

UNERWÜNSCHTE PFLANZENINHALTSSTOFFE IN BIENENPRODUKTEN (TEIL 2)

# Wie gelangen Pyrrolizidin Alkaloide vom Natterkopf in den Honig?

Stammen die Pyrrolizidin Alkaloide im Honig aus dem Nektar oder dem Pollen der Pflanzen?

MATTEO LUCCHETTI, AGROSCOPE, ZENTRUM FÜR BIENENFORSCHUNG, 3003 BERN



FOTOS UND DIAGRAMME: ZBF, AGROSCOPE



Nektar



Pollen



Wenn Honigbienen Nektar und Pollen von PA-haltigen Pflanzen sammeln, können diese unerwünschten Pflanzeninhaltsstoffe in den Honig gelangen.

Ungefähr 3 % aller Blütenpflanzen produzieren Pyrrolizidin Alkaloide (PA). Einerseits sind PA-haltige Pflanzen wie Natterkopf wichtige Nahrungsquellen für verschiedene Solitärbiene und deshalb für unser Ökosystem von Bedeutung. Andererseits können diese Pflanzeninhaltsstoffe in Lebensmittel gelangen und für den Konsumenten ein Gesundheitsrisiko darstellen.<sup>1,2</sup>

## Ist Nektar oder Pollen für PA im Honig verantwortlich?

Wir wollten untersuchen, ob PA im Honig ihren Ursprung im Nektar oder Pollen der Pflanzen haben. Da Pflanzenpollen gewisser PA-haltiger Pflanzen sehr hohe PA-Konzentrationen enthält, wurde in früheren Studien angenommen, dass Pollen die Hauptquelle für PA im Honig sei.<sup>3,4</sup> Honig entsteht jedoch hauptsächlich durch Aufkonzentrieren von Nektar und enthält nur Spuren von Pollen (weniger als 0,02 %). Somit kommt auch Pflanzennektar als PA-Quelle für Honig infrage. Allerdings war unklar, ob und welche Mengen an PA im Nektar vorhanden sind. Dieser Fragestellung wollten wir nachgehen und untersuchten deshalb Nektar und Pflanzenpollen.

## Natterkopf als Modellpflanze

Wir wählten Natterkopf als Modellpflanze, da diese PA-haltige Pflanze in Europa weitverbreitet ist und hauptsächlich für PA im europäischen Honig verantwortlich ist.<sup>5,6,7</sup>

## Sammeln von Nektar- und Pflanzenpollenproben

Wir haben zwei Standorte mit viel Natterkopf in der Umgebung von Bienenständen ausgewählt, einen Standort in der Nähe von Basel und



Der Natterkopf (*Echium vulgare*).



Zum Schutz vor Insekten eingepackte Natterkopf-Pflanze.

einen Standort im Tessin. Nektar und Pollenproben wurden jeweils im Juni und Juli 2013 und 2014 in der Umgebung der Bienenstände erhoben. Dazu wurden die Pflanzen ein bis zwei Tage vorher in ein Netz eingepackt, um zu vermeiden, dass Bienen und andere Insekten Nektar und Pollen einsammeln konnten. Nektar wurde mit Pipetten gesammelt und Pollen wurde in ein Lösungsmittel ausgeschüttelt.

