



**INSTYTUT BIOTECHNOLOGII
PRZEMYSŁU ROLNO-SPOŻYWCZEGO
im. prof. Wacława Dąbrowskiego
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY**

ZIARNO PSZENŻYTA, JĘCZMIENIA I OWSA ze zbiorów 2021 r.



BADANIA ZREALIZOWANE W RAMACH ZADANIA 2.

**OKREŚLENIE STANDARDÓW I WYMAGAŃ JAKOŚCIOWYCH DLA ZIARNA PSZENŻYTA, JĘCZMIENIA I OWSA
NA POTRZEBY OBROTU TOWAROWEGO ZIARNA. PODZADANIE 2.2. OKREŚLENIE STANDARDÓW I WYMAGAŃ
JAKOŚCIOWYCH DLA ZIARNA PSZENŻYTA, JĘCZMIENIA I OWSA NA POTRZEBY OBROTU TOWAROWEGO ZIARNA
REALIZOWANYCH NA ZLECENIE MINISTERSTWA ROLNICTWA WSI**

ZIARNO PSZENŻYTA, JĘCZMIENIA I OWSA ze zbiorów 2021 r.

Opracował:

dr hab. inż. Marek Roszko, prof. IBPRS

dr hab. inż. Marcin Bryła, prof. IBPRS

Zakład Bezpieczeństwa i Analizy Chemicznej Żywności
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno – Spożywczego

Państwowy Instytut Badawczy

Warszawa, grudzień 2021 r.

1. Wprowadzenie

Prawo żywnościowe Unii Europejskiej wskazuje jednoznacznie, że dla ochrony zdrowia publicznego konieczne jest zapewnienie warunków, aby żywność nie zawierała zanieczyszczeń w ilościach przekraczających dopuszczalne z punktu widzenia toksykologicznego poziomów.

Jak wskazano w Rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 roku z późniejszymi zmianami w celu zapewnienia skutecznej ochrony zdrowia publicznego, do obrotu handlowego nie mogą być wprowadzane ani same produkty zawierające zanieczyszczenia w ilościach przekraczających najwyższe dopuszczalne poziomy, ani mieszaniny tych produktów z innymi środkami spożywczymi; produkty te nie mogą też być stosowane jako składniki innych środków spożywczych.

W odniesieniu do maksymalnych dopuszczalnych poziomów mykotoksyn i metali w żywności, w tym w zbożach, obowiązuje Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 roku z późniejszymi zmianami, w tym z uzupełniającym je Rozporządzeniem Komisji (WE) Nr 1126/2007 z dnia 28 września 2007 roku ustalającym najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych w odniesieniu do mykotoksyn wytwarzanych przez *Fusarium* w kukurydzy i jej przetworach; Rozporządzeniem Komisji (UE) 2021/1317 z dnia 9 sierpnia 2021 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów ołowiu; Rozporządzeniem Komisji (UE) 2021/1323 z dnia 10 sierpnia 2021 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów kadmu w niektórych środkach spożywczych. Wymagania w tym zakresie, dotyczące ziarna zbóż przeznaczonych do celów paszowych ustanawia Dyrektywa 2002/32/EC wraz ze zmianami wprowadzonymi Dyrektywą 2006/77/EC. W kontekście obecności toksyn HT-2 i T-2 w ziarnie zbóż, nie ma regulacji prawnych w zakresie maksymalnych dopuszczalnych zawartości, niemniej jednak w 2013 r. opublikowano Zalecenie Komisji nr 2013/165/UE, w którym zawarto poziomy wskaźnikowe dla sumy toksyn HT-2 i T-2, od których/powyżej których badania powinno się przeprowadzać nad czynnikami związanymi z obecnością toksyn T-2 i HT-2 w ziarnie (poziomy wskaźnikowe nie

stanowią poziomów bezpieczeństwa dla paszy i żywności). Maksymalne dopuszczalne pozostałości środków ochrony roślin w ziarnie zbóż wskazano w Rozporządzeniu 396/2005 Komisji Europejskiej z późniejszymi zmianami.

Obecnie europejskie prawo żywnościowe staje się niezwykle restrykcyjne w zakresie stosowania środków ochrony roślin. Z europejskiego rejestru substancji aktywnych środków ochrony roślin dopuszczonych do stosowania wycofywane są liczne (grupy) substancje. Zmianom ulegają również wskazane w prawie maksymalne dopuszczalne pozostałości dla poszczególnych substancji aktywnych. Tym samym poza etykietowe stosowanie środków ochrony roślin lub stosowane preparatów pochodzących z importu z krajów trzecich może skutkować przekroczeniem maksymalnych dopuszczalnych zawartości. Działania takie mogą stanowić zagrożenie w rozumieniu bezpieczeństwa żywności oraz powodować istotne ryzyko handlowe w obrocie towarowym ziarnem. Wdrażanie założeń strategii Europejskiego Zielonego Ładu zakłada radykalne ograniczenie stosowania środków ochrony roślin w krajach Unii Europejskiej. Należy spodziewać się, że uprawa roślin w przyszłych sezonach wegetacyjnych będzie trudna również w kontekście występowania mykotoksyn w płodach rolnych.

Obecność mykotoksyn stanowi istotny problem w produkcji ziarna zbóż na świecie z uwagi na postępujące zmiany klimatu oraz występowanie ekstremalnych zjawisk pogodowych wpływających na infekcje grzybowe roślin zbożowych. Powyższe zjawisko jest typowe również dla obszaru Polski.

