DAS ZUCKERBILD BLÜTENREINER SORTENHONIGE

A. MAURIZIO

Liebefeld, Schweiz

EINLEITUNG UND FRAGESTELLUNG

Der Honig ist ein « Produkt » der Biene, d. h. die letzte Stufe eines Reifungsprozesses, der in den Wabenzellen unter der Wirkung körpereigener Sekrete der Biene vor sich geht. Während dieses Prozesses verändert sich die ursprüngliche chemische Zusammensetzung der Rohstoffe (Nektar, Honigtau) und nimmt die für reifen Honig charakteristische Form an. Die Veränderungen beziehen sich vor allem auf die Kohlehydrate, deren Anteil an der Trockensubstanz in den Rohstoffen 90-95 p. 100, im Honig 70-80 p. 100 beträgt. Die Einführung neuer Untersuchungsmethoden (z. B. Papierchromatographie) hat es ermöglicht, die Vorgänge, die sich in den Rohstoffen und während der Honigreifung abspielen zu verfolgen und sichtbar zu machen (GOLDSCHMIDT & BURKERT, 1955 ; MAURIZIO, 1959 1962 a ; PERCIVAL, 1961 ; WYKES, 1953, WHITE & al., 1962, dort weitere Literatur).

Es zeigte sich dabei, dass das Zuckerspektrum der Rohstoffe, je nach der Herkunft in weiten Grenzen schwankt, und dass auch im reifen Honig eine gewisse Variabilität vorhanden ist. Schon der Phloemsaft, der ursprüngliche Rohstoff, auf welchen sowohl Nektar wie Honigtau zurückgehen, besitzt ein für die einzelnen Pflanzenarten und-Familien charakteristisches Zuckerbild (ZIEGLER, 1962 ; ZIMMERMANN, 1961, dort weitere Literatur). Dieses verändert sich unter dem Einfluss der Karbohydrasen der Nektarien, der pflanzensaugenden Insekten und der Bienen Sekrete. So ist das Zuckerspektrum des reifen Honigs als Endprodukt einer Reihe enzymatischer Vorgänge zu betrachten, an welchen pflanzliche und tierische Karbohydrasen beteiligt sind.

Im Vordergrund steht dabei der Einfluss der Bienenfermente, die während der aktiven Phase der Honigreifung mit dem Speichel in die Honigmasse gelangen. Die Wirkung dieser Fermente ist, in Abhängigkeit von den Bienen selbst (Alter, Ernährungszustand, Rassezugehörigkeit) und der Menge des zu verarbeitenden Sammelgutes (Volksstärke, Trachtintensität) gewissen Schwankungen unterworfen. Im allgemeinen aber dominiert sie gegenüber den Fermenten der Rohstoffe und wirkt sich nivellierend auf das Zuckerbild des Honigs aus (GONTARSKI, 1953, 1960 ; GONTARSKI & HOFFMANN, 1963 ; MAURIZIO, 1956, 1961, 1962 a, b, c, dort weitere Literatur).

Zu bemerken ist, dass während der enzymatischen Aufspaltung der ursprünglich in den Rohstoffen enthaltenen Saccharose, nicht nur einfache Zucker (Fruktose,

Glukose) erscheinen, sondern dass gleichzeitig, durch Gruppenübertragung die Synthese neuer, höhermolekularer Zuckerarten stattfindet. Je nach dem Charakter des wirksamen Ferments verläuft die Hydrolyse als Fruktose- oder Glukosidierung, wobei fruktose- oder glukosehaltige Oligosaccharide entstehen, bei gleichzeitiger Anreicherung freier Glukose, resp. Fruktose im Medium.

Es stellte sich nun die Frage, wieweit sich, trotz der nivellierenden Wirkung der Bienenfermente, die Zuckerverhältnisse der Rohstoffe noch im fertigen Honig bemerkbar machen.

Nach den bisherigen Untersuchungen besitzt die Mehrzahl der Naturhonige ein ausgeglichenes Zuckerbild. Es ist charakterisiert durch ein annäherndes Gleichgewicht zwischen den Hexosen (Fr/Gl-Verh. = 1,0-1,1), niedrige Werte des Saccharosegehaltes (0,8—1,32 p. 100 der Trockensubstanz), ziemlich hohe Werte des Maltosegehaltes (im Mittel 7,2 — 8,8 p. 100 der Trockensubstanz) und die Anwesenheit höhermolekularer Zucker, darunter Fruktomaltose (= α Maltosyl β -D-fructofuranosid von WHITE & MAHER. 1953 ; im Mittel 1,0 — 3,4 p. 100 der Trockensubstanz, WHITE & *al.* 1962).

Dieser « Grundtypus » des Honigzuckerspektrums ist charakteristisch für alle Mischhonige aus Blütentracht und aus Mischtracht von Nektar und Honigtau. Abweichungen vom Grundtypus kommen vor bei Honigen aus einseitiger Tracht von gewissen Nektar- und Honigtauspflanzern, was vermuten lässt, dass sich in diesen Fällen der Einfluss des Rohstoffs im Zuckerbild des Honigs durchsetzt. In einer früheren Arbeit habe ich versucht, mit Hilfe der quantitativen Papierchromatographie von Nektar verschiedener Pflanzen und der entsprechenden Sortenhonige diese Zusammenhänge näher zu untersuchen (MAURIZIO 1959). Eine ähnliche Bearbeitung von Honigtauarten und Tauhonigen ist im Gange.

