

Natürliche Bestandteile des Honigs: Hefen und deren Stoffwechselprodukte – Teil 2: Der Wassergehalt und die Wasseraktivität als Qualitätsparameter mit Bezug zum Hefewachstum

G. Beckh, P. Wessel und C. Lüllmann

Institut für Honiganalytik, Flughafendamm 9A, D-28199 Bremen

Zusammenfassung

Ein wesentlicher Faktor für das Wachstum bzw. Überleben von Mikroorganismen im Lebensmittel ist der Wassergehalt bzw. die Verfügbarkeit des Wassers als so genannte Wasseraktivität ausgedrückt. Hefen stellen geringere Ansprüche bezüglich des a_w -Wertes als Bakterien und spielen daher natürlicherweise in Honig eine wesentliche Rolle für den Verderb. Gesetzlich festgelegter Qualitätsparameter hinsichtlich dieser Problematik ist der Wassergehalt mit max. 20% (EU-Richtlinie 2001/110/EC), jedoch nicht der a_w -Wert.

Der Wassergehalt und die Wasseraktivität stehen aber in Beziehung zueinander. Eine mathematische Formel kann diese Beziehung nicht hinreichend erklären, da sie von mehreren Faktoren abhängt. Deshalb wird die Etablierung des a_w -Wertes als Messgröße in der Routineanalytik postuliert.

Summary

A most important factor for growth and survival of microorganisms in food is the moisture content resp. the water activity, known as a_w -value. Yeasts are less demanding regarding the a_w -value as bacteria thus representing naturally the most important microorganisms spoiling honey. Legally required quality parameter concerning this item is the moisture content with max. 20% (EU-Directive 2001/110/EC) but not the water activity.

Moisture content and water activity are related, although a mathematic formula cannot express the relation correctly because it depends on several factors. Based on this it is recommended to establish the determination of water activity in routine analysis.

Keywords: Honig, Hefe, Wachstum, Wassergehalt, Wasseraktivität / honey, yeast, growth, moisture content, water activity

Zu untersuchender Zusammenhang von Wassergehalt und a_w -Wert

In Teil 1 der Reihe „Natürliche Bestandteile des Honigs: Hefen und deren Stoffwechselprodukte“ wurde bereits die Wichtigkeit bzw. der Einfluss von Wassergehalt und -aktivität als relevante Wachstumsparameter für Hefen herausgearbeitet¹⁾. Der Honig bietet Mikroorganismen aufgrund des hohen osmotischen Stresses ein lebensfeindliches Milieu, und nur unter bestimmten Voraussetzungen gelingt es einigen Spezies, hier zu überleben und sich unter aeroben Bedingungen zu vermehren. Ein Faktor, der Überleben und Vermehrung begünstigt, ist ein erhöhter Wassergehalt respektive eine hohe Wasseraktivität. Unterhalb eines Wassergehaltes von 17,2% wird ein Honig selten gärungsgefährdet sein²⁾. Da jedoch die Bestimmung der Wasseraktivität

(ausgedrückt als a_w -Wert) nicht Bestandteil der Honig-Verordnung ist, sollte der Bezug dieser Parameter zueinander geklärt werden. Diese Ergebnisse sind Teil eines AiF-geförderten Projekts zum Thema: „Untersuchungen zum Einfluss der natürlichen Mikroflora auf Zusammensetzung und Sensorik des Importhonigs in Deutschland“. Dieses Vorhaben wurde aus Mitteln der industriellen Gemeinschaftsforschung (Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit/AiF) über den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) gefördert (Projekt-Nr.: AiF-FV 12521 BG).

Definition von Wassergehalt und Wasseraktivität

Unter dem Wassergehalt eines Honigs wird der refraktometrisch nach DIN 10752 ermittelte Gehalt an Wasser verstanden, angegeben als Massenanteil in % (g/100 g).

Die Wasseraktivität ist ein Parameter, um wässrige Lösungen und Feststoffe (Lebensmittel) bezüglich der Verfügbarkeit des Wassers für chemische, biochemische und mikrobielle Reaktionen zu vergleichen. Sie wird als a_w -Wert angegeben und ist definiert als der Quotient aus der Konzentration an Wasser in der Dampfphase im Luftraum über dem zu prüfenden Material und der Wasserkonzentration im Luftraum über reinem Wasser bei einer bestimmten Temperatur³⁾.