2. Identyfikacja substancji skażających

2.1. Mykotoksyny

Mykotoksyny są toksycznymi metabolitami grzybów pleśniowych znajdującymi w różnych produktach spożywczych na całym świecie. W produktach tych, nierzadko znajdowanych jest więcej niż jeden związek, co może mieć negatywny wpływ na bezpieczeństwo żywności i zdrowie konsumentów. Skażenie roślin mykotoksynami ma poważne ekonomiczne konsekwencje dla światowej gospodarki. Szacuje się, że ok. 25% światowej produkcji zbóż i ok. 20% produkcji roślinnej ogółem, może być skażona samymi toksynami grzybów *Fusarium*, a poziom skażenia

może różnić się znacznie w zależności od lokalnych warunków geograficznych. Obecność mykotoksyn w żywności i paszach, stwarza więc ogromne ryzyko dla ich bezpieczeństwa.

Mykotoksyny mogą podlegać modyfikacjom na skutek warunków środowiska oraz aktywności organizmów. W literaturze najwięcej uwagi poświęca się roślinnym metabolitom mykotoksyn, powstałym w procesach detoksykacji. Związki z tej grupy często nazywane są „zamaskowanymi mykotoksynami” ponieważ nie są one wykrywalne w rutynowych analizach żywności w kierunku oceny zawartości mykotoksyn. Liczne badania prowadzone w ostatnich latach pozwoliły na odkrycie znacznej liczby nieznanych dotąd pochodnych mykotoksyn. Mnogość tych związków stała się przyczyną prób ich klasyfikacji. Zmodyfikowane mykotoksyny powstałe wskutek degradacji lub trawienia związków macierzystych często cechują się zmniejszoną toksycznością lub nawet nie wykazują żadnych efektów toksycznych. W zależności od mykotoksyny proces ten może mieć różne mechanizmy, wśród których wymienia się utratę grup funkcyjnych warunkujących toksyczność i zmniejszoną biodostępność. Jednocześnie nie brakuje badań wskazujących na wyższą toksyczność pochodnych mykotoksyn w porównaniu z ich podstawowymi analogami. Jednym z głównych problemów z oceną toksyczności mykotoksyn i współwystępującymi z nimi zmodyfikowanymi formami w żywności jest wysoce prawdopodobna interakcja pomiędzy nimi w środowisku *in vivo*. Może ona prowadzić do zwiększenia toksyczności jej komponentów poprzez wywoływanie efektu synergistycznego. Wykazano także, że część pochodnych mykotoksyn jest absorbowana w jelitach w znacznie większym stopniu w odniesieniu do mykotoksyn, z których powstały.

2.2. Pozostałości środków ochrony roślin

Obecność pestycydów w żywności jest konsekwencją stosowania konwencjonalnych metod ochrony roślin w rolnictwie. Pestycydy są substancjami, które z racji swojej natury mogą stanowić istotne zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt. Obejmują ogromną liczbę substancji chemicznych o zróżnicowanej strukturze i właściwościach fizykochemicznych. Zabiegi agrotechniczne stosowane w ochronie roślin mogą ponadto powodować przedostawanie się substancji aktywnych środków ochrony roślin do gleby i wody.

2.3. Metale ciężkie

Zawartość składników mineralnych, w tym metali ciężkich w ziarnie zbóż, podobnie jak i w innych płodach rolnych jest zależna od szeregu czynników środowiskowych. Czynniki te, to m.in. zasobność gleby w składniki mineralne, odczyn gleby i warunki klimatyczne, a w przypadku kadmu i ołowiu istotny wpływ na ich zawartość może mieć bliskość dróg szybkiego ruchu czy większych aglomeracji miejskich czy zakładów przemysłowych.

Pierwiastki śladowe, w tym również należące do grupy metali ciężkich, występują w sposób naturalny w każdym środowisku w ilościach odpowiadających wartości tzw. *tła naturalnego*. Rośliny są głównym odbiorcą składników mineralnych z gleby i jednocześnie głównym ich źródłem w żywieniu zwierząt i ludzi.

3. Metodyka badań

3.1. Liczba próbek do badań

W ramach programu badań realizowanego we współpracy z Zakładem Przetwórstwa Zbóż i Piekarstwa IBPRS-PIB zgromadzono 46 próbki ziarna pszenżyta, 47 próbek owsa oraz 50 próbek jęczmienia. Próbki do badań pochodziły z elewatorów zbożowych i firm zajmujących się przetwórstwem ziarna zbóż ze zbiorów z roku 2021. Próbki pochodziły z różnych rejonów klimatyczno-uprawowych, przyjętych przez Centralny Ośrodek Badania Roślin Uprawnych (COBORU) dla potrzeb oceny odmian w Polsce.

4. Wyniki badań, analiza ryzyka i rekomendacje.

4.1. Zawartość mykotoksyn w ziarnie ze zbiorów 2021 roku

PSZENŻYTO

Najczęściej znajdowanymi mykotoksynami w ziarnie pszenżyta były DON. Odsetek próbek pozytywnych w których stwierdzono obecność DON wynosił 88% a średnia jego zawartość kształtowała się na poziomie 398 $\mu\text{g/kg}$ (105-1782 $\mu\text{g/kg}$). Kolejnymi najczęściej występującymi mykotoksynami w badanych próbkach pszenżyta były suma toksyny HT-2 i T-2 oraz ZEN. Dla sumy zawartości toksyn HT-2 i T-2 w badanych próbkach, odsetek próbek pozytywnych wynosił 56%, natomiast średnia zawartość sumy tych toksyn kształtowała się na poziomie

3,2 µg/kg (1,0-6,1 µg/kg). Obecność ZEN stwierdzono w 50% próbek, natomiast średnia jego zawartość kształtowała się na średnim poziomie 21 µg/kg (7 – 58 µg/kg). Relatywnie niski odsetek próbek pozytywnych stwierdzono dla NIV (25% próbek pszenżyta). Średnia zawartość NIV była na relatywnie niskim poziomie, tj. 53 µg/kg (33-69 µg/kg). Spośród metabolitów toksyn, tylko DON-3G obecny był na poziomie powyżej granicy oznaczalności (LOQ). Obecność tej substancji wykryto w przypadku 25% próbek pszenżyta. Obecności pozostałych substancji powyżej poziomu LOQ nie stwierdzono (tabela 1).