Durch das freundliche Entgegenkommen von Frau Dr. Z. DEMIANOWICZ ⁽¹⁾ wurde es neuerdings möglich, die Untersuchungen an Blütenartenhonigen auszubauen durch die Verarbeitung von 45 experimentell gewonnenen, blütenreinen, d. h. sicher von nur einer Trachtpflanze stammenden Honigen (DEMIANOWICZ & *al.* 1957, 1959, 1962). Sie werden von Frau Dr. DEMIANOWICZ als « Einartenhonige » bezeichnet. Ueber die Resultate dieser Untersuchung soll in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden, wobei zum Vergleich frühere Ergebnisse über das Zuckerbild von Nektar und Honig mit einbezogen werden. Als Kriterium für das Zuckerbild werden angenommen: der Hexosengehalt, das gegenseitige Verhältnis von Fruktose und Glukose, der Saccharosegehalt, der Gehalt an Zuckern der Maltosegruppe, sowie das Auftreten und der Gehalt an Fruktomaltose und Oligosacchariden.

MATERIAL UND METHODIK

Die untersuchten « Einartenhonige » wurden unter experimentellen Bedingungen gewonnen, indem kleine, auf neuen Wabenbau gesetzte Völker, unter Drahtkäfigen auf Beeten (ca. 64 m²) mit einer blühenden Trachtpflanze eingeschlossen wurden. Der eingetragene Honig wurde, so reif als möglich mit Pipetten aus den Wabenzellen

⁽¹⁾ Frau Dr. DEMIANOWICZ, Skierniewice, Polen, möchte ich hier den besten Dank aussprechen für die Ueberlassung ihres interessanten Materials experimentell gewonnener « Einartenhonige ».

entnommen oder separat geschleudert. Die Versuche verfolgten den Zweck, den absoluten Pollengehalt blütenreiner Sortenhonige festzustellen (DEMIANOWICZ & *al.*, 1957, 1959, 1962)).

Die papierchromatographische Verarbeitung erfolgte im absteigenden Verfahren. Als Trennungsmittel diente das *n*-Butanol-Essigsäure-Wasser-Gemisch (4 : 1 : 1), mit einer Durchlaufzeit von 3—4 Tagen ; als Sprühmittel wurde 1 p. 100 alkoholische Lösung von *p*-Anisidin-Hydrochlorid verwendet. Die Chromatogramme wurden in einem elektrischen Heizofen bei 110–120°C entwickelt. Die quantitative Auswertung geschah photometrisch, mit Hilfe der von SULSER (1954) beschriebenen Leukometermethode. Einzelheiten der Chromatographie-Methodik s. MAURIZIO, 1959; 1961, SULSER, 1954 (2).

RESULTATE

Die 45 experimentellen Sortenhonige stammen von Pflanzen aus 19 Familien, nämlich : 4 Leguminosen, 7 Labiaten, 5 Boraginaceen, 6 Compositen, je 2 Rosaceen, Scrophulariaceen und Umbelliferen, und je 1 Asclepiadacee, Crucifere, Geraniacee, Hydrophyllacee, Lythracee, Malvacee, Ænotheracee, Polemoniacee, Polygonacee, Resedacee, Rutacee und Tiliacee.

1. Die *Leguminosen* gehören zu den am besten bearbeiteten Nektar- und Honigspendern. Im Nektar der meisten Arten herrscht Saccharose mengenmässig vor (55 — 70 p. 100 des Gesamtzuckers, MAURIZIO 1959; FURGALA & *al.*, 1962) ; eine Ausnahme bildet nach FURGALA *Melilotus*-Nektar, der die drei Hauptzucker in annähernd gleichen Mengen enthält (Fr. 24 p. 100, Gl. 27 p. 100, Sa. 36 p. 100). Das Verhältnis Fruktose/Glukose liegt im allgemeinen über 1,0 und erreicht oft Werte von 2,0 — 3,0 (z. B. *Robinia pseudacacia*, *Trifolium pratense*, *Medicago sativa* ; nur bei *Trifolium repens* und *Tr. hybridum*, und nach FURGALA auch bei *Melilotus* enthält der Nektar stets mehr Glukose als Fruktose (Verh. Fr./Gl. 0,79—0,89).

Die 4 Leguminosen-Sortenhonige der Serie DEMIANOWICZ stammen von *Lotus corniculatus*, *Melilotus alba*, *Onobrychis viciifolia* und *Trifolium repens* (Tabelle, Abb. 1/1-3). Sie sind ausgezeichnet durch einen niedrigen Saccharosegehalt (1,3—2,0 p. 100 des Gesamtzuckers, nur bei *Lotus* 4,6 p. 100), ein deutliches Vorherrschen von Fruktose (Fr./Gl-Verh. 1,27—1,69) und mittlere Werte der Maltosegruppe (3,8—6,0 p. 100). Als Maltosegruppe werden drei Zucker zusammengefasst, die im Chromatogramm zwischen Saccharose und Melezitose lokalisiert sind (sie entsprechen einem nicht näher bekannten Disaccharid, der Maltose und der Isomaltose). Drei der Honige enthalten geringe Mengen von Fruktomaltose (0,9 — 2,1 p. 100). Die ursprünglich im Nektar vorherrschende Saccharose ist demnach während der Verarbeitung durch die Bienen abgebaut worden, wobei eine Anreicherung von Fruktose stattfand, so dass das im Nektar von *Trifolium repens* und *Melilotus alba* unter 1,0 liegende Fruktose/Glukose-Verhältnis ausgeglichen wurde. Vom Standpunkt des Zuckerbildes können die 4 Leguminosenhonige als der « Honignorm » entsprechend angesprochen werden. Dieser Befund stimmt mit den bisherigen Erfahrungen überein, wonach Leguminosen-Sortenhonige allgemein ausgeglichene Zuckerverhältnisse

(2) Die technischen papierchromatographischen Arbeiten wurden von Frau M. BADERTSCHER-SCHMITZ ausgeführt, der ich für ihre Mitarbeit den besten Dank aussprechen möchte. Die Photographien von Chromatogrammen wurden in verdankenswerter Weise von Herrn J. HATTENSCHWILER hergestellt.

