei SaZ = 4 eine waagrechte Linie




Figur 18
Korrelation SaZ–HMF
bei authentischen Honigen
o Schweizer Honige
◎ USA-Honige

gestrichelt eingezeichnet. Der höchst zulässige HMF-Gehalt wird von *Winkler* [13]) mit 4 mg% angegeben. Nach Vorschlägen von *Diemair* sowie von *Duisberg* [19]) soll die höchst zulässige Grenze in Deutschland 3 mg% betragen. Wir haben uns diesem Vorschlag angeschlossen, da alle einwandfreien, frischen Honige wesentlich darunter liegen, und die senkrechte gestrichelte Linie bei 3 mg% HMF gezogen.

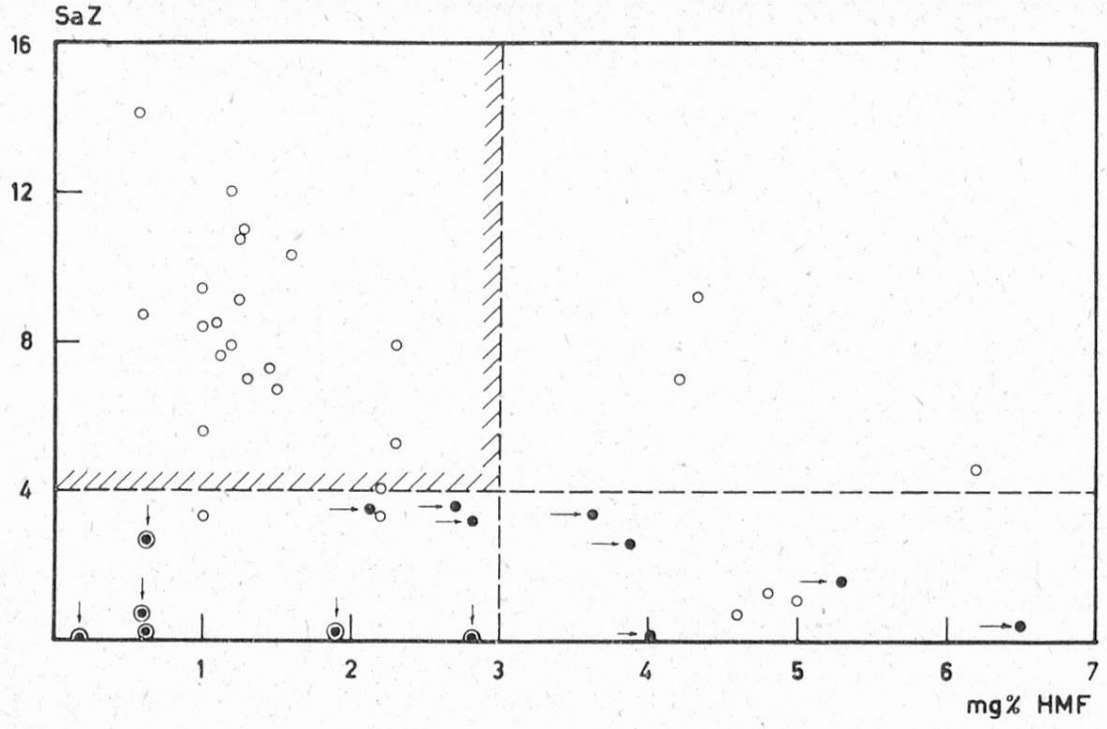
Alle authentischen Honige liegen innerhalb dieses durch schraffierte Linien gekennzeichneten Feldes (HMF $< 3{,}0$ mg%, SaZ $> 4$). Durch eine Wäremeschädigung oder eine übermäßig lange Lagerung nimmt die Saccharasezahl ab, und der HMF-Gehalt steigt an, so daß die Punkte dieser Honige schließlich außerhalb des kritischen Feldes zu liegen kommen.

