PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN BLÜTENHONIGEN UND NEKTAR

Dr. A. MAURIZIO

Bienenabteilung, Liebefeld-Bern.

EINLEITUNG und FRAGESTELLUNG

Der Honig wird von Bienen aus zuckerhaltigen Rohstoffen, vor allem Nektar und Honigtau hergestellt. In der Trockensubstanz des Honigs und seiner Rohstoffe herrschen Kohlehydrate weitgehend vor, über deren Zusammensetzung jedoch bis vor kurzem wenig bekannt war. Der Nektar galt als wässrige Lösung von Fruktose, Glukose und Saccharose; im Honigtau wurden ausserdem Melezitose, Dextrine, Dulcitol und Mannit nachgewiesen. Als Hauptbestandteile des Honigs wurden Invertzucker (Fruktose und Glukose), Saccharose und eine als « Honig-dextrine » bezeichnete Gruppe nicht näher bekannter Kohlehydrate, in Honigtauhonigen ausserdem Melezitose festgestellt. Seltener wurden Maltose und Pentosane als Honigbestandteile genannt (*Bartels, Beutler, Beutler und Schöniag, Beutler und Wahl, Bonnier, v. Fellenberg, v. Fellenberg und Ruffy, Geinitz, Gorbach, Notbohm und Lucius, v. Planta usw.*).

Erst die Einführung neuer Untersuchungsmethoden, vor allem der Papierchromatographie erlaubte eine bessere Erfassung der im Honig und seinen Rohstoffen enthaltenen Kohlehydrate. Es zeigte sich, dass der Nektar verschiedener Pflanzenarten, neben Fruktose, Glukose, und Saccharose, oft Maltose und eine Reihe höhermolekularer Zuckerarten enthält, und dass im Honigtau regelmässig Tri- und Oligosaccharide vorkommen. Auch das Zuckerbild des Honigs erwies sich als wesentlich reichhaltiger als früher angenommen wurde. Vorherrschend sind stets Fruktose und Glukose; sehr häufig ist Maltose vorhanden, während Saccharose in wechselnden Mengen auftritt und oft ganz fehlt. Melezi-

tose ist für gewisse, jedoch nicht für alle Honigtauhonige charakteristisch. Ausserdem enthält die Mehrzahl der Blüten- und Honigtauhonige 3-5 oder mehr, höhermolekulare Zuckerarten, die im Chromatogramm Flecke mit niedrigen R_F -Werten bilden und bisher nur teilweise identifiziert werden konnten (Austin, Duspiva 1953, 1954 a, b, Ewart und Metcalf, Furgala, Gochbauer und Holdaway, Goldschmidt und Burkert, Gray, Gray und Fränkel 1953, 1954, Malyoth, Maurizio 1954 a, b, Täufel und Müller, Täufel und Reiss, White 1952, 1957, White und Maher 1953 a, b, 1954, Wolf und Ewart, Wykes 1952, 1953, Zimmermann 1953, 1954, Zussli).

Das Zuckerspektrum des Honigs und seiner Rohstoffe wird erst verständlich, wenn man ihre Entstehung in Betracht zieht. Nektar wie Honigtau stammen ursprünglich aus dem Phloemsaft höherer Pflanzen und werden durch pflanzliches Drüsengewebe (Nektarien), oder durch Vermittlung saugender Insekten abgesondert. Bei gewissen Pflanzenarten enthält der Phloemsaft nur Saccharose (z. B. *Robinia pseudacacia*, *Acer platanoides*, *A. saccharum*, *Quercus*-Arten), bei andern (z. B. *Ailanthus altissima*, *Fraxinus americana*, *Carya ovata*) sind ausserdem Fruktose, Glukose, Stachyose und Verbascose nachgewiesen worden (Parker, Wanner 1953 a, b, Ziegler Zimmermann 1957 a, b, 1958 a, b). Nach Parker ist zudem die chemische Zusammensetzung des Phloemsaftes jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen, so dass bei der gleichen Pflanze im Sommer nur Saccharose, im Winter ausserdem andere Zuckerarten auftreten können.

Unter dem Einfluss zuckerspaltender Fermente der Nektarien und der Honigtauerzeuger unterliegen die Kohlehydrate schon in den Rohstoffen weitgehenden Veränderungen. Weitere enzymatische Vorgänge spielen sich bei der Aufnahme der Rohstoffe durch die Biene und während des Honigreifungsprozesses im Bienenvolk ab. Bei der Honigbereitung mengen die Bienen den aufgenommenen Rohstoffen körpereigene Fermente bei, die zur Hauptsache aus dem Pharynxdrüsensekret stammen und die Fähigkeit besitzen Saccharose, Maltose, Melezitose, Melibiose, Raffinose, Trehalose und Dextrine, unter Bildung verschiedener Abbauprodukte zu spalten (Gontarski, Maurizio 1957, 1959, dort weitere Literatur). So stellt das Zuckerspektrum des Honigs das Endprodukt eines komplexen enzymatischen Vorganges dar, an dem pflanzliche und tierische Karbohydrasen beteiligt sind.

Nach neueren Arbeiten sind pflanzliche, wie tierische Karbohydrasen nicht nur zur Spaltung höherer Zuckerarten in einfache befähigt, sondern auch zur gleichzeitigen Synthese von Oligosacchariden nach dem Prinzip der Gruppenübertragung. Der Ablauf der Hydrolyse und ihre Produkte sind vom Charakter der dabei wirksamen Fermente abhängig. So verläuft z. B. die Hydrolyse von Rohrzucker durch Saccharase aus

Hefen und Schimmelpilzen und aus den Knollen von *Helianthus tuberosus* auf dem Wege einer Transfruktosidierung, während die Fermente aus Honig, den Darmextrakten von Bienen und Aphiden und aus dem Nektar von *Robinia pseudacacia* eine Transglukosidierung herbeiführen. Der Verlauf der Rohrzucker-Hydrolyse lässt sich aus den dabei entstandenen Produkten beurteilen, d. h. aus dem Bau der Oligosaccharide und aus dem Mengenverhältnis zwischen Glukose und Fruktose. Während bei Transfruktosidierung der Fruktoserest auf andere anwesende Zucker übertragen wird, wobei sich fruktosehaltige Oligosaccharide bilden und im Substrat freie Glukose angereichert wird, entstehen bei Transglukosidierung glukosehaltige Oligosaccharide, bei gleichzeitiger Anreicherung von Fruktose. Ähnliche Vorgänge finden bei der Hydrolyse von Maltose und Lactose statt (Bacon 1952, 1954 a, b, Bacon und Dickinson, Bacon und Edelmann, 1950, 1951, Bealing, Bealing und Bacon, Blanchard und Albon, Duspiva 1953, 1954 a, b, Maurizio 1954 a, b, 1957, 1959, Pazur und French, Wallenfels und Bernt, Wallenfels, Bernt und Limberg, White 1952, 1957, White und Maher 1953 a, b, Zimmermann 1953, 1954, dort weitere Literatur).

Da an der Hydrolyse der Saccharose, in der Zeit zwischen der Absonderung der Rohstoffe und der Ernte des Honigs mehrere pflanzliche und tierische Saccharasen beteiligt sind, stellte sich die Frage, wieweit der Einfluss der einzelnen Glieder dieser Abbaukette im Endprodukt noch erkennbar ist. Anders formuliert lautet die Frage: ist das Zuckerspektrum des Honigs vorwiegend ein Produkt der Bienenfermente, oder lässt sich darin das ursprüngliche Zuckerbild der Rohstoffe erkennen? Nimmt man an, dass die Bienenfermente den Haupteinfluss auf die Zusammensetzung der Zucker im Honig ausüben, so wäre zu erwarten, dass alle Honige, unabhängig von ihrer Herkunft übereinstimmende Zuckerbilder besitzen. Spielen dagegen neben den Bieneninvertasen, auch die Fermente des Nektars und des Honigtaus bei der Gestaltung des Zuckerbilds des Honigs eine Rolle, so wären charakteristische Unterschiede zwischen Honigen verschiedener botanischer Herkunft zu erwarten.

Schon die ersten von mir ausgeführten Voruntersuchungen liessen erkennen, dass die Chromatogramme verschiedener Naturhonige zwar im Prinzip ausgeglichene Zuckerspektren aufweisen, dass sich darunter aber, je nach der botanischen Herkunft gewisse charakteristische Typen abzeichnen. Die Abbildungen 1 und 2 illustrieren diese Beobachtung. Sie zeigen Chromatogramme von 4 Schweizerhonigen verschiedener Herkunft: Abb. 1 einseitige Raps- und Akazienhonige, Abb. 2 einen Blütenmischhonig und einen in der Wabe kandierte Rottammenhonig. Der Raps- und Akazienhonig besitzt praktisch nur zwei Zuckerarten, Fruktose und Glukose, während Saccharose und Maltose als sehr schwache, knapp

Abbildung 1 und 2. Papierchromatogramme von vier Honigsorten.

Abb. 1 a: Rapsblüthenhonig, b: Robinienhonig, T: Vergleichszucker.

Abb. 2 a: Kottannenblüthenhonig, b: Blättermischblüthenhonig, T: Vergleichszucker.

Die Bilder zeigen die Anordnung der Chromatogramme für die Leukometermethode; in der Mittelpartie die zu untersuchenden Honiglösungen, in den Randpartien Lösungen der 6 Vergleichszucker (Fruktose, Glukose, Saccharose, Maltose, Melezitose, Raffinose) in 4 Abstufungen (25, 50, 100 und 200 mg/Plipettenvolumen).

Fig. 1 et 2. — Chromatogrammes sur papier de quatre types de miel.

Fig. 1. a) Miel de colza b) Miel de robinier T) Sucres témoins

Fig. 2. a) Miel d'épice b) Miel de fleurs mélangées T) Sucres témoins

Les figures montrent l'agencement des chromatogrammes pour l'utilisation de la méthode du leucomètre; dans la partie centrale, les solutions de miel à étudier; latéralement les solutions des 6 sucres témoins (lévulose, glucose, saccharose, maltose, mélezitose, raffinose) en 4 dilutions différentes (25, 50, 100 et 200 mg par volume de pipette).

messbare Flecke angedeutet sind; im Akazienhonig erscheinen ausser Fruktose und Glukose, ein deutlicher Saccharosenfleck und darüber 4 weitere Zuckerflecke, von welchen einer der Maltose entsprechen dürfte. Noch augenfälliger ist der Unterschied zwischen den in Abb. 2 dargestellten Chromatogrammen. Der Blütenmischhonig führt neben Fruktose und Glukose eine Kette von mindestens 6 schwachen Zuckerflecken, darunter Saccharose und Maltose; im Rottannenhonig wird die Oligosaccharid-Kette durch einen starken Melezitosefleck unterbrochen und beherrscht. Diese Beobachtungen werden durch die von *Austin, Goldschmidt und Burkert, White* (1957) und *White und Maher* (1954) aus der Untersuchung europäischer und nordamerikanischer Naturhonige gewonnenen Resultate bestätigt. Sie lassen vermuten, dass das Zuckerbild des fertigen Honigs von den Zuckerarten und Fermenten der Rohstoffe beeinflusst wird, und dass demnach bei Honigen verschiedener botanischer Herkunft, mit charakteristischen Unterschieden im Zuckerbild zu rechnen ist. Es war weiter anzunehmen, dass solche, auf den Eigenschaften der Rohstoffe beruhende Unterschiede bei Honigen aus einseitiger Tracht von nur einer Pflanzenart (sog. Sortenhonigen) deutlicher zu Tage treten müssen, als bei Mischhonigen, an deren Entstehung zahlreiche Pflanzenarten beteiligt sind. Solche, aus vorherrschender Tracht von nur einer Pflanzenart stammende Honige, sind mikroskopisch durch das zahlenmässige Vorherrschen einer Pollenform (Leitpollen) charakterisiert. Bei der Beurteilung der botanischen Herkunft von Honigen muss jedoch der Umstand berücksichtigt werden, dass je nach Bau und blütenbiologischen Einrichtungen, bei den einzelnen Pflanzenarten verschieden viel Pollenkörner in die Einheit Nektar gelangen. Die Prozentzahlen der Pollenausählung im Honigpräparat sind deshalb für die einzelnen Formen nicht gleichwertig und bedürfen gewisser Korrekturen. Ich habe versucht durch Feststellung der absoluten Zahl pflanzlicher Bestandteile pro Honigeinheit eine Vergleichsbasis für die richtige Beurteilung verschiedener Honigsorten zu schaffen. Es zeigte sich dabei, dass neben einer grossen Gruppe von Honigsorten mit annähernd gleichem absolutem Gehalt pflanzlicher Bestandteile, extrem pollenreiche (z. B. *Myosotis*- und *Castanea*-Honige) und extrem pollenarme (z. B. *Robinia*-, *Lavandula*-, *Salvia*- und *Tilia*-Honige) vorkommen (*Maurizio* 1949, 1955, 1958).

Es stellte sich nun die Frage, ob der Einfluss der Rohstoffe auf das endgültige Zuckerspektrum des Honigs stark genug ist, um sich innerhalb der einzelnen Honigsorten, parallel zum Pollenbild bemerkbar zu machen, d. h. ob das Zuckerspektrum des Honigs zur Unterstützung der mikroskopischen Herkunftsbestimmung herangezogen werden kann.

Zur Abklärung der aufgeworfenen Fragen unternahm ich in den letzten Jahren papierchromatographische Untersuchungen an einem

grösseren Material von Blüten-Sorten und-Mischhonigen, und soweit es möglich war an den dazu gehörenden Nektarsorten. Die botanische Herkunft der untersuchten Honige wurden mit Hilfe der Pollenanalyse bestimmt. Die Charakterisierung des Zuckerspektrums geschah einerseits anhand qualitativer Chromatogramme (Zahl und Verteilung der Zuckerarten), anderseits durch quantitative chromatographische Bestimmung der drei Hauptzucker (Fructose, Glukose, Saccharose) und das daraus berechnete Verhältnis zwischen Fructose und Glukose und zwischen Saccharose und der Summe der Hexosen (Fr/Gl ; $\text{S}/\text{Fr}+\text{Gl}$). Bei einer beschränkten Anzahl von Honigproben wurden ausserdem Maltose und Oligosaccharide quantitativ bestimmt. Im ganzen wurden Nektarproben von 32 Pflanzenarten, 330 Blüten-Misch-und-Sortenhonige aus 23 Ländern und 10 Proben von Zuckerfütterungshonigen verarbeitet.

Allen, die mir bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit durch Zusendung von Nektar-und Honigmaterial geholfen haben, sei hier der beste Dank ausgesprochen, vor allem Herrn *E. Barbier*, Nice, Herrn und Frau *Cipolla*, Bellinzona, Herrn Dr. *H. Duisberg*, Bremen, Herrn Dr. *J. Eckert*, Davis, Frau Dr. *A. Fossel*, Aigen, Herrn *E. Karmo*, Truro, Herrn Dr. *J. Louveaux*, Bures, Herrn Dr. *G. Pritsch*, Hohenneundorf, Frau *O. Rochat*, Bex und Herrn Dr. *F. Ruttner*, Lunz. Die technischen Arbeiten der Papierchromatographie führten Frl. *M. Zuberbühler* und Frl. *M. Schmitz*, Liebefeld aus, denen ich für die Mitarbeit bestens danke. Alle in der Arbeit verwendeten Photographien stammen von Frl. *H. Kollmann*, Liebefeld.

METHODIK

Nektar.

Der Nektar wurde mit Kapillarpipetten aus Blüten entnommen und sofort auf Chromatographie-Papier gebracht. In der Regel wurden dazu im Freien wachsende Pflanzen verwendet, die vor der Nektarentnahme 24 Stunden mit Gazebeuteln vor Insektenbesuch geschützt waren. In einzelnen Fällen erfolgte die Nektarentnahme aus Blüten von abgeschnittenen im Laboratorium in Wasser eingestellten Zweigen (z. B. *Eucalyptus*, *Castanea*, *Rhododendron*). Bei *Fagopyrum sagittatum*, *Taraxacum officinale* und *Salix caprea* wurde der Nektar durch zentrifugieren gewonnen, da er für Glaskapillaren kaum zugänglich ist.

Der Gesamtzuckergehalt des Nektars wurde vor dem Auflegen auf Papier mit einem *Zeiss-Abbe*-Refraktometer gemessen, und falls nötig mit destilliertem Wasser auf 15-20 p. 100 verdünnt. Diese Konzentration erwies sich als die geeignetste für die quantitative papierchromatographische Messmethode.

Honig.

Die untersuchten Honige wurden vor dem Auftragen auf Chromatographiepapier in destilliertem Wasser gelöst und mit Hilfe des Refraktometers auf 15-20 p. 100 Gesamtzucker eingestellt. Die Auswahl der Honigproben geschah auf Grund der pollenanalytischen Untersuchung, wobei vor allem Blüten-Sortenhonige Berücksichtigung fanden. Alle verarbeiteten Honige sind mikroskopisch untersucht worden, zum Teil wurden an ihnen quantitative Pollenanalysen unternommen.

Papierchromatographische Verarbeitung.

Alle Chromatogramme wurden auf Papier *Whatman 1*, bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Trennung erfolgte im absteigenden Verfahren mit dem n-Butanol-Essigsäure-Wasser-Gemisch, anfänglich im Verhältnis 4 : 1 : 5 später im Verhältnis 4 : 1 : 1, das sich sehr gut bewährte. Die Durchlaufzeit betrug, je nach Jahreszeit und Raumtemperatur 2 1/2 bis 4 Tage. Die Lösungen wurden mit geeichten Kapillarpipetten auf das Papier gebracht. Die Entwicklung erfolgte durch Bespritzung mit einer 1 p. 100 Lösung von p-Anisidin-Hydrochlorid in absolutem Alkohol. Um eine gleichmässige Durchdringung des Papiers mit dem Spritzmittel zu gewährleisten, was für die photometrische Messmethode wichtig ist, wurde die Spritzung auf dem Hintergrund einer beleuchteten Milchglasscheibe vorgenommen (*Linskens*). Die luftgetrockneten Chromatogramme wurden sodann in einem in Liebefeld konstruierten elektrischen Heizofen (*Maurizio* 1957) bei 110-120°C, 5-15 Minuten entwickelt.

