

DIE CHARAKTERISIERUNG VON HONIGEN NACH IHREM GEHALT AN POLLEN UND AN STABILEN ISOTOPEN

La caractérisation des miels d'après leur teneur en pollen et en isotopes stables

Hubert ZIEGLER, Anna MAURIZIO* und Willibald STICHLER**

Institut für Botanik und Mikrobiologie der Technischen Universität München (B.R.D.)

SUMMARY

THE CHARACTERIZATION OF HONEY SAMPLES ACCORDING TO THEIR CONTENT OF POLLEN AND OF STABLE ISOTOPES.

Honey samples from different, but known geographic regions were identified for their plant origin by pollen analysis and then analysed for their $\delta^{13}\text{C}$ - and δD - values. It was shown with one commercial sample that the isotope content can be used for the detection of falsifications. An *Aloë*-honey from S-Africa proved to be the first natural honey with high $\delta^{13}\text{C}$ - and deuterium-values.

ZUSAMMENFASSUNG

Honigproben von verschiedenen, bekannten geographischen Herkunftten wurden pollenanalytisch auf die Trachtpflanzen hin untersucht und ihre $\delta^{13}\text{C}$ - und δD -Werte massenspektrographisch analysiert. An Hand einer im Handel befindlichen Honig-Probe wurde die Eignung der Isotopenanalyse für den Nachweis einer Verfälschung demonstriert. Eine als *Aloë*-Honig deklarierte, aus S-Afrika stammende Probe erwies sich auf Grund der Pollenanalyse als richtig bezeichnet und entsprechend ihrer Herkunft von einer CAM-Pflanze als reich an ^{13}C und Deuterium. Es gibt demnach in Ausnahmefällen auch natürlicherweise « schwere » Honige.

* Liebefeld (Schweiz)

** Institut für Radiohydrometrie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH., München (B.R.D.).

I. – EINLEITUNG

In einer früheren Arbeit wurde darauf hingewiesen, dass Nektarpflanzen gewöhnlich dem C 3-Typ der pflanzlichen Photosynthese angehören, der durch relativ geringen Anteil des stabilen Isotops ^{13}C am Gesamtkohlenstoffgehalt der organischen Substanz [ausgedrückt durch den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (1)] gekennzeichnet ist. Verfälschungen mit Produkten von C 4-Pflanzen (z.B. Saccharose aus Zuckerrohr oder Stärkehydrolysaten von Mais) lassen sich deshalb in den meisten Honigsorten massenspektrographisch nachweisen (ZIEGLER *et al.*, 1977). Zu dem gleichen Ergebnis kam unabhängig eine amerikanische Arbeitsgruppe (WHITE, 1977; DONER and WHITE, 1977; WHITE and DONER, 1978). Es wurden von uns ferner Hinweise gegeben, dass aus dem relativen Gehalt der organischen Substanz des Honigs an Deuterium (im Vergleich zum Wasserstoff, ausgedrückt durch den δD -Wert, der analog zum $\delta^{13}\text{C}$ -Wert gebildet wird) mit einiger Vorsicht Schlüsse auf die geographische Herkunft von Honigen, vor allem von Sortenhonigen, gezogen werden können.

Im folgenden wird an Hand weiterer, durch ihren Pollengehalt charakterisierter Honigproben aus verschiedenen Herkünften die Brauchbarkeit der geschilderten Methoden weiter erhärtet. Dabei konnte erstmals auch ein ^{13}C -reicher Honig gefunden werden, der sich durch seinen ökologisch einwandfreien Pollengehalt von verfälschtem « Schwerem » Honig unterscheidet.

II. – MATERIAL UND METHODEN

Bei der Ermittlung des Pollengehaltes im Honig wurde nach LOUVEAUX *et al.* (1978) verfahren. Für die Isotopenbestimmung wurden die Proben 24 Std. bei 60 °C getrocknet. Die weitere Präparation und die massenspektrometrische Bestimmung erfolgte nach OSMOND *et al.* (1975). Zwei Werte können dann als gesichert verschieden betrachtet werden, wenn sie beim $\delta^{13}\text{C}$ um mindestens 0,3 ‰, beim δD um 3 ‰ auseinander liegen.

III. – ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Mit Ausnahme zweier gleich zu erläuternder Proben zeigen alle untersuchten Honige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen – 22,64 ‰ und – 26,75 ‰ (Tab. 1, 2); sie liegen demnach alle im Bereich der Pflanzen des C 3-Photosynthesetyps. Innerhalb einigermassen sortenreiner Honige sind die Schwankungen im $\delta^{13}\text{C}$ - Gehalt, auch bei

$$(1) \delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = \left[\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ Probe}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ Standard}} - 1 \right] \times 1000. \text{ (Als Standard dient ein definierter Kalkstein.)}$$

TAB. 1. — *Zusammensetzung von europäischen Honigproben mit definiertem Pollengehalt*

Die Kohlenstoff- (C) und Wasserstoff- (H) Anteile beziehen sich auf organische Trockensubstanz, die Asche auf gesamte Trockensubstanz. (B) = Honig vom Bienenstand; (H) = Handelshonig.

TAB. 1. — *Synthèse des échantillons de miel européens avec leur composition pollinique précise*

Les pourcentages de carbone (C) et d'hydrogène (H) se rapportent à la substance sèche organique, les cendres à la substance sèche totale. (B) = miel de rucher, (H) = miel du commerce.

Herkunft Origine	Bezeichnung Désignation	Leitpollen Pollens principal	Begleitpollen Pollens secondaire	Einzelpollen Pollens isolés	Honigtau Mielat (proportion)	¹³ C (‰)	D (‰)	C (%)	H (%)	Asche Cendres (%)
Schweiz (H) Suisse	Blüten-Mischhonig (I) Miel de fleurs mélangé	Brassicaceae (Raps) (colza)	—	<i>Trifolium repens</i> <i>T. pratense</i> , <i>Lotus</i> , Obstb., <i>Onobrychis</i> , <i>Aesculus</i> , <i>Salix</i> , <i>Taraxacum</i>	kein nulle	— 24,20	— 40,1	37,3	6,7	0,0
Schweiz (H) Suisse	Wald-Mischhonig (I) Miel de miellat mélangé	—	Brassicaceae (Raps) (colza)	<i>Castanea</i> , <i>Robinia</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>T. pratense</i> , <i>Acer</i> , <i>Rubus</i>	viel forte	— 23,48	— 47,5	37,9	6,7	0,3
Schweiz (H) Suisse	Wald-Mischhonig (I) Miel de miellat mélangé	—	Brassicaceae (Raps) (colza)	<i>Robinia</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>Onobrychis</i> , <i>Heracleum</i> , <i>Rubus</i>	viel forte	— 23,40	— 49,7	37,9	6,7	0,5
Schweiz (H) Suisse	Wald-Mischhonig (I) Miel de miellat mélangé	—	—	<i>Castanea</i> , <i>Tilia</i> , <i>Robinia</i> , <i>Brassicac.</i> <i>Rubus</i> , <i>Lotus</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>T. pratense</i> , <i>Polygonum bistorta</i> , Obstb., <i>Campanula</i> , <i>Acer</i> <i>Rubus</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>T. pratense</i> , <i>Salix</i> , <i>Acer</i> , <i>Myosotis</i> ,	viel forte	— 23,64	— 46,0	37,9	6,7	0,3
Schweiz (H) Suisse	Alpenrosenhonig Miel de rhododendron	<i>Rhododendron</i>	—	—	kein nulle	— 23,90	— 53,8	35,0	6,5	0,0