Ermittlung des Zusammenhangs von Wassergehalt und a_w -Wert

Im Zusammenhang mit den Parametern, die für das Hefewachstum von Bedeutung sind, die aber nicht routinemäßig im Honig untersucht werden, stand die Ermittlung des a_w -Wertes von 70 Handelshonigen. Des Weiteren wurde untersucht, ob zwischen dem gesetzlichen in der Honig-Verordnung festgelegten Parameter „Wassergehalt“ und der Wasseraktivität dieser Untersuchungshonige eine Korrelation besteht.

Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgte in Anlehnung an die entsprechende DIN 10752 mit einem digitalen Refraktometer der *Schmidt und Haensch GmbH & Co.*, Berlin (ATR Automatic Refractometer).

Die Bestimmung der Wasseraktivität wurde mit einem Präzisions-Feuchtemessgerät testo 650, *Testo GmbH & Co.*, bei Raumtemperatur vorgenommen.

Tab. 1 Die ermittelten Wassergehalte und a_w -Werte von 70 Probehonigen

Herkunft	Wasser- Gehalt [%]	a_w - Wert	Konsistenz des Honigs	a_w -Wert berechnet nach ⁵⁾	Differenz der Messwerte zu den berechneten Wasseraktivitäten
Polen Weißtanne	15,1	0,523	f	0,5075	-0,0155
Spanien Wald	15,5	0,537	f	0,5175	-0,0195
Bulgarien Akazie	16,2	0,543	f	0,5350	-0,0080
Blüte	17,1	0,547	f	0,5575	0,0105
Deutschland Wald	15,9	0,550	f	0,5275	-0,0225
Tschechien Wald	16,3	0,560	f	0,5375	-0,0225
überwiegend Mittel-/					
Südamerika Blüte	17,7	0,563	f	0,5725	0,0095
Italien Wald	15,7	0,566	f	0,5225	-0,0435
Deutschland Wald	15,2	0,567	f	0,5100	-0,0570
Mexico	17,4	0,567	tk	0,5650	-0,0020
Australien ela	15,8	0,568	f	0,5250	-0,0430
osteurop. Linde	17,7	0,569	f	0,5725	0,0035
überwieg. Südamerika					
Blüte	17,9	0,570	f	0,5775	0,0075
osteurop. Akazie	18,7	0,571	f	0,5975	0,0265
Rumänien Akazie	17,2	0,572	f	0,5600	-0,0120
Deutschland Wald	15,9	0,573	f	0,5275	-0,0455
Blüte	18,6	0,573	tk	0,5950	0,0220
Uruguay	16,4	0,575	tk	0,5400	-0,0350
Mischhonig	17,7	0,578	f	0,5725	-0,0055
China Akazie	16,2	0,580	f	0,5350	-0,0450
Südamerika					
Eucalyptuswald	16,8	0,583	k	0,5500	-0,0330
Blüte	17,9	0,585	f	0,5775	-0,0075
Rumänien Linde	17,9	0,586	tk	0,5775	-0,0085
Argentin 1a	16,8	0,586	tk	0,5500	-0,0360
Mexico Hochland	16,5	0,588	k	0,5425	-0,0455
China	18,2	0,588	tk	0,5850	-0,0030
Mexico	18,2	0,588	tk	0,5850	-0,0030
Cuba	17,6	0,588	k	0,5700	-0,0180
Polen Weißtanne	18	0,589	f	0,5800	-0,0090
mediterran Orange	17,5	0,594	tk	0,5675	-0,0265
Argentin	14,9	0,594	k	0,5025	-0,0915
Südamerika					
Eucalyptuswald	17,4	0,594	k	0,5650	-0,0290
China 34mm	18,4	0,594	tk	0,5900	-0,0040
Mexico Yucatan	19,3	0,595	f	0,6125	0,0175
China Linde	20,2	0,595	f	0,6350	0,0400
Mexico Yucatan	18,5	0,596	f	0,5925	-0,0035
China Acacia	18,4	0,596	f	0,5900	-0,0060
China weiß	17,3	0,602	k	0,5625	-0,0395
Argentin	17,2	0,603	k	0,5600	-0,0430
China 1a	16,9	0,603	k	0,5525	-0,0505
Mexico Yucatan	18,7	0,605	f	0,5975	-0,0075
China Buchweizen	17,1	0,606	k	0,5575	-0,0485
Vietnam	17,5	0,608	k	0,5675	-0,0405
China Vitex	19,2	0,609	f	0,6100	0,0010
China Acacia	19,4	0,609	tk	0,6150	0,0060
Deutschland Raps	17,1	0,610	k	0,5575	-0,0525
Indien Eucalyptus	19,1	0,610	f	0,6075	-0,0025
Argentin	17,8	0,612	tk	0,5750	-0,0370
Ost-Europa Weißtanne	19,1	0,613	tk	0,6075	-0,0055
China	17,4	0,614	k	0,5650	-0,0490
Argentinien	19,4	0,615	k	0,6150	0,0000
Guatemala	17,7	0,615	k	0,5725	-0,0425
Frankreich Sonnenblume	18,1	0,617	tk	0,5825	-0,0345
Vietnam	19,7	0,617	tk	0,6225	0,0055