Zur quantitativen Bestimmung der Zucker in den Chromatogrammen verwendete ich anfänglich die von *Partridge und Westall*, *Flood*, *Hirst und Jones*, *Nelson und Somogyi* beschriebenen Methoden. Danach werden die Randpartien des Chromatogramms entwickelt und die dazwischen liegende, nicht entwickelte Mittelpartie in Streifen geschnitten. Die darauf befindlichen Zucker werden im Rücklaufkühler eluiert, Fruktose und Glukose direkt, Saccharose nach Inversion kolorimetrisch bestimmt. Ich verwendete zur Inversion das Invertase Concentrate des British Drughouse Ltd., für die kolorimetrische Bestimmung das *Beckmann* Quarz-Spektrophotometer.

In den letzten drei Jahren ging ich dazu über die quantitative Bestimmung der Zucker in den Papierchromatogrammen mit dem photoelektrischen Leukometer auszuführen. Es handelt sich dabei um eine direkte photometrische Messmethode, mit Hilfe einer im Messkörper (Leukometer) eingebauten Photozelle (Selenphotoelement), die an ein Galvanometer (Multiflex-Galvanometer, *Lange*, Berlin) angeschlossen ist. Die Methode ist von *Sulser* zur quantitativen Papierchromatographie in

der Lebensmittelchemie ausgearbeitet worden und hat sich auch in Arbeiten über Nektar und Honig bewährt. Sie ist, im Vergleich zur Eluierungsmethode zeitsparend und erlaubt in der gleichen Zeit und bei gleicher Sicherheit, ein wesentlich umfangreicheres Material zu verarbeiten. Ein auf breiter Basis angelegter Vergleich der beiden Methoden ist im Gange. Nach den bisherigen Beobachtungen scheinen die mit der Leukometermethode bestimmten Zuckermengen im allgemeinen etwas niedriger zu sein, als die durch Eluierung gewonnenen. Es ist möglich, dass diese Unterschiede zum Teil durch Fehlerquellen der Eluierungsmethode entstehen, indem zusätzliche, aus der Zellulose des Papiers stammende Zuckermengen mitbestimmt werden (*McDonald*).

Die Anordnung der Chromatogramme für die Leukometermethode ist aus den Abbildungen 1 und 2 ersichtlich. In den Randpartien werden Standard-Lösungen von Fruktose, Glukose, Saccharose, Maltose, Melezitose und Raffinose aufgetragen, welche die Zucker in Mengen von 25, 50, 100, und 200 mcg, berechnet auf das Pipettenvolumen enthalten. In der Mittelpartie sind die geprüften Nektar-oder Honiglösungen aufgetragen. Nach der Entwicklung des ganzen Blattes werden die Flecke jeder Zuckerart mit dem Leukometer gemessen, wobei als Blindwert (zur Ausschaltung des Papierfarbwertes) ein freies Feld in der nächsten Umgebung des gemessenen Zuckerflecks gewählt wird. Um die Schwankungen zwischen den Einzelbestimmungen auf ein Mindestmass zu beschränken, wurden die geprüften Lösungen in je zwei Parallelpunkten auf die Chromatogramme gebracht, diese in zwei Wiederholungen geführt und jeder Zuckerfleck auf beiden Papierseiten gemessen. Die endgültigen Resultate sind demnach Mittelwerte aus 8 Ablesungen an 4 Zuckerflecken. Die Nektaruntersuchungen wurden, soweit als möglich in mehreren Wiederholungen aus verschiedenen Probeentnahmen, die Honiguntersuchungen meist in zwei Wiederholungen mit beiden Bestimmungsmethoden ausgeführt.

Die Galvanometerablesungen der Flecke der 4 Standardlösungen werden, separat für jedes Chromatogramm und jeden Zucker, auf halblogarithmischem Papier aufgetragen. Sie ergeben Eichkurven, auf welchen die Galvanometerwerte der Zuckerflecke in mcg pro Pipettenvolumen abgelesen werden. Daraus lassen sich die Zuckermengen in mg/ccm der geprüften Lösung umrechnen (Einzelheiten der Leukometer-Methode s. *Sulser*).

Zur Festhaltung der qualitativen Ergebnisse wurden die Chromatogramme photographiert. Die Resultate der quantitativen Zuckerbestimmungen wurden zunächst in mg/ccm berechnet und dann in Prozenten ausgedrückt, wobei als 100 p. 100 die Summe der Fruktose-, Glukose- und Saccharosewerte angenommen ist. In den nachfolgenden Tabellen ist jeweils der prozentuale Anteil der drei Hauptzucker, sowie

ihr gegenseitiges Verhältnis angegeben (Fr Gl ; S Fr $\pm$ Gl). Tabelle 8 enthält ausserdem die Bestimmungsergebnisse für Maltose und höhermolekulare Zuckerarten*.

ERGEBNISSE

Wie weiter oben erwähnt wurde, besitzen Naturhonige im allgemeinen ein ausgeglichenes Zuckerspektrum, das jedoch, je nach der Herkunft der daran beteiligten Rohstoffe gewisse charakteristische Abweichungen zeigen kann. Als Grundlage zur Beurteilung solcher, auf einseitige Tracht zurückgehender Abweichungen kann das Zuckerbild von Blüten-Mischhonigen dienen, die aus gleichzeitiger Tracht von mehreren Pflanzenarten stammen. Im folgenden werden deshalb zunächst die Untersuchungsergebnisse von Blüten-Mischhonigen und der an ihnen beteiligten Nektararten, und im Anschluss daran die für Spezialtrachten charakteristischen Abweichungen besprochen.

I. — Blüten-Mischhonige.

Die Untersuchung der Blüten-Mischhonige umfasst 74 Honigproben schweizerischer und ausländischer Herkunft, die aus Mischtracht von Frühjahrs- und Sommerpflanzen stammen und keine Honigtaubestandteile enthalten. Als hauptsächliche Nektarspender sind daran beteiligt : Obstbäume (*Pirus*- und *Prunus*-Arten), *Rubus*-Arten, *Taraxacum officinale* Weber, Cruciferen, *Aesculus Hippocastanum* L., *Heracleum Sphondylium* L., *Myosotis* sp. und Leguminosen. Der Anteil der einzelnen Formen blieb in den Grenzen des Begleitpollens.

Betrachtet man die in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellten, und die aus der Literatur bekannt gewordenen Ergebnisse der papierchromatographischen Untersuchung von Nektar verschiedener Pflanzenarten, so fällt vor allem auf, in wie weiten Grenzen das Mengenverhältnis der drei Hauptzucker schwankt. In manchen Pflanzenfamilien zeigt das Zuckerbild des Nektars einen einheitlichen Typus, in andern bestehen von Gattung zu Gattung und von Art zu Art sehr grosse Unterschiede. So enthält z. B. der Nektar aller bisher untersuchten Cruciferen fast ausschliesslich Hexosen, während bei den Leguminosen und Labiaten

* NOTE RÉSUMÉE CONCERNANT LES TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES UTILISÉES

Les chromatogrammes ont été exécutés sur papier Whatman n° 1, en chromatographie descendante. Comme solvant on a utilisé le mélange n-Butanol - Acide acétique - Eau dans les proportions : 4, 1, 5 ou 4, 1, 1. Le développement a été effectué au moyen d'une solution alcoolique à 1 p. 100 de chlorhydrate de p-anisidine. Pour la détermination quantitative des sucres dans les chromatogrammes, on a utilisé tout d'abord la méthode d'élution décrite par PARTRIDGE et WESTALL, FLOOD, HIRST et JONES, NELSON ainsi que par SOMOGYI, puis ensuite la méthode du leucomètre selon SULSER. Cette dernière permet une mesure photométrique directe des taches de sucre. Dans les tableaux sont représentés les résultats des déterminations quantitatives des trois sucres principaux en p. 100 : le total lévulose $\rightarrow$ glucose $\rightarrow$ saccharose est pris comme base 100. Les tableaux contiennent par ailleurs les rapports entre les différents sucres (L/G ; S/L $\pm$ G) $\rightarrow$. Dans le tableau 8 sont indiqués les résultats des dosages des trois sucres principaux ainsi que du maltose et des oligosaccharides.

stets grössere Mengen Saccharose vorhanden sind; bei den Rosaceen sind innerhalb der einzelnen Gattungen beide Typen des Zuckerspektrums zu finden. Ebenso grossen Schwankungen ist das gegenseitige Verhältnis der beiden Hexosen unterworfen (s. Tab. I, 3-7, 9). Es war deshalb anzunehmen, dass in Mischhonigen, die aus gleichzeitiger Tracht von verschiedenen, in Bezug auf das Zuckerspektrum voneinander abweichenden Nektararten stammen, der Einfluss der Zuckerverhältnisse der Rohstoffe weitgehend ausgeschaltet ist.

TABELLE I. — *Papierchromatographische Untersuchung von Nektar verschiedener Pflanzenarten und von Blütenmischhonigen.*

TABLEAU I. — *Examen par chromatographie sur papier du nectar de différentes plantes et de miels de fleurs variées.*

Bezeichnung Désignation	Zahl der Proben Nombre des échantillons	Methode* Méthode*	Zuckerarten in % Sucres en %			Verhältnis der Zuckerarten Proportion des différents sucres	
			Fructose Lévuiose	Glukose Glucose	Saccharose Saccharose	Fr/Gl L/G	S/Fr + Gl S/L + G
Nektar : Nectar :							
Aesculus Hippoc...	2	L	2,6	1,1	96,3	2,48	26,32
Heracleum Sphond.	3	L/S	47,4	46,7	5,9	1,01	0,06
Pirus communis ...	5	S	41,3	54,8	3,9	0,75	0,04
Pirus Malus.....	3	L/S	15,8	15,8	68,4	1,00	2,10
Prunus avium.....	2	L/S	22,2	21,1	56,7	1,05	1,31
Prunus Cerasus ...	1	S	42,1	40,0	17,9	1,05	0,22
Prunus domestica .	1	S	35,3	33,0	30,8	1,04	0,44
Rubus fruticosus ...	1	S	34,1	37,9	28,0	0,90	0,30
Rubus Idaeus	2	S	49,7	48,8	1,5	1,02	0,015
Salix caprea	1	L	15,9	15,6	68,5	1,01	2,17
Taraxacum offic. ...	3	L/S	36,7	45,4	17,9	0,81	0,22
Blüten-Mischhonige	74	L/S	50,8	46,5	2,7	1,09	0,028
Miels de fleurs variées.							
Honig aus der							
Ernte 1895	1	L/S	50,4	45,5	4,1	1,10	0,042
Miel récolté en 1895							

* L = Leukometermethode, Méthode du leucomètre.

S = Somogyi-Nelsonmethode, Méthode de Somogyi-Nelson.

Die papierchromatographische Untersuchung der Blüten-Mischhonige bestätigt diese Annahme, denn ihr Zuckerbild ist durch einen annähernden Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Hexosen (i. M. Fr/Gl = 1,09) und einen niedrigen Saccharosegehalt (i. M. S/Fr + Gl = 0,028) gekennzeichnet (Tab. I). Ausserdem sind in den Chromatogrammen der Mischhonige fast immer schwache Flecke von Maltose und Oligosacchariden zu finden. Sehr charakteristisch für das Zuckerbild der Blüten-Misch-

honige, und des Blütenhonigs im allgemeinen ist das Auftreten von « Doppelflecken » in den Chromatogrammen. Darunter verstehe ich Zuckerflecke mit annähernd gleichen R_f -Werten, die im Chromatogramm knapp untereinander lokalisiert sind. Ein solcher Doppelfleck findet sich regelmässig auf der Höhe der Maltose und dürfte der Maltose und Isomaltose entsprechen; ein zweiter, aus 2 oder 3 Flecken bestehender, liegt auf der Höhe der Melezitose und umfasst wahrscheinlich die Trisaccharide Erlöse, Kestose und Melezitose (Abb. 2, 3, 12, 15 usw. *Goldschmidt* und *Burkert*, dort weitere Literatur).

ABBILDUNG 3. — Papierchromatogramme von 6 schweizerischen Blüten-Mischhonigen. Bei einigen sind deutliche Doppelflecke sichtbar auf der Höhe der Maltose (Maltose/Isomaltose) und der Melezitose (Erlöse/Kestose/Melezitose). V: Vergleichszucker, a-f: Honige.

FIG. 3. — Chromatogrammes de six miels suisses de fleurs mélangées. Chez certains de ces miels, les taches doubles sont nettement visibles au niveau du maltose (maltose/isomaltose) et du mélézitose (erlose/kestose/mélézitose). V: sucres témoins, a-f: miels.

Dieses Zuckerbild ist ein Produkt aus dem Zusammenspiel mehrerer Faktoren. Es kann als typisch für Blütenhonig gelten und als « Norm » für die Beurteilung von Sortenhonigen dienen. Es wird einerseits durch die ursprünglich in den Rohstoffen enthaltenen Zuckerarten und Fermente, anderseits durch die Invertasen der Bienensekrete, die während des Reifungsprozesses in den Honig gelangen, beeinflusst. Auch das Alter des Honigs, d. h. die Einwirkungszeit der Invertasen spielt dabei eine gewisse Rolle.

Die Karbohydrasen der Biene, welche während der Reifung in den Honig gelangen stammen zur Hauptsache aus dem Sekret der Pharynx-

drüsen. Sie sind fähig die zusammengesetzten Zucker des Rohstoffs in einfache Zuckerarten, unter gleichzeitiger Bildung von Oligosacchariden abzubauen. Die ursprünglich vorhandene Saccharose wird dabei in kurzer Zeit hydrolysiert, wobei das endgültige Verhältnis zwischen den entstandenen Hexosen (Fructose und Glukose) annähernd 1,00 beträgt (*Maurizio* 1957, 1959 und noch nicht publizierte quantitative Untersuchungen).

ABBILDUNG 4. — Papierchromatogramm eines über 60 Jahre alten Blüten-Mischhonigs.

V : Vergleichszucker, a : Honig.

Fig. 4. — Chromatogramme d'un miel de fleurs mélangées, vieux de plus de 60 ans.

V : sucres témoins, a : miel.

Interessant ist die Frage, wieweit das Zuckerbild des Honigs von der Lagerungszeit abhängig ist. Ich hatte Gelegenheit diese Frage an einem 1895 geernteten, auf dem Estrich eines alten Hauses gelagerten Blüten-Mischhonig zu prüfen. Als er nach rund 60 Jahren zur Untersuchung kam, war dieser Honig zwar verfärbt, jedoch unvergoren und im Geschmack völlig normal. Das Ergebnis der papierchromatographischen Untersuchung ist aus Abb. 4 und Tabelle 1 ersichtlich. Das Verhältnis zwischen Fructose und Glukose beträgt in diesem Honig 1,10, der Saccharosegehalt ent-

spricht noch völlig demjenigen frischer Blütenhonige ($S/Fr + Gl = 0,042$, Tab. 1). Der Honig zeigt ein typisches Zuckerbild, mit starken Fruktose- und Glukoseflecken, und schwachen Flecken von Saccharose, Maltose und mehreren Oligosacchariden (Abb. 4). Dieser Befund beweist, dass der Saccharose-Abbau im Honig sehr langsam vor sich geht und auch nach 60 Jahren noch nicht völlig beendet ist. Es ist anzunehmen, dass die Hydrolyse im Honig durch irgendwelche Faktoren (pH, hoher Zuckergehalt) gehemmt wird und nie bis zum endgültigen Verschwinden der Saccharose führt. Es kann daraus der Schluss gezogen werden, dass das charakteristische Zuckerbild des Honigs sehr stabil und von der Lagerungszeit unabhängig ist. Es eignet sich deshalb als Basis zur Unterscheidung von Naturhonigen und Kunstprodukten, die unter der Bezeichnung « Kunsthonig », « Tafelhonig » usw. auf den Markt kommen.

Die Frage ob sog. « Zuckerfütterungshonige », d. h. Produkte, die aus Zuckerbeifütterung in Bienenvölkern während der Trachtzeit entstehen, anhand der papierchromatographischen Untersuchung von reinen Naturhonigen unterschieden werden können, ist schon mehrfach diskutiert worden. Nach *Täufel* und *Reiss* sollen Zuckerfütterungshonige keine höhermolekularen Zuckerarten, sondern nur die drei Hauptzucker enthalten; *Goldschmidt* und *Burkert* fanden dagegen im Winterfütter aus einer Vorratswabe neben den drei Hauptzuckern, noch Maltose, Isomaltose und Erlose. Sie ziehen daraus den Schluss, dass Maltose, Isomaltose, Erlose, Dextrantriose und 4-Glucosyl-dextrantriose als Produkte der Transglykosidierung im Bienenkörper entstehen, während Saccharose, Kestose, Melezitose und Raffinose von den Bienen in den Rohstoffen eingetragen werden.

Meine Untersuchungen umfassen einige experimentell gewonnene Zuckerfütterungshonige. Sie stammen aus Versuchen, in welchen Völker eines Standes, die auf Waagen standen, in der Trachtzeit täglich mit gleichviel, oder halb soviel Zuckerwasser gefüttert wurden, wie sie während des Tages an Gewicht zugenommen hatten (Einzelheiten der Versuche *Maurizio*, 1949). Solche, während der Trachtzeit aus teilweiser Zuckerfütterung entstandene Honige entsprechen den wirklichen Verhältnissen im Handel besser, als die in der Literatur erwähnten, aus reiner Zuckerfütterung oder aus Winterwaben stammenden Produkte, die kaum zum Verkauf gelangen.

