

**DIE VERWENDUNG STABILER ISOTOPE
ZUR CHARAKTERISIERUNG VON HONIGEN,
IHRER HERKUNFT UND IHRER VERFÄLSCHUNG**

*L'utilisation d'isotopes stables pour caractériser les miels,
leur origine et leur falsification*

Hubert ZIEGLER, Willibald STICHLER *, Anna MAURIZIO **
und Günther VORWOHL ***

*Institut für Botanik und Mikrobiologie der Technischen
Universität München*

*. *Institut für Radiohydrometrie der Gesellschaft für Strahlen-
und Umweltforschung mbH., München*

**. *Liebefeld (Schweiz)*

***. *Landesanstalt für Bienenkunde der Universität Hohenheim*

SUMMARY

**THE USE OF STABLE ISOTOPES FOR THE CHARACTERIZATION
OF HONEYS, THEIR ORIGIN AND ADULTERATION**

In general, plants used by bees as nectar sources belong to the C₃-typ of photosynthetic CO₂-fixation. As a consequence, honey mostly shows the $\delta^{13}\text{C}$ -values of C₃-plants. Addition of cane-sugar or corn-products (" isomerase syrup " or " apireve ") to the honey (or feeding these substances to bees) would change this $\delta^{13}\text{C}$ -value. This allows a sensitive proof for the absence of such additions. The δD -values in the dry substance of honey may be used in special cases to identify the geographic origin of the honey.

ZUSAMMENFASSUNG

Pflanzen, die von Bienen als Nektarlieferanten benutzt werden, gehören normalerweise dem C₃-Typ der photosynthetischen CO₂-Fixierung an. Honig zeigt daher in der Regel einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, der demjenigen von C₃-Pflanzen entspricht. Verfälschung von Honig (oder Fütterung der Bienen) mit Saccharose aus Zuckerrohr (nicht Zuckerrübe!) oder mit Produkten aus Maisstärke (z. B. « Isomerase-Sirup » oder « Apireve ») ändert den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Honigs. Dies

ermöglicht ein empfindliches Verfahren zur Prüfung der Abwesenheit derartiger Verfälschungen. Der δD -Wert in der Honig-Trockensubstanz kann in bestimmten Fällen Hinweise auf die geographische Herkunft des Honigs geben.

I. — EINLEITUNG

Bei den Landpflanzen finden sich drei Hauptformen der photosynthetischen CO_2 -Fixierung (vgl. Übersicht bei OSMOND u. ZIEGLER, 1975). Bei den meisten Arten ist 3-Phosphoglycerat, eine Verbindung mit drei C-Atomen, das erste faßbare Photosyntheseprodukt (« C_3 -Pflanzen »). Bei vielen tropischen Gräsern und bei einigen, verwandtschaftlich weit voneinander getrennten Dikotylen sind dagegen C_4 -Dicarbonsäuren (Malat, Aspartat) die ersten Produkte der CO_2 -Fixierung im Licht (« C_4 -Pflanzen »). Schließlich gibt es Pflanzen (meist Sukkulente, z.B. viele Crassulaceae, Cactaceae, Euphorbiaceae), die CO_2 sowohl im Licht wie im Dunkeln im größeren Ausmaß fixieren können, wobei die Lichtfixierung dem C_3 -Weg, die Dunkelfixierung dagegen dem C_4 -Weg der Photosynthese folgt : Pflanzen mit « Crassulacean Acid Metabolism » (« CAM-Pflanzen »).

Diese verschiedenen Formen der photosynthetischen CO_2 -Fixierung wurden zwar mit Hilfe des radioaktiven Isotops ^{14}C identifiziert, sie können aber auch mit Hilfe des stabilen Isotops ^{13}C gekennzeichnet werden, das natürlich vorkommt (im CO_2 der Atmosphäre sind 98,89 ‰ ^{12}C und 1,11 ‰ ^{13}C). Allgemein bevorzugen die Pflanzen bei der Photosynthese $^{12}CO_2$ gegenüber $^{13}CO_2$. Die Diskriminierung des $^{13}CO_2$ ist aber viel stärker bei C_3 -Pflanzen als bei C_4 -Pflanzen (und bei CAM-Pflanzen viel stärker bei Tag als bei Nacht), d.h. C_4 -Pflanzen haben einen relativ größeren ^{13}C -Anteil in ihren organischen Verbindungen als C_3 -Pflanzen. (CAM-Pflanzen sollen hier außer Betracht bleiben, weil sie in Europa als Nektarpflanzen nur eine untergeordnete Rolle spielen, desgleichen in den Ländern, die den Weltmarkt mit Honig beliefern. In dem bisher auf stabile Isotopen untersuchten Material sind sie praktisch nicht vertreten.)

