Mausgrauer Honig und einige Bemerkungen über die sogenannte „Zuckerschicht“ auf länger gestandenem Honig.

Von

C. Reese und J. Drost.

Mitteilung aus dem Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein.

[Eingegangen am 29. Mai 1914.]

Über einen Honig, der auf der bienenwirtschaftlichen Ausstellung zu Flensburg im Jahre 1912, wo er von einem Bienenzüchter aus der unmittelbaren Umgebung Hamburgs ausgestellt war, wegen seiner außergewöhnlichen Farbe berechtigtes Aufsehen erregte und von vielen Besuchern mit zweifelhafter Miene betrachtet wurde, kann hier berichtet werden. Es wurde damals in Flensburg die Frage aufgeworfen, woher die „mausgraue“ Farbe, mit welcher Bezeichnung diese sehr treffend charakterisiert ist, die doch sonst Honigen unserer Gegend nicht eigen ist, wohl herrühre. Darüber tauchten in der „Bienenzeitung für Schleswig-Holstein“ verschiedene Ansichten auf. Der Aussteller des Honigs, dem schon mancher Tropfen Wermut in seine Freude an der Imkerei durch diese graue Farbe geflossen war, dem schon gar manchmal dieser Honig mit dem Bemerken zur Verfügung gestellt war: „Wir kennen wohl Lindenhonig — als solcher war er bezeichnet — aber solchen nicht! Wir mögen ihn nicht, nehmen Sie ihn nur wieder!“ ist der Auffassung, daß der Hamburger „Sott“ die wahre Ursache dieser eigentümlichen Verfärbung ist. Von anderer Seite wird dagegen eingewendet, der Sott oder Ruß könne die färbende Wirkung nicht ausüben, da der Nektar sich in den Blüten nicht etwa tagelang, sondern noch nicht einmal stundenlang befinde. Zudem hingen die Lindenblüten nach unten und der Nektar wäre schon allein durch die dichten Staubgefäße vor eindringendem Ruß von unten geschützt. Hier wird vielmehr die Ansicht vertreten, daß der Honig neben Linden- auch Ahorn- und Coniferenhonig enthielte, welche beide reichlich Gerbsäure enthielten und dadurch die graue Farbe herbeiführten.

Da dieser Fall uns interessierte, traten wir an den Besitzer dieses Honigs mit der Bitte heran, uns zur wissenschaftlichen Untersuchung einige Pfund desselben zu überlassen, was bereitwilligst geschah. Die Untersuchung ergab folgendes:

Aussehen: Die Farbe war „mausgrau“ und die Konsistenz körnig-krystallinisch. An der Oberfläche befanden sich rein weiße Zuckerkristalle, die fast wie Schaum den Honig bedeckten.

Geruch: Für Lindenhonig auffallend aromatisch.

Geschmack: Vom Lindenhonig stark abweichend, recht würzig.

Chemische Analyse:

Wasser: 15,88%

Invertzucker: 77,90%

Saccharose: 1,09%

Zuckerfreies Extrakt: 5,13%

Polarisation der { vor Inversion: — 1,70°.

Lösung 1:10 { nach Inversion: — 1,92°.

Reaktion nach Fiehe auf künstlichen Invertzucker: Negativ.

Reaktion nach Ley: Braungrünlich, nicht außergewöhnlich.

Fällung nach Lund: 1,0 cem.

Fällung der Lösung 1+2 mit Alkohol: Deutliche Trübung, nach einigem Stehen mäßiger Niederschlag.

Reaktion nach Fiehe auf Stärkezucker: Negativ.

Mineralstoffe: 0,52 0/0.

Chlor (nach Vollhard): 0,05 0/0.

Sand: Nicht in Betracht kommende Spuren.

Ruß: Nachgewiesen.

Pollen: Die charakteristischen Lindenpollen waren vorhanden; in fast gleicher Menge wurde ein kleines, rundes, stark durchsichtiges, innen krystallinisch aussehendes Pollenkorn beobachtet, an dem Austrittsstellen des Pollenschlauches nicht erkannt werden konnten. Vereinzelt fanden sich auch noch andere Pollen vor.