Die Resultate meiner Untersuchung von Zuckerfütterungshonigen sind aus Tabelle II und Abb. 5 ersichtlich. Es geht daraus hervor, dass das Zuckerspektrum der Zuckerfütterungshonige völlig demjenigen normaler Mischhonige entspricht. Weder im Verhältnis zwischen Fruktose und Glukose, noch im Saccharosegehalt, oder dem Vorkommen von Oligosacchariden ist zwischen den normalen Vergleichshonigen und den Zuckerfütterungshonigen ein fassbarer Unterschied festzustellen. Leider bietet

ABILDUNG 6. — Papierchromatogramme von Nektar von *Robinia hispida*. — a : Frischnektar. — b : Nektar nach 7-monatiger Lagerung bei + 40°C. — c : Nektar nach 7-monatiger Lagerung bei — 100°C. — V : Vergleichszucker.

Fig. 6. — Chromatogrammes de nectar de *Robinia hispida*. — a : Nectar frais. — b : Nectar après 7 mois de conservation à + 40°C. — c : Nectar après 7 mois de conservation à — 100°C. — V : Sucres témoins.

ABILDUNG 5. — Papierchromatogramme eines Zuckerfütterungshonigs. — a : normaler Vergleichshonig. — b : Zuckerfütterungshonig 1 : 1. — c : Vergleichszucker.

Fig. 5. — Chromatogrammes d'un miel de nourrissement au sucre. — a : miel témoin normal. — b : miel de nourrissement au sucre 1 : 1. — c : sucres témoins.

demnach die Papierchromatographie, ähnlich wie die makrochemische Analyse keine sicheren Grundlagen zum Nachweis von Zuckerfütterung im Honig.

TABELLE II. — *Papierchromatographische Untersuchung von Zuckerfütterungshonigen.*

TABLEAU II. — *Examen par chromatographie sur papier de miels de nourrissement au sucre.*

Bezeichnung Désignation	Zahl der Proben Nombre des échan- tillons	Methode Méthode	Zuckerarten in % Sucres en %			Verhältnis der Zuckerarten Proportion des différents sucres	
			Fruktose Lévuiose	Glukose Glucose	Saccharose Saccharose	Fr/Gl L/G	S/Fr + Gl S/L + G
Kontrolle (Vergleichsvölker ohne Zuckerfütt. Témoïn (colonies témoins sans nourrissement au sucre).	4	L/S	55,2	42,8	2,0	1,29	0,02
Zuckerbeifütterung Zucker/Honig 1 : 2	3	L/S	52,9	43,4	3,7	1,22	0,038
Nourrissement au sucre 1 : 2.							
Zuckerbeifütterung Zucker/Honig 1 : 1	2	L/S	52,1	43,4	4,5	1,20	0,047
Nourrissement au sucre 1 : 1.							

2. — Blüten-Sortenhonige.

Leguminosen.

Die Leguminosen gehören in der ganzen Welt zu den wichtigsten Trachtpflanzen, die bestimmend sind für das Zustandekommen der Honigernte. In Mittel- und Nordeuropa und in Nordamerika stehen Kleearten im Vordergrund (*Trifolium repens* L., *Tr. hybridum* L., *Tr. pratense* L.); in Mittel-, Süd- und Südosteuropa spielen Esparsette (*Onobrychis viciifolia* Scop.) und Robinie (*Robinia pseudacacia* L.) eine wichtige Rolle. Luzernehonige (*Medicago sativa* L.) sind in Europa selten, sie kommen vor allem in gewissen Gegenden der Vereinigten Staaten und Kanadas zur Ernte. Als Spezialtrachten sind zu erwähnen: Hornklee (*Lotus corniculatus* L.) in europäischen Berggebieten, Hahnenkamm (*Hedysarum coronarium* L.) im Mittelmeerraum, Steinkleearten (*Melilo-*

tus albus Desr., *M. officinalis* (L.) Lam.) in Nordamerika und die Sinnpflanze (*Mimosa pudica* L.) in subtropischen Gebieten.

Ich hatte Gelegenheit eine Anzahl von Robinien-, Isparsette-, Luzerne-, Weiss- und Rotklee-Sortenhonigen zu verarbeiten. Die Resultate sind in den Abb. 6-10 und Tabelle III zusammengestellt.

Robinienhonige.

Die *Robinia*-Arten gehören zu den am besten bearbeiteten Bienen-trachtpflanzen. Es liegen heute eingehende Untersuchungen über den Phloemsaft, den Nektar und den Honig vor.

Der Phloemsaft von *Robinia pseudacacia* enthält als einzigen Zucker, Saccharose (Parker, Wanner, Ziegler, Zimmermann 1957). Im frisch gewonnenen Nektar herrscht sowohl bei *Robinia pseudacacia*, wie bei *Robinia hispida* Saccharose mit über 50 p. 100 vor (Tab. III, Abb. 6 a). Oligosaccharide sind nicht vorhanden; unter den Spaltprodukten ist ca 3,5 mal mehr Fruktose als Glukose zu finden (Tab. III). Wird der Nektar in zugeschmolzenen Glaskapillaren gelagert und in gewissen Zeitabständen auf Papier gebracht, so lässt sich der Saccharoseabbau im Chromatogramm verfolgen. Nach Zimmermann (1954) nimmt der Fruktosegehalt in gelagertem *Robinia*-Nektar während der ersten 30 Tage schneller zu, als der Glukosegehalt. Nach meinen Versuchen gleicht sich bei längerer Lagerung im Kühlschrank das Verhältnis zwischen Fruktose und Glukose allmählich aus, wobei die Lagerungstemperatur eine wichtige Rolle spielt. So fand sich z. B. im Nektar von *Robinia hispida* nach 7-monatiger Lagerung bei $+4^{\circ}\text{C}$ annähernd gleich viel Fruktose, wie Glukose (Fr/Gl = 1,17), während die Hydrolyse bei -10°C wesentlich langsamer vor sich ging, so dass nach dieser Zeit der Saccharosegehalt noch fast unverändert war und das Fruktose/Glukose-Verhältnis noch 2,38 betrug (Tab. III). In den Chromatogrammen des gelagerten Nektars erschienen neben Saccharose, Fruktose und Glukose deutliche Flecke von mindestens 4 Oligosacchariden, die im frischen Nektar fehlen (Abb. 6 b, c).

Das chromatographische Bild einseitiger Robinienhonige zeigt mehr oder weniger deutliche Saccharose- und Maltoseflecke und 3-4 Flecke von Oligosacchariden (Abb. 7). Der Saccharosegehalt ist in frisch geernteten Honigen wesentlich höher, als in längere Zeit hindurch gelagerten. Zwei Honigproben aus der Ernte 1958 enthielten 9,9 und 10,5 p. 100 Saccharose und hatten ein Verhältnis S/Fr + Gl von 0,11 und 0,12 (das Chromatogramm einer dieser Proben ist in Abb. I dargestellt). In Robinienhonigen aus früheren Jahren betrug der Saccharoseanteil 2-6 p. 100, i. M. 4,2 p. 100 und das Verhältnis S/Fr + Gl = 0,02-0,06, i. M. 0,045 (Tab. III).

Den Hauptanteil bilden Fruktose und Glukose, wobei in den Chromatogrammen das mengenmässige Vorherrschen von Fruktose schon von Auge zu erkennen ist. Nach der quantitativen Analyse enthalten einseitige Robinienhonige ungefähr anderdhalb mal mehr Fruktose als Glukose (Fr/Gl i. M. 1,6, Tab. III). Der für *Robinia*-Nektar charakteristische hohe Fruktosegehalt wirkt sich demnach noch im Honig aus. Dieser Eigenschaft verdankt der Robinienhonig seine Konsistenz. Einseitige Robinienhonige bleiben sehr lange flüssig und beginnen erst nach mehreren Jahren zu kristallisieren.

V

ABBILDUNG 7. — Papierchromatogramme von 4 Robinien-Sortenhonigen mit 70-80 p. 100 Pollen von *Robinia pseudacacia*. V : Vergleichszucker.

FIG. 7. — Chromatogrammes de quatre miels purs de *Robinia* avec 70 à 80 p. 100 de pollen de *Robinia pseudacacia*. V : Sucres témoins.

Werden die untersuchten Honige nach dem prozentualen Gehalt an *Robinia*-Pollen unterteilt, so sind zwischen den einzelnen Gruppen keine nennenswerten Unterschiede des Zuckerspektrums festzustellen. In Honigen mit einem Anteil von 70-80 p. 100, und von 50-70 p. 100 *Robinia*-Pollen beträgt das Verhältnis Fruktose/Glukose 1,59, resp. 1,63; in Proben, die *Robinia* als Begleitpollen führen (30-44 p. 100) beträgt dieses Verhältnis 1,71 (Tab. III). Die Unterschiede zwischen den drei Gruppen sind so gering, dass man vom Standpunkt der Zuckerverhältnisse schon Honige mit einem *Robinia*-Begleitpollen als blütenreine Robinienhonige aussprechen kann. Diese Beobachtung stimmt mit den Befunden

TABELLE III. — *Papierchromatographische Untersuchung von Nektar und Honig von Leguminosen.*
 TABLEAU III. — *Examen par chromatographie sur papier de nectars et de miels de Légumineuses.*

Bezeichnung Désignation	Pollenzählung, Leetpollen in % Numerations polliniques Pollen dominant en %	Zahl der proben Nombre échan- tillons	Methode Méthode	Zuckerarten in % Sucres en %			Verhältnis der Zuckerarten Proportion des différents sucres	
				Fructose Léculose	Glukose Glucose	Saccha- rose Saccha- rose	Fr/Gl L/G	S/Fr + Gl S/L + G
Nektar : Lotus corniculatus		1	L	20,8	16,8	62,4	1,24	1,66
Medicago sativa (Fulgata etc.)				28,0	14,0	55,0	2,0	1,31
Melilotus alba (Fulgata etc.)				24,0	27,0	36,0	0,89	0,70
Onobrychis viciifolia (frisch, frais)		3	L/S	19,0	19,4	61,6	0,98	1,60
Onobrychis viciifolia (7 Monate bei + 4°C, 7 mois à + 4°C)		3	L	41,9	49,9	8,2	0,84	0,089
Onobrychis viciifolia (7 Monate bei - 10°C, 7 mois à - 10°C)		3	L	21,2	24,2	64,6	0,88	1,20
Robinia pseudacacia		2	S	33,6	9,7	56,7	3,46	1,31
Robinia hispida (frisch, frais)		2	S	27,5	7,6	64,9	3,61	1,31
Robinia hispida (7 Monate bei + 4°C, 7 mois à + 4°C)		4	S	34,0	29,1	36,9	1,17	0,58
Robinia hispida (7 Monate bei - 10°C, 7 mois à - 10°C)		4	S	25,3	10,6	64,1	2,38	1,78
Trifolium hybridum		3	S	13,6	17,1	69,3	0,79	2,26
Trifolium incarnatum		2	S	16,7	13,2	70,1	1,26	2,31
Trifolium pratense		9	L/S	27,1	10,1	62,8	2,68	1,69
Trifolium repens		3	S	13,3	16,4	70,3	0,81	2,35
Honig : Miel :								
Hedysarum coronarium	90	1	L	49,2	47,0	3,8	1,05	0,039
Lotus corniculatus	51-67	3	L	52,3	42,9	4,8	1,23	0,05
Lotus corniculatus	37-42	5	L/S	50,3	48,2	1,5	1,04	0,015
Medicago sativa	16-52	11	L/S	52,2	44,6	3,2	1,17	0,033
Medicago sativa	3-15	9	L/S	49,9	43,1	7,0	1,16	0,075
Melilotus sp. (Austrian)		16	---	39,1	32,6	1,2	1,19	0,016
Onobrychis viciifolia	71-86	7	L/S	51,3	40,8	8,4	1,26	0,092
Onobrychis viciifolia	50-70	11	L/S	54,1	42,9	3,0	1,26	0,031
Onobrychis viciifolia	16-49	10	L/S	55,0	42,8	2,2	1,28	0,022
Robinia pseudacacia	71-80	4	L/S	59,2	37,1	3,7	1,59	0,038
Robinia pseudacacia	50-70	3	L/S	59,9	36,8	3,3	1,63	0,034
Robinia pseudacacia	30-44	8	L/S	60,1	34,9	5,0	1,71	0,053
Trifolium pratense	50-75	7	L	50,1	49,0	0,9	1,02	0,009
Trifolium repens	71-98	6	L	55,2	44,2	0,6	1,25	0,006
Trifolium repens	40-70	4	L	50,7	46,0	3,3	1,10	0,034

der quantitativen Pollenanalyse überein, wonach ein Honig schon als blütenrein zu betrachten ist, wenn er 40 p. 100 *Robinia*-Pollen im mikroskopischen Bild enthält (Maurizio 1949, 1958). Das Beispiel des Robinienhonigs zeigt, dass das Zuckerspektrum des reifen Honigs in gewissen Fällen von den Nektarfermenten beeinflusst wird, und dass die papierchromatographische Untersuchung, in Kombination mit der Pollenanalyse, als Hilfsmittel zur Beurteilung der botanische Herkunft des Honigs beigezogen werden kann.

Esparsettehonige.

Der frisch gewonnene Nektar von *Onobrychis viciifolia* enthält praktisch nur drei Zuckerarten, unter welchen Saccharose mit ca 60 p. 100

ABBILDUNG 8. — Papierchromatogramme von Nektar von *Onobrychis viciifolia*, *Trifolium pratense* und *Lotus corniculatus*. — *a* : Frischnektar von *Onobrychis viciif.* — *b* : Nektar von *Onobrychis viciif.* nach 7-monatiger Lagerung bei $+4^{\circ}\text{C}$. — *c* : Nektar von *Onobrychis viciif.* nach 7-monatiger Lagerung bei -10°C . — *d* : Frischnektar von *Trifolium pratense*. — *e* : Frischnektar von *Lotus corniculatus*. — *V* : Vergleichszucker.

FIG. 8. — Chromatogrammes de nectar d'*Onobrychis viciifolia*, *Trifolium pratense* et *Lotus corniculatus*. — *a* : Nectar frais d'*Onobrychis viciifolia*. — *b* : Nectar d'*Onobrychis viciifolia* après 7 mois de conservation à 4°C . — *c* : Nectar d'*Onobrychis viciifolia* après 7 mois de conservation à -10°C . — *d* : Nectar frais de *Trifolium pratense*. — *e* : Nectar frais de *Lotus corniculatus*. — *V* : Sucres témoins.

vorherrscht ($S/\text{Fr} + \text{Gl} = 1,60$). Im Chromatogramm erscheinen ausserdem noch zwei knapp sichtbare Flecke, die Zuckern mit niedrigen R_F -Werten entsprechen (Abb. 8a). Fruktose und Glukose treten im frischen *Onobrychis*-Nektar, im Gegensatz zum Nektar der *Robinia*-Arten in annähernd gleichen Mengen auf ($\text{Fr}/\text{Gl} = 0,98$, Tab. 1). Wird der Nektar

im Kühlschrank gelagert, so erscheinen im Chromatogramm zahlreiche Oligosaccharidflecke, die bis zum Startpunkt reichen (Abb. 8 *b*). Der Glukosegehalt scheint während der Lagerung schneller zu steigen als der Fruktosegehalt (Fr/Gl nach 7 Monaten = 0,84 und 0,88, Tab. 3). Auch hier wird die Hydrolyse durch niedrige Temperatur stark verlangsamt. So enthielt der bei + 4°C gelagerte Nektar nach 7 Monaten nur noch 8 p. 100 Saccharose während der Saccharosegehalt des bei — 10°C gehaltenen Nektars noch fast unverändert war (Tab. III, Abb. 8*c*).

In Chromatogrammen von Esparsettehonigen erscheinen regel-

ABBILDUNG 9. — Papierchromatogramme von 6 Esparsette-Sortenhonigen mit über 70 p. 100 *Onobrychis*-Pollen. V : Vergleichszucker.

FIG. 9. — Chromatogrammes de six miels purs de sainfoin avec plus de 70 p. 100 de pollen de sainfoin. V : Sucres témoins.

mässig neben Fruktose und Glukose, mehrere Zuckerflecke, welche der Saccharose, der Maltose und Oligosacchariden entsprechen (Abb. 9).

Die 28 untersuchten Esparsettehonige wurden nach dem Gehalt an *Onobrychis*-Pollen in drei Gruppen eingeteilt. Zwischen diesen Gruppen sind in Bezug auf den Fruktose- und Glukosegehalt keine Unterschiede vorhanden. Dagegen lässt sich bei den Honigen, im Vergleich zum *Onobrychis*-Nektar eine Zunahme von Fruktose feststellen (Fr/Gl im Nektar = 0,98, im Honig = 1,26–1,28, Tab. III). Die Tendenz zur Fruktose-Anreicherung bei Honigen, deren Rohstoff mehr Glukose als Fruktose enthält, dürfte auf einer Transglukosidierung durch die Bienen-invertasen beruhen.

Eine gewisse Abstufung zwischen den drei Honiggruppen lässt der Saccharosegehalt erkennen. Bei extrem einseitigen Esparsettehonigen

beträgt der Saccharoseanteil i. M. 8 p. 100 ($S/Tr + Gl = 0,09$), in Honigen mit geringerem *Onobrychis*-Pollen-Gehalt sinkt er auf 2-3 p. 100 ($S/Tr + Gl = 0,022-0,031$, Tab. III). Nur Esparsettehonige mit einem sehr hohen Anteil an *Onobrychis*-Pollen (über 70 p. 100) scheinen demnach ein charakteristisches Zuckerspektrum zu besitzen, alle übrigen verhalten sich wie Blüten-Mischhonige. Diese Feststellung ist insofern interessant als ein Teil der *Onobrychis*-Honige sich in der quantitativen Pollenanalyse als ziemlich pollenarm erwiesen hat, so dass der Vorschlag gemacht wurde, Esparsettehonige als blütenrein zu betrachten, wenn sie ca 40 p. 100 *Onobrychis*-Pollen enthalten (Maurizio 1958).