Herkunft Origine	Bezeichnung Désignation	Leitpollen Pollen principal	Begleitpollen Pollen secondaire	Einzelpollen Pollens isolés	Honigtau Mielat (proportion)	¹³ C (‰)	D (‰)	C (%)	H (%)	Asche Cendres (%)
Schweiz (B) Tessin Suisse, Tessin	Kastanienhonig Miel de châtaignier	<i>Castanea</i>	—	<i>Campanula</i> , <i>Helianthemum</i> <i>Tilia</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>Chamaerops</i> , <i>Rubus</i> , <i>Luzula</i> , <i>Lonicera</i> , <i>Lamiac.</i> , <i>Heracleum</i>	kein nulle	- 24,64	- 31,7	38,1	6,6	0,2
Schweiz (B) Tessin Suisse, Tessin	Kastanienhonig Miel de châtaignier	<i>Castanea</i>	—	<i>Tilia</i> (2), <i>Robinia</i> , <i>Chamaerops</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>T. pratense</i>	kein nulle	- 24,48	- 24,1	38,0	5,7	0,1
Schweiz (B) Suisse, Tessin Schweiz (B)		<i>Castanea</i>	—	<i>Robinia</i> (2), <i>Tilia</i> , <i>Luzula</i> , Obstb., <i>Ligustrum</i> , <i>Chamaerops</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>T. pratense</i>	kein nulle	- 24,48	- 31,0	37,7	6,7	0,5
Schweiz (B) Tessin Suisse, Tessin		<i>Castanea</i>	—	<i>Rubus</i> (2), Obstb., <i>Tilia</i> , <i>Robinia</i> , <i>Rhododendron</i> , <i>Luzula</i>	kein nulle	- 24,96	- 33,3	37,6	6,9	0,4
Schweiz (B) Tessin Suisse, Tessin		<i>Castanea</i>	—	<i>Tilia</i> (2), <i>Rubus</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>Chamaerops</i>	kein nulle	- 24,44	- 22,1	37,4	6,9	0,8
Schweiz (H) Tessin Suisse, Tessin		<i>Castanea</i>	—	<i>Robinia</i> (2), <i>Tilia</i> , <i>Rubus</i> , <i>Trifolium repens</i> , Obstb., <i>Lamiac.</i> , <i>Campanula</i> , <i>Brassicac.</i>	kein nulle	- 23,70	- 21,8	37,7	6,8	0,4
Schweiz (H) Tessin Suisse, Tessin		<i>Castanea</i>	—	<i>Robinia</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>T. pratense</i> , <i>Heracleum</i> , <i>Rubus</i> , <i>Brassicac.</i>	ziemlich viel assez forte	- 23,86	- 38,9	38,7	5,92	1,9

Italien (H) Veltlin Italie, Veltlin			<i>Castanea</i> , <i>Trifolium repens</i>	<i>Rubus</i> , <i>Lotus</i> , <i>T. pratense</i> , <i>Brassicac.</i>	etwas très faible	- 25,64 — 34,5	37,0	6,7	0,0
Italien (H) Italie	Sulla (= <i>Hedysarum coronarium</i>) <i>Robinia</i> (3)			<i>Trifolium repens</i> , <i>T. pratense</i> , <i>Lotus</i> , <i>Onobrychis</i> <i>Brassicac.</i> , Obstb., <i>Campanula</i> , <i>Rhamnus</i> , Windblütler	kein nulle	- 24,89 — 25,7	38,2	6,7	0,0
Italien (H) Italie	Akazienhonig Miel d'acacia			<i>Brassicac.</i> , Obstb., <i>Campanula</i> , <i>Rhamnus</i> , Windblütler	kein nulle	- 23,27 — 19,0	38,1	6,39	0,0
Italien (H) Italie	Akazienhonig Miel d'acacia	<i>Robinia</i> (3)		<i>Salix</i> , <i>Brassicac.</i> , <i>Erica</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>T. pratense</i> , <i>Centaurea cyanus</i> , <i>Vicia</i>	kein nulle	- 23,46 — 17,8	37,8	5,99	0,3
Rumänien (H) Roumanie	Akazienhonig Miel d'acacia	<i>Robinia</i> (3)		<i>Salix</i> , <i>Brassicac.</i> , <i>Rubus</i> , <i>Lotus</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>Helianthus</i> , <i>Centaurea cyanus</i> , <i>Tilia</i> , <i>Echium</i>	wenig peu forte	- 23,73 — 35,8	37,9	6,26	0,3
Rumänien (H) Roumanie	Lindenhonig Miel de tilleul		<i>Tilia</i> , <i>Helianthus</i>	<i>Trifolium repens</i> , <i>T. pratense</i> , <i>Lotus</i> , <i>Rubus</i> , <i>Cirsium</i> , <i>Echium</i> , <i>Brassicac.</i> , <i>Centaurea cyanus</i>	wenig peu forte	- 24,38 — 42,9	38,7	5,91	0,2
USSR (5) (H) URSS	Lindenhonig Miel de tilleul		<i>Tilia</i> , <i>Trifolium pratense</i>	<i>Centaurea cyanus</i> <i>Trifolium repens</i> <i>Rubus</i> , <i>Epilobium</i> , <i>Centaurea cyanus</i> , <i>Brassicac.</i> , <i>Filipendula</i>	etwas très faible	- 24,58 — 70,7	37,9	6,8	0,3
USSR (4) (H) URSS				<i>Gossypium</i> , <i>Mentha</i> , <i>Medicago</i> , <i>Daucus</i> , <i>Heracleum</i> , <i>Pastinaca</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>Tilia</i>	ziemlich viel assez forte	- 23,45 — 68,6	38,7	6,09	0,6
Frankreich (6) (H) France	Heidehonig Miel de bruyère	<i>Calluna</i>	<i>Castanea</i>	<i>Hedera</i> , <i>Erica cinerea</i> ,	kein nulle	- 26,75 — 27,4	38,3	6,17	1,3

