

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	71 (1980)
Heft:	3
Artikel:	Vergleichende Wasserbestimmungen in Honig nach Karl Fischer, aus Dichte, refraktometrisch und gravimetrisch
Autor:	Zürcher, K. / Hadorn, H.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-983523

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: 23.02.2026

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

Vergleichende Wasserbestimmungen in Honig nach Karl Fischer, aus Dichte, refraktometrisch und gravimetrisch

K. Zürcher und H. Hadorn

Zentrallaboratorium der Coop Schweiz, Basel

Einleitung

Nach der Karl-Fischer-Methode lässt sich in vielen Lebensmitteln der wahre Wassergehalt bestimmen. Das Wasser reagiert quantitativ mit dem KF-Reagens, Nebenreaktionen finden nur ausnahmsweise statt.

In Honig erhält man nach der Karl-Fischer-Methode sehr gut reproduzierbare Resultate. An einem bulgarischen Blütenhonig haben zwei Analytiker an verschiedenen Tagen insgesamt 9 Wasserbestimmungen durchgeführt (direkte Titration mit wechselnder Einwaage). Wir fanden folgende Werte:

Wassergehalt = $16,47 \pm 0,07\%$; ($\pm 0,032$; 95% ; 9). Der Streubereich ist mit $0,07\%$ außerordentlich klein, der Variationskoeffizient berechnet sich zu $0,2\%$.

Zu unserer Überraschung fielen die nach Karl Fischer erhaltenen Wassergehalte ausnahmslos höher aus als die refraktometrischen oder die aus der Dichte berechneten Werte (siehe Tabelle 1). Die Differenzen betragen je nach Honig $0,9\text{--}1,8\%$ Wasser, was einem relativen Fehler von $5\text{--}11\%$ entspricht. Ziel dieser Arbeit war es, diese Unstimmigkeiten abzuklären.

Methodisches

International wird heute der Wassergehalt im Honig fast ausnahmslos nach der refraktometrischen Methode bestimmt. Die Umrechnungstabelle für die abgelesenen Brechungsindices in Trockensubstanz oder Wasser geht auf eine Arbeit von *Auerbach* und *Borries* (1, 2) zurück. Die beiden Autoren haben zur Bestimmung der «wahren» Trockenmasse von Kunsthonig (1) und Honig (2) eine gravimetrische Methode ausgearbeitet. Sie haben an zahlreichen Honigen verschiedener Provenienz die Trockenmasse nach dieser Methode ermittelt und gleichzeitig die Brechungsindices und die Dichte von Lösungen (20 g Honig in 100 ml) bestimmt.

Tabelle 1. Wassergehalte (in %) einiger Honige nach verschiedenen Methoden
(Unabhängig voneinander ausgeführte Mehrfachbestimmungen)

Honig Nr.	Bezeichnung	Methode Karl Fischer	Aus Dichte $D \frac{20^{\circ}\text{C}}{20^{\circ}\text{C}}$	Aus Brechungs- index $n \frac{D}{40^{\circ}\text{C}}$	Aus Brechungs- index $n \frac{D}{20^{\circ}\text{C}}$
1	Schweizer Bienenhonig	19,40	19,03	17,94	18,00
		19,36	18,90	17,90	18,12
			18,81	17,94	18,32
2	Ausländischer Bienenhonig	18,59	18,36	17,68	18,08
		18,61	18,37	17,48	18,00
3	Ausländischer Bienenhonig	18,13	17,92	18,01	17,08
		17,96	17,99	17,91	17,28
		17,97	17,98		17,40
4	Ausländischer Bienenhonig	17,80	17,59	16,41	16,72
		17,79	17,42	16,41	16,40
5	Fichtenhonig (Tauhonig)	17,31	16,19	15,83	16,20
		17,31	16,21	15,75	16,00
				15,83	16,16
6	Tannenhonig (Tauhonig)	16,74	15,56	14,97	15,24
		16,74	15,38	14,93	15,08
7	Blütenhonig	16,51	16,12	15,63	15,96
		16,54	16,24	15,63	15,84
				16,63	15,76
8	Bulgarischer Blütenhonig	16,44	16,48	16,21	16,00
		16,47	16,45	16,16	15,94
		16,44	16,50		
		16,44	16,51	15,75	16,04
			16,52		

