Über die Inversion von Saccharose durch Bienenhonig.

Von

Dr. O. Achert.

Mitteilung aus dem Öffentlichen Untersuchungsamt der Stadt Freiburg i. Br.

[Eingegangen am 16. Januar 1912.]

Den Anstoß zu vorliegender Arbeit gab ein Verfahren gegen einen Honigproduzenten, der Honig verkaufte, welcher zweifelsohne Zuckerfütterungshonig war. Die Kostproben der verschiedensten unparteiischen Zungensachverständigen gingen absolut sicher dahin überein und die einzelnen Werte der chemischen Untersuchung ließen in dem betreffenden Falle ebenfalls einen Zuckerfütterungshonig erkennen. Der Saccharosegehalt des Honigs betrug 11,88%. Bei der Vernehmung beteuerte jedoch der Produzent seine Unschuld; es wurde in der Folge noch einmal von angeblich demselben Honig eine Probe entnommen und dem Untersuchungsamt zur Prüfung übermittelt. Dieser enthielt nur 6,19% Saccharose, welches Ergebnis übereinstimmte mit dem Gehalt an Saccharose, welcher in dem Rest des seinerzeit untersuchten Honigs gefunden wurde. Auch in den übrigen Werten stimmten die beiden Analysen überein. Im Verlauf von etwa 5 Wochen (Juli—August) war somit die Saccharose in dem Honig um nahezu 50% zurückgegangen. Da nach den „Ver einbarungen“ — zurzeit noch — der Saccharosegehalt des Honigs 10% nicht übersteigen soll, im vorliegenden Falle jetzt unterhalb dieser Grenze lag, so wurde schließlich das Verfahren eingestellt, obwohl nach dem bekannten Reichsgerichts-urteil der Verkauf von Zuckerfütterungshonig als Bienenhonig als Betrug anzusehen ist.

In der mir zu Gebote stehenden Literatur kann ich keine Veröffentlichungen über Untersuchungen finden, die sich mit der Inversion von Saccharose durch Bienenhonig eingehender beschäftigen. Nirgends sind systematische experimentelle Untersuchungen durch- oder weitergeführt worden, die dartun könnten, in welcher Zeit und wieweit der Saccharosegehalt der Honige unter verschiedenen Verhältnissen zurückgeht.

Reinsch¹⁾ hat entgegen anderen Beobachtungen gefunden, daß ein Honig-Saccharose-Gemisch selbst nach 6 Monaten keine Abnahme des Saccharosegehalts gezeigt habe. Die einzigen mir bekannt gewordenen derartigen Versuche wurden von Witte²⁾ angestellt. Ich komme auf seine Ausführungen noch zurück.

Meine Versuche über die Inversionskraft des Bienenhonigs gegenüber Saccharose suchte ich nun den natürlichen Verhältnissen möglichst anzupassen. Ich habe dazu absolut naturreine Blüten- und Tannenhonige verwendet, die ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Erne hier verdanke. Von diesen Honigen war der eine noch nie über 50° C, der andere überhaupt noch nie erwärmt worden. Für die eine Versuchsanordnung habe ich absichtlich einen noch niemals erhitzten Honig gewählt, um festzustellen, ob nicht doch vielleicht schon die Erhitzung auf nur 50° C, wie sie zur Verflüssigung des Honigs behufs Abfüllung in Gefäße benötigt wird, nachteilig auf den Honig einwirkt.

¹⁾ Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona 1909, 25.

²⁾ Diese Zeitschrift 1911, 21, 305.

Die 6 Versuche habe ich folgendermaßen angestellt: Saccharose wurde in kochendem destilliertem Wasser im Verhältnis 2:1 gelöst und nach dem Erkalten im verschlossenen Gefäß den einzelnen Honigmengen unter gehörigem Durchmischen zugesetzt. Es erhielten die Versuche I, II, III, V und VI je etwa 18⁰/₀, IV etwa 38⁰/₀ Saccharose, der genaue Gehalt an Gesamt-Saccharose (Gehalt des verwendeten Honigs an natürlicher Saccharose + zugesetzte Saccharose) ist aus der Tabelle I ersichtlich.

Um möglichst verschiedene Bedingungen zu schaffen, wurde das Honig-Saccharosegemisch bei:

I. nach dem Saccharosezusatz $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50⁰ C erwärmt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen,

II. nach dem Saccharosezusatz und nach dem Erwärmen (wie bei I) vor dem Fenster dauernd der Wintertemperatur ausgesetzt,

III. nach dem Saccharosezusatz $\frac{1}{2}$ Stunde im siedenden Wasser auf 100⁰ C erhitzt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen,

IV. mit wesentlich höherem Saccharosegehalt hergestellt und wie bei I behandelt,

V. derart hergestellt, daß der noch nie erwärmte Honig kalt mit der Saccharoselösung gemischt und dann bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wurde,

