

Supporting information in *Environmental Monitoring and Assessment* for:

High abundance of pyrrolizidine alkaloids in bee pollen collected in July 2019 from Southern Germany

Carolin Friedle^{1*} · Thomas Kapp² · Klaus Wallner¹ · Raghda Alkattea¹ · Walter Vetter³

¹University of Hohenheim, Apicultural State Institute, Stuttgart, Germany

²Chemical and Veterinary Analysis Agency (CVUA) Stuttgart, Fellbach, Germany

³University of Hohenheim, Institute of Food Chemistry (170b), Stuttgart, Germany

*carolin_friedle@uni-hohenheim.de

Table S1 Detailed palynological analysis in all samples

Sample Number	<i>Aceraceae_Acer</i>	<i>Amaryllidaceae_Allium</i>	<i>Apiaceae</i>	<i>Apiaceae_Anthriscus-T</i>	<i>Apiaceae_Foeniculum</i>	<i>Apiaceae_Heracleum</i>	<i>Asparagaceae</i>	<i>Asparagaceae_Asparagus</i>	<i>Asteraceae_Achillea-T</i>	<i>Asteraceae_Arcitium</i>	<i>Asteraceae_Artemisia</i>	<i>Asteraceae_Bidens-T</i>	<i>Asteraceae_Calendula</i>	<i>Asteraceae_Carduus T</i>	<i>Asteraceae_Centaurea-T</i>	<i>Asteraceae_Centaurea</i>	<i>Asteraceae_Echinops</i>	<i>Asteraceae_Helianthus-T</i>
1								8				6		1				
2										3				3	3		6	34
3			1									1		2	37	70		5
4												1		8	24	3		199
5																57		14
6														4	41			53
7								128								30		42
8														1		7	3	
9																		
10																19		20
11						3										122		
12				3								1						
13									13					4	89	75		29
14													1					4
15										1				1	11	5		11
16						4			1					1		1		24
17				1					2							52		1
18																		
19		63													10	1		
20								8							1	2		
21									22					6		8		82
22									149							22		
23																2		
24							25							1				
25							10							6		26		9

Sample Number	<i>Convolvulaceae_Calystegia</i>	<i>Convolvulaceae_Convolvulus</i>	<i>Cornaceae_Cornus</i>	<i>Crassulaceae_Sedum</i>	<i>Cucurbitaceae_Cucurbita</i>	<i>Elaeagnaceae_Elaeagnus</i>	<i>Ericaceae_Calluna vulgaris</i>	<i>Euphorbiaceae_Mercurialis</i>	<i>Fabaceae_Gleditsia</i>	<i>Fabaceae_Lotus</i>	<i>Fabaceae_Melilotus-T</i>	<i>Fabaceae_Styphnolobium</i>	<i>Fabaceae_Trifolium pratense-T</i>	<i>Fabaceae_Trifolium repens-T</i>	<i>Fabaceae_Vicia-T</i>	<i>Fagaceae_Castanea sativa</i>	<i>Hydrangeaceae_Hydrangea</i>
1													4		118	1	
2		4															
3													22	6			
4		3												3			
5														10			
6										5		28	34				
7														42			
8									16					6			
9																	
10								1				7	1				
11									1			6	35				
12		5											12				
13													4	6			
14														10			
15														8			
16								2		1				17			
17												239	3				
18											3		20	2	56		
19										2			32				
20									1				1	1	1		
21							2										
22																	
23						1								38			
24																	
25														15			

Sample Number	<i>Juglandaceae_Juglans</i>	<i>Lamiaceae_Lamium</i>	<i>Lamiaceae_Majoranus-T</i>	<i>Lamiaceae_Salvia-T</i>	<i>Lamiaceae_Teucrium</i>	<i>Lamiaceae_Thymus</i>	<i>Lythraceae_Lythrum</i>	<i>Malvaceae_Tilia</i>	<i>Onagraceae_Epilobium</i>	<i>Onagraceae_Oenothera</i>	<i>Orobanchaceae_Rhinanthus</i>	<i>Oxalidaceae_Oxalis</i>	<i>Papaveraceae</i>	<i>Papaveraceae_Corydalis</i>	<i>Papaveraceae_Eschscholzia californica</i>	<i>Papaveraceae_Papaver-T</i>	<i>Plantaginaceae_Plantago</i>	<i>Poaceae</i>
1											1	7				3		
2	4									1					5		37	
3																	8	
4			1														1	
5																		
6														62			9	
7															3		2	
8							2									3	75	7
9																1	137	
10																35	1	
11																	24	1
12										1						9	125	
13																	2	
14																	177	
15	3											2					24	
16																	118	1
17																	1	
18																1	1	2
19																	21	
20																	98	
21												2				28	65	
22								2								10	3	
23																	38	
24																	62	
25																28	2	