Bei den einzelnen Methoden sind wir wie folgt vorgegangen:

- Bei der Karl-Fischer-Methode haben wir für jede Bestimmung aus einer mit Honig gefüllten und gewogenen Plastikspritze die Honigprobe ins Titriergefäß in austitriertes Methanol eingespritzt und kalt titriert (3). Die Spritze wurde zurückgewogen und aus der Differenz die Einwaage berechnet.
- Für die Dichtebestimmungen haben wir für jede Analyse jeweils eine Honigprobe von 20,00 g abgewogen und mit Wasser im Meßkolben auf 100 ml ge-

stellt. Die Dichte wurde bei 20 °C in einem rechnenden, digitalen Dichtemesser* (Ablesegenauigkeit 5 Dezimalen) ermittelt und die Trockensubstanz nach der im Lebensmittelbuch (4) angegebenen Formel berechnet.

- c) Bei den refraktometrischen Bestimmungen wurde jeweils ein Tropfen Honig auf das gut gereinigte Prisma aufgetragen und der Brechungsindex 3- bis 4mal hintereinander abgelesen. Hieraus wurde der Mittelwert berechnet und aus der entsprechenden Tabelle der Wassergehalt entnommen. Anschließend wurde das Prisma mit Wasser gut gereinigt, abgetrocknet und für die nächste Bestimmung erneut ein Tropfen Honig aufgetragen. Die refraktometrischen Messungen wurden zunächst bei 40 °C durchgeführt und die Werte aus der Tabelle des Lebensmittelbuches (5) abgelesen. Von den gleichen Honigen haben wir anschließend den Brechungsindex auch bei 20 °C gemessen und den Wassergehalt aus der Tabelle des AOAC (6) entnommen.
- d) Die gravimetrische Methode von *Auerbach* und *Borries* (2) haben wir nachgearbeitet. Dabei ergaben sich einige Schwierigkeiten, auf welche in einem speziellen Abschnitt eingegangen wird.

Wasserbestimmungen an verschiedenen Honigen

Wir haben an 8 verschiedenen Honigen den Wassergehalt nach der Karl-Fischer-Methode, aus der Dichte und dem Brechungsindex bestimmt. Die Resultate von unabhängig voneinander durchgeführten Mehrfachbestimmungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In der Abbildung 1 haben wir die nach den drei Methoden gefundenen Resultate (Mittelwerte) in Form von Säulendiagrammen dargestellt. Die Honige sind nach absteigendem Wassergehalt geordnet. Aus den Resultaten ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

- a) Die Karl-Fischer-Methode gibt die höchsten Wassergehalte.
- b) Die Methode über die Dichte liefert durchwegs etwas niedrigere Werte. Bei den meisten Honigen ist die Differenz zwischen Karl-Fischer-Methode und der Dichte nur gering (0,2—0,5%). Eine Ausnahme machen die beiden Honigtauhonige (Tannen- oder Fichtenhonig). Bei diesen Honigen erhält man über die Dichte um 1,1—1,3% niedrigere Werte als nach Karl Fischer. Dies ist vermutlich auf den höheren Mineralstoffgehalt und die andere Zuckerzusammensetzung der Honigtauhonige zurückzuführen.
- c) Die refraktometrische Methode gibt auffallenderweise systematisch die niedrigsten Wassergehalte. Die nach der Lebensmittelbuchtabelle (40 °C) gefundenen Wassergehalte (ausgezogene Säulen) sind durchwegs etwas niedriger als die nach der AOAC-Tabelle (20 °C) gefundenen. Die letzteren Werte sind in der Abbildung als punktierte Säulen eingezeichnet. Sie liegen um 0,1—0,5% höher als die Werte nach Lebensmittelbuch.

* Rechnender, digitaler Dichtemesser DMA 45 für Flüssigkeiten und Gase (nach O. Kratky, H. Leopold und H. Stabinger, Graz). Hersteller: Anton Paar K. G., A-8054 Graz Oesterreich. Vertretung: Instrumenten-Gesellschaft, 8045 Zürich.

