

Problèmes des contaminants (alcaloïdes) dans les produits à base de plantes

Denis BELLENOT

iteipmai, Melay – BP 80009

49120 Chemillé-en-Anjou

denis.bellenot@iteipmai.fr

laboratoire@iteipmai.fr

RASFF 2018 -2019 AP

nature	date alerte	pays d'alerte
pyrrolizidine alkaloids (1031 µg/kg - ppb) in organic spearmint tea from Iran	15/02/2018	Germany
pyrrolizidine alkaloids (11700 µg/kg - ppb) in shredded oregano from Austria	18/12/2018	Germany
pyrrolizidine alkaloids (12541 µg/kg - ppb) in organic chamomile tea from Denmark	28/08/2018	Denmark
pyrrolizidine alkaloids (1511 µg/kg - ppb) in pollen from Spain	11/01/2018	Germany
pyrrolizidine alkaloids (2459 µg/kg - ppb) in St. John's wort capsules from the Netherlands	01/03/2019	Netherlands
pyrrolizidine alkaloids (252.1 mg/kg - ppm) in borage from Poland	13/04/2018	Germany
pyrrolizidine alkaloids (25984 µg/kg - ppb) in food supplements from France	14/11/2018	France
pyrrolizidine alkaloids (3201 µg/kg - ppb) in food supplement containing St John's wort (Hypericum perforatum) from the Netherlands	04/03/2019	Netherlands
pyrrolizidine alkaloids (32400 µg/kg - ppb) in shredded oregano from Germany, with raw material from Turkey	18/12/2018	Germany
pyrrolizidine alkaloids (35447; 42724 µg/kg - ppb) in oregano from Turkey and Austria, processed in Germany	28/01/2019	Germany
pyrrolizidine alkaloids (4695 µg/kg - ppb) in food supplement containing St John's wort (Hypericum perforatum) from France	26/02/2019	Netherlands
pyrrolizidine alkaloids (58440.45 µg/kg - ppb) in herbal tea (Borago officinalis) from France	05/01/2018	Belgium
pyrrolizidine alkaloids (6660 µg/kg - ppb) in oregano from Turkey	12/02/2019	Germany

Les adventices productrices d'AP (APAP)

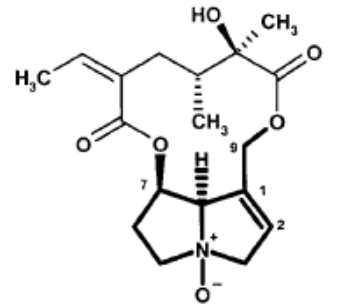
Asteraceae

Senecionaea :

- ❖ *Senecio vulgaris* L [1-3 g/kg]
- ❖ *S. vernalis* WALDST. et KIT.
- ❖ *S. viscosus* L.
- ❖ *S. inaequidens* DC.
- ❖ *Tussilago farfara* L.

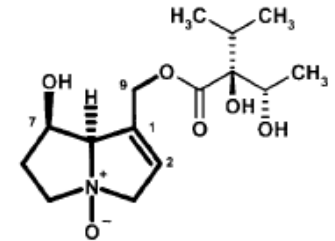
Eupatoriaea

- ❖ *Ageratum conyzoides*
- ❖ *Eupatorium Cannabinum*
- ❖ *Adenostyles alliariae* (Gouan) A.Kern



senecionine N-oxide
(typical for Senecioneae)

necic acid



necine base

lycopsamine N-oxide
(typical for Eupatorieae)

Borraginaceae

- ❖ *Myosotis arvensis* (L.) HILL) [15 mg/kg]
- ❖ *M. stricta* LINK ex ROEM. et SCHULT.
- ❖ *Lycopsis arvensis* L. = *Anchusa arvensis* (L.) M. Bieb. [120 mg/kg]
- ❖ *Buglossoides arvensis* (L.) I. M. JOHNST. = *Lithospermum arvense* L. . [100 µg/kg]
- ❖ *Heliotropium europeum* L.