Sample Number	Aceraceae_Acer	Amaryllidaceae_Allium	Apiaceae	Apiaceae_Anthriscus-T	Apiaceae_Foeniculum	Apiaceae_Heracleum	Asparagaceae	Asparagaceae_Asparagus	Asteraceae_Achillea-T	Asteraceae_Arcium	Asteraceae_Artemisia	Asteraceae_Bidens-T	Asteraceae_Calendula	Asteraceae_Carduus T	Asteraceae_Centaurea-T	Asteraceae_Centaurea	Asteraceae_Echinops	Asteraceae_Helianthus-T
26														2				2
27	3								1					3				1
28									112									9
29									5					14	2			36
30														4	8			
31			2											1		68		1
32		3							9									
33															4			1
34				1		20									7	58		
35				2					2		62	2		3		43		63
36														5		4		1
37														1		41		33
38																		
39														6		71		7
40									3					1		59		1
41						2			2					1				
42			1												1	26		
43												1						
44				55		12			52					3		41	1	
45						2				1				1	5	7		
46														1				
47									1			37						
48					3										6	6		
49												1				47		4
50																		
51			1						1						5	1		
52			24															5
53		1	10						13					5		3		2
54														1		1		4
55												1						1
56									1			9			24	6	3	44
57												1		9		10		6

Sample Number	<i>Asteraceae_Senecio</i>	<i>Asteraceae_Solidago-T</i>	<i>Asteraceae_Taraxacum-T</i>	<i>Balsaminaceae_Impatiens</i>	<i>Boraginaceae_Borago</i>	<i>Boraginaceae_Echium</i>	<i>Boraginaceae_Phacelia</i>	<i>Brassicaceae</i>	<i>Brassicaceae_Alyssum</i>	<i>Brassicaceae_Brassica-T</i>	<i>Brassicaceae_Sinapis-T</i>	<i>Cannabaceae_Humulus</i>	<i>Caprifoliaceae_Knautia</i>	<i>Caprifoliaceae_Sambucus</i>	<i>Caprifoliaceae_Symphoricarpos</i>	<i>Caryophyllaceae</i>	<i>Chenopodiaceae</i>	<i>Clusiaceae_Hypericum</i>
26	1						236											
27		2	2						2							2		28
28									2								3	3
29	1	2				1												
30	20	10	3	1														1
31						2	102											
32			1	19													4	
33	1		20															
34		1	5	4			9						1					
35	15		4		11	6												
36			1				1										4	
37			12				38											6
38							7											
39			9		3		4							1				4
40			1				133											
41	1		10	4					6									67
42							67											
43	14		55	165			1											
44			4			1	2											7
45	2	3	7	8			9											9
46																		
47	97			48														
48																		
49			10	4			77											
50			4															
51							49											
52				14			10											2
53		6		10			22											1
54		3		16			7											12
55	1		39	14														
56				4														
57	4			65			28							2				