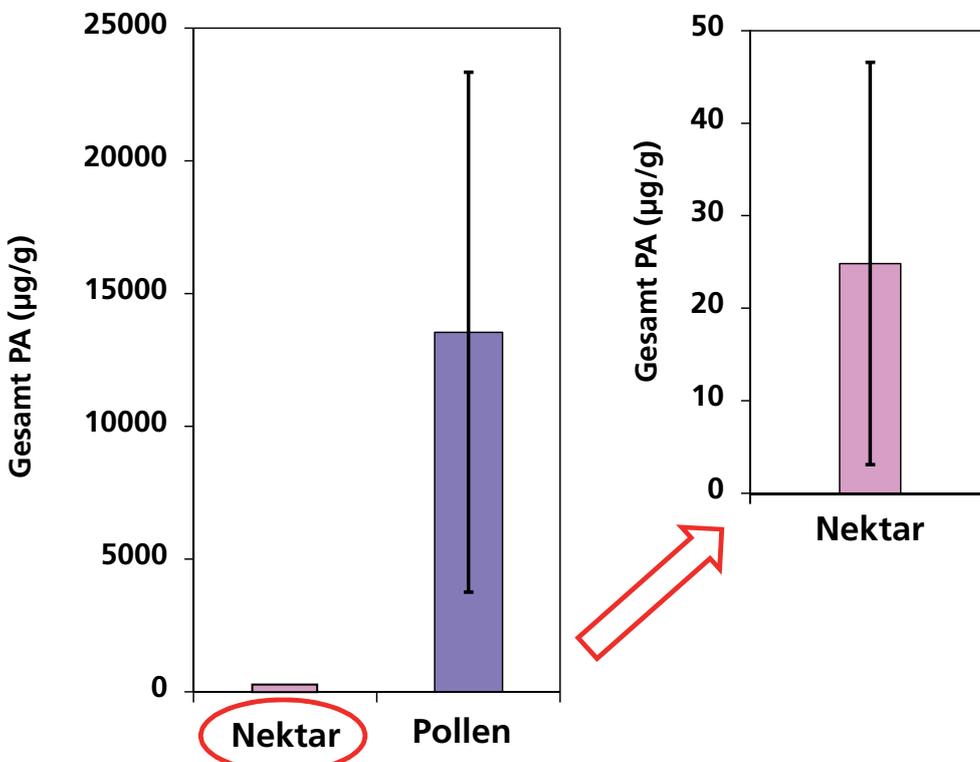
### Analyse auf PA

Die Honige wurden bei QSI (Quality Services International GmbH Bremen, D) auf PA untersucht. Nektar und Pollen wurden an der Universität Neuchâtel analysiert.

### Gesamt PA-Gehalt im Nektar im Vergleich zu Honig

Um die Hauptquelle von PA im Honig zu ermitteln, bestimmten wir als erstes den PA-Gehalt im Nektar und verglichen diesen mit dem PA-Gehalt im Honig. Im Nektar bestimmten wir einen durchschnittlichen PA-Gehalt von 25 µg/g (siehe Diagramm rechts unten), oder auf ein Kilogramm umgerechnet 25 000 µg/kg. In unsern Schweizer Mischhonigen haben wir einen PA-Gehalt bis maximal 162 µg/kg gemessen.<sup>7</sup> In einigen Ländern werden Natterkopf-Sortenhonige produziert. In solchen Honigen wurden teilweise noch höhere PA-Gehalte bis maximal 2850 µg/kg gemessen.<sup>8</sup> Unsere gemessenen PA-Konzentrationen im Nektar sind also höher als die höchsten Gehalte im Honig. Folglich sind diese Werte ausreichend, um die im Honig bestimmten PA-Gehalte erklären zu können. Nektar kann also eine wichtige PA-Quelle für Honig sein.

### Gesamt PA-Gehalt im Pollen im Vergleich zu Nektar



Gesamt PA-Konzentration in Nektar (rosa) und Pflanzenpollen (lila). Die durchschnittliche PA-Konzentration im Nektar war 25 µg/g und im Pollen 13 551 µg/g. Insgesamt wurden 20 Nektar- und 14 Pollenproben aus Basel sowie 16 Nektar- und 13 Pollenproben aus dem Tessin untersucht.

