

Bienenhonig und GC-Analyse

Bienenhonig, der als Naturprodukt besonders reiner Qualität gilt, wird mit sensitiven Methoden äußerst streng überwacht. Obwohl sich Kontaminationen des Nektars in den Blüten von Obst- oder Rapsblüten durch Spritzmittel deutlich nachweisen lassen, verläuft die Suche nach ihnen im geernteten Honig meist negativ. Wie kann das sein? GC- und GCMS-Analytik hilft nachzuweisen, dass Bienen Pflanzenschutzmittel schon während des Flugs abbauen können.

Einheimischer Honig zählt zu den Lebensmitteln, die am geringsten mit Rückständen aus Umweltschadstoffen und Pflanzenschutz belastet sind. Obwohl in Deutschland der Pro-Kopf-Verbrauch von Honig mit 1,5 kg eher unbedeutend ist im Vergleich zu Fleisch, Gemüse und Obst im Warenkorb, wird er analytisch dennoch so geprüft, als wäre er eines der Hauptnahrungsmittel für die Menschen.

An der Landesanstalt für Bienenkunde der Universität Hohenheim werden seit 1988 Rückstandsanalysen bei mehreren tausend Honigen pro Jahr durchgeführt. Dabei wird die Qualität überwacht, aber vor allem sollen Einflussfaktoren identifiziert werden, die eventuell das Image des einheimischen Honigs gefährden könnten. Die Ergebnisse sind in erster Linie für die Beratung der Imker wichtig. Die Kriterien der Honiganalyse kommen der Trinkwasseruntersuchung sehr nahe – mit Bestimmungsgrenzen im einstelligen ppb-Bereich.

Warum wird so verfahren?

Ursache dafür ist ein gesetzlicher Automatismus, der dann aktiv wird, wenn für relevante Schadstoffe in einem Nahrungsmittel keine Höchstmengen festgelegt wurden. In diesen Fällen wird für pflanzliche Lebensmittel ein zulässiger Höchstwert festgelegt, meist 10 bzw. 50 µg/kg. Da in früheren Jahren Honig den pflanzlichen Lebensmitteln zugeordnet wurde (heute wird er der tierischen Herkunft zugeordnet), wurden Analyseverfahren entwickelt und etabliert, die diese gesetzlichen Höchstwerte erfüllen. Damit wird der Bienenhonig, als Naturprodukt besonders rein angesehen, mit sensiblen Messtechniken äußerst streng kontrolliert.

Tatsächlich ist es auch mit sehr empfindlichen Methoden nicht einfach, beispielsweise Pflanzenschutzmittelrückstände im Honig nachzuweisen, obwohl Spritzmittel auf Kulturpflanzen in Blüte ausgebracht werden, die gleichzeitig wichtige Nektar- und Pollenquellen für Honigbienen und

andere Blütenbesucher sind. Zwar lassen sich Kontaminationen des Nektars in den Blüten von Obst- oder Rapsblüten durch Spritzmittel deutlich nachweisen, dennoch verläuft die Suche nach ihnen im geernteten Honig negativ. Diesen Widerspruch aufzuklären, beschreibt dieser Beitrag.

Honig in der GC-Analyse

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Labor-, Freiland- und Zeltversuche durchgeführt, bei denen die Spritzmittelwirkstoffe praktisch von der Blüte bis in den erntereifen Honig im Bienenstock verfolgt wurden. Dazu war es notwendig, zuverlässige minimierte Extraktionsverfahren und hoch empfindliche Messinstrumente zur Verfügung zu haben. Ziel war es, die im Pflanzenbestand applizierten Wirkstoffe im Sammelgut von Bienen, das in den Honigblasen transportiert wird, nachweisen zu können. Die Analysen wurden mit den Shimadzu Gas-Chromatographen GC-17A bzw. GC-2010, jeweils mit ECD-Detektoren ausgestattet, sowie einem GCMS-QP5050A durchgeführt.

Honigbienen befliegen je nach Pflanze und Witterung zwischen 50 und mehreren hundert Blüten, bevor sie mit einer gefüllten Honigblase zum Bienenstock zurückkehren. Sie sind bei ihren Sammelflügen „blütenstet“, d.h. sie befliegen nur eine Pflanzenart und sichern damit auch die Bestäubung (s. Abb. 1 und 2).

Mit geeigneten Versuchsbedingungen kann man sicherstellen, dass alle Sammlerinnen tatsächlich in die Versuchspartizelle fliegen, etwa ein gespritztes Rapsfeld. Jede Biene transportiert durchschnittlich etwa 40 µl Nektar. Darin befinden sich die Wirkstoffe aus der Spritzmittelanwendung, die später im Labor gemessen werden.

