

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 29 (1938)
Heft: 4-5

Artikel: Melezitosehaltige Rottannenhonige der Ernte 1938
Autor: Fellenberg, Th. von / Werder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983356>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 08.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Voici pour terminer, quelque résultats obtenus dans des dosages récents:

	% de farine de riz rapporte à la substance sèche	
	Méthode v. Fellenberg	Méthode ci-dessus
Moutarde type fabriquée sous contrôle*) } (% de farine de riz calculé : 10)	6,5	10,3
Moutarde A	4,7	10,6
» B	5,9	11,8
» C	14,1	15,9
» D	5,4	12,7

*) Au moment de l'analyse la moutarde était vieille de 2 mois.

Resumé: Dans une première publication, nous avons signalé la difficulté d'application de la méthode de von Fellenberg au cas spécial du dosage de l'amidon de la farine de riz dans la moutarde de table. De nombreux essais ont confirmé ce fait et nous ont permis d'en donner la véritable explication, ainsi que de proposer une nouvelle méthode simple et sûre. Celle-ci comporte les opérations suivantes:

- a) Dissolution de l'amidon-dextrine, sur le résidu dégraissé de la moutarde, par la solution concentrée de chlorure de calcium.
- b) Reprécipitation de l'amidon-dextrine par l'alcool.
- c) Hydrolyse de l'amidon-dextrine à l'état de glucose.
- d) Dosage iodométrique du glucose formé.

Melezitosehaltige Rottannenhonige der Ernte 1938.

Von Dr. TH. von FELLENERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Nach persönlicher Mitteilung von Herrn Dr. *Morgenthaler*, Chef der Bienenabteilung der Eidgenössischen Versuchsanstalt Liebefeld, sind diesen Sommer vielfach Rottannenhonige eingetragen worden, welche schon kurz nachher in den Waben kristallisierten und nur schwer, zum Teil überhaupt nicht vollständig ausgeschleudert werden konnten. Es war nach allem, was die Literatur darüber berichtet, ohne weiteres klar, dass nur ein verhältnismässig hoher Melezitosegehalt die Ursache dieser Erscheinung sein konnte¹⁾.

Herr Dr. *Morgenthaler* war so freundlich, mir drei Muster solcher Honige zur Verfügung zu stellen: 1. einen Schleuderhonig vom Liebefeld, 2. einen vom Ostermundigenberg und 3. die Wabenrückstände eines unvollständig geschleuderten Honigs von Limpach. Im letztern Fall waren die

¹⁾ Vergl. u. a. *Nottbohm* und *Lucius*, Z. U. L. 57, 549, 1929; 61, 195, 1931; *Th. v. Fellenberg*, diese Mitt. 28, 139, 1937.

Waben beim Schleudern zerrissen, sodass kaum etwas hatte herausgebracht werden können.

Alle drei Proben waren mit Kristallen durchsetzt, die in einem verhältnismässig dünnflüssigen Sirup eingebettet waren, sodass sich beim Honig Nr. 1 bereits bei Einlieferung der Proben oben eine ziemlich klare Schicht gebildet hatte. Unter dem Mikroskop zeigten sich in allen drei Fällen ziemlich lange, schmale Prismen und sechseckige Platten. Nach einstündigem Zentrifugieren bei einer Umdrehungszahl von 3500 pro Minute hatten sich bei Nr. 1 die Kristalle alle unten im Zentrifugierglas angesammelt und nahmen ungefähr $\frac{1}{5}$ des Volumens des Honigs ein. Durch Waschen mit 90%igem, dann mit 80-, dann mit 75%igem Alkohol und Pressen auf Thonteller erhielt man die Roh-Melezitose in weissen Kristallen in einer Ausbeute von 3,2%. Noch leichter lässt sich diese Zuckerart isolieren, wenn man den Honig mit demselben Volumen 70%igem Alkohol verreibt, auszentrifugiert und auf der Nutsche mit 70%igem Alkohol auswäscht. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man die Melezitose in schönen Kristallen.

Die drei Honige enthielten nach der Analyse 10,72, 10,08 und 14,42% Melezitose, letzterer bezogen auf die Trockensubstanz des wässrigen Auszugs. Es waren somit nur ungefähr 30% dieses Zuckers auskristallisiert; der Rest befand sich zur Zeit der Untersuchung noch in Lösung.