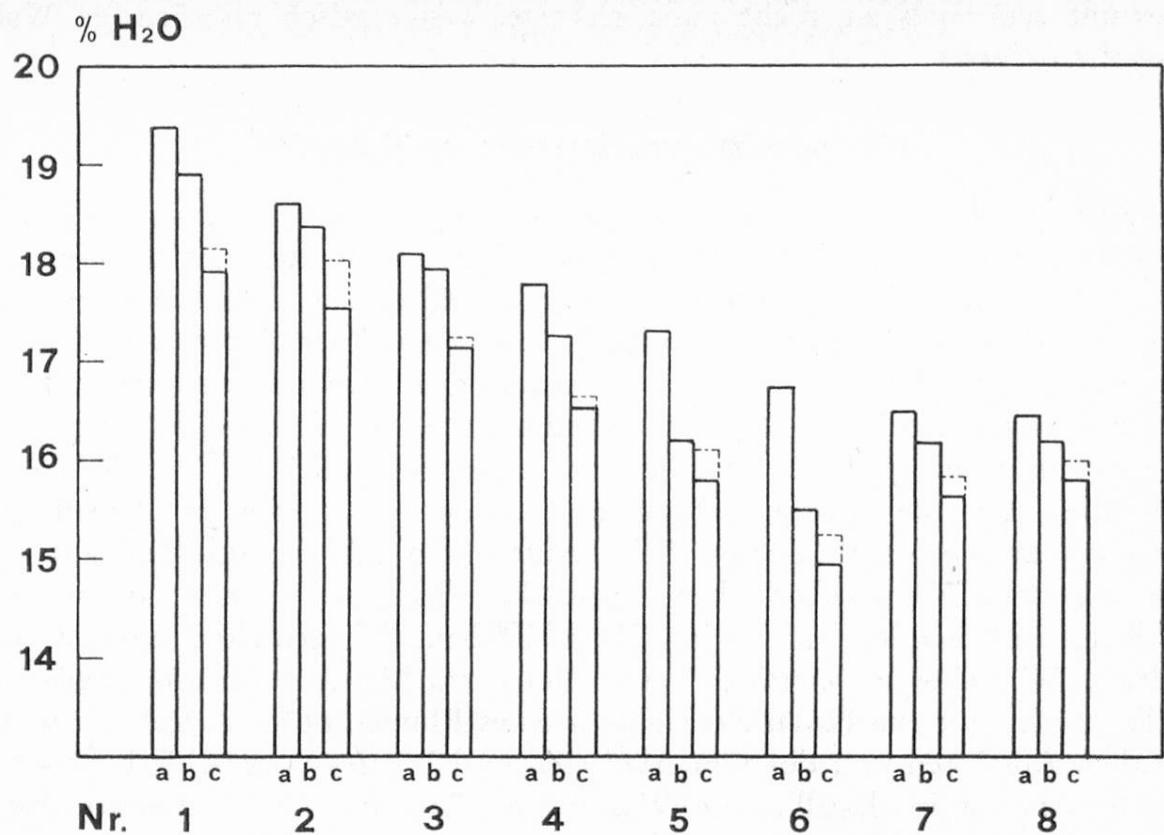


Abb. 1. Wasserbestimmung in Honig nach verschiedenen Methoden

$a =$ Methode nach Karl Fischer $c =$ aus Brechungsindex $n_{D}^{40^{\circ}C}$
 $b =$ aus Dichte $D \frac{20^{\circ}C}{20^{\circ}C}$ $\square =$ aus Brechungsindex $n_{D}^{20^{\circ}C}$

