

Les alcaloïdes des miels

Paula LANZELOTTI
Photos : Paula Lanzelotti - CARI



Paula Lanzelotti,
responsable technique
de Melacrom

Les alcaloïdes pyrrolizidiniques (AP) et leurs oxydes azotés forment un grand groupe de métabolites secondaires produits par certaines plantes qui peuvent devenir hépatotoxiques (l'intoxication chronique se traduit par une perte d'appétit, des douleurs, une distension abdominale, une augmentation du volume du foie). Certains d'entre eux se sont révélés génotoxiques et cancérigènes.

La molécule d'AP comprend un hétérocycle pyrrolizidine, avec un groupe méthyle et un substituant hydroxyle (nécine). Pour être toxique, la substance doit présenter une insaturation entre les positions 1 et 2 de l'hétérocycle et une estérification spécifique du groupe hydroxyle attaché à la nécine.

Compte tenu de toutes les combinaisons chimiques possibles de ces structures, il pourrait y avoir plus de 600 molécules différentes d'alcaloïdes pyrrolizidiniques, et jusqu'à présent plus de 350 ont été identifiées dans les plantes du monde entier. Même si plus de 6000 espèces de plantes produisent des alcaloïdes pyrrolizidiniques, très peu de familles botaniques les produisent. Ces substances se trouvent principalement dans les *Boraginaceae* (plusieurs genres), les *Asteraceae* (*Senecioneae* et tribu des *Eupatorieae*), les *Orchidaceae* (9 genres) et *Fabaceae* (genre *Crotalaria*). Le genre omniprésent *Senecio* ne représente que 3000 espèces réparties dans le monde entier.

Comme ils présentent des effets répulsifs pour les insectes phytophages non spécialisés, ils sont considérés comme faisant partie des stratégies défensives des plantes qui les produisent.

Plusieurs insectes ont cependant développé des mécanismes d'appropriation des AP afin qu'ils agissent également pour leur propre bénéfice comme répulsifs contre les mites, les papillons et les coléoptères, leurs prédateurs potentiels.



Borago officinalis

On a signalé un grand nombre de cas d'empoisonnements de gravité variable liés à la consommation de thés médicinaux provenant d'herbes qui produisent ces substances. Il y a également eu des épidémies d'intoxications aux AP dues au fait que plusieurs espèces productrices d'alcaloïdes envahissent les cultures comme le maïs et le soja et les contaminent. Des cas liés à l'allaitement d'êtres humains et d'animaux ont également été signalés avec des symptômes de la maladie, vu que les AP passent dans le lait maternel et dans celui des vaches. Les AP ne sont pas toxiques en soi mais au travers de leurs métabolites, car

ils sont transformés par les enzymes hépatiques du cytochrome P-450 dans les pyrroles, ce qui cause des dégâts au niveau des chromosomes.

On sait depuis plus de 30 ans que les AP peuvent être présents en tant que contaminants naturels dans les aliments tels que le lait, les œufs et les miels monofloraux dont le nectar provient principalement de plantes qui produisent des alcaloïdes pyrrolizidiniques.

A l'heure actuelle, les développements récents en chimie analytique instrumentale ont amélioré la sensibilité et la portée des méthodes d'analyse en laboratoire, ce qui à son tour a permis la découverte de plusieurs AP toxiques dans un pourcentage élevé de miels partout dans le monde, en dessous de la concentration initialement rapportée dans les cas de miels spéciaux. Cependant, les quantités observées varient considérablement en fonction de la diversité de la flore visitée par les abeilles.

Bien que ceci soit nouveau, c'est logique et c'était prévisible. Le miel a gardé la même composition depuis la nuit des temps. Aujourd'hui, pour la première fois, il a été analysé avec un équipement analytique qui permet de détecter de faibles concentrations d'alcaloïdes. Ainsi, le miel avec des quantités variables d'AP a toujours été consommé et aucun cas d'empoisonnement n'a jamais été signalé. Alors que les études d'évaluation de toxicité et des risques sont encore en cours de développement, certains pays ont établi des directives qui fixent un cadre réglementaire.



Abeille sur Senecio



Echium plantagineum



Tenant compte de ces quelques références et considérant que 20 grammes de miel par jour représentent un modèle élevé de consommation de ce produit (20 g = une portion de miel dans un conditionnement utilisé habituellement en restauration), on peut estimer que pour un consommateur moyen, il serait inapproprié de consommer du miel si celui-ci contient plus de :

- 50 ppb d'AP (sur base d'une extrapolation du règlement allemand dans lequel 1µg par jour est considéré comme la limite supérieure de consommation d'AP contenue dans les plantes médicinales, pendant une durée de 6 semaines maximum),

- 3000 ppb d'AP (si l'on prend en considération la norme alimentaire australienne, qui a provisoirement fixé à 1 µg/kg de poids corporel la dose journalière tolérable pour ces substances),
- si l'on prend comme base de comparaison les études de toxicité du coumaphos, un acaricide communément utilisé en apiculture pour lutter contre le varroa, dont la dose journalière admissible est de 0,5 µg/kg de poids corporel et dont la LMR a été fixée à 100 ppb pour le miel, le résultat serait encore différent. Nous aurions ainsi 200 ppb.