Les adventices productrices d'AP (APAP)

Adventice	methode	total %	total ppm	total ppb		AP (N oxydes à 90%)
<i>Heliotropium europeum</i>	?	2,280	22800		biblio 2015	heliotrine, europine, lycopsamine
<i>Adenostyles alliariae</i>	?	2,110	21 100		biblio 2015	seneciphylline >>
<i>Adenostyles alpina</i>	?	1,340	13 400		biblio 2015	
<i>Senecio vernalis</i>	?	0,600	6 000		biblio	senecionine, seneciphylline
<i>Senecio vulgaris</i>	?	0,600	6 000		biblio	senecionine, seneciphylline
<i>Senecio inaequidens</i>	?	0,200	2 000		biblio	senecionine, seneciphylline
<i>Senecio vulgaris</i>	?	0,131	1 310		biblio	senecionine, seneciphylline, intergerrimine
<i>Adenostyles alliariae</i>	?	0,020	200		Bruneton	spatioidine
LYCOPSIS ARVENSIS	Bfarm	0,012	119	119 300	BA	intermedine, lycopsamine
consoude	Bfarm	0,011	112	111 702	BA	intermedine, lycopsamine
Myosotis arvensis	?	0,002	18		biblio	
MYOSOTIS D	Bfarm	0,002	17	16 653	BA	intermedine, lycopsamine
myosotis arvensis CNPMAI	Bfarm	0,002	15	15 177	BA	lycopsamine
LITHOSPERMUM ARVENSE	Bfarm	0,000	0	102	BA	intermedine, lycopsamine

Répartition dans les plantes

- *Senecio vulgaris*

en µg/g MS (ppm)	racines		Parties aériennes	
	min	max	min	max
Senecionine	2,8	397,6	1,2	84,7
Senecionine Nox	1049	2675,2	2,9	1231,7
integerrimine	0,7	65,9	0,1	16,6
integerrimine Nox	1,7	998,6	< LOD	242,2
sencivernine	< LOD	18	< LOD	3
sencivernine Nox	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
retrorsine	< LOD	35,9	< LOD	63,2
retrorsine Nox	< LOD	208,8	< LOD	582,4
usuramine	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
usuramine Nox	< LOD	3,4	< LOD	12,6
seneciophylline	0,4	63,6	0,3	83,5
seneciophylline Nox	0,9	376,1	0,1	1020,1
spartioidine	< LOD	6,3	< LOD	17,5
spartioidine Nox	< LOD	57	0,4	212
Riddelliine	< LOD	3,4	< LOD	5,1
Riddelliine Nox	< LOD	14,4	< LOD	46,1
total	18,4	4180,6	16,3	2781,3

Il semblerait que :

Biosynthèse dans les racines
Migration et stockage dans les parties aériennes

Cheng et al. (2017), Pyrrolizidine alkaloid variation in *Senecio vulgaris* populations from native and invasive ranges. PeerJ 5:e3686; DOI 10.7717/peerj.3686

Répartition dans les plantes

- *Senecio vulgaris*

Parties aériennes
1000 à 4000 ppm

Racines
500 à 4000 ppm



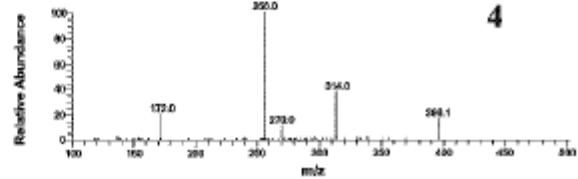
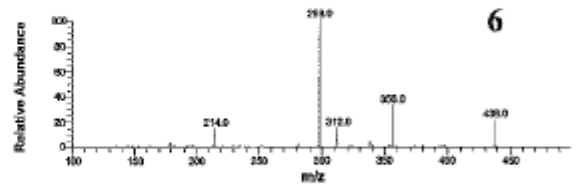
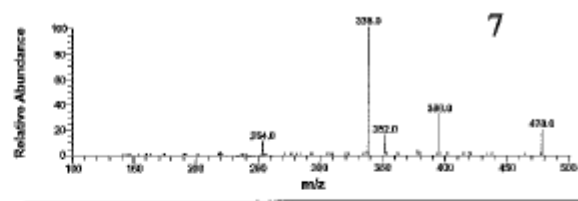
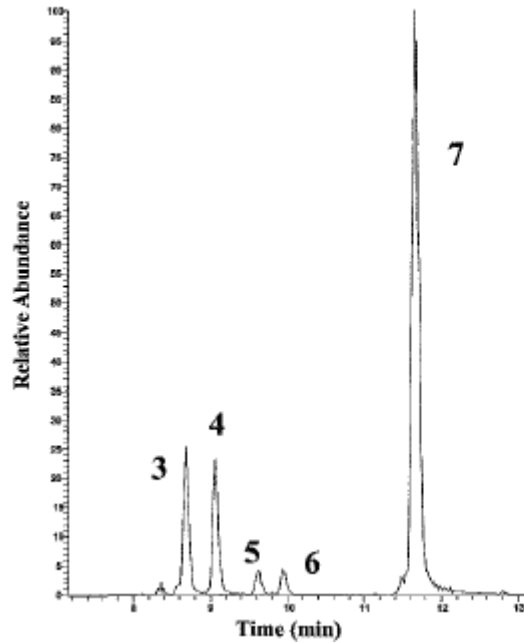
Cheng et al. (2017), Pyrrolizidine alkaloid variation in *Senecio vulgaris* populations from native and invasive ranges. PeerJ 5:e3686; DOI 10.7717/peerj.3686

