

Pyrrrolizidin-Alkaloide: Honig, Pollen, Bienen

Prof. Dr. Werner von der Ohe

Pyrrrolizidin-Alkaloide (PA) sind eine Gruppe von pflanzlichen Sekundärstoffen die über 660 verschiedene Strukturen umfasst. PA schützen die Pflanze vor Fressfeinden. Das Vorkommen toxischer PA ist nahezu ausschließlich auf vier nicht direkt miteinander verwandter Pflanzenfamilien beschränkt; Asteraceae (Senecioneae und Eupatorieae), Boraginaceae, Apocynaceae und den Genus *Crotalaria* innerhalb der Fabaceae. Nicht jedes PA ist toxisch. Die Toxizität hängt von Veränderungen an der Grundstruktur ab (reduzierte Form, Doppelbindung 1-2 C-Atom, Veresterungen, etc.).



Borago (Borretsch) © W. von der Ohe



Eupatorium (Wasserdost) © S. Aboling



Echium (Natternkopf) © W. von der Ohe



Senecio (Greiskraut) © S. Aboling

Die Pyrrrolizidin-Alkaloide können durch beständige Aufnahme in den Körper zu Leberschäden (chronische Giftigkeit) führen. Zudem stehen einige der PA in Verdacht krebserregend (kanzerogen) und erbgutschädigend (genotoxisch) zu sein. Es besteht die Möglichkeit, dass Lebens- oder Futtermittel potentiell mit PA belastet sein können. Eine mögliche Gefährdung von Weidetieren durch die Ausbreitung von *Senecio jacobea* (Jakobskreuzkraut) sowie anderen *Senecio*-Arten auf Weiden wird diskutiert. Die Ausbreitung auf Wiesen ist bedenklicher, da durch das Mähen PA-haltige Pflanzen in Heu oder Silage „versteckt“ sein können. PA wurden

auch in Kräutertees, Nahrungsergänzungsmitteln, Gewürzen, Kräutern etc. nachgewiesen, aber auch in Honigen und Pollen, und stellen somit ein potentielles Gesundheitsrisiko für Konsumenten dar.

Honig: Von den kritischen Pflanzengattungen sind Echium (Natternkopf) und Borago (Borretsch) aus der Familie der Boraginaceae sowie Eupatorium (Wasserdost) aus der Familie der Asteraceae Bienennährpflanzen, die intensiv von Bienen befliegen werden. Obwohl Senecio-Arten (u.a. Jakobs-Kreuzkraut) nicht zu den klassischen, eher unattraktiven Bienenweidepflanzen gehören, werden sie von Honigbienen befliegen und entsprechend wurden PA aus Senecio-Arten in Honigen nachgewiesen.

Die Ergebnisse der Autoren der Universitäten Braunschweig und Würzburg sowie dem LAVES Institut für Bienenkunde Celle (Kempf, M. et al. Mol. Nutr. Food Research 52, 2008, S. 1193-1200) haben allerdings gezeigt, dass bisher nur in den Honigen PA detektiert wurden, in denen auch Pollen der entsprechenden kritischen Pflanzengattungen nachgewiesen wurden. Gleichwohl zeigen unsere Daten, dass es keinen gesicherten Zusammenhang zwischen Anzahl kritischer Pollenkörner und PA-Gehalt gibt.

Aktuell wurde in 2 Studien nachgewiesen, dass in belasteten Honigen im Laufe der Zeit immer weniger PA nachgewiesen werden. Insbesondere PA mit der oxidierten Struktur, die so genannten PANO (N-Oxid-Pyrrolizidinalkaloide), „verschwinden“, wobei alles auf einen Abbau hindeutet. (Gottschalk et al., Food Additives & Contaminants: A, 1-18, 2018, Kaltner et al., J. Agriculture and Food Chemistry, 5221-5228, 2018).

Derzeit ist noch kein Grenzwert vorgeschlagen resp. festgelegt worden. Nach einer aktuellen Veröffentlichung der EU Verbraucherschutzbehörde EFSA („Risks for human health related to the presence of pyrrolizidine alkaloids in honey, tea, herbal infusions and food supplements“. 27. Juli 2017, EFSA Journal 2017; 15(7): 4908) beträgt die maximale tägliche Aufnahmemenge 0,0237 µg PA/kg Körpergewicht (MOE). Dieser Wert ergibt sich aus dem mittels Tierversuchen ermittelten Referenzpunkt von 237 µg/kg KG sowie einer 10.000fachen Sicherheitsmarge. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) empfiehlt, dass eine tägliche Aufnahmemenge von 0,0237 µg pro kg Körpergewicht (entspricht bei 60 kg Körpergewicht 1,42 µg/Tag) nicht überschritten werden sollte. Bei einem Honigkonsum von 20 g Honig pro Tag und einem Körpergewicht von 60 kg liegt danach der Richtwert bei max. 71 µg PA/kg Honig, bei einem Konsum von 10 g bei 142 µg PA/kg Honig. Nach den bisherigen Empfehlungen des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR Nr. 038/2011 vom 11. August 2011, ergänzt am 21. Januar 2013, ergänzt 020/2018 vom 14.06.2018) kann man davon ausgehen, dass für den durchschnittlichen Erwachsenen bezogen auf Honigkonsum und Körpergewicht beim Verzehr von Honig mit ≥ 474 µg/kg PA eine gesundheitliche Beeinträchtigung möglich ist. Der Entwurf einer neuen EU Verordnung sieht für Pollen einen Höchstmengewert von 500 µg/kg ab 01. Juli 2022 vor.

