

PIOTR POKRZYWA, EWA CIEŚLIK, KINGA TOPOLSKA

## OCENA ZAWARTOŚCI MIKOTOKSYN W WYBRANYCH PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH

### Streszczenie

Celem niniejszej pracy było określenie zanieczyszczenia produktów spożywczych znajdujących się w obrocie na terenie woj. małopolskiego następującymi mikotoksynami: aflatoksynami B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, ochratoksyną A oraz patuliną. W 70% analizowanych próbek nie stwierdzono obecności mikotoksyn. Obecność tych związków wykazano w 74 próbkach, jednak ich stężenie w żadnym przypadku nie przekroczyło dopuszczalnych limitów. Wśród 91 próbek badanych na obecność sumy aflatoksyn B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub> mikotoksyny stwierdzono w 21 próbkach ziół i przypraw oraz 8 próbkach rodzynek. Obecność ochratoksyny A stwierdzono w 42 ze 107 badanych próbek. W większości badanych próbek zawartość tej mikotoksyny była na niskim poziomie. Patulinę zidentyfikowano w 2 z 50 badanych próbek soku jabłkowego.

**Słowa kluczowe:** zanieczyszczenie mikotoksynami, aflatoksyny, ochratoksyna A, patulina

### Wprowadzenie

Mikotoksyny (produkty wtórnego metabolizmu grzybów strzępkowych określane potocznie mianem pleśni) zaliczane są do naturalnych zanieczyszczeń żywności i surowców wykorzystywanych do jej produkcji [2].

Ze względu na wszechobecność grzybów strzępkowych i odporności wytwarzanych przez nie mikotoksyn na większość czynników fizykochemicznych, skażeń tymi substancjami nie można całkowicie wyeliminować. Obecność mikotoksyn w żywności i płodach rolnych, a stąd ich negatywny wpływ na zdrowie człowieka, zależy od wielu czynników (m.in. klimatu, kultury rolnej, technologii przetwarzania surowców) powiązanych w różny sposób i jest w pewnych warunkach środowiskowych nie do uniknięcia [18]. Produkty rolne mogą ulec zanieczyszczeniu na etapie rozwoju rośliny na polu,

---

*Mgr inż. P. Pokrzywa, Oddział Higieny Żywności, Żywnienia i Przedmiotów Użytku, Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Krakowie, ul. Prądnicza 76, 31-202 Kraków, prof. dr hab. inż. E. Cieślak, dr K. Topolska, Małopolskie Centrum Monitoringu i Atestacji Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Akademia Rolnicza, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków*

poprzez nieodpowiedni zbiór, jak też w trakcie obróbki, przechowywania i transportu. Wiele mikotoksyn jest niewrażliwych na obróbkę cieplną, w wyniku czego są stabilne podczas standardowych procesów przygotowywania żywności i mogą pozostawać w produkcji długo nawet po zaniku pleśni [4].

Dotychczas zidentyfikowano około 400 mikotoksyn, wśród których najlepiej poznane to aflatoksyny, ochratoksyny, trichoteceny, fumonizyny, zearalenon oraz patulina [2].

Głównym producentem aflatoksyn są toksynotwórcze szczepy *Aspergillus flavus*. Do zanieczyszczenia tymi mikotoksynami produktów rolnych, m.in. orzechów ziemnych, kukurydzy czy nasion bawełny dochodzi w trakcie wegetacji roślin. Jednak największe stężenie aflatoksyn obserwuje się w artykułach rolnych w trakcie ich przechowywania w nieodpowiednich warunkach [4]. Kukurydza, orzechy ziemne, nasiona bawełny, orzechy brazylijskie i pistacje są artykułami najbardziej podatnymi na zanieczyszczenie tymi mikotoksynami [7, 8].