Dem Geruch und Geschmack nach konnte dieser Honig nicht als ausschließlich Lindenblüten entstammend angesprochen werden. Die Hauptmenge der ausgeschleuderten Pollen bestand zwar aus Lindenpollen. Berücksichtigt man, daß in echten Lindenhonigen Lindenpollen häufig nur spärlich, zuweilen sogar gar nicht nachgewiesen sind, was wohl darauf zurückzuführen sein dürfte, daß in den hängenden Blüten nur wenig Pollen in den Nektar fällt, so darf man nach diesem Befunde wohl annehmen, daß die Hauptmenge des Honigs in der Tat Lindenblüten entnommen ist. Andererseits waren auch die kleinen, runden, farblosen Pollenkörner, die zu identifizieren uns leider nicht möglich war, da uns nur eine beschränkte Literatur über dieses Gebiet zur Verfügung steht, wohl keine zufällige Beimengung, sondern es dürfte auch Honig dieser Blüte vorhanden sein. Der chemischen Zusammensetzung nach war der Honig im allgemeinen normal. Nur der Aschengehalt war auffallend hoch und betrug das Doppelte des bei schleswig-holsteinischen Linden- und Lindenschonigen im Durchschnitt sonst üblichen Wertes. Die Polarisation der 10 0/0-igen Honiglösung vor der Inversion war gegen im allgemeinen sonst für schleswig-holsteinische Lindenschonige vorkommende Werte reichlich niedrig.

Auch die Lösung des Honigs hatte eine mausgraue Farbe. Selbst bei tagelangem Stehen schied sich aber nichts ab, was auf eine Beimengung von Ruß hindeuten konnte, ja nicht einmal beim Zentrifugieren der Honiglösung. Mikroskopisch waren in dem beim Ausschleudern abgeschiedenen Bodensatz nur so viel Verunreinigungen erkennbar, wie sie auch bei anderen Honigen üblich sind. Der geringe voluminöse Bodensatz hatte weißgraue Farbe. Abscheiden ließ sich der graufärbende Stoff durch die Klärung mit frisch gefällter Tonerde. Das Filtrat davon hatte schwach gelbgrünlisches Aussehen, wie es auch andere so behandelte Honige liefern. Die mausgraue Farbe trat auch nicht wieder ein, wenn die geklärte Lösung wieder vorsichtig zur Honigkonsistenz eingedickt wurde. Dagegen hatte die Tonerde die mausgraue Farbe angenommen. Wurde sie in Salzsäure gelöst, so hinterblieb auf dem Filter ein tief-schwarzer, im feuchten Zustande schwarzglänzender Rückstand, der leicht verbrannte und als Ruß angesprochen werden mußte. Behandelt man andere Honige in gleicher

Weise mit Tonerde und Salzsäure, so erhält man keineswegs einen Rückstand, der eine annähernd ähnliche tiefschwarze Farbe hat.

Auch auf die Frage, woher der Ruß kommt, dürfte die Analyse Auskunft geben, wenn man ihre Zahlen mit denen anderer schleswig-holsteinischer Linden- und Lindenschonige vergleicht. Einerseits muß man den oben angeführten Beobachtungen einiger Bienenfreunde wohl zustimmen, daß der Ruß in die frischen Blüten nicht leicht hineingelangen könnte, andererseits dürfte auch der Aussteller des Honigs recht haben mit seiner Angabe, daß die fast gelb gewordenen herabfallenden Blüten der Linde noch von Bienen besucht würden, ja, daß die Bienen sich mit diesen, die dann noch vielfach voll Nektar wären, noch auf der Straße herumwälzten. Daß natürlich mit solchem Nektar Staub und Ruß mit in den Bienenleib hineingelangen kann, und die feinsten Teile davon, wie durch ein Filter, mit in den Honig kommen, wäre wohl denkbar. In geringem Maße könnte vielleicht die Farbe des Honigs dadurch beeinflusst werden. Der Vergleich mit den Daten anderer Honige unserer Gegend weist uns aber auch noch auf eine wahrscheinliche Beimengung von etwas Honigtau- oder Coniferenhonig hin. Dafür spricht das eigene Aroma und der würzige Geschmack, die hohe Asche und die verhältnismäßig geringe Linksdrehung vor der Inversion. Honigtau nennt man bekanntlich die süßen, klebrigen, von Blattläusen herrührenden Abscheidungen auf Pflanzenteilen, besonders auf der Oberfläche der Blätter verschiedener Bäume und Sträucher, unter anderen auf denen der Linde und des Ahorns, welche beiden Bäume in Hamburg und seiner nächsten Umgebung häufig vorkommen. Auch die Coniferenhonige stammen von Abscheidungen auf Coniferen. Diese klebrigen Säfte können nun in der unmittelbaren Umgebung Hamburgs sehr wohl mit mehr Ruß und Staub in Berührung kommen wie anderen Ortes, und daher wird auch bereits eine geringe Menge dieses Produktes die Farbe des ganzen Honigs stark beeinflussen. Da Staub und Ruß nicht in grobsinnlicher, sich in der Lösung leicht absetzender Form vorhanden ist, so werden die Bienenleiber gleichsam wie ein Filter wirken und ähnlich wie ein Papierfilter feinverteilten Kohlenstoff mit durchlassen.

