

Einfluss von organischen Säuren und Komponenten ätherischer Oele auf den Honiggeschmack

Stefan Bogdanov, Verena Kilchenmann, Peter Fluri, Ursula Bühler und Pierre Lavanchy,
Schweizerisches Zentrum für Bienenforschung
Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld, CH-3003 Bern

EINLEITUNG

Ameisensäure, Oxalsäure, Milchsäure und Thymol werden weltweit gegen die Varroamilben in Bienenvölkern angewendet. Diese Naturstoffe hinterlassen wie alle in die Völker eingebrachten Wirkstoffe gewisse Spuren im Honig. Andererseits kommen sie auch von Natur aus im Honig vor. Die Mengen, welche durch die Milbenbekämpfung zusätzlich in den Honig gelangen, sind gering und gesundheitlich unbedenklich. Hingegen stellt sich die Frage, ob sie seinen Geschmack beeinflussen. Die schweizerische und die europäische Lebensmittelgesetzgebung sowie der Codex Alimentarius verbieten beim Honig Zusätze, welche seinen natürlichen Geschmack verändern. In der vorliegenden Arbeit wurden die sensorischen Erkennungsschwellen für die einleitend erwähnten Naturstoffe bestimmt. Die Resultate werden mit den natürlicherweise vorkommenden Mengen sowie mit den Rückständen aus der Varroabekämpfung in Beziehung gebracht und diskutiert.

SENSORISCHE PRÜFUNGEN

Proben

Die meisten Honigprüfungen wurden von einer Gruppe mit rund 15 Testpersonen aus der FAM durchgeführt. Sie waren auf dem Gebiet der Sensorik besonders geschult und arbeiteten nach einem anerkannten Qualitätsstandard (akkreditiert nach der Norm SN-EN 45001).

Bild 1

Die Gruppe der Testpersonen der FAM arbeitet nach einem Qualitätssicherungssystem. Die sensorischen Prüfungen erfolgen in einem speziell eingerichteten Degustationsraum. Um gute Beurteilungen sicherzustellen, werden die sensorischen Fähigkeiten regelmässig geübt. Nach dem Kosten von Honigproben wird der verbleibende Süßgeschmack im Mund durch Trinken von Wasser neutralisiert.



Bild 2:

Die Prüfhonige (hier verschiedene Sortenhonige aus der Schweiz) sind in kleinen Plastikbechern abgefüllt und verschlossen bereit für die Tests. Jede Prüfperson erhielt einen eigenen Satz von Testproben.

Für die Tests wurden europäischer Akazienhonig sowie Raps- und Waldhonig aus der Schweiz benutzt. Daraus wurden zwei Arten von Proben vorbereitet:

1. Prüfproben: Die Honige erhielten verschiedene Mengen einer organischen Säure (Milch-, Ameisen-, Oxalsäure) oder einer Komponente eines ätherischen Pflanzenöls (Thymol, Campher, Menthol) zugesetzt. Dazu wurden die Säuren in Wasser und die Naturstoffe in Ethanol aufgelöst und im Verhältnis 1:1000 dem Honig beigegeben. Um eine homogene Mischung zu erhalten, musste er anschliessend 30 Minuten lang mit einem Glasstab gerührt werden.

2. Kontrollproben: Dem Honig wurde Wasser oder Ethanol im Verhältnis 1:1000 zugegeben. Das Rühren erfolgte gleich wie bei den Prüfproben.

Von den fertigen Mischungen wurden 10 bis 15 g in kleine Plastikbecher gefüllt und mit Deckeln verschlossen. (Bild 2).

Honigprüfung

Bei jedem Prüfsatz wurden Proben entweder paarweise- oder zu dritt verglichen. Bei der Dreiecksprüfung erfolgte immer ein Vergleich von Honigen mit und ohne Zusatz. Die Honigbecher waren kodiert. Die Prüfpersonen erhielten pro Sitzung maximal 10 Honige vorgesetzt. Sie arbeiteten nach den folgenden, im Wortlaut wiedergegeben Anweisungen (die Zahlenkodes sind als Beispiele eingesetzt):

Paarweise-Prüfung nach DIN (1)

Sie erhalten einen Prüfsatz von 2 Proben. Prüfen Sie den Geschmack der Proben.

1. Sind die Proben identisch oder gleich: Umkreisen Sie die richtige Antwort
2. Beschreiben Sie beide Proben

Proben Nr.	Beschreibungen
379 = 695	379
379 ≠ 695	695

Dreiecksprüfung nach DIN (2)

Sie erhalten einen Prüfsatz bestehend aus drei Proben. Davon sind 2 Proben identisch. Prüfen Sie den Geschmack der Proben.