Als Maß für den relativen ^{13}C -Anteil in einer Probe dient der $\delta^{13}C$ -Wert :

$$\delta^{13}C \text{ ‰} = \left(\frac{^{13}C/^{12}C \text{ Probe}}{^{13}C/^{12}C \text{ Standard}} - 1 \right) \times 1000.$$

(Als Standard dient ein definierter Kalkstein.) Weniger negative $\delta^{13}C$ -Werte zeigen einen relativ hohen ^{13}C -Gehalt der Probe an, negativere dementsprechend geringe ^{13}C -Anteile. C_4 -Arten haben $\delta^{13}C$ -Werte, die stets über -20 ‰ liegen (meist etwa um -14 ‰), während C_3 -Arten $\delta^{13}C$ -Werte von $< -20 \text{ ‰}$ aufweisen (meist etwa um -25 ‰).

Soweit man weiß, gehören die Nektar liefernden Pflanzen in der Regel zu den C_3 -Pflanzen. Da bei Umsetzungen von Futter der $\delta^{13}C$ -Wert sich nicht

wesentlich ändert, ist daher zu erwarten, daß Honig normalerweise ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweist wie die C_3 -Pflanzen. Dies zu prüfen, war eine der Aufgaben dieser Arbeit. Auf der anderen Seite sind sowohl das Zuckerrohr als auch der Mais C_4 -Pflanzen, deren Produkte die charakteristischen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (> -20 ‰) aufweisen. Sofern demnach Saccharose aus Zuckerrohr oder Substanzen aus Maisstärke (z.B. « Isomerase-Sirup » oder « Apireve ») dem Honig zugesetzt oder an Bienen zur Trachtzeit verfüttert werden, wird sich das in einer Verschiebung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes (in Richtung auf weniger negative Werte) bemerkbar machen. Dies wird im folgenden belegt.

Weniger durchsichtig ist das Zustandekommen des δD -Wertes (der ganz entsprechend abgeleitet wird wie der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, mit einem bestimmten Meerwasser als Standard) in der organischen Substanz bei Pflanzen und Pflanzenprodukten (vgl. ZIEGLER u. Mitarb., 1976). Hier soll nur als Faustregel angegeben werden, daß die relativen Deuteriumwerte in der organischen Trockensubstanz umso höher liegen (d.h. der δD -Wert umso weniger negativ ist), je arider der Standort der Pflanze ist; außerdem sind C_4 -Pflanzen i.a. Deuteriumreicher als C_3 -Pflanzen. Es schien deshalb auch von Interesse, die δD -Werte der verschiedenen Honigsorten miteinander zu vergleichen.

II. — MATERIAL UND METHODEN

Der größte Teil der Honigproben stammte von den Autoren (Maurizio; Vorwohl). Einige weitere Proben wurden uns dankenswerterweise von Herrn Dr. Talpay, Institut für Honigforschung, Bremen, überlassen, bzw. von Frau Dr. Roswitha Schmid, München, in Brasilien besorgt. Die Apireve-Proben (vgl. I.N.R.A.-Apifrance) verdanken wir Herrn Dr. J. LOUVEAUX, I.N.R.A., Bures-sur-Yvette. Die Trachtpflanzen der analysierten Honigproben wurden zum großen Teil auf Grund des Pollengehaltes im Honig charakterisiert, wobei nach LOUVEAUX, MAURIZIO u. VORWOHL (1970) verfahren wurde. Für die Isotopenbestimmung wurden die Proben 24 Std. bei 60°C getrocknet. Die weitere Verarbeitung und die massenspektrometrische Bestimmung der Isotopen erfolgte wie früher angegeben (OSMOND u. Mitarb., 1975). Zwei Werte können dann als gesichert verschieden betrachtet werden, wenn sie beim $\delta^{13}\text{C}$ um $0,3$ ‰, beim δD um 3 ‰ auseinanderliegen.

III. — ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1) Isotopengehalte natürlicher Honige. Wie aus den Tabellen 1 und 2 hervorgeht, haben fast alle untersuchten Honigproben $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die denen der C_3 -Arten entsprechen. Ausnahmen bilden nur einige Honige aus Brasilien. Da die Pollenanalyse bei diesen Proben (vgl. BARTH-SCHATZMAYR, 1969, 1971) keine Anhaltspunkte für die Herkunft des Nektars von C_4 -Pflanzen ergab, ist zu vermuten, daß die Bienen entweder Zuckerrohrprodukte als natürliche Tracht benützten oder daß die Bienen mit Zuckerrohr-Saccharose gefüttert wurden. Die Werte liegen (mit Ausnahme des einen Preßhonigs: $-17,85$ ‰) so niedrig, daß eine bloße Zufügung von Zuckerrohr-Saft zu normalem Honig wohl als Erklärung ausscheidet.

TAB. 1. — *Zusammensetzung von Honigproben mit definiertem Pollengehalt.* Die Kohlenstoff-(C) und Wasserstoff-(H) Anteile beziehen sich auf organische Trockensubstanz, die Asche auf die gesamte Trockensubstanz.

(B) = Honig vom Bienenstand; (H) = Handelshonig.

