

Qualtech
GROUPE

iFBM

Grégoire Delannoy
Sophie Schwebel



ATELIER « TRANSFORMATION »

DEVENIR ET SUIVI DES ALCALOÏDES AU COURS DU PROCÉDÉ



PRÉSENTATION DE LA STRUCTURE IFBM & QUALTECH



L'IFBM

IFBM : Institut Français des Boissons, de la Brasserie et de la Malterie

Institut technique français de la filière (ITAI)

- Recherche & Développement
- Qualification des matières premières
- Qualification des produits phyto-sanitaires
- Etudes techniques
- Consulting/ accompagnement de projets
- Formation

Thématiques étudiées

- Bio-protection & maladies au champ
- Qualité sanitaire & technologique matières premières
- Procédés maltage et brassage
- Environnement et économie d'énergie
- Graines germées
- Développement méthodes rapides

Laboratoires Qualtech

Filiale Qualtech : analyses en agroalimentaire (malterie, brasserie, meunerie, analyse de contaminants et pesticides, microbiologie, sécurité alimentaire, biologie moléculaire, nutraceutique, hydrologie, analyse sensorielle...)



Thématiques liées au RMT Al-chimie

- Observatoire annuel Qualité Sanitaire
- Mycotoxines émergentes
- CASDAR Mosa Hordeum (2014-2016)
- CASDAR ECO2MALT (2014-2016)
- UMT
 - UMT QUALMALT (2011-2015)
 - UMT OPTIMALT (2017-2021)
 - UMT OPTIMALT 2 (2022-2026)





INTRODUCTION GÉNÉRALITÉS

Qualtech
GROUPE

iFBM



LES 12 ALCALOÏDES DE L'ERGOT

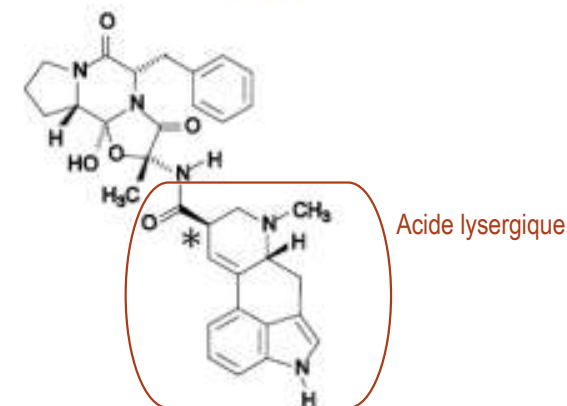
- Mycotoxines produites par *claviceps purpurea*
- Contamination des céréales (seigle)
- Toxiques et stables

- Précurseurs de substances psychoactives (LSD)

- Développement hétérogène au sein d'un échantillon de céréale

Ergotamine / Ergotaminine

TAM / TAM*



Formule : $C_{33}H_{35}N_5O_5$

MW : 581,7 g.mol⁻¹

CAS : 113-15-5 / 639-81-6

REGLEMENTATION

- Révision du règlement 1881/2006 (ajout de LMR)
- Collecte 2021 mise sur le marché au 01/01/2022
- Concerne la somme des 12 molécules

Alcaloïdes de l'ergot	Teneur maximale réglementaire
Produits de mouture d'orge, de blé, d'épeautre et d'avoine (teneur en cendre < 900mg/100g)	100 µg/kg
Produits de mouture d'orge, de blé, d'épeautre et d'avoine (teneur en cendre > 900mg/100g)	150 µg/kg
Grains d'orge, de blé, d'épeautre et d'avoine destinés à la consommation directe	150 µg/kg
Produits de mouture de seigle Seigle destinée à la consommation directe	500 µg/kg
Gluten de blé	400 µg/kg
Préparation à base de céréales pour nourrissons et jeunes enfants	20 µg/kg

REGLEMENTATION

- Révision du règlement 1881/2006 (ajout de LMR)
- Collecte 2021 mise sur le marché au 01/01/2022
- Concerne la somme des 12 molécules

À compter du 01/07/2024

Alcaloïdes de l'ergot	Teneur maximale règlementaire	Teneur maximale règlementaire
Produits de mouture d'orge, de blé, d'épeautre et d'avoine (teneur en cendre < 900mg/100g)	100 µg/kg	50 µg/kg
Produits de mouture d'orge, de blé, d'épeautre et d'avoine (teneur en cendre > 900mg/100g)	150 µg/kg	-
Grains d'orge, de blé, d'épeautre et d'avoine destinés à la consommation directe	150 µg/kg	-
Produits de mouture de seigle Seigle destinée à la consommation directe	500 µg/kg	250 µg/kg
Gluten de blé	400 µg/kg	-
Préparation à base de céréales pour nourrissons et jeunes enfants	20 µg/kg	-

« - » : inchangé



INTRODUCTION

MÉTHODE D'ANALYSE

Qualtech
GROUPE

iFBM



ANALYSE DES 12 ALCALOÏDES D'ERGOT

- **Prise d'essai importante pour favoriser un prélèvement homogène**
- **Analyse sur échantillon de céréales broyé et homogénéisé**
- **Extraction par ajout de solvants organiques**