Kleehonige.

Der frisch gewonnene Nektar von *Trifolium repens*, *Tr. hybridum*, *Tr. pratense* und *Tr. incarnatum* enthält in der Regel nur drei Zuckerarten, Fruktose, Glukose und Saccharose. Bei allen vier untersuchten Kleearten herrscht im Chromatogramm des Nektars Saccharose mit 60-70 p. 100 vor. Unterschiede sind dagegen vorhanden in Bezug auf den Anteil Fruktose und Glukose und die Bildung von Oligosacchariden. Während nach meinen Beobachtungen und den Befunden von Furgala und Mitarb., der Nektar von *Trifolium repens* und *Tr. hybridum* stets mehr Glukose als Fruktose enthält ($Fr/Gl = 0,79-0,88$), herrscht im Rotklee- und Inkar-natklee-Nektar, Fruktose vor ($Fr/Gl = 1,27-2,68$, Tab. III). Ausserdem muss Rotkleenektar eine wirksamere Invertase besitzen, denn es kommt öfters vor, dass in Nektar, der nach 24-stündiger Abdeckung mit Gazebeuteln gewonnen wurde, die Saccharosehydrolyse schon in vollem Gange ist und im Chromatogramm neben den drei Hauptzuckern eine ganze Anzahl von Oligosacchariden erscheint (Abb. 8 d). Bei Weiss- und Bastardkleenektar habe ich diese Erscheinung bisher nie beobachtet.

In Klee-Sortenhonigen sind diese Unterschiede weitgehend ausgeglichen. Sowohl Weiss- wie Rotkleehonige enthalten knapp mehr Fruktose als Glukose ($Fr/Gl = 1,02-1,25$, Tab. III); der Saccharosegehalt ist in beiden stark reduziert ($S/Tr + Gl = 0,006-0,009$, Tab. III. Abb. 10 a, b). Nur Weisskleehonige mit einem unter 70 p. 100 liegenden Anteil von *Trifolium-repens*-Pollen besitzen einen höheren Saccharosegehalt ($S/Tr + Gl = 0,034$ Tab. III). Ähnliche Zuckerverhältnisse fand Austin in zwei einseitigen Bastardkleehonigen. Diese Befunde weisen auf das Vorhandensein einer Saccharase hin, die aus dem Nektar stammend, wirksam genug ist, um sich noch im Honig bemerkbar zu machen. Sie bestätigen die oben angeführte Beobachtung, wonach die Saccharose-Hydrolyse im Rotkleenektar sehr früh einsetzt und schon in der Blüte zur Bildung von Oligosacchariden führt. Die Kleehonige sind demnach durch ein mengenmässiges Gleichgewicht zwischen Fruktose und Glukose und einen geringen Saccharosegehalt gekennzeichnet.

Luzernehonige.

Im Nektar von *Medicagosativa* besteht ungefähr die Hälfte des Zuckers aus Saccharose, der Rest entfällt zur Hauptsache auf Fruktose, während Glukose und Maltose einen sehr geringen Anteil haben (Tab. III, Angaben nach *Furgala* und Mitarb.).

Honige mit *Medicago*-Leitpollen sind verhältnismässig selten. In Europa kommen sie kaum vor, und auch in den Vereinigten Staaten und Kanada führen die als « alfalfa » bezeichneten Honige, Luzerne meist

ABBILDUNG 10. — Papierchromatogramme von je 2 Rotklee - (a) : Weissklee - (b) : und Luzerne-Honigen. — (c) : V : Vergleichszucker.

FIG. 10. — Chromatogrammes de deux miels de trèfle violet (a) ; deux miels de trèfle blanc (b) et deux miels de luzerne (c). V : sucres témoins.

nur als Begleit-oder Einzelpollen. Unter den 20 von mir untersuchten, als Luzernehonig deklarierten Proben fand sich nur eine mit einem echten *Medicago*-Leitpollen (52 p. 100), in den übrigen war *Medicago* mit 3-36 p. 100 vertreten.

Das Zuckerbild dieser Honige zeigte keine charakteristischen Merkmale. Das Verhältnis zwischen Fruktose und Glukose war mit 1,16-1,17 gut ausgeglichen, der Saccharosegehalt meist ziemlich hoch ($S/(Fr + Gl) = 0.033-0.075$, Tab. III Abb. 10 c). In der Regel waren in den Chromatogrammen Flecke von Maltose und 2-4 Oligosacchariden vorhanden. Eine Unterteilung der untersuchten Proben nach dem Gehalt an Luzernepollen zeitigte keine Unterschiede im Zuckerspektrum zwischen den beiden

Gruppen (Tab. III). *Austin* fand in 7 kanadischen, als Alfalfahonige bezeichneten Proben ein Fruktose/Glukose-Verhältnis das zwischen 1,01 und 1,18 liegt und verhältnismässig niedrige Saccharosewerte (Saccharose/Fruktose + Glukose i. M. 0,021). Diese Ausgeglichenheit des Zuckerbildes kann verschieden gedeutet werden. Entweder ist dieses Zuckerspektrum charakteristisch für Luzernehonige, wobei schon ein geringer Anteil *Medicago*-Pollen einem hohen Nektar-Anteil dieser Pflanze entspricht, oder sind die untersuchten Proben, im Sinne der Pollenausählung als Mischhonige zu betrachten, was ihr uncharakteristisches Zuckerbild erklären würde.

Hornklee-, Steinklee - und Hahnenkammhonige.

Ueber die Zuckerverteilung im Nektar von *Hedysarum coronarium* (Sulla) ist meines Wissens bisher nichts bekannt ; die von mir verarbeitete Probe von Hornkleenektar enthielt fast doppelt so viel Saccharose als Hexosen, und mehr Fruktose als Glukose ($\text{Fr/Gl} = 1,24$; $\text{S/Fr} + \text{Gl} = 1,66$ Tab. III). Oligosaccharide waren darin nicht enthalten. (Abb. 8e). Das Zuckerbild der von mir untersuchten Honigproben blieb im Rahmen der KleeHonige. Bei den HornkleeHonigen zeigen die beiden nach dem prozentualen Anteil *Lotus*-Pollen unterteilten Gruppen gewisse Unterschiede im Zuckerspektrum. Die Proben mit einem *Lotus*-Leitpollen besitzen einen ziemlich hohen Fruktose- und Saccharosegehalt ($\text{Fr/Gl} = 1,23$; $\text{S/Fr} + \text{Gl} = 0,05$), in den Proben mit geringerem *Lotus*-Anteil ist das Verhältnis zwischen Glukose und Fruktose ausgeglichen ($\text{Fr/Gl} = 1,04$) und der Saccharosegehalt niedrig. Der einzige untersuchte italienische Sullahonig zeigte ähnliche Zuckerverhältnisse (Tab. III).

Melilotus-Nektar enthält nach *Furgala* und Mitarbeitern etwas mehr Glukose als Fruktose und verhältnismässig wenig Saccharose (Tab. III). Das Zuckerbild von *Melilotus*-Honigen ist, nach *Austin* demjenigen der übrigen KleeHonige ähnlich. Es zeigt ein ausgeglichenes Fruktose/Glukoseverhältnis und einen geringen Saccharosegehalt (Tab. III).

Labiaten.

Einseitige *Labiaten*-Honige sind in Mittel- und Nordeuropa selten, trotzdem viele Arten dieser Familie zu den ausgiebigsten Nektarspendern gehören. Häufiger werden *Labiaten*-Sortenhonige in Süd- und Südosteuropa und an der pazifischen Küste Nordamerikas geerntet, wo *Rosmarinus officinalis* L., *Lavandula*- und *Salvia*-Arten, *Satureja*-, *Teucrium*- und *Thymus*-Arten, sowie *Stachys annuus* L., als Wild- und Kulturpflanzen, oder Unkräuter weite Verbreitung haben. Mikroskopisch können nach der Pollengestaltung mehrere *Labiaten*-Typen unterschieden werden : die

L (*Lamium*)-Form (*Lamium*, *Stachys*, *Teucrium* usw.), die M (*Majorana*)-Form (*Majorana*, *Mentha*, *Monarda*, *Satureja*, *Thymus*, *Lavandula*, *Origanum*, *Dracocephalum* usw.), und die S (*Salvia*)-Form (*Salvia*, *Rosmarinus*, s. Zander 1935, 1937, 1941).

Die papierchromatographische Verarbeitung des Nektars von Labiaten

ABBILDUNG 11. — Papierchromatogramme von Labiaten-Nektar. — *a*: Frischnektar von *Salvia pratensis*. — *b*: Nektar von *Salvia pratensis* nach 5-monatiger Lagerung bei + 4°C. — *c*: Nektar von *Salvia pratensis* nach 5-monatiger Lagerung bei - 10°C. — *d*: Frischnektar von *Monarda fistulosa*. — *e*: Frischnektar von *Lavandula*. — *V*: Vergleichszucker.

FIG. 11. — Chromatogrammes de nectar de Labiées. — *a*: Nectar frais de *Salvia pratensis*. — *b*: Nectar de *Salvia pratensis* après 5 mois de conservation à + 4°C. — *c*: Nectar de *Salvia pratensis* après 5 mois de conservation à - 10°C. — *d*: Nectar frais de *Monarda fistulosa*. — *e*: Nectar frais de *Lavandula*. — *V*: Sucres témoins.

ergab recht einheitliche Resultate. Danach besitzt frisch aus der Blüte entnommener Nektar von *Salvia*-Arten, *Monarda fistulosa* L. und *Lavandula* sp. einen hohen Saccharosegehalt ($S/Tr + Gl = 1,12-3,27$), mehr Fruktose als Glukose ($Fr/Gl = 1,42-28,78$) und in der Regel mehrere Oligosaccharidflecke (Tab. IV, Abb. 11a, d, e). Der Saccharoseabbau und die Bildung von Oligosacchariden lässt sich besonders schön am gelagerten Nektar von *Salvia pratensis* verfolgen (Abb. 11a-c). Im frischen Zustand enthält dieser Nektar nur drei Zuckerarten; bei

TABELLE IV. — *Papierchromatographische Untersuchung von Nektar und Honig von Labiaten.*
TABLEAU IV. — *Examen par chromatographie sur papier de nectars et de miels de Labiées.*

Bezeichnung Désignation	Pollenauszählung Létopollen in % Numérations polliniques, pollen dominant en %	Zahl der Proben Nombre des échan- tillons	Methode Méthode	Zuckerarten in % Sucres en %			Verhältnis der Zuckerarten Proportion des différents sucres	
				Fructose Lévuiose	Glucose Glucose	Saccha- rose Saccha- rose	Fr/Gl L/G	S/Pr + Gl S/L + G
Nektar : Nectar :								
Lavandula sp.		1	L	24,2	17,0	58,8	1,42	1,43
Monarda fistulosa		6	S	30,6	4,1	68,3	28,78	2,15
Salvia pratensis		2	S	18,5	4,9	76,6	3,80	3,27
Salvia splendens		4	S	39,9	7,1	53,0	5,63	1,12
Honig : Miel :								
Lavandula sp.	10-39	4	L/S	49,4	42,5	8,1	1,16	0,088
Lavandula sp.	7-10	3	L/S	49,0	42,7	8,3	1,15	0,090
Labiates M., Labiées M.	51-70	5	L/S	57,9	38,2	3,9	1,51	0,040
Labiates L., Labiées M.	16-35	4	L/S	57,1	39,5	3,4	1,44	0,035
Rosmarinus offic.	50	1	L/S	50,3	43,8	5,9	1,15	0,064
Rosmarinus offic.	13-18	2	L/S	52,7	40,7	6,7	1,29	0,071
Rosmarinus offic.	25	1	L/S	53,8	39,5	6,7	1,36	0,072
Salvia pratensis	41-72	2	L/S	60,3	36,8	2,9	1,64	0,030
Salvia officinalis	6-30	6	L/S	57,7	39,3	3,0	1,47	0,031

Lagerung in der Temperatur von $+4^{\circ}\text{C}$ ist die Hydrolyse schon nach 6 Wochen in vollem Gange, im Chromatogramm erscheinen neben den drei Hauptzuckern, ein Maltose- und mindestens 4 Oligosaccharidflecke. Nach drei, fünf und neun Monaten ist der Saccharose-Abbau noch nicht abgeschlossen, der Saccharosefleck wird nach und nach schwächer, die Oligosaccharidkette umfasst 6-7 Zuckerflecke, unter welchen ein auf der Höhe der Melezitose lokalisierter besonders stark hervortritt. In dem bei -10°C gelagerten Nektar beginnt die Hydrolyse später, so dass erst nach 5 und 9 Monaten in den Chromatogrammen einzelne schwache Oligosaccharidflecke zu finden sind.

Zu ähnlichen Ergebnissen kam Wykes (1952, 1953) bei der Untersuchung des Nektars von 8 Labiaten-Arten darunter *Lavandula Spica*, *Mentha viridis*, *Thymus vulgaris* und *Pycnanthemum pilosum*. Bei letzterem fand sich, ähnlich wie in meinen Untersuchungen an *Monarda fistulosa*, im Nektar 15-23 mal mehr Fruktose als Glukose. Der Nektar von Labiaten scheint demnach eine sehr stark wirkende Invertase zu enthalten, welche eine Transglukosidierung der Saccharose, unter Bildung zahlreicher Oligosaccharide und Anreicherung von Fruktose herbeiführt.

Soweit sich aus dem von mir untersuchten Material schliessen lässt, besitzen Labiaten-Sortenhonige ein charakteristisches Zuckerspektrum. Im allgemeinen zeigen diese Honige einen beträchtlichen Saccharosegehalt, der in Rosmarin-, Lavendel- und Salbeihonigen (*Salvia pratensis*) besonders hohe Werte erreicht ($\text{S}/\text{Fr} + \text{Gl} = 0,06-0,09$, Tab. IV, Abb. 12 a-c). Ausserdem erscheinen in den Chromatogrammen von Labiaten-Honigen in der Regel mehr oder weniger deutliche Flecke auf der Höhe der Maltose (Abb. 12 a, b). Der Fruktose-Gehalt ist in Salbei- und Labiaten M-Honigen höher als der Glukosegehalt ($\text{Fr}/\text{Gl} = 1,4-1,6$, Tab. IV); Rosmarin- und Lavendelhonige enthalten annähernd gleiche Mengen der beiden Hexosen ($\text{Fr}/\text{Gl} = 1,15-1,29$, Tab. IV). Ein Ueberwiegen der Fruktose stellten White und Maher in zwei kalifornischen von Salbei und Thymian stammenden Honigen fest ($\text{Fr}/\text{Gl} = 1,6$ und $1,7$). In allen Chromatogrammen von Labiatenhonigen erschien eine Reihe von Oligosacchariden (Abb. 12 a-c).

Bei Betrachtung der in Tabelle IV zusammengestellten Werte fällt auf, dass bei den untersuchten Labiaten-Honigen keinerlei Zusammenhänge zwischen dem Zuckerbild und dem Pollenanteil der Leitpflanze zu finden sind. Besonders deutlich ist dies bei den jugoslawischen Salbei- und den südfranzösischen Thymian-, Sarrlette- und Lavandinhonigen. Offenbar wird bei den Labiatenhonigen das Zuckerspektrum so stark vom Rohstoff beeinflusst, dass schon ein geringer Nektaranteil für die Gestaltung des endgültigen Zuckerbildes des Honigs entscheidend ist.

Die Befunde der papierchromatographischen Untersuchung decken sich mit den Ergebnissen der quantitativen Pollenanalyse, wonach Salbei-

ABBLDUNG 13. — Papierchromatogramme von Cruciferen-Nektar und-Sorten-honigen. — *a*: Frischnektar von *Brassica Rapa* (Rübsen). — *b*: Frischnektar von *Brassica oleracea* (Grünkohl). — *c*: Frischnektar von *Brassica oleracea* (Rosenkohl). — *d*: Frischnektar von *Brassica Napus* (Raps). — *e*: 2 Raps-Sorten honige mit über 90 p. 100 Pollen von *Brassica Napus*. — *f*: Vergleichszucker.

FIG. 13. — Chromatogrammes de nectars de Crucifères et de miels purs de Crucifères. — *a*: Nectar frais de *Brassica Rapa* (Navette). — *b*: Nectar frais de *Brassica oleracea* (Chou vert). — *c*: Nectar frais de *Brassica oleracea* (Chou de Bruxelles). — *d*: Nectar frais de *Brassica Napus* (Colza). — *e*: Deux miels purs de Colza avec plus de 90 p. 100 de pollen de *Brassica Napus*. — *f*: Sucres témoins.

ABBLDUNG 12. — Papierchromatogramme von Labiaten-Sortenhonigen. — *a*: Honig von *Salvia pratensis*. — *b*: 2 Honige von *Rosmarinus offic.* — *c*: Lavendelhonig (*Lavandula* sp.). — *V*: Vergleichszucker.

FIG. 12. — Chromatogrammes de miels purs de Labiées. — *a*: Miel de *Salvia pratensis*. — *b*: Deux miels de *Rosmarinus officinalis*. — *c*: Miel de Lavandula (*Lavandula* sp.). — *f*: Sucres témoins.

und Lavendel-Honige zu den pollenarmen Honigsorten gehören, so dass schon ein geringer Anteil *Salvia*-oder *Lavandula*-Pollen auf einseitige Tracht von diesen Pflanzen hinweisen (Maurizio 1958). Es ist möglich, dass bei einzelnen dieser verhältnismässig seltenen und auf gewisse Gegenden des Mittelmeerraumes beschränkten Honigtypen das Papierchromatogramm zur Unterstützung und Bestätigung des mikroskopischen Befundes herangezogen werden kann. Mit Erfolg könnte dies z. B. zur Identifizierung von Lavendelhonigen geschehen, welche nach der Pollenauszahlung als Mischhonige mit einem Anteil von 7-10 p. 100 *Lavandula*-Pollen angesprochen werden sollten, nach dem chromatographischen Befund aber völlig den Lavendel-Sortenhonigen (mit 30-40 p. 100 *Lavandula*-Pollen) entsprechen.