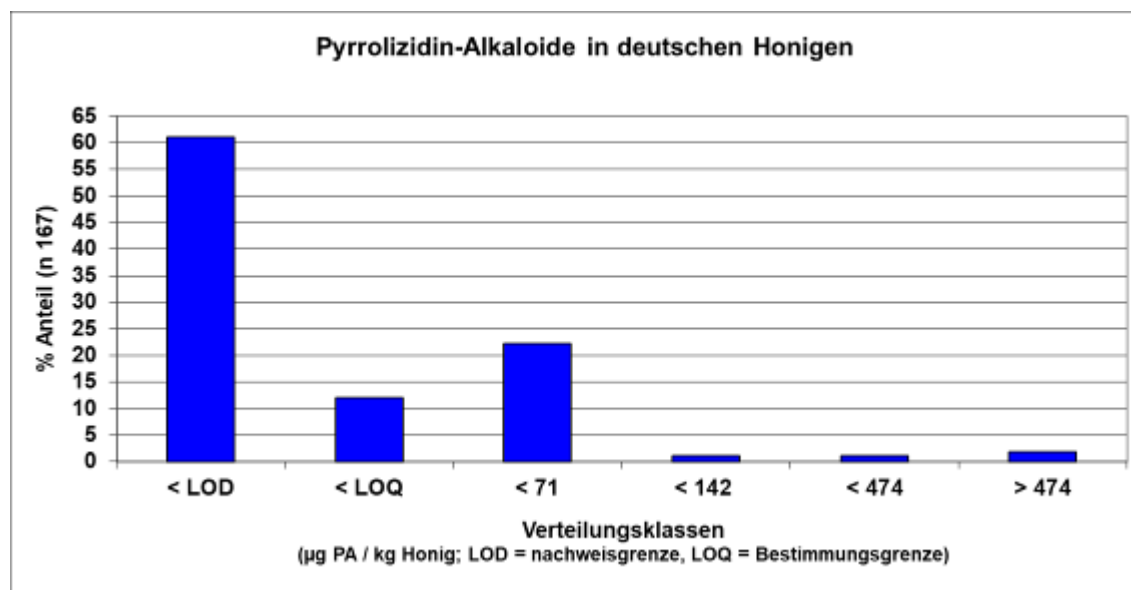
Das BfR empfiehlt den Personen mit einem hohen Honigkonsum zwischen verschiedenen Sorten/Herkünften zu wechseln. Hierbei ist insbesondere zu berücksichtigen, dass die meisten deutschen Honige keine PA aufweisen. D.h., dass man bei einem hohen Konsum von verschiedenen Honigen (diverse Sorten/Herkünfte) vorhandene PA in einzelnen Honigen durch die am häufigsten vorkommenden PA freien Honige „verdünnt“.

In Kooperation mit dem LAVES Lebensmittel- und Veterinärinstitut Braunschweig/Hannover wurden Untersuchungen von Honigen bzgl. PA-Gehalt und botanischer Herkunft durchgeführt. In dem Projekt wurden zur Klärung der Fragen vorerst ca. 200 authentische Honige aus Deutschland sowie authentische Importware inkl. per se kritische Honige auf PA-Gehalte und das jeweilige Pollenspektrum untersucht.

