

Honig

Honig ist das aufkonzentrierte und mit Verdauungsenzymen versetzte Produkt der Sammelaktivität der Bienen, das diese als Vorrat anlegen und zur Ernährung ihres Nachwuchses verwenden. Dabei beschränken Bienen sich nicht auf den Nektar und die Pollen der Blüten. Sie mögen auch den Honigtau, der von an den Pflanzen saugenden Insekten ausgeschieden wird.

Der Honig besteht aus Fruktose und Glukose mit geringen Anteilen an Di-, Tri- und Oligosacchariden. Fruktose ist meistens in etwas größerer Menge enthalten als Glukose. Da die Bienen ihre Nahrung von C3-Pflanzen sammeln, sind $d^{13}\text{C}$ -Werte im Zucker des Honigs von etwa -22 ‰ VPDB bis -30 ‰ VPDB zu erwarten. Im LVI Oldenburg untersuchte authentische Honige zeigen sogar eine noch geringere Spanne (Tabelle 1).

Tabelle 1: Kennwerte authentischer Honige (LVI Oldenburg; Bieneninstitut Celle)

Deskriptive Statistik (Authentische Honige.sta)							
	Gült. N	Mittelw.	Median	Minimum	Maximum	Perzentil - 10	Perzentil - 90
d13C Bulk	199	-25,8	-25,7	-28,6	-22,6	-27,1	-24,7
d13C prot w	194	-25,6	-25,7	-27,9	-22,7	-26,7	-24,4
d15N prot w	164	2,7	3,4	-6,6	6,8	0,0	5,3

d13C Bulk	$d^{13}\text{C}$ der Honig-Trockenmasse
d13C prot w	$d^{13}\text{C}$ des Honigproteins (Fällung mit Wolframat)
d15N prot w	$d^{15}\text{N}$ des Honigproteins (Fällung mit Wolframat)
d18O bulk	$d^{18}\text{O}$ des Honigproteins (Fällung mit Wolframat)
d2H bulk	$d^2\text{H}$ des Honigproteins (Fällung mit Wolframat)

Zucker ist um ein Vielfaches billiger als Honig. Daher kommt es vor, dass Honig mit Zucker gestreckt wird. Tabelle 2 zeigt die möglichen $d^{13}\text{C}$ -Werte von Produkten, die für die Verfälschung von Honig herangezogen werden können.

Tabelle 2: Apidologie 39 (2008) 574–587; Table I

Carbon source Typical	$d^{13}\text{C}$ values (‰)
CO2 from ambient air	-7 to -9
C4 plants	-8 to -16
- maize	-8 to -13
- maize hydrolysates	-9.5 to -12.5
- high fructose corn syrup	-9.5 to -9.8
- sucrose from sugar cane	-10.3 to -12.2
C3 plants	-22 to -32
- wheat	-23.5 to -26.5
- sucrose from beet	-24.3 to -26.4
- rice syrup	-26.1 to -27.4
- fructose from chicory	-26.3
- high fructose syrup	-25.4 to -25.9
- bee feeding syrup	-24.2

Insbesondere high fructose corn syrup (HFCS) wurde (wird) gerne zum Strecken des Honigs verwendet. Wie man in Tabelle 2 erkennen kann, liegen die $d^{13}\text{C}$ -Werte des HFCS zwischen -9,5 und -9,8 ‰ VPDB. Mischt man also HFCS unter den Honig, dann verändert sich der

Honig

$d^{13}\text{C}$ -Wert von -25,8 ‰ (als Beispiel wird der Mittelwert aus Tabelle 1 verwendet) in positive Richtung. Wird zu viel HFCS zugesetzt, dann verlässt der Honig den Bereich der $d^{13}\text{C}$ -Werte, die natürlich vorkommen. Das ist etwa ab -21,5 ‰ der Fall. Fälscher können also eine ganze Menge HFCS zusetzen, bevor das auffällt.

Um Verfälschungen leichter aufdecken zu können, verwendet man das Protein, das im Honig ist. Das Protein sollte aus derselben Quelle wie der Nektar oder der Honigtau und daher wenig abweichende Werte haben. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Differenz der $d^{13}\text{C}$ -Werte von Honigzucker und Honigprotein normalerweise kleiner als 1 ist. Diesen Umstand macht sich eine offizielle Analysenmethode zu Nutze, die weltweit anerkannt ist.

Die AOAC-Methode (Association of Official Analytical Chemists) mit der Nummer 998.12 ermöglicht es, einen scheinbaren (englisch: apparent) C4-Zucker-Gehalt des Honigs zu ermitteln. Dabei wird die folgende Formel verwendet:

$$C4_{\text{Zucker}} = \frac{d^{13}C_{\text{Protein}} - d^{13}C_{\text{Zucker}}}{d^{13}C_{\text{Protein}} - (-9,7)} \times 100$$

Negative Ergebnisse werden als „0“ gewertet. Sobald der Wert „7 ‰“ überschritten wird, geht man davon aus, dass signifikante Mengen an C4-Zucker dem Honig zugesetzt wurden.

Nach Anlage 1 der Honigverordnung darf ein Honig, dem fremder Zucker zugesetzt wurde, nicht mehr als Honig vermarktet werden.

Honig

Mit Hilfe einer anderen Methode, der HPLC-IRMS, können die $d^{13}C$ -Werte der einzelnen Stoffe im Honig, also von Glukose, Fruktose, Disacchariden und Trisacchariden bestimmt werden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Kennwerte authentischer Honige (LVI Oldenburg; Bieneninstitut Celle)

Deskriptive Statistik (Authentische Honige.sta)							
	Gült. N	Mittelw.	Median	Minimum	Maximum	Perzentil - 10	Perzentil - 90
d13C fru	48	-26,0	-25,8	-28,2	-24,5	-27,3	-25,0
d13C glu	48	-25,9	-25,9	-28,0	-24,5	-27,1	-24,9
d13C ds	48	-27,0	-26,9	-29,6	-25,4	-28,5	-26,1
d13C ts	48	-27,2	-27,1	-31,7	-22,9	-29,8	-24,3

d13C fru $d^{13}C$ der Fruktose

d13C glu $d^{13}C$ der Glukose

d13C ds $d^{13}C$ der Disaccharide (gemeinsamer Peak)

d13C ts $d^{13}C$ der Tri- und Oligosaccharide (gemeinsamer Peak)

In einer umfangreichen Arbeit wurde von einem Handelslabor ([Elflein](#)) eine sehr große Anzahl (451) an Honigproben untersucht und es wurden daraus die Normalwerte für Honig festgestellt.

Gleichzeitig wurden die Differenzen Δ zwischen den $d^{13}C$ -Werten der verschiedenen Bestandteile bzw. Verbindungen ermittelt und die jeweils maximal auftretende Differenz.

Daraus wurden Grenzwerte abgeleitet, bei deren Überschreitung von einer Verfälschung des Honigs ausgegangen werden kann.

Das LVI Oldenburg ist dafür ausgerüstet, beide hier beschriebenen Methoden anzuwenden.

Beim Honig ist nicht nur die Verfälschung von Interesse sondern auch die geografische Herkunft. Die geografische Herkunft nimmt Einfluss auf $d^{13}C$ und $d^{18}O$ und d^2H im Zucker oder im Protein aber auch auf $d^{18}O$ und d^2H im Wasser des Honigs. Erschwerend bei der Herkunftsbestimmung wirken sowohl die Tracht als auch die Unterschiede zwischen Honigtauhonig und Blütenhonig. Daher muss auch dieser Aspekt berücksichtigt werden.