Ochratoksyna A (OTA) jest wytwarzana przez *Penicillium verrucosum* (w klimacie umiarkowanym i chłodnym) oraz niektóre gatunki *Aspergillus* (w cieplejszych i tropikalnych obszarach świata). Uważa się, że głównym czynnikiem powodującym zanieczyszczenie żywności i pasz jest powstawanie ochratoksyny po zbiorze [4]. Mikotoksyna ta wykrywana jest najczęściej w surowcach źle wysuszonych oraz składowanych w nieodpowiednich warunkach wilgotności i temperatury. Oprócz zbóż stwierdzono występowanie OTA w wielu innych środkach spożywczych, w tym w nasionach soi, fasoli, ciecierzycy, ziarnach surowej kawy, ziarnach kakao, winie i soku z winogron, piwie, przyprawach i przetworach mięsnych zawierających krew. Stwierdza się ją również w niektórych fermentowanych produktach, np. w sosie sojowym [2, 4]. Wysoką zawartością OTA charakteryzują się również suszone owoce: rodzynki i porzeczki [3].

Patulina jest toksycznym metabolitem wtórnym niektórych gatunków grzybów, zarówno z rodzaju *Aspergillus*, jak i *Penicillium*. W warunkach naturalnych patulinę wykrywa się najczęściej w jabłkach i soku jabłkowym, a w mniejszym stopniu w owocach z objawami brązowej zgnilizny (*brown rot*), takich jak: banany, ananasy, winogrona, brzoskwinie, morele i pomidory [4, 17]. Wykryć ją można również (choć w niewielkich ilościach) w spleśniałych kompotach i soku gruszkowym [4].

Mikotoksyny mogą wywoływać u ludzi i zwierząt efekty toksyczności o charakterze ostrym, podoстрыm lub przewlekłym, wykazują również działanie kancerogenne i teratogenne. Chociaż ostre efekty są obserwowane wyjątkowo rzadko, to długotrwałe narażenie nawet na działanie ich niskiego stężenia może powodować różne choroby przewlekłe, np. nowotwory wątroby i nowotwory nerek [1, 2, 4, 18]. Dlatego też istnieje konieczność monitorowania występowania tych związków w artykułach spożywczych.

Aktualnie obowiązującym (od 1 marca 2007 roku) w Polsce aktem prawnym w zakresie zanieczyszczenia środków spożywczych mikotoksynami jest rozporządze-

nie Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 roku ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych (Dz. Urz. WE L 364 z 20.12.2006).

Celem niniejszej pracy było określenie zanieczyszczenia wybranych produktów spożywczych znajdujących się w obrocie na terenie woj. małopolskiego następującymi mikotoksynami: aflatoksynami B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, ochratoksyną A oraz patuliną.

### Material i metody badań

Material do badań stanowiły próbki produktów spożywczych pobranych w punktach handlowych województwa małopolskiego w latach 2004- 2006 roku (tab. 1).

Tabela 1

Material użyty do analiz.  
Analysed samples.

Mikotoksyna Mycotoxin	Grupa produktów Group of food products	Liczba próbek [lata] The number of samples [years]		
		2004	2005	2006*
Suma aflatoksyn (B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub> ) Aflatoxins sum (B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub> )	Zioła i przyprawy Herbs and spices	27	21	4
	Kukurydza i przetwory Corn and its products	0	20	2
	Owoce suszone Dried fruits	0	10	7
Ochratoksyna A Ochratoxin A	Mąka / Flour	29	9	4
	Przetwory zbożowe Cereal products	19	9	5
	Zboża / Grain	0	9	1
	Owoce suszone Dried fruits	0	10	0
	Przetwory i produkty owocowe Fruit products and its products	0	0	8
	Wino /Wine	0	0	4
Patulina Patulin	Sok jabłkowy Apple juice	21	21	8
Ogółem / Total	-	96	109	43

I półrocze / I term

Zawartość sumy aflatoksyn (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>) oraz ochratoksyny A oznaczano metodą immunoenzymatyczną przy użyciu testu RIDASCREEN® Aflatoxin Total oraz szybkiego testu RIDASCREEN® Ochratoksyna A. Poziom patuliny oznaczano metodą chromatografii HPLC, zgodnie z normą PN-EN 14177:2004.