TAB. 1. — *Composition des échantillons de miel avec leur teneur précise en pollen.* Les pourcentages de carbone (C) et d'hydrogène (H) se rapportent à la matière sèche d'origine organique, les cendres à la matière sèche totale.

Herkunft Origine	Bezeichnung Désignation	Leitpollen Pollen principal	Begleitpollen Pollen secondaire	Einzelpollen Pollens isolés	Honigtau Mielat	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	δD [‰]	C [%]	H [%]	Asche [%] Cendres
Schweiz Suisse	Berghonig Miel de montagne	<i>Lotus</i>	<i>Rubus</i>	<i>Rhododendron</i> , <i>Campanula</i> , <i>Acer</i> , <i>Echium</i> , <i>Helianthemum</i> , <i>Lamiaceen</i> , <i>Rhizanthus</i> , <i>Salix</i> , <i>Trifolium repens</i>	wenig	— 24.01	— 41.9	38.5	6.35	0.3
Tessin (B)	Kastanienhonig Miel de châtaignier	<i>Castanea</i>	—	<i>Robinia</i> , <i>Tilia</i> , <i>Chamaerops</i> , <i>Rubus</i> , <i>Luzula</i> u. a.	kein	— 24.50	— 9.6	38.7	6.15	0.3
Tessin (B)	»	<i>Castanea</i>	—	<i>Robinia</i> , <i>Tilia</i> , <i>Luzula</i> , <i>Obst</i> , <i>Heracleum</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>Chamaerops</i> , u. a.	?	— 23.51	— 22.8	38.6	6.55	1.2
Tessin (B)	»	<i>Castanea</i>	—	<i>Tilia</i> , <i>Rubus</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>Chamaerops</i> u. a.	viel	— 24.55	— 30.5	38.9	6.44	0.4
Tessin (B)	Kastanie u. Linde Châtaignier et tilleul	<i>Castanea</i>	<i>Tilia</i>	<i>Trifolium repens</i> , <i>Tr. pratense</i> , <i>Heracleum</i> , <i>Rhododendron</i> , <i>Campanula</i> u. a.	?	— 24.39	— 35.3	38.4	6.47	0.7
Tessin (H)	Kastanienhonig Miel de châtaignier	<i>Castanea</i>	—	<i>Tilia</i> , <i>Robinia</i> , <i>Luzula</i> , <i>Brassicaceen</i> , <i>Obst</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>Tr. pratense</i> u. a.	?	— 24.56	— 37.3	38.6	6.28	1.2
Tessin (H)	Akazienhonig Miel d'acacia	—	<i>Robinia</i> , <i>Castanea</i>	<i>Rubus</i> , <i>Luzula</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>Acer</i> , <i>Chamaerops</i> , <i>Obst</i> u. a.	kein	— 23.72	— 16.7	38.6	6.56	0.3
Tessin (B)	Akazienhonig Miel d'acacia	<i>Robinia</i>	—	<i>Castanea</i> , <i>Rubus</i> , <i>Salix</i> , <i>Chamaerops</i> , <i>Acer</i> u. a.	kein	— 23.61	— 17.6	38.1	6.48	0.0
Tessin (B)	Akazienhonig Miel d'acacia	<i>Robinia</i>	—	<i>Castanea</i> , <i>Rubus</i> , <i>Vitis</i> , <i>Salix</i> , <i>Acer</i> u. a.	kein	— 23.31	— 14.0	38.4	6.62	0.0
Frankreich (H) France	Lavendelhonig Miel de lavande	—	<i>Lavandula</i> , <i>Eucalyptus</i> , <i>Castanea</i>	<i>Brassicaceen</i> , <i>Cistus</i> , <i>Echium</i> , <i>Helianthus</i> , <i>Helianthemum</i> , <i>Lamiaceen</i> , <i>Obst</i> u. a.	kein	— 24.08	— 22.4	38.1	6.54	0.1