Resultate der quantitativen papierchromatographischen Untersuchung
der experimentell gewonnenen Sortehonige von Frau Dr. DEMIANOWICZ

Résultats de l'analyse quantitative, par chromatographie sur papier,
des miels unifloraux obtenus expérimentalement par M^{me} le Dr. DEMIANOWICZ

Familie (Famille)	Art (Espèce)	Zuckerarten in % des Gesamtzuckers (sucres en %)						Fructose/ Glukose- Verhältnis Fr/Gl
		Fruk- tose	Gluk- ose	Saccha- rose	Maltose- gruppe	Frukto- maltose	Oligosac- charide	
Leguminosen	<i>Lotus corniculatus</i>	54,8	33,8	4,6	4,7	2,1		1,62
	<i>Melilotus alba</i>	53,0	41,6	1,6	3,8			1,27
	<i>Onobrychis viciifolia</i>	51,6	38,4	2,0	6,0	2,0		1,35
	<i>Trifolium repens</i>	58,5	34,5	1,3	4,8	0,9		1,69
	<i>Dracocephalum moldavicum</i>	53,5	29,8	2,8	8,9	5,0		1,79
Labiaten	<i>Hyssopus officinalis</i>	54,6	36,6	1,2	6,0	1,6		1,49
	<i>Lamium album</i>	49,2	29,1	6,2	7,5	5,1	2,9	1,69
	<i>Lamium album</i>	52,6	28,3	7,1	6,6	4,3	1,1	1,86
	<i>Leonurus cardiaca</i>	57,7	31,8	1,7	6,2	2,6		1,81
	<i>Marrubium vulgare</i>	52,8	26,6	1,9	14,0	2,7	2,0	1,98
Boraginaceen	<i>Salvia nemorosa</i>	56,4	27,7	1,5	14,0	0,4		2,04
	<i>Salvia officinalis</i>	56,4	28,5	2,2	10,3	2,6		1,98
	<i>Anchusa officinalis</i>	47,6	37,5	7,5	3,7	3,7		1,27
	<i>Borago officinalis</i>	54,8	31,6	3,8	7,5	2,3		1,73
	<i>Cynoglossum officinale</i>	48,6	31,1	7,0	8,5	4,8		1,56
Polygonaceen	<i>Echium vulgare</i>	43,1	44,1	2,7	7,1	3,0		0,98
	<i>Myosotis silvatica</i>	48,9	51,1					0,96
	<i>Fagopyrum sagittatum</i>	51,8	48,2					1,07
	<i>Brassica napus</i> ⁽¹⁾	42,3	47,4	2,3	8,0			0,89
	<i>Brassica napus</i>	35,5	54,8	1,5	8,2			0,65
Rosaceen	<i>Pirus malus</i>	50,0	37,3	1,9	9,6	1,2		1,34
	<i>Pirus malus</i>	48,8	38,9	2,3	9,3	0,7		1,25
	<i>Rubus idaeus</i>	51,3	45,8	0,8	2,1			1,12
	<i>Centaurea cyanus</i>	44,0	37,4	6,3	7,9	4,4		1,18
	<i>Centaurea jacea</i>	47,2	34,9	9,5	3,9	4,5		1,35
Compositen	<i>Echinops commutatus</i>	50,2	34,1	3,9	7,1	4,7		1,47
	<i>Helenum autumnale</i>	54,6	42,9	1,2	1,3			1,27
	<i>Solidago serotina</i>	51,2	44,8	0,6	3,1			1,14
	<i>Taraxacum officinale</i>	49,9	40,1	6,3	2,0	1,7		1,24
	<i>Chamaenerion angustifolium</i>	55,7	25,6	4,8	10,5	3,4		2,17
Scrophulariaceen	<i>Chamaenerion angustifolium</i>	55,7	27,6	1,6	13,2	1,9		2,02
	<i>Digitalis purpurea</i>	53,4	27,0	2,9	11,6	5,1		1,98
	<i>Scrophularia nodosa</i>	51,9	32,0	2,8	8,2	5,1		1,62
	<i>Archangelica officinalis</i>	57,3	30,6	2,3	9,8			1,87
	<i>Coriandrum sativum</i>	48,1	35,2	1,5	14,1		1,1	1,37
Asclepiadaceen	<i>Asclepias syriaca</i>	48,2	33,4	4,5	7,1	6,8		1,44
Geraniaceen	<i>Geranium pratense</i>	47,6	34,9	10,4	5,5	1,6		1,36
Hydrophyllaceen	<i>Phacelia tanacetifolia</i>	49,7	35,0	7,5	4,9	2,9		1,42
Lythraceen	<i>Lythrum salicaria</i>	49,8	31,5	2,4	11,0	4,3		1,58
Malvaceen	<i>Althaea officinalis</i>	50,3	45,8	0,9	3,0			1,10
Polemoniaceen	<i>Polemonium coeruleum</i>	52,1	27,4	1,7	15,2	2,6	1,0	1,90
Resedaceen	<i>Reseda lutea</i>	55,7	39,0	1,3	4,0			1,43
Rutaceen	<i>Ruta graveolens</i>	49,9	40,5	6,8	1,5	1,3		1,23
Tiliaceen	<i>Tilia cordata</i>	39,7	53,4	1,2	4,5	1,2		0,74

(1) Mittelwert von zwei Parallelproben aus dem gleichen Versuch.

besitzen. Manchmal herrscht Fruktose mengenmässig stark vor, z. B. in den, in der DEMIANOWICZ-Serie nicht enthaltenen Robinienhonigen (Fr./Gl. — Verh. 1,59-1,71, MAURIZIO 1959; WHITE & al. 1962).