## Wyniki i dyskusja

Uzyskane wyniki badań dotyczące mikotoksyn oceniano pod wzgłędem przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów (NDP) zawartych w rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001, wielokrotnie zmienianych w przypadku mikotoksyn [9-16]. Wartości NDP podane w pracy po wprowadzeniu aktualnie obowiązującego rozporządzenia Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 roku nie uległy zmianie. W związku z tym, że zawartość mikotoksyn we wszystkich badanych próbkach nie przekroczyła dopuszczalnych poziomów, otrzymane wyniki przedstawiono jako procent najwyższych dopuszczalnych poziomów (% NDP).

Wśród 91 próbek badanych na obecność sumy aflatoksyn B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, mikotoksyny te stwierdzono w 21 próbkach ziół i przypraw oraz 8 próbkach rodzynek. W grupie ziół i przypraw zawartość tych mikotoksyn w zakresie do 2,5 µg/kg tj. do 25% obowiązującego NDP stwierdzono w 15 próbkach: pieprzu, gałki muszkatolowej, chili, imbiru oraz kurkumy, natomiast w 6 próbkach poziom tych związków wahał się w granicach od 2,6 do 5,0 µg/kg (tj. 26-50% NDP). Badania dotyczące owoców suszonych wykazały natomiast obecność aflatoksyn w 8 z 17 badanych próbek rodzynek, przy czym tylko w jednej z nich w zakresie 26-50% NDP. Z kolei poziom tych mikotoksyn we wszystkich badanych próbkach kukurydzy konserwowej (2 próbki), mąki kukurydzianej (3) i płatków kukurydzianych (14) był poniżej granicy oznaczalności metody. Wyniki badań sumy aflatoksyn przedstawiono w tab. 2.

Obecność ochratoksyny A stwierdzono w 42 ze 107 badanych próbek. W większości badanych próbek zawartość tej mikotoksyny była na niskim poziomie. W grupie: mąka i przetwory zbożowe jej obecność wykazano w 16 z 75 badanych próbek, przy czym zawierała ją tylko mąka pszenna, w przeciwieństwie do żytniej. Wśród przetworów zbożowych obecność tej mikotoksyny na poziomie stanowiącym do 25% obowiązującego NDP stwierdzono w 6 próbkach, z których aż 4 z nich stanowiła kasza jęczmienna, natomiast w granicach do 50% NDP w 2 (kaszy jęczmiennej i kaszy gryczanej). Ochratoksynę A stwierdzono w 9 z 10 badanych próbek zbóż, z czego 7 wyników mieściło się w granicach 26-50% NDP, a były to próbki pszenicy, biopszenicy i żyta. Poziom tej mikotoksyny w rodzynekach również nie przekroczył dopuszczalnego poziomu (8 wyników w zakresie do 25% NDP oraz 1 w zakresie do 50% NDP), przy czym jej obecność wykazano aż w 90% analizowanych próbek. Spośród badanych próbek przetworów i produktów owocowych oraz wina ochratoksynę A oznaczono w 8 z 12 badanych próbek. W soku winogronowym zawartość tej mikotoksyny wahała się w granicach do 25% NDP. Natomiast w jednej próbce czerwonego wina oraz w jednej wina białego stwierdzono ochratoksynę A odpowiednio na poziomie do 50 i do 75% obowiązującego NDP. Wyniki analizy zawartości ochratoksyny A w produktach spożywczych przedstawiono w tab. 3.

Tabela 2

Liczba prób produktów spożywczych, w których oznaczono zawartość sumy aflatoksyn B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, w podanych zakresach wartości.

The number of product samples, where the content of aflatoxins sum: B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub> was determined.

Produkt Food product	Zawartość sumy aflatoksyn B <sub>1</sub> B <sub>2</sub> G <sub>1</sub> G <sub>2</sub> The content of aflatoxins sum B <sub>1</sub> B <sub>2</sub> G <sub>1</sub> G <sub>2</sub>					
	< pgo*	<2,5µg/kg ≤25% NDP	2,6-5,0 µg/kg 26-50% NDP	5,1-7,5 µg/kg 51-75% NDP	>7,5µg/kg 76-100% NDP	NDP µg/kg
Zioła i przyprawy: Herbs and spices:	31	15	6	-	-	10
Pieprz Black pepper	8	6	2	-	-	-
Gałka muszkatołowa Nutmeg	3	3	1	-	-	-
Papryka słodka Sweet pepper	9	-	1	-	-	-
Chili Chili pepper	3	2	2	-	-	-
Imbir Ginger	5	3	-	-	-	-
Kurkuma Turmeric	3	1	-	-	-	-
Suszone owoce: Dried fruits: Rodzynki / Raisins sec	9	7	1	-	-	10

Objaśnienia; / Explanatory notes:

\* <pgo - wyniki poniżej granicy oznaczalności metody / results under detection limit.