Sample Number	<i>Convolvulaceae_Calystegia</i>	<i>Convolvulaceae_Convolvulus</i>	<i>Cornaceae_Cornus</i>	<i>Crassulaceae_Sedum</i>	<i>Cucurbitaceae_Cucurbita</i>	<i>Elaeagnaceae_Elaeagnus</i>	<i>Ericaceae_Calluna vulgaris</i>	<i>Euphorbiaceae_Mercurialis</i>	<i>Fabaceae_Gleditsia</i>	<i>Fabaceae_Lotus</i>	<i>Fabaceae_Melilotus-T</i>	<i>Fabaceae_Styphnolobium</i>	<i>Fabaceae_Trifolium pratense-T</i>	<i>Fabaceae_Trifolium repens-T</i>	<i>Fabaceae_Vicia-T</i>	<i>Fagaceae_Castanea sativa</i>	<i>Hydrangeaceae_Hydrangea</i>
26												10	18				
27														1			3
28						1								9			
29										5				35			
30																	
31										3		10	11				
32												13	11				
33	1									1			15				
34										3		2	16				
35													20				
36			1									6	25				
37					2								86				
38		1											12				
39										11		4	62				
40												39	4				
41													1		92		
42										11		29	165				
43							3						1				
44									1	1			58				
45												40	74		1		
46									3				112				
47				6									7				
48												1	12				
49										14			137				
50												27	212				
51												210	9				
52										3		11	157	2			
53									15								
54													40				
55										3	6		61				
56																	
57													26				

Sample Number	<i>Juglandaceae_Juglans</i>	<i>Lamiaceae_Lamium</i>	<i>Lamiaceae_Majoranus-T</i>	<i>Lamiaceae_Salvia-T</i>	<i>Lamiaceae_Teucrium</i>	<i>Lamiaceae_Thymus</i>	<i>Lythraceae_Lythrum</i>	<i>Malvaceae_Tilia</i>	<i>Onagraceae_Epilobium</i>	<i>Onagraceae_Oenothera</i>	<i>Orobanchaceae_Rhinanthus</i>	<i>Oxalidaceae_Oxalis</i>	<i>Papaveraceae</i>	<i>Papaveraceae_Corydalis</i>	<i>Papaveraceae_Eschscholzia californica</i>	<i>Papaveraceae_Papaver-T</i>	<i>Plantaginaceae_Plantago</i>	<i>Poaceae</i>
26															10	10		
27										1				2		61		
28																52		
29																93		
30																5		
31																56	4	
32																114		
33																153	17	
34																143	1	
35						1								4	21	4	1	
36															4	214	10	
37															1	45		
38																211	27	
39																34		
40																31		
41		15			2										3	55		
42																		
43																60		
44								1								36		
45																64		
46		8													11	81		
47																96		
48																163		
49																6		
50																9	1	
51																		
52		2														14	2	
53				1			16									7		
54															2	1		
55																109		
56															6	9		
57												64				21		

Table S2 Palynological analysis of samples with pollen from PA-producing plants

Sample number	<i>Asteraceae_Senecio</i>	<i>Boraginaceae_Borago</i>	<i>Boraginaceae_Echium</i>	<i>Asteraceae_Bidens-T</i>	<i>Asteraceae_Solidago-T</i>
1				6	
3				1	
4				1	
8			1		17
11		1			
12				1	
13		2			6
14	3				12
15	2				164
16	1				
20			1		
22					2
25		3	53		
26	1				
27					2
29	1		1		2
30	20				10
31			2		
33	1				
34					1
35	15	11	6	2	
39		3			
41	1				
43	14			1	
44			1		
45	2				3
47	97			37	
49				1	
53					6
54					3
55	1			1	
56				9	
57	4			1	

Table S3 Detailed PA concentrations [ng/g] in all samples as obtained by the laboratory (CVUA)

Sample Number	Σ PA [ng/g]	7-Acetylintermediate	7-Acetylintermediate-N-oxide	7-Acetyllycopsamine	7-Acetyllycopsamine-N-oxide	Echimidine	Echimidine-N-oxide	Echinatine (with Rinderine)	Echinatine-N-oxide	Erucifoline	Erucifoline-N-oxide	Europine	Europine-N-oxide
1	8828	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	94	4910	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2	14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.9	n.d.	n.d.	1.5	n.d.	n.d.	n.d.
3	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	6.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.9	2.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5	2.8	n.d.	n.d.	1.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	4.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.6	1.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
7	2.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.6	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
8	363	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.8	7.5	4.2	261	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
9	1.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.4	n.d.	0.58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10	117	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16	78	1.1	3.1	2.8	n.d.	n.d.	n.d.
11	367	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.8	141	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
12	3388	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.8	1.6	9.7	379	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
13	650	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8.7	345	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
14	1032	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	28	544	1.2	n.d.	n.d.	n.d.
15	2952	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	99	1502	26	329	n.d.	n.d.
16	1429	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	94	667	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
17	4.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.9	2.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
18	3.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.1	9.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20	22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.1	7.8	2.6	n.d.	n.d.	n.d.
21	292	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.8	1.1	19	145	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23	4.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.74	n.d.	1.7	n.d.	n.d.	n.d.
24	27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.5	3.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
25	2299	n.d.	n.d.	0.9	n.d.	173	2119	n.d.	n.d.	1.5	n.d.	n.d.	n.d.