2. Von besonderem Interesse sind die *Labiaten*, weil sie zu den ausgiebigsten Nektar spendern gehören, oft zur Entstehung von Sortenhonigen führen und zum Teil Nektar mit extremen Zuckerverhältnissen besitzen. Der Labiatennektar ist

ABB. 1. — Zuckerspektrum der experimentell gewonnenen Sortenhonige
FIG. 1. — Spectre des sucres des miels unifloraux obtenus expérimentalement

1 — <i>Trifolium repens</i>	
2 — <i>Onobrychis viciifolia</i>	Leguminosen
3 — <i>Melilotus alba</i>	
4 — <i>Lamium album</i>	
5 — <i>Salvia officinalis</i>	Labiaten
6 — <i>Dracocephalum moldavicum</i>	
7 — <i>Echium vulgare</i>	
8 — <i>Anchusa officinalis</i>	Boraginaceen
9 — <i>Cynoglossum officinale</i>	
10 — <i>Myosotis silvatica</i>	
11 — <i>Fagopyrum sagittatum</i>	
12 — <i>Brassica napus</i>	
V — Vergleichszucker	

im allgemeinen reich an Saccharose (53 — 77 p. 100 des Gesamtzuckers) und Fruktose (Fr./Gl.-Verh. im Mittel 1,4 — 5,6 in extremen Fällen bis zu 28,8, MAURIZIO 1959; WYKES 1953).

Unter den « Einartenhonigen » sind die Labiaten mit 8 Proben vertreten, die von *Salvia officinalis* und *S. nemorosa*, *Lamium album*, *Dracocephalum moldavicum*, *Marrubium vulgare*, *Hyssopus officinalis* und *Leonurus cardiaca* stammen (Tabelle, Abb. 1/4-7).

Das Zuckerspektrum dieser Honige ist charakterisiert durch niedrige Saccharose und hohe Maltosewerte (Sa 1,2 — 2,8 p. 100 ; Ma 6,0 — 14,0 p. 100), ein deutliches

Vorherrschen der Fruktose (Fr./Gl.-Verh. 1,5 — 2,0) und das regelmässige Auftreten höhermolekularer Zucker (Fruktomaltose 0,4 — 5,8 p. 100, Oligosaccharide 1,1 — 2,9 p. 100). Diese Befunde decken sich mit den bisher von mir (1959) und WHITE & al. (1962) gemachten Beobachtungen, wonach Sortenhonige von *Thymus* ssp., *Rosmarinus officinalis*, *Salvia officinalis*, *S. pratensis*, *Mentha piperita*, *M. spicata* und *Monarda fistulosa*, wesentlich mehr Fruktose als Glukose (Fr./Gl.-Verh. 1,3 — 1,6), wenig Saccharose und viel Maltose enthalten.

Der Einfluss des Nektars scheint sich demnach in Labiatenhonigen durchzusetzen, was sich in einer Fruktoseanreicherung und der Bildung höhermolekularer Zuckerarten äussert.

3. Die *Boraginaceen* spielen, trotzdem sie gute Nektarspender sind, im allgemeinen als Honigquelle eine untergeordnete Rolle. In Europa liefern vor allem *Myosotis*-Arten und *Cynoglossum officinale* Sortenhonige, deren botanische Herkunft jedoch infolge des extremen Pollenreichtums etwas zweifelhaft bleibt. *Cerinth*-Honige kommen, nach RÜTNER (1964) im pannonischen Raum vor; in Chilehonigen findet sich manchmal eine *Echium*-Form in grösseren Mengen.

Ueber das Zuckerbild des Nektars von *Boraginaceen* liegen meines Wissens nur quantitative Untersuchungen von WYKES (1953) an *Borago officinalis*, und die qualitativen Beobachtungen von PERCIVAL (1961) vor. Danach führt der *Boraginaceen*-Nektar in der Regel die drei Hauptzucker, wobei zum Teil Saccharose, zum Teil Hexosen vorherrschen, sowie häufig Maltose und höhermolekulare Zuckerarten.

Die 5 *Boraginaceen*-Honige der DEMIANOWICZ-Serie stammen von *Anchusa officinalis*, *Borago officinalis*, *Cynoglossum officinale*, *Echium vulgare* und *Myosotis silvatica*. Vier davon zeigen ein ausgeglichenes Zuckerbild, mit ziemlich hohen Saccharose- und Maltose-Werten (Sa. 5,2 — 7,5 p. 100, Ma. 3,7 — 7,5 p. 100), einem Fruktose/Glukose-Verhältnis von 1,0–1,7 und einem ziemlich hohen Gehalt an Fruktomaltose (2,3 — 4,8 p. 100, Tabelle, Abb. 1/7–10). Aus dem Rahmen fällt der *Myosotis*-Honig, der nur Hexosen in messbaren Mengen enthält, wobei Glukose leicht vorherrscht (Fr./Gl.-Verh. 0,96). Andere Zuckerarten waren im Chromatogramm nur mit sehr schwachen Flecken vertreten (Abb. 1/10). Nach PERCIVAL (1961) nehmen die *Myosotis*-Arten (untersucht wurden *Myosotis caespitosa*, *M. ramosissima*, *M. scorpioides* und *M. silvatica*) eine Sonderstellung unter den *Boraginaceen* ein, indem ihr Nektar ausschliesslich Hexosen enthält. Eine neuerdings von uns ausgeführte quantitative papierchromatographische Analyse des Nektars von *Myosotis alpestris* bestätigte diesen Befund. Auch bei dieser Art enthielt der Nektar nur Hexosen, wobei Glukose mengenmässig vorherrschte (Fr./Gl.-Verh. 0,45). Diese Eigenheiten setzen sich offenbar im *Myosotis*-Honig durch, wobei während der Verarbeitung durch die Bienen geringe Mengen anderer Zuckerarten hinzukommen, ähnlich wie es bei Cruciferenhonigen beobachtet wird (s. weiter unten). Der *Myosotis*-Honig fällt auch durch seinen hohen Wert der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit aus dem Rahmen der übrigen *Boraginaceen* (VORWOHL 1964). Die Beobachtung, dass der experimentell von *Myosotis silvatica* gewonnene Honig sich chemisch (Zuckerspektrum) und physikalisch (elektrische Leitfähigkeit) von den übrigen *Boraginaceen*honigen, und auch von Blütenmischhonigen unterscheidet, spricht für seine Eigenart und damit für seine Existenz. Letztere wird oft angezweifelt, weil Vergissmeinnichthonige im allgemeinen einen extrem hohen Pollengehalt besitzen, der geeignet ist « Vergissmeinnichtherkunft » bei Honigen aus andern Trachtquellen vorzutäuschen.