Herkunft Origine	Bezeichnung Désignation	Leitpollen Pollen principal	Begleitpollen Pollen secondaire	Einzelpollen Pollens isolés	Honigtau Mielatt	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	δD [‰]	C [‰]	H [‰]	Asche [‰] Cendres
Frankreich France	Lavendelhonig Miel de Lavande	—	<i>Lavandula</i> , <i>Asparagus</i>	<i>Onobrychis</i> , <i>Rosmarinus</i> , <i>Erica</i> , <i>Vitis</i> , <i>Medicago</i> , Lamiac. <i>Rubus</i> , Brassica- ceen, <i>Trifolium repens</i> , <i>Castanea</i> , <i>Filipendula</i> , <i>Cirsium</i>	kein	— 24.56	— 4.9	38.8	6.47	0.1
Frankreich France	»	—	<i>Lavandula</i> , <i>Castanea</i>	<i>Onobrychis</i> , Lamiac., <i>Olea</i> , <i>Rosmarinus</i> , <i>Trifolium in-</i> <i>carnatum</i> , <i>Tilia</i> , <i>Echium</i> , <i>Vitis</i> , Obst	kein	— 24.77	— 23.4	38.8	6.37	0.3
Frankreich (H) France	Heidehonig Miel de callune	<i>Calluna</i>	<i>Castanea</i>	<i>Hedera</i> , Brassicac., <i>Erica</i> <i>cinerea</i> , <i>E. vagans</i> , <i>Tri-</i> <i>folium repens</i> u.a.	wenig	— 26.87	— 31.7	37.5	6.52	0.2
Spanien (H) Espagne	Rosmarinhonig Miel de romarin	—	<i>Rosmarinus</i> , <i>Onobrychis</i> , <i>Echium</i>	<i>Eucalyptus</i> , <i>Hypecum</i> , <i>Cistus</i> , <i>Erica</i> , <i>Lavandu-</i> <i>la</i> , <i>Helianthemum</i> u.a.	kein	— 24.64	— 15.2	38.3	6.60	0.0
Spanien (H) Espagne	Esparettelonig Miel d'esparcette	<i>Onobrychis</i>	—	<i>Trifolium repens</i> , <i>Robi-</i> <i>nia</i> , <i>Cistus</i> , <i>Cirsium</i> , <i>Men-</i> <i>tha</i> , <i>Rosmarinus</i> , <i>Lamia-</i> <i>ceen</i> u.a.	kein	— 21.93	+ 2.0	38.2	6.48	0.0
Spanien (?) (H) Espagne	Orangenhonig Miel d'oranger	—	<i>Citrus</i>	<i>Cistus</i> , <i>Olea</i> , <i>Ceratonia</i> , <i>Onobrychis</i> , <i>Erica</i> , <i>La-</i> <i>vandula</i> , <i>Rosmarinus</i> , <i>La-</i> <i>miac.</i> , <i>Echium</i> , <i>Ailanthus</i> u.a.	kein	— 23.28	+ 30.9	39.1	6.34	0.0
Israel (H)	Orangenhonig Miel d'oranger	—	<i>Citrus</i> , <i>Eucalyptus</i>	<i>Persea</i> , <i>Ceratonia</i> , <i>Echium</i> , <i>Feniculum</i> , <i>Tri-</i> <i>folium</i> , Brassicac. u.a.	kein	— 23.76	+ 23.76	38.6	6.38	0.0
Israel (H)	»	—	»	Brassicac., <i>Persea</i> , <i>Pal-</i> <i>mae</i> , <i>Ceratonia</i> , <i>Foenicu-</i> <i>lum</i> , <i>Trifolium</i> , Lamiac. u.a.	kein	— 23.78	+ 44.9	38.2	6.33	0.0
Israel (H)	»	—	»	Brassicac., <i>Foeniculum</i> , <i>Ceratonia</i> , <i>Palmae</i> , <i>Cir-</i> <i>sium</i> , <i>Trifolium</i> u.a.	kein	— 23.65	+ 45.4	39.0	6.52	0.0
Israel (H)	»	<i>Eucalyptus</i>	<i>Citrus</i>	<i>Persea</i> , <i>Ceratonia</i> , <i>Acacia</i> , Brassicac., <i>Trifolium</i> u. a.	kein	— 23.80	+ 59.6	38.2	6.53	0.0

TABL. I (suite)