Herkunft Origine	Bezeichnung Designation	Leitpollen Pollen principal	Begleitpollen Pollen secondaire	Einzelpollen Pollens isolés	Honigtau Mielat (proportion)	¹³ C (‰)	D (‰)	C (%)	H (%)	Asche Cendres (%)
Spanien (H) Espagne	Sonnenblumenhonig Miel de tournesol	<i>Eucalyptus</i>	<i>Helianthus</i>	<i>Jasione, Rubus, Lamiac., Brassicac., Compositen</i>	kein nulle	-24,86	-30,5	38,5	6,31	0,1
Spanien (H) Espagne	Sonnenblumenhonig Miel de tournesol	— —	<i>Helianthus, Centaurea cyanus, Cistus</i>	<i>Lamiac. M Erica, Lamiac. M.S., Onobrychis, Vitis, Vicia, Echium</i>	kein nulle	-24,73	-36,8	38,9	6,01	0,1
Spanien (H) Espagne	Orangenhonig (7) Miel d'oranger	—	<i>Citrus, Rosmarinus</i>	<i>Cistus, Ceratonia, Echium, Hypecoum, Vitis, Salix, Rubus, Trifolium pratense, Helianthus, Quercus</i>	kein nulle	-22,64	+18,0	37,8	6,7	0,1

(1) « Standardhonig », d.h. Mischhonig aus verschiedenen schweizerischen Provenienzen.

(2) Es sind die Einzelpollen unterstrichen, die bei Auszählung ohne *Castanea* vorherrschen.

(3) Extrem Robinienhonig mit 60-75 % Robinienpollen.

(4) Extrem Pollen-arm, fast ohne Diastase, viel HMF : verfälscht?

(5) Kann als Lindenhonig bezeichnet werden, da Tilia-Pollen im Honig unterrepräsentiert ist.

(6) Enthielt Hefen und war am Vergären.

(7) Ist eher als Orangen/Rosmarinhonig zu bezeichnen, weil beide Pollentypen im Honig unterrepräsentiert sind.

(1) « Miel standard », c'est-à-dire miel mélangé de diverses régions de Suisse.

(2) Sont indiqués les pollens isolés qui prédominent lors du dénombrement. *Castanea* mis à part.

(3) Miel d'acacia extrême avec 60-75 % de pollen d'acacia.

(4) Extrêmement pauvre en pollen, presque pas de diastase, beaucoup d'HMF : falsifié?

(5) Peut être désigné comme miel de tilleul puisque le pollen de tilleul est sous-représenté dans le miel.

(6) Contenait des levures et fermentait.

(7) A désigner de préférence comme miel d'oranger/romarin, parce que les deux types de pollen sont sous-représentés dans le miel.

verschiedener geographischer Herkunft, sehr gering (vgl. z.B. die Schweizer Waldmischhonige, die Kastanienhonige, die Robinien-, Orangen- und Kleehonige).