TABELA 1. ZBIORCZE ZESTAWIENIE ZAWARTOŚCI MYKOTOKSYN W BADANYCH PRÓBKACH PSZENŻYTA (N=46).

Toksyna	Pozytywnych	Średnia	Mediana	Min	Max	% MAX NDZ
		[µg/kg]				
DON	88	398	160	105	1782	143
DON-3G	25	118	121	32	197	-
NIV	25	53	56	33	69	-
NIV-3G	0	-	-	-	-	-
T2	56	3,2	3,0	1,0	6,1	-
HT-2	0	-	-	-	-	-
T2+HT2	56	3,2	3,0	1,0	6,1	6
T-2-3α-G	0	-	-	-	-	-
T-2-3β-G	0	-	-	-	-	-
HT-2-3α-G	0	-	-	-	-	-
HT-2-3β-G	0	-	-	-	-	-
ZEN	50	21	8	7	58	58
ZEN-14G	0	-	-	-	-	-
ZEN-14S	0	-	-	-	-	-

W tabeli 2 przedstawiono maksymalne dopuszczalne zawartości w ziarnie pszenżyta w odniesieniu do toksyn Fusarium. Spośród wszystkich badanych toksyn w ziarnie pszenżyta, przekroczenie dopuszczalnej maksymalnej zawartości odnotowano w przypadku DON (13% próbek) (tabela 2). Odsetek próbek zawierających DON i ZEN na poziomie 0,5*NDZ wynosił kolejno 19 i 6%. Zawartość sumy toksyn HT-2 i T-2 była na poziomie poniżej 0,5*NDZ.

TABELA 2. ZAWARTOŚCI MYKOTOKSYN W BADANYCH PRÓBKACH PSZENŻYTA (N=42) W STOSUNKU DO KTÓRYCH OKREŚLONO MAKSYMALNE DOPUSZCZALNE ZAWARTOŚCI.

Toksyna	% próbek pozytywnych	NDZ [µg/kg]	% próbek > NDZ	% próbek > 0,5 NDZ	Maksymalny %NDZ
DON	88	1250	13	19	143
T2+HT2	56	100	0	0	6
ZEN	50	100	0	6	58

W próbkach pszenżyta w których zawartość badanych toksyn była na poziomie poniżej wartości LOQ, przyjęto założenie że zawartość ta wynosi 0,5 * LOQ. Tym samym, w przypadku toksyn o relatywnie niskim odsetku próbek powyżej LOQ, średnia zawartość tych toksyn w ziarnie pszenżyta była niższa w porównaniu z zawartością tych toksyn w próbkach pozytywnych (powyżej LOQ) (tabela 1–3).

TABELA 3. ZBIORCZE ZESTAWIENIE ZAWARTOŚCI MYKOTOKSYN W BADANYCH PRÓBKACH PSZENŻYTA (N=42), WYNIKI PRZEDSTAWIONO JAKO ŚRODKOWA GRANICA OZNACZENIA (<LOQ = 0,5*LOQ).

Toksyna	Średnia	Mediana	Min	Max	% MAX NDZ
	[µg/kg]				
DON	350	155	20	1782	143
DON-3G	28	15	15	197	-
NIV	25	15	15	69	-
NIV-3G	10	10	10	10	-
T2	2,1	1,4	0,7	6,1	-
HT-2	1	1,0	1,0	1,0	-
T2+HT2	3,1	2,4	1,7	7,1	6
T-2-3α-G	0,2	0,2	0,2	0,2	-
T-2-3β-G	0,2	0,2	0,2	0,2	-
HT-2-3α-G	0,5	0,5	0,5	0,5	-
HT-2-3β-G	0,6	0,6	0,6	0,6	-
ZEN	12	5	2,5	58	58
ZEN-14G	8	8	8	8	-
ZEN-14S	8	8	8	8	-

JĘCZMIEN

Najczęściej znajdowanymi mykotoksynami w ziarnie jęczmienia były toksyny HT-2 i T-2 (81% próbek pozytywnych dla sumy zawartości tych toksyn). Średnia zawartość sumy toksyn HT-2 i T-2 kształtowała się na poziomie 22,6 µg/kg (3,6-69,7 µg/kg). Również na relatywnie wysokim poziomie występowania obecny w próbkach pszenżyta był DON i ZEN (po 25% próbek pozytywnych). Średni poziom zawartości DON i ZEN w tych próbkach wynosił 93 µg/kg (47-227 µg/kg) oraz 13 µg/kg (6-28 µg/kg). Obecności pozostałych substancji na poziomie powyżej LOQ nie stwierdzono (tabela 4).

TABELA 4. ZBIORCZE ZESTAWIENIE ZAWARTOŚCI MYKOTOKSYN W BADANYCH PRÓBKACH JĘCZMIENIA (N=50).

Toksyna	Pozytywnych	Średnia	Mediana	Min	Max	% MAX NDZ
		[µg/kg]				
DON	25	93	49	47	227	18
DON-3G	0	-	-	-	-	-
NIV	0	-	-	-	-	-
NIV-3G	0	-	-	-	-	-
T2	81	14,2	13,1	3,6	36,2	-
HT-2	44	15,7	13,3	4,9	47,8	-
T2+HT2	81	22,6	17,7	3,6	69,7	35
T-2-3α-G	25	13,1	12,6	4,4	22,6	-
T-2-3β-G	0	-	-	-	-	-
HT-2-3α-G	19	6,2	6,2	2,2	10,2	-
HT-2-3β-G	19	8,9	8,9	1,1	8,9	-
ZEN	25	13	8	6	28	28
ZEN-14G	0	-	-	-	-	-
ZEN-14S	0	-	-	-	-	-

W tabeli 5 przedstawiono maksymalne dopuszczalne zawartości w ziarnie jęczmienia w odniesieniu do toksyn Fusarium. Przekroczenia dopuszczalnej maksymalnej zawartości nie odnotowano dla żadnej analizowanej substancji regulowanej prawem UE (tabela 5). Również zawartości poszczególnych substancji były na poziomie poniżej 0,5*NDZ.