Zawartość patuliny stwierdzono w 2 z 50 badanych próbek soku jabłkowego, a uzyskane wyniki nie przekraczały dopuszczalnej zawartości tej mikotoksyny, przy czym jeden mieścił się w zakresie do 25% obowiązującego NDP, natomiast drugi pomiędzy 76-100% najwyższego dopuszczalnego poziomu.

Tabela 3

Liczba prób produktów spożywczych, w których oznaczono zawartość ochratoksyny A, w podanych zakresach wartości.

The number of product samples, where the content of ochratoxin A was determined in the following ranges.

Produkt Food product	Zawartość ochratoksyny A The content of ochratoxin A					
	< pgo*	<7,5µg/kg ≤25% NDP	0,76-1,5 µg/kg 26-50% NDP	5,1-7,5 µg/kg 51-75% NDP	>7,5µg/kg 76-100% NDP	NDP µg/kg
Przetwory zbożowe: Cereal products:	25	6	2	-	-	3
Kasza jęczmienna Barley	15	4	1	-	-	-
Kasza gryczana Buckwheat	1	1	1	-	-	-
Kasza manna Semolina	2	1	-	-	-	-
Kasza jaglana Millet	4	4	-	-	-	-
Płatki jęczmienne Barely meal	3	3	-	-	-	-
Płatki owsiane Oatmeal	-	-	-	-	-	-
Produkt Food product	< pgo*	<1,25 µg/kg	1,26-2,5 µg/kg	2,6-3,75 µg/kg	>3,76 µg/kg	NDP µg/kg
Zboża: Cereals:	10	1	2	7	-	5
Pszenica / Wheat	5	-	-	2	-	-
Biopszenica / Bio-wheat	2	1	2	2	-	-
Żyto / Rye	2	-	-	2	-	-
Jęczmień / Barley	1	-	-	1	-	-
Produkt Food product	< pgo*	<2,5 µg/kg	2,6-5,0 µg/kg	5,1-7,5 µg/kg	>7,6 µg/kg	NDP µg/kg
Suszone owoce: Dried fruits: Rodzynki Raisins sec	1	2	7	-	-	5
Produkt Food product	< pgo*	<0,5µg/kg	0,6-1,0 µg/kg	1,1-1,5 µg/kg	>1,6 µg/kg	NDP µg/kg
Przetwory i produkty owocowe: Fruit products	1	2	7	-	-	5
Sok winogronowy Grape juice	1	2	7	-	-	-
Wino: Wino białe / White wine Wino czerwone / Red wine	2	-	1	1	-	2

### Wnioski

1. Wśród 246 analizowanych w latach 2004-2006 próbek artykułów spożywczych, w 70% z nich nie stwierdzono obecności mikotoksyn (sumy aflatoksyn B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, ochratoksyny A, oraz patuliny). Jednak obecność tych związków wykazano w 74 próbkach, przy czym ich stężenie w żadnym przypadku nie przekroczyło dopuszczalnych limitów.
2. Tylko jedna próbka soku jabłkowego charakteryzowała się zawartością patuliny przekraczającą 75% NDP, natomiast jedna próbka wina białego była zanieczyszczona ochratoksyną A na poziomie 51-75% NDP. Ogólnie, zawartość mikotoksyn na poziomie od 26-50% NDP stwierdzono w 19 próbkach, w tym w 7 z nich obecne były aflatoksyny (w grupie ziola i przyprawy oraz w rodzynkach), natomiast w 12 - ochratoksyna A (w mące, przetworach zbożowych, zbożach, rodzynkach oraz winie czerwonym) i w 1 – patulina. W pozostałych próbkach zawartość mikotoksyn stanowiła do 25% NDP.
3. Produkty żywnościowe dostępne na rynku spełniają obowiązujące wymagania dotyczące zanieczyszczenia mikotoksynami i nie stwarzają zagrożenia dla bezpieczeństwa zdrowotnego konsumentów.