INTRODUCTION AUX ALCALOÏDES D'ERGOT

ANALYSE DES 12 ALCALOÏDES DE L'ERGOT

Qualtech
GROUPE

iFBM

○ Agitation



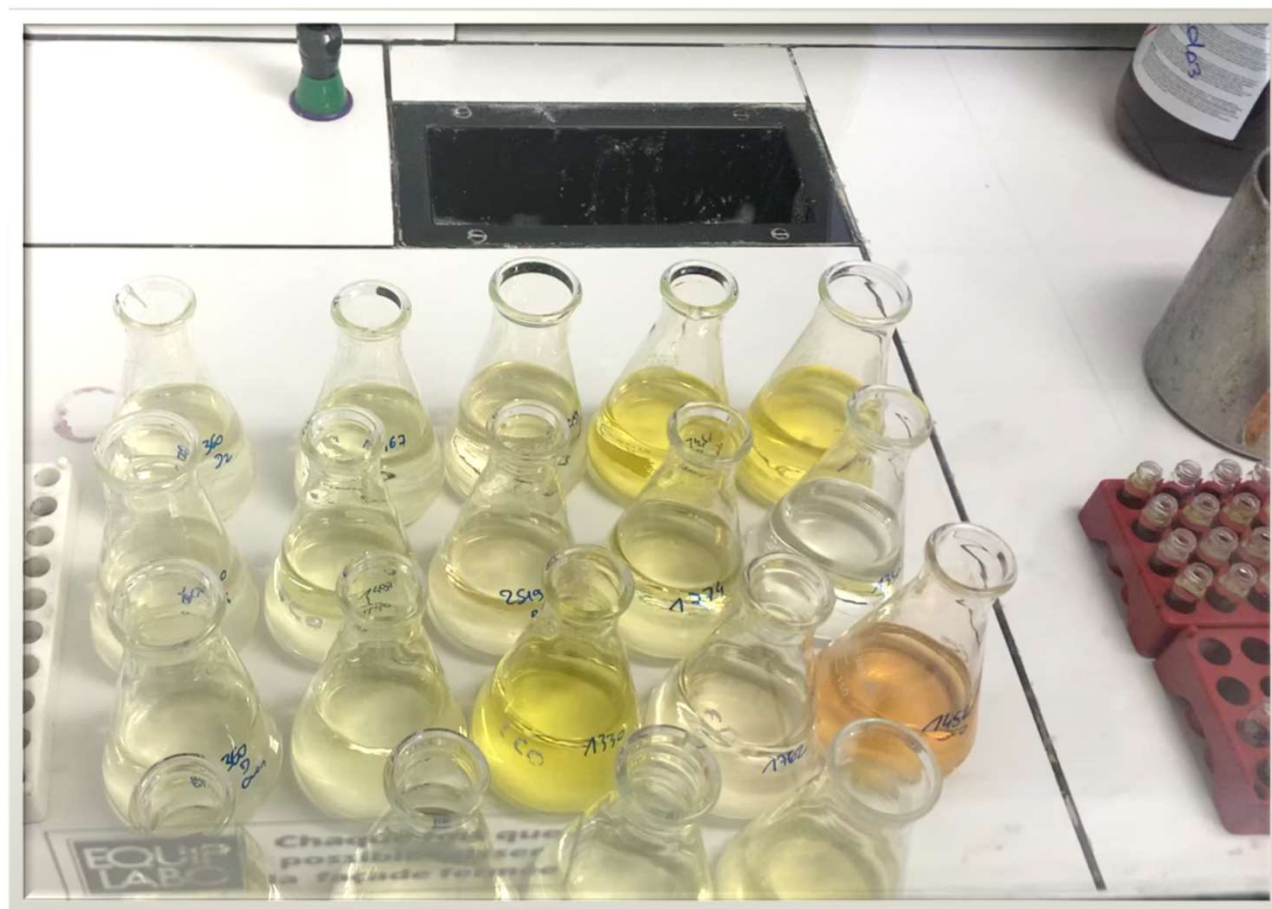
- Agitation
- Centrifugation



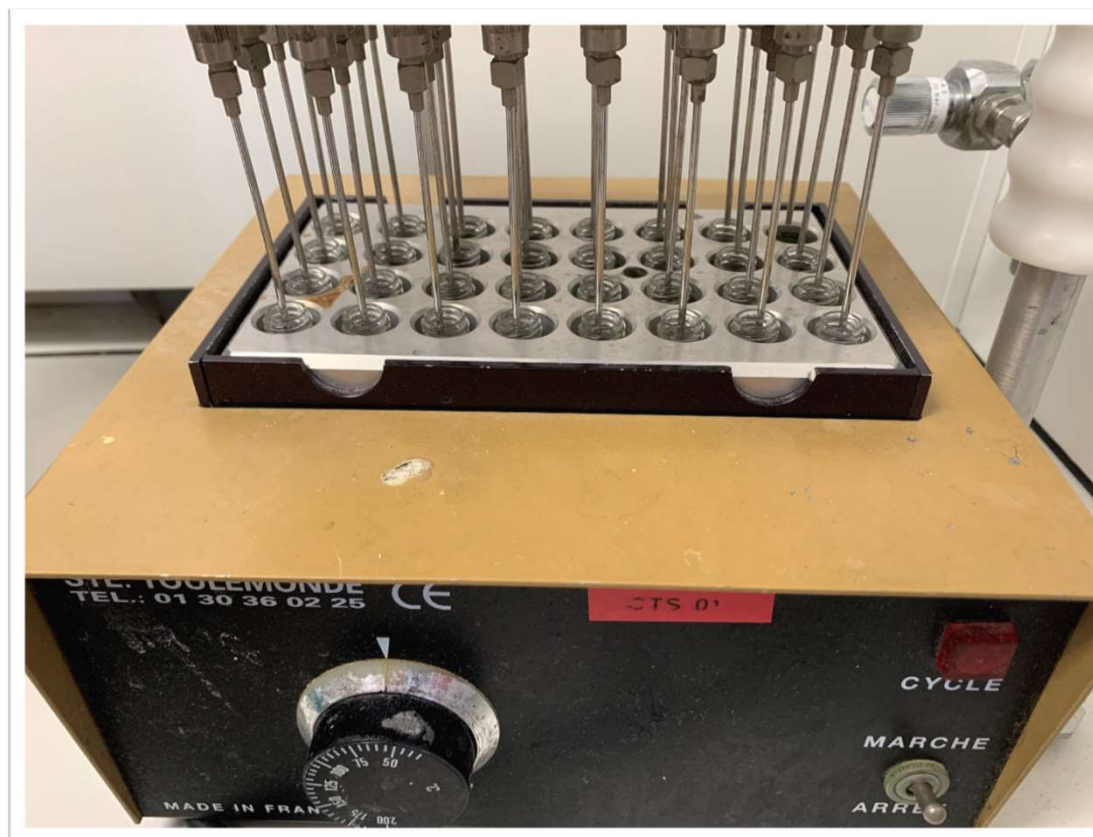
- **Agitation**
- **Centrifugation**
- **Filtration**