Da das von mir verarbeitete Material ziemlich beschränkt ist, wäre es lohnend die papierchromatographische Untersuchung auf ein umfassenderes Material von Salbei- und Rosmarinhonigen auszudehnen, um festzustellen ob bei ersteren die aus Tab. IV ersichtlichen Unterschiede zwischen verschiedenen *Salvia*-Arten gesichert sind, und ob letztere stets einen so hohen Saccharosegehalt besitzen. Interessant wäre es auch Honige aus einseitiger Tracht von Labiaten des L-Typus (z. B. *Teucrium*- und *Stachys*-Arten) in die Untersuchung einzubeziehen.

Cruciferen.

Unter den Kreuzblütlern ist Raps (*Brassica Napus* L.) eine der wichtigsten Bienen-trachtpflanzen in Mittel- und Nordeuropa; seltener werden Sortenhonige von Hederich (*Raphanus Raphanistrum* L.), Senf (*Sinapis arvensis* L.) und Kohllarten (*Brassica oleracea* L.) von den Bienen eingetragen. Meine Untersuchungen beschränken sich auf Raps-Nektar und -Honig.

Soweit papierchromatographische Untersuchungen vorliegen enthält der Nektar von Cruciferen zur Hauptsache Fruktose und Glukose (Tab. V Abb. 13, s. auch Wykes 1952, 1953). Nach meinen Beobachtungen herrscht in Rapsnektar Glukose mengenmässig vor ($\text{Fr/Gl} = 0,79$); Saccharose ist in knapp messbaren Mengen vorhanden; ausserdem zeigen die Chromatogramme oft einen sehr schwachen Zuckerfleck auf der Höhe der Maltose (Abb. 13 d). Ähnlich ist auch das chromatographische Bild des Nektars von Rübsen- und Kohllarten (Abb. 13 a-c). Höhermolekulare Zuckerarten wurden bisher in Cruciferen-Nektar nicht gefunden. Das mengenmässige Ueberwiegen von Glukose gegenüber Fruktose scheint für Cruciferen-Nektar charakteristisch zu sein, denn es wurde von Wykes (1953) auch für Nektar von *Sinapis alba* festgestellt ($\text{Fr/Gl} = 0,87$ i. M.).

Das Zuckerbild von Raps-Sortenhonigen wird offenbar von den im Nektar herrschenden Verhältnissen stark beeinflusst. Der Saccharose-

gehalt ist sehr niedrig ($S/Fr + Gl = 0,010-0,018$, i. M. $0,014$), das Verhältnis zwischen Fruktose und Glukose ausgeglichen ($Fr/Gl = 0,97-1,04$, i. M. $1,00$, Tab. V). Die quantitative Bestimmung aller Zuckerarten in vier Rapshonigen zeigte, dass der Gehalt an Maltose und Oligosacchariden höher ist als der Saccharosegehalt (Tab. VIII). Diese Zuckerarten müssen während des Reifungsprozesses synthetisiert werden, da Rapsnektar nur ganz geringe Mengen Saccharose, knapp angedeutete Maltoseflecke und keine Oligosaccharide besitzt (Abb. 13 a, e).

Werden die 30 untersuchten Rapshonige nach dem prozentualen Anteil von Rapspollen unterteilt, so sind keine Unterschiede des Zuckerbildes zwischen den Gruppen zu bemerken (Tab. V). Das Verhältnis zwischen Glukose und Fruktose beträgt sowohl bei blütenreinen Rapshonigen (mit mehr als 90 p. 100 *Brassica*-Pollen), wie bei den eher als Raps-Mischhonige anzusprechenden Proben (mit 40-60 p. 100 *Brassica*-Pollen) nahezu 1,0. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei einem von *Austin* untersuchten Senfhonig ($Fr/Gl = 0,98$). Auch im Saccharosegehalt sind zwischen den Honigen der einzelnen Gruppen keine Unterschiede vorhanden. ($S/Fr + Gl = 0,010$ und $0,013$ bei einseitigen Rapshonigen ; $0,018$ bei Rapsmischhonigen ; $0,013$ bei Senfhonig nach *Austin*).

Es kann daraus der Schluss gezogen werden, dass der Nektar von *Brassica Napus* L., und vielleicht auch von andern Cruciferen eine sehr aktive Saccharase enthält, die nicht nur eine schnelle Spaltung der Saccharose bewirkt, sondern auch das Zuckerbild des Honigs entscheidend beeinflusst. Leider ist, meines Wissens, über die Zusammensetzung der Zuckerarten im Phloensaft der Cruciferen nichts bekannt. Es besteht die Möglichkeit, dass die Aufspaltung der Saccharose schon in der Pflanze beginnt.

In der pollenanalytischen Literatur ist die Frage aufgeworfen worden, ob Rapshonige zu den pollenreichen Honigsorten gehören und demnach erst dann als blütenrein zu betrachten sind, wenn sie einen sehr hohen prozentualen Anteil von *Brassica*-Pollen enthalten (*Pritsch* 1957). Diese Annahme wurde durch die quantitative Pollenanalyse nicht sicher bestätigt, da nur ein Teil der untersuchten Rapshonige einen etwas erhöhten absoluten Pollengehalt aufwies (*Maurizio* 1958). Die Ergebnisse der papierchromatographischen Untersuchung sprechen eher gegen eine Sonderstellung des Rapshonigs, weil offenbar schon Honige mit einem Anteil von 40 p. 100 *Brassica*-Pollen in chemischer Hinsicht alle charakteristischen Merkmale von « Rapshonig » besitzen.

Ericaceen.

Mehrere Arten aus der Familie der Ericaceen gehören zu den europäischen Haupttrachtpflanzen. In Nord- und Nordwesteuropa sind es *Calluna vulgaris* (L.) Hull, *Erica cinerea* L. und *Erica Tetralix* L., in

TABELLE V. — *Papierchromatographische Untersuchung von Nektar und Honig von Raps.*TABLEAU V. — *Examen par chromatographie sur papier de nectars et de miels de Colza.*

Bezeichnung Désignation	Pollenauszählung Leitpollen in % Numerations polliniques, pollen dominant en %	Zahl der Proben Nombre échantil- lons	Methode Méthode	Zuckerarten in % Sucres en %			Verhältnis der Zuckerarten Proportion des différents sucres	
				Fructose Lévuiose	Glucose Glucose	Saccha- rose Saccha- rose	Fr/Gl F/G	S/Fr + Gl S/F + G
Nektar : Nectar : Brassica Napus		6	L/S	43,3	54,6	2,1	0,79	0,021
Honig : Miel : Brassica Napus	91-97	10	L/S	49,9	48,8	1,3	1,02	0,013
Brassica Napus	61-90	12	L/S	48,7	50,3	1,0	0,57	0,010
Brassica Napus	41-60	8	L/S	50,1	48,1	1,8	1,04	0,018

TABELLE VI. — *Papierchromatographische Untersuchung von Nektar und Honig von Ericaceen.*TABLEAU VI. — *Examen par chromatographie sur papier de nectars et de miels d'Ericacées.*

Bezeichnung Désignation	Pollenauszählung Leitpollen in % Numerations polliniques, pollen dominant en %	Zahl der Proben Nombre échantil- lons	Methode Méthode	Zuckerarten in % Sucres en %			Verhältnis der Zuckerarten Proportion des différents sucres	
				Fructose Lévuiose	Glucose Glucose	Saccha- rose Saccha- rose	Fr/Gl L/G	S/Fr + Gl S/L + G
Nektar : Nectar : Rhododendron ferrugineum		4	L/S	0,14	0,16	99,7	0,80	332,66
Honig : Miel : Calluna vulgaris	45-71	7	L/S	56,8	40,3	2,9	1,41	0,030
Calluna vulgaris	22-44	3	L/S	56,0	40,0	4,0	1,40	0,041
Erica carnea	18-64	2	L/S	59,3	38,2	2,5	1,55	0,026
Erica sp.	89	1	L/S	48,8	48,8	2,4	1,00	0,024
Rhododendron sp.	46-79	12	L/S	55,6	40,9	3,5	1,36	0,036
Rhododendron sp.	37-42	3	L/S	52,4	44,1	3,5	1,19	0,03

Süd- und Südwesteuropa *Erica arborea* und *Erica vagans*; im Alpengebiet *Erica carnea* L., *Rhododendron ferrugineum* und *Rhododendron hirsutum*. Alle Ericaceen sind ausgiebige Nektarspender und führen, da sie meist in grossen, geschlossenen Beständen wachsen zur Ernte charakteristischer Sortenhonige. Meine papierchromatographischen Untersuchungen umfassten bisher zur Hauptsache Alpenrosen- und Heidehonige.

ABBILDUNG 14. — Papierchromatogramme von Ericaceen-Nektar und Sortenhonigen. — *a, b*: Frischnektar von *Rhododendron ferrugineum* verschiedener Provenienz. — *c*: Nektar von *Rhododendron ferr.* nach $3\frac{1}{2}$ -jähriger Lagerung bei $+4^{\circ}\text{C}$. — *d*: Nektar von *Rhododendron ferr.* nach $3\frac{1}{2}$ -jähriger Lagerung bei -10°C . — *e*: 2 Alpenrosen-Sortenhonige mit über 70 p. 100 *Rhododendron*-Pollen. — *V*: Vergleichszucker.

FIG. 14. — Chromatogrammes de nectars et de miels purs d'Ericacées. — *a, b*: Nectar frais de *Rhododendron ferrugineum* de différentes provenances. — *c*: Nectar de *Rhododendron ferrugineum* après conservation de trois ans et demi à $+4^{\circ}\text{C}$. — *d*: Nectar de *Rhododendron ferrugineum* après conservation de trois ans et demi à -10°C . — *e*: Deux miels de *Rhododendron* purs contenant plus de 70 p. 100 de pollen de *Rhododendron*. — *V*: Sucres témoins.

Der Nektar von *Rhododendron ferrugineum* enthält im frischen Zustand praktisch nur einen Zucker, Saccharose. Von den vier von mir untersuchten Nektarproben bildeten drei im Chromatogramm ausschliesslich Saccharoseflecke, im dritten fanden sich ausserdem sehr schwache, knapp messbare Flecke von Fruktose und Glukose (Tab. VI, Abb. 14 *a, b*). Der im Kühlschrank gelagerte Nektar zeigte während der ersten 12 Monate keine sichtbaren Veränderungen des Zuckerbildes. Erst nach $1\frac{1}{2}$ und $3\frac{1}{2}$ Jahren trat bei $+4^{\circ}\text{C}$ eine Aufspaltung der Saccharose, unter Bildung von Fruktose, Glukose und 2 Oligosacchariden ein, während

bei -10°C auch zu diesem Zeitpunkt ausschliesslich Saccharose im Chromatogramm erschien (Abb. 14 *c, d*). Dieses Verhalten lässt vermuten, dass Rhododendron-Nektar praktisch keine Invertasen enthält, so dass im Alpenrosenhonig fast ausschliesslich die Bieneninvertasen wirksam sein dürften.

Die papierchromatische Untersuchung von Alpenrosenhonigen bestätigt diese Annahme. Die 12 geprüften Alpenrosen-Sortenhonige haben einen mittleren Saccharosegehalt (i. M. $\text{S}/\text{Fr} + \text{Gl} = 0,036$) und einen etwas höheren Fruktose-als Glukosegehalt (i. M. $\text{Fr}/\text{Gl} = 1,36$, Tab. VI). In den drei Alpenrosen-Mischhonigen ist das Fruktose/Glukose-Verhältnis, bei gleichem Saccharosegehalt, stärker ausgeglichen. In allen Chromatogrammen von Alpenrosenhonigen erschienen neben den drei Hauptzuckern schwache Maltoseflecke und eine ganze Reihe von Oligosaccharidflecken (Abb. 14 *e*). Das Zuckerbild der Alpenrosenhonige ist demnach, abgesehen von einem leicht erhöhten Fruktosegehalt wenig charakteristisch und erinnert stark an Blüten-Mischhonige.

Das verarbeitete Material von *Erica*-Honigen beschränkt sich auf zwei schweizerische Proben von *Erica carnea* und einen griechischen Honig mit *Erica*-Leitpollen, dessen botanische Zugehörigkeit nicht sicher bestimmt werden konnte. Der Saccharosegehalt ist in allen drei Proben ziemlich niedrig, Unterschiede sind dagegen in Bezug auf das Fruktose/Glukose-Verhältnis festzustellen. Während im griechischen Honig die beiden Zuckerarten gleich stark vertreten sind, herrscht in den Schneeheide-Honigen Fruktose deutlich vor (Tab. VI). In beiden Honigsorten waren die üblichen Oligosaccharide zu finden (Abb. 15 *b, c*). Die Frage, ob die Unterschiede des Zuckerbildes für die einzelnen *Erica*-Arten charakteristisch sind, muss an einem umfangreicheren Honigmaterial, unter Einbeziehung von Nektaruntersuchungen abgeklärt werden.

Die grösste praktische Bedeutung unter den Ericaceen-Honigen kommt dem Heidehonig zu. Ueber das Zuckerbild des *Calluna*-Nektars ist leider bisher nichts bekannt geworden, das Zuckerspektrum des Honigs ist durch deutliche Saccharose- und Maltoseflecke und eine, oft bis zum Startpunkt reichende Kette von Oligosaccharidflecken gekennzeichnet (Abb. 15 *a*). Der Saccharosegehalt beträgt im Mittel 2,9 p. 100 ($\text{S}/\text{Fr} + \text{Gl} = 0,03$); der Fruktosegehalt ist höher als der Glukosegehalt ($\text{Fr}/\text{Gl} = 1,4$, Tab. VI).

Zwischen Honigen mit einem *Calluna*-Leitpollen (48-71 p. 100) und solchen, die *Calluna* als Begleitpollen enthalten, sind keine fassbaren Unterschiede des Zuckerbildes vorhanden. Es scheint vielmehr, dass auch Honige mit einem unter 45 p. 100 liegenden Anteil *Calluna*-Pollen sich in chemischer Hinsicht wie Heide-Sortenhonige verhalten (Tab. VI). Diese Beobachtung spricht für die in der Literatur aufgestellte Vermutung, wonach der *Calluna*-Anteil auf Grund der pollenanalytischen Auszählung

ABBILDUNG 15. — Papierchromatogramme von Heide-Sortenhonigen. — *a* : 3 Heidesortenhonige mit über 60 p. 100 *Calluna*-Pollen. — *b* : Schnee-heidehonig mit 64 p. 100 Pollen von *Erica carnea*. — *c* : griechischer Heidehonig mit 89 p. 100 Pollen von *Erica sp.* — *V* : Vergleichszucker.

FIG. 15. — Chromatogrammes de miels purs de Bruyère. — *a* : 3 miels de Bruyère avec plus de 60 p. 100 de pollen de *Calluna vulgaris*. — *b* : miel de Bruyère avec 64 p. 100 de pollen d'*Erica carnea*. — *c* : miel de Bruyère grec avec 89 p. 100 de pollen d'*Erica sp.* — *V* : Sucres témoins.

ABBILDUNG 16. — Papierchromatogramme von *Castanea*-Nektar und-Sortenhonigen. — *a* : Frischnektar von *Castanea sativa*. — *b* : 3 Edelkastanienhonige mit über 90 p. 100 *Castanea*-Pollen. — *V* : Vergleichszucker.

FIG. 16. — Chromatogrammes de nectars et de miels purs de *Castanea*. — *a* : Nectar frais de *Castanea sativa*. — *b* : 3 miels de châtaignier avec plus de 90 p. 100 de pollen de *Castanea*. — *V* : Sucres témoins

zu niedrig eingeschätzt wird und deshalb einer Korrektur bedarf (*Lunder*). Die quantitative Pollenanalyse ergab allerdings keine Anhaltspunkte für eine solche Korrektur, vielmehr erwiesen sich Heide-Schleuderhonige als « normal » im absoluten Pollengehalt. Es ist deshalb möglich, dass der *Calluna*-Anteil nach der prozentualen Pollenausählung richtig eingeschätzt wird, der *Calluna*-Nektar aber eine wirksame Invertase enthält, die schon bei geringem Anteil das Zuckerbild des Honigs beeinflusst.

Spezialtrachten.

Unter der Bezeichnung « Spezialtrachten » werden hier Honigsorten und ihre Rohstoffe zusammengefasst, die von besonders ergiebigen, in ihrer geographischen Verbreitung auf gewisse Gebiete beschränkten Trachtpflanzen stammen. In der Regel sind die betreffenden Gattungen und Arten isolierte Vertreter einzelner Pflanzenfamilien. Dazu gehören z. B. die Edelkastanie, Lindenarten, Buchweizen, *Citrus*- und *Eucalyptus*-Arten.

Edelkastanie (*Castanea sativa* Miller).

Die Edelkastanie ist die einzige insektenblütige, nektarabsondernde Gattung der Familie der Fagaceen. Zur Blütezeit werden die Edelkastanien stark von Bienen und andern Insekten besucht und liefern, in Gegenden mit grösseren Beständen reiche Honigernten.

Frisch aus Blüten entnommener *Castanea*-Nektar führt, nach meinen Untersuchungen nur die drei Hauptzuckerarten, wobei mehr als die Hälfte des Gesamtzuckers aus Fruktose besteht ($\text{Fr/Gl} = 2,27$, Tab. VII, Abb. 16 a). Auch einseitige Kastanienhonige, mit einem über 90 p. 100 betragenden *Castanea*-Pollenanteil, sind durch einen hohen Fruktosegehalt charakterisiert ($\text{Fr/Gl} = 1,87$), während der Saccharosegehalt in den üblichen Grenzen liegt ($\text{S/Fr} + \text{Gl} = 0,029$, Tab. VII). Neben den drei Hauptzuckern enthalten Kastanienhonige stets weitere Zuckerarten, so z. B. deutliche Maltose, Isomaltose-Flecke und häufig 3-6 Flecke höhermolekularer Zucker, die bis zum Startpunkt reichen (Abb. 16 b).