Evidemment, des recherches complémentaires ainsi que la standardisation des critères pour les analyses de ces substances sont nécessaires afin d'établir clairement un niveau de référence précis qui tienne compte du niveau de contamination des aliments, plus particulièrement du miel, tout en sachant que ce dernier est dans de nombreux cas un transporteur naturel de ces substances sous une forme diluée.

Le niveau maximum d'AP dans les miels doit être tel que, tout en assurant la sécurité des consommateurs, il ne devienne pas un obstacle à la commercialisation de ce produit, sachant que depuis que l'on mange du miel, sa consommation n'a jamais été associée à un risque sanitaire lié à sa composition, bien au contraire.

Néanmoins, sur base des connaissances actuelles, il est conseillé d'éviter la présence de plantes du genre *Senecio*, *Eupatorium* ou *Echium* comme principale source de nectar dans les ruchers, afin d'éviter des cas de miels à forte concentration en AP.

En période de production, il est difficile de contrôler le butinage effectif de ces plantes et par conséquent la concentration en alcaloïdes dans les miels car il s'agit d'un produit intimement lié à l'environnement naturel de la ruche. Mais on peut au moins mettre en place un plan de surveillance et de contrôle des AP avant la mise en vente du miel, afin d'identifier ceux qui contiendraient des quantités trop élevées de ces produits.

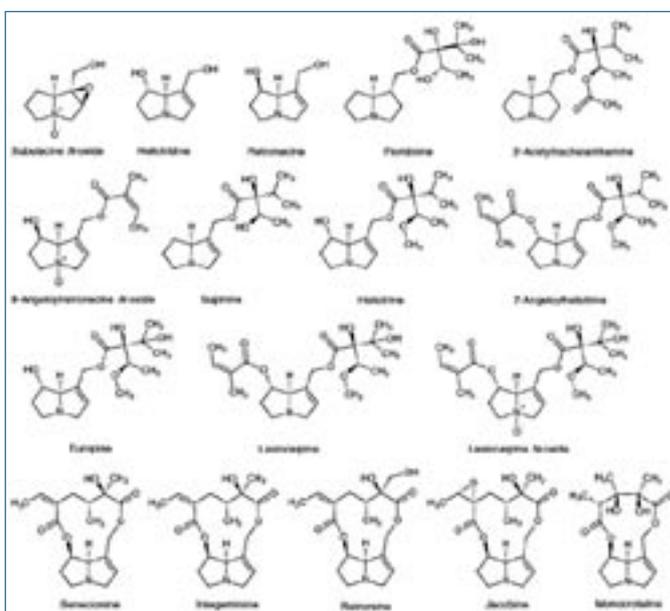
Pour toutes ces raisons, le laboratoire MELACROM a développé une méthode analytique utilisant UPLC MSMS (Ultra Performance Liquid Chromatography - Tandem mass spectrometry) qui permet de déterminer la présence dans le miel d'alcaloïdes pyrrolizidiniques, répandus en Amérique du Sud. Cet outil analytique permet de mesurer la quantité de ces alcaloïdes s'ils sont présents dans un échantillon de miel, et d'identifier leur origine botanique. L'application de cette méthode permettra de donner aux consommateurs une plus grande confiance dans la qualité du miel consommé.

Análisis de alcaloides pirrolizidínicos en miel utilizando patrones extraídos "ad hoc" de extractos de plantas melíferas argentinas

Lanzelotti, P.L.1; Grasso, D.1; Gonzalez, M.D.2

1 Laboratorio de Control de Calidad Melacrom, Ruta Nacional N 5, km 99, Colectora Norte - (6600) Mercedes, Buenos Aires, Argentina
Phone/Fax : +54 2324 427736
Email : laboratorio@melacrom.com.ar

2 Universidad Nacional de Luján, Ruta 5 y Avenida Constitución - (6700) Luján, Buenos Aires, Argentina.
Phone : +54 2323 423979/423171
Fax : +54 2323 425795
Email : doloresg@unlu.edu.ar



MOTS CLÉS :

miel, alcaloïde, autres pays, Argentine

RÉSUMÉ :

la présence d'alcaloïdes pyrrolizidiniques représente un nouveau problème dans les miels. Ces molécules sont naturellement présentes dans plusieurs espèces de plantes. Certaines mesures sont à prendre (fixation de limites raisonnées...) pour éviter des impacts importants sur le marché.