Herkunft Origine	Bezeichnung Designation	Leitpollen Pollen principal	Begleitpollen Pollen secondaire	Einzelpollen Pollens isolés	Honigtau Mielat	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	δD [‰]	C [%]	H [%]	Asche [%] Cendres
Israel (H)	»	—	»	<i>Eucalyptus</i> , <i>Persea</i> , <i>Ranunculus</i> , <i>Acacia</i> , <i>Ceratonia</i> , <i>Trifolium</i> , Obst	kein	— 23,32	+ 44,7	39,2	6,42	0,0
Israel (H)	»	—	<i>Citrus</i> , <i>Eucalyptus</i>	<i>Persea</i> , <i>Brassicac.</i> , <i>Trifolium</i> , <i>Ceratonia</i> , <i>Palmae</i> , <i>Acacia</i> , <i>Vicia</i> u.a.	kein	— 23,61	+ 44,1	39,0	6,50	0,2
Israel (H)	»	—	<i>Citrus</i> , <i>Persea</i> , <i>Eucalyptus</i>	<i>Brassicac.</i> , <i>Trifolium</i> , <i>Ceratonia</i>	kein	— 23,63	+ 58,3	38,5	6,26	0,0
Israel (H)	»	<i>Citrus</i>	<i>Persea</i>	<i>Eucalyptus</i> , <i>Ceratonia</i> , <i>Acacia</i> , <i>Helianthus</i> , <i>Foeniculum</i> , <i>Carthamus</i> , <i>Trifolium</i> u.a.	kein	— 23,53	+ 56,5	38,8	6,28	0,0
China Chine	Lindenhonig Miel de tilleul	—	<i>Tilia</i>	<i>Fagopyrum</i> , <i>Vicia faba</i> , <i>Brassicac.</i> , <i>Lamiac.</i> , <i>Impatiens</i> , <i>Eucalyptus</i> , <i>Morus</i>	wenig	— 25,19	— 59,2	38,5	6,35	0,1
Tasmanien Tasmanie	Südseehonig Miel des mers australes	<i>Eucryphia</i>	—	<i>Eucalyptus</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>V. pratense</i> , <i>Vicia</i> , Obst, <i>Cirsium</i> , <i>Acacia</i> , <i>Asteraceen</i>	kein	— 23,96	— 25,4	38,6	6,48	0,3
Indien (Mahahaleswar)	Acanthaceenhonig Miel d'acanthacées	—	<i>Thelepaspale ixiocephala</i>	<i>Syzygium</i> , <i>Acinodaphne</i> , <i>Asteraceen</i> u.a.	—	— 25,27	— 16,3	37,7	6,37	0,1
Karibik (H) Caribees	Palmenhonig Miel de palmier	Palmae	<i>Eucalyptus</i>	<i>Mimosa pudica</i> , <i>Acacia</i> , <i>Asterac.</i> , <i>Liriodendron</i> , <i>Gossypium</i> , <i>Morus</i> u.a.	kein	— 25,73	— 19,9	38,6	6,37	0,0
Karibik (H) Caribees	»	»	<i>Mimosa pudica</i>	<i>Eucalyptus</i> , <i>Gossypium</i> , <i>Protaceen</i> , <i>Lamiac.</i> , <i>Apiac.</i> , <i>Asterac.</i>	wenig	— 26,70	— 25,9	38,2	6,16	0,4
Karibik (H) Caribees	»	—	<i>Mimosa pudica</i> , unbek. Form	<i>Gossypium</i> , <i>Cucurbita</i> , <i>Palmae</i> , <i>Acacia</i> , <i>Acanthus</i> , <i>Asterac.</i>	ziemlich viel	— 25,79	— 19,0	38,8	6,53	0,4
Cuba (H)	Zuckerrohrhonig Miel de canne à sucre	Palmae	<i>Eucalyptus</i>	<i>Mimosa pudica</i> , <i>Acacia</i> , <i>Asterac.</i> , <i>Liriodendron</i> , <i>Gossypium</i> , <i>Morus</i> u.a.	kein	— 25,90	— 12,7	37,9	6,27	0,0

Herkunft Origine	Bezeichnung Désignation	Leitpollen Pollen principal	Begleitpollen Pollen secondaire	Einzelpollen Pollen isolés	Honigtau Mielat	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	δD [‰]	Ci [%]	H [%]	Asche [%] Cendres
Brasilien (B) (Estado da Paraíba) Brésil	Preßhonig (?) Miel de presse	<i>Ricinus</i>	—	<i>Eucalyptus</i> , <i>Mimosa caesalpinzifolia</i> , <i>Vernonia</i> , <i>Cordylone</i>	kein	— 17.85	— 6.2	37.6	6.21	0.3
Brasilien (B) (Estado de Rio de Janeiro) Brésil	»	<i>Vernonia</i>	<i>Eupatorium</i>	<i>Ricinus</i> , <i>Mimosa caesalp.</i>	kein	— 25.60	— 14.5	37.9	6.25	0.1
Brasilien (H) Brésil	Orangenhonig Miel d'oranger	<i>Mimosa pudica</i> (bzw. <i>M. scabrella</i>)	—	<i>Eucalyptus</i> , <i>Citrus</i> , <i>Eupatorium</i> , <i>Sabia</i> , <i>Cordylone</i>	kein	— 24.89	— 5.8	37.8	6.22	0.1
Brasilien (B) (Estado de Sta. Catarina) Brésil	Honigtauhonig Miel de miellat	<i>Eupatorium</i>	—	<i>Eucalyptus</i> , <i>Baccharis</i> , <i>Persea</i> , <i>Vernonia</i> , <i>Ilex</i> , <i>Morus</i> , <i>Cordylone</i> , <i>Mimosa caesalp.</i>	ziemlich viel	— 25.71	— 22.3	38.9	6.42	0.1
Brasilien (B) (Caxambu) Brésil	—	—	<i>Eucalyptus</i> , weitere Myrtaceae	<i>Morus</i> , <i>Ilex</i> , <i>Ricinus</i>	kein	— 12.47	— 24.0	38.5	6.51	0.1 ⁸
Brasilien (H) Brésil	—	—	<i>Eupatorium</i> , <i>Mimosa caesalp.</i>	<i>Eucalyptus</i> , <i>Ilex</i>	kein	— 12.47	— 10.3	38.7	6.33	0.0
Brasilien (B) (Estado de Rio de Janeiro) Brésil	—	<i>Vernonia</i>	<i>Eupatorium</i>	<i>Eucalyptus</i> , <i>Sabia</i> , <i>Cecropia</i> , <i>Cordylone</i> , <i>Mimosa caesalp.</i>	kein	— 13.00	— 12.5	38.2	6.25	0.1
Brasilien (B) (Estado de Rio de Janeiro) Brésil	Orangenhonig (Honigtauhonig) Miel d'oranger (Miel de miellat)	<i>Eucalyptus</i>	—	<i>Eupatorium</i> , <i>Baccharis</i> , <i>Acacia</i> , <i>Cordylone</i> , <i>Persea</i> , <i>Citrus</i> , <i>Cecropia</i> , <i>Morus</i> , <i>Borreria</i>	viel	— 25.47	— 30.0	37.1	6.20	0.0
Brasilien (H) Brésil	Preßhonig (?) Miel de presse	—	<i>Borreria</i> , <i>Mimosa caesalp.</i>	<i>Mimosa pudica</i> (bzw. <i>M. scabrella</i>), <i>Ricinus</i> , <i>Gossypium</i> , <i>Vernonia</i> , <i>Gaultheria</i>	kein	— 25.66	— 29.5	37.7	6.46	0.1
Brasilien (H) Brésil	Orangenhonig Miel d'oranger	<i>Mimosa pudica</i> (bzw. <i>M. scabrella</i>)	<i>Eucalyptus</i>	<i>Acacia</i> , <i>Citrus</i> , <i>Baccharis</i> , <i>Vernonia</i> , <i>Cecropia</i>	kein	— 24.47	— 17.8	37.4	6.39	0.1