4. Ein ähnliches Zuckerbild zeigt der Buchweizenhonig (*Fagopyrum sagittatum* Tabelle, Abb. 1/11). Auch hier fanden sich in messbaren Mengen nur Hexosen (Fr./Gl.-Verh. 1,07) und ganz schwache Flecke anderer Zuckerarten. Dieser Befund stimmt mit früher von WHITE und mir an Buchweizenhonigen ausgeführten Untersuchungen überein, die ebenfalls neben Hexosen nur geringe Mengen Saccharose ergaben (0,6 — 1,7 p. 100); WHITE fand aber in seinen Proben ziemlich hohe Werte von Maltose (5 — 11 p. 100), *Fagopyrum*-Nektar enthält die drei Hauptzucker zu fast gleichen Teilen (Fr. 36,6 p. 100; Gl. 35,0 p. 100; Sa. 30,7 p. 100 des Gesamtzuckers, Fr./Gl.-Verh. 1,05, MAURIZIO, 1959).

5. Interessanterweise besitzen die drei in der DEMIANOWICZ-Serie vertretenen Cruciferenhonige (von *Brassica napus*) ein völlig « normales » Zuckerbild. Neben Hexosen (Fr./Gl.-Verh. 0,65 — 0,89) führen sie Saccharose (1,5 — 2,3 p. 100) und die Zucker der Maltosegruppe (8,0 — 8,2 p. 100, Tabelle, Abb. 1/12). Dieser Befund bestätigt meine früheren, an 26 Raps-Sortenhonigen ausgeführten Untersuchungen, wonach solche Honige stets neben Hexosen, auch gewisse Mengen Saccharose und anderer höhermolekularer Zucker enthalten. Da der Nektar von *Brassica napus*, und vieler anderer Cruciferen fast ausschliesslich Hexosen führt, dürften die zusammengesetzten Zuckerarten während des Reifungsprozesses entstehen, und zwar, wie die Versuche von Frau Dr. DEMIANOWICZ zeigen, auch unter experimentellen Verhältnissen, d. h. wenn keine andere Nektarquelle als Raps zur Verfügung steht. Aus dem Nektar übernommen wird offenbar das Verhältnis der Hexosen, das im Rapsnektar 0,76 beträgt, in Raps-Sortenhonigen zwischen 0,57 und 1,04 und in den drei « Einarten-Rapshonigen zwischen 0,65 und 0,89 liegt (Tabelle, MAURIZIO, 1959).

6. Die Rosaceen gehören allgemein zu den wichtigsten Bienen-Trachtpflanzen darunter vor allem die Obstbäume (*Pirus*- und *Prunus* Arten) und die Beerensträucher (*Rubus* Arten). Unter den DEMIANOWICZ-Honigen waren zwei Apfel- und ein Himbeerhonig vorhanden. Sie sind insofern interessant, als der Nektar der beiden Arten (*Pirus malus* und *Rubus idaeus*) stark abweichende Zuckerspektren besitzt. Während im Apfelnektar Saccharose mit beinahe 70 p. 100 vorherrscht, enthält der Himbeernektar nur Spuren von Saccharose (1,5 p. 100), hauptsächlich aber Hexosen (je ca. 49 p. 100 MAURIZIO, 1959; PERCIVAL, 1961). Dieser Unterschied macht sich auch im Honig bemerkbar, indem der Himbeerhonig zur Hauptsache Hexosen (Fruktose und Glukose 96,5 p. 100) und nur geringe Mengen anderer Zucker enthält (Sa. 0,8 p. 100, Ma. 2,1 p. 100), die beiden Apfelhonige aber einen etwas höheren Saccharosegehalt (1,9 und 2,3 p. 100) vor allem aber einen hohen Maltosegehalt besitzen (Maltosegruppe 9,3 und 9,6 p. 100, Tabelle, Abb. 2/5, 6). Ein von WHITE untersuchter Himbeerhonig hatte einen sehr niedrigen Saccharose- und einen ziemlich hohen Maltosegehalt (Sa. 0,5 p. 100, Ma. 8,7 p. 100); drei Obsthonige (allerdings nicht von Apfelbäumen sondern von Birnen und Kirschen) enthielten neben Hexosen im Mittel 1,0 p. 100 Saccharose, 9,7 p. 100 Maltose und 1,8 p. 100 höhermolekularer Zucker.