### *b) Ausländische Honige und wärmegeschädigte Honige*

Bei den in Figur 19 eingetragenen ausländischen Handelshonigen und den wärmegeschädigten Honigen sieht das Bild vollständig anders aus. Der Punkteschwarm ist deutlich gesenkt und zieht sich weit nach rechts. Die mit o angegebenen Punkte entsprechen Honigen, die aus Mexiko (vorwiegend aus Yucatan) importiert wurden. Die meisten dieser Honige liegen noch innerhalb des schraffierten Feldes für einwandfreie Honige. Man erkennt aber deutlich, daß im Gegensatz zu den Schweizer Honigen im allgemeinen die SaZ merklich erniedrigt und der HMF-Gehalt erhöht ist. Dies deutet auf eine schwache Schädigung während der Lagerung, auf dem Transport oder beim Umschmelzen und Abfüllen hin.

Vereinzelte Honige liegen deutlich außerhalb des «kritischen» Feldes für normale Honige und wären als «wärmegeschädigt» zu beanstanden. Im Diagramm (Figur 19) sind auch verschiedene Honige eingezeichnet, die eine bestimmte Wärmebehandlung durchgemacht haben und daher deutlich geschädigt sind. Sie liegen fast durchwegs außerhalb des Feldes für einwandfreie Ware.

Bei den mit senkrechten Pfeilen (↓) markierten Punkten handelt es sich um pasteurisierte oder kurzzeitig überhitzte Honige, bei den mit waagrechten (→) Pfeilen markierten um Honige, die tagelang in der Wärme (50° C) gelagert worden waren.




Figur 19
Korrelation SaZ–HMF für ausländische Handelshonige und wärmegeschädigte Honige

o ausländische Handelshonige
• durch länger dauernde Lagerung in der Wärme geschädigt
● pasteurisierter Honig (kurze Wärmebehandlung)

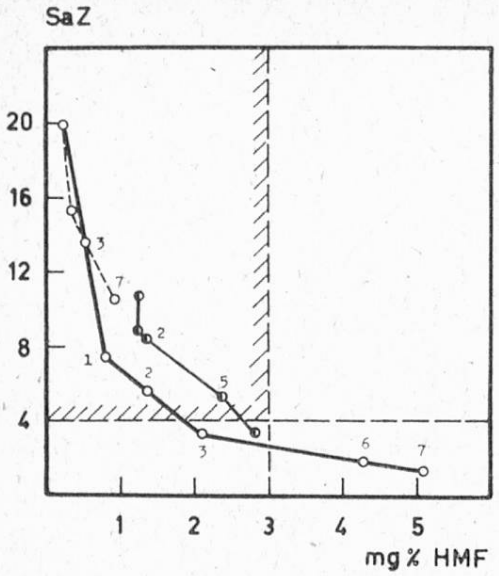
### *c) Verschiebung der Punkte im Diagramm SaZ-HMF infolge der Wärmebehandlung*

Aus der Lage eines Honigs im SaZ-HMF-Diagramm lassen sich, wie angedeutet, gewisse Rückschlüsse auf die Art der Wärmeschädigungen des Honigs ziehen. Alle normalen Honige befinden sich am Anfang innerhalb des schraffierten Feldes. Infolge der Wärmeschädigung wandern sie allmählich aus diesem Feld heraus in den Bereich der geschädigten Honige. Je nach Art der Wärmebehandlung wandert der Punkt nach verschiedenen Richtungen.

*Längere Lagerung bei ca. 50° C*

In Figur 20 ist das Verhalten von 3 Honigen dargestellt, die während längerer Zeit bei höherer Temperatur gelagert worden sind. Die Punkte wandern allmählich schräg nach rechts unten, da, wie bereits bekannt, die SaZ abnimmt und der HMF-Gehalt ansteigt. Die Zahlen neben den einzelnen Punkten geben die Zeit der Wärmebehandlung in Tagen an.