TABELA 5. ZAWARTOŚCI MYKOTOKSYN W BADANYCH PRÓBKACH JĘCZMIENIA (N=50) W STOSUNKU DO KTÓRYCH OKREŚLONO MAKSYMALNE DOPUSZCZALNE ZAWARTOŚCI.

Toksyna	% próbek pozytywnych	NDZ [µg/kg]	% próbek > NDZ	% próbek > 0,5 NDZ	Maksymalny %NDZ
DON	25	1250	0	0	18
T2+HT2	81	200	0	0	35
ZEN	25	100	0	0	28

Przy założeniu, że w próbkach jęczmienia w których zawartość badanych toksyn była na poziomie poniżej wartości LOQ, zawartość ta wynosi $0,5 * LOQ$, średnia zawartość tych toksyn w ziarnie jęczmienia była niższa w porównaniu z zawartością tych toksyn w próbkach pozytywnych (powyżej LOQ) (tabela 4–6).

TABELA 6. ZBIORCZE ZESTAWIENIE ZAWARTOŚCI MYKOTOKSYN W BADANYCH PRÓBKACH JĘCZMIENIA (N=50), WYNIKI PRZEDSTAWIONO JAKO ŚRODKOWA GRANICA OZNACZENIA ($<LOQ = 0,5 * LOQ$).

Toksyna	Średnia	Mediana	Min	Max	% MAX NDZ
	[µg/kg]				
DON	23	20	20	227	18
DON-3G	20	20	20	-	-
NIV	15	15	15	-	-
NIV-3G	20	20	20	-	-
T2	11,7	10,8	1	36,2	-
HT-2	8,0	2,0	2	47,8	-
T2+HT2	19,7	15,8	3	69,7	35
T-2-3α-G	3,5	0,3	0,3	22,6	-
T-2-3β-G	0,3	0,3	0,3	-	-
HT-2-3α-G	1,3	0,4	0,4	10,2	-
HT-2-3β-G	1,1	0,4	0,4	8,9	-
ZEN	5,1	2,5	2,5	28	28
ZEN-14G	5	5	5	-	-
ZEN-14S	5	5	5	-	-

OWIES

Najczęściej znajdowanymi mykotoksynami w ziarnie owsa były toksyny HT-2 i T-2 (100% próbek pozytywnych). Średnia zawartość sumy toksyn HT-2 i T-2 kształtowała się na poziomie 132 µg/kg (49,5-296 µg/kg). DON i NIV obecne były odpowiednio u 31 i 81% próbek, a średnie zawartości wyniosły kolejno 91 µg/kg (50-184 µg/kg) i 323 µg/kg (57-1020 µg/kg). ZEN zidentyfikowano u 25% próbek, a średni poziom zawartości wynosił 35 µg/kg (13-67 µg/kg). Również i w przypadku próbek owsa poziomy zawartości metabolitów toksyn były niższe, niż zawartości ich macierzystych toksyn. Dla NIV-3G, T-2-3α-G, HT-2-3α-G, HT-2-3β-G odsetek próbek pozytywnych wynosił 25% dla NIV-3G, 81% dla T-2-3α-G oraz po 100, % dla HT-2-3α-G, HT-2-3β-G. Natomiast średni poziom zawartości NIV-3G, T-2-3α-G, HT-2-3α-G, HT-2-3β-G wynosił kolejno 117 µg/kg (58-175 µg/kg); 20,0 µg/kg (4,1-44,8 µg/kg); 27,0 µg/kg (9,7-64,7 µg/kg); 24,1 µg/kg (11,2-78,8 µg/kg). Obecności DON-3G, T-2-3β-G, ZEN-14G oraz ZEN-14S powyżej poziomu LOQ nie stwierdzono (tabela 7).

TABELA 7. ZBIORCZE ZESTAWIENIE ZAWARTOŚCI MYKOTOKSYN W BADANYCH PRÓBKACH OWSA (N=32).

Toksyna	Pozytywnych	Średnia	Mediana	Min	Max	% MAX NDZ
		[µg/kg]				
DON	31	91	77	50	184	11
DON-3G	0	-	-	-	-	
NIV	81	323	140	57	1020	
NIV-3G	25	117	118	58	175	
T2	100	55	35	5,0	177	
HT-2	100	77	74	44,5	140	
T2+HT2	100	132	106	49,5	296	30
T-2-3α-G	81	20	13,6	4,1	44,8	
T-2-3β-G	0	-	-	-	-	
HT-2-3α-G	100	27	21,8	9,7	64,7	
HT-2-3β-G	100	24	18,3	11,2	78,8	
ZEN	25	35	30	13	67	67
ZEN-14G	0	-	-	-	-	
ZEN-14S	0	-	-	-	-	

W tabeli 8 przedstawiono maksymalne dopuszczalne zawartości w ziarnie owsa w odniesieniu do toksyn Fusarium. We wszystkich badanych próbkach ziarna owsa, dla każdej z badanej substancji nie obserwowano przekroczenia dopuszczalnej maksymalnej zawartości (tabela 8). Tylko w przypadku ZEN odnotowano zawartości na poziomie powyżej 0,5* NDZ (6% próbek owsa).

TABELA 8. ZAWARTOŚCI MYKOTOKSYN W BADANYCH PRÓBKACH OWSA (N=32) W STOSUNKU DO KTÓRYCH OKREŚLONO MAKSYMALNE DOPUSZCZALNE ZAWARTOŚCI.