7. Besonders interessant sind die 6 Compositen-Honige der DEMIANOWICZ-Serie, weil sich darunter mehrere wichtige und verbreitete Honigsorten befinden, wie Löwenzahn-, Kornblumen- und Goldrutenhonig. Zudem ist der Nektar von *Taraxacum officinale* und *Centaurea cyanus* charakterisiert durch ein mengenmässiges Vorherrschen von Glukose (Fr./Gl.-Verh. 0,81, MAURIZIO, 1959; PERCIVAL, 1961).

Das Zuckerspektrum aller 6 Compositenhonige erwies sich als gut ausgeglichen,

mit einem Fruktose /Glukose-Verhältnis von 1,14 bis 1,47, einem mittleren Saccharose- und Maltosegehalt (Sa. 0,6 — 9,5 p. 100; Ma. 1,3 — 7,9 p. 100) und ziemlich hohen Werten des Fruktomaltosegehaltes (4,4-4,7 p. 100 Tabelle, Abb. 2/1-4). Auch die von WHITE untersuchten Goldruten-Sortenhonige zeigen keine auffälligen Merkmale (Saccharose 0,5 — 0,9 p. 100; Maltose 5,8 — 6,7 p. 100; Fr./Gl.-Verh. 1,19). Ähnlich wie bei Weissklee honigen bewirkt offenbar auch bei den Compositen der Reifungsprozess eine Verschiebung des ursprünglich im Nektar unter 1,0 liegenden Fruktose/

ABB. 2. — Zuckerspektrum der experimentell gewonnenen Sortenhonige.
FIG. 2. — Spectre des sucres des miels unifloraux obtenus expérimentalement

1 — <i>Taraxacum officinale</i>	
2 — <i>Centaurea jacea</i>	Compositen
3 — <i>Centaurea cyanus</i>	
4 — <i>Solidago serotina</i>	
5 — <i>Rubus idaeus</i>	Rosaceen
6 — <i>Pirus malus</i>	
7 — <i>Coriandrum sativum</i>	Umbelliferen
8 — <i>Lythrum salicaria</i>	Lythraceen
9 — <i>Polemonium coeruleum</i>	Polemoniaceen
10 — <i>Asclepias syriaca</i>	Asclepiadaceen
11 — <i>Tilia cordata</i>	Tiliaceen
12 — <i>Epilobium angustifolium</i>	Enotheraceen
V — Vergleichszucker	

Glukose-Verhältnisses zugunsten der Fruktose.

8. Weiter sind unter den Proben zu erwähnen: die Umbelliferenhonige (von *Archangelica officinalis* und *Coriandrum sativum*), die Scrophulariaceenhonige (von *Digitalis purpurea* und *Scrophularia nodosa*) und die beiden Enotheraceenhonige (von *Chamaenerion angustifolium* = *Epilobium angustifolium*). Sie sind durch ein starkes Vorherrschen von Fruktose (Fr./Gl.-Verh. 1,37 — 2,17), niedrige Saccharose und hohe Maltosewerte gekennzeichnet (Sa. 1,5 — 4,8 p. 100; Ma. 8,2 — 14,1 p. 100 Tabelle Abb. 2/7, 12). Ausserdem enthielten die *Epilobium*- und die Scrophulariaceenhonige 1,9 — 5,1 p. 100 Fruktomaltose (Tabelle, Abb. 2/12). Ein

ähnliches Zuckerbild zeigen 3 von WHITE untersuchte *Epilobium* Honige (Sa. 1,3 p. 100; Ma. 6,3 p. 100, höhere Zucker 2,1 p. 100, Fr./Gl.-Verh. 1,3). Im *Epilobium*-Nektar herrscht nach WYKES (1953) Saccharose vor und das Fruktose/Glukose-Verhältnis beträgt 1,44 — 1,59. Der Fruktosereichtum des *Epilobium*-Honigs scheint demnach aus dem Nektar übernommen zu sein.

9. Zu den wenigen Sortenhonigen, in deren Zuckerspektrum Glukose gegenüber Fruktose mengenmässig vorherrscht gehört der Honig von *Tilia cordata* (53 p. 100 Gl., gegen 39 p. 100 Fr., Fr./Gl.-Verh. 0,74 Tabelle, Abb. 2/11).

Dieser Befund ist interessant, weil nach den bisherigen Untersuchungen die einheimischen Lindenarten Unterschiede im Zuckerbild des Nektars zeigen. Während bei *Tilia platyphyllos* die drei Hauptzucker fast zu gleichen Teilen vertreten sind (Fr. 30 p. 100, Gl. 29 p. 100, Sa. 39 p. 100), herrscht bei *Tilia cordata* und *T. vulgaris* Saccharose mit über 70 p. 100 vor und das Fruktose/Glukose-Verhältnis liegt knapp bei 1,0 (0,9 — 1,02, MAURIZIO, 1959; WYKES, 1953).

Die 21 bisher von mir und WHITE untersuchten Lindenhonige enthielten stets etwas mehr Fruktose als Glukose (Fr./Gl.-Verh. 1,06 — 1,29), wobei aber nicht bekannt ist, von welchen Lindenarten sie stammten. Charakteristisch dürfte der ziemlich hohe Maltosegehalt dieser Honige sein, der sich auch beim *Tilia*-Honig der DEMIANOWICZ-Serie bestätigte (4,5 p. 100 Tabelle).