Von den beiden Schleuderhonigen wurden möglichst genaue Analysen durchgeführt: beim Wabenhonig verzichtete man wegen der technischen Schwierigkeiten darauf. Vor allem interessierte der Gehalt an Melezitose, da sich unter den Statistikhonigen 1937, soweit die Untersucher die Bestimmung ausgeführt hatten, keine Proben mit sehr hohem Gehalt vorgefunden hatten. Ferner interessierte aber noch eine weitere Frage. *E. Parisi*²⁾ hatte in rechtsdrehendem Koniferenhonig bei der Suche nach Melezitose eine Glucobiose von der spezifischen Drehung $+110^{\circ}$ und einem Reduktionsvermögen von 41,7, bezogen auf Glucose = 100 aufgefunden, eine amorphe, hygroskopische Substanz, welche er nach dem Vergären durch Fällen mit absolutem Alkohol oder Aether aus methylalkoholischer Lösung isoliert hatte.

Man konnte nicht hoffen, diesen Körper so leicht in reinem Zustand isolieren zu können; aber vielleicht liess sich ein Weg finden, mit Sicherheit auf seine An- oder Abwesenheit zu schliessen und ihn eventuell zu bestimmen.

Die in Aussicht genommenen Bestimmungsmethoden und ihre Wirkung auf die zu bestimmenden Kohlenhydrate sind folgende:

²⁾ *E. Parisi*, Rendiconti della R. Accademia Nazionale dei Lincei, 14, 125, 1931.

³⁾ Siehe *v. Fellenberg* und *Ruffy*, diese Mitt. 24, 372, 1922.

	$[\alpha]_D$	Direkte Reduktion	Schwache Inversion	Glucose mit Hypojodit	Saccharose- u. Melezitosebestimmung
Glucose . . .	+ 52,5	100	100	100	0
Fructose . . .	-114	100	100	0	0
Saccharose . . .	+ 66,67	0	100	0	100
Melezitose . . .	+ 88,55	0	68,84	0	100
Glucobiose . . .	+110	41,7	?	41,7	0
Glucotriose . . . (= Honigdextrin)	+160,7 ³⁾	0,4 ³⁾	30,9 ³⁾	0	0

Die Daten über die Glucobiose sind leider nicht vollständig. Nach *Parisi* erfolgt die Aufspaltung durch Erhitzen mit starken Säuren unter Zerstörung von 20—30% der entstehenden Glucose. Wie die bei der Saccharoseinversion gebräuchliche Säurekonzentration wirkt, gibt er nicht an.

Zunächst bestimmen wir die direkte Reduktion und die Glucose nach *Auerbach* und *Bodländer*⁴⁾ und erhalten aus der Differenz die Fructose. Sodann werden Saccharose und Melezitose nach Zerstörung der übrigen Kohlenhydrate bestimmt⁵⁾. Von allen 4 Zuckerarten wird die Partialdrehung berechnet und addiert. Subtrahieren wir die Summe von der wirklich gefundenen Drehung, so erhalten wir eine Differenz, welche von nicht direkt bestimmbar Kohlenhydraten herrührt. Wir nehmen zunächst an, es sei nur noch Honigdextrin vorhanden und berechnen seinen Gehalt aus dieser Differenz. Wenn wir nun die 5 Kohlenhydrate addieren und auch noch den für Wasser, Protein, gebundene und freie Säuren (als Aepfelsäure berechnet³⁾) gefundenen Wert hinzufügen, so sollten wir, wenn das fehlende Kohlenhydrat wirklich nur aus Honigdextrin besteht und wenn alle unsere Daten richtig sind, 100% erhalten.

Es wurde gefunden:	Honig Nr. 1		Honig Nr. 2	
	%	α_D	%	α_D
Glucose	23,85	+12,52	23,76	+12,47
Fructose	27,88	-31,75	27,54	-31,40
Saccharose	5,30	+ 2,35	5,58	+ 3,72
Melezitose	10,72	+ 9,49	10,08	+ 8,93
Summe	67,75	- 7,39	66,96	- 6,28
Gefundene Drehung		+15,00		+17,40
Differenz		+22,39		+23,68
Dextrin, a. d. Diff. der Drehung ber.	13,93		14,74	
Summe Kohlenhydrate	81,68		81,70	
Wasser	17,72		17,60	
Asche	0,66		0,80	
geb. Säure, als Aepfelsäure	0,31		0,41	
titrierbare Säure, als Aepfelsäure	0,17		0,17	
Protein	0,28		0,32	
Summe	100,82		100,94	

⁴⁾ Z. U. N. G. 47, 204, 1924.

⁵⁾ *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. 28, 139, 1937.

Die Rechnung stimmt befriedigend. Für die Glucobiose *Parisis* bleibt kein Platz. Würde ein Teil der überschüssigen Teildrehung, die wir auf Honigdextrin berechnet haben, auf Glucobiose fallen, so würde die bereits schon über 100% gefundene Summe noch mehr ansteigen. Würde die ganze Differenz als Glucobiose berechnet, so bekäme man als Summe 107,2 und 107,7%.