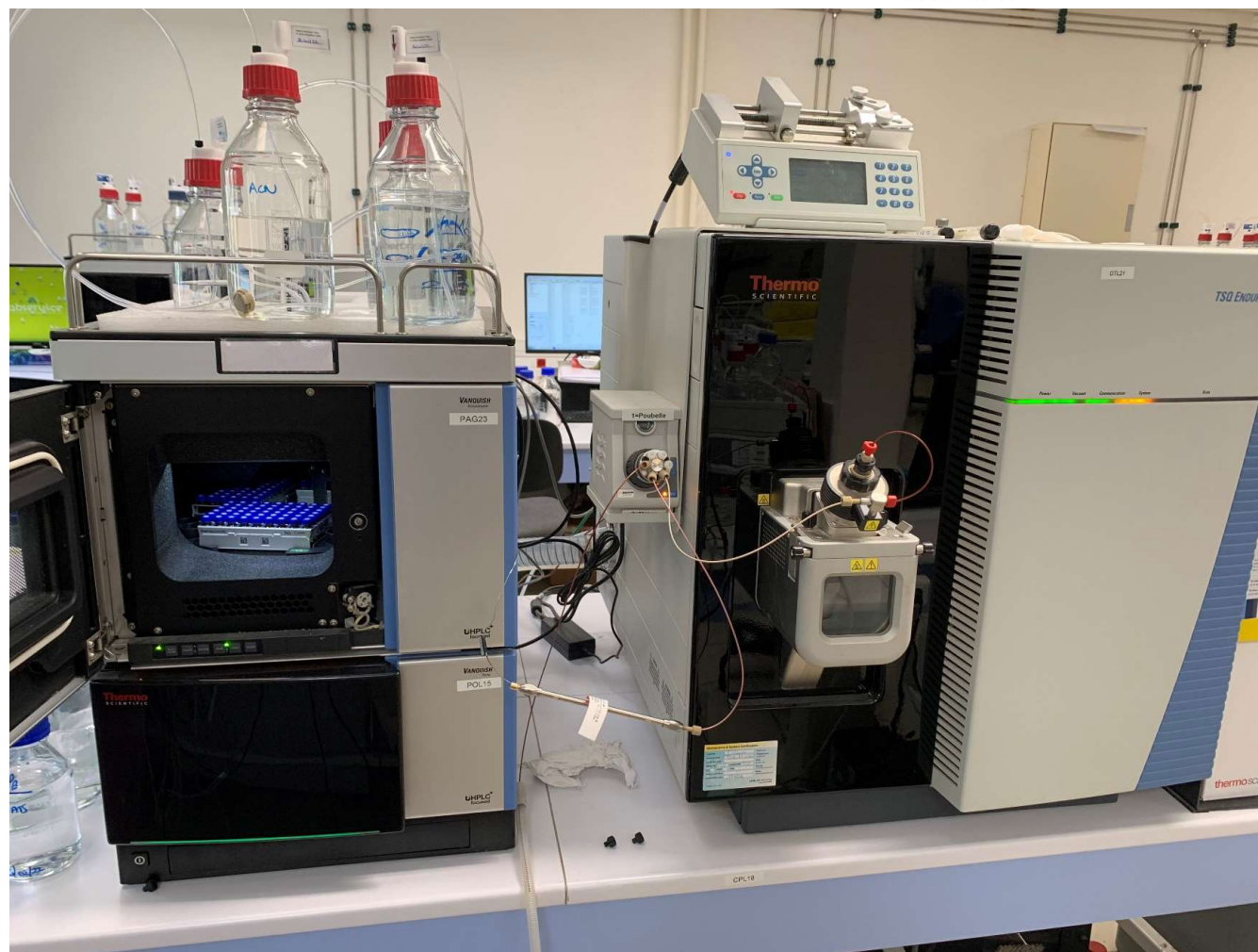
- Purification par SPE dispersive



- Purification par SPE dispersive
- Concentration par évaporation

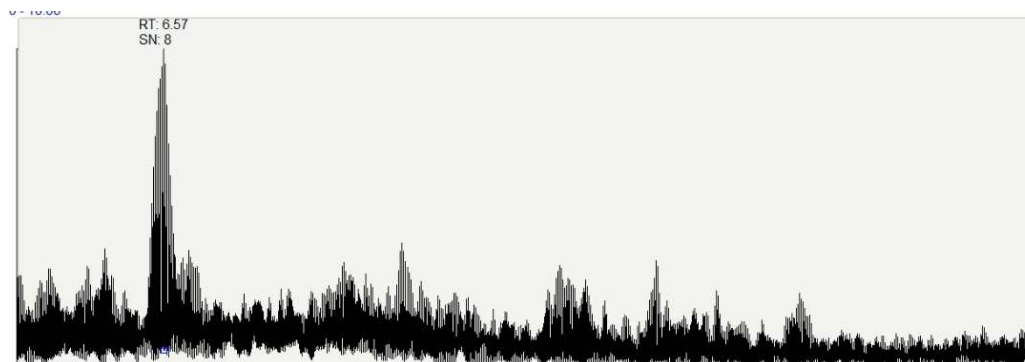


- Purification par SPE dispersive
- Concentration par évaporation
- Injection en HPLC-MS/MS

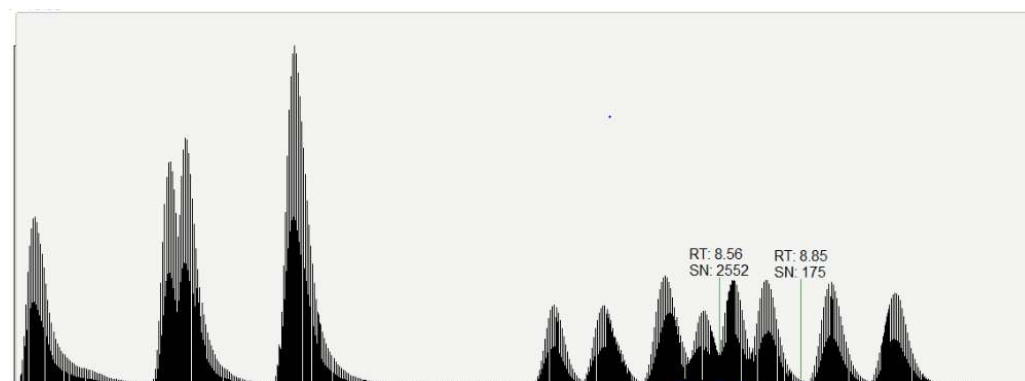


ANALYSE DES 12 ALCALOÏDES DE L'ERGOT

- Chromatogramme d'un échantillon de seigle



- Chromatogramme du même échantillon de seigle, contaminé artificiellement



ANALYSE DES 12 ALCALOÏDES DE L'ERGOT

- **LOD : 1.33 µg/kg (Total : 16 µg/kg)**
- **LOQ : 4 µg/kg (Total : 48 µg/kg)**

- **Accréditation COFRAC**

- **Participation au circuit BIPEA**
 - Contamination artificielle homogène d'échantillons de céréales
 - 12 laboratoires participants en moyenne



INTRODUCTION DE L'ORGE À LA BIÈRE

Qualtech
GROUPE

iFBM



DE L'ORGE AU MALT (1ERE TRANSFORMATION)

Maltage : germination sous conditions contrôlées et maîtrisées pour rendre « accessibles » les réserves du grain...



Orge

- Que se passe t'il ?



Trempe

- Lavage de l'orge
- Hydratation grain
- Initiation germination



Germination

- Production d'enzymes
- Actions d'enzymes
- Dégradation de protéines
- Hydrolyse de parois cellulaires