Sample Number	Heliosupine	Heliosupine-N-oxide	Heliotrine	Heliotrine-N-oxide	Integerrimine	Integerrimine-N-oxide	Intermedine	Intermedine-N-oxide	Jacobine	Jacobine-N-oxide	Lasiocarpine	Lasiocarpine-N-oxide	Lycopsamine	Lycopsamine-N-oxide	Monocrotaline
1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.7	166	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.4	302	n.d.
2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.5	n.d.	n.d.
4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.1	n.d.	n.d.
6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2	n.d.
9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.4	n.d.	n.d.
11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.4	23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.2	20	n.d.
12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11	137	0.8	11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	28	n.d.
13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.8	25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.7	49	n.d.
14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.2	59	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.8	111	n.d.
15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12	2.8	52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.3	108	n.d.
16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.9	196	n.d.
17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.9	6.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.9	9.3	n.d.
22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.6	14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.6	n.d.
25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.1	2.3	n.d.

Sample Number	Σ PA [µg/kg]	7-Acetylintermedine	7-Acetylintermedine-N-oxide	7-Acetyllycopsamine	7-Acetyllycopsamine-N-oxide	Echimidine	Echimidine-N-oxide	Echinatine (with Rinderine)	Echinatine-N-oxide	Erucifoline	Erucifoline-N-oxide	Europine	Europine-N-oxide
26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27	1.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
28	70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.3	55	n.d.	n.d.
29	1049	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	32	195	198	264	n.d.	n.d.
30	19426	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	607	8465	2.9	13	n.d.	n.d.
31	1056	n.d.	1.5	0.99	n.d.	16	53	22	476	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
33	1.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
34	6.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.1	5	n.d.	n.d.
35	44	n.d.	n.d.	1.3	n.d.	16	22	n.d.	n.d.	1.2	n.d.	n.d.	n.d.
36	9.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.7	n.d.	4.7	n.d.	n.d.	n.d.
37	573	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.6	3.6	6.6	228	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
39	5.6	n.d.	n.d.	1.6	n.d.	n.d.	n.d.	0.67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
40	489	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	57	223	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
41	3159	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	50	665	11	350	n.d.	n.d.
42	0.48	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
43	5962	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	511	2814	0.93	n.d.	n.d.	n.d.
44	3133	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	86	1092	1	n.d.	n.d.	n.d.
45	3185	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	125	1460	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
46	14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
47	48395	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1001	23933	2.9	18	n.d.	n.d.
48	621	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16	244	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
49	0.51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
50	30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.4	3.1	n.d.	n.d.
51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
52	49	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.7	n.d.	3.7	35	n.d.	n.d.
53	11592	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.3	290	4260	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
54	125	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.6	10	3.5	43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
55	552	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12	85	49	284	n.d.	n.d.
56	1928	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2	4.4	24	836	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
57	36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6	2.9	0.73	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Sample Number	Heliosupine	Heliosupine-N-oxide	Heliotrine	Heliotrine-N-oxide	Integerrimine	Integerrimine-N-oxide	Intermedine	Intermedine-N-oxide	Jacobine	Jacobine-N-oxide	Lasiocarpine	Lasiocarpine-N-oxide	Lycopsamine	Lycopsamine-N-oxide	Monocrotaline
26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9.9	9.8	1.1	11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.1	16	n.d.
30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.6	70	961	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25	1192	n.d.
31	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.7	42	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.5	52	n.d.
32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.2	0.98	n.d.
36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1	36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.8	37	n.d.
38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.8	0.93	n.d.
40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.6	17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.8	22	n.d.
41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13	202	11	108	n.d.	5.8	n.d.	n.d.	3	117	n.d.
42	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.4	n.d.	n.d.
43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	33	244	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23	433	n.d.
44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.8	143	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.7	69	n.d.
45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19	170	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8.2	181	n.d.
46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.4	n.d.	92	1825	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	38	2378	n.d.
48	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.5	14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.8	14	n.d.
49	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
53	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	57	898	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20	668	n.d.
54	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.8	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.8	12	n.d.
55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.2	21	n.d.	1.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.5	3.8	n.d.
56	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.8	104	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.1	128	n.d.
57	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.6	22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.7	n.d.