Zunächst müssen die heimkehrenden Sammelbienen am Flugloch abgefangen werden. Das geschieht mit einem umgebauten Autostaubsauger, der die Bienen mit CO₂-Schneeschockartig betäubt. Im Labor werden ihre Honigblasen – bis zu 2000 pro Versuch – einzeln präpariert (s. Abb. 3), die gesuchten Wirkstoffe über ein Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren isoliert und anschließend gas-chromatographisch bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bienen Pestizidkonzentrationen im mittleren ppm-Bereich in den Blüten vorfinden und zusammen mit dem Nektar transportieren. Auffällig ist, dass zwischen den einzelnen Bienen einer Serie sehr hohe Schwankungsbreiten gemessen werden, obwohl alle



Abb. 1: Biene beim Anflug auf eine Apfelblüte



Abb. 2: Phaceliablüte mit Pollensammerlin

Bienen zur gleichen Zeit den Pflanzenbestand angefliegen haben. Bei einigen Nektarsammlerinnen wird eine extrem niedrige Belastung der Honigblase festgestellt, die mit 0,1 pg/µl unter der Bestimmungsgrenze liegt. Eigentlich wäre aufgrund der hohen Zahl der angeflogenen Blüten ein eher ausgeglichener Wirkstoffpegel in den Honigblasen zu erwarten gewesen.

Bienen unter Laborbedingungen

Dieser Frage wurde mit Laborkäfigversuchen nachgegangen, bei denen Biengruppen in Käfigen mit wirkstoffhaltigen Zuckerlösungen gefüttert wurden. Nach einem festgelegten Zeitplan wurden die Honigblasen dieser Biengruppen untersucht, um festzustellen, ob es im Körper der Bienen zu einer Reduktion der Wirkstoffe kommen kann. Tatsächlich konnte bei einigen lipophilen Substanzen eine radikale Verminderung des Wirkstoffgehalts festgestellt werden. Offensichtlich diffundieren die Wirkstoffmoleküle in die Gewebewand der Honigblase. Dies lässt den Schluss zu, dass Bienen schon während des Sammelflugs Pflanzenschutzmittel aus dem Sammelgut abbauen können. Da Bienen unterschiedlich lange in den Pflanzenbeständen sammeln, dürfte darin eine Ursache für die stark schwankenden Messwerte liegen. Bienen vermindern also den in den Blüten vorgefundenen Wirkstoffgehalt bereits während des Flugs. Der Nektar, der bei der Heimkehr in das Bienenvolk abgeliefert wird, weist bereits eine deutlich geringere Kontamination auf (s. Abb. 4).

Im Bienenvolk wird aus dem Nektar der Honig bereitet. Dazu wird das Sammelgut von Biene zu Biene weitergereicht. Die Stockbienen reichern den Nektar mit körpereigenen Substanzen an und entziehen dem entstehenden Honig das Wasser. Dadurch entsteht ein Lebensmittel, das sich selbst konserviert und in den Zellen der Honigwaben gelagert wird (s. Abb. 5).

Weitere Messreihen mit Wachszellen haben gezeigt, dass auch bei der Lagerung von Honig zusätzliche Reduktionseffekte auftreten. Es kommt zu Diffusionsprozessen aus dem Sammelgut in das Bienenwachs der Zellwände. Besonders hoch sind sie auch hier bei den lipophilen Wirkstoffen und am Anfang der Honigbereitung, wenn die Wassergehalte noch relativ hoch sind.

Die Antwort auf die Frage, warum Pflanzenschutzmittel selbst bei den von den Imkern sehr kritisch gesehenen

Blütenanwendungen im Obst und im Rapsanbau nur selten ein Problem für die Honigqualität darstellen, ist damit nähergerückt.

Autoren:

Dr. Klaus Wallner, Universität Hohenheim
Landesamt für Bienenkunde, 70559 Stuttgart

Dr. Ute Potyka, Produkt-Spezialistin GC/GCMS
Shimadzu Europa GmbH, 47269 Duisburg

Informationen: Shimadzu Austria, Tel. 02262/62 601



Abb. 3: Präparierte nektargefüllte Honigblase

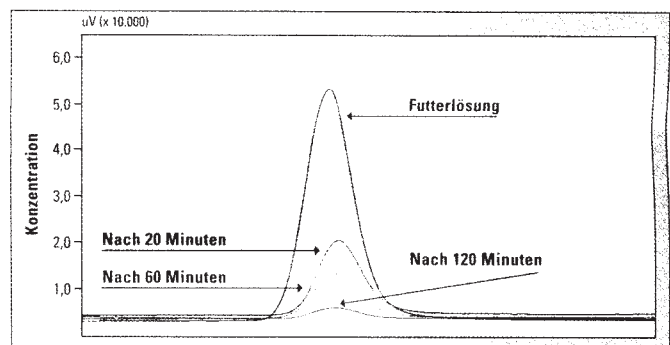


Abb. 4: Abbau des Fungizids Boscalid in der Honigblase von Bienen, dargestellt an übereinandergelegten ECD-Chromatogrammen



Abb. 5: In Waben eingelagerter Blütenstaub