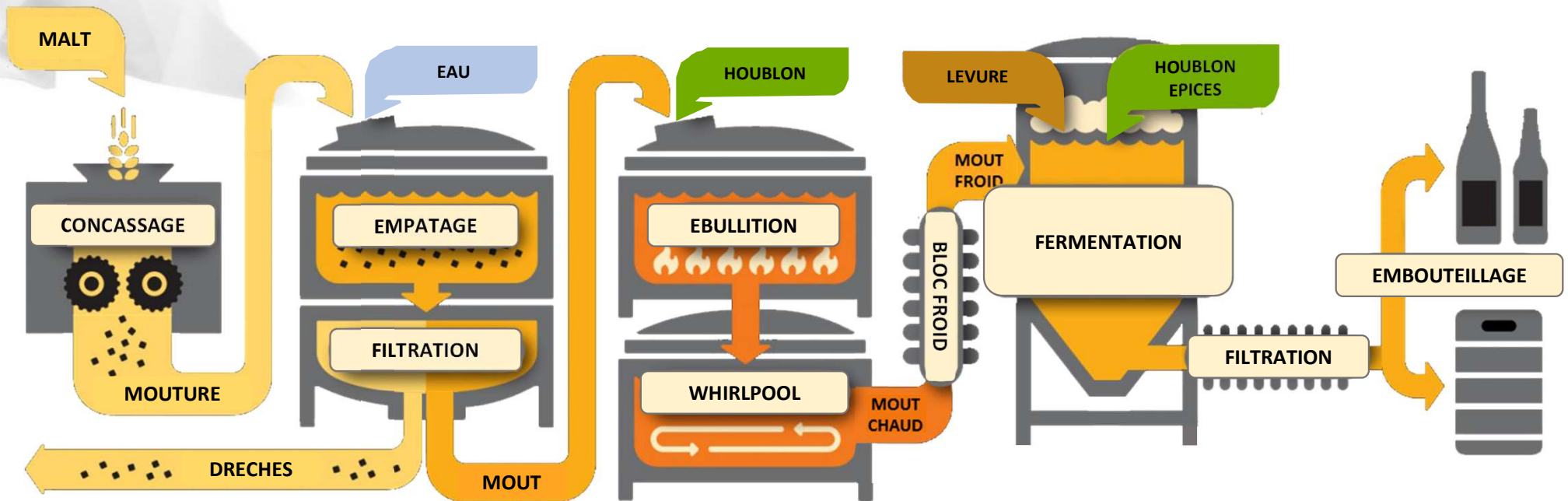
Tourailage

- Arrêt germination
- Séchage
- Couleur
- Arômes
- Préserver enzymes

DU MALT A LA BIERE (2EME TRANSFORMATION)

Qualtech
GROUPE

iFBM





ETUDE 2014

De l'orge à la bière

Brasseurs & Malteurs de France





ETUDE DE L'ORGE À LA BIÈRE (2014)

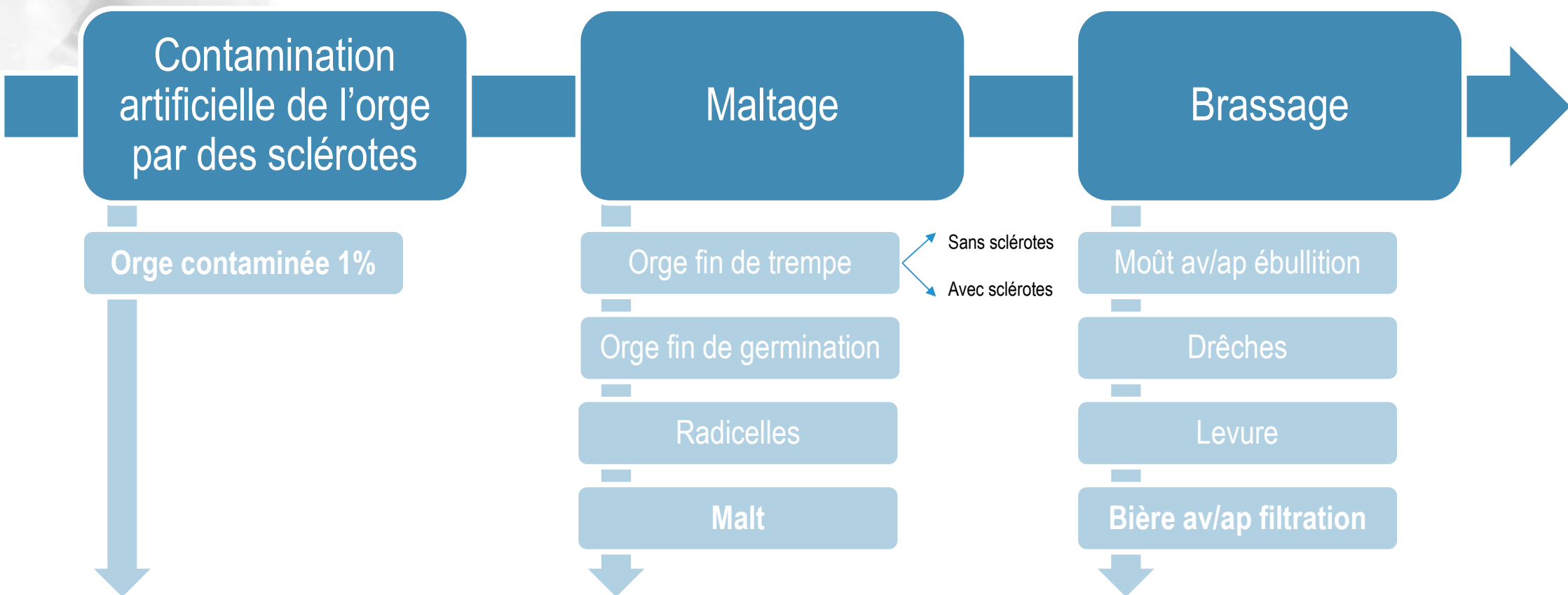
STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE

Qualtech
GROUPE

iFBM



Quantification des 12 alcaloïdes d'ergot





ETUDE DE L'ORGE À LA BIÈRE (2014)

RÉSULTATS

Qualtech
GROUPE

iFBM



RÉSULTATS

ANALYSE DES SCLÉROTES



Ref	Ergotamine (µg/kg)	Ergotaminine (µg/kg)	Ergocryptine (µg/kg)	Ergocryptinine (µg/kg)	Ergocornine (µg/kg)	Ergocorninine (µg/kg)	Ergosine (µg/kg)	Ergosinine (µg/kg)	Ergometrine (µg/kg)	Ergometrinine (µg/kg)	Ergocristine (µg/kg)	Ergocristinine (µg/kg)
Sclérote - 1 Noir violacé petite taille	133	148	nd	nd	nd	nd	nd	nd	27	<loq	453	268
Sclérote - 2 Noir taille moyenne	1515	1568	130	39	nd	nd	24	12	183	23	13	<loq
Sclérote - 3 Brun noir grande taille	50	48	nd	nd	nd	nd	287	124	548	95	989	482
Moyenne des trois sclérotés	566	588	130	39	nd	nd	156	68	253	59	485	375

- Les **sclérotés** « contiennent » les alcaloïdes d'ergot, majoritairement TAM > CRI
- Les formes ergopept « ine » sont plus abondantes que les ergopept « inine »