Sample Number	Monocrotaline-N-oxide	Retrorsine	Retrorsine-N-oxide	Riddelline	Riddelline-N-oxide	Rinderine-N-oxide	Senecionine	Senecionine-N-oxide	Seneciphylline	Seneciphylline-N-oxide	Senecivermine	Senecivermine-N-oxide	Senkirkine	Trichodesmine
26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.4	n.d.	6.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	168	51	15	35	42	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8041	4.9	13	4.2	21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
31	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	387	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.84	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.54	2.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	259	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	164	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
41	n.d.	n.d.	29	n.d.	n.d.	665	62	544	13	287	n.d.	16	n.d.	n.d.
42	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1895	5.9	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1735	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1217	0.59	3.1	n.d.	1.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.1	6.3	n.d.	3.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19020	22	41	3.6	16	n.d.	2.4	n.d.	n.d.
48	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	329	2.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
49	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13	7.9	n.d.	2.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1	0.57	3.6	n.d.	3.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
53	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5398	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
54	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	28	13	18	5.9	26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
56	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	826	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
57	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Table S4 Detailed PA pattern in pollen samples > 500 ng/g ΣPA compared to pollen counts

Nr	Concentration PA [ng/g]														Counted pollen																	
	Jacobine-NO	Retrorsine	Retrorsine-NO	Seneciphylline	Seneciphylline-NO	Senecivermine	Senecivermine-NO	Senecionine	Senecionine-NO	Erucifoline	Erucifoline-NO	Integerrimine	Integerrimine-NO	Echimidine	Echimidine-NO	Echinatine (incl. Rinderine)	Echinatine-NO	7-Acetyllycopsamine	Lycopsamine	Lycopsamine-NO	7-Acetylintermedine-NO	Intermedine	Intermedine-NO	Rinderine-NO	ΣPA [ng/g]	<i>Borago</i> sp.	<i>Echium</i> sp.	<i>Senecio</i> sp.	<i>Solidago/Bidens/Eupatorium</i> -type			
47								2	41	3	18	4				1001	23933		38	2378			92	1825	19020	48395				97	37	
30								5	13	3	13	6				607	8465		25	1192			70	961	8041	19426				20	10	
53																1	290	4260		20	668			57	898	5398	11592					6
1																94	4910		1	302			5	166	3350	8828					6	
43								6	2	1						511	2814		23	433			33	244	1895	5962				14	1	
12												11	137	2		10	379						1	11	80	3388						
45								1	3							125	1460		8	181			19	170	1217	3185				2	3	
41								16	62	11	350	13	202			50	665		3	117			11	108	665	3159				1		
44										1						86	1092		2	69			5	143	1735	3133				1		
15								15	12	26	329	12				99	1502		4	108			3	52	771	2952				2	164	
25										2						173	2119		1	2						2299			3	53		
56														2		24	836		1	128			2	104	826	1928					9	
16																94	667		8	196			13	92	358	1429					1	
31																22	476		3	52			3	42	387	1056				2		
29								51	15	198	264	10	10			32	195		1	16			1	11	168	1049				1	2	
14										1						28	544		3	111			2	59	259	1032				3	12	
13																9	345		1	49			1	25	221	650					6	
48																16	244		1	14			1	14	329	621					1	
37																7	228		1	37			1	36	259	573						
55								13	18	49	284	5	21			12	85		0	4				1	28	552				1	1	

Figure S1 Location area of sampling in Baden-Wuerttemberg, Southern Germany (Mapping with JMP® pro 15.0; basic data © State Office for Geoinformation and Rural Development Baden-Wuerttemberg (www.lgl-bw.de) and from the Environmental Information System (UIS) of the LUBW State Institute for the Environment Baden-Wuerttemberg)