Zunächst wurde eine Methodenkontrolle unter Wiederholbedingungen durchgeführt, um die folgenden Ergebnisse zu sichern. Es wurden zwei Honige – ein kristalliner und ein flüssiger – getestet. Hierbei wurde bei dem kristallinen Honig eine Standardabweichung von 0,003, bei dem flüssigen eine von 0,002 festgestellt (je $n = 10$). Die Methodenpräzision entspricht somit der vom Hersteller angegebenen Genauigkeit von $\pm 0,01$ Einheiten. Anschließend wurde dann die Korrelation von Wassergehalt und a_w -Wert überprüft, um einen eventuellen Zusammenhang zu verifizieren.

Die Korrelation von Wassergehalt und a_w -Wert

Bei der Überprüfung wurde ein Korrelationskoeffizient von 0,803 bei siebenzig getesteten Proben ermittelt. Für eine gesicherte statistische Aussage ist dieser Koeffizient unserer Ansicht nach nicht hoch genug, nichts desto trotz weist er auf einen generellen Zusammenhang hin (siehe Abb. 1 sowie Tab. 1).

Die Ermittlung der Korrelation bei Honigproben gleicher Konsistenzen ergab jeweils einen höheren Koeffizienten. Für flüssige Honige wurde $r = 0,867$ ($n = 31$) ermittelt, für kristalline $r = 0,872$ ($n = 19$) und für teilkristalline $r = 0,851$ ($n = 20$). Bogdanov et al.⁴⁾ stellten eine ähnliche, etwas niedrigere Korrelation zwischen Wassergehalt und a_w -Wert mit $r = 0,784$ fest.

Zusammenhang zwischen Wassergehalt und a_w -Wert

In der Literatur finden sich Angaben zum mathematischen Zusammenhang von Wassergehalt und a_w -Wert in Honig. Alcalá und Gomez⁵⁾ stellten folgende Formel zur Ermittlung des a_w -Werts auf:

$$a_w = 0,025 * \text{Wassergehalt in g/100 g} + 0,13.$$

Auch Estupinan et al.⁶⁾ bedienen sich einer ähnlichen Formel zur Beschreibung des Zusammenhangs:

$$a_w = 0,25463 + 0,01965 * \text{Wassergehalt in g/100 g}.$$

Der Vergleich von gemessenen a_w -Werten zu den nach *Alcala* und *Gomez*⁵⁾ errechneten Werten zeigte Abweichungen auf. Insgesamt 45-mal lagen die errechneten Werte über den gemessenen, einmal war das Ergebnis äquivalent und 24-mal lagen die errechneten unter den gemessenen Werten. Die Abweichungen lagen zwischen +0,0400 und -0,0915.

Auch die Ergebnisse, ermittelt nach der Formel von *Estupinan* et al.⁶⁾, passten nicht zu den von uns gemessenen Werten. 52-mal lagen die berechneten über den tatsächlich gemessenen Werten, 18-mal lagen sie darunter. Die Abweichungen betrugen hier maximal +0,057 bzw. -0,047 (vgl. hierzu auch Tab. 1).

Überprüfung/Konstanz der Ergebnisse

Um auszuschließen, dass die ermittelte Korrelation zufällig niedrig ausgefallen war, wurden erneut nach dem oben beschriebenen Verfahren weitere 58 Sortenhonige getestet. Der Korrelationskoeffizient fiel mit 0,659 noch niedriger aus (siehe Abb. 2 und Tab. 2).

Folglich bleibt festzustellen, dass die Wasseraktivität nicht ausreichend signifikant mit dem Wassergehalt korreliert, um einen Umrechnungsfaktor bzw. eine Formel zu ermitteln.

„Obwohl die Wasseraktivität ein sehr wichtiger Qualitätsfaktor ist, hat sich die Bestimmung in der Routine nicht durchgesetzt“⁷⁾. Sie spielt jedoch im Zusammenhang mit der Verderblichkeit von Lebensmitteln eine entscheidende Rolle, weshalb eine Etablierung des a_w -Werts als Messgröße in der Routineanalytik auch bei Honig zu begrüßen wäre. Auch *Bogdanov* et al.⁴⁾ wiesen darauf hin, dass nicht der Wassergehalt, sondern die Wasseraktivität für die Honigfermentation maßgeblich sei.