10. Die übrigen, von *Althaea*, *Asclepias*, *Geranium*, *Lythrum*, *Polemonium*, *Phacelia*, *Reseda* und *Ruta* stammenden Einzelproben, zeigen keine auffälligen Merkmale. Das Verhältnis der Hexosen liegt allgemein über 1,0 (1,1 bei *Althaea* bis 1,9 bei *Polemonium*), die Saccharosewerte sind meist niedrig (0,9 p. 100 bei *Althaea* bis 4,5 p. 100 bei *Asclepias*), nur der *Geranium*- und der *Ruta*-Honig haben hohe Saccharosewerte (6,8 und 10,4 p. 100), der Maltosegehalt ist bei drei der Proben hoch (*Asclepias* 7,1; *Lythrum* 11,0; *Polemonium* 15,2 p. 100); auch der Fruktomaltosegehalt ist zum Teil ziemlich hoch (1,3 *Ruta* bis 6,8 p. 100 *Asclepias* Tabelle, Abb. 2/8-10). Zu erwähnen sind hier drei von WHITE & al. untersuchte *Lythrum*-Honige, die im Mittel 37,7 p. 100 Fruktose und 29,9 p. 100 Glukose, 0,5 p. 100 Saccharose, 8,1 p. 100 Maltose und 2,3 p. 100 höherer Zucker enthielten.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Resultate der papierchromatographischen Untersuchung des Zuckerspektrums der 45 experimentell gewonnenen « Einartenhonige » von Frau Dr Z. DEMIANOWICZ lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Zuckerspektrum dieser Honige stimmt im allgemeinen gut überein mit dem gewöhnlicher, d. h. auf Grund der Pollenausählung als Sortenhonige angesprochener Proben gleicher botanischer Herkunft. Diese Feststellung kann als Bestätigung dafür betrachtet werden, dass die botanische Herkunft des Honigs anhand einer pollenanalytischen Auszählung mit einiger Sicherheit beurteilt werden kann, und dass eine solche Prüfung eine geeignete und notwendige Voraussetzung für chemische und physikalische Untersuchungen an Honig bildet.

2. Auch bei experimentell gewonnenen, d. h. sicher blütenreinen Sortenhonigen wird das Zuckerbild vor allem durch die Bienenfermente geprägt. Nur in seltenen Fällen lässt sich im fertigen Honig noch der Einfluss des Nektarzuckerbildes erkennen. Er verrät sich vor allem im gegenseitigen Verhältnis der Hexosen (z. B. bei Labiaten und *Epilobium* durch sehr hohe Fruktosewerte, bei *Brassica napus*, *Myosotis* sp. und *Tilia cordata* durch das Vorherrschen von Glukose).

3. Die Untersuchung der experimentellen Sortenhonige bestätigt die bisherigen, an Misch- und

Sortenhonigen gewonnenen Erkenntnisse über das Zuckerspektrum des Naturhonigs, wonach :

- die meisten Honige mehr Fruktose als Glukose enthalten ;
- der Saccharosegehalt im allgemeinen niedrig ist und nur selten Werte über 5 p. 100 des Gesamtzuckers erreicht ;
- der Gehalt an Zuckern der Maltosegruppe in der Regel höher ist als der Saccharosegehalt und oft Werte von 5—10 (— 15) p. 100 des Gesamtzuckers aufweist ;
- Fruktomaltose zu den regelmässig in messbaren Mengen auftretenden Zuckerarten im Honig gehört ;
- höhermolekulare Oligosaccharide zu den steten Begleitern des Zuckerbildes von Honig gehören, in der Regel jedoch unter der quantitativ erfassbaren Menge bleiben und nur gelegentlich bis zu 3 p. 100 des Gesamtzuckers ausmachen.

RESUMÉ

SPECTRE DES SUCRES DES MIELS UNIFLORAUX EXPÉRIMENTAUX

L'auteur a procédé, par chromatographie sur papier, à l'analyse des sucres de 45 échantillons de miels unifloraux récoltés sous cage par de petites colonies d'abeilles au cours d'expériences réalisées en Pologne par M^{me} le Dr. DEMIANOWICZ. Les résultats obtenus sont les suivants :

1^o Le spectre des sucres des miels unifloraux étudiés, est en général en concordance très satisfaisante avec le spectre obtenu en analysant les miels unifloraux de même provenance florale récoltés selon les méthodes habituelles. Cette constatation peut être considérée comme une confirmation de la valeur des méthodes d'analyse pollinique appliquées à la recherche de l'origine florale des miels. Elle prouve que l'examen pollinique constitue une méthode valable et nécessaire pour compléter toute étude physique ou chimique des miels.

2^o Chez les miels unifloraux expérimentaux, tout comme chez les miels normaux, le spectre des sucres est essentiellement influencé par les diastases de l'abeille. Ce n'est que dans de rares cas que les miels mûrs laissent encore percevoir l'influence du spectre des sucres du nectar d'origine. Cette influence se manifeste surtout par la proportion des hexoses (par exemple, chez les Labiées et chez *Epilobium* par de fortes proportions de fructose, chez *Brassica napus*, *Myosotis* sp. et *Tilia cordata* par la dominance du glucose).

3^o L'analyse des miels unifloraux expérimentaux confirme les données acquises jusqu'ici sur les miels naturels purs ou mélangés, à savoir que :

- la plupart des miels contiennent plus de fructose que de glucose ;
- la teneur en saccharose est généralement basse et dépasse rarement 5 p. 100 des sucres totaux.
- la teneur en sucres du groupe du maltose est en général plus forte que la teneur en saccharose et atteint fréquemment des valeurs de l'ordre de 5 à 10 p. 100 (voire 15 p. 100) des sucres totaux ;
- le fructomaltose appartient aux sucres présents régulièrement en quantités mesurables dans les miels ;
- les oligosaccharides à haut poids moléculaire appartiennent aux constituants habituels du spectre des sucres du miel mais restent en général au-dessous du seuil de mesurabilité et n'atteignent qu'occasionnellement des valeurs de l'ordre de 3 p. 100 des sucres totaux.