Der δ D-Werte der organischen Substanz in den untersuchten Honigproben lässt wieder eine deutliche Abhängigkeit vom Klima des Herkunftsortes erkennen. Je arider der Standort der Trachtpflanzen, desto Deuterium-reicher ist der Honig. Dies wird vor allem deutlich, wenn man Honig von den gleichen Trachtpflanzen (z.B. *Citrus*, *Robinia*, *Trifolium*) von verschiedenen Herkünften vergleicht (Tab. 1, 2).

Die Prozentanteile von Kohlenstoff (35,0 – 39,7 %) und Wasserstoff (5,70 – 6,90 %) schwanken wieder nur relativ geringfügig. Die Aschengehalte liegen ebenfalls – wie in unseren früheren Analysen (ZIEGLER *et al.*, 1977) – sehr niedrig, nicht selten unter der Nachweisgrenze unserer Methode.

Besonders hervorzuheben sind zwei Honigproben der Tab. 2. Die eine, angeblich von Swaziland stammende, war schon wegen ihres Pollengehaltes als zumindest mit falscher Herkunftsangabe versehen ausgewiesen. Da der Honig bei Erwärmen nach Maissirup roch, lag der Verdacht nahe, es handle sich um ein Kunstprodukt aus hydrolysiertes Maisstärke, dem Pollen zugesetzt worden war. Die Bestimmung des δ ^{13}C -Wertes bestätigt diese Vermutung vollauf: $-11,20$ ‰ liegt im Bereich der Werte für Isomerase-Sirup und andere Zuckersirupe auf der Basis von Maisstärke (δ ^{13}C -Werte zwischen $-10,21$ und $-12,35$ ‰; ZIEGLER *et al.*, 1977). Auch der δ D-Wert liegt im Bereich der Maisprodukte.

Wie aber die Honigprobe aus Südafrika (Pretoria) in Tab. 2 erkennen lässt, müssen hohe ^{13}C - und Deuteriumgehalte im Honig nicht immer eine Verfälschung der Proben bedeuten. Die Sorten- (*Aloë marlothii*) und Herkunftsbezeichnung dieser Probe wurde durch die Pollenanalyse bestätigt: 77 % der insgesamt (von Herrn Dr. TALPAY, Bremen) gezählten 291 Pollen waren Liliaceenpollen, weitere 19 % Compositen, der Rest von 4 % eine Reihe anderer Taxa. Die Aloearten aber sind CAM-Pflanzen, d.h. Pflanzen mit nächtlicher CO_2 -Fixierung, die auf trockenen Standorten δ ^{13}C -Werte wie C4-Pflanzen aufweisen und durch besonders hohe Deuteriumgehalte in der organischen Trockensubstanz ausgezeichnet sind (vgl. ZIEGLER, 1979). Dementsprechend ist der Honig relativ reich an ^{13}C und Deuterium (Tab. 2).

Bei einer anderen Aloeart, *Aloë eru* Berger, wurden inzwischen an Nektar δ ^{13}C -Bestimmungen durchgeführt (ZIEGLER u. LÜTTGE, 1979) und Werte zwischen $-14,10$ und $15,79$ ‰ erhalten. Auch andere CAM-Pflanzen, z.B. die Asclepiadacee *Hoya carnosa* (L.) R.Br. (δ ^{13}C $-12,99$ ‰; δ D $+59,9$ ‰), die Agavacee *Sansevieria trifasciata* Prain cv. *Laurentii* N.E.Br. (δ ^{13}C $-13,76$ ‰; δ D $+75,1$ ‰) und die Crassulacee *Bryophyllum daigremontianum* (Ham. et Perr.) Berger (δ ^{13}C $-12,40$ bis $-14,68$ ‰) zeigen nach diesen Autoren hohe ^{13}C - und Deuteriumgehalte in der organischen Substanz des Nektars (bei kultivierten Exemplaren).