MICROMALTERIE IFBM

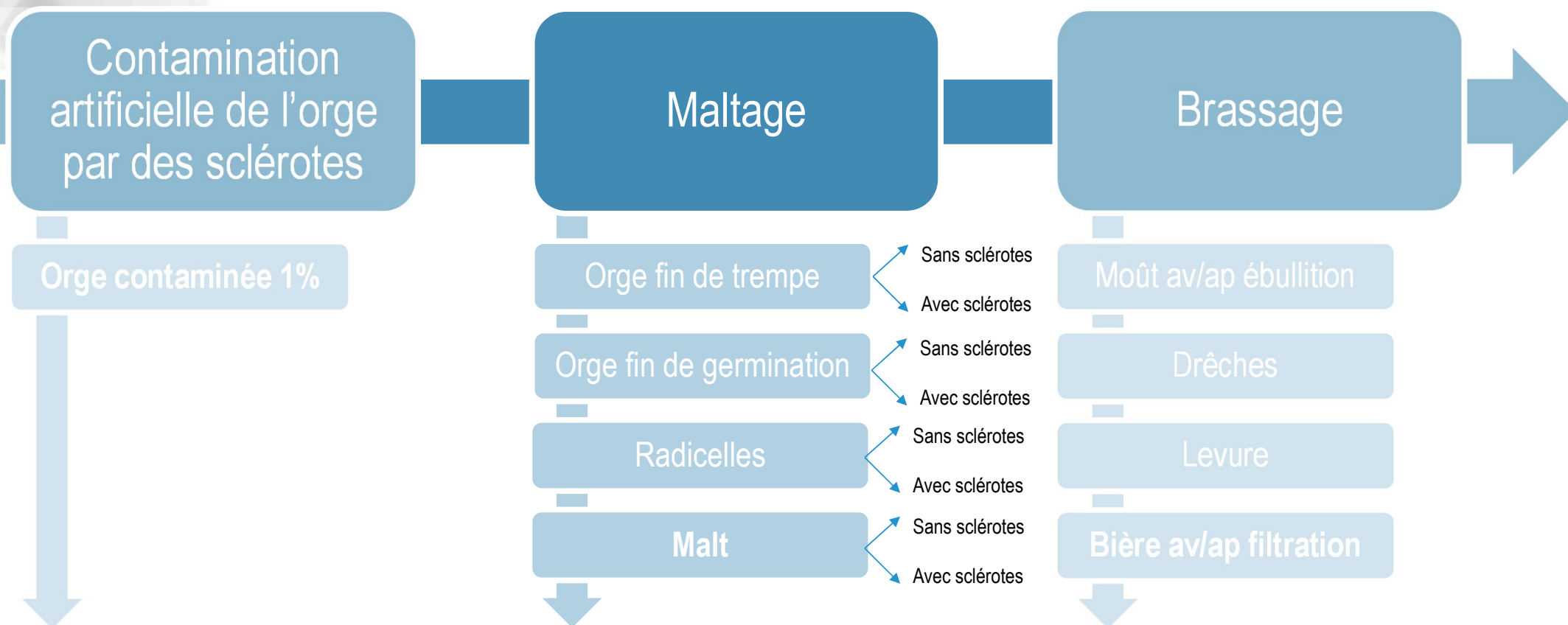
Qualtech
GROUPE

iFBM



- **Nettoyage/Calibrage**
- **Trempe** : 4 bacs indépendants (possibilité de diagrammes de trempe différents). Capacité totale 100g-30kg. Contrôle de température et d'hygrométrie
- **Germination** : Barillet rotatif, capacité totale de 75 kg orge total. Contrôle de température et d'hygrométrie
- **Touraillage** : 2 tourailles de capacité de 10-20 kg. Contrôle de température (50-90°C), ventilation et évacuation air humide
- **Dégermage** : vis sans fin

Quantification des 12 alcaloïdes d'ergot



PRÉLÈVEMENTS AU COURS DU MALTAGE

- Un échantillon dont les sclérotés ont été éliminés

Ref	Ergotamine (µg/kg)	Ergotaminine (µg/kg)	Ergocryptine (µg/kg)	Ergocryptinine (µg/kg)	Ergocornine (µg/kg)	Ergocorninine (µg/kg)	Ergosine (µg/kg)	Ergosinine (µg/kg)	Ergometrine (µg/kg)	Ergometrinine (µg/kg)	Ergocristine (µg/kg)	Ergocristinine (µg/kg)
Orge	20	<loq	<loq	nd	<loq	nd	10	<loq	<loq	nd	12	nd
Eau de trempage (1ère sous eau)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fin de trempage	30	20	nd	nd	<loq	<loq	27	18	33	20	<loq	nd
Fin germination	64	35	124	66	169	100	184	111	79	40	21	nd
Radicelles	262	162	62	51	98	87	433	241	65	86	58	86
Malt	131	54	31	19	83	46	197	83	273	126	53	18

- Un échantillon avec sclérotés

Orge contaminée avec sclérotés 1%	7914	2167	2054	441	2110	547	3540	1843	2311	722	2639	1099
Malt prélèvement avec sclérotés 1%	7164	2128	1357	933	1847	1364	4116	1383	1161	413	4210	1521

- **Légère contamination** de l'orge, du malt vert, des radicelles et du malt par contact des grains sains avec les sclérotés
- **Les radicelles** sont plus contaminées car plus humides et plus actives physiologiquement..
- **Pas d'élimination significative** dans cet essai (hétérogénéité, incertitude de dilution...)

MICROBRASSERIE IFBM



Brasserie 20L

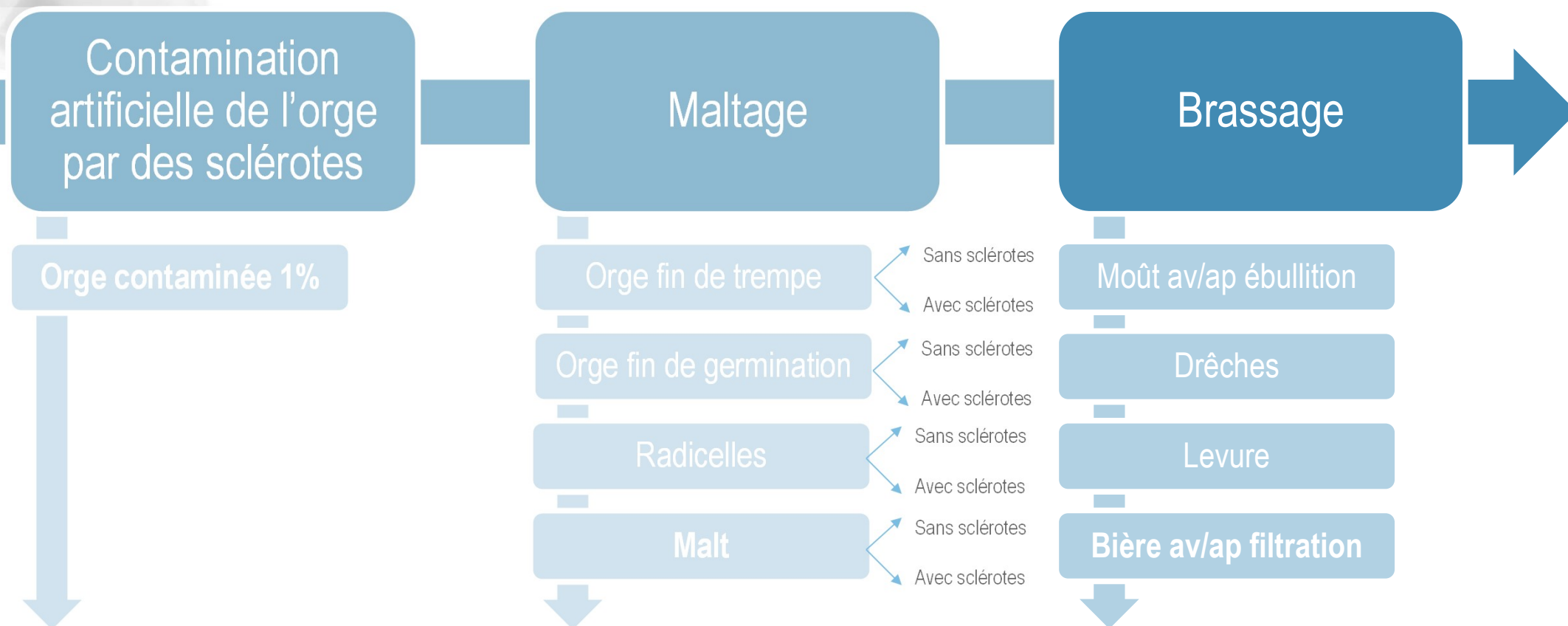
- Capacité de 20L par brassin
- Fermenteurs dédiés
- Filtration cartouche