Répartition dans les plantes

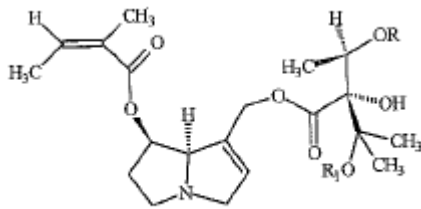
Les AP dans le pollen de *Echium vulgare*

Pyrrrolizidine Alkaloids in Pollen

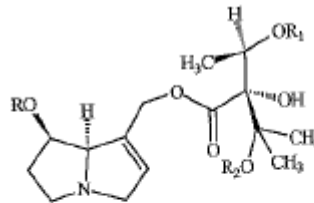
J. Agric. Food Chem., Vol. 53, No. 3, 2005 597



8 000 à 14 000 ppm
d'AP dans le pollen



R = R₁ = H : echimidine



R₁ = angelyl, R₂ = H : 3' esterification or

R₁ = H, R₂ = angelyl : 5' esterification

R = H : vulgarine *

R = COCH₃ : 7-O-acetylvulgarine *

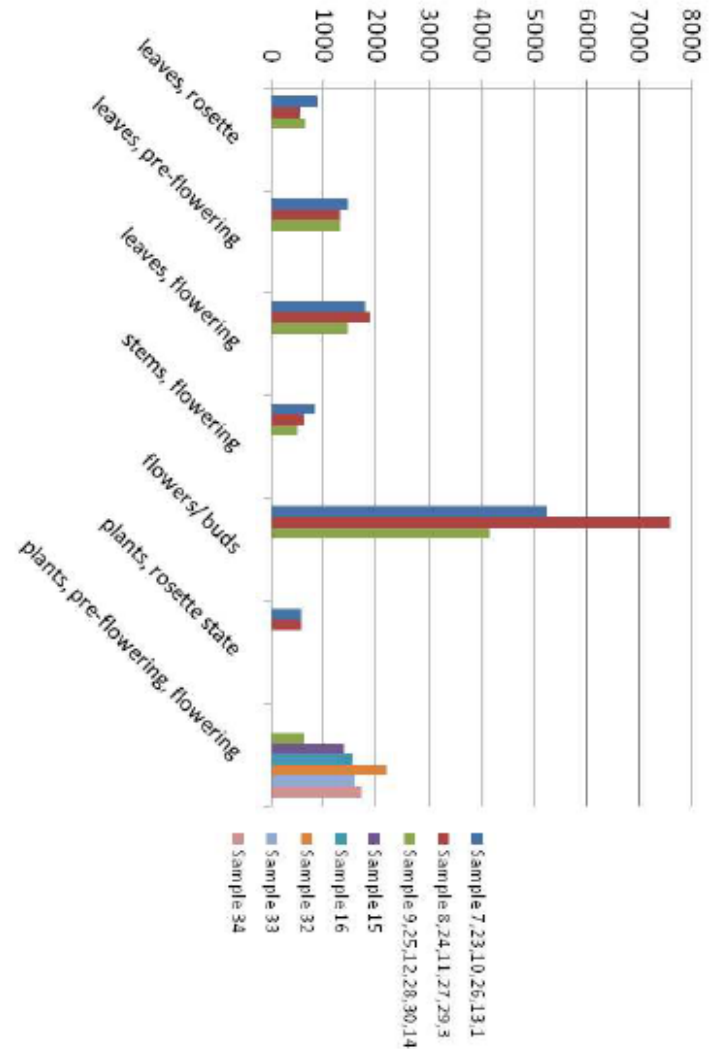
R = angelyl : echivulgarine *

Boppré et al. 2005; . 2009; PA of *Echium vulgare* Honey Found in Pure Pollen; *J. Agric. Food Chem.* 53 (3) 594-600