Die Kurve, deren Punkte durch halb ausgefüllte Kreise dargestellt (◐) sind, gibt die Veränderungen eines Honigs wieder, der im großtechnischen Aufwärmeversuch bei 48° C verflüssigt worden war. Die Werte sind unserer früheren Ar-



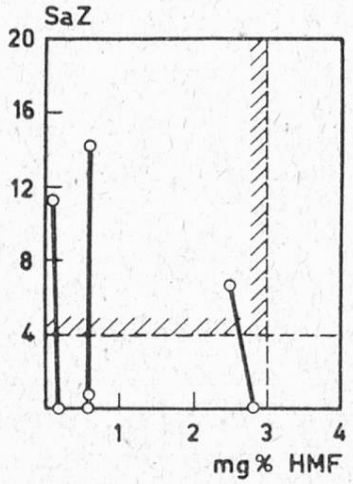

Figur 20

Verschiebung im Diagramm SaZ-HMF bei Dauerbehandlung infolge Wärmeschädigung

o- - - - - o Lagerungsversuch bei 50° C Schweizer Honig pH = 4,8

o———o Lagerungsversuch bei 50° C Schweizer Honig pH = 3,8

•———• Großtechnischer Aufwärmeversuch. Mexikanischer Honig in 300-kg-Faß während fünf Tagen bei 48° C verflüssigt.




Figur 21

Verschiebung im SaZ-HMF-Diagramm infolge Pasteurisation

beit [16]) entnommen. Bis zur vollständigen Verflüssigung blieb der Honig während 5 Tagen im Wärmeraum. Dabei wurde er ziemlich stark geschädigt. Nach 2 Tagen hatte sich der Punkt im SaZ-HMF-Diagramm deutlich verschoben. Nach 5 Tagen ist die Verschiebung derart stark, daß sich der Punkt bereits nahe am Rand der «kritischen» Zone befindet. Der letzte Punkt entspricht dem Honig nach der maschinellen Abfüllung in Dosen, wobei er vorher nochmals etwas aufgewärmt wurde. Dieser Punkt liegt bereits im Bereich der zu beanstandenden Honige.

Die beiden andern Kurven entsprechen Laborversuchen und sind der Tabelle 11 entnommen. Hier soll noch einmal der große Einfluß des pH-Wertes dargestellt werden. Bei Versuchsbeginn zeigten beide Honigproben die gleiche SaZ und den gleichen HMF-Gehalt. Der mit Phosphorsäure leicht angesäuerte Schweizer Honig mit pH = 3,8 ist bereits nach 3tägiger Lagerung bei 50° C aus dem Bereich für «normale» Honige heraus und befindet sich nach 7 Tagen weit im Gebiet der zu beanstandenden Honige. Der entsprechende nicht angesäuerte Honig mit dem höheren pH = 4,8 befindet sich nach 7 tägiger Lagerung bei 50° C noch innerhalb des Bereichs für normalen Honig. Eine Wärmeschädigung ist ebenfalls erfolgt, jedoch in viel geringerem Ausmaß.

### *Kurze Erhitzung (Pasteurisation)*

Bei der Kurzerhitzung auf höhere Temperatur (80 bis 90° C) und rasches Abkühlen verhalten sich die Honige grundsätzl. anders (Fig. 21). Der HMF-Gehalt steigt dabei nicht merklich an, weil die Reaktionszeit relativ kurz ist, die Saccharase dagegen wird inaktiviert. Die Punkte verschieben sich im Diagramm SaZ-HMF annähernd senkrecht nach unten, wie dies in Fig. 21 an 3 Beispielen gezeigt wird.

## 12. Beurteilung der Honige auf Grund ihrer SaZ, DZ und HMF-Gehalte

Aus dem in den vorhergehenden Abschnitten Gesagten geht hervor, daß man auf Grund obiger Kennzahlen gewisse Rückschlüsse auf die Lagerung oder eine allfällige Erhitzung der Honige ziehen kann.