TAB. 2. — Die Zusammensetzung weiterer natürlicher Honige.

TABL. 2. — La composition d'autres miels naturels.

Herkunft Origine	Bezeichnung Désignation	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	δD [‰]	C [%]	H [%]	Asche [%] Cendres
Costa Rica	Meliponiden-Honig aus gemischter Blüten- tracht	— 24.62	— 28.5	38.2	6.44	0.1
Costa Rica	Miel de mélipones provenant de diverses miellées de fleurs					
«	«	— 25.80	— 22.5	38.2	6.46	0.1
«	«					
Costa Rica	Blütenhonige aus ge- mischter Tracht	— 24.40	+ 3.0	38.7	6.20	0.1
	Miel de fleurs de différentes miellées					
«	«	— 26.15	— 40.6	38.1	6.30	0.0
«	«					
Panama (Insel Coiba)	«	— 26.26	— 17.3	37.4	6.58	0.0
Panama (île Coiba)	«					
Panama	«	— 26.05	— 15.6	38.5	6.49	0.0
Panama	«					
Guatemala	«	— 26.37	— 48.0	38.0	6.42	0.1
Guatemala	«					
«	«	— 26.33	— 46.4	37.8	6.52	0.1
«	«					
Florida	Tupelo-Honig (<i>Nyssa</i>)	— 24.64	— 35.4	38.6	6.37	0.1
Floride	Miel de Tupelo (<i>Nyssa</i>)					
Elfenbeinküste (Odiéne)	Blütenhonig aus ge- mischter Tracht ¹	— 24.69	+ 23.6	39.0	6.45	0.2
Côte d'Ivoire	Miel de fleurs de différentes miellées ¹					
Oberitalien	Akazienhonig (<i>Robi- nia</i>)	— 23.14	— 28.9	37.5	6.45	0.0
Italie du Nord	Miel d'acacia (<i>Robinia</i>)					
B.R.D.	<i>Phacelia</i> -Honig	— 24.98	— 65.0	39.2	6.40	0.2
R.D.A.	Miel de <i>Phacelia</i>					
—	Buchweizenhonig (<i>Fagopyrum</i>)	— 28.01	— 80.8	38.9	6.50	0.2
«	Miel de sarrazin (<i>Fagopyrum</i>)					
Schwarzmeerküste	Pontischer Rhododen- dronhonig	— 23.75	— 42.5	38.2	6.40	0.1
Côte de la Mer Noire	Miel de Rhododendron pon- tique					
Florida	Gallberry-Honig (<i>Ilex</i>)	— 24.89	— 15.8	38.8	6.29	0.4
Floride	Miel de houx (<i>Ilex</i>)					
Polen (Flugzelt)	<i>Lamium album</i>	— 26.60	— 67.8	39.3	6.26	0.1
Pologne	Einartenhonig ²					
(cage de vol)	Miel unifloral de <i>Lamium album</i> ²					

1. Die Vermutung, die Bienen hätten Zuckerrohrsafteingetragen, hat sich nicht bestätigt.

1. La supposition, selon laquelle les abeilles auraient récolté du jus de canne à sucre, n'a pas été confirmée.

2. Der Einartenhonig stammt von Frau Prof. Z. Demianowicz, Lublin/Polen.

2. Le miel unifloral a été fourni par Mme le Prof. Z. Demianowicz, Lublin (Pologne).

Weit stärkere Schwankungen als der $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalt zeigen die δD -Werte. Sie werden einmal durch die Art der Haupttrachtpflanze bestimmt, weiterhin aber auch von der geographischen Region ihrer Herkunft bzw. deren klimatischen Bedingungen. So haben z.B. alle Citrushonige einen hohen Deuteriumgehalt, doch liegen die Werte der Honigproben aus Israel durchwegs höher als bei der Probe aus Spanien. Für ein detaillierteres Verständnis der Zusammenhänge reicht das bisherige Material noch nicht aus.