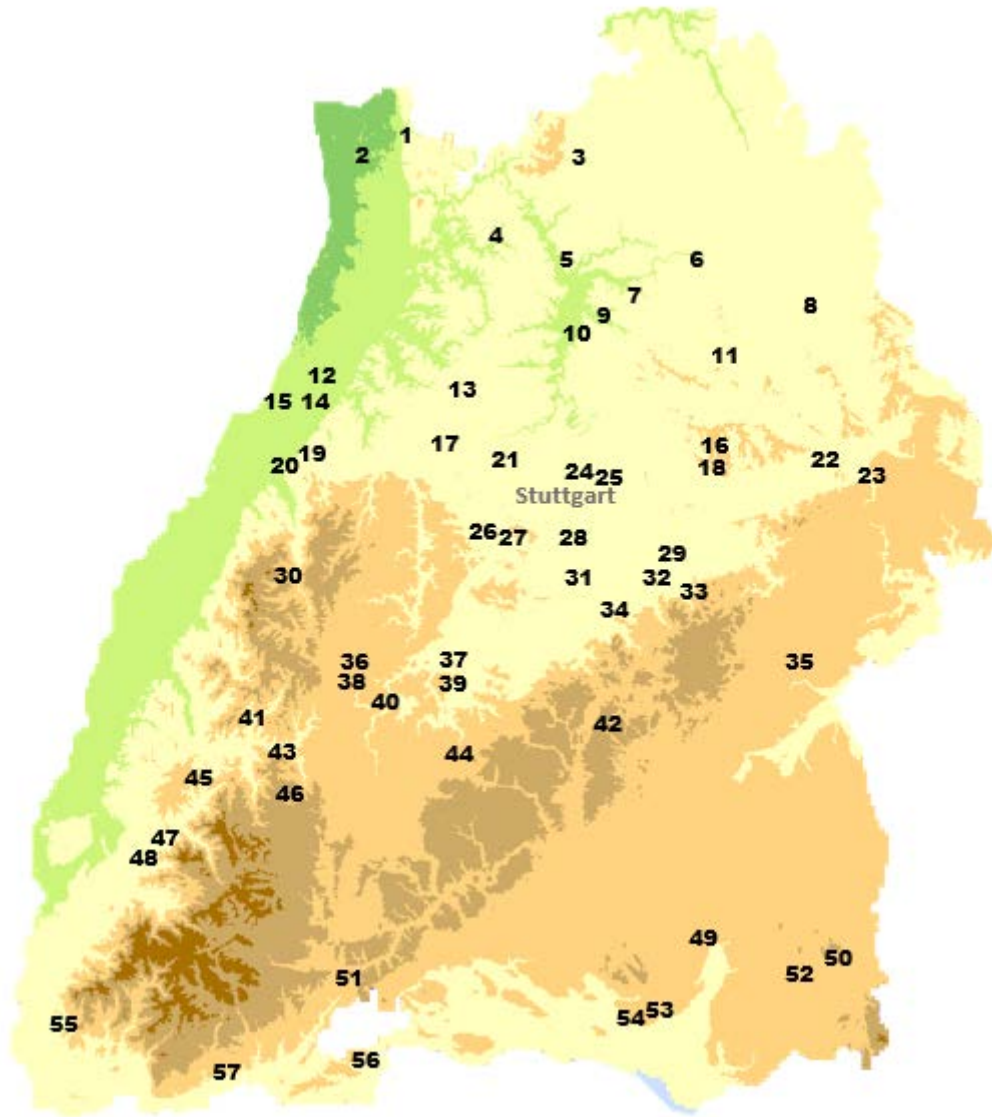


Figure S2 Composition of pollen counts from PA-producing plants

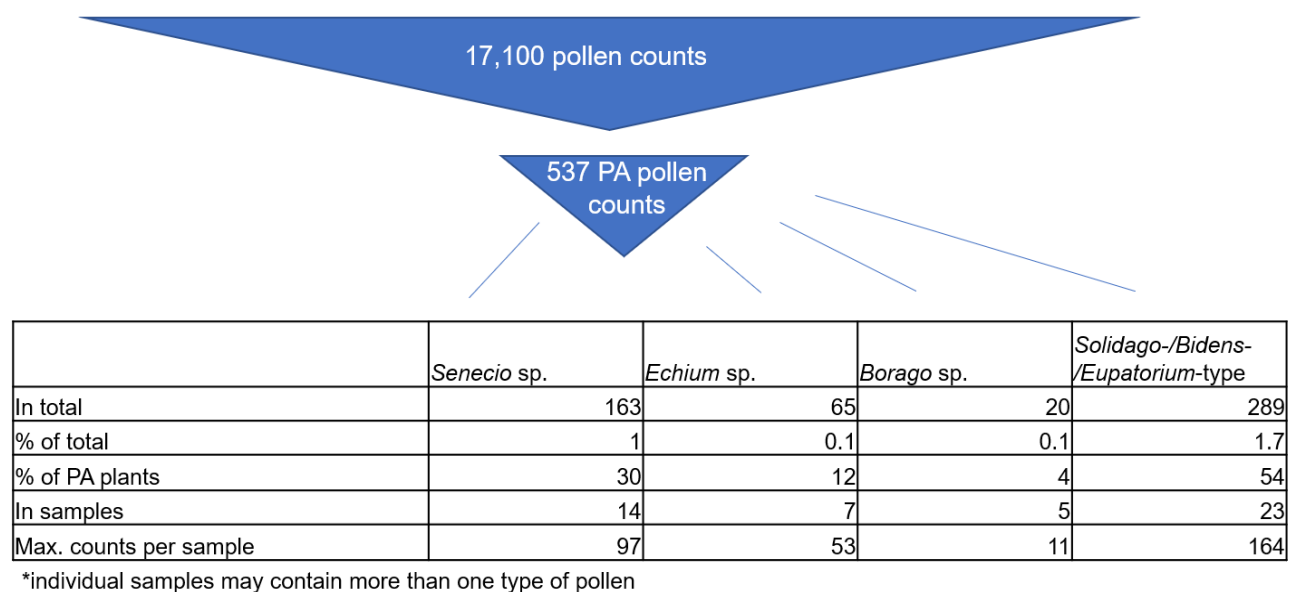


Figure S3 Bar chart showing the detection frequency of PA(NO) with concentrations > 1,000 ng/g

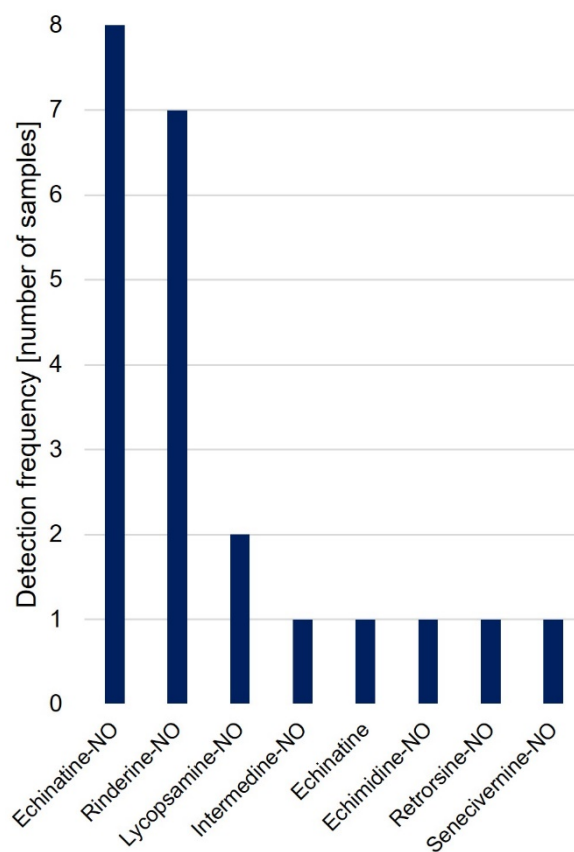


Figure S4 Point chart showing the ratio between (a) (7-acetyl-) lycopsamine-NO and rinderine-NO (L/R) with concentrations [ng/g] at the top (b) echimidine(-NO) and echinatine(-NO) (EM/E) with concentrations [ng/g] at the top and pollen counts of *Echium* sp. pollen at the bottom