Toksyna	% próbek pozytywnych	NDZ [µg/kg]	% próbek > NDZ	% próbek > 0,5 NDZ	Maksymalny %NDZ
DON	31	1750	0	0	11
T2+HT2	100	1000	0	0	30
ZEN	25	100	0	6	67

Przy założeniu, że w próbkach owsa w których zawartość badanych toksyn była na poziomie poniżej wartości LOQ, zawartość ta wynosi 0,5 * LOQ, średnia zawartość tych toksyn w ziarnie owsa, podobnie jak w przypadku próbek pszenżyta i jęczmienia, była niższa w porównaniu z zawartością tych toksyn w próbkach pozytywnych (powyżej LOQ) (tabela 7–9).

TABELA 9. ZBIORCZE ZESTAWIENIE ZAWARTOŚCI MYKOTOKSYN W BADANYCH PRÓBKACH OWSA (N=32), WYNIKI PRZEDSTAWIONO JAKO ŚRODKOWA GRANICA OZNACZENIA (<LOQ = 0,5*LOQ).

Toksyna	Średnia	Mediana	Min	Max	% MAX NDZ
	[µg/kg]				
DON	45	25	25	184	11
DON-3G	20	20	20	20	
NIV	268	111	25	1020	
NIV-3G	44	20	20	175	
T2	54,8	34,7	5	177	
HT-2	76,9	75,0	44,5	140	
T2+HT2	131,8	106	49,5	296	30
T-2-3α-G	16,4	12,5	0,3	44,8	
T-2-3β-G	0,3	0,3	0,3	-	
HT-2-3α-G	27,4	21,8	9,7	64,7	
HT-2-3β-G	24,3	18,3	11,2	78,8	
ZEN	11	3	3	67,4	67
ZEN-14G	5	5	5	5	
ZEN-14S	5	5	5	5	

4.2. Pozostałości pestycydów w ziarnie zbóż

W badanych próbkach ziarna jęczmienia, owsa i pszenżyta wykonano oznaczenia pozostałości środków ochrony roślin różnych grup chemicznych (patrz wykaz substancji aktywnych). Dodatkowo w 75 badanych próbkach wykonano oznaczenia pozostałości substancji aktywnej herbicydu Roundup – glifosatu.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano obecność pozostałości w 13–22% badanych próbek. Większość badanych próbek zawierała pozostałości jednej substancji aktywnej. W czterech z badanych przypadków stwierdzono obecność 2 różnych pozostałości. W 4 (1,6%) z analizowanych przypadków stwierdzono przekroczenie pozostałości badanych pestycydów. Przekroczenie dotyczyło substancji aktywnej kłomazonu, mandipropamidu, chloropiryfosu oraz DDE. Żadna z substancji nie jest zarejestrowana w uprawie zbóż, chloropiryfos został wycofany z rejestru dozwolonych substancji aktywnych stosowanych w rolnictwie w Unii Europejskiej. DDE (suma DDT, DDE i DDD) nie jest uznawana za trwałe zanieczyszczenie organiczne, stosowane jedynie w krajach rozwijających się do zwalczania malarii. Obecność przede wszystkim DDE w badanych próbkach wskazuje na ich historyczne użycie i zanieczyszczenie wynikające ze skażenia środowiska np. gleby.

Oznaczone pozostałości pestycydów były generalnie na niskim poziomie oscylujące blisko granicy oznaczalności stosowanej metody wynoszącej 0,01 mg kg⁻¹.

TABELA 10. POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW W BADANYCH PRÓBKACH ZBÓŻ.

Gatunek	Liczba próbek	Liczba s.a.*	Próbek z pozostałościami [n]	% Próbek z pozostałościami	Liczba próbek zawierających 1 s.a.	Liczba próbek zawierających 2 s.a.	Liczba próbek zawierających 3+ s.a.	Liczba próbek z przekroczeniami NDP*	Liczba próbek $\geq 0,5$ NDP
Jęczmień	50	7	11	22%	9	2	0	0	0
Owies	47	5	6	13%	5	1	0	3	3
Pszenżyto	46	6	10	22%	9	1	0	1	1

TABELA 11. POZOSTAŁOŚCI GLIFOSATU W BADANYCH PRÓBKACH ZIARNA ZBÓŻ.

L.p.	Gatunek	n	> LOQ	Zawartość [mg kg ⁻¹]		NDP [mg kg ⁻¹]	Maksymalny % NDP
				min	max		
1	jęczmień	25	16%	<0,01	0,01	20	0%
2	owies	25	28%	<0,01	0,09	20	0%
3	pszenżyto	25	24%	<0,01	0,51	10	2%

Pozostałości glifosatu wykryto w 16 – 28 % badanych próbek. Zakres zawartości oscylował od granicy oznaczalności 0,01 – 0,51 mg/kg. W odniesieniu do maksymalnych dopuszczalnych zawartości maksymalna zawartość pozostałości glifosatu oscylowała w zakresie 0 – 2%.

TABELA 12. SUBSTANCJE AKTYWNE PESTYCYDÓW WYKRYTE W BADANYCH PRÓBKACH ZIARNA.