Außerordentlich einheitlich sind in allen untersuchten natürlichen Honigproben die Anteile von Kohlenstoff und Wasserstoff an der organischen Trockensubstanz; darin kommt das sehr starke Überwiegen der Zucker im Honig zum Ausdruck. Mit den bisherigen Erfahrungen (vgl. Übersicht bei LOUVEAUX, 1968) stimmen die sehr geringen, mit unserer Methode oft nicht mehr faßbaren Aschengehalte der Honigproben überein. Etwas aus der Reihe fallen hier nur einige Kastanienhonige. Möglicherweise enthalten sie Honigtau, der sich im mikroskopischen Befund nicht bemerkbar macht.

2) Isotopengehalte von experimentell verfälschten und der Fälschung verdächtiger Honigproben. Neben Saccharoselösungen kommen als Futtersubstanzen für Bienen oder als Zusatzstoffe vor allem die Maisprodukte Isomerosesirup und Apireve in Betracht. Wie Tab. 3 erkennen läßt, unterscheiden sich sowohl der Isomerosesirup wie Apireve im $\delta^{13}\text{C}$ - und im δD -Wert erheblich vom normalen Honig, während die C-, H- und Aschengehalte nicht gesetzmäßig verschieden sind.

Die experimentell vorgenommenen Mischungen von « Standard »-Honig mit verschiedenen Anteilen Isomerosesirup bzw. Apireve (es wurde eine 1 : 1-Mischung von Apireve und Apireve S verwendet) ergaben Verschiebungen im Gehalt der stabilen Isotope, die in allen praktisch interessierenden Fällen (beim $\delta^{13}\text{C}$ -Wert bis zum Verhältnis Zusatzstoff : Honig = 1 : 19) einen eindeutigen Nachweis der Manipulation erlaubt. Der niedrigste Zusatz liefert allerdings $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die in den Streubereich der entsprechenden Zahlen für natürliche Honige fallen. Der Nachweis von Verfälschungen in der Größenordnung von 5 % läßt sich also nur im Modellversuch sicher führen.

Es ist darauf hinzuweisen, daß Saccharose aus der Zuckerrübe, einer C_3 -Pflanze, oder Stärkeprodukte etwa aus Weizen, Roggen oder Kartoffel (ebenfalls durchwegs C_3 -Arten) $\delta^{13}\text{C}$ - (und δD -) Werte aufweisen, die sich von denen des « Normalhonigs » (bzw. « Normalnektars ») nicht unterscheiden. Die Stärke bzw. das Dextrin in einigen Honigproben der Tab. 3 dürfte demnach von solchen Pflanzen stammen.

Während der Kunsthonig in Tab. 3 hinsichtlich des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes zwar nahe der Grenze, aber noch innerhalb des C_3 -Bereiches liegt, ist der « Industriebonig » eindeutig im Bereich der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von C_4 -Pflanzen; bei seiner Herstellung

TAB. 3. — Die Zusammensetzung verschiedener experimentell verfälschter und der Fälschung verdächtiger Honigproben sowie von potentiellen Zusatzstoffen.

TABL. 3. — La composition de divers échantillons de miels falsifiés expérimentalement et d'échantillons soupçonnés de falsification ainsi que celle des additifs potentiels.