1. Umkreisen Sie die Nummer der abweichenden Probe
2. Beschreiben Sie die Einzel- und die Doppelprobe

Probe Nr.	Beschreibungen
125 278 698	Einzelprobe..... .. Doppelprobe..... ...

Danach wurde mit einem Signifikanztest nach DIN (1,2) ermittelt, ob die Testpersonen die geschmacklichen Unterschiede zwischen den Honigen richtig zu erkennen vermochten. Dies sei an einem Beispiel erläutert: Mit 15 Personen sind bei der paarweisen Prüfung 12 richtige Antworten und bei der Dreiecksprüfung 9 richtige Antworten nötig, damit der Unterschied zwischen der Probe und der Kontrolle als richtig erkannt gilt (bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit p von höchstens 5 %, Tabellenangabe: 0,05).

Erkennungsschwelle

Die niedrigste Konzentration eines Zusatzes im Honig, die richtig erkannt wird, bezeichnet man als geschmackliche Erkennungsschwelle. Zum Beispiel: Bei der Prüfung der Ameisensäure (AS) in Akazienhonig (Tabelle 1) wird der AS-Fremdgeschmack bei 150 mg/kg noch nicht richtig, bei 300 mg/kg jedoch richtig erkannt. Die Erkennungsschwelle für AS in Akazienhonig liegt somit zwischen 150 und 300 mg/kg (Tabellenangabe:150-300 mg/kg).

RESULTATE UND DISKUSSION

Erkennungsschwellen für die zugesetzten Säuren

Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Erkennungsschwellen für die geprüften Säuren in Honig ergeben folgende nach der Geschmackswirksamkeit geordnete Reihe:

Ameisensäure(300-600 mg/kg)

Oxalsäure (400-900 mg/kg)

Milchsäure (800- 1600 mg/kg)

Das heisst, dass Ameisensäure den grössten Einfluss auf den Honiggeschmack hat und Milchsäure den kleinsten. Von grosser Bedeutung ist dabei die Honigsorte: Die Erkennungsschwelle von Akazienhonig ist etwa halb so hoch wie jene von Waldhonig. Dieser ist viel aromatischer und kräftiger und erträgt deshalb mehr Säurezusatz als der aromaschwache Akazienhonig. In Italien wurden für Ameisensäure ähnliche Erkennungsschwellen gefunden (3), während die Oxal- und die Milchsäure sensorisch noch nicht geprüft wurden. In reinem Wasser liegt die Erkennungsschwelle für Ameisensäure mit 10 mg/kg (4) um ca. 20 bis 50 mal tiefer als beim Honig.

Tabelle 1

Prüfsubstanz, Test	Prüfhonig	n	Geschmacksschwelle in Honig	p	Bemerkungen
Ameisensäure Dreiecksprüfung	Akazienhonig	35*	150-300 mg/kg	0,005	Prüfhonig:sauer
Ameisensäure Dreiecksprüfung	Waldhonig	20	300-600 mg/kg	0,05	Prüfhonig: sauer
Oxalsäure Paarweise Prüfung	Akazienhonig	12	300-400 mg/kg	0,05	Prüfhonig:sauer
Oxalsäure Paarweise Prüfung	Waldhonig	12	700-900 mg /kg	0,05	Prüfhonig:sauer
Milchsäure Dreiecksprüfung	Rapshonig	17	800-1600 mg/kg	0,05	Prüfhonig:sauer

Tabelle 1. Geschmackliche Erkennungsschwellen von Ameisen-, Oxal- und Milchsäure in Honig. Die Prüfungen erfolgten mit einer in Sensorik geschulten Gruppe von Testpersonen. *:Ausnahme: Der Test mit Ameisensäure in Akazienhonig fand mit Personen ohne spezielle Ausbildung in Sensorik statt. p = Irrtumswahrscheinlichkeit.

Natürliche Säuregehalte in Honig

Die Honige weisen natürlicherweise bereits organische Säuren auf. Die Mengen variieren je nach Honigherkunft und -sorte in breiten Grenzen. Die Gehalte betragen bei der Ameisensäure zwischen 5 bis 600 mg/kg (3,5), bei der Oxalsäure zwischen 1 bis 225 mg/kg und bei der Milchsäure 10 bis 386 mg/kg (6). Dabei weisen Akazienhonige deutlich geringere Werte auf als Honigtauhonige.