L.p.	Substancja aktywna	n	Zawartość [mg/kg]		NDP [mg/kg]	Maksymalny % NDP
			min	max		
1	Tebukonazol	6	0,01	0,042	2 / 0,3	2,1 / 3,3 %
2	Pirimifos metylowy	6	0,01	0,669	5	0,6 / 13 / 0,2%
3	Fluksapyroksad	4	0,01	0,07	3 / 3 / 0,4	2,3 / 0,3 / 2,5%
4	Pyraklostrobina	3	0,01	0,12	0,2 / 1	12 / 5 %
5	Cyprokonazol	1	0,01	0,01	0,2	5%
6	Tetrakonazol	1	0,02	0,02	0,1	20%
7	Flutriafol	1	0,01	0,01	0,15	7%
8	Klomazon	1	0,03	0,03	0,01	300%
9	Mandipropamid	1	0,011	0,011	0,01	110%
10	Chloropirifos	1	0,01	0,01	0,01	100%
11	DDT/DDD/DDE	1	0,08	0,08	0,05	160%
12	Fluopyram	1	0,01	0,01	0,9	1%

4.3. Zawartość metali ciężkich w ziarnie ze zbiorów 2021 roku

Uzyskane wyniki zawartości metali ciężkich w próbkach ziarna ze zbiorów 2021 roku przedstawiono w sposób zbiorczy w tabeli 13-24. Zawartości kadmu i ołowiu zestawiono w porównaniu do najwyższych dopuszczalnych zawartości określonych prawem UE.

**TABELA 13. ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W BADANYCH PRÓBKACH PSZENŻYTA,
DOLNA GRANICA OZNACZENIA.**

Pierwiastek	n	Metale ciężkie					Maksymalny % NDZ
		% próbek > LOQ	NDZ [µg kg ⁻¹]	% próbek ≥NDZ	% próbek ≥0,5 NDZ	% próbek ≥0,25 NDZ	
Ołów	46	100	200	0	0	63	93
Kadm	46	100	100	0	2	43	56
Arsen	46	13	-	-	-	-	-
Rtęć	46	0	-	-	-	-	-

**TABELA 14. ZAKRES ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W BADANYCH PRÓBKACH PSZENŻYTA,
DOLNA GRANICA OZNACZENIA.**

Pierwiastek	n	Zawartość [µg kg ⁻¹]			
		min	max	mediana	średnia
Ołów	46	8	93	59	55
Kadm	46	10	56	23	26
Arsen	46	10	10	10	10
Rtęć	46	-	-	-	-

**TABELA 15. ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W BADANYCH PRÓBKACH JĘCZMIENIA,
DOLNA GRANICA OZNACZENIA.**

Pierwiastek	n	Metale ciężkie					Maksymalny % NDZ
		% próbek > LOQ	NDZ [µg kg ⁻¹]	% próbek ≥NDZ	% próbek ≥0,5 NDZ	% próbek ≥0,25 NDZ	
Ołów	50	88	200	0	0	18	48
Kadm	50	96	500	0	12	48	96
Arsen	50	2	-	-	-	-	-
Rtęć	50	0	-	-	-	-	-

**TABELA 16. ZAKRES ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W BADANYCH PRÓBKACH JĘCZMIENIA,
DOLNA GRANICA OZNACZENIA.**

Pierwiastek	n	Zawartość [$\mu\text{g kg}^{-1}$]			
		min	max	mediana	średnia
Ołów	50	2	96	30	34
Kadm	50	3	48	14	15
Arsen	50	10	10	10	10
Rtęć	50	-	-	-	-

**TABELA 17. ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W BADANYCH PRÓBKACH OWSA,
DOLNA GRANICA OZNACZENIA.**

Pierwiastek	n	Metale ciężkie					
		% próbek > LOQ	NDZ [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	% próbek $\geq$ NDZ	% próbek $\geq 0,5$ NDZ	% próbek $\geq 0,25$ NDZ	Maksymalny % NDZ
Ołów	47	85	200	0	4	23	81
Kadm	47	93	100	0	0	26	47
Arsen	47	-	-	-	-	-	-
Rtęć	47	19	-	-	-	-	-

**TABELA 18. ZAKRES ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W BADANYCH PRÓBKACH OWSA,
DOLNA GRANICA OZNACZENIA.**

Pierwiastek	n	Zawartość [$\mu\text{g kg}^{-1}$]			
		min	max	mediana	średnia
Ołów	47	1	162	33	38
Kadm	47	2	47	13	17
Arsen	47	-	-	-	-
Rtęć	47	1	1	1	1

TABELA 19. ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W BADANYCH PRÓBKACH PSZENŻYTA, WYNIKI PRZEDSTAWIONO JAKO ŚRODKOWA GRANICA OZNACZENIA ($<LOQ = 0,5*LOQ$).

Pierwiastek	n	Metale ciężkie				
		NDZ [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	% próbek $\geq NDZ$	% próbek $\geq 0,5 NDZ$	% próbek $\geq 0,25 NDZ$	Maksymalny % NDZ
Ołów	46	100	0	0	63	93
Kadm	46	100	0	2	46	56
Arsen	46	11	-	-	-	-
Rtęć	46	0	-	-	-	-

TABELA 20. ZAKRES ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W BADANYCH PRÓBKACH PSZENŻYTA, WYNIKI PRZEDSTAWIONO JAKO ŚRODKOWA GRANICA OZNACZENIA ($<LOQ = 0,5*LOQ$).

Pierwiastek	n	Zawartość [$\mu\text{g kg}^{-1}$]			
		min	max	mediana	średnia
Ołów	46	8	93	59	55
Kadm	46	10	56	23	26
Arsen	46	5	5	5	5
Rtęć	46	-	-	-	-

TABELA 21. ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W BADANYCH PRÓBKACH JĘCZMIENIA, WYNIKI PRZEDSTAWIONO JAKO ŚRODKOWA GRANICA OZNACZENIA ($<LOQ = 0,5*LOQ$).

Pierwiastek	n	Metale ciężkie				
		NDZ [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	% próbek $\geq NDZ$	% próbek $\geq 0,5 NDZ$	% próbek $\geq 0,25 NDZ$	Maksymalny % NDZ
Ołów	50	200	0	0	18	48
Kadm	50	50	0	12	48	96
Arsen	50	-	-	-	-	-
Rtęć	50	-	-	-	-	-

TABELA 22. ZAKRES ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W BADANYCH PRÓBKACH JĘCZMIENIA JAKO ŚRODKOWA GRANICA OZNACZENIA ($<LOQ = 0,5*LOQ$).