*Einwandfreie, frische Honige* oder kühl gelagerte Honige besitzen stets einen niedrigen HMF-Gehalt (unter 1 mg%). Die SaZ und DZ sind meistens ungefähr gleich groß. Bei «enzymarmen» Honigen etwa 8 bis 11, bei «enzymreichen» Honigen etwa 20 bis 40.

*Alte überlagerte oder leicht wärmegeschädigte Honige,* die monatelang bei ca. 30 bis 35° C aufbewahrt wurden (tropische Temperatur) oder die während Tagen bei Temperaturen von 50 bis 60° aufgewärmt und umgeschmolzen wurden, zeigen deutliche Veränderungen. Der HMF-Gehalt ist stets beträchtlich erhöht, meistens weit über 3 mg%, Saccharase- und Diastasezahl sind erniedrigt. Meistens ist noch eine schwache Saccharasezahl feststellbar (SaZ 1 bis 4).

*Pasteurisierte Honige,* d.h. kurzzeitig auf höhere Temperatur erhitzte Honige, fallen meistens durch eine sehr niedrige Saccharasezahl, bei gleichzeitig niedrigem Hydroxymethylfurfurolgehalt, auf. Die Diastase bleibt meistens erhalten.

*Rückschlüsse aus der Lage im Diagramm*

Die HMF-Bildung und die Enzymschädigungen sind nicht nur von der Temperatur und der Zeitdauer der Erwärmung abhängig. Einen großen Einfluß hat auch der pH-Wert des Honigs. In sauren Honigen (pH = 3 bis 4) verlaufen alle erwähnten Reaktionen viel rascher als in Honigen mit höherem pH (4,5 bis 5). Auch der Anfangszustand des Honigs zu Beginn der Wärmelagerung oder Wärmebehandlung scheint eine Rolle zu spielen. In Honigen, die bereits früher etwas geschädigt worden sind, erfolgt die HMF-Zunahme meistens rascher als in frischen Honigen.

Genaue Rückschlüsse etwa auf Alter des Honigs oder eine Lagerzeit bei höheren Temperaturen sind daher in den meisten Fällen nicht möglich.

Aus der Lage eines Honigs im SaZ-DZ-Diagramm, noch deutlicher aus der Lage im SaZ-HMF-Diagramm, läßt sich jedoch eine Wärmeschädigung meistens erkennen. Oft läßt sich auch ungefähr ableiten, wie der Honig aufbewahrt oder behandelt worden ist. Wenn man das Diagramm SaZ-HMF mit den ausländischen Honigen (Figur 19) unter diesen Gesichtspunkten betrachtet, sieht man, daß recht viele dieser Honige deutliche Anzeichen von Wärmeschädigungen aufweisen. Die Honige, deren Punkte sich ganz rechts unten im Diagramm befinden, sind sicher während längerer Zeit auf mäßige Temperaturen (ca. 50°) erwärmt worden. Bei zahlreichen Honigen ist die SaZ deutlich abgeschwächt (SaZ 3 bis 7), aber der HMF-Gehalt nicht merklich erhöht. Diese Honige sind zweifellos während kürzerer Zeit auf ziemlich hohe Temperatur (70 bis 80°)

erhitzt worden. Diese Art der Erwärmung kann als Zwischenform von Dauererwärmung und «Pasteurisation» aufgefaßt werden. Bei der großtechnischen Verarbeitung des Honigs (Umschmelzen, Abfüllen) ist diese Art der Wärmebehandlung sehr naheliegend, weil man den Honig in möglichst kurzer Zeit verflüssigen möchte und daher die Temperatur gelegentlich zu hoch gesteigert wird.