Wie aus Tabelle VII hervorgeht ist ein deutlicher Unterschied in den Zuckerverhältnissen zwischen einseitigen Kastanienhonigen (über 90 p. 100 *Castanea*-Pollen), und Honigen mit geringerem Kastanienanteil vorhanden. Während extrem blütenreine Kastanienhonige fast doppelt so viel Fruktose als Glukose enthalten, sinkt das Fr/Gl -Verhältnis in Honigen mit niedrigerem *Castanea*-Anteil auf 1,3-1,4 (Tab. VII). Die papierchromatographische Untersuchung bestätigt demnach die Beobachtungen der quantitativen Pollenanalyse, wonach Edelkastanienhonig zu den extrem pollenreichen Honigsorten gehört, und erst bei einem sehr hohen *Castanea*-Pollenanteil als blütenrein betrachtet werden kann.

TABELLE VII. — *Papierchromatographische Untersuchung von Nektar und Honig von Buchweizen, Edelkastanie, Eucalyptus, Linde und Orangen.*TABLEAU VII. — *Examen par chromatographie sur papier de nectars et de miels de sarrasin, de châtignier, d'eucalyptus, de tilleul et d'orange.*

Bezeichnung Désignation	Pollenzählung Leitpollen in % Numérations polliniques pollen dominant en %	Zahl der Proben Nombre des échan- tillons	Methode Méthode	Zuckerarten in % Sucres en %			Verhältnis der Zuckerarten Proportion des différents sucres	
				Fructose Lévulose	Glukose Glucose	Saccha- rose Saccha- rose	Fy/Gl L/G	S/Pr + Gl S/L + G
Nektar : Nectar :								
<i>Castanea sativa</i>		2	L	57,3	25,2	17,5	2,27	0,21
<i>Citrus</i> sp. nach Vansell		3	—	25,9	24,3	49,4	1,06	0,99
<i>Eucalyptus Globulus</i>		1	S	37,7	31,7	30,6	1,19	0,44
<i>Eucalyptus longifolia</i>		1	S	46,6	27,4	26,0	1,70	0,35
<i>Eucalyptus robusta</i>		1	S	50,8	42,4	6,8	1,20	0,072
<i>Pagopyrum sagittatum</i>		9	L	36,6	35,0	30,7	1,05	0,40
<i>Tilia platyphyllos</i>		1	L	30,9	29,2	39,9	1,06	0,66
<i>Tilia cordata</i>		2	L	12,6	13,7	73,7	0,92	2,79
Honig : Miel :								
<i>Castanea sativa</i>	90-99	18	L/S	63,3	33,9	2,8	1,87	0,029
<i>Castanea sativa</i>	86-89	2	L/S	50,6	40,9	2,4	1,38	0,025
<i>Castanea sativa</i>	25-50	3	L/S	54,9	41,4	3,7	1,33	0,038
<i>Citrus</i> sp.	46-56	4	L/S	54,0	41,3	4,7	1,30	0,049
<i>Citrus</i> sp.	9-45	9	L/S	52,9	42,8	4,3	1,24	0,044
<i>Citrus</i> sp. Austin		1	—	38,4	30,4	4,7	1,26	0,068
<i>Citrus</i> sp. White & Maher		1	—	38,9	33,8	3,0	1,16	0,041
<i>Eucalyptus</i> sp.	90-99	9	L/S	56,4	40,1	3,5	1,41	0,036
<i>Eucalyptus</i> sp.	75-89	4	L/S	53,3	43,8	2,9	1,22	0,03
<i>Eucalyptus</i> sp. White & Maher		1	—	39,8	32,9	1,04	1,21	0,014
<i>Pagopyrum sagittatum</i>	24-62	5	L/S	50,9	47,4	1,7	1,07	0,017
<i>Pagopyrum sagittatum</i>		1	—	38,7	34,4	0,73	1,13	0,009
<i>Tilia</i> sp.	71-78	5	L/S	49,3	46,4	4,3	1,06	0,045
<i>Tilia</i> sp.	45-62	5	L/S	52,3	45,3	2,4	1,15	0,025
<i>Tilia</i> sp.	16-38	6	L/S	55,8	43,2	1,0	1,29	0,01
<i>Tilia</i> sp. Austin		2	—	36,6	34,4	0,9	1,06	0,012
<i>Tilia</i> sp. White & Maher		1	—	37,1	33,0	1,51	1,12	0,021

Aus dem unterschiedlichen Fr/Gl-Verhältnis erklärt sich die Tatsache, dass extrem einseitige Kastanienhonige längere Zeit hindurch flüssig bleiben, während Kastanien-Mischhonige nach einigen Monaten kristallisieren.

Lindenarten (*Tilia* sp.).

Die Lindenarten gehören mit einer Zuckerproduktion von 7,2 mg je Blüte und 24 Stunden zu den ausgiebigsten Nektarspendern. Die Tatsache, dass Lindenhonig in Europa verhältnismässig selten geerntet

ABBILDUNG 17. — Papierchromatogramme von *Tilia*-Nektar und-Sortenhonigen. — *a* : Frischnektar von *Tilia platyphyllos*. — *b* : Frischnektar von *Tilia cordata*. — *c* : 2 Lindenartenhonige mit über 70 p. 100 *Tilia*pollen. — *F* : Vergleichszucker.

FIG. 17. — Chromatogramme de nectars et de miels purs de *Tilia*. — *a* : Nectar frais de *Tilia platyphyllos*. — *b* : Nectar frais de *Tilia cordata*. — *c* : Miels purs de Tilleul avec plus de 70 p. 100 de pollen de Tilleul. — *F* : Sucres témoins.

wird, hängt weniger mit der Nektarabsonderung der Blüten, als mit der geringen Verbreitung der Linde als Waldbaum zusammen. In Gebieten mit ausgedehnten wildwachsenden oder kultivierten Lindenbeständen kommen öfters Lindenarten-oder Lindenmischhonige zur Ernte, die ein ausgesprochenes Lindenaroma und einen « Minzen »-Geschmack besitzen.

Die bisherigen papierchromatographischen Untersuchungen von Lindennektar beziehen sich auf drei Arten, *Tilia platyphyllos* Scop., *Tilia cordata* Miller und *Tilia vulgaris* Hayne (Tab. VII, Täufel und Reiss, Wykes 1953). Sie zeigten, dass frisch entnommener Lindennektar, neben den drei Hauptzuckern oft mehrere höhermolekulare Zuckerarten enthält (Abb. 17 *a*, *b*). Das Verhältnis zwischen Fruktose und Glukose ist

bei allen drei Lindenarten mit i. M. 1,00 (0,92-1,06) völlig ausgeglichen. In Bezug auf den Saccharosegehalt sind dagegen zwischen den untersuchten *Tilia*-Arten Unterschiede vorhanden. Während im Nektar von *Tilia platyphyllos* die drei Hauptzuckerarten fast zu gleichen Teilen vertreten sind, enthält der Nektar von *Tilia cordata*, und nach Wykes auch derjenige von *Tilia vulgaris*, mehr als doppelt so viel Saccharose als Hexosen (Tab. VII).

Das Zuckerbild der untersuchten Lindenhonige zeigt keine auffallenden Merkmale. Das Verhältnis zwischen Fruktose und Glukose betrug wie im Nektar beinahe 1,00 (1,06-1,15), der Saccharosegehalt blieb mit 0,01-0,045 in den üblichen Grenzen (Tab. VII). In allen Chromatogrammen von Lindenhonigen erschienen mehrere, z. T. recht starke Flecke höhermolekularer Zuckerarten, unter welchen vor allem der auf der Höhe der Maltose lokalisierte Doppelfleck (Maltose/Isomaltose), und ein auf der Höhe der Melezitose liegender Fleck (Gruppe der Kestose/Erlöse) hervortreten (Abb. 17 c). Nach der quantitativen Bestimmung aller Zuckerarten in zwei Lindenhonigen ist der Gehalt an Maltose und Oligosacchariden wesentlich höher als der Saccharosegehalt (Tab. VIII).

Meine Befunde decken sich mit den Analyseresultaten von Austin und White und Maher (1954), die in 3 nordamerikanischen Lindenhonigen einen verhältnismässig niedrigen Saccharosegehalt, neben ziemlich hohen Anteilen von Maltose und Oligosacchariden fanden.

Ein Vergleich zwischen den in Tabelle VII, nach dem prozentualen Anteil *Tilia*-Pollen unterteilten Honigen zeigt, dass zwischen Lindensorten- und Mischhonigen gewisse Unterschiede bestehen. Das Verhältnis zwischen Fruktose und Glukose ist in der Gruppe mit *Tilia*-Leitpollen mit im Mittel 1,11 gut ausgeglichen, der Saccharosegehalt, mit im Mittel $S/Fr + Gl = 0,035$ ziemlich hoch; die Linden-Mischhonige besitzen einen höheren Fruktose- und einen niedrigeren Saccharosegehalt. Die auf Grund der quantitativen Pollenanalyse aufgestellte Annahme, dass Lindenhonige zu den pollenarmen Honigsorten gehören und schon bei einem *Tilia*-Anteil von 30-40 p. 100 als blütenrein zu betrachten sind, findet demnach durch die papierchromatographische Untersuchung keine sichere Bestätigung.

Eucalyptus-Arten (*Eucalyptus* sp.).

Alle *Eucalyptus*-Arten sind ausgezeichnete Nektarspender und tragen in Ländern mit grossen Beständen entscheidend zur Entstehung der Honigernte bei. In Europa sind einseitige *Eucalyptus*-Honige selten (Ile de Hyère, französische Riviera, Griechenland), häufiger kommen sie in Nordafrika, Kleinasien und Südamerika vor; in Australien bilden sie den häufigsten Honigtypus. Trotzdem *Eucalyptus*-Arten zu den

TABELLE VIII
Papierchromatographische Untersuchung aller Zuckerarten in 7 Honigproben von Raps, Linde und Orangen.

TABEAU VIII
Examen chromatographique de l'ensemble des sucres de 7 échantillons de miels de Colza, Tilleul et Oranger.

Bezeichnung Désignation	Pollenanzahlung Leitpollen in % Numérations pollinique pollen dominant en %	Methode Méthode	Fructose Lévuiose	Zuckerarten in % Sucres en %			
				Glukose Glucose	Saccharose Saccharose	Maltose Maltose	Oligosaccharide Oligosaccharides
Brassica Napus	84	L	46,0	46,4	1,4	4,0	2,2
Brassica Napus	82	L	44,7	48,7	0,9	3,9	1,8
Brassica Napus	75	L	42,6	51,7	0,5	3,9	1,3
Brassica Napus	72	L	47,7	44,8	0,9	3,9	2,7
Citrus sp.	24	L	47,6	41,6	3,3	4,8	2,7
Tilia sp.	39	L	57,0	34,6	1,1	3,6	3,7
Tilia sp.	28	L	56,5	33,3	1,0	4,1	5,1

wichtigsten Honigspendern gehören, liegen bisher nur spärliche Untersuchungen über ihren Nektar vor.

Die von mir ausgeführten papierchromatographischen Untersuchung des Nektars von drei *Eucalyptus*-Arten (*E. Globulus* Lab., *E. longifolia* L. K. O., *E. robusta* Sm.) zeigten erhebliche Unterschiede des Zuckerbildes. Bei allen drei Arten enthält der Nektar mehr Fructose als Glukose (bei *E. longifolia* Fr/Gl = 1,70, Tab.VII). In Bezug auf den Saccharosegehalt sind zwei Typen vorhanden. Dem ersten, mit annähernd gleichen Mengen der drei Hauptzucker gehören *E. longifolia* und *E. Globulus* an, dem

ABBILDUNG 18. — Papierchromatogramme von Eucalyptus (a) und Orangen (b) Sorten-honigen. — V : Vergleichszucker.

FIG. 18. — Chromatogrammes de miels purs d'*Eucalyptus* (a) et d'Oranger (b).
V : Sucres témoins.

zweiten, mit auffallend niedrigem Saccharosegehalt *E. robusta* (Tab. VII). Keine der drei geprüften Nektarproben enthielt höhermolekulare Zuckerarten.

Die 13 in Tabelle VII angeführten, aus Südfrankreich, Nordafrika, Irak, Argentinien und Australien stammenden *Eucalyptus*-Honige hatten ein gut ausgeglichenes Zuckerspektrum. Alle Proben enthielten mehr Fructose als Glukose (Fr/Gl i. M. = 1,34, bei einzelnen Proben 1,6-1,9), schwache Saccharoseflecke (S/Fr + Gl i. M. = 0,035), einen Doppelfleck auf der Höhe der Maltose und 3-4 Oligosaccharidflecke (Abb. 18 a). Der hohe Fructosegehalt der *Eucalyptus*-Honige lässt vermuten, dass weitere *Eucalyptus*-Arten, ähnlich wie *Euc. longifolia* fructose-

reichen Nektar absondern. Für den Einfluss fruktosereichen Nektars spricht auch die Tatsache, dass das Verhältnis Fruktose/Glukose bei den 9 extrem einseitigen *Eucalyptushonigen* (*Eucalyptus*-Anteil über 90 p. 100) höhere Werte aufweist, als bei den 4 Proben mit niedrigerem *Eucalyptus*-Anteil (Tab. VII). Diese Beobachtung bestätigt den mikroskopischen Befund, wonach *Eucalyptus*-Honige eher zu den pollenreichen Honigsorten zu rechnen sind, die erst bei einem sehr hohen Anteil von *Eucalyptus*-Pollen als blütenrein betrachtet werden können.

Citrus-Arten (*Citrus* sp.).

In den Hauptanbaugebieten der Citrus-Früchte in Kalifornien, Florida und den Ländern des Mittelmeerraumes werden alljährlich helle, feinaromatische Honige geerntet, an deren Entstehung verschiedene *Citrus*-Arten beteiligt sind (*Citrus Aurantium* L., *C. medica* ssp. *limonum* Risso Hook., *C. nobilis* Lour., *C. decumana* Thell. usw). Nach Vansell (1944 a, b) und Vansell und Watkins besteht die Hälfte des Gesamtzuckers im Orangennektar aus Saccharose, während Fruktose und Glukose annähernd zu gleichen Teilen vertreten sind (Tab. VII, Fr/Gl = 1,06, S/Fr + Gl = 0,99).

Die zwölf von mir untersuchten als *Citrus*-Honig bezeichneten Proben wurden nach dem prozentualen Gehalt an *Citrus*-Pollen in zwei Gruppen eingeteilt (Tab. VII). Zwischen den vier Proben mit *Citrus*-Leitpollen und den neun Proben mit *Citrus*-Begleitpollen sind keine auffallenden Unterschiede des Zuckerspektrums festzustellen. Sie besitzen alle einen etwas höheren Fruktose-als Glukose-Gehalt und verhältnismässig hohe Werte des Saccharosengehaltes (i. M. Fr/Gl = 1,26; S/Fr + Gl = 0,047 Abb. 18 b). Die Honigprobe, in welcher sämtliche Zuckerarten bestimmt wurden, wies ziemlich hohe Werte des Maltose- und Oligosaccharidgehaltes auf. Ähnliche Werte geben Austin und White und Maher (1954) für zwei weitere Orangenhonige an.

Nach der quantitativen Pollenanalyse ist ein Teil der Orangenhonige relativ pollenarm, so dass schon ein Anteil von weniger als 45 p. 100 *Citrus*-Pollen einseitige Tracht von Orangenblüten vermuten lässt. Die geringen Unterschiede zwischen Honigen mit verschiedenen hohem Anteil an *Citrus*-Pollen scheinen diese Annahme zu bestätigen. Es wäre erwünscht, wenn weitere mikroskopische und papierchromatographische Untersuchungen einseitiger Orangenhonigen ausgeführt würden.

Buchweizen (*Fagopyrum sagittatum* Gilib).

Buchweizen spielt vor allem in den Ländern Osteuropas eine wichtige Rolle als Honigtrachtpflanze. Seltener sind Buchweizenhonige in Nord-, West- und Mitteleuropa und in Nordamerika.

Im Nektar von *Fagopyrum sagittatum* sind die drei Hauptzucker ungefähr in gleichen Mengen enthalten; das Verhältnis zwischen den beiden Hexosen ist ausgeglichen ($\text{Fr/Gl} = 1,05$; $\text{S/Fr} + \text{Gl} = 0,40$, Tab. VII). Höhermolekulare Zuckerarten erscheinen in den Chromatogrammen nur andeutungsweise. Nach den bisherigen Untersuchungen ist das Zuckerbild von Buchweizenhonigen wenig charakteristisch. Das Verhältnis zwischen Glukose und Fruktose ist mit i. M. 1,07 gut ausgeglichen, der Saccharosegehalt verhältnismässig niedrig (i. M. 0,017, Tab. VII). Alle Chromatogramme von Buchweizenhonigen wiesen einen schwachen Doppelfleck bei Maltose-Isomaltose auf, sowie einen z. T. deutlichen Oligosaccharidfleck auf der Höhe der Melezitose. Wieweit das Zuckerbild mit den pollenanalytischen Befunden (prozentualer Anteil von *Fagopyrum*-Pollen) übereinstimmt, lässt sich anhand des spärlichen Materials nicht beurteilen.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND ZUSAMMENFASSUNG FRAGESTELLUNG UND METHODIK

In der vorliegenden Arbeit werden vor allem folgende Fragen untersucht:

- a) lassen sich anhand papierchromatographischer Untersuchungen Zusammenhänge zwischen dem Zuckerspektrum des Nektars verschiedener Pflanzenarten und der daraus entstehenden Honige nachweisen?
- b) liefert die papierchromatographische Untersuchung der Zuckerarten im Honig Anhaltspunkte zur Beurteilung seiner botanischen Herkunft und kann diese Methode zur Unterstützung der pollenanalytischen Befunde herangezogen werden?