Répartition dans les plantes

- *Jacobaea vulgaris*

Parties aériennes en ppm



Répartition dans les plantes

- *Huiles de Borraginacées*

COMMISSION DECISION of 27 June 2008 authorising the placing on the market of **refined echium oil** as novel food ingredient under Regulation (EC) No 258/97 of the European Parliament and of the Council ((2008/558/EC)

Pyrrolizidine alkaloids Not detectable with a detection limit 4 µg/kg

PA in crude borage oil is 100 ppb

while the limit for PA in **refined borage oil is of the order of 1 ppt.**

AP dans des plantes non Productrices

$$\mu\text{g/kg} = 10^{-9} = \text{ppb}$$

Table 2. Total PA concentrations measured in different herbal and non-herbal teas (sum of 17 individual PA).

Type of tea	<i>n</i>	% > LOD	Minimum ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Maximum ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Mean ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
<i>Herbal teas</i>					
Fennel ^a	35	83	< LOD	905.3	51.7
Fennel (for babies) ^a	9	100	1.8	96.5	51.6
Mixed herbs	43	91	< LOD	1469.8	151.4
Peppermint	29	86	< LOD	766.1	134.2
Nettle	26	96	< LOD	1143.7	238.8
Chamomile	39	90	< LOD	3428.8	439.7
Melissa	16	100	5.0	2579.2	649.6
<i>Non-herbal teas</i>					
Green	23	87	< LOD	697.5	109.0
Black	24	95	< LOD	1702.2	255.9
Rooibos	24	100	27.2	5647.2	1856.4
Fruit	14	43	< LOQ	–	–

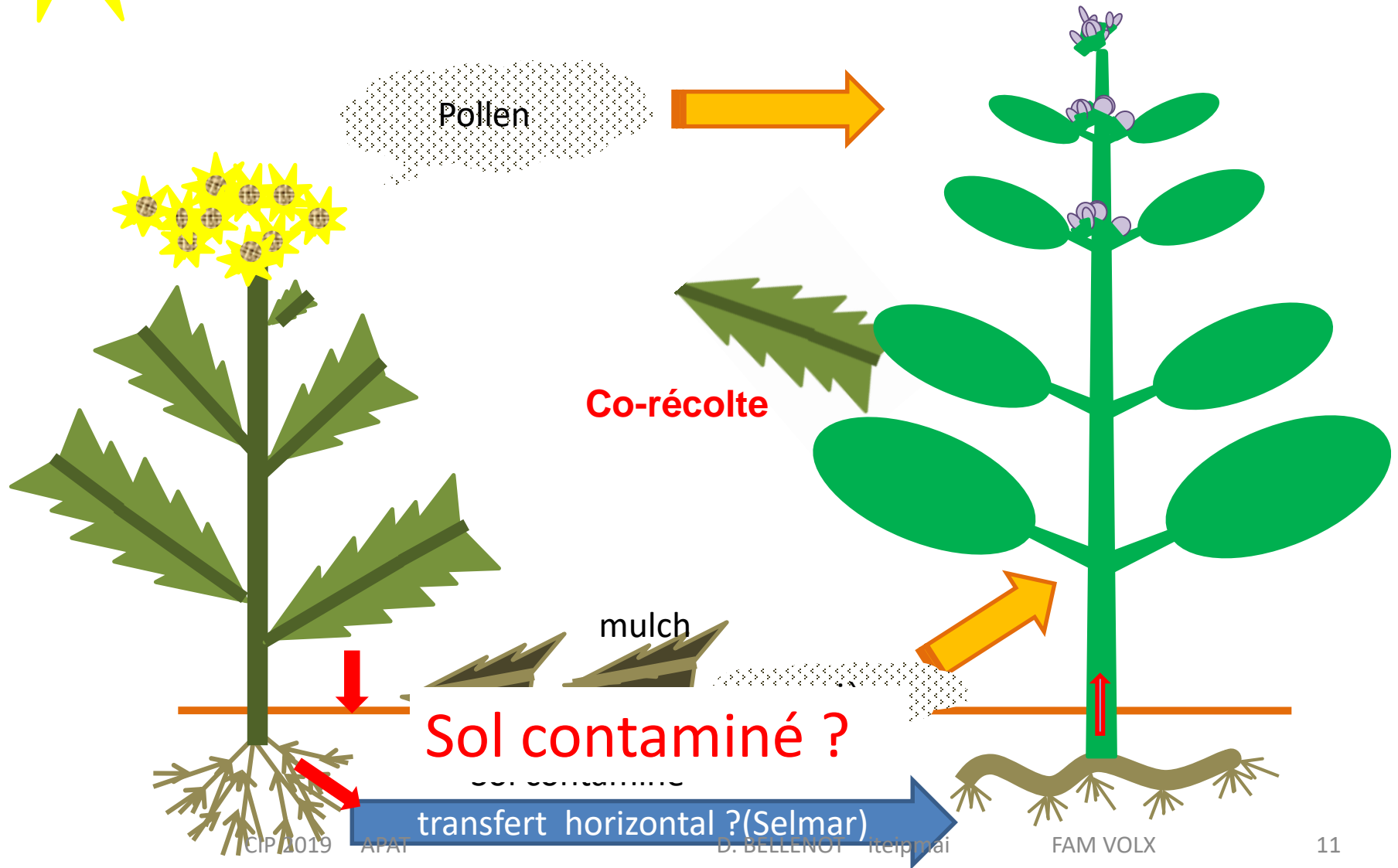
Note: ^aAlso including commonly available ‘fennel, anise, caraway’ mixtures.