TAB. 2. — *Zusammensetzung von ausseureuropäischen Honigproben mit definiertem Pollengehalt*
 (Übrige Angaben vgl. Tab. 1)
 TABL. 2. — *Synthèse des échantillons de miel non européens avec leur composition pollinique précise*
 (autres données voir Tabl. 1)

Herkunft Origine	Bezeichnung Désignation	Leitpollen Pollen principal	Begleitpollen Pollen secondaire	Einzelpollen Pollens isolés	Honigtau Mielat. (proportion)	¹³ C (‰)	D (‰)	C (%)	H (%)	Asche (%) Cendres
Israel (B)	Orangenhonig (1) Miel d'oranger	—	<i>Citrus</i> , <i>Eucalyptus</i>	<i>Persea</i> , <i>Brassicac.</i> , <i>Palmae</i> , <i>Trifolium repens</i> , <i>T. pratense</i> , <i>Ceratonia</i> , <i>Lamiac.</i> , Comp., Obstb.	kein nulle	- 22,91	+ 51,6	38,0	6,8	0,2
Israel (H)	Orangenhonig (1) Miel d'oranger	—	<i>Citrus</i> , <i>Eucalyptus</i>	<i>Persea</i> , <i>Brassicac.</i> , <i>Ceratonia</i> , <i>Echium</i> , <i>Vicia</i>	kein nulle	- 23,46	+ 55,0	37,7	6,8	0,1
Israel (H)	Orangenhonig Miel d'oranger	—	<i>Citrus</i>	<i>Eucalyptus</i> , <i>Persea</i> , <i>Olea</i> , <i>Brassicac.</i> , <i>Ceratonia</i> , <i>Carthamus</i> , <i>Cirsium</i>	kein nulle	- 23,55	+ 36,5	38,7	6,11	0,3
Israel (H)	Orangenhonig (2) Miel d'oranger	<i>Eucalyptus</i>	—	<i>Citrus</i> , <i>Trifolium</i> -Arten, <i>Acacia</i>	kein nulle	- 24,55	+ 25,7	39,7	6,23	0,8
Mexiko (H)	Orangenhonig Miel d'oranger	<i>Salix</i>	<i>Citrus</i>	<i>Mimosa pudica</i> , <i>Acacia</i> , <i>Persea</i>	kein nulle	- 24,50	+ 14,8	39,2	6,32	0,1
Mexiko (H)	Orangenhonig Miel d'oranger	<i>Salix</i>	<i>Robinia</i>	<i>Citrus</i> , <i>Eucalyptus</i> , <i>Acacia</i> , <i>Persea</i> , <i>Lythrum</i> , <i>Trifolium repens</i>	kein nulle	- 23,81	+ 8,5	39,0	6,25	0,1
Florida (H)	Orangenhonig Miel d'oranger	<i>Citrus</i>	—	<i>Nyssa</i> , <i>Ilex</i> , <i>Salix</i> , <i>Melilotus</i> , <i>Trifolium repens</i>	kein nulle	- 23,76	+ 21,8	39,1	6,12	0,1
U.S.A. (H)	Orangen-Sagehonig Miel d'oranger et de sauge	—	<i>Eucalyptus</i>	Obst, <i>Citrus</i> , <i>Salvia</i> , <i>Olea</i> , <i>Eriogonum</i> , <i>Vicia</i> , <i>Salix</i> , <i>Acacia</i>	kein nulle	- 23,40	— 5,2	38,9	6,67	0,4
U.S.A. (H)	Sagehonig Miel de sauge	<i>Eriogonum</i>	Myrtaceen	Obst. Comp., <i>Salvia</i> <i>Trifolium repens</i>	kein nulle	- 23,41	— 24,0	38,8	6,36	0,1

Kanada (H) Canada	WeisskleeHonig Miel de tréfle blanc	<i>Trifolium repens</i>	Brassicac.	kein nulle	— 25,36 — 86,6	38,3	6,43	0,1
Guatemala (3)(H)			Croton	kein nulle	— 25,89 — 3,6	38,8	6,17	0,3
Guatemala (H)	Kaffeehonig (4) Miel de caféier		Coffea	kein nulle	— 25,08 — 5,7	37,9	6,8	0,1
Brasilien (H) Brésil		<i>Mimosa Caesalp.</i>	—	kein nulle	— 24,50 — 28,6	38,2	6,13	0,1
Chile (5) (H) Chili		<i>Echium</i>	—	kein nulle	— 26,62 — 44,7	38,9	6,17	0,1
Neuseeland (H) Nouvelle-Zélande	WeisskleeHonig Miel de tréfle blanc	<i>Trifolium repens</i>	—	kein nulle	— 24,92 — 48,2	39,1	6,56	0,1