Die sog. Zuckerschicht auf länger gestandenem Honig.

Aus Imkerkreisen wurde schon oft die Frage aufgeworfen, woraus die sich bei längerem Stehen oft bildende weiße krystallisierte Schicht auf dem Honig bestehe und wie sie zustande komme. Da nach halbjährigem Stehen sich in einem zweiten Glase dieses Honigs oben eine ziemlich dicke, rein weiße Schicht vorfand, die sich von der übrigen grauen Farbe des Honigs stark abhob, ein Umstand, der geradezu dazu herausforderte, eine Erklärung dafür zu suchen, so beschlossen wir zur Beantwortung dieser Fragen einige Versuche anzustellen.

Schon mit bloßem Auge war erkennbar, daß diese Schicht sehr porös war. Sie machte fast den Eindruck, als ob sie aus erstarrtem Schaum bestände, sodaß in Imkerkreisen auch vielfach die Ansicht vertreten ist, sie bestehe aus Schaum. Dies dürfte nun aber nicht in dem Sinne zu verstehen sein, als ob sich die Schicht lediglich aus oben angesammeltem Schaum gebildet habe. Gewiß wird auch etwas Schaum, herrührend schon aus dem Einfüllgefäß und von den Luftbläschen, die sich beim Einfüllen bilden, an dem Aufbau dieser Schicht beteiligt sein. Prüfte man nämlich eine Probe dieser Schicht unter dem Mikroskop, so sah man in einer zähen Grundsubstanz viele weiße oder fast weiße Krystalle und daneben außerordentlich

viele kleine und kleinste Luftbläschen. Diese waren auch zwischen den Krystallen und Krystallgruppen gelagert. Solange der Honig noch dünnflüssig ist, werden diese Bläschen ganz allmählich nach oben steigen, dort aber nicht entweichen können, sondern von der zähen Oberfläche festgehalten werden. Die Bläschen, die wir unter dem Mikroskop in der zähen Grundsubstanz sahen, dürften daher rühren. Die Entstehung der vielen kleinen und kleinsten Poren dürfte aber anders zu erklären sein. Hob man ein Stück dieser Schicht mit noch anhaftendem grauen Honig aus dem Ganzen heraus, so sah man deutlich, daß die Festigkeit von oben nach unten bis zu der eigentlichen Konsistenz des Honigs allmählich abnahm. In gleicher Richtung und in gleichem Maße wurde auch die Farbe dunkler. Die obere Schicht war zugleich auch trockener anzufühlen. Auf der Zunge zerging sie wesentlich langsamer als die untere. Darnach war also der Feuchtigkeitsgehalt dieser Schicht schon grobsinnlich geringer wie die des Honigs selbst. An der Oberfläche dürfte also etwas Wasser verdunstet und vielleicht dadurch die Krystallisation eingeleitet werden. Daß die Krystallisation an der Oberfläche beginnt, ist nicht weiter verwunderlich, sondern wird ja sehr oft beobachtet. Wie bei anderen Krystallisationen werden auch beim Honig die oben gebildeten Krystalle, soweit sie in der zähen Substanz des Honigs es vermögen, hinabsinken. Eine gewisse Wanderung der Krystalle dürfte nach den unten stehenden Analysenergebnissen auf jeden Fall stattfinden. Mit dem zunehmenden Krystallisieren des Honigs wird die obere Schicht allmählich so fest, daß sie wie eine Eisdecke auf dem Honig ruht. Vielleicht noch größer als durch Verdunstung von Wasser ist möglicherweise die Verringerung des Volumens des Honigs durch die fortschreitende Krystallisation. Hat die Oberhaut eine gewisse Festigkeit erlangt, so wird sie infolgedessen bei der noch weiteren Volumenverringerung des Honigs liegen bleiben wie eine Eisdecke, unter der das Wasser allmählich wegsinkt. In dem Maße, wie dann die Kontraktion des Honigs erfolgt, wird ein Zurücktreten der zähflüssigen Substanz vor sich gehen. Dadurch dürfte sich ein großer Teil der in der Krystallhaut vorhandenen Lufträume bilden, welche schon mit bloßem Auge deutlich in die Erscheinung traten. Daß Lufträume und Luftbläschen im wesentlichen mit die Ursache für das farblose Aussehen dieser Schicht sind, erscheint uns zweifellos.