Fenouil, menthe poivrée, matricaire, mélisse, mélange d’herbes
Thés vert, noir, rouge (= rooibos).

Dorina Bodi, Stefan Ronczka, Christoph Gottschalk, Nastassja Behr, Anne Skibba, Matthias Wagner, Monika Lahrssen-Wiederholt, Angelika Preiss-Weigert & Anja These (2014): Determination of pyrrolizidine alkaloids in tea, herbal drugs and honey, Food Additives & Contaminants: Part A, DOI: 10.1080/19440049.2014.964337



Voies de contamination



Stabilité

- Chauffage :
 - Résistent à de hautes températures :

- Cuisson
- Lait UHT
- Analyses GC (250°)

Table 4-1: Stability of retrorsine in different matrices after cooking

Samples	Peak area	% of reference peak
Reference sample	43498	
Raw herbal tea sample	41450	95.3
Cooked herbal tea sample	40947	94.1
Raw maize sample	17591	40.4
Cooked maize sample	10624	24.4

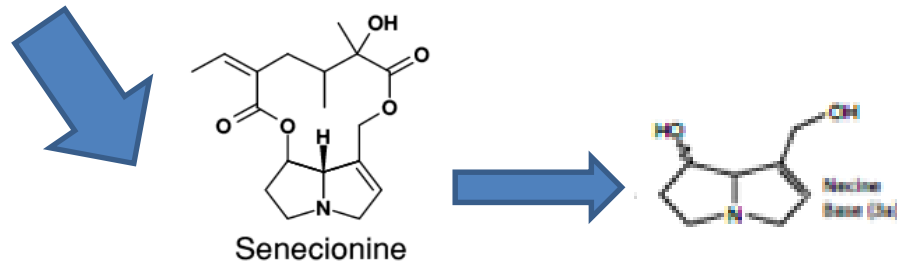
Pb analytique (matrice = maïs cuit)

- Stockage :

- Menthe, foin : Au moins 6 mois

- fermentation :

- Ensilage
- Yaourts
- miel



Réglementation :

projet

**Possible maximum levels for pyrrolizidine
alkaloids as discussed at Working Group
Agricultural Contaminants for targeted
consultation of stakeholder organisations**

Réglementation :

projet

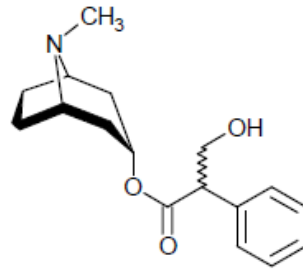
3) Possible maximum levels under discussion

	µg/kg (product)
- Herbal infusions – Rooibos	400
- Other herbal infusions	200
- Herbal infusions – mixtures of rooibos with other herbs (*)	300
- Tea (<i>Camellia sinensis</i>)	100
- Herbal tea for infants and young children (solid or dried product)	75
- Herbal tea for infants and young children (liquid)	1.0
- Food supplements containing herbal ingredients excluding oils	400
- Pollen based food supplements	
- Pollen and pollen products	
- Herbs (fresh, frozen and dried)	400
- Cumin seeds (seed spice)	400