Die Differenzen zwischen refraktometrischer Bestimmung und der Dichtemethode betragen 0,4—1,4%. Nach der Arbeit von *Auerbach* und *Borries* sollten die beiden Methoden innerhalb gewisser Streuungen die gleichen Werte liefern. Die beiden Autoren haben für 23 Honige die experimentell bestimmte Brechungszahl gegen die Lösungsdichte aufgetragen und die Regressionsgerade berechnet. Hieraus und der gravimetrisch bestimmten «wahren» Trockensubstanz wurden die Formeln zur Berechnung der Trockensubstanz abgeleitet. Es wäre daher zu erwarten, daß die Abweichungen zwischen refraktometrischer Trockensubstanz und aus der Dichte berechneter Trockensubstanz etwa zur Hälfte positiv, zur Hälfte negativ ausfallen würden. Die ausnahmslos niedrigeren Werte nach der refraktometrischen Methode deuten auf einen systematischen Fehler in der Formel von *Auerbach* und *Borries* hin. Vermutlich haben die beiden Forscher ein Refraktometer benutzt, das nicht genau justiert war. Wir haben unser Refraktometer mit Wasser, mit Benzol und mit einem Eichplättchen kontrolliert.

Da die refraktometrische Methode seit Jahren international benutzt wird, erscheint es nicht angezeigt, diese empirische, aber einfache und rasche Methode zu verlassen oder eine andere Tabelle einzuführen. Man muß sich lediglich

bewußt sein, daß sie nicht ganz richtige, systematisch zu niedrige Wassergehalte liefert.

Versuche zur gravimetrischen Methode

Wir haben die Methode von Auerbach und Borries zur Bestimmung der «wahren» Trockensubstanz des Honigs nachgearbeitet und hielten uns peinlich genau an die Arbeitsvorschriften der beiden Autoren. Dabei wird eine wässrige Honiglösung (ca. 1+1) in einem Wägeschiffchen auf getrocknete, gewogene Tontellerstücke aufgetropft, bei 65 °C eingetrocknet und anschließend in einem Rohr unter Durchsaugen von trockener Luft im Vakuum bei 65 °C bis zur Gewichtskonstanz eingetrocknet und gewogen. Die von uns aus einem unglasierten, weißen Tonteller hergestellten, auf die richtige Körnung (1—3 mm) ausgesiebten Tonstücke besaßen eine geringe Saugfähigkeit. Beim Auftröpfen der Honiglösung auf die in einem Wägeschiffchen befindlichen Tonstücke blieb ein Teil der Lösung an der Oberfläche zurück oder floß ab ins Glasschiffchen. Wir erhielten stark streuende Resultate. Bei weiteren Versuchen verwendeten wir käufliches Bimssteingrieß oder rote Tonstücke, welche durch Zerkleinern eines Blumentopfes hergestellt wurden. Nach dem Aussieben und der von Auerbach und Borries vorgeschriebenen Reinigung (Auskochen in destilliertem Wasser und Trocknen im Vakuum) erwiesen sich diese Materialien als gut saugfähig. Sie waren wesentlich grobporiger als die Tonstücke vom weißen Tonteller. Wir erhielten damit besser reproduzierbare Resultate.

In der Tabelle 2 sind die nach Auerbach und Borries erhaltenen Werte denjenigen nach Karl Fischer gegenübergestellt. Unter der berechtigten Annahme, daß die Karl-Fischer-Methode die richtigen Wassergehalte liefert, fanden wir beim Honig Nr. 1 nach Auerbach und Borries zu niedrige, beim Honig Nr. 2 zu hohe Werte. Beim Honig Nr. 3 stimmen die Resultate der beiden Methoden sehr gut überein.

Tabelle 2. Wasserbestimmung in Honigen nach der gravimetrischen Methode von Auerbach und Borries und nach Karl Fischer

Nr. Bezeichnung	Methode Auerbach und Borries %		Methode Karl Fischer %	
1. Schweizer Bienenhonig	18,80	19,00	19,40	19,36
2. Ausländischer Honig	18,80	19,10	18,59	18,61
3. Ausländischer Honig	17,95	18,01	17,96	17,97

Die gravimetrische Methode, welche von Auerbach und Borries als absolut richtig angesehen wurde, ist sehr zeitraubend und hat verschiedene Mängel. Für jede Bestimmung müssen zunächst die Tonstücke in einem Wägeschiffchen im Vakuum unter Durchleiten von Luft während 7—9 Stunden bis zur Gewichtskonstanz vorgetrocknet werden. Ein Analysenbeispiel ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Analysenbeispiel zur Methode Auerbach und Borries
Honig Nr. 1 auf roten Tonscherben getrocknet