Rückstände nach Varroabehandlung mit organischen Säuren

Ameisensäure: Bei der Anwendung im Herbst steigt der Ameisensäuregehalt im Zuckerfutter in den Brutwaben stark an und kann ein Mehrfaches des natürlichen Gehaltes erreichen. Danach sinkt er infolge Verdunstung langsam ab und erreicht bis zum nachfolgenden Frühjahr wieder den ursprünglichen Stand (3, 5). Aus diesem Grund können Ameisensäurebehandlungen im Herbst ohne nachteilige Folgen für den Honiggeschmack im folgenden Jahr empfohlen werden. Im Frühjahr sind sie andererseits nur im Notfall angezeigt, weil die Rückstände nicht schnell genug verdampfen und den Geschmack von Frühjahrs- oder Sommerhonig beeinflussen können.

Oxalsäure: Nach der Behandlung im Herbst war die Oxalsäurekonzentration im Honig des nächsten Jahres nicht erhöht (7). Somit kann die Oxalsäureanwendung im Herbst ohne Gefahr für die Honigqualität empfohlen werden.

Milchsäure: Nach Anwendungen im Herbst steigt der Milchsäuregehalt des Futters gleich nach der Behandlung bis auf 1500 mg/kg, sinkt aber schon nach 4 Wochen auf einen Wert von ca. 500 mg/kg (6). Dieser liegt unter der Erkennungsschwelle von Milchsäure. Milchsäure könnte also im Frühjahr angewendet werden, aber nicht später als 4 Wochen vor dem Einsetzen der Tracht.

Erkennungsschwellen von Thymol, Menthol und Campher

Die Resultate der sensorischen Prüfungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Von allen getesteten Substanzen hat Thymol den stärksten Einfluß auf den Honiggeschmack. Die Erkennungsschwellen nehmen in folgender Reihenfolge zu:

Thymol	(1,1-1,3 mg/kg)
Campher	(5-10 mg/kg)
Menthol	(20-30 mg/kg)

Die Prüfungen von Campher ergaben mit geschulten und ungeschulten Prüfern das gleiche Resultat (Tabelle 2). Dies ist ein Hinweis dafür, dass Konsumenten ohne besondere Ausbildung in Sensorik bereits kleine Mengen dieses Zusatzes in Honig feststellen können.

Andere Untersuchungen ergaben für Thymol ähnliche Erkennungsschwellen (zwischen 0,5 und 2 mg/kg) (8) und für Menthol (36 mg/kg) (9). In wässriger Lösung fanden wir für alle 3 Substanzen einen deutlich tieferen Schwellenwert von 0,1 mg/kg. Er liegt um das 10 bis 30fache unter dem Wert bei Honig. Wie bei Ameisensäure gibt es auch hier eine zuckerbedingte Erhöhung der Erkennungsschwelle.

Tabelle 2

Prüfsubstanz Test	Prüfhonig	n	Geschmacks- schwelle in Honig	p	Bemerkungen
Thymol Dreiecksprüfung	Rapshonig	16	1,1-1,3 mg/kg	0,05	Prüfhonig:Fremdgeschmack
Thymol Paarweise Prüfung	Akazienhoni g	14	1,1-1,3 mg/kg	0,05	Prüfhonig: Fremdgeschmack
Campher Paarweise Prüfung	Akazienhoni g	15	5-10 mg/kg	0,05	Prüfhonig:Schimmel, chemisch
Campher Dreiecksprüfung	Akazienhoni g	34 *	5-10 mg/kg	0,00 1	Prüfhonig:astringie- rend, kräftig
Menthol Paarweise Prüfung	Akazienhoni g	18	20-30 mg/kg	0,05	Prüfhonig: Hustenbonbon, kühlend

Tabelle 2: Geschmackliche Erkennungsschwellen von Thymol, Campher und Menthol in Honig. Die Prüfungen erfolgten mit einer in Sensorik geschulten Gruppe von Testpersonen.

*: Der Test mit Campher in Akazienhonig wurde zusätzlich noch mit Personen ohne spezielle Ausbildung in Sensorik geprüft. p = Irrtumswahrscheinlichkeit.

Rückstände nach Varroabehandlungen mit Komponenten von ätherischen Pflanzenölen

Thymol: In der Schweiz gilt für Thymol in Honig ein Toleranzwert von 0,8 mg/kg. Nach Behandlungen mit Apilife VAR in Herbst wurde im Frühlingshonig des nächsten Jahres höchstens 0.5 mg Thymol/kg gemessen (10). Wenn Thymol jedoch während des ganzen Jahres in Bienenvölkern verdampft (Dauerbehandlung mit Thymolrähmchen), kann es vorkommen, dass der Toleranzwert überschritten wird (11). Aus diesem Grund sollte die Anwendung von Thymol und Mischungen mit Thymol auf die Zeit nach der Honigernte zwischen August und November beschränkt bleiben.