Melilotus Medicago Epilobium Burserac., Bombacac., Liliac., Salicac., Brassicac., Caesalpiniac., Mimosa, Acacia, Comp., Eucalyptus, Proteac. Mimosa pudica, Quercus, Triumfetta, Bursera, Aster-Gruppe, Trifolium repens, Viguiera, Hyptis-Gruppe, Piperaceae/ Saururaceae, Brassicac., Lamiac., Vernonia, Gnotheraceae, Onobrychis, Myrtac., Lannea-Gr., Trema, Fagopyrum, Palmae, Laurac., Euphorbia, Commelinac., Bombacac., Helianthus annuus, Salix, Acacia, Alnus, Juglans, Cecropia Mimosa verrucosa, Acacia, Lamiac., Proteac. Vicia, Trifolium pratense, Brassicac. Echium, Rhamnus, Melilotus, Salix, Cirsium

Herkunft Origine	Bezeichnung Désignation	Leitpollen Pollen principal	Begleitpollen Pollen secondaire	Einzelpollen Pollens isolés	Honigtau Miellat (proportion)	¹³ C (‰)	D (‰)	C (%)	H (%)	Asche (%) Cendres
Südafrika (6) (H) Kapstadt Afrique du Sud, Le Cap		—	—	Praktisch kein Pollen	kein nulle	- 25,54	- 27,1	37,8	5,79	0,4
Südafrika (3) (H) Pretoria Afrique du Sud, Prétoria	Aloëhonig Miel d'aloës (<i>Aloë marlothii</i>)	Lilac. (<i>Aloë marlothii</i>)	Comp. A	<i>Caprifoliac.</i> , <i>Eucalyptus</i>	kein nulle	- 17,10	+ 39,6	39,4	6,27	0,4
Swasiland (7) (H)			<i>Brassicac.</i> <i>Trifolium repens</i>	<i>Comp. T.</i> , <i>Pyrus</i> -Gruppe, <i>Liriodendron</i> , <i>Trifolium pratense</i> , <i>Eucalyptus</i> , <i>Apiac. H.</i> , <i>Geranium</i> , <i>Melilotus</i> , <i>Cyperaceae</i> , <i>Coniferae</i> , <i>Myosotis</i> , <i>hispidula</i> -Gruppe	kein nulle	- 11,20	+ 10,0	36,5	6,53	0,0
Ägypten (8) (B) Égypte	Kleehonig Miel de trèfle	<i>Trifolium alexandrinum</i>	<i>Eucalyptus</i>	<i>Comp. H.S.</i> , <i>Palmae</i> , <i>Apiac.</i> , <i>Brassicac.</i> , <i>Cerantonia</i> , <i>Citrus</i>	kein nulle	- 24,73	+ 42,5	38,5	6,9	0,0

(1) Kann als Citrushonig betrachtet werden, weil Citruspollen unter, Eucalyptuspollen im Honig über-repräsentiert ist.

(2) Enthält wenig Citruspollen, dass nicht von Orangenhonig gesprochen werden kann.

(3) Der Honig wurde von Herrn Dr. Talpay, Bremen, auf den Pollengehalt untersucht.

(4) Der Honig wurde von Herrn Dr. Vorwohl, Hohenheim, auf den Pollengehalt untersucht.

(5) Der Honig wurde als verfälscht abgelehnt.

(6) Der Honig ist praktisch pollentfrei (gefiltriert?).

(7) Diese Probe ist mit Sicherheit kein natürlicher Honig (vgl. Text), enthält jedoch überraschend viel Pollen. Er ist nicht S-afrikanisch und vermutlich zugesetzt. Die Probe stammt von Herrn Dr. Vorwohl, Hohenheim, der sie aus England erhielt.

(8) Die Probe stammt von Herrn Abded-Meguid El-Fiky, Cairo.

(1) Peut être désigné comme miel de *Citrus*, parce que le pollen de *Citrus* est sous-représenté et celui d'*eucalyptus* sur-représenté dans le miel.