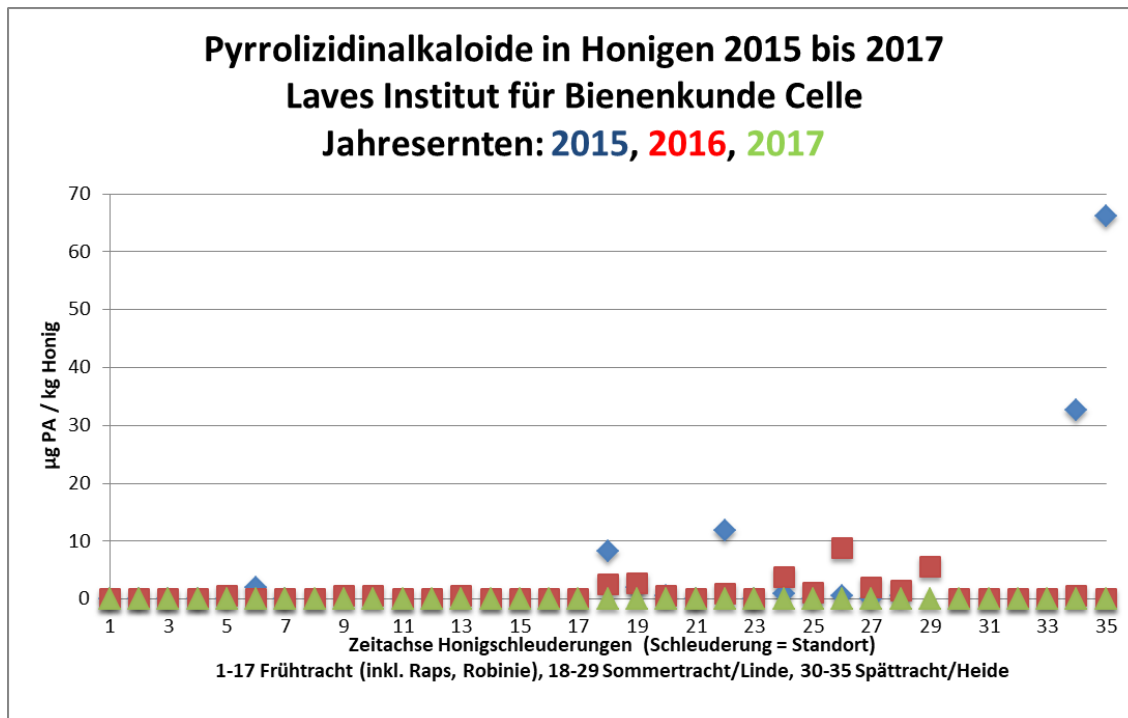
Bisherige Ergebnisse belegen, dass deutsche Honige keine bzw. sehr geringe PA-Gehalte aufweisen. Gleichwohl gibt es auch in Deutschland Ausnahmen. Vereinzelt wiesen auch Honige mit Anteilen von Kreuzkrautgewächsen (Senecio) erhöhte Werte auf.

Kritisch sind insbesondere Honige aus Australien, Neuseeland, Südamerika, Spanien, wo großflächig Echiumbestände auftreten können.

Die relative Unbedenklichkeit bei deutschen Honigen wurde durch weitere Untersuchungen zahlreicher, typischer Honigernten unterstützt. Nach den bisherigen Untersuchungen scheint Kreuzkraut (Senecio) nicht besonders attraktiv für Bienen zu sein. Im Frühjahr sind z.B. Raps- und Obstblüten wesentlich attraktiver als zeitgleich blühende Kreuzkrautarten. Die meisten Honige in Deutschland werden vor allem im Frühjahr und Frühsommer geerntet. Viele Kreuzkrautarten (Senecio) und Wasserdost (Eupatorium) blühen erst relativ spät im Jahr. Zu dieser Zeit ist bei den meisten Imkern die Honigernte für das laufende Jahr bereits abgeschlossen.



Die Untersuchungen zeigen auch, dass bei einem geringen Nektarangebot für die Bienenvölker der Eintrag von weniger attraktiven PA-haltigen Pflanzen größer sein kann als bei einem guten Nahrungsangebot. In letzterem Fall war, obwohl PA-haltige Pflanzen an demselben Standort wie im Vorjahr blühten, der Eintrag an PA in den Honigen deutlich geringer, da andere Pflanzen wie die Heide sehr viel Nektar gegeben hatten.



Pollen: Native Pollen von PA-Pflanzen können bis zu 4000 µg/g PA enthalten (z.B. *J. vulgaris* 3300 µg/g, *E. vulgare* 900 µg/g oder *E. cannabinum* 600 µg/g).

Aus diesem Grund wurde seitens der Arbeitsgruppe Beuerle (TU Braunschweig), Kempf (Uni Würzburg) und K. von der Ohe (LAVES Institut für Bienenkunde Celle) eine Reihe von kommerziellen Pollenproben (Pollenhöschen angeboten als Nahrungsergänzungsmittel) auf PA untersucht. Im Vergleich zu Honig war die Rate an positiven Proben (31% positive Proben gegenüber 9% bei Honig) und die mittlere gefundene Konzentration (ca. 5000 µg/kg im Vergleich zu Honig mit 50 µg/kg) um den Faktor 100 höher als bei zeitgleich untersuchten Honigproben. Parallel durchgeführte Pollenanalysen zeigten, dass sowohl in Pollen als auch in Honig *Echium spp.*, gefolgt von *Eupatorium spp.* die ursächlichen pflanzlichen Quellen für die PA darstellten. (Kempf, M.; T. Beuerle, K. von der Ohe et al. Pyrrrolizidine alkaloids in pollen and pollen products, Mol. Nutr. Food Res., **54**, 2010: 292–300).

