

B. Poirot^a, V. Nevers^a, M-J. Gourmaud^b, R. Brunet^b, C. Gandon^b, F. Bataille^c

^aAPINOV, Pôle technologique - 40 rue Chef de Baie - 17000 La Rochelle - FRANCE
Tel: +33 (0) 5 46 34 10 71, Fax: +33 (0) 5 35 54 01 98; www.apinov.com; valerie.nevers@apinov.com

^bInstitut d'Analyse et d'Essais en Chimie de l'Ouest (IANESCO), BP 90974 – BIOPOLE – 6 rue Carol HEITZ 86038 Poitiers
Tel : +33 (0) 5 49 44 76 14; c.gandon@ianesco.fr

^cVALAGRO Carbone Renouvelable Poitou-Charentes, 40 avenue du Recteur Pineau 86000 Poitiers
Tel : +33 (0) 5 49 45 40 28; fbataille@valagro-rd.com



De nombreux articles scientifiques ont mis en évidence que la cire d'abeille peut être contaminée à la fois par des produits vétérinaires utilisés par les apiculteurs pour vaincre les maladies apiaires (acaricides en particulier) et par des produits phytosanitaires présents dans l'environnement (Bogdanov, 2006 ; Johnson *et al.*, 2010). Ces différentes molécules représentent un danger pour l'abeille, qui y est généralement très sensible, mais également pour la santé humaine car les différents produits de la ruche (miel, pollen, propolis, etc.) peuvent potentiellement être pollués par l'intermédiaire de la cire.

Les objectifs de cette étude étaient :

- ✓ de cibler, grâce à une étude bibliographique, les polluants à éliminer de la cire d'abeille en priorité (en fonction de leur fréquence de détection et de leur concentration dans les cires),
- ✓ de développer un procédé de décontamination de la cire d'abeille pour ces polluants,
- ✓ de développer une méthode d'analyse de ces molécules adaptée à la matrice cire d'abeille.

Une étude bibliographique, basée principalement sur les travaux de Korta *et al.* (2003), Bogdanov (2006), Tene *et al.* (2009) et Johnson *et al.* (2010), a permis de déterminer comme prioritaire la trentaine de molécules présentée dans la **Figure n°1**. Au total, 80 % de ces molécules ont pu être analysées dans des conditions acceptables par Chromatographie Liquide (LC) et/ou Chromatographie Gazeuse (CG) avec détection par spectrométrie double masse.

Les résultats des premiers tests (**voir Figure n°2**) indiquent que la méthode par extraction liquide/liquide avec des solvants organiques est plus efficace que la désodorisation (distillation sous vide poussée (<100 mbar) à des températures élevées (>150°C)) mais elle est moins adaptée pour un développement à l'échelle industrielle. C'est pourquoi, il a été choisi de poursuivre le travail par un plan d'expériences composite central à deux facteurs (température et temps de séjour) sur le procédé de désodorisation (**voir Figure n°3**). Celui-ci permettra d'établir les conditions optimales pour éliminer les polluants prioritaires de la cire d'abeille. Les premiers résultats de ce plan d'expériences (données non présentées) ont montré que **le thymol peut être éliminé de la cire à plus de 99 %**. Certains autres polluants ont pu être partiellement éliminés. Par exemple, **les teneurs en pipéronyl butoxide et coumaphos ont pu être réduites**, sous certaines conditions, **respectivement d'environ 75 % et 60%**.

Composé chimique	Quantité pouvant être retrouvée dans la cire
Amitraz	46 mg/kg (Johnson2010)
Atrazine	0,031 mg/kg (Johnson2010)
Bifenthrine	0,056 mg/kg (Johnson2010)
Bromoprophylate	47,8 mg/kg (Bogdanov1998a) 135 mg/kg (Johnson 2010)
Chloramphénicol	pas de donnée
Chlorfenvinphos	7,62 mg/kg (Johnson2010)
Chlorothalonil	53,7 mg/kg (Johnson2010)
Chlothianidine	pas de donnée
Coumaphos	3,8 mg/kg (Bogdanov1998a) 94 mg/kg (Johnson2010)
Cyhalothrine	0,017 mg/kg (Johnson2010)
Cymiazole	pas de donnée
Cyperméthrine	0,131 mg/kg (Johnson2010)
Dialiphos	pas de donnée
Endosulfan alpha	0,8 mg/kg (Johnson2010)
Fipronil	0,036 mg/kg (Johnson2010)
Fluméthrine	0,05 mg/kg (Bogdanov1998a)
Imidaclopride	0,014 mg/kg (Johnson2010)
Malathion	6 mg/kg (Johnson2010)
Méthiocarbe	pas de donnée
Méthyl parathion	3 mg/kg (Johnson2010)
p-Dichlorobenzène	60 mg/kg (Johnson2010)
Pipéronyl butoxide	470 mg/kg (Johnson2010)
Pyréthrine I et II	237 mg/kg (Johnson 2010)
Streptomycine	pas de donnée
Sulfathiazole	pas de donnée
Tau-fluvalinate	2,9mg/kg (Bogdanov1998a) 204 mg/kg (Johnson2010)
Tétracycline	pas de donnée
Thiamétoxam	pas de donnée
Thymol	1989mg/kg (Bogdanov1998c)
Vinchlozoline	0,027 mg/kg (Johnson2010)

Teneurs en polluants dans la cire en µg/kg avant et après décontamination							
	Cire brute	Extraction liquide/liquide					Désodorisation
		N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	
Conditions expérimentales*	-	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	-
Thymol	3480	61	18	1230	12	37	52
Pipéronyl butoxide	375	31	23	200	11	11	150
Coumaphos	790	110	46	210	14	14	305

Figure n°2: résultats des premiers tests d'extraction liquide/liquide et de désodorisation

*Le détail des conditions expérimentales est actuellement confidentiel

Nous tenons à remercier:

- Le Fonds Européen de Développement Régional (FEDER) pour son soutien financier
- MM. Gérard ARNOLD et Jean-Marc BONMATIN, tous deux chercheurs au CNRS et experts reconnus dans le domaine de l'abeille pour leur aide dans le choix des molécules à éliminer de la cire d'abeille en priorité.