Menthol und Campher: Menthol wird vor allem gegen die Tracheenmilbe eingesetzt. Eine gute varroazide Wirkung im Labortest ist für Menthol und für Campher nachgewiesen (12). Die sensorischen Erkennungsschwellen für diese beiden Stoffe liegen viel höher als beim Thymol. Dies ist eine günstige Voraussetzung für einen Einsatz in Bienenvölkern. Allerdings ist noch keine Anwendung von Menthol und Campher für die Praxis wissenschaftlich publiziert worden.

Zusammenfassung

Mit sensorischen Prüfungen wurden für drei organische Säuren und drei ätherische Pflanzenölen die geschmacklichen Erkennungsschwellen in Honig ermittelt. Sie lagen in folgenden Konzentrationsbereichen:

Organische Säuren:

Ameisensäure (150-600 mg/kg), Oxalsäure (300-900 mg/kg), Milchsäure (800-1600 mg/kg). Dabei erträgt der Geschmack von Honigen mit schwächerem Aroma (z.B. Akazienhonig) weniger Säurezusatz als die kräftigeren Honige (z.B. Honigtauuhonig).

Komponenten von ätherischen Ölen:

Thymol (1,1-1,3 mg/kg), Campher (5-10 mg/kg), Menthol (20-30 mg/kg)

Diese Stoffe werden bei der alternativen Varroabekämpfung in Bienenvölkern eingesetzt und gelangen zum Teil in den Honig. Die Vorschriften in der Lebensmittelgesetzgebung auf nationaler und internationaler Ebene verbieten beim Honig Zusätze, welche seinen Geschmack verändern. Dies bedeutet, dass die Rückstände dieser Substanzen im Honig unterhalb der Erkennungsschwellen bleiben müssen. In der Praxis sollten nur Anwendungsverfahren gewählt werden, bei denen Gewähr besteht, dass diese Anforderung eingehalten wird.

Nach Bogdanov S., Kilchenmann V., Fluri P., Bühler U., Lavanchy P. (1998) Einfluss von organischen Säuren und Komponenten ätherischer Öle auf den Honiggeschmack. Schweiz. Bienenztg. 121 (9) 581-585.

Literatur

1. DIN Norm: Paarweise Unterschiedsprüfung, DIN 10 954, DK 543.92 (1977). Deutsches Institut für Normung
2. DIN Norm: Dreiecksprüfung, DIN 10 951, DK 543.92.05 (1977). Deutsches Institut für Normung
3. Capolongo F., Baggio A., Piro R., Schivo A., Mutinelli F., Sabatini A.G., Colombo R., Marcazzan G.L., Massi S., Nanetti A., (1996). Trattamento della varroasi con acido formico: accumulo nel miele e influenza sulle sue caratteristiche, *L'Ape nostra Amica*, 18, 4-11
4. Handbook of Sensory Physiology, Vol.4, Chemical Senses: Taste, (1971) ed. Lloyd Beidler, Springer Verlag, Berlin
5. Stoya W., Wachendörfer G., Kary I., Siebentritt P., Kaiser E. (1986). Ameisensäure als Therapeutikum gegen Varroatose und ihre Auswirkungen auf den Honig, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 82, 217-221
6. Kary I. (1987). Untersuchungen zur Rückstandsproblematik in Bienenhonig im Rahmen der Varroatosebekämpfung, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen, Giessen, Deutschland
7. Mutinelli F., Baggio A., Capolongo F., Piro R., Prandin L., Biaison L. (1997). A scientific note on oxalic acid by topical application for the control of varroosis. *Apidologie*, 28, 461-462
8. Tüshaus M. (1993) Gaschromatographischer und sensorischer Thymolnachweis in Bienenhonig zur Beurteilung der Rückstandsproblematik bei der Varroabekämpfung mit ätherischen Ölen. Universität Hohenheim
9. Li M., Nelson D.L., Sporns P. (1993). Determination of menthol in honey by gas chromatography, *J. AOAC Internat.* 76, 1289-1295
10. Bogdanov S., Imdorf A. and Kilchenmann V. (1998). Residues in Wax and Honey after Apilife VAR Treatment, *Apidologie* 29 (6) 513-524.
11. Bogdanov S., Imdorf A., Kilchenmann V. und Fluri P. (1998). Rückstände in Honig nach Verwendung des Thymolrähmchens gegen die Varroa, *Schweiz. Bienenzeitung*, 121, 224-226.
12. Imdorf A., Kilchenmann V, Bogdanov S., Bachofen B., Beretta C. (1995). Toxic effects of thymol, camphor, menthol and eucalyptol on *Varroa jacobsoni* Oud. and *Apis mellifera* L. in a laboratory test, *Apidologie*, 26 (1) 27-31.