Brasserie 1 hL

- Infusion et décoction
- Filtration maïs : Cuve filtre ou filtre presse MEURA2001
- Fermentation : fermentation 30-200L, contrôle de la température et de la pression
- Filtration bière : filtration Kieselguhr ou cartouche



Quantification des 12 alcaloïdes d'ergot



Malt contaminé transformé en bière

Ref	Ergotamine (µg/kg)	Ergotaminine (µg/kg)	Ergocryptine (µg/kg)	Ergocryptinine (µg/kg)	Ergocomine (µg/kg)	Ergocominine (µg/kg)	Ergosine (µg/kg)	Ergosinine (µg/kg)	Ergometrine (µg/kg)	Ergometrinine (µg/kg)	Ergocristine (µg/kg)	Ergocristinine (µg/kg)
Malt prélèvement avec sclérotés 1%	7164	2128	1357	933	1847	1364	4116	1383	1161	413	4210	1521
Drêches	3240	1515	842	706	1146	1515	2287	1357	552	247	2600	2247
Moût avant ébullition	19	12	23	15	35	16	94	62	12	78	24	16
Moût après ébullition	20	11	15	12	35	16	99	70	13	87	18	11
Levure	90	50	48	31	65	70	255	121	104	99	88	62
Bière avant filtration	11	<loq	<loq	<loq	22	17	60	48	38	69	9	<loq
Bière après filtration	14	<loq	<loq	<loq	24	21	71	51	43	76	10	<loq

- **Faible taux de transfert** des alcaloïdes des sclérotés présentes dans le malt vers la bière
 - Forte rétention des toxines dans les drêches
 - L'ébullition du moût ou la filtration bière ne détruisent pas les toxines
 - La levure va concentrer une partie des alcaloïdes présents dans le moût

D'après les résultats de cette étude sur une orge artificiellement contaminée


- **Calibrage / nettoyage : premier levier contre les sclérotés**
 - Sclérotés facilement éliminables par calibrage ou même débordement en trempe si besoin
- **Si des sclérotés restent présentes :**
 - Légère contamination et transfert des toxines par contact ou par dissémination de la poussière issue des sclérotés
- **Si contamination des grains au cours du procédé :**
 - Les toxines se retrouvent majoritairement dans les drêches, et peu de solubilisation dans la bière