### Literatura

- [1] Bennet J.W., Klich M.: Mycotoxins. Clin. Mikrobiol. Rev., 2003, **16**, 497-516.
- [1] Czerwiecki L.: Mikotoksyny w żywności jako czynnik zagrożenia zdrowotnego. Żywność, Żywnienie a Zdrowie, 1997,**4**, 293-300.
- [3] Ochratoksyna A – poważny problem w polskiej żywności. W: Profilaktyka i higiena. Biuletyn dla pracowników działów badania żywności 2001, **2**, 1.
- [4] Pittet A.: Natural occurrence of mycotoxins in foods and feeds – an updated review. Rev. Med. Vet., 1998, **149** (6), 479-492.
- [5] Postupolski J.: Ochratoksyna A w dziennych racjach pokarmowych, surowicy krwi matki i płodu oraz w mleku kobiecym. Rozprawa doktorska, PZH, Warszawa 1999.
- [6] Postupolski J., Rybińska K., Szczęśna M., Karłowski K., Ledzion. E.: Przegląd dokumentów Unii Europejskiej dotyczących zanieczyszczenia żywności aflatoksynami. Roczniki PZH, 1999, **1**, 57-67.
- [7] Rapid Alert System for Food and Feed Annual Report 2004 <http://ec.europa.eu>
- [8] Rapid Alert System for Food and Feed Annual Report 2005 <http://ec.europa.eu>
- [9] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. (Dz. Urz. WE L 77 z 16.03.2001 ).
- [10] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 257/2002 z dnia 12 lutego 2002 r. zmieniające rozporządzenie Komisji (WE) Nr 194/97 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych oraz rozporządzenie Komisji (WE) nr 466/2001 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. (Dz. Urz. WE L 41 z 13.02.2002)
- [11] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1425/2003 z dnia 11 sierpnia 2003 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do patuliny (Dz. Urz. WE L 203 z 12.08.2003)

- [12] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 2174/2003 z dnia 12 grudnia 2003 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do aflatoksyn (Dz. Urz. WE L 326 z 13.12.2003)
- [13] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 455/2004 z dnia 11 marca 2004 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do patuliny (Dz. Urz. WE L 74 z 12.03.2004)
- [14] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 683/2004 z dnia 13 kwietnia 2004 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w zakresie aflatoksyn i ochratoksyny A w żywności dla niemowląt i małych dzieci. (Dz. Urz. WE L 106 z 15.04.2004)
- [15] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 123/2005 z dnia 26 stycznia 2005 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do ochratoksyny A. (Dz. U. Nr L 25 z 28.01.2005)
- [16] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 856/2005 z dnia 4 lutego 2005 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do toksyny *Fusarium*. (Dz. Urz. WE L 143 z 07.06.2005)
- [17] Szymczyk K., Szteke B., Goszcz H.: Występowanie patuliny w krajowych sokach jabłkowych. Roczniki PZH, 2004, **3**, 255-260.
- [18] Varga J., Péteri Z., Tábori K., Téren J., Vágvölgyi C.: Degradation of ochratoxin A and other mycotoxins by *Rhizopus* isolates. Int. J. Food Microb., 2005, **99**, 321-328.

## THE EVALUATION OF MYCOTOXINS CONTENT IN SELECTED FOOD PRODUCT

### S u m m a r y

The aim of this study was to evaluate the contamination of food product present on market of the Małopolska Province by mycotoxins: aflatoxins B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, ochratoxin A and patulin. [-] In 70% of analysed samples mycotoxins were absent. However, in 74 samples these compounds were present, but under permissible limits.

Among 91 analysed samples, aflatoxins were present in 21 samples of herbs and spices group, and in 8 samples of raisins sec. The presence of ochratoxin A was noted in 42 from 107 samples, but mostly on low level. Patulin was showed in 2 from 50 samples of apple juice.

**Key words:** mycotoxins contamination, aflatoxins, ochratoxin A, patulin 