Wir wiederholen nun die Berechnung auf andere Weise. Wenn wir unsere Honiglösung invertieren, so muss die Vermehrung der Reduktion der Summe der vorhandenen Saccharose, Melezitose und dem Honigdextrin entsprechen. Wir finden:

	%	%
Invertzucker nach der Inversion	69,80	68,25
» vor » »	<u>51,73</u>	<u>49,25</u>
Vermehrung durch die Inversion	18,07	19,00

Die drei Kohlenhydrate geben, als Invertzucker berechnet:

Saccharose (S 1,05)	5,57	5,86
Melezitose (M 0,6884)	7,38	6,94
Honigdextrin (D 0,309)	<u>4,39</u>	<u>4,56</u>
	17,34	17,36
Differenz: Gefunden minus berechnet	0,73	1,64

Der berechnete Wert ist etwas kleiner als der gefundene. Wäre Glucobiose vorhanden, so wäre eine noch grössere Differenz zu erwarten, da die schwache Inversion, soweit aus den Angaben *Parisis* zu erkennen ist, eine sehr geringe Wirkung auf das Kohlenhydrat hat.

Wir glauben aus diesen Darlegungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass in den beiden vorliegenden Rottannenhonigen Glucobiose nicht vorhanden ist. Aus gewissen Gründen möchte ich überhaupt, bevor sichere Beweise vorliegen, an der Existenz der Glucobiose zweifeln. Die Arbeitsweise *Parisis* ist ziemlich genau diejenige, welche zur Isolierung des Honigdextrins angewendet zu werden pflegt, Lösen in Methylalkohol und Fällen mit absolutem Alkohol oder Aether. *Parisi* hätte dabei auf Honigdextrin stossen sollen; er hätte angeben müssen, wie er seine Glucobiose vom Honigdextrin abgetrennt hat.

Wer sich schon mit der Isolierung von Honigdextrin befasst hat, weiss, wie schwierig diese von anhaftender Glucose zu trennen ist, wie eine grössere Anzahl von Umfällungen unter ständiger Kontrolle der Reduktion und der optischen Drehung notwendig sind, bis man endlich ans Ziel gelangt. Ein weniger reines Produkt kann aber leicht die Eigenschaften haben, die *Parisi* für seine Glucobiose angibt. Eine Mischung von 41,7% Glucose mit 58,3% Honigdextrin würde die angegebene Reduktionswirkung zeigen. Allerdings wäre die optische Drehung dieser Mischung ca. 140 statt 110°. Es brauchte aber nur ein Teil der Glucose durch Fructose ersetzt zu sein — und selbstverständlich haftet auch diese Zuckerart dem Honigdextrin an — um die angegebene Drehung zu erhalten.

Man könnte nun den Einwand machen, direkt reduzierender Zucker sei ausgeschlossen, da der Honig vor der Isolierung des Kohlenhydrats ja vergoren wurde. Aus eigener Erfahrung weiss ich, dass Honig ohne Zusatz sehr schwer zur vollständigen Vergärung gebracht werden kann; offenbar fehlt es ihm an Stickstoff und Phosphorsäure. *Parisi* gibt aber nicht an, dass er entsprechende Zusätze zu seiner Maische gemacht habe.

Unsere beiden Rottannenhonige sind sehr ähnlich zusammengesetzt. Sie enthalten um 50% direkt reduzierenden Zucker, etwas über 5% Saccharose, etwas über 10% Melezitose und 14—15% Honigdextrin.

Gegen meine Bestimmungsmethode der Saccharose und Melezitose wurde von gewisser Seite der Einwand erhoben, sie gebe keine regelmässigen Werte. Es ist auch ein Punkt in der Beschreibung, der etwas genauer hätte sein sollen und der die Ursache der Unstimmigkeiten sein kann. Ich gebe¹⁾ S. 146, 6. Absatz, an: «Nach dem Kochen kühlt man die Lösung ab und setzt unter kräftigem Umschütteln p. 0,09 cm³ 2 n-Schwefelsäure zu, um den grössten Teil der Lauge zu neutralisieren. Sollte die Reaktion gegen Azolithmin sauer sein, so müssten wieder einige Tropfen Lauge zugesetzt werden».