(2) Renferme si peu de pollen de *Citrus* qu'on ne peut pas parler de miel d'orange.

(3) Le spectre pollinique du miel a été étudié par le Docteur Talpay, Brême.

(4) Le spectre pollinique du miel a été étudié par le Docteur Vorwohl, Hohenheim.

(5) Le miel a été refusé pour falsification.

(6) Le miel est pratiquement exempt de pollen (filtré?).

(7) Cet échantillon n'est assurément pas un miel naturel (voir texte), il renferme pourtant une quantité extrêmement élevée de pollen. Il n'est pas sud-africain et a été probablement ajouté. L'échantillon provient du Docteur Vorwohl, Hohenheim, qui l'a obtenu d'Angleterre.

(8) L'échantillon provient de M. Abded-Meguid El-Fiky, Le Caire.

Zweifellos hätten auch Pflanzen des C 4-Typs der photosynthetischen CO₂-Fixierung einen ¹³C-reichen Nektar, doch handelt es sich hier zumeist um windblütige Pflanzen. Ob es unter den C 4-Pflanzen Trachtpflanzen für die Bienen gibt, die dann — wie die CAM-Pflanzen — ¹³C-reichen Honig ergäben, bleibt zu prüfen.

DANK

Wir danken den in der Arbeit genannten Kollegen für ihre Mitarbeit, Frau W. Lotz für sorgfältige technische Assistenz und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.

Eingegangen im September 1979.

Reçu pour publication en septembre 1979

RÉSUMÉ

L'origine botanique d'échantillons de miel provenant de régions géographiques diverses, européennes (Suisse, Italie, France, Espagne, Roumanie, U.R.S.S.) et non européennes (Israël, Égypte, Swaziland, Afrique du Sud, U.S.A., Mexique, Guatemala, Brésil, Chili, Nouvelle-Zélande) a été étudiée par l'analyse pollinique. Le rapport ¹³C/¹²C (désigné par la valeur δ ¹³C) et le rapport deutérium/hydrogène (désigné par la valeur δ D) dans la substance sèche organique ont été obtenus par spectrographie de masse. Il a déjà été montré que les falsifications du nectar ou du miel par du saccharose provenant de la canne à sucre ou par un hydrolysats d'amidon de maïs peuvent être détectées de cette manière.

L'un des échantillons testés (celui dit du Swaziland) s'est révélé falsifié de façon certaine.

Mais on a pu montrer sur un miel d'aloès d'Afrique du Sud qu'il existait aussi exceptionnellement des miels dont la substance sèche était naturellement riche en ¹³C et en deutérium.

Mais en associant analyse pollinique et détermination isotopique on peut diagnostiquer avec sûreté les falsifications les plus courantes.

LITERATUR

- DONER L. W., WHITE J. W., 1977. — Carbon-13/Carbon-12 ratio is relatively uniform among honeys. *Science* **197**, 891-892.
- LOUVEAUX J., MAURIZIO Anna, VORWOHL G., 1978. — International Commission for Bee Botany of IUBS. Methods of Melissopalynology. *Bee World* **59**, 139-157.
- 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.
- WHITE J. W., 1977. — Developing tests to detect adulteration of honey. *Amer. Bee J.* **117**, 440-441.
- WHITE J. W., DONER L. W., 1978. — Mass spectrometric detection of high-fructose corn sirup in honey by use of ¹³C/¹²C ratio : collaborative study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 746-750.
- ZIEGLER H., 1979. — Diskriminierung von Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopen : Zusammenhänge mit dem Photosynthesemechanismus und den Standortbedingungen. *Ber.dtsch.bot.Ges.* **92**, 169-184.
- ZIEGLER H., LÜTTGE U., 1979. — ¹³C- and deuterium content in the organic material from nectar. Afrique *Naturwissenschaften* (in press).
- ZIEGLER H., STICHLER W., MAURIZIO Anna, VORWOHL G., 1977. — Die Verwendung stabiler Isotope zur Charakterisierung von Honigen, ihrer Herkunft und ihrer Verfälschung. *Apidologie* **8**, 337-347