



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

02-532 WARSZAWA, UL. RAKOWIECKA 36

OBECNOŚĆ ALKALOIDÓW SPORYSZU W ZIARNIE ŻYTA

**Badania zrealizowane w ramach Zadania 1. : Analiza jakości surowców
rolnych z uwzględnieniem zagrożenia wystąpienia substancji skażających
realizowanych na zlecenie Ministerstwa Rolnictwa Wsi**

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.

Wykaz skrótów:

Em – ergometryna

Emn – ergometrynina

Es – ergozyna

Esn – ergozynina

Et-ergotamina

Etn – ergotaminina

Eco – ergokornina

Econ – ergokorninina

Ekr – ergokryptyna

Ekrn – ergokryptynina

Ecr – ergokrystyna

Ecrn – ergokrystynina

ΣEA – suma zawartości alkaloidów sporyszu

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 alkaloidów sporyszu 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 2021/1399 z dnia 24 sierpnia 2021 roku ustalającym najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów przetrwalników buławinki czerwonej i alkaloidów sporyszu 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.

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. Charakterystyka zagrożenia

Żyto spośród zbóż, jest najbardziej podatne na choroby kwiatostanu spowodowane przez grzyby z rodzaju *Claviceps*, powszechnie nazywane sporyszem. Jest to choroba traw, której nazwa odnosi się również do ciemnej struktury grzybowej zwanej sklerotią. Spośród znanych około 40 gatunków *Claviceps*, największy problem dla bezpieczeństwa żywności i pasz stanowi *Claviceps purpurea*, który w umiarkowanym klimacie potrafi infekować ok. 400 gatunków traw, w tym zbóż. U rośliny samopylnych, do których należą m. in., pszenica, jęczmień czy sorgo zapylenie zachodzi przy zamkniętych kwiatach. W związku z tym obserwuje się u nich niski stopień zakażeń sporyszem. W przeciwieństwie do tych gatunków, kwiaty rośliny obcopylnych, takich jak żyto czy proso, lub mieszańce samo- i obcopylnych zbóż, muszą pozostawać otwarte w celu zapewnienia zapylenia krzyżowego. Czynniki które wpływają na wystąpienie infekcji to m. in. czas kwitnienia roślin; zdolność roślin do zapładniania przed wystąpieniem infekcji, który z kolei zależnym od dostępności pyłku; odporności na infekcję grzybiczą lub rozprzestrzeniania się grzybów w gynoecium, a także warunki pogodowe na krótko przed kwitnieniem i podczas kwitnienia. Głównym zagrożeniem związanym z występowaniem sporyszu jest nie tylko spadek wydajności plonów (5-10%) w uprawach komercyjnych, ale także zanieczyszczenie zbiorów toksycznymi alkaloidami obecnymi w sklerotiach, zwanymi potocznie alkaloidami sporyszu. *C. purpurea* wytwarza trzy główne grupy alkaloidów, tj. alkaloidy klawinowe, kwas D-lizergowy i jego pochodne oraz ergopeptyny.

Alkaloidy sporyszu występują w dwóch enancjomerycznych formach. Związki mające konfigurację R przy atomie węgla C8 (nazwa oznaczona przyrostkiem „-ina”), zawierają podwójne wiązanie przy C9-C10 pierścieniu ergoliny i ulega epimeryzacji przy C8 (S). Nazwy epimeryzowanych związków posiadają przyrostek „-inina”. Alkaloidy sporyszu o konfiguracji R łatwo ulegają przekształceniu w enancjomery S w warunkach zasadowych, jak również podczas długiego przechowywania. Alkaloidy sporyszu wywołują wiele problemów zdrowotnych zarówno u ludzi i zwierząt. Do XIX w przed wprowadzeniem norm zbożowych dla sporyszu, sklerotia były mielone wraz ziarnem żyta, z którego mąka była wykorzystywano do pieczenia chleba. Objawy występujące w przypadku zatrucia nazywano „ergotyzmem”. Ogólnie alkaloidy sporyszu odpowiedzialne są za dwa rodzaje objawów ergotyzmu, do których należy działanie konwulsyjne (skurcze mięśni, gorączka, halucynacje, zniekształcone

postrzeganie) oraz gangrenowate (gwałtowne pieczenie, obwodowe impulsy i bóle słabo unaczynionych narządów dystalnych takich jak palce u rąk i nóg, utrata czucia obwodowego, obrzęk, sucha zgorzel). Panel naukowy ds. toksycznych substancji w łańcuchu żywnościowym Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) określił grupową ostrą dawkę referencyjną (ARfD) dla EAs w wysokości 1 µg/kg masy ciała i grupowe tolerowane dzienne pobranie w wysokości 0,6 µg/kg masy ciała (TDI).