VI. nach dem Saccharosezusatz zu dem noch nie erhitzten Honig $\frac{1}{2}$ Stunde auf 55⁰ C erwärmt und dann ebenfalls bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

In Zwischenräumen von jeweils 2 Monaten wurden nachstehende Gehalte an Saccharose ermittelt:

Gesamt-Saccharose	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
zu Beginn der Versuche	22,68 %	22,68 %	22,68 %	42,17 %	22,05 %	22,05 %
nach 2 Monaten	16,62 „	19,08 „	22,55 „	27,44 „	13,71 „	16,96 „
„ 4 „	11,45 „	12,88 „	22,27 „	11,51 „	2,21 „	7,91 „
„ 6 „	5,72 „	6,29 „	21,40 „	8,01 „	1,72 „	3,90 „
„ 8 „	2,86 „	3,15 „	21,40 „	4,19 „	0,96 „	2,14 „
„ 10 „	2,76 „	2,84 „	21,36 „	3,22 „	0,64 „	1,87 „
„ 12 „	2,69 „	2,68 „	21,35 „	3,11 „	0,41 „	1,63 „

Aus diesen Befunden geht ohne weiteres hervor, daß bei einem Honig-Saccharosegemisch, in welchem der Honig niemals höher als auf 50—55⁰ C erwärmt worden war, die Inversion der Saccharose sofort und zum Teil sehr energisch einsetzt, wie z. B. bei V, wo nach 4 Monaten die Saccharose von 22,05 auf 2,21⁰/₀ zurückging. Auch bei I, II, IV und VI ging die Umwandlung glatt vonstatten, obwohl II von Anfang an in der Kälte (längere Zeit unter 0⁰ C) gestanden hatte. Versuch III läßt deutlich erkennen, daß das Erhitzen auf 100⁰ C die Fermente des Honigs, die hier in Frage kommen, nahezu vollständig zerstört hat.

Diese Beobachtung hat auch Ed. Moreau¹⁾ gemacht, der festgestellt hat, daß das Invertin und die Amylase des Honigs beim Erhitzen desselben während 1 Stunde auf 75—80⁰ C nahezu, beim Erhitzen auf 100⁰ vollständig zerstört werden. Man sieht schon den Unterschied, den ein Erwärmen auf nur 55⁰ C ausübt gegenüber der kalten Verarbeitung aus den Versuchen V und VI. Bei VI geht die Inversion zur-

¹⁾ Annal. Falsifications 1911, 4, 145—148.

zeit nur bis 1,63%, obwohl dieses Gemisch nur einmal auf 55° C und der dazu verwendete Honig vorher noch nie erwärmt worden war. Nach 12 Monaten wurden die Versuche abgebrochen.

Nach diesen Ergebnissen vermag ich mich in verschiedenen Punkten der Ansicht von Witte nicht anzuschließen, der der Ansicht ist¹⁾, daß die Inversion nur unter bestimmten Bedingungen eintritt, womöglich müßten die Honige einen Ansatz zur Gärung zeigen, und S. 324 oben sagt: „Bei gewöhnlicher Temperatur tritt natürlich (!) keine Wirkung ein, sonst müßte ja in allen Honigproben die Saccharose allmählich ganz verschwinden. Aus dem gleichen Grunde ist es aber falsch, von einer Inversion „auf kaltem Wege“ zu reden“. Ich vermag nicht einzusehen, warum die Saccharose in reinem Bienenhonig nicht allmählich vollständig soll verschwinden können. Tatsächlich habe ich auch schon eine ganze Anzahl älterer reiner Honige in Händen gehabt, die keine Saccharose mehr enthielten oder nur wenige Zehntelprozente. Der Grund, daß solche Honige dem Analytiker nicht öfter unter die Finger kommen, ist meiner Ansicht nach aber darin zu suchen, daß in der Technik die Honige wiederholt auf etwa 50° C oder jene Teile derselben, welche unten auf dem Boden der Gefäße länger der Hitze ausgesetzt waren als die oberen Massen, sehr leicht auch einmal auf 60—70° C erwärmt werden und daß dann dadurch die Fermente wahrscheinlich so geschwächt werden, daß ihre Inversionskraft nur mehr bis auf einige Prozente ausreicht, aber nicht mehr für eine quantitative Umwandlung der Saccharose in Invertzucker. Ein weiterer Grund wird ferner der sein, daß gewöhnlich wegen Mangels an Zeit die Honige später aus rein wissenschaftlichem Interesse nicht wiederholt untersucht werden und daß dadurch Beobachtungen über den Saccharoserückgang bis jetzt in größerem Umfange nicht gemacht und daher nicht veröffentlicht worden sind.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß bei einer Temperatur von 40—45°, wie sie Witte bei seinen Versuchen gewählt hat, die Umwandlung rascher vor sich geht, ich habe aber absichtlich meine Versuchsanordnung wie dargetan getroffen, um die Schnelligkeit der Inversion bei gewöhnlicher und bei Wintertemperatur kennen zu lernen.