Vorausgesetzt wurde, dass der Einfluss der Rohstoffe sich vor allem im Zuckerspektrum der aus einseitiger Tracht von einer Pflanzenart stammenden Sortenhonige bemerkbar machen dürfte. Als Vergleichsbasis diente das Zuckerbild von Blütenmischhonigen, an deren Entstehung mehrere Pflanzenarten beteiligt sind. Ausserdem wurden einige in Zuckerfütterungsversuchen während der Trachtzeit gewonnene Honige in die Untersuchung einbezogen.

Die Arbeit wurde mit Hilfe der Papierchromatographie ausgeführt, wobei die drei Hauptzucker (Fruktose, Glukose, Saccharose) quantitativ bestimmt, die übrigen Zuckerarten qualitativ beurteilt wurden. In einer beschränkten Anzahl von Proben wurden ausserdem Maltose und die höhermolekularen Zuckerarten quantitativ bestimmt. Einzelheiten der angewandten papierchromatographischen Methode sind auf S. 297-299 beschrieben. Zur Untersuchung kam Nektar von 32 Pflanzenarten, 330 Proben von Blüten-Misch-und-Sortenhonigen aus 23 Ländern und 10 Proben von Zuckerfütterungshonigen.

Ergebnisse.

1. Die papierchromatographische Untersuchung der Nektarproben zeigte, dass das Zuckerspektrum von Pflanzenart zu Pflanzenart sehr verschieden ist. In der Regel enthält der frisch aus der Blüte gewonnene Nektar nur die drei Hauptzucker Fruktose, Glukose, Saccharose; vereinzelt sind schon im Frischnektar höhermolekulare Zuckerarten zu finden (z. B. bei Labiaten, *Trifolium pratense*, *Tilia*-Arten). Bei Lagerung tritt, in allen Nektararten Hydrolyse ein, wobei höhermolekulare Zuckerarten gebildet werden. Der Ablauf der Hydrolyse ist von der Lagerungstemperatur abhängig.

In Bezug auf das Mengenverhältnis der drei Hauptzucker lassen sich unter den geprüften Nektararten mehrere Gruppen unterscheiden. Das eine Extrem bilden *Rhododendron ferrugineum* und *Aesculus Hippocastanum* deren Nektar praktisch nur Saccharose enthält, das andere *Brassica Napus*, *Pirus communis*, *Rubus Idaeus* und *Heracleum Sphondylium*, in deren Nektar hauptsächlich Hexosen und nur sehr wenig Saccharose zu finden ist. In Tabelle IX sind die untersuchten Nektararten nach dem mengenmässigen Verhältnis der Hauptzucker in 4 Gruppen eingeteilt. Es geht daraus hervor, dass saccharosereiche und saccharosearme Nektararten annähernd gleich häufig sind, und dass nahe verwandte Arten sich in dieser Hinsicht oft verschieden verhalten (z. B. *Pirus*-, *Prunus*- und *Tilia*-Arten). Das Verhältnis Fruktose zu Glukose liegt bei der Mehrzahl der untersuchten Nektar-Proben über 1,00, seltener sind Proben mit vorherrschender Glukose. Auch dieses Verhältnis kann bei nahen verwandten Arten verschieden sein (z. B. *Tilia*-, *Trifolium*- und *Rubus*-Arten).

2. Das Zuckerspektrum der Blütenmischhonige ist das Produkt aus den Zuckerverhältnissen der verschiedenen daran beteiligten Nektararten und der Wirkung der Nektar- und Bienenfermente. Es ist charakterisiert durch annähernd gleiche Werte des Fruktose- und Glukosegehaltes (i. M. $Fr/Gl = 1,09$) und niedrige Werte des Saccharosegehaltes (i. M. $S/Fr + Gl = 0,028$ Tab. I). Ausserdem enthalten die Chromatogramme stets 4-6 schwache Flecke höhermolekularer Zucker, die oft in Form von Doppelflecken auftreten und den Zuckern Maltose, Isomaltose, Erlöse, Kestose, Melezitose und Raffinose entsprechen (Abb. 3). Diese Verhältnisse ändern sich auch bei längerer Lagerung nicht mehr wesentlich, denn das Chromatogramm eines 60 Jahre alten Honigs zeigt ein ähnliches Zuckerbild (Abb. 4, Tab. II).

3. Experimentell durch Zuckerbeifütterung während der Trachtzeit gewonnene Zuckerfütterungshonige sind auf Grund des Zuckerspektrums nicht von reinen Naturhonigen zu unterscheiden (Abb. 5, Tab. II).

4. Abweichungen von diesem durchschnittlichen, für Blütenmisch-

TABELLE IX. — *Zusammenstellung der untersuchten Nektararten nach den Zuckerhältnissen.*
 TABLEAU IX. — *Récapitulation des nectars examinés avec classement selon les rapports des différents sucres.*

Saccharose vorherrschend (S/Fr + Gl = > 1,0). Saccharose dominant (S/L + G = > 1,0).		Hexosen vorherrschend (S/Fr + Gl = < 1,0). Hexoses dominants (S/L + G = < 1,0).	
Fruktose/Glucose = < 1,0. Lévulose/Glucose = < 1,0.	Fruktose/Glucose = > 1,0. Lévulose/Glucose = > 1,0.	Fruktose/Glucose = < 1,0. Lévulose/Glucose = < 1,0.	Fruktose/Glucose = > 1,0. Lévulose/Glucose = > 1,0.
Onobrychis viciifolia Pinus Malus Rhododendron ferrugineum Tilia cordata Trifolium hybridum Trifolium repens	Aesculus Hippocastanum Lavandula sp. Lotus corniculatus Monarda fistulosa Pinus avium Robinia hispida Robinia pseudacacia Salix caprea Salvia pratensis Salvia splendens Trifolium incarnatum Trifolium pratense	Brassica Napus Pinus communis Rubus fruticosus Taraxacum officinale	Castanea sativa Eucalyptus Globulus Eucalyptus longifolia Eucalyptus robusta Fagopyrum sagittatum Hieracium Sphondylium Prunus Cerasus Rubus Idaeus Prunus domestica Tilia platyphyllos

TABELLE X. — *Zusammenstellung der untersuchten Honige nach den Zuckerhältnissen.*

TABLEAU X. — *Récapitulation des miels examinés avec classement selon les rapports des différents sucres.*

Saccharosearme Honige (S /Fr + Gl = 0,01-0,03). Miels pauvres en saccharose (S/L + G = 0,01-0,03).		Saccharosereiche Honige (S/Fr + Gl = 0,03-0,09). Miels riches en saccharose (S/L + G = 0,03-0,09).	
Fruktose/Glucose = 1,0-1,3. Lévulose/Glucose = 1,0-1,3.	Fruktose/Glucose = 1,3-1,9. Lévulose/Glucose = 1,3-1,9.	Fruktose/Glucose = 1,0-1,3. Lévulose/Glucose = 1,0-1,3.	Fruktose/Glucose = 1,3-1,9. Lévulose/Glucose = 1,3-1,9.
Blütenmischhonige Miels de fleurs variés Sortenhonige von : Miels purs de : Brassica Napus Erica sp. Fagopyrum sagittatum Melilotus sp. Trifolium pratense Trifolium repens + Tr. hybridum	Sortenhonige von : Miels purs de : Eucalyptus sp. Labiaten M., Labiées M. Rhododendron ferrugineum + Rh. hirsutum Robinia pseudacacia	Sortenhonige von : Miels purs de : Citrus sp. Hedysarum coronarium Lavandula sp. Lotus corniculatus Medicago sativa Onobrychis viciifolia Rosmarinus officinalis Salvia pratensis Tilia sp.	Sortenhonige von : Miels purs de : Calluna vulgaris Castanea sativa Erica carnea Salvia officinalis

honige charakteristischen Zuckerbild sind bei gewisse Sortenhonigen festzustellen, die aus einseitiger Tracht von einzelnen Pflanzenarten stammen. Auf Grund der Zuckerverhältnisse und unter Berücksichtigung der pollenanalytischen Befunde, lassen sich die untersuchten Sortenhonige in folgende Gruppen unterteilen (Tab. X).

a) Honige mit ausgeglichenen Zuckerverhältnissen ($\text{Fr}/\text{Gl} = 1,0-1,3$; $\text{S}/\text{Fr} + \text{Gl} = 0,01-0,03$). Hierher sind neben den Blütenmischhonigen zu rechnen: ein Teil der Leguminosenhonige (Weissklee-, Rotklee- und Steinklee-Honige), die Raps- und Buchweizenhonige und ein einzelner aus *Erica*-Tracht stammender griechischer Honig.

b) Honige mit niedrigem Saccharosegehalt und deutlich höherem Fruktose-als Glukosegehalt ($\text{Fr}/\text{Gl} = 1,3-1,9$; $\text{S}/\text{Fr} + \text{Gl} = 0,01-0,03$). In dieser Gruppe sind Honige aus einseitiger Tracht von Robinien, Alpenrosen, *Eucalyptus* und Labiaten des M(*Majorana*)-Typus zu finden.

c) Honige mit erhöhtem Saccharosegehalt und ausgeglichenem Hexosen-Verhältnis ($\text{Fr}/\text{Gl} = 1,0-1,3$; $\text{S}/\text{Fr} + \text{Gl} = 0,03-0,09$). Dazu gehört ein Teil der Leguminosenhonige (Esparssette-, Luzerne-, Hornklee- und Hahnenkammhonige), ein Teil der Labiatenhonige (Lavendel- und Rosmarinhonige und ein einzelner Wiesensalbeihonig), sowie die Linden- und Orangenhonige.

d) Honige mit hohem Saccharosegehalt und höherem Fruktose-als Glukosegehalt ($\text{Fr}/\text{Gl} = 1,3-1,7$; $\text{S}/\text{Fr} + \text{Gl} = 0,03-0,09$). Hierher sind zu stellen zwei Ericaceenhonige (*Calluna* und *Erica carnea*), sowie einseitige Honige von *Salvia officinalis* und *Castanea sativa*.

e) Honige mit einem unter 1,0 liegenden Verhältnis Fruktose/Glukose, d. h. mit einem höheren Glukose-als Fruktosegehalt, waren in dem von mir verarbeiteten Material selten. Es gehört dazu ein Teil der Raps- und Honige, sowie einzelne Mischhonige mit hohem prozentualen Anteil von Löwenzahn- und Obstpollen.

5. Soweit die bisherigen Untersuchungen eine Beurteilung erlauben, scheint im allgemeinen der Maltosegehalt des Honigs höher zu sein als der Saccharosegehalt. In der Regel enthalten Naturhonige 3-6 höhermolekulare Zuckerarten mit niedrigen R_F -Werten. Besonders hoch ist der Gehalt an Oligosacchariden in Leguminosen-, Labiaten-, Edelkastanien-, Linden-, *Eucalyptus*- und Orangenhonigen.

6. Auf Grund der papierchromatographischen Untersuchung des Nektars verschiedener Pflanzenarten und der dazu gehörenden Sortenhonige, lässt sich in vielen Fällen ein Einfluss der Zuckerverhältnisse des Nektars auf das Zuckerbild des fertigen Honigs feststellen. Besonders deutlich ist dieser Einfluss bei Sortenhonigen von *Salvia pratensis*, *Robinia pseudacacia*, *Brassica Napus*, *Castanea sativa*, *Tilia* und *Citrus*. Auf die Wirkung der Bieneninvertasen dürfte die Tatsache zurückzuführen sein, dass aus Nektar, der mehr Glukose als Fruktose enthält,

Honige mit ausgeglichenem Fruktose (Glukose-Verhältnis) entstehen (Tab. IX, X).

7. In vielen Fällen liess sich gute Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der papierchromatographischen Untersuchung und den Befunden der quantitativen Pollenanalyse feststellen. So sind z. B. bei den extrem pollenreichen Edelkastanienhonigen, parallel zum *Castanea*-Pollengehalt deutliche Unterschiede des Zuckerbildes vorhanden; während bei pollenarmen Sorten wie *Robinia*-, *Salvia*-, *Lavandula*- und *Citrus*-Honige, schon Proben mit geringem prozentualen Anteil der Leit-Pollenform alle charakteristischen Eigenschaften der betreffenden Honigsorte aufweisen (Tab. III, IV, VII). Keine Uebereinstimmung zwischen Zuckergehalt und Pollengehalt war dagegen bei den pollenreichen *Brassica*-Honigen und den pollenarmen *Onobrychis*-, *Tilia*- und *Medicago*-Honigen zu finden (Tab. III, VII).

8. Aus den angeführten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die papierchromatographische Untersuchung des Zuckerspektrums in gewissen Fällen als Ergänzung der mikroskopischen Prüfung zur Bestimmung der botanischen Herkunft bei Honigen herangezogen werden kann. Man sollte sich dabei aber vor Verallgemeinerungen hüten und die Befunde von Fall zu Fall, unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen kritisch sichten.

RECHERCHES SUR LES MIELS ET NECTARS, PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

DISCUSSION DES RÉSULTATS ET RÉSUMÉ

Problèmes et méthodes.

Dans le présent travail on a examiné principalement les questions suivantes :

a) Des recherches conduites au moyen de la chromatographie sur papier sont-elles susceptibles de mettre en évidence des rapports entre le spectre des sucres du nectar de différentes plantes et le spectre des sucres du miel provenant des mêmes plantes?

b) La chromatographie des sucres du miel fournit-elle un moyen de reconnaître son origine botanique? Cette méthode peut-elle être choisie pour confirmer les données de l'analyse pollinique?

On a admis au départ que l'influence des produits bruts devait pouvoir se faire sentir avant tout sur le spectre des sucres des miels purs provenant de la miellée d'une plante unique. Comme base de comparaison on a utilisé le spectre des sucres du miel mélangé, c'est-à-dire ayant son origine dans des plantes variées. D'autre part, on s'est servi dans

les recherches de quelques miels obtenus par nourrissage au sucre pendant la miellée.

Le travail a été réalisé au moyen de la chromatographie sur papier ; les trois principaux sucres (lévulose, glucose et saccharose) ont été déterminés quantitativement, les autres sucres n'ont fait l'objet que d'une estimation qualitative. Dans un nombre limité d'échantillons, le maltose et les sucres à poids moléculaire élevé ont été déterminés quantitativement. On trouvera pages 297 à 299 des détails sur les méthodes chromatographiques utilisées. Les examens ont porté sur le nectar de 32 espèces végétales, sur 330 échantillons de miels purs ou mélangés en provenance de 23 pays ainsi que sur 10 échantillons de miel de nourrissage.

RÉSULTATS

1° L'examen chromatographique des nectars montra que le spectre des sucres est très variable d'une plante à l'autre. En règle générale, le nectar fraîchement récolté sur les fleurs contient seulement les trois sucres principaux, c'est-à-dire le lévulose, le glucose et le saccharose ; parfois, on trouve déjà dans le nectar frais des sucres de poids moléculaire élevé (par exemple chez les Labiées, *Trifolium pratense*, *Tilia* sp.). Au cours de la conservation se produit dans tous les nectars une hydrolyse qui conduit à la formation de sucres à poids moléculaire élevé. Le déroulement de l'hydrolyse est sous la dépendance de la température de conservation.

Selon les proportions des trois sucres principaux, on distingue différents groupes parmi les nectars examinés. Un groupe extrême est constitué par les nectars de *Rhododendron ferrugineum* et d'*Aesculus Hippocastanum* qui ne contiennent pratiquement que du saccharose ; l'autre groupe extrême est constitué par les nectars de *Brassica Napus*, *Pirus communis*, *Rubus idaeus* et *Heracleum Sphondylium* qui ne contiennent pratiquement que des hexoses et seulement très peu de saccharose. Dans le tableau IX, on trouvera, séparés en quatre groupes en fonction de leur composition en sucres principaux, les nectars des plantes examinées. Ce tableau permet de constater que les nectars riches en saccharose sont à peu près aussi fréquents que les nectars pauvres en saccharose et que des espèces voisines se comportent souvent très différemment dans ce domaine (par exemple : *Pirus*, *Prunus* et *Tilia*). Le rapport lévulose sur glucose est, dans la plupart des nectars examinés, supérieur à 1,00 ; plus rarement on trouve des échantillons avec dominance du glucose. Le rapport L/G peut être très différent chez des espèces pourtant voisines (par ex. *Tilia*, *Trifolium* et *Rubus*).

2° Le spectre des sucres chez les miels de fleurs mélangées est la résultante des proportions des sucres des différents nectars des espèces ayant

formé le miel et de l'action des ferments des nectars et des Abeilles. Ce spectre est caractérisé par des valeurs approximativement égales de la teneur en lévulose et en glucose (en moyenne $L/G = 1,09$) et par de faibles valeurs de la teneur en saccharose (en moyenne $S/L + G = 0,028$) tableau I. D'autre part, les chromatogrammes contiennent toujours 4 à 6 petites taches correspondant à des sucres de poids moléculaire élevé, qui souvent apparaissent sous forme double et qui correspondent aux sucres suivants : maltose, isomaltose, erlose, kestose, melezitose et raffinose (fig. 3). Ces proportions se modifient peu sous l'influence de la conservation, même très longue, car le chromatogramme d'un miel vieux de 60 ans montre un spectre des sucres analogue (fig. 4, tableau I).

3° Les miels de nourrissage au sucre, obtenus expérimentalement par nourrissage pendant la période de récolte ne peuvent pas être distingués des miels purs naturels sur la base de leur spectre des sucres (fig. 5, tableau II).