Pierwiastek	n	Zawartość [$\mu\text{g kg}^{-1}$]			
		min	max	mediana	średnia
Ołów	50	1	96	23	30
Kadm	50	1	48	14	15
Arsen	50	5	5	5	5
Rtęć	50	1	1	1	1

TABELA 23. ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W BADANYCH PRÓBKACH OWSA, WYNIKI PRZEDSTAWIONO JAKO ŚRODKOWA GRANICA OZNACZENIA ($<LOQ = 0,5*LOQ$).

Pierwiastek	n	Metale ciężkie				
		NDZ [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	% próbek $\geq NDZ$	% próbek $\geq 0,5 NDZ$	% próbek $\geq 0,25 NDZ$	Maksymalny % NDZ
Ołów	47	200	0	4	23	81
Kadm	47	100	0	12	26	47
Arsen	47	-	-	-	-	-
Rtęć	47	-	-	-	-	-

TABELA 23. ZAKRES ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W BADANYCH PRÓBKACH OWSA JAKO ŚRODKOWA GRANICA OZNACZENIA ($<LOQ = 0,5*LOQ$).

Pierwiastek	n	Zawartość [$\mu\text{g kg}^{-1}$]			
		min	max	mediana	średnia
Ołów	47	1	162	26	16
Kadm	47	1	47	12	32
Arsen	47	5	5	5	5
Rtęć	47	1	1	1	1

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że:

- Zawartość kadmu wahała się w granicach od 2 $\mu\text{g/kg}$ do 56 $\mu\text{g/kg}$; średnio 17-26 $\mu\text{g/kg}$ w zależności od gatunku. W żadnej z próbek jęczmienia nie stwierdzono przekroczenia zawartości kadmu.

- W nowelizacji rozporządzenia 1881/2006 Komisji Europejskiej i Rady obniżono maksymalną zawartość kadmu w ziarnie jęczmienia i żyta do 50 µg/kg.
- Zawartość ołowiu wahała się od 1 µg/kg do 162 µg/kg; średnio 33–55 µg/kg w zależności od gatunku zbóż. W żadnej z badanych próbek nie stwierdzono przekroczenia najwyższej dopuszczalnej zawartości dla ołowiu, wynoszącej 200 µg/kg.
- W przypadku ołowiu i kadmu stwierdzono przypadki zawartości wynoszące odpowiednio 47 – 96 % dopuszczalnej pozostałości.
- Tylko w pojedynczych próbkach ziarna zbóż stwierdzono obecności arsenu (pszenżyto i jęczmień), przy czym poziomy zawartości tego pierwiastka były niskie (bliskie LOQ stosowanej metody).
- Obecność rtęci obserwowano w próbkach owsa (19% próbek), jednakże zawartość tego pierwiastka również była niska (bliska LOQ stosowanej metody).

5. Podsumowanie

- Większość analizowanych mykotoksyn była wykrywana w próbkach pszenżyta, jęczmienia i owsa. DON i ZEN najczęściej znajdowano w próbkach pszenżyta (88 i 50%); Sumę zawartości toksyn HT-2 i T-2 – w próbkach owsa (100% próbek).
- Spośród wszystkich badanych toksyn przekroczenia NDZ stwierdzono dla DON (13 % próbek pszenżyta).
- Obecność zmodyfikowanych form DON, NIV, toksyn HT-2 i T-2 w próbkach ziarna zwiększa całkowitą zawartość podstawowych analogów. Im wyższa zawartość toksyn, tym wyższa zawartość ich glukozydów i wyższe ryzyko niedoszacowania zawartości mykotoksyn.
- W badanych próbkach ziarna jęczmienia, owsa i pszenżyta (z wyjątkiem 4 przypadków) nie obserwowano istotnych poziomów pozostałości środków ochrony roślin.
- Istotny odsetek próbek (16-28%) zawierał pozostałości glifosatu.
- Nie stwierdzono przekroczeń maksymalnych dopuszczalnych pozostałości glifosatu.
- Badane ziarna zbóż były generalnie wolne od zanieczyszczenia arsenem i rtęcią.
- Nie stwierdzano zawartości kadmu i ołowiu powyżej dopuszczalnych zawartości w badanych próbkach ziarna.
- Śladowe poziomy rtęci obserwowano w próbkach owsa (19% próbek).

ZAŁĄCZNIK 1. BADANE SUBSTANCJE AKTYWNE ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN.