Tab. 1 (Fortsetzung) Die ermittelten Wassergehalte und a_w -Werte von 70 Probehonigen

Herkunft	Wassergehalt [%]	a_w -Wert	Konsistenz des Honigs	a_w -Wert berechnet nach ⁵⁾	Differenz der Messwerte zu den berechneten Wasseraktivitäten
China Blüte mit Linde	20	0,617	f	0,6300	0,0130
China Acacia	20,8	0,617	f	0,6500	0,0330
Mexico Yucatan	20	0,618	tk	0,6300	0,0120
Vietnam	18,7	0,619	f	0,5975	-0,0215
Mexico Yucatan	19,8	0,620	tk	0,6250	0,0050
China Linde	18,9	0,625	k	0,6025	-0,0225
Guatemala	20,5	0,625	k	0,6425	0,0175
Vietnam	20,2	0,626	tk	0,6350	0,0090
Mexico Yucatan	20	0,627	k	0,6300	0,0030
Mexico Yucatan	20,7	0,629	tk	0,6475	0,0185
Indien Eucalyptus	20,3	0,630	f	0,6375	0,0075
Mexico Yucatan	21,6	0,638	tk	0,6700	0,0320
Mexico Yucatan	21,2	0,641	tk	0,6600	0,0190
China	21,5	0,646	f	0,6675	0,0215
China	21,5	0,660	k	0,6675	0,0075
China Raps	21,4	0,669	k	0,6650	-0,0040