		Versuch 1	Versuch 2
Einwaage Tonscherben	g	7,36	7,20
Einwaage Honiglösung	g	0,9506	1,0510
Entspricht unverdünntem Honig	g	0,4845	0,5357
Trocknen 4 Stunden bei 65 °C ohne Vakuum	TS %	81,53	81,05
3 Stunden 65 °C, Vakuum	TS %	81,32	81,03
4½ Stunden 65 °C, Vakuum	TS %	81,38	80,85
6 Stunden 65 °C, Vakuum	TS %	81,24	81,03
Wassergehalt des Honigs	%	18,76	18,97
Restwasser im getrockneten Gut nach Karl Fischer	mg	1,39	1,57
Restwasser bezogen auf Honig-Einwaage	%	0,29	0,29

Die Trocknungszeit des Honigs betrug total 10 Stunden. Beim Trocknen bei 65 °C im Vakuum können sich je nach pH-Wert des Honigs Zucker zersetzen, wobei chemisch Wasser abgespalten wird. Wir haben eine Probe des gleichen Honigs auf Tonscherben extrem lange im Vakuum unter Durchleiten von Luft bei 65 °C getrocknet. Dabei ergaben sich wesentlich höhere Wassergehalte als nach der Vorschrift von Auerbach und Borries.

Trocknung im Vakuum nach 30 Stunden bei 65 °C	20,1%
Nach Auerbach und Borries (6 Stunden im Vakuum bei 65 °C)	18,9%
Karl-Fischer-Methode	19,4%

Es ist vor allem die Fructose, welche in der Wärme zersetzt wird. In einem Modellversuch mit reiner Saccharose wurde keine Zersetzung beobachtet. Nach 45 Stunden Trocknung im Vakuum bei 65 °C fanden wir 99,9% der theoretischen Trockensubstanz.

Restwasser

Zur Kontrolle, ob im Vakuum alles Wasser entweicht, haben wir die auf Tonstücken bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Honigprobe samt den Tonstücken ins Titriergefäß der KF-Apparatur in austriertes Methanol gebracht und mit FK-Lösung titriert. Wir fanden in allen Fällen noch merkliche Mengen Wasser (ca. 0,3%) welches im getrockneten Material zurückgeblieben war (siehe Tabelle 3). Wir vermuteten, daß der auf den Tonstücken eingetrocknete Honig, welcher eine glasige Masse bildet, die Poren verstopft und den restlosen Austritt des Wassers verhindert.

Modellversuch mit einer Saccharose

Um diese Verhältnisse zu überprüfen, haben wir einen Modellversuch mit reiner Saccharose angesetzt. Dabei wurde an Stelle der Honiglösung eine Saccharoselösung mit genau bekanntem Gehalt auf die getrockneten Tonstücke im Wägeschiffchen aufgetropft (siehe Tabelle 4). Nach 4½ Stunden langem Trock-

nen im Vakuum unter Durchsaugen von trockener Luft war Gewichtskonstanz erreicht, der Trockenrückstand entsprach ziemlich genau dem theoretischen Wert (100,06% bzw. 99,85%).

Tabelle 4. Modellversuch mit Saccharose
Trocknen von Saccharoselösung auf roten Tonstücken
1 g Saccharoselösung enthält 0,40116 g Saccharose

		Versuch 1	Versuch 2
Tonstücke im Wägeschiffchen	g	8,28	7,99
aufgetropfte Saccharoselösung	g	1,1289	1,0228
entspricht Saccharose-Trockensubstanz	g	0,4529	0,4103
Trocknung			
4 Stunden bei 65 °C ohne Vakuum	TS %	100,7	100,4
3 Stunden bei 65 °C im Vakuum	TS %	100,15	100,0
4½ Stunden bei 65 °C im Vakuum	TS %	100,06	99,85
Restwasser im getrockneten Gut nach KF	mg	3,05	2,75
berechnet auf die Saccharose	%	0,67	0,67

Die Tonstücke mit der getrockneten Saccharose wurden in der KF-Apparatur titriert. Wir fanden noch 3,05 und 2,75 mg Wasser. Bezogen auf die Saccharose-Einwaage entspricht dies 0,67% Restwasser. Das Resultat ist widersprüchlich, weil der Trockenrückstand nahezu dem theoretischen Wert entsprach, aber trotzdem 0,67% Wasser enthielt.