Die angedeuteten Schlußfolgerungen über die Art der Erwärmung aus der Lage der Punkte in den Diagrammen müssen, wie erwähnt, unter gewissen Vorbehalten gemacht werden. In der Regel kennen wir ja die Anfangsaktivitäten der Handelshonige nicht. Es ist klar, daß ein «enzymreicher» Honig eine längere Wärmebehandlung aushält als ein «enzymarmer», bevor er sich im Diagramm dem Bereich der zu beanstandenden Honige nähert.

*Richtlinien für die Beurteilung*

Auf Grund dieser Untersuchungen lassen sich gewisse Normen und Mindestanforderungen für Honig aufstellen. In weitgehender Uebereinstimmung mit den Vorschlägen von *Duisberg* und Mitarbeitern sollten für normale Handelshonige etwa folgende Anforderungen verlangt werden:

| | |
|---|---|
| Hydroxymethylfurfurol (HMF) | höchstens 3,0 mg% |
| Diastasezahl (DZ) | mindestens 8 |
| Saccharasezahl (SaZ) | mindestens 4 |

*Tabelle 16*

*Richtlinien für die Beurteilung von Honigen*

| | HMF mg% | SaZ | DZ |
|---|---|---|---|
| Einwandfreie, ganz frische Honige | | | |
| «enzymreich» | 0,1—0,3 | 16—25 | 18—40 |
| «enzymarm» aus Massentracht | 0,1—0,3 | 4—8 | 8—12 |
| Aeltere oder leicht wärmegeschädigte Honige, aber noch nicht zu beanstanden | max. 3,0 | min. 4 | min. 8 |
| Uebermäßig lange gelagerte Honige 1—3 Jahre bei Zimmertemperatur (zu beanstanden) | 4—8 | meist über 4 | meist über 8 |
| Durch kurze Erhitzung geschädigte (pasteurisierte) Honige, zu beanstanden | 0,1—3,0 | 0—4 | 0—8 |
| Durch lange Wärmebehandlung geschädigte Honige, zu beanstanden | 4—15 | 0—4 gelegentlich noch höher | 0—8 gelegentlich noch höher |

Für die Beurteilung der verschiedenen naturreinen und mehr oder weniger stark geschädigten Honige können die in Tabelle 16 aufgeführten Werte als ungefähre Richtlinien dienen. Selbstverständlich sollen dies nur Vorschläge sein. Bei der Beurteilung ist auch der pH-Wert des Honigs zu berücksichtigen. Honig mit niedrigem pH (ca. 3,3) verändern sich während der Lagerung oder beim Erwärmen wesentlich rascher als Honige mit höherem pH (5,0 bis 5,5).

Wie bereits *Duisberg* und *Gebelein* betonen, müßte man, bevor bindende Anforderungen festgelegt werden, an einem sehr viel breiteren Material von je 300 bis 400 europäischen und überseeischen Honigen die genanten Kennzahlen nach den genau gleichen Methoden bestimmen. Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu liefern.