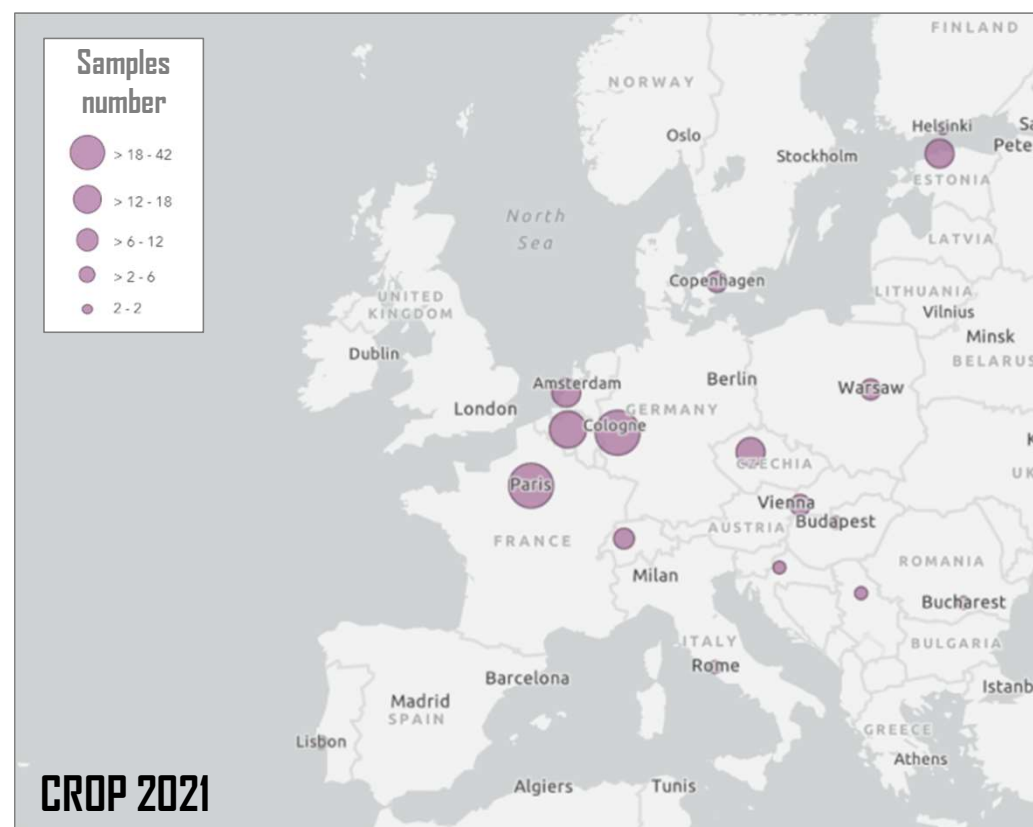


ETUDE 2015-2021
Observatoire sanitaire
Euromalt

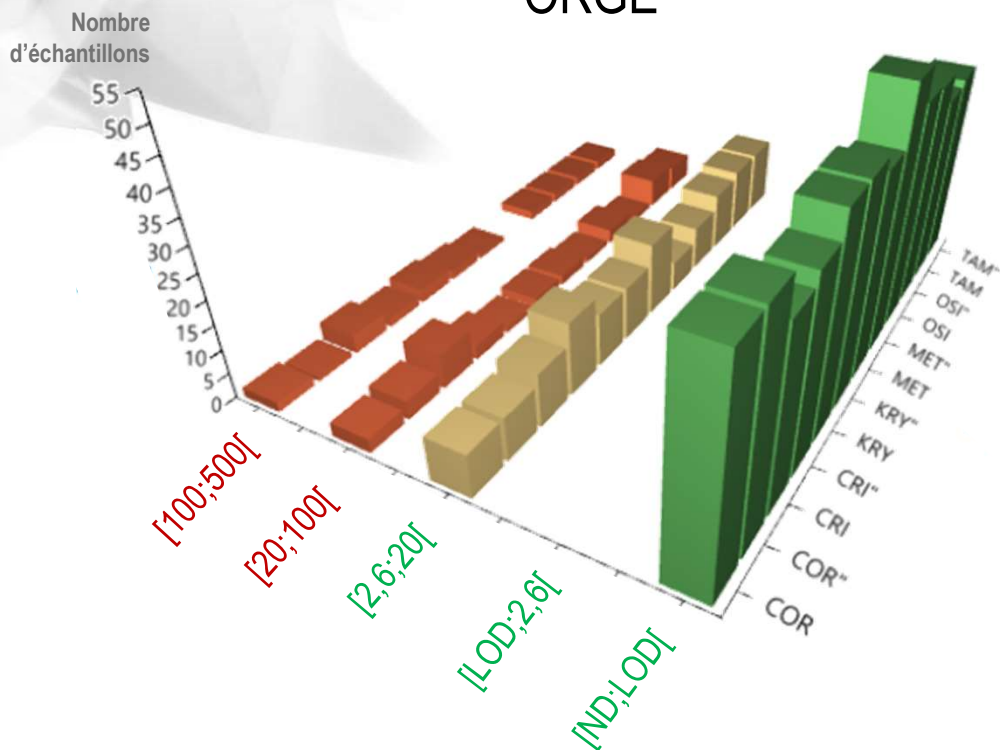


CONTENU DE L'OBSERVATOIRE

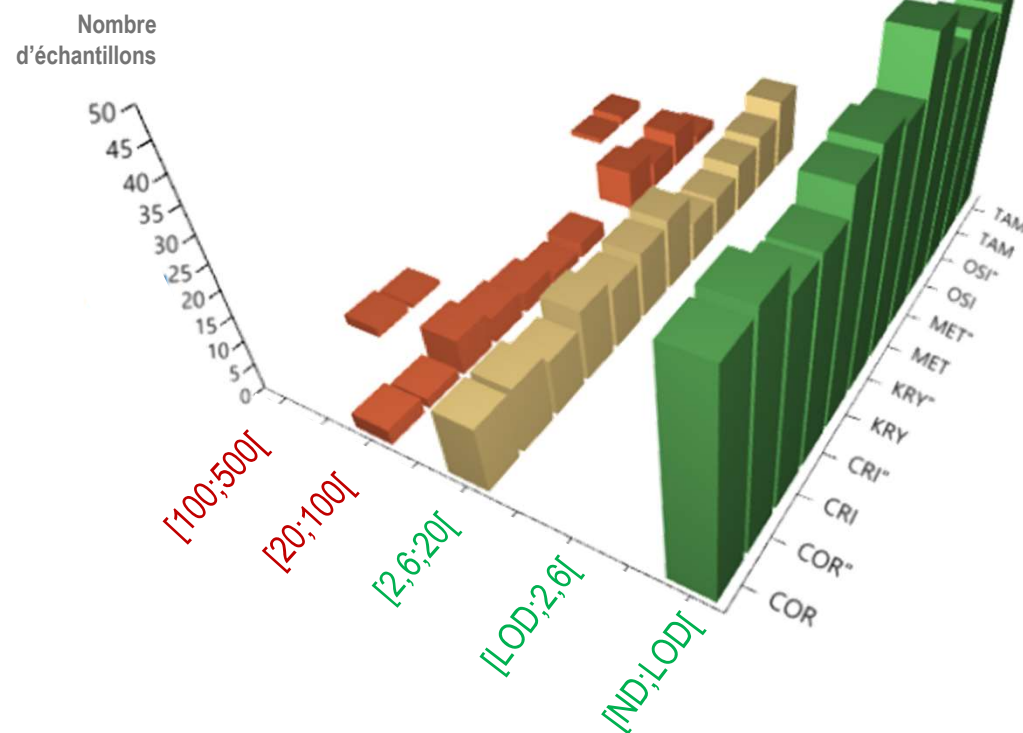
- **100 -200 échantillons sont collectés par année** de tous les états membres de l'UE avec une production de malt significative et proportionnellement aux quantités produites (voir carte)
- Les échantillons sont collectés par **paires** : un échantillon d'orge et son malt correspondant. Quelques paires de blé et malt de blé sont également analysés.
- **Des échantillons de 10 kg** sont analysés selon le protocole UE (Regulation (EC) 401/2006) par 
- Les échantillons sont analysés en mycotoxines par **LC-MS/MS** dans le laboratoire accrédité ISO17025
- Les échantillons sont analysés en métaux lourds par **ICP-MS**



ORGE

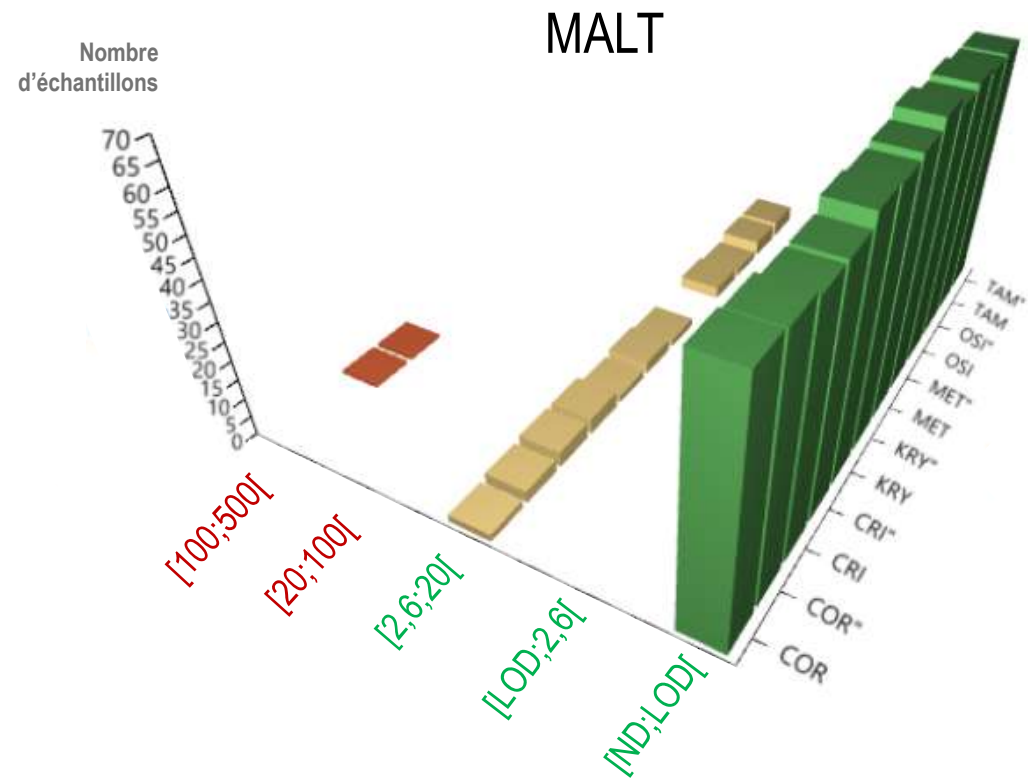
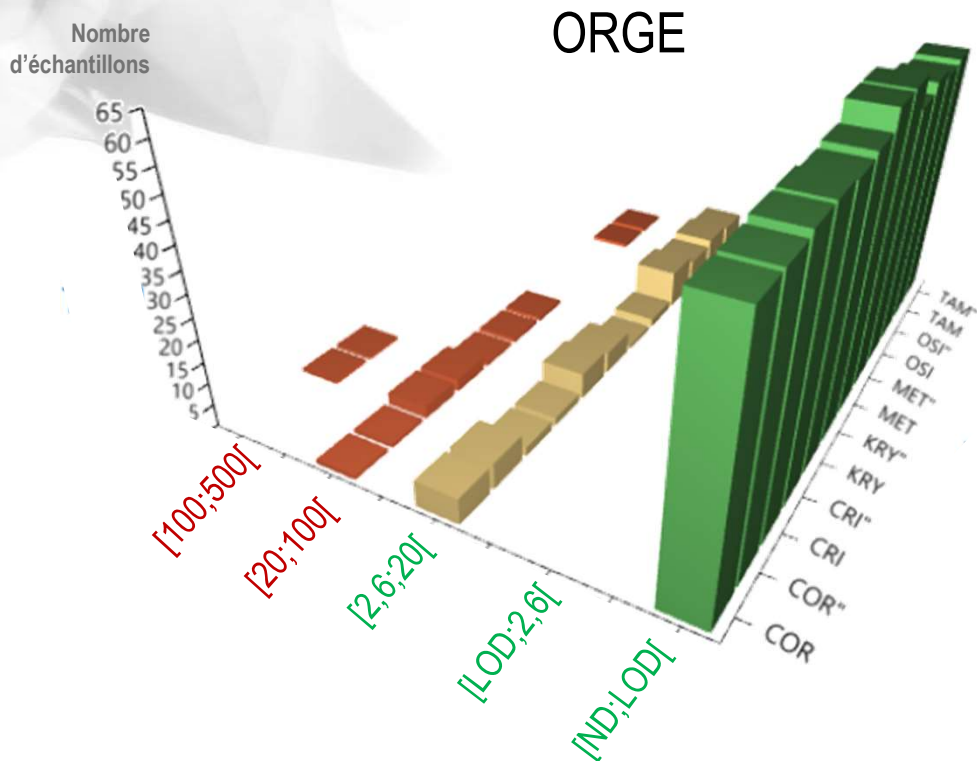