4° Des variations par rapport au spectre moyen des sucres qui caractérise les miels de fleurs mélangées ont été constatées pour certains miels purs provenant de la récolte exclusive sur des espèces végétales déterminées. Compte tenu des proportions des différents sucres et également du spectre pollinique on peut classer les miels purs qui ont été examinés dans les groupes suivants (tableau X).

a) Miels où les proportions des différents sucres sont bien égalisées ($L/G = 1,0$ à $1,3$; $S/L + G = 0,01$ à $0,03$). Dans ces miels on peut ranger, à côté des miels de fleurs mélangées, une partie des miels de Légumineuses (Trèfle blanc, Trèfle violet et Mélilot), les miels de Colza et de Sarrazin ainsi qu'un miel unique d'*Erica* provenant de Grèce.

b) Miels où la teneur en saccharose est basse tandis que le lévulose l'emporte nettement sur le glucose ($L/G = 1,3$ à $1,9$; $S/L + G = 0,01$ à $0,03$). Dans ce groupe on trouve des miels provenant d'une récolte unilatérale sur *Robinia*, *Rhododendron*, *Eucalyptus* et Labiées du type M (*Majorana*).

c) Miels à teneur en saccharose élevée et proportion égalisée des hexoses ($L/G = 1$ à $1,03$; $S/L + G = 0,03$ à $0,09$). A ce groupe appartiennent une partie des miels de Légumineuses (Sainfoin, Luzerne, Lotier et Sainfoin d'Espagne), une partie des miels de Labiées (Lavande et Romarin et un miel unique de Sauge des prés) ainsi que les miels de Tilleul et d'Oranger.

d) Miels à teneur en saccharose élevée et dominance du lévulose sur le glucose ($L/G = 1,3$ à $1,7$; $S/L + G = 0,03$ à $0,09$). Ici se placent deux miels d'Ericacées (*Calluna* et *Erica carnea*), ainsi que des miels purs de *Salvia officinalis* et *Castanea sativa*.

e) Les miels présentant un rapport lévulose/glucose inférieur à 1, c'est-à-dire contenant plus de glucose que de lévulose étaient rares

dans le matériel utilisé. Il s'agissait d'une partie des miels de Colza ainsi que de quelques miels de fleurs mélangées contenant un fort pourcentage de pollen de Pissenlit et d'arbres fruitiers.

5° Dans la mesure où les recherches effectuées jusqu'à présent permettent d'en juger, la teneur en maltose des miels paraît plus élevée que la teneur en saccharose. En règle générale les miels naturels contiennent de 3 à 6 sucres à poids moléculaire élevé avec un faible R_F . La teneur en oligosaccharides est particulièrement élevée dans les miels de Légumineuses, de Labiées, de Châtaignier, de Tilleul, d'Eucalyptus et d'Oranger.

6° L'étude par la chromatographie sur papier du nectar de différentes plantes et des miels purs correspondants permet, dans beaucoup de cas, de mettre en évidence une influence des proportions des sucres dans le nectar sur le spectre des sucres du miel élaboré. Cette influence est particulièrement nette pour les miels purs de *Salvia pratensis*, *Robinia pseudacacia*, *Brassica Napus*, *Castanea sativa*, *Tilia* et *Citrus*. On peut mettre à l'actif de l'invertase de l'Abeille le fait que le nectar qui contient plus de glucose que de lévulose donne naissance à un miel qui contient sensiblement autant des deux sucres (tableaux IX et X).

7° Dans beaucoup de cas, on a pu mettre en évidence une bonne concordance entre les résultats des recherches chromatographiques et ceux de l'analyse pollinique quantitative. Ainsi, par exemple, chez les miels de châtaignier très riches en pollen, on trouve parallèlement à la teneur en pollen de *Castanea*, une différence nette dans le spectre des sucres, tandis que dans les miels pauvres en pollen, tels que ceux de *Robinia*, *Salvia*, *Lavandula* et *Citrus*, des échantillons ne contenant qu'un faible pourcentage du pollen dominant, présentent déjà toutes les propriétés caractéristiques des miels en question (tableaux III, IV et VII). Par contre, aucune corrélation entre teneur en sucre et teneur en pollen n'a pu être trouvée chez les miels riches en pollen de *Brassica* ou chez les miels pauvres d'*Onobrychis*, *Tilia* et *Medicago* (tableaux III et VII).

8° Les résultats présentés permettent de conclure qu'il est possible d'utiliser la chromatographie sur papier des sucres pour compléter, dans certains cas, l'examen microscopique en vue de la détermination de l'origine botanique des miels. Il convient toutefois de se garder des généralisations et les résultats devront toujours être examinés d'un cas à l'autre de façon critique, en tenant compte des sources possibles d'erreur.

LITERATUR

- AUSTIN (G. H.). — Maltose content of canadian honeys and its probable effects on crystallization. *Proc. 10. Int. Congress of Entomology*, Montréal, 1956, **4**, 1001, 1958.
 BACON (J. S. D.). — Transfructosidation by a yeast invertase preparation. *Bioch. J.*, **50**, XVIII, 1952.

- BACON (J. S. D.). — The oligosaccharides produced by the action of yeast invertase preparations on sucrose. *Bioch. J.*, **57**, 320, 1954 a; Transfructosidation. *Ann. Rep. Chem. Soc. for 1953*, **50**, 281, 1954 b.
- BACON (J. S. D.) & DICKINSON (B.). — The origin of melezitose : a biochemical relationship between the lime tree (*Tilia* ssp.) and an Aphis (*Eucallipterus tiliae* L.). *Bioch. J.*, **66**, 289, 1957.
- BACON (J. S. D.) & EDELMAN (J.). — The action of invertase preparations. *Arch. Bioch.*, **28**, 467, 1950.
- BACON (J. S. D.) & EDELMAN (J.). — Transfructosidation in extracts of tubers of *Helianthus tuberosus* L. *Bioch. J.*, **49**, 529, 1951.
- BARTELS (W.). — Honig und Kunsthonig. Handbuch der Lebensmittelchemie. Springer, Berlin, 1938.
- BEALING (F. J.). — The transfructosidase activity of mould invertase preparations. Thesis, University of Sheffield, 1952.
- BEALING (F. J.) & BACON (J. S. D.). — The action of mould enzymes on sucrose. *Bioch. J.*, **53**, 277, 1953.
- BEUTLER (R.). — Nectar. *Bee World*, **34**, 106, 1953.
- BEUTLER (R.) & SCHÖNTAG (A.). — Ueber die Nektarabscheidung einiger Nutzpflanzen. *Z. vergl. Phys.*, **28**, 254, 1940.
- BEUTLER (R.) & WAHL (O.). — Ueber das Honigen der Linde in Deutschland. *Z. vergl. Phys.*, **23**, 301, 1936.
- BLANCHARD (P. H.) et ALBON (N.). — The inversion of sucrose : a complication. *Arch. Bioch.*, **29**, 220, 1950.
- BONNIER (G.). — Les nectaires. Thèse, Paris, 1879.
- DEANS (A. S. C.). — Honey analysis. *The Scottish Beekeeper*, **35**, 7, 1959.
- DUSPIVA (F.). — Der Kohlehydratumsatz im Verdauungstrakt der Rhynchoten, ein Beitrag zum Problem der stofflichen Wechselbeziehungen zwischen saugenden Insekten und Wirtspflanzen. *Mitt. Biol. Zentralanstalt Berlin-Dahlem*, **75**, 82, 1953.
- DUSPIVA (F.). — Weitere Untersuchungen über stoffwechsel-physiologische Beziehungen zwischen Rhynchoten und ihren Wirtspflanzen. *Mitt. Biol. Bundesanst. Berlin-Dahlem*, **80**, 155, 1954 a.
- DUSPIVA (F.). — Enzymatische Prozesse bei der Honigtaubildung der Aphiden. *Verh. D. Zool. Ges. Tübingen*, **440**, 1954 b.
- EWART (W. H.) & METCALF (R. L.). — Preliminary studies of sugars and amino acids in the honeydews of five species of coccids feeding on Citrus in California. *Ann. Ent. Soc. Am.*, **49**, 441, 1956.
- FELLENBERG (Th.). — Melezitosehaltige Rottannenhonige der Ernte 1938. *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. und Hygiene*, **29**, 271, 1938.
- FELLENBERG (Th.) & RUFFY (J.). — Untersuchungen über die Zusammensetzung echter Bienenhonige. *Mitt. Lebensmittelunters. und Hygiene*, **24**, 367, 1933.
- FLOOD (A. E.), HIRST (E. L.) & JONES (J. K. N.). — Quantitative estimation of mixtures of sugars by the paper chromatography method. *Nature*, **160**, 86, 1947.
- FURGALA (B.), GOCHNAUER (T. A.) & HOLDAWAY (F. G.). — Constituent sugars of some northern legume nectars. *Bee World*, **39**, 203, 1958.
- GEINITZ (B.). — Die Entstehung des Tannenhonigs. *Arch. f. Bienenk.*, **11**, 308, 1930.
- GOLDSCHMIDT (St.) & BURKERT (H.). — Ueber das Vorkommen einiger im Bienenhonig bisher unbekannter Zucker. *Hoppe Seyler's Z. f. phys. Chemie*, **300**, 188, 1955.
- GONTARSKI (H.). — Fermentbiologische Studien an Bienen. 1. Das physikochemische Verhalten der Kohlehydrat spaltenden Fermente : a) invertierende Enzyme. *Verh. D. Ges. ang. Entomol. e. V.*, 186, 1954.

- GORBACH (G.). — Ernährungsphysiologische Studien an der Biene. *Forschungsdienst*, **11**, 210, 1941.
- GRAY (H. E.) & FRAENKEL (G.). — Fruktomaltose, a recently discovered trisaccharide isolated from honeydew. *Science*, **118**, 304, 1953.
- GRAY (H. E.) & FRAENKEL (G.). — The carbohydrate components of honeydew. *Phys. Zool.*, **27**, 56, 1954.
- GRAY (R. A.). — Composition of honeydew excreted by pineapple mealybugs. *Science*, **115**, 129, 1952.
- LINSKENS (H. F.). — Papierchromatographie in der Botanik. Springer, Berlin, 1959.
- LUNDER (R.). — Der Einfluss von Honiglösapparaten auf das Pollenbild des Heidehonigs. *Z. f. Bienenforsch.*, **3**, 49, 1955.
- MALYOTH (E.). — Zur papierchromatographischen Darstellung des Honigs. *Naturwiss.*, **38**, 478, 1951.
- MAURIZIO (A.). — Beiträge zur quantitativen Pollenanalyse des Honigs. *Beih. Schweiz. Bienenztg.*, **2**, 320, 1949.
- MAURIZIO (A.). — Untersuchungen über die Herkunft und Wirkung der invertierenden Fermente im Honig. *Ber. 15. intern. Bienenzüchterkongress, Kopenhagen, Res.*, **40**, 1954 a.
- MAURIZIO (A.). — Untersuchungen über die Nektarsekretion einiger polyploider Kulturpflanzen. *Arch. f. Klaus-Stiftung*, **29**, 340, 1954 b.
- MAURIZIO (A.). — Beiträge zur quantitativen Pollenanalyse des Honigs. 2. Absoluter Gehalt pflanzlicher Bestandteile in Tilia- und Labiatenhonigen. *Z. f. Bienenforschung*, **3**, 32, 1955.
- MAURIZIO (A.). — Zuckerabbau unter der Einwirkung der invertierenden Fermente in Pharynxdrüse und Mitteldarm der Honigbiene (*Apis mell. L.*). 1. Sommerbienen der Krainer- und Nigra-Rasse. *Insectes Soc.*, **4**, 225, 1957.
- MAURIZIO (A.). — Beiträge zur quantitativen Pollenanalyse des Honigs. 2. Absoluter Gehalt pflanzlicher Bestandteile in Esparsette-, Luzerne-, Orangen- und Rapschonigen. *Annales de l'Abeille*, **1**, 93, 1958.
- MAURIZIO (A.). — Breakdown of sugars by inverting enzymes in the pharyngeal glands and midgut of the honeybee. 2. Winter bees (Carniolan and Nigra). *Bee World*, **40**, 275, 1959.
- Mc. DONALD (E. J.). — Quantitative chromatographic procedure for determining dextrose in sugar mixtures. *An. Chem.*, **29**, 32, 1957.
- NELSON (N.). — A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of glucose. *J. Biol. Chem.*, **153**, 375, 1944.
- NOTBOHM (E.) & LUCIUS (F.). — Melezitose im Honigtau der Linde. *Z. Unt. Lebensm.*, **57**, 549, 1929.
- PARKER (J.). — Changes in sugar and nitrogenous compounds of tree barks from summer to winter. *Naturwiss.*, **45**, 139, 1958.
- PARTRIDGE (S. M.) & WESTALL (R. G.). — Filter paper chromatography of sugars. *Bioch. J.*, **42**, 238, 1948.
- PAZUR (J. H.) & FRENCH (D.). — The transglucosidase of *Aspergillus oryzae*. *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3536, 1951.
- PIANTA (A. v.). — Die Zusammensetzung einiger Nektar-Arten. *Schweiz. Bienenztg.*, **9**, 217, 1886.
- PRITSCH (G.). — Zum Problem der mikroskopischen Pollenanalyse des Bienenhonigs. *Wiss. Zeitschr. d. Humboldt-Universität, Berlin*, **6**, 197, 1957.
- SUISER (H.). — Quantitative Papierchromatographie mit dem photoelektrischen Leukometer. 7. Mitteilung über Anwendung der Papierchromatographie auf lebensmittelchemische Probleme. *Mitt. Lebensmittelunters. und Hygiene*, **45**, 517, 1954.
- TÄUFEL (K.) & MÜLLER (K.). — Zur Herkunft der Saccharide im Honig. *Zeitschr. f. Lebensm. Unt. Forschung*, **96**, 81, 1953.

- TÄUFEL (K.) & REISS (R.). — Analytische und chromatographische Studien am Bienenhonig. *Z. Lebensm. Unt. Forschung*, **94**, 1, 1952.
- VANSELL (G. H.). — Cotton nectar in relation to bee activity and honey production. *J. Ec. Ent.*, **37**, 528, 1944 a.
- VANSELL (G. H.). — Some western nectars and their corresponding honeys. *J. Ec. Ent.*, **37**, 530, 1944 b.
- VANSELL (G. H.) & WATKINS (W. G.). — Orange nectar and pollen in relation to bee activity. *J. Ec. Ent.*, **35**, 321, 1942.
- WALLENFELS (K.) & BERNT (E.). — Ueber die gruppübertragende Wirkung von disaccharid-spaltenden Enzymen. *Angew. Chemie*, **64**, 28, 1952.
- WALLENFELS (K.), BERNT (E.) & LIMBERG (G.). — Isolierung von Lactotriose, Lactobiose und Galaktobiose aus dem enzymatischen Hydrolysat von Lactose. *Liebigs Ann. Chem.*, **579**, 113, 1953.
- WANNER (H.). — Die Zusammensetzung des Siebröhrensaftes : Kohlehydrate. *Ber. Schweiz. Bot. Ges.*, **63**, 162, 1953 a.
- WANNER (H.). — Enzyme der Glykolyse im Phloemsaft. *Ber. Schweiz. Bot. Ges.*, **63**, 201, 1953 b.
- WHITE (J. W.). — The action of invertase preparations. *Arch. Bioch.*, **39**, 238, 1952. The composition of honey. *Bee World*, **38**, 57, 1957.
- WHITE (J. W.) & MAHER (J.). — α -Maltosyl- β -Fructofuranoside, a trisaccharide enzymatically synthesized from sucrose. *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1250, 1953 a.
- WHITE (J. W.) & MAHER (J.). — Transglucosidation by honey invertase. *Arch. Bioch.*, **42**, 360, 1953 b.
- WHITE (J. W.) & MAHER (J.). — Sugar analyses of honey by a selective adsorption method. *J. Ass. Off. Agric. Chem.*, **37**, 478, 1954.
- WOLF (J. P. III) & EWART (W. H.). — Carbohydrate composition of the honeydew of *Coccus hesperidum* L. : Evidence for the existence of two new oligosaccharides. *Arch. Bioch. Biophys.*, **58**, 365, 1955.
- WYKES (G. R.). — An investigation of the sugars present in the nectar of flowers of various species. *The New Phytologist*, **51**, 210, 1952.
- WYKES (G. R.). — The sugar content of nectars. *Bioch. J.*, **53**, 294, 1953.
- ZANDER (E.). — Beiträge zur Herkunftsbestimmung bei Honig. Pollengestaltung und Herkunftsbestimmung bei Blütenhonig. I, Berlin 1935, II, III, Leipzig 1937, 1941.
- ZIEGLER (H.). — Untersuchungen über die Leitung und Sekretion der Assimilate. *Planta*, **47**, 447, 1956.
- ZIMMERMANN (M. H.). — Papierchromatographische Untersuchungen über pflanzliche Zuckersekretion. *Ber. Schweiz. Bot. Ges.*, **63**, 402, 1953.
- ZIMMERMANN (M. H.). — Ueber die Sekretion saccharospaltender Transglukosidasen im pflanzlichen Nektar. *Experientia*, **10**, 145, 1954.
- ZIMMERMANN (M. H.). — Translocation of organic substances in trees. I. The nature of the sugars in the sieve tube exudate of trees. *Plant Physiol.*, **32**, 288, 1957 a.
- ZIMMERMANN (M. H.). — II. Translocation mechanism in the phloem of white ash (*Fraxinus americana* L.). *Plant Physiol.*, **32**, 399, 1957 b.
- ZIMMERMANN (M. H.). — III. The removal of sugars from the sieve tube in the white ash (*Fraxinus americana* L.). *Plant. Physiol.*, **33**, 213, 1958 a.
- ZIMMERMANN (M. H.). — Translocation of organic substances in the phloem of trees. *The Physiol. of Forest Trees*, Ronald Press Co. N. Y., 381, 1958 b.
- ZUSSHI (H. K.). — The sugar composition of honey. *Chem. Abstr.*, **52**, 7566 h, 1958.