## *Zusammenfassung*


1. Es wurden 30 authentische Schweizer Honige und 31 ausländische Handelshonige untersucht und die Resultate besprochen. Zum Nachweis von Wärme- und Lagerschädigungen sind besonders der Hydroxymethylfurfurolgehalt (HMF), die Saccharasezahl (SaZ) und die Diastasezal (DZ) geeignet.
2. Die Veränderungen des Honigs während längerer Lagerung bei Zimmertemperatur wurden studiert. Der HMF-Gehalt nimmt dabei allmählich zu, SaZ und DZ nehmen langsam ab. Die Veränderungen sind meistens erst nach mehreren Monaten deutlich nachweisbar.
3. Bei der Lagerung des Honigs in der Wärme (50° C) sind die gleichen Veränderungen zu beobachten, die Reaktionen verlaufen jedoch viel rascher. HMF-Zunahme und Enzymschädigungen sind meistens schon nach 24 Stunden feststellbar.
4. Durch eine Kurzerhitzung des Honigs auf hohe Temperatur (ca. 90° C) (Pasteurisation) wird der HMF-Gehalt nicht nennenswert erhöht, Saccharase und Diastase werden geschädigt. Die Saccharase meistens stärker als die Diastase.
5. Der pH-Wert hat einen großen Einfluß auf die Veränderungen des Honigs. Bei niedrigem pH (3,0 bis 3,5) verlaufen HMF-Bildung und Enzymschädigung (unter gleichen Lagerungsbedingungen) wesentlich rascher als bei höherem pH (4,5 bis 5).
6. Der Wassergehalt hat nur einen geringen Einfluß auf die Veränderungen des Honigs. Bei höherem Wassergehalt (20 bis 25 %) und sonst gleicher Zusammensetzung des Honigs erfolgen HMF-Bildung und Enzymschädigungen etwas rascher als im Honig mit niedrigem Wassergehalt (14 bis 18 %).
7. Die Beziehungen zwischen SaZ und DZ werden in graphischen Darstellungen veranschaulicht. Es besteht eine recht lockere Korrelation zwischen SaZ und DZ. Es wird gezeigt, wie sich die Punkte im SaZ-DZ-Diagramm bewegen, wenn die Honige durch Wärme geschädigt werden.
8. Die Beziehung zwischen SaZ und HMF-Gehalt wird ebenfalls graphisch dargestellt. Bei frischen Honigen ist der HMF-Gehalt stets niedrig (unter 0,5 mg%), die SaZ ist relativ hoch (8 bis 24). Durch Wärme- und Lagerschädigungen verschieben sich die Punkte im SaZ-HMF-Diagramm beträchtlich. Der HMF-Gehalt wird erhöht, die SaZ sinkt.
9. Aus der Lage der Punkte in den Diagrammen lassen sich Rückschlüsse auf eventuell erfolgte Wärme- oder Lagerschädigungen der Handelshonige ziehen. Es werden Richtlinien für die Beurteilung von Honigen aufgestellt.


## *Résumé*


1. On a analysé 30 miels suisses authentiques et 31 miels étrangers qui se trouvent dans le commerce. Les résultats ont été discutés. Pour prouver une altération du

miel causée par la chaleur ou un stockage prolongé on détermine la teneur en hydrotyméthylfurfurol (HMF), l'indice de Saccharase (ISa) et l'indice de diastase (ID).

2. Les altérations du miel pendant le stockage à température ambiante (20° C) ont été étudiées. La teneur en hydroxyméthylfurfurol augmente graduellement, l'indice de saccharase et l'indice de diastase diminuent lentement. Normalement ces altérations ne peuvent être constatées qu'après quelques mois.
3. Pendant le stockage du miel à une température élevée (50° C), on constate les mêmes altérations. Les réactions se produisent plus rapidement. En général, les altérations peuvent être observées déjà après 24 heures.
4. Sous l'effet d'une brève pasteurisation à température élevée (env. 90° C) la teneur en hydroxyméthylfurfurol n'augmente pas sensiblement. La saccharase et la diastase subissent une altération. En général, la saccharase est altérée plus fortement que la diastase.
5. Le pH a une grande influence sur les altérations du miel. Pour un pH faible (entre 3,0 et 3,5), la formation de l'hydroxyméthylfurfurol, l'altération de la saccharase et de la diastase (conditions égales de stockage) augmentent plus rapidement que pour un pH plus élevé (4,5 à 5,0).
6. La teneur en eau n'a qu'une modeste influence sur l'altération du miel.
7. Les corrélations entre l'indice de saccharase et l'indice de diastase ont été montrées sous forme de diagrammes graphiques. On a montré les mouvements des points dans le diagramme causées par les altérations du miel résultant de la chaleur.
8. Les corrélations entre HMF et l'indice de saccharase ont été aussi montrées graphiquement. Dans tous les miels frais, la teneur en HMF est très faible (0 à 0,5 mg%). L'indice de saccharase est relativement élevé (8 à 24). Sous l'influence des altérations causées par la chaleur et le stockage, les points du diagramme changent considérablement. La teneur HMF augmente et l'indice de saccharase diminue.
9. D'après la localisation des points dans les diagrammes, ont peut tirer des conclusions sur les altérations causées par la chaleur ou le stockage dans des miels du commerce. On a établi des directives pour apprécier la qualité des miels.