Da von verschiedenen Seiten schon behauptet worden ist, daß die Ameisensäure, oder sagen wir vielleicht besser die Säure, des Honigs wesentlich bei der Inversion der Saccharose im Honig beteiligt sei, habe ich weitere Versuche angestellt und zwar, wie aus der Tabelle II zu ersehen ist, mit einem Wiesen- und einem Tannenhonig je 2 Reihen derart, daß unter I jeweils nur ein Honig-Saccharose-Gemisch vorlag, während mit II dasselbe Gemisch, aber nach erfolgter Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bezeichnet wurde. Die Mischungen wurden in derselben Weise wie oben angegeben hergestellt und bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Das Ergebnis war folgendes:

Gesamt-Saccharosegehalt	Wiesenhonig		Tannenhonig	
	I.	II.	I.	II.
zu Beginn der Versuche	19,35 %	16,90 %	23,30 %	20,47 %
nach 1 Monat	8,30 „	2,88 „	6,29 „	3,43 „
„ 2 Monaten	5,72 „	2,69 „	5,15 „	2,71 „
„ 3 „	4,29 „	2,35 „	4,34 „	2,20 „
„ 4 „	4,01 „	2,29 „	4,12 „	2,06 „

¹⁾ Diese Zeitschrift 1911, 21, 323.

Aus diesen Werten ist ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen den jeweiligen 2 Versuchsreihen nicht zu erkennen; die neutralisierten Honig-Saccharose-Mischungen invertierten eher etwas energischer und auch weitergehend. Jedenfalls dürfte im vorliegenden Falle erwiesen sein, daß bei der Inversionsarbeit im Bienenhonig die Säure nicht die Rolle spielt, die ihr bisher zugeschoben wurde.

Erwähnen möchte ich nebenbei noch, daß sämtliche Versuche eine negative Fiehe'sche Reaktion auf Kunsthonig gaben — Farbe gelblicholivgrün — und auffallenderweise zeigte der Versuch III — Erhitzung während $\frac{1}{2}$ Stunde auf etwa 100° C — unter den ersten 6 Versuchen die schwächste Färbung. Weiterhin fiel mir — schon öfter — auf, daß einmal oder öfter auf 50° C und darüber erhitzte Honige häufig außerordentlich lange flüssig bleiben, so auch bei meinen Versuchen I bis IV. Sie waren im durchscheinenden Lichte sämtlich von bräunlichroter Farbe und sind heute noch, nach $1\frac{1}{4}$ Jahren, flüssig, selbst der Versuch II, der während des ganzen Winters vor dem Fenster oft ziemlicher Kälte ausgesetzt war. Diese Beobachtungen sind wahrscheinlich auf kolloidale Erscheinungen zurückzuführen, die bis heute noch einer Erklärung bedürfen.

Unabhängig von obigen Untersuchungen dürfte von Interesse sein, daß eine ganze Reihe von Honigen, besonders jene, welche zum großen Teil von Kastanienblüten gesammelt worden waren, nicht unbeträchtliche Mengen von Eisen und überdies von Mangan enthielten. Vor allem ein fast rostfarbener, ausschließlich von Kastanien gesammelter Honig, mit viel Aroma und einem eigenartigen, etwas kratzenden und nicht jedermann zusagenden Geschmack fiel in dieser Beziehung auf. Leider war von dem Honig bezw. den Honigen z. T. nichts mehr oder zu wenig zu haben, um das Eisen und Mangan quantitativ zu bestimmen.

Zum Schluß eine kleine Notiz über den Aschengehalt. Fast alle Tannenhonige, welche mir vom Schwarzwald zukamen, wiesen durchschnittlich Aschengehalte zwischen 0,8 und 0,99% auf, während die diesbezüglichen Angaben über Tannenhonige in der Literatur weit niedriger lauten.

Über das Vorkommen von Borsäure im Honig.

Von

Dr. G. Büttner.

Vorläufige Mitteilung aus der Staatlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt in Berlin.

Gelegentlich der Untersuchung eines stark sauren, verdorbenen Honigs, in dem ein Zusatz von Konservierungsmitteln vermutet wurde, ergab die Prüfung der Mineralstoffe beim Behandeln mit Salzsäure und Curcumapapier eine deutliche Rotfärbung, die mit Natriumcarbonat in Blau umschlug. Infolgedessen wurden die Mineralstoffe mehrerer anderer Honigarten gleichfalls auf die Anwesenheit von Borsäure geprüft, wobei sich wider Erwarten ergab, daß alle diese Proben eine einwandfreie positive Reaktion auf Borsäure lieferten, während ein Kunsthonig nur außerordentlich schwach reagierte. Weiter wurde festgestellt, daß bei Anwendung von etwa 25 g Honig zwar