f: flüssig; tk: teilkristallin; k: kristallin

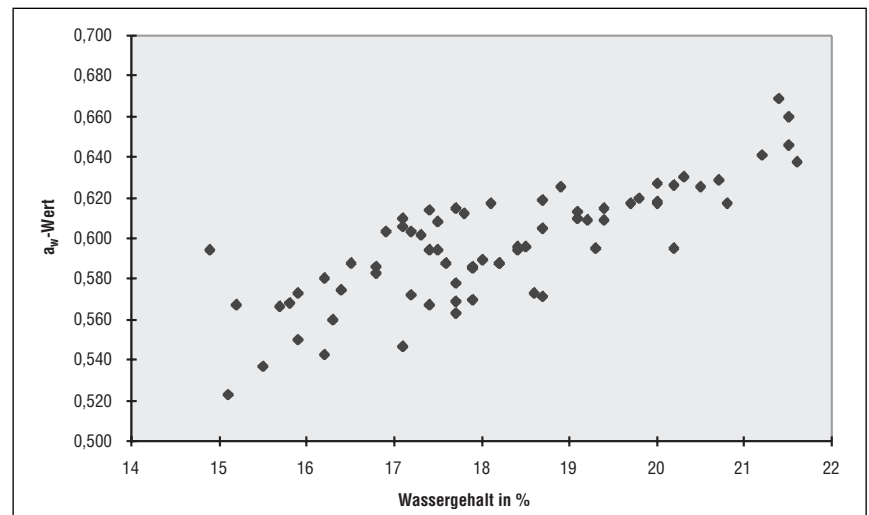


Abb. 1 Die Korrelation von Wassergehalt und a_w -Wert von 70 Honigproben

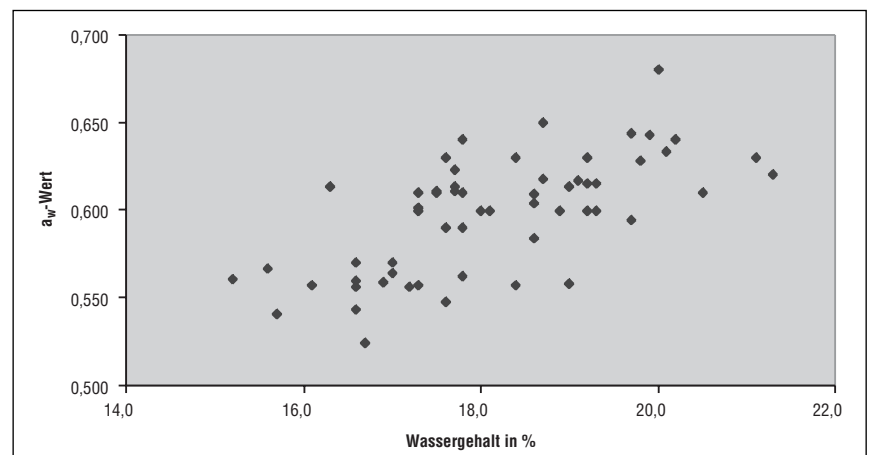


Abb. 2 Die Korrelation von Wassergehalt und a_w -Wert von 58 Honigproben

Tab. 2 Die ermittelten Wassergehalte und a_w -Werte von 58 Probenhonigen

Herkunft	Wassergehalt [%]	a_w -Wert
Raps, tschechisch	17,5	0,610
Linden, Rumänien	17,3	0,600
Akazien, Rumänien	18,1	0,600
Sonnenblumen, Argentinien	19,2	0,630
Sonnenblumen, Frankreich	21,1	0,630
Sonnenblumen, SO-Europa	21,3	0,620
Sonnenblumen, Türkei	20,5	0,610
Akazien, Rumänien	16,6	0,570
Akazien, SO-Europa	16,6	0,560
Linden, China	20,2	0,640
Linden, Rumänien	19,3	0,600
Akazien, SO-Europa	17,3	0,610
Akazien, SO-Europa	18,9	0,600
Raps, Deutschland	17,6	0,630
Akazien, Rumänien	17,0	0,570
Raps	18,0	0,600
Linden, China	19,2	0,600
Sonnenblumen, Frankreich	17,8	0,610
Linden, Rumänien	18,7	0,650
Sonnenblumen, Frankreich	18,4	0,630
Akazien, Ungarn	17,8	0,590
Raps, tschechisch	17,8	0,640
Rumänischer Polyflora	17,8	0,562
Australien	17,0	0,564
Kaschmir	16,6	0,543
Mexico	18,6	0,609
Mexico	18,7	0,618
Mexico Yucatan	18,6	0,604
Salvador	17,3	0,601

Herkunft	Wassergehalt [%]	a_w -Wert
Salvador	17,7	0,611
Kanada	17,7	0,613
Spanien Mandelblüten	15,2	0,561
Spanien Orangenblüten	15,7	0,541
Brasilien	16,9	0,559
Frankreich Alpenrosenblüte	16,1	0,557
Frankreich Lavendelblüte	16,6	0,556
Frankreich Provence	15,6	0,567
Frankreich Bio-Sonnenblumen	17,3	0,557
Kuba	17,2	0,556
Bulgarien Polyflora	16,7	0,524
Kaffee, Vietnam	19,7	0,644
Kaffee, Vietnam	19,2	0,615
Kaffee, Vietnam	19,3	0,615
Blüte, Brasilien	20,1	0,633
Eucalyptus, Brasilien	19,0	0,613
Blüte, Brasilien	19,1	0,617
Blüte, Brasilien	20,0	0,680
Blüte, Brasilien	16,3	0,613
Blüte, Brasilien	19,9	0,643
Blüte, Brasilien	19,8	0,628
Blüte, Mexico Yucatan	17,7	0,623
Blüte, Salvador	17,5	0,611
Blüte, Brasilien	17,6	0,590
Blüte, Vietnam	18,6	0,584
Blüte, Salvador	17,6	0,548
Blüte, Salvador	19,7	0,594
Blüte, Brasilien	19,0	0,558
Blüte, Brasilien	18,4	0,557

Literatur

- 1) *Beckh, G. und C. Lüllmann*: Natürliche Bestandteile des Honigs – Hefe und deren Stoffwechselprodukte. Teil 1: Hefegehalt. Dtsch. Lebensm. Rdsch. **95** (11), 457–463 (1999).
- 2) *Zander, E. und A. Maurizio*: Handbuch der Bienenkunde: Der Honig. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart (1975).
- 3) *Eisenbrand, G. und P. Schreier* (Hrsg.): Römpp Lexikon der Lebensmittelchemie. Thieme Verlag Stuttgart (1995).
- 4) *Bogdanov, S., K. Rieder und M. Rüegg*: Neue Qualitätskriterien bei Honiguntersuchungen. Apidologie **18** (3), 267–278 (1987).
- 5) *Alcala, M. und R. Gomez*: Calculo de la actividad del agua de la miel. Alimentation Equipos y Tecnologia **5**, 99/1006 (1990).
- 6) *Estupinan, S., E. Sanjuan, R. Millan und M. A. Gonzales-Cortes*: Calculo y aplicacion de modelos de prediccion de actividad de agua en mieles artesanales. Microbiology, Aliments, Nutrition **16** (4), 259–264 (1998).
- 7) Schweizerisches Lebensmittelbuch: Neuausgabe Kapitel 23A „Honig“. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern (1995).