## *Summary*

Authentical swiss and foreign honey samples have been analysed. The alteration of the honey samples has been investigated under different storage conditions (room temperature, 50° C and pasteurisation). Saccharase and diastase were partially inactivated by thermal and storage influences, whereas the hydroxymethylfurfural content increased. Also the pH of the honey is of interest, while low pH values accelerate the mentioned reactions.

The relationships between the values found (saccharase value, diastase value, HMF content) and their changes under different storage conditions have been discussed and illustrated with numerous correlation curves.

Directions for the interpretation of the analysis results of honey are proposed.


## *Literatur*


[1]) *Kiermeier F.* und *Köberlein W.*, ZUL **98**, 329 (1954).
[2]) *Schade J. E., Marsh G. L.* und *Eckert J. E.*, Food Research **23**, 446 (1958).
[3]) *Duisberg H.* und *Gebelein H.*, ZUL **107**, 489–501 (1958).
[4]) *Warnecke B.* und *Duisberg H.*, ZUL **107**, 340 (1958).
[5]) *Stomfay-Stitz* und *Spyros D. Kominos*, ZUL **113**, 304 (1960).
[6]) *Duisberg H.* und *Warnecke B.*, ZUL **111**, 111 (1959).
[7]) *Hadorn H.* und *Kovacs*, A. S, diese Mitteilungen **51**, 373 (1960).

[8]) *Hadorn H.*, diese Mitteilungen **52**, 67–103 (1961).
[9]) *Hadorn H.* und *Zürcher K.*, diese Mitteilungen **53**, 6 (1962).
[10]) *Auzinger A.*, ZUL **19**, 65 und 353 (1910).
[11]) *Gothe F.*, ZUL **28**, 286 (1914).
[12]) *Gontarski H.*, Zeitschrift für Bienenforschung Bd. **4**, Heft 2, 41 (1957).
[13]) *Winkler O.*, ZUL **102**, 161 (1955).
[14]) *Auerbach F.* und *Borries G.*, ZUL **48**, 272 (1924).
[15]) *White J. W.*, *Riethof Mary L.* und *Kushnir Irene*, J. Food Sci. (Food Res.) **26**, 63–71 (1961).
[16]) *Hadorn H.* und *Zürcher K.*, diese Mitteilungen **53**, 28 (1962).
[17]) *White J. W.*, *Petty Jeanne* und *Hager R. B.*, J. Assoc. Off. Agric. Chemists **41**, 194 (1958).
[18]) *Stinson E. E.*, *Subers Mary H.*, *Petty Jeanne* und *White J. W.*, The Composition of Honey V, Separation and Identification of the Organic acids, Arch. Biochemistry and Biophysics **89**, 6 (1960).
[19]) Private Mitteilung der Herren Prof. Dr. *W. Diemair*, Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie, Frankfurt, und Dr. *H. Duisberg*, Institut für Honigforschung, Bremen.

Fräulein Dr. *A. Maurizio*, Bienenabteilung Liebefeld-Bern, hat in freundlicher Weise die Pollenanalysen der Schweizer Honige ausgeführt und uns eine größere Anzahl von Honigproben überlassen, wofür wir ihr bestens danken.

Weitere Proben von authentischen Schweizer Honigen haben uns die Herren *K. Zürcher*, Bienenkontrolleur, Gonten (Kt. Appenzell), *E. Heubi*, Zoologisches Institut, Bern, Direktor *H. Rudin*, Reinach (Baselland) zur Verfügung gestellt. Für die freundliche Vermittlung dieser Honige sind wir den oben Genannten zu Dank verpflichtet.