SUMMARY

THE SUGAR SPECTRUM OF EXPERIMENTAL UNIFLORAL HONEYS

Paper chromatography was used to analyse the sugar spectrum of 45 samples of unifloral honey collected by small colonies of bees in experiments carried out in Poland by Dr. Z. DEMIANOWICZ. The results obtained were as follows :

1. The sugar spectrum of the unifloral honeys investigated showed good agreement with that of common honeys of the same botanical origin, considered as unifloral by pollen analysis. This

confirms the value of pollen analysis for the detection of the floral origin of honey, and shows that this method is a suitable and necessary condition for physical and chemical studies on honey.

2. Both in the case of experimental and common honeys, the sugar spectrum is decisively influenced by the enzymes of the bees. Only in exceptional cases the influence of the sugar spectrum of the nectar can be recognized in the ripe honey. This influence reveals itself specially in the proportion of hexoses (e. g. by large amounts of fructose in the case of Labiatae and *Epilobium*, and by glucose in the case of *Brassica napus*, *Myosotis*, sp. and *Tilia cordata*).

3. The analysis of the experimental unifloral honey confirms the results obtained hitherto with pure or mixed natural samples; these results are as follows:

- in most cases, honey contains more fructose than glucose;
- the sucrose content is generally low and rarely exceeds 5 p. 100 of the total sugars;
- the content of maltose is generally higher than that of the sucrose and often reaches values of the order of 5 to 10 p. 100 (even 15 p. 100) of the total sugars;
- fructomaltose is one of the sugars always present in honey in measurable amounts;
- high molecular weight oligosaccharides belong to the regular constituents of the sugar spectrum of honey but, generally they are not measurable. Only occasionally they reach values of the order of 3 p. 100 of the total sugars.

LITERATUR

- DEMIANOWICZ Z., 1957. A new method of pollen analysis of honeys. *Pszczeln. Zesz. Naukowe*, **1**, 69.
- DEMIANOWICZ Z., 1962. Some features of one species honey obtained from 6 plants of Labiatae family. *Pszczeln. Zesz. Naukowe*, **6**, 75.
- DEMIANOWICZ Z. & JABLONSKI B., 1959. Ueber die Pollenkoeffizienten von 3 sortenreinen Honigen vom Standpunkt der statistischen Analyse. *Pszczeln. Zesz. Naukowe*, **3**, 25.
- FURGALA B., GOCHNAUER T. A. & HOLDAWAY G. F., 1958. Constituent sugars of some northern legume nectars. *Bee World*, **39**, 203.
- GOLDSCHMIDT St. & BURKERT H., 1955. Ueber das Vorkommen einiger im Bienenhonig bisher unbekannter Zucker. *Hoppe-Seylers Zeitschr. Phys. Chemie*, **300**, 188.
- GONTARSKI H., 1953. Ueber physiologische Unterschiede bei Bienen verschiedener Abstammung. *Z. Bienenforsch.*, **2**, 98.
- GONTARSKI H., 1960. Der Honig als Nahrung der Biene und seine Entstehung. In Büdel-Herold *Biene und Bienenzucht*, Ehrenwirth, München.
- GONTARSKI H. & HOFFMANN I., 1963. Ueber Aufnahme und Verarbeitung der zuckerhaltigen Nahrung bei der Honigbiene. *Z. Bienenforsch.*, **6**, 184.
- MAURIZIO A., 1959. Papierchromatographische Untersuchungen an Blütenhonigen und Nektar. *Ann. Abeille*, **2**, 291.
- MAURIZIO A., 1962. From the raw material to the finished product: honey. *Bee World*, **43**, 66.
- MAURIZIO A., 1956-1962. Zuckerabbau unter der Einwirkung der invertierenden Fermente in Pharynxdrüsen und Mitteldarm der Honigbiene (*Apis mellifica* L.) 1) *Insectes Sociaux*, **4**, 225, 1956. 3) *Insectes Sociaux*, **8**, 125, 1961. 4) *Insectes Sociaux*, **9**, 39, 1962 b. 5) *Ann. Abeille*, **5**, 215, 1962 c.
- PERCIVAL M. S., 1961. Types of nectar in Angiosperms. *New Phytol.*, **60**, 235.
- RUTTNER F., 1964. Zur pollenanalytischen Diagnose südosteuropäischer Honige. *Ann. Abeille*, **7**, (en préparation).
- SULSER H., 1954. Quantitative Papierchromatographie mit dem elektrischen Leukometer. 7. Mitteilung über Anwendung der Papierchromatographie auf lebensmittelchemische Probleme. *Mittlg. Lebensm. unters. u. Hygiene*, **45**, 517.
- VORWOHL G., 1964. Die Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit der Honige und ihrer trachtmässigen Herkunft. *Ann. Abeille*, **7**, (en préparation).
- WHITE J. W., 1957. The composition of honey. *Bee World*, **38**, 57.
- WHITE J. W. & MAHER J., 1953. α -Maltosyl β -D-fructofuranoside, a trisaccharide enzymatically synthesized from sucrose. *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1259.
- WHITE J. W., RIETHOF M. L., SUBERS M. H. & KUSHNIR J., 1962. Composition of American honeys. *Techn. Bull. U. S. Dep. Agr.* No. 1261.
- WYKES G. R., 1953. The sugar content of nectars. *Bioch. J.*, **53**, 294.
- ZIEGLER H., 1962. Die chemische Zusammensetzung des Siebröhrensaftes *Verh. XI. Int. Kongr. f. Entomologie* Wien 1960. II, 537.
- ZIMMERMANN M. H., 1961. Movement of organic substances in trees. *Science*, **133**, 73.