MALT



Concentration des 12 alcaloïdes d'ergot ($\mu\text{g}/\text{kg}$) de l'orge au malt

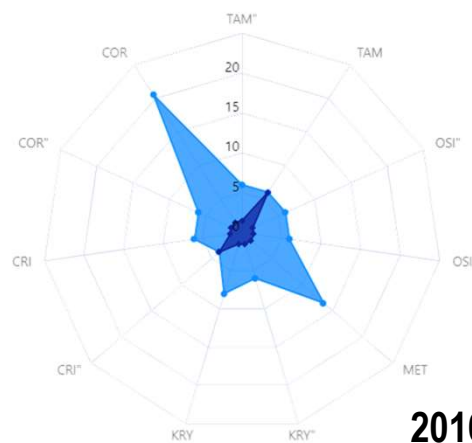




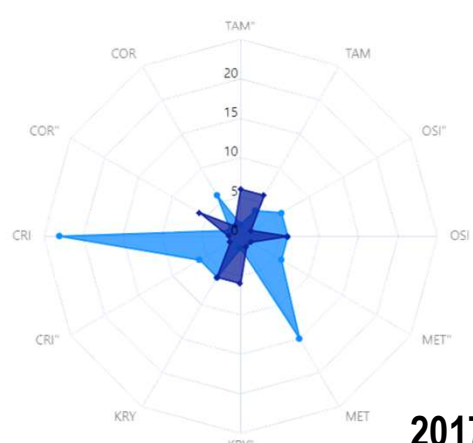
Concentration des 12 alcaloïdes d'ergot (µg/kg) de l'orge au malt



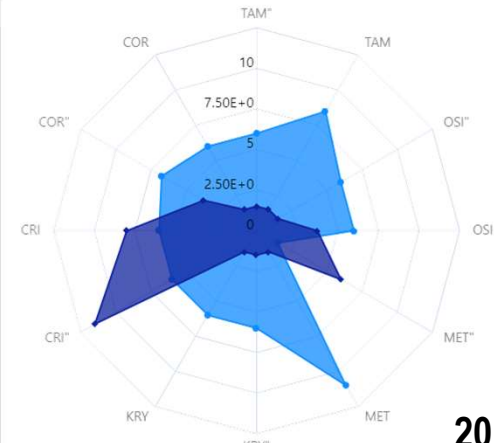
2015



2016

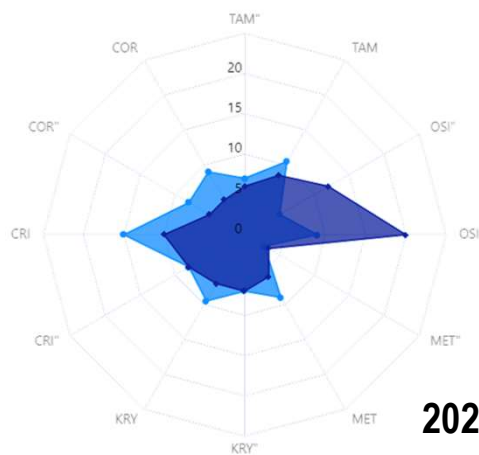


2017

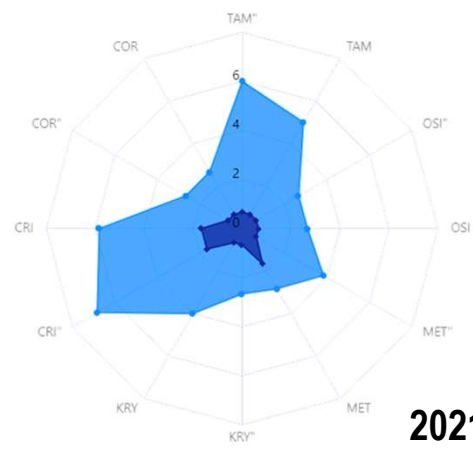


2018

2019



2020



2021

Quantification des alcaloïdes d'ergot ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Remarque : ne sont représentés que les échantillons dont la quantification est significative ($>LQ$)

Legend

ORGE (médiane)

MALT (médiane)





- **Peu d'échantillons** dans cet observatoire montrent une concentration significative en alcaloïdes d'ergot
- Globalement, il semble que **les alcaloïdes baissent de l'orge au malt** quelle que soit la molécule
- **Certaines observations montrent que tout n'est encore pas compris**

MERCI POUR VOTRE ATTENTION !



CONTACT

IFBM

Sophie Schwebel, Responsable R&D
sophie.schwebel@qualtech-groupe.com



InstitutFrancaisBrasserieMalterie



www.linkedin.com/company/ifbmnancy/



www.instagram.com/ifbm.nancy/

CONTACT

Qualtech – Sécurité Alimentaire (LSA)

Grégoire Delannoy, Responsable adjoint LSA
gregoire.delannoy@qualtech-groupe.com



QualtechVandoeuvre



www.linkedin.com/company/groupe-qualtech/



qualtech-groupe.com