Herkunft Origine	Bezeichnung Désignation	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	δD [‰]	C [%]	H [%]	Asche [%] Cendres
Kanada Canada	Honig mit Stärkekörnern ¹ Miel avec grains de glucose ¹	— 24.89	— 78.7	38.3	6.49	0.1
Karpathen Carpathes	» ¹ » ¹	— 23.79	— 46.3	38.1	6.51	0.2
USSR U.R.S.S.	Honig mit schwach positiver Dextrinreaktion Miel avec réaction à la dextrine faiblement positive	— 23.68	— 49.3	38.5	6.21	0.2
Celle (BRD) Celle (R.F.A.)	Zuckerfütterungshonig Miel de nourrissement au sucre	— 23.18	— 70.3	38.3	5.83	0.1
	Industriehonig ¹	— 15.57	— 15.8	38.3	6.29	0.1
	Miel industriel ¹	— 15.57	— 15.8	38.3	6.29	0.1
	Kunsthonig ¹	— 21.76	— 44.2	38.6	6.47	0.1
	Miel artificiel ¹	— 21.76	— 44.2	38.6	6.47	0.1
Hohenheim Hohenheim	Honig, Jahresquerschnitt Miel, moyenne annuelle	— 24.49	— 42.0	38.3	6.52	0.4
	Apireve 80 (farblos) Apirève 80 (incolore)	— 12.35	— 13.4	39.0	6.24	0.0
	Apireve 80 S (gelb) Apirève 80S (jaune)	— 10.21	+ 32.9	39.1	6.43	0.0
	Apireve/Apireve S, 1 : 1 Apirève/Apirève S, 1 : 1	— 10.34	+ 26.9	39.0	6.16	0.1
	Apireve/Honig, 1 : 1 Apirève/Miel, 1 : 1	— 17.79	— 13.7	38.7	6.47	0.1
	Apireve/Honig, 1 : 4 Apirève/Miel, 1 : 4	— 21.86	— 31.9	38.6	6.41	0.3
	Apireve/Honig, 1 : 19 Apirève/Miel, 1 : 19	— 23.87	— 41.1	38.7	6.48	0.1
	Isomerosesirup Sirop d'isomérose	— 10.29	+ 23.7	38.6	6.53	0.0
	Isomerosesirup/Honig, 1 : 1 Sirop d'isomérose/Miel, 1 : 1	— 17.71	— 24.2	38.2	6.17	0.5
	Isomerosesirup/Honig, 1 : 2 Sirop d'isomérose/Miel, 1 : 2	— 19.92	— 24.9	38.3	6.32	0.1
	Isomerosesirup/Honig, 1 : 4 Sirop d'isomérose/Miel, 1 : 4	— 21.84	— 36.9	37.5	6.50	0.2
	Isomerosesirup/Honig, 1 : 19 Sirop d'isomérose/Miel, 1 : 19	— 23.90	— 42.8	38.0	6.59	0.2

1. Proben von Herrn Dr. Talpay, Bremen.

1. Échantillons fournis par M. le Dr Talpay, Brême.

muß demnach überwiegend Material von C₄-Arten, vermutlich Maisstärke oder Zuckerrohr-Saccharose, verwendet worden sein.

Es bleibt weiter zu prüfen, ob es irgendwo C₄- oder CAM-Pflanzen gibt, die als Trachtpflanzen für Bienen so ergiebig sind, daß ihre Gehalte an ¹³C und an Deuterium die $\delta^{13}\text{C}$ - und δD -Werte des Honigs wesentlich beeinflussen. Die allermeisten (alle ?) Honige stammen aber von der Tracht aus C₃-Pflanzen und bei ihnen lassen sich Verfälschungen mit Zuckerrohr- und Maisprodukten mit der angegebenen Methode eindeutig nachweisen.

Eingegangen im April 1977.

Reçu pour publication en avril 1977.

DANK

Wir danken Frau Waltraud LOTZ für sorgfältige technische Assistenz und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

RÉSUMÉ

Les plantes utilisées par les abeilles comme sources nectarifères appartiennent généralement au type C₃ de la fixation du CO₂ par photosynthèse. En conséquence le miel présente principalement les valeurs C¹³δ des plantes C₃. L'addition au miel de sucre de canne ou de produits du maïs (« sirop d'isomérose » ou « apirève ») changerait cette valeur C¹³δ. Ceci fournit un moyen sensible pour tester l'absence de telles additions. Les valeurs Dδ de la matière sèche du miel peuvent être utilisées dans certains cas pour identifier l'origine géographique du miel.

LITERATUR

- BARTH O. M. (-SCHATZMAYR), 1969. — Pollenspektren einiger brasilianischer Bienenhonige. *Zeitschr. f. Bienenforsch.*, **9**, 410-419.
- BARTH O. M. (-SCHATZMAYR), 1971. — Mikroskopische Bestandteile brasilianischer Honigtau-honige. *Apidologie*, **2**, 157-167.
- INRA-APIFRANCE. Apireve 80 (Prospekt).
- LOUVEAUX J., 1968. — Composition, Propriétés et Technologie du Miel. In : *Traité de Biologie de l'Abeille*. Ed. R. Chauvin, vol. 3, Paris, Masson. S. 277-324.
- LOUVEAUX J., MAURIZIO Anna, VORWOHL G., 1970. — Internationale Kommission für Bienenbotanik der I.U.B.S. Methodik der Melissopalynologie. *Apidologie*, **1**, 193-209.
- OSMOND C. B., ZIEGLER H., 1975. — Schwere Pflanzen und leichte Pflanzen : Stabile Isotope im Photosynthesestoffwechsel und in der Biochemischen Ökologie. *Naturwiss. Rundsch.*, **28**, 323-328.
- OSMOND C. B., ZIEGLER H., STICHLER W., TRIMBORN P., 1975. — Carbon isotope discrimination in alpine succulent plants supposed to be capable of crassulacean acid metabolism (CAM). *Öcologia* (Berl.), **18**, 209-217.
- ZIEGLER H., OSMOND C. B., STICHLER W., TRIMBORN P., 1976. — Hydrogen isotope discrimination in higher plants : Correlations with photosynthetic pathway and environment. *Planta* (Berl.), **128**, 85-92.