Für eine Analyse dieser Schicht wurden 5 g von ihr abgeschabt. Der übrige Honig wurde gut durchgerührt und beide Teile gelangten zur Untersuchung. Es wurden gefunden:

	Weiß e Schicht	Übriger Honig
Wasser	—	16,42 %
Invertzucker	81,18 %	77,80 %
Saccharose	4,01 %	1,24 %
Zuckerfreier Extrakt	—	4,54 %
Polarisation der 10 %-igen Lösung { vor der Inversion	—1,28°	—1,68°
{ nach „ „	—2,06°	—1,85°

Der Wassergehalt und damit der Gehalt an Trockensubstanz und zuckerfreiem Extrakt konnte bei der weißen Schicht wegen der geringen Menge Substanz zwar nicht bestimmt werden, zählt man aber die gefundenen Werte für Invertzucker und Saccharose zusammen, so ergibt sich schon mehr als 83.58 % Trockensubstanz, die der übrige Honig aufwies; berücksichtigt man dann aber, daß hierzu noch ein gewisser zuckerfreier Extrakt hinzukommt, so erhellt daraus, daß in der weißen Schicht mehrere

Prozent Wasser weniger waren. Auffallend ist der unverhältnismäßig viel höhere Gehalt an Saccharose in der Oberschicht, der sich aus Polarisation und Zuckerbestimmung in gleicher Weise ergeben hat. Die stärkere Linksdrehung nach der Inversion und der darnach höhere Gehalt an Invertzucker könnte allerdings auch herrühren von Honigdextrinen, deren Anwesenheit durch die Fällung mit Alkohol und das Nichteintreten der Fiehe'schen Reaktion auf Stärkezucker nachgewiesen ist. Wenigstens bei einem Teil dieser Honigdextrine (Achroodextrine) mit niederem Molekulargewicht soll nach Amthor und Stern¹⁾ die Rechtsdrehung nach der Inversion bedeutend abnehmen, während die Reduktion Fehling'scher Lösung zunehmen soll. Da diese Körper aber stark hygroskopisch sein sollen, dürften sie hier nicht in Betracht kommen. Ob aber die stärkere Linksdrehung nach der Inversion und der höhere Befund an Invertzucker in dieser Lösung auf Saccharose allein zurückzuführen sind, muß dahingestellt bleiben.

Bei häufigen Ausführungen von Honiganalysen dürfte es vielleicht schon manchem aufgefallen sein, daß man bei doppelter Ausführung trotz vermeintlichen sehr vorsichtigen Arbeitens das eine Mal nicht unmerklich mehr Zucker nach der Inversion findet wie das andere Mal. Dieser Befund ist vielleicht auf ungenügendes Durchmischen der Oberschicht durch den Honig zurückzuführen.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1889, 575; vergl. auch Künmann und Hilger in Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehung zur Hygiene 1896, 3, 211.

Referate.

Allgemeine Bestandteile der Nahrungs- und Genußmittel.

J. Marshall und W. H. Welker: Die Ausfällung von Kolloiden mit Hilfe von Aluminiumhydroxyd. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1913, **35**, 820—822.) — Aluminiumhydroxyd wird vielfach zur Klärung von Lösungen und auch zu deren Entfärbung benutzt. Verf. versuchten es auch zur Fällung anorganischer und organischer Kolloide zu benutzen. Das Aluminiumhydroxyd wurde durch Ausfällung einer Alaunlösung mit Ammoniak, Dekantieren, Filtrieren des Niederschlags und Auswaschen mit destilliertem Wasser gewonnen. Um Kolloide in Flüssigkeit zu fällen, werden äquivalente Mengen Aluminiumhydroxyd mit der Flüssigkeit kräftig geschüttelt und sodann schnell durch ein Filter filtriert. Im Filtrat wird geprüft, z. B. bei Eiweißkolloiden mittels der Biuretreaktion, auf quantitative Ausfällung des Kolloids. Es wurden eine Reihe kolloidaler Lösungen in dieser Weise geprüft. Oxyhämoglobin war das einzige Proteid, das durch Aluminiumhydroxyd nicht gefällt wurde. Es ist hiernach eine Methode gegeben, um das Oxyhämoglobin von den Erythrocyten zu trennen. Aus dem Filtrat, das das reine Oxyhämoglobin enthält, krystallisiert es in reinerem Zustande als nach irgend einer anderen bekannten Methode. A. Behre.

W. H. Welker und J. Marshall: Die Ausfällung von Enzymen aus ihren Lösungen durch feuchtes Aluminiumhydroxyd. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1913, **35**, 822.) — Verf. prüften weiter die Frage, ob auch Lösungen von Enzymen durch frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd (s. vorsteh. Referat) quantitativ ausgefällt werden. Die folgenden Enzymlösungen wurden quantitativ gefällt: Peroxydase (wässriger Auszug aus Kartoffeln), Oxydase (desgl.), Pepsin [a] wässe-