2,4'-Metoksychlor	Chloroneb	Endryna	Fonofos
4,4'-Metoxychlor olefin	Chlorotalonil	Endryny Aldehyd	Foramsulfuron
A Abamektyna	Chlorpiryfos-etylowy	Endryny Keton	Forat
Acekinocyl	Chlorpiryfos-metylowy	Epoksykonazol	Fosalon
Acetamipryd	Chlorprofam	Esfenvalerat	Fosfamidon
Akrynatryna	Chlorsulfuron	Etakonazol	Fosmet
Aldryna	Cyflumetofen	Ethofumesat	Fostiazat
Alletryna	Cyflutryna	Etion	Fuberidazol
Ametokradyna	Cyjanotraniliprol	Etirimol	H Haloksypof-metylu
Amisulbrom	Cyjazofamid	Etofenproks	HCH, Alfa
Antrachinon	Cymoksanil	Etoksazol	HCH, Beta
Atrazyna	Cypermetyryna	Etrifos	HCH, delta
Azadyrachtyna A	Cyprodinil	F Famoksadon	HCH, gamma
Azoksystrobina	Cyprokonazol	Fenamidon	Heksachlorobenzen-HCB
B Beflubutamid	D DDD p,p`	Fenarimol	Heksakonazol
Bensulfuron metylu	DDD, o,p`	Fenbukonazol	Heksytiakoks
Bentazon	DDE o,p`	Fenheksamid	Heptachlor
Bentiowalikarb izopropy-	DDE p, p`	Fenitrotion	Heptachlor epoksyd
lowy	DDT o,p`	Fenmedifam	Hymeksazol
Benzowindiflupyr	DDT p,p`	Fenoksaprop-etylu	I Imazail
Benzyloadenina	Deltametryna	Fenotryna	Imazamoks
Benzyloamino puryna	Desmedifam	Fenpropidyna	Imidaklopyrd
Bifenoks	Diazynon	Fenpropimorf	Indoksakarb
Bifentryna	Dichlofluaniid	Fenpyroksymat	Ipkonazol
Biksafen	Dichloro-benzofenon, 4, 4`	Fenson	Iprodion
Bitertanol	Dichlorowos (DDVP)	Fenvalerat	Isoproturon
Boskalid (Nikobifen)	Dieldryna	Fipronil	Izodrin
Bromoksynil	Difenokonazol	Flonikamid	Izoksafutol
Bromopropylat	Difenylamina	Florasulam	Izopirazam
Bromukonazol	Diflubenzuron	Fluazifop-P-butylu	J Jodosulfuron-metylu
Bupirymat	Diflufenikan	Fluazinam	K Kaptan
Butotlenek piperonylu	Diklobutrazol	Fluchinkonzol	Karbendazym
C Chinoklamina	Dimetachlor	Flucytrynat	Karboksyna
Chinoksyfen	Dimetenamid_p	Fludioksonil	Karfentrazon-etylu
Chinomerak	Dimetoat	Flufenacet	Kletodym
Chizalofof-p-etylu	Dimetomorf	Fluksapyroksad	Klofentezyna
Chizalofof-p-tefurylu	Dimoksystrobina	Fluoksastrobina	Klopyralid
Chlomazon	Dinikonazol	Flupiradifuron	Klotianidyna
Chlorantraniliprol	Disulfoton	Flupyrulfuron-metylu	Krezoksym-metylu
Chlorbensid	Dodyna	Flurochloridon	Kwintozen
Chlordan alfcis	E Eamektyna	Fluroksypyr meptylu	L Laktofen
Chlordane gammtrans	Endosulfan alfa	Flusilazol	Lambdcyhalotryna
Chlorfenson	Endosulfan beta	Flutolanil	Lenacil
Chlorfenwinfos	Endosulfan eter	Flutriafol	Linuron
Chloridazon	Endosulfan siarczan	Folpet	M Malation

ZAŁĄCZNIK 1 CD. BADANE SUBSTANCJE AKTYWNE ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN.

Mandipropamid	Permetryna	Tebukonazol
Mefentriflukonazol	Pertan (Etylan)	Teflutryna
Mekarbam	Petoksamid	Tembotrion
Mepanipiryum	Picoksystrobina	Tepraloksydym
Metabromuron	Pikolinafen	Tepraloksydym
Metalaksyl	Pimetrozyna	Terbutylazyna
Metamidofoś	Pinoksaden	Tetradifon
Metamitron	Pirydat	Tetrakonazol
Metazachlor	Pirymetanił	Tetrametryna
Metazachlor	Pirimifos-metylowy	Tiabendazol
Metiokarb	Pirimikarb	Tiaklopyrd
Metkonazol	Piryproksyfen	Tiametoksam
Metoksychlor A	Prochloraz	Tienkarbendazon metylu
Metoksyfenozyd	Procymidon	Tifensulfuron-metylu
Metrafenon	Prometryna	Tiofanat_metylu
Metrafenon	Propachizafop	Tolilfluaniđ
Metrybuzynq	Propachlor	Transflutryna
Metsulfuron_metylu	Propamokarb	Triadimenol
Metydation	Propargit	Triazofos
Mewinfos	Propikonazol	Tribenuron_metylu
Mezosulfuron_metylu	Propoksur	Trichlopyr
Mezotrion	Propoksykarbazon	Trifloksystrobina
Milbamektyna A3	Propoksykarbazon sodu	Triflumizol
Milbamektyna A4	Propyzamid	Trifluralina
Mireks	Prosulfokarb	Triflusulfuron_metylu
Myklobutanil	Protiokonazol	Trineksapak-ethylu
N Napropamid	Pyraflufen etylu	Tritikonazol
Nicosulfuron	Pyraklostrobina	W Walifenalat
Nonachlor-cis	Pyridaben	Winklozolina
Nonachlor-trans	Pyriofenon	Z Zoksamid
Nuarimol	Pyroksulam	
O Oksadiksyl	R Resmetryna	
Oksamyl	Rimsulfuron	
Oksyfluorfen	S Sedaksan	
P Paklobutrazol	Spinetoram A	
Paration (etylowy)	Spinetoram B	
Paration-metylowy	Spinosad_A	
Pencykuron	Spinosad_D	
Pendimetalina	Spirodiklofen	
Penflufen	Spiroksamina	
Penkonazol	Spirotetramat	
Penoksulam	Sulkotrion	
Pentachloroanisol	Symazyna	
Pentachlorobenzen	T Tau-fluwalinat	
Pentachlorotioanisol	Tebufenpyrad	



**INSTYTUT BIOTECHNOLOGII
PRZEMYSŁU ROLNO-SPOŻYWCZEGO
im. prof. Wacława Dąbrowskiego
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY**

**ZAKŁAD BEZPIECZEŃSTWA
I ANALIZY CHEMICZNEJ ŻYWNOŚCI**

ul. Rakowiecka 36
02-532 Warszawa
T: +48 22 606 38 97, za@ibprs.pl
www.ibprs.pl