Zur Abklärung wurde ein Versuch mit reinen Tonstücken angesetzt. Diese wurden im Wägeschiffchen unter Durchleiten von trockener Luft im Vakuum bei 65 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend das Restwasser nach Karl Fischer bestimmt.

Wir fanden noch 2,8—2,9 mg Wasser. Beim Trocknen im Vakuum bleibt demnach immer eine merkliche Menge Wasser kapillar oder adsorptiv gebunden in den Tonstücken zurück. Die Menge entspricht ziemlich genau der Restwassermenge, welche in den auf Tonstücken getrockneten Saccharose- oder Honigproben bei der KF-Titration gefunden wurden.

Zusammenfassung

Verschiedene Methoden zur Wasserbestimmung in Honig wurden miteinander verglichen.

Die Methode von Karl Fischer gibt die höchsten, am besten reproduzierbaren und vermutlich die zuverlässigsten Wassergehalte. Aus der Dichte der wässerigen Lösung ergeben sich bei Blütenhonig nur minim niedrigere, bei Honigtauhonigen um ca. 1% niedrigere Wassergehalte. Die refraktometrische Methode liefert systematisch zu niedrige Werte, sollte aber, weil international gebräuchlich, nicht verlassen werden. Die gravimetrische Methode von Auerbach und Borries, bei welcher eine Honiglösung auf Tonstücke aufgetropft und im Vakuum getrocknet wird, ist umständlich und zeitraubend. Sie liefert auch keine absolut richtigen Werte.

Résumé

On a comparé diverses méthodes de dosage de l'eau dans le miel.

La méthode selon Karl Fischer donne les résultats les plus élevés, les mieux reproductibles et vraisemblablement les plus réels. On obtient par la densité relative de solutions acqueuses des teneurs en eau à peine inférieures pour les miels de fleurs et inférieures d'environ 1% pour les miellats. Les résultats des dosages par mesure de l'indice de réfraction sont systématiquement trop bas. Cette méthode ne devrait cependant pas être éliminée, car elle est utilisée sur le plan international. La méthode gravimétrique selon Auerbach et Borries, où l'on fait sécher une solution de miel sur des petits morceaux de terre cuite et sous vide, est compliquée et longue. Elle ne donne pas des valeurs très exactes.

Summary

Various methods were compared for determining the humidity in honey samples.

The Karl Fischer method gives most reproducible results which are probably the nearest to the humidity contents. The density determinations gave somewhat lower results for blossom honey samples and 1% lower for honeydew honeys. The refractive index method gave systematically lower results; since this method is used on international level, it should not be abandoned. The gravimetric method of Auerbach and Borries uses a drying procedure on earthware for honey samples; vacuum dried samples showed weight losses which were not accurate enough to maintain such a strenuous and long-lasting method.

Literatur

1. *Auerbach, F. und Borries, G.: Direkte und indirekte Bestimmung der Trockenmasse von Kunsthonig. Z. Untersuch. Nahr.-Genußm. 47, 177—184 (1924).*
2. *Auerbach, F. und Borries, G.: Die Bestimmung der Trockenmasse echter Honige. Z. Untersuch. Nahr.-Genußm. 48, 272—277 (1924).*
3. *Zürcher, K. und Hadorn, H.: Arbeitsvorschriften zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln nach der Methode von Karl Fischer. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 70, 485—496 (1979).*
4. *Schweizerisches Lebensmittelbuch 5. Auflage, 2. Band, Kapitel 23 A Honig, Methode 23 A/04, S. 13. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale Bern, 1967.*
5. *Schweizerisches Lebensmittelbuch 5. Auflage, 2. Band, Kapitel 23 A Honig, Tabelle 23.2 S. 12—13. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale Bern, 1967.*
6. *Official methods of analysis of the AOAC 13. Ed. p. 522. Association of official analytical Chemists, Washington, DC 1980.*

K. Zürcher
Dr. H. Hadorn
Zentrallaboratorium der Coop Schweiz
Thiersteinerallee 12
CH-4002 Basel