Die möglichst genaue Neutralisation ist ein sehr wichtiger Punkt in der ganzen Vorbereitung. Die angegebene Schwefelsäuremenge ist in manchen Fällen bereits etwas zu gross. Man setzt also besser zunächst nur p. 0,08 cm³ zu und fährt tropfenweise unter Tüpfeln fort, bis die Reaktion eben sauer ist, worauf man sofort mit 1—2 Tropfen Lauge wieder schwach alkalisch macht. Die Lösung darf natürlich nicht längere Zeit mineral-sauer sein, damit die Inversion nicht jetzt schon beginnt.

Eine weitere Berichtigung ist auf S. 148 der zitierten Arbeit anzubringen. Auf der Mitte der Seite soll es heissen:

«b = Zucker nach der Saccharaseinversion,
c = Zucker nach der Salzsäureinversion.»

statt umgekehrt.

Die verwendete Saccharase, deren genaue Herkunft mir damals unbekannt gewesen war, ist ein Merk'sches Präparat.

Die Analyse unserer beiden Honige zeigt, wie wertlos die alte Saccharosebestimmung bei Koniferenhonigen ist. Man würde bei der alten Berechnungsweise aus der Reduktion nach Inversion 17,17 und 18,05% Saccharose finden, statt 5,57 und 5,86%.

Zusammenfassung.

Zwei melezitosereiche Rottannenhonige werden möglichst gründlich untersucht und eine Bilanz aufgestellt.

Invertzucker, Glucose, Fructose werden auf gebräuchliche Weise bestimmt, Saccharose und Melezitose nach Zerstörung der übrigen Zuckerarten durch Inversion mit Saccharase bzw. Salzsäure, Honigdextrin wird

berechnet unter Benützung des Wertes der optischen Drehung. Eine Kontrolle erfolgt mittels der Reduktion nach der Inversion.

Für die Anwesenheit weiterer Kohlenhydrate ausser den genannten fünf ergaben sich keine Anhaltspunkte. So deutete auch nichts auf das Vorhandensein der von *Parisi* in Koniferenhonig aufgefundenen Glucobiose.

Besteht ein Zusammenhang zwischen Fluorgehalt des Trinkwassers und Kropf?

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Kürzlich haben *Leon Goldemberg* und *Jose Schraiber*¹⁾ Untersuchungen über den Fluorgehalt der Sekretionen und Exkretionen des menschlichen Körpers veröffentlicht. Von ihren Schlussfolgerungen interessiert uns vor allem folgende:

Die Autoren nehmen einen Zusammenhang zwischen der Fluoraemie und dem basalen Stoffwechsel an in dem Sinn, dass je niedriger der Grundumsatz oder je ausgesprochener die Schilddrüsenunterfunktion ist, desto höher der Fluorgehalt des Blutes sein soll. Fluor und Jod sollen in einem gewissen Antagonismus zueinander stehen.

Die von *Goldemberg* und *Schraiber* angewendete Methode der Fluorbestimmung ist die von *Boer* und *Basart*, modifiziert von *Kolthoff* und *Stansby*²⁾. Das Fluor wird aus der Asche mit konzentrierter Schwefelsäure als SiF_4 überdestilliert und in einer stark salzsauren Lösung einer Purpurin-Zirkonverbindung aufgefangen. Das Fluor bewirkt einen Uebergang der Farbe von Rot nach Gelb. Nach der Zeitdauer, welche die Bleichung erfordert, wird auf den Fluorgehalt der Substanz geschlossen.

Ich selbst wandte für meine Bestimmungen das von *Willard* und *Winter* ausgearbeitete, von mir³⁾ für Mikrobestimmungen modifizierte Verfahren an. Dies Verfahren scheint mir besonders deshalb vorteilhaft zu sein, weil der Verlauf der in drei aufeinanderfolgenden Fraktionen ausgeführten Titration mit Sicherheit anzeigt, ob die Bestimmung normal verlaufen oder ob irgendwelche Störung durch fremde Stoffe eingetreten ist. Das Verfahren erforderte aber noch einige weitere Abänderungen.

Meine Versuche, die Bestimmung in Blut, Milch, pflanzlichen Materialien auszuführen, stiessen leider einstweilen noch auf ausserordentliche Schwierigkeiten. Während bei einer normalen Destillation des Fluors ungefähr 50 bis 60% mit der ersten Fraktion von 10 cm³ übergehen, mit der 2. Fraktion 50—60% des noch Vorhandenen und mit der 3. Fraktion wieder ein

¹⁾ Extracto de la Revista de la sociedad Argentina de Biologia, **11**, 43, 111, 1935; La semana Medica, Buenos Aires, No. 21, 1936.

²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 118, 1934; Z. analyt. Chem. **99**, 301, 1934.

³⁾ Diese Mitt. **28**, 150, 1937.