Figure n°1: liste des polluants à éliminer en priorité de la cire d'abeille

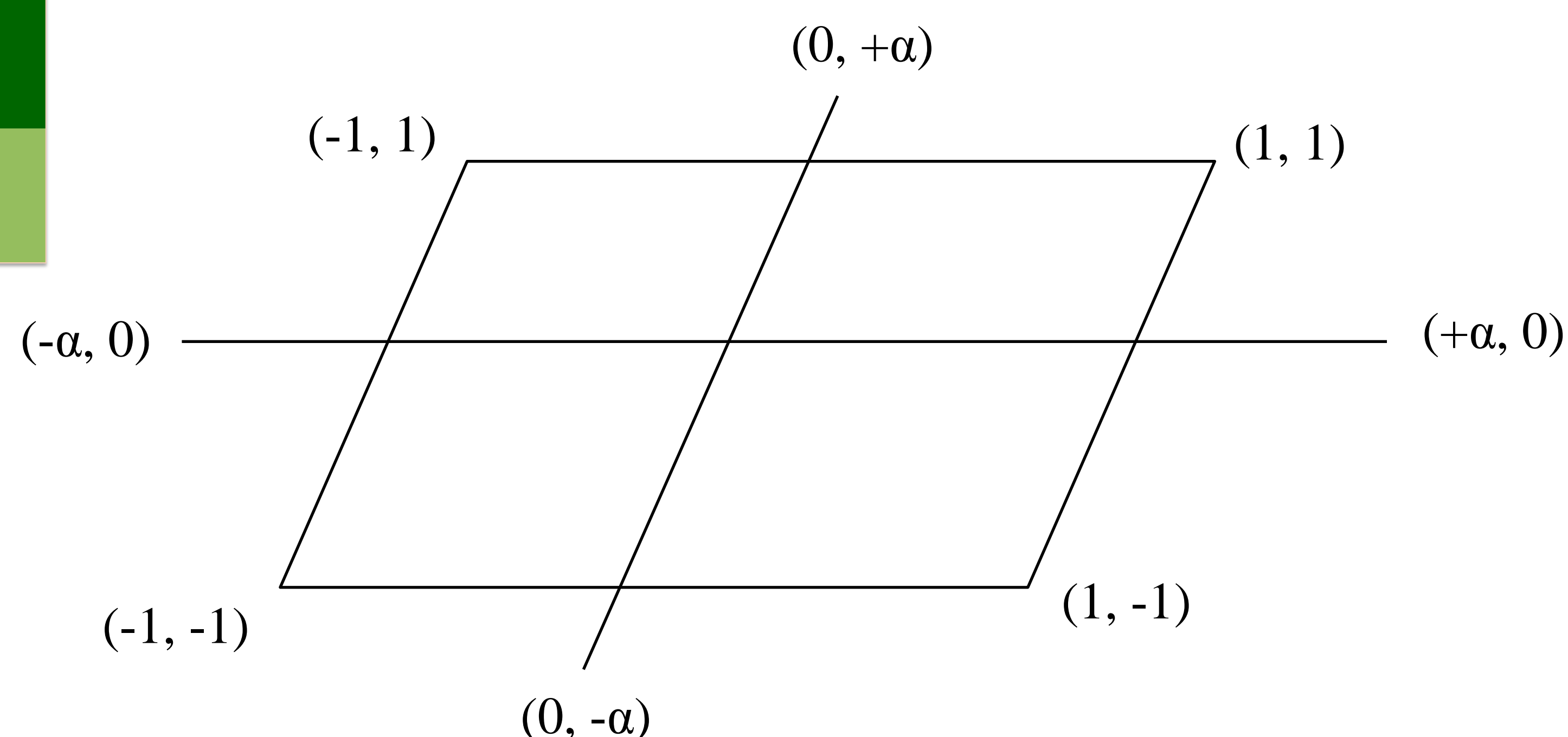


Figure n°3: représentation d'un plan composite central à deux facteurs

Les premiers résultats de cette étude ont montré que certains polluants retrouvés fréquemment et en grande quantité dans la cire d'abeille peuvent être éliminés de manière conséquente par les procédés d'extraction liquide/liquide et de désodorisation. La suite du projet consistera à optimiser la méthode par désodorisation, plus adaptée pour un développement à l'échelle industrielle que l'extraction liquide/liquide. Par ailleurs, cette étude a mis en évidence que la liste des composés retrouvés dans la cire d'abeille est longue et variable au cours du temps (de nouvelles molécules sont mises sur le marché, d'autres sont retirées, etc.) et dans l'espace (en fonction des milieux dans lesquels se trouvent les ruches, des pays du fait des différentes réglementations, etc.). Ainsi, il est également prévu de travailler sur d'autres polluants.

Johnson, R.M; Ellis, M.D; Mullin, C.A; Frazier, F. (2010) Pesticides and honey bee toxicity-USA. *Apidologie* 41:312-331.

Tene, N; Vetillard, A; Treilhou, M (2009). Recherche de résidus de pesticides dans la cire d'abeille: comparaison entre les cires de corps et d'opercules. In : Jean-Marie Barbançon et Monique l'Hostis, Ed., *Journée Scientifique Apicole*, Saint Avold, 26 février 2009, pp 97.

Bogdanov, S. (2006) Contaminants of bee products. *Apidologie* 37: 1-18