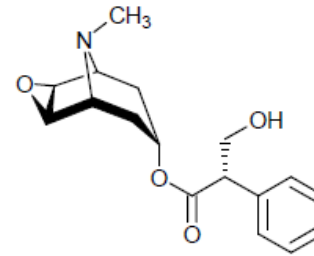
(*) The maximum level of 300 µg/kg is applicable to mixtures where the relative proportion of the ingredients is not known. In case the relative proportion of the ingredients is known, Article 2 (1) (c) of Regulation (EC) 1881/2006 applies

Les alcaloïdes tropaniques

Type Solanacées

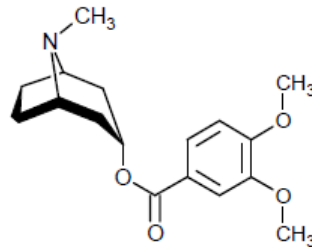


Atropine
(+/-)-Hyoscyamine

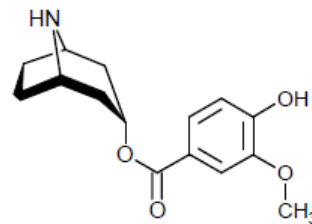


(-)-Scopolamine
Hyoscine

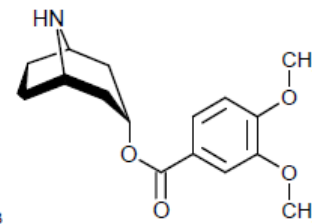
Type Convolvulacées



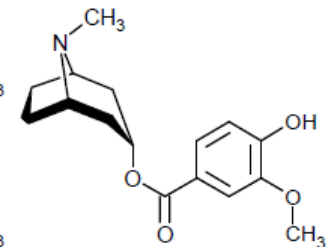
Convolamine



Convalidine

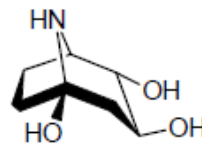


Convolvine

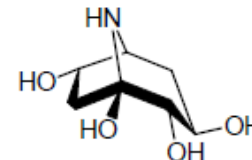


Fillalbine

Les Calystégines (Pomme de terre, avec les glucoalcaloïdes (solanine))



Calystegine A5



Calystegine B1

9 mars 2019 AP

- 6Medias, publié le samedi 09 mars 2019 à 16h16
- **Des haricots verts de la marque Notre Jardin sont rappelés à cause d'un risque de présence d'une plante hautement toxique, la **Datura Stramonium**.**

Il ne faut surtout pas consommer les lots concernés. Les magasins E. Leclerc rappellent plusieurs lots de haricots verts très fins vendus sous la marque Notre Jardin, rapporte Le Dauphiné Libéré. Une plante hautement toxique, la Datura stramonium, peut être présente dans certains sachets d'un kilo vendus au rayon surgelés. Les magasins E. Leclerc précisent qu'il s'agit du code-barres 3564700005668 03, date de durabilité minimale 8352M - 12/2020 et 8031M - 12/2019 et 01/2020.

Réglementation :

20.2.2016

FR

Journal officiel de l'Union européenne

L 45/5

ANNEXE

À la section 8 de l'annexe du règlement (CE) n° 1881/2006, l'entrée suivante est ajoutée:

Denrées alimentaires ⁽¹⁾		Teneur maximale (µg/kg)	
«8.2	Alcaloïdes tropaniques (*)		
		Atropine	Scopolamine
8.2.1	Préparations à base de céréales et aliments pour nourrissons et enfants en bas âge contenant du millet, du sorgho, du sarrasin ou des produits qui en sont dérivés ⁽²⁹⁾	1,0 µg/kg	1,0 µg/kg

(*) Les alcaloïdes tropaniques visés sont l'atropine et la scopolamine. L'atropine est le mélange racémique de (-)-hyoscyamine et de (+)-hyoscyamine dont seul l'énantiomère (-)-hyoscyamine présente une activité anticholinergique. Étant donné que, pour des raisons d'analyse, il n'est pas toujours possible de différencier les énantiomères d'hyoscyamine, les teneurs maximales sont fixées pour l'atropine.

Table 4: EU legislation on weed seeds and unground and uncrushed fruits containing alkaloids in products intended for animal feed (Directive 2002/32/EC⁸).

Undesirable substance	Products intended for animal feed	Maximum content in mg/kg relative to a feedingstuff with a moisture content of 12 %
Weed seeds and unground and uncrushed fruits containing alkaloids, glucosides or other toxic substances separately or in combination including	Feed materials and compound feed	3 000
- <i>Datura</i> spp.		1 000