Da der empfohlene tägliche Pollenkonsum mit ca. 5-10 g angegeben wird, ist bei entsprechenden Nahrungsergänzungsmitteln mit hohem Pollenanteil von PA-Pflanzen mit hohen PA-Belastungen zu rechnen und diese sind somit als kritisch und nicht verzehrfähig zu betrachten. Jeder Verkäufer von Pollen sollte sich dieser Problematik bewusst sein. Imkern, die zugekauften Pollen weiterverkaufen, ist dringend anzuraten nur Pollen zu vermarkten, von dem sie die genaue botanische Herkunft oder die Gehalte an Pyrrrolizidin-Alkaloiden kennen. Dies bedeutet, dass man vom Großhändler entsprechende Zertifikate verlangt. Der Entwurf einer neuen EU Verordnung sieht für Pollen einen Höchstmengenwert von 500 µg/kg ab 01. Juli 2022 vor.

Bienen: Untersuchungen der TU Braunschweig und des LAVES Institut für Bienenkunde Celle haben den Einfluss der PA auf die Honigbiene und das Bienenvolk näher beleuchtet. Dabei zeigte sich, dass Arbeiterinnen relativ tolerant gegenüber PA sind und Konzentrationen bis zu 0.2% (entspricht ca. dem Maximalgehalt, der natürlicherweise in Pflanzen z.B. Pollen zu erwarten ist) in der Nahrung ohne gravierende negative Effekte überstehen können. Ein anderes Bild bietet sich jedoch für die Larvenstadien. Diese reagieren etwa 10 mal empfindlicher auf PA als die adulten Bienen und sind dem Einfluss der PA auch wesentlich länger ausgesetzt, da sie in der Zelle während ihrer Fressphase im Futter „schwimmen“ und die PA nicht über die Kotblase entgiften können. Wenn nun zusätzlich zum Futtersaft (nahezu PA frei, da über die produzierende Ammenbiene PA-entgiftet) PA-haltiger Honig und vor allem PA-reicher Pollen gefüttert werden, könnten unter ungünstigen Eintragsbedingungen PA-Level erreicht werden, die einen negativen Einfluss auf die Entwicklung der Larve haben.

In einem Fütterungsexperiment konnte gezeigt werden, dass die natürlichen PA-Gehalte in Echium-Nektar Sammelbienen nicht abschrecken und somit bei einem entsprechenden Nektarangebot in den Stock eintragen werden. Zugleich haben die toxikologischen Versuche gezeigt, dass Bienen in der Lage sind, mit natürlicherweise im Nektar vorkommenden PA-Konzentrationen zurechtzukommen. (Reinhard, A., Einfluss von Pyrrolizidinalkaloiden auf die Honigbiene (*Apis mellifera*), Dissertation, TU Braunschweig 2011).

Deutsche Honige sind bzgl. PA-Gehalte unbedenklich. Pyrrolizidin-Alkaloide in Honigen können vermieden werden, wenn Massentrachten von PA-haltigen Pflanzen gemieden werden.

Siehe auch:

Beuerle, T., W. von der Ohe, T. Blacquièrre: Pyrrolizidin-Alkaloide – Giftige (Bienen)-Weide.

ADIZ **45** (10) 2011: 12-13

Beuerle, T., W. von der Ohe, T. Blacquièrre: Pyrrolizidin-Alkaloide – Was bedeutet dies für Bienen, Honig und Pollen?

ADIZ **45** (10) 2011: 14-15

Ohe, W. von der, A. Last, A. Huckauf

Sommerhonig – aber sicher! Tipps und Techniken zur Minimierung von Pyrrolizidin-Alkaloiden im Sommerhonig. Molfsee 2018, 23 Seiten

http://www.laves.niedersachsen.de/download/130384/Pyrrolizidinalkaloide_-_Sommerhonig_aber_sicher_.pdf

Lebensmittelverband Deutschland: Code of Practice zur Vermeidung und Verringerung der Kontamination von Lebensmitteln mit Pyrrolizidinalkaloiden <https://www.lebensmittelverband.de/de/presse/pressemitteilungen/pm-20200504-cop-zur-minimierung-von-pyrrolizidinalkaloiden-in-lebensmitteln-veroeffentlicht>

Kooperationspartner:

Dr. Till Beuerle, Dr. Annika Reinhardt (TU Braunschweig)

Dr. M. Kempf (ehemals Universität Würzburg)

Dr. Monika Bronner, Dr. Lilli Reinhold (LAVES Lebensmittel- und Veterinärinstitut Braunschweig/Hannover)

Dr. Aiko Huckauf (Stiftung Naturschutz Schleswig-Holstein)