### Gesamt PA-Gehalt im Pollen im Vergleich zu Honig

Pflanzenpollen enthielt sehr hohe PA-Gehalte (13 551 µg/g; siehe nebenstehendes Diagramm), etwa 500-mal höhere PA-Gehalte als Nektar (25 µg/g). Das scheint auf den ersten Blick sehr hoch zu sein. Pollen ist jedoch im Honig nur in äusserst kleinen Spuren vorhanden (weniger als 0,02 %). Sedimentanalysen zeigen, dass Pollen

im Honig einen Anteil von weniger als 1:5000 hat. Die PA des Pollens werden im Honig deshalb sehr stark verdünnt. Die im Honig enthaltene Pollenmenge ist folglich viel zu klein, um die PA-Gehalte im Honig deutlich erhöhen zu können.

### PA Untergruppen im Natterkopf

Natterkopf enthält mehrere verschiedene Natterkopf-typ PA-Untergruppen. Die wichtigsten Untergruppen sind Echimidin (Echimidin/+N-oxid) oder Echivulgarin (Echivulgarin/+N-oxid).

### Vergleich des PA-Musters von Honig mit dem Muster von Nektar und Pollen

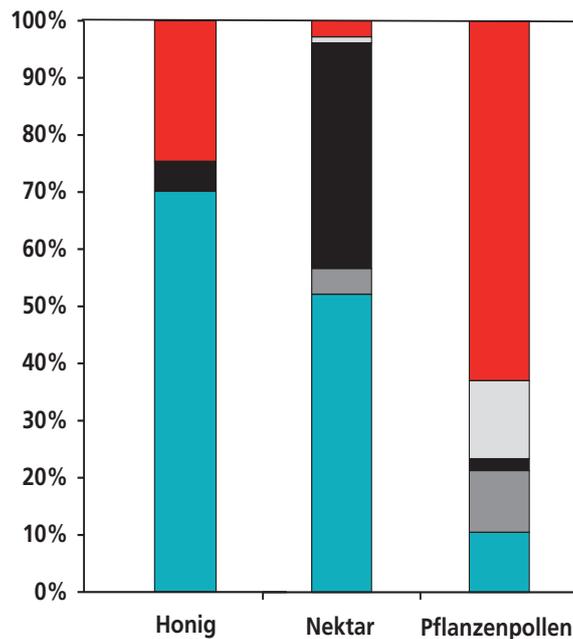
In einem zweiten Schritt untersuchten wir die verschiedenen Natterkopf-typ PA-Untergruppen. Das PA-Muster von Nektar und Pollen wurde mit dem PA-Muster von Honig verglichen. Im Honig war Echimidin das wichtigste PA (siehe im nebenstehenden Diagramm den türkisblauen Anteil). Auch Nektar enthielt hauptsächlich Echimidin. Pollen zeigte jedoch ein deutlich anderes Muster als Honig oder Nektar. Im Pflanzenpollen machte Echivulgarin den Hauptanteil aus (siehe im nebenstehenden Diagramm den roten Anteil). Da Honig und Nektar ein ähnliches Muster aufweisen, lässt sich daraus schliessen, dass PA im Honig hauptsächlich aus Nektar stammen und nur ein kleiner Anteil aus Pollen.

### Schlussfolgerung

Der PA-Gehalt im Nektar bestimmt weitgehend den PA-Gehalt im Honig. Die im Honig enthaltene Pollenmenge ist viel zu klein, um die PA-Gehalte im Honig deutlich zu erhöhen. Ausserdem gleicht das PA-Profil von Honig dem Profil von Nektar und unterscheidet sich deutlich vom Pollenprofil. Beide Untersuchungen zusammen zeigen, dass Natterkopf PA im Honig hauptsächlich aus dem Pflanzennektar stammen.

Es wurde auch schon diskutiert, ob PA-haltiger Pollen im Honig durch Filtration entfernt werden soll. Dies um den PA-Gehalt im Honig zu senken.