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 100 próbek ziarna żyta. Próbki do badań pochodziły z elewatorów zbożowych i firm zajmujących się przetwórstwem ziarna żyta ze zbiorów z roku 2020 i 2021 (po 50 próbek ziarna). 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 alkaloidów sporyszu w ziarnie żyta ze zbiorów 2020 roku

Najczęściej znajdowanymi mykotoksynami w ziarnie żyta były Em i Ekr. Odsetek próbek pozytywnych w których stwierdzono obecność Em wynosił 30% a średnia jej zawartość kształtowała się na poziomie 18 µg/kg (3 - 70 µg/kg) natomiast Ekr zidentyfikowano u 22% próbek (średnio 5 µg/kg). Es obecna była w przypadku 10% próbek na średnim poziomie 3 µg/kg (2 - 4 µg/kg) natomiast Emn, Eco oraz Ekrn zidentyfikowano u 8% próbek (średnio 5 µg/kg; 8 µg/kg; 4 µg/kg). Et, Etn i Ecr wykryto u niewielkiej liczby próbek (6%), a ich średnia zawartość kształtowała się kolejno na poziomie 24 µg/kg (15-39 µg/kg), 6 µg/kg (3-9 µg/kg) i 6 µg/kg (2-12 µg/kg). Dla Econ, Ecrn odsetek próbek pozytywnych wynosił kolejno 4 i 2%. A średni poziom zawartości tych toksyn wyniósł kolejno 3 µg/kg (2-3 µg/kg); 4 µg/kg. Obecności Esn powyżej poziomu LOQ nie stwierdzono (tabela 1).

Tabela 1. Zbiorcze zestawienie zawartości alkaloidów sporyszu (EA) w badanych próbkach żyta (zbiory 2020).

Toksyna	% próbek pozytywnych	Średnia	Mediana	Min	Max	% MAX NDZ
		[ug/kg]				
Em	30	18	7	3	70	-
Emn	8	5	5	3	6	-
Es	10	3	3	2	4	-
Esn	0	-	-	-	-	-
Et	6	24	18	15	39	-
Etn	6	6	5	3	9	-
Eco	8	8	6	6	15	-
Econ	4	3	3	2	3	-
Ekr	22	5	3	2	12	-
Ekrn	8	4	4	3	7	-
Ecr	6	6	3	2	12	-
Ecrn	2	4	4	4	4	-
ΣEAs	50	21	6	2	78	31

Em – ergometryna; Emn – ergometrynina; Es – ergozyna; Esn – ergozynina; Et-ergotamina; Etn – ergotaminina; Eco – ergokornina; Econ – ergokorninina; Ekr – ergokryptyna; Ekrn – ergokryptynina; Ecr – ergokrystyna; Ecrn – ergokrystynina; ΣEA – suma zawartości alkaloidów sporyszu

W tabeli 2 przedstawiono maksymalne dopuszczalne zawartości sumy alkaloidów sporyszu w ziarnie żyta. Nie odnotowano przekroczenia dopuszczalnej maksymalnej zawartości alkaloidów sporyszu. Suma zawartości alkaloidów sporyszu w próbkach żyta również nie przekraczała poziomu 0,5*NDZ.

Tabela 2. Zawartości mykotoksyn w badanych próbkach żyta w stosunku do których określono maksymalne dopuszczalne zawartości.

Toksyna	% próbek pozytywnych	NDZ	% próbek > NDZ	% próbek > 0,5 NDZ	Maksymalny %NDZ
		[ug/kg]			
ΣEAs	50	*250	0	0	31

*Planowane wprowadzenie limitu od 1.07.2024

W próbkach żyta w których suma zawartości badanych toksyn była na poziomie poniżej wartości LOQ, przyjęto założenie że zawartość ta wynosi 0,5 * LOQ. Tym samym, w przypadku

sumy toksyn o relatywnie niskim odsetku próbek powyżej LOQ, średnia suma zawartości tych toksyn w ziarnie żyta była niższa w porównaniu z sumą zawartości tych toksyn w próbkach pozytywnych (powyżej LOQ) (tabela 1 - 3).

Tabela 3. Zbiorcze zestawienie zawartości mykotoksyn w badanych próbkach żyta (zbiory 2020), wyniki przedstawiono jako środkowa granica oznaczenia (<LOQ = 0,5*LOQ)

Toksyna	Średnia	Mediana	Min	Max	% MAX NDZ
	[µg/kg]				
Em	6	1