### Vergleich des PA-Musters von Honig mit dem Muster von Nektar und Pollen



PA-Muster in Honig, Nektar und Pflanzenpollen: türkisblauer Anteil = Echimidin; roter Anteil = Echivulgarin. Weitere Natterkopf-typ PA-Untergruppen: hellgraue und schwarze Anteile. Nektar, aber nicht Pollen, zeigt ein ähnliches Muster wie Honig.

Wir konnten nun mit dieser Arbeit zeigen, dass Pollen viel weniger zur PA-Belastung eines Honigs beiträgt als Nektar. Folglich senkt Pollenfiltration den PA-Gehalt im Honig nicht wesentlich. Da die geografische und botanische Herkunft von Honig hauptsächlich mit Hilfe des im Honig vorhandenen Pollens bestimmt wird, wäre es problematisch, den Pollen aus dem Honig zu filtrieren.

Diese Arbeit war Teil meiner Doktorarbeit. Weitere Details können in folgender wissenschaftlicher Publikation nachgelesen werden.<sup>9</sup> Zusätzliche Informationen finden Sie auch auf unserer Webseite: [www.apis.admin.ch](http://www.apis.admin.ch)>Bienenprodukte >Honig>Schadstoffe im Honig>Pyrrolizidin Alkaloide 

### Verdankungen

Für diese Studie wurde ich mit einem Doktorandenstipendium von Agroscope unterstützt. Ich bedanke mich bei Dr. Christina Kast für die Betreuung dieser Arbeit und Dr. Christophe Praz und Dr. Gaetan Glauser für Ihre Betreuung sowie Hilfe während den analytischen

Arbeiten zur Bestimmung von PA in Nektar und Pollen an der Universität Neuchâtel (Unine).

### Literatur

- Mulder, P. P. J.; López Sánchez, P.; These, A.; Preiss-Weigert, A.; Castellari, M. (2015) Occurrence of Pyrrolizidine Alkaloids in food. *EFSA supporting publication*. EN-859: 1–114.
- EFSA (European Food Safety Authority) (2016) Dietary exposure assessment to pyrrolizidine alkaloids in the European population. *EFSA Journal* 14(8): 4572.
- Boppré, M.; Colegate, S. M.; Edgar, J. A. (2005) Pyrrolizidine alkaloids of *Echium vulgare* honey found in pure pollen. *J Agric Food Chem*. 53: 594–600.
- Edgar, J. A.; Colegate, S. M.; Boppré, M.; Molyneux, R. J. (2011) Pyrrolizidine alkaloids in food: A spectrum of potential health consequences. *Food Addit Contam Part A* 28 (3): 308–324.
- Dübecke, A.; Beckh, G.; Lüllmann, C. (2011) Pyrrolizidine alkaloids in honey and bee pollen. *Food Addit Contam Part A* 28 (3): 348–358.
- Kast, C.; Dübecke, A.; Kilchenmann, V.; Bieri, K.; Böhlen, M.; Zoller, O.; Beckh, G.; Lüllmann, C. (2014) Analysis of Swiss honeys for pyrrolizidine alkaloids. *J Apicult Res* 53 (1): 75–83.
- Kast, C. (2017) Unerwünschte Pflanzeninhaltsstoffe in Bienenprodukten (Teil 1): Untersuchungen von Schweizer Honig auf Pyrrolizidin Alkaloide. *Schweizerische Bienen-Zeitung* 12: 16–18.
- Betteridge, K.; Cao, Y.; Colegate, S. M. (2005) Improved method for extraction and LC-MS analysis of pyrrolizidine alkaloids and their N-oxides in honey: Application to *Echium vulgare* honeys. *J Agric Food Chem*. 53(6): 1894–1902.
- Lucchetti, M. A.; Glauser, G.; Kilchenmann, V.; Dübecke, A.; Beckh, G.; Praz, C.; Kast, C. (2016) Pyrrolizidine alkaloids from *Echium vulgare* in honey originate primarily from floral nectar. *J Agric Food Chem*. 64: 5267–5273 (doi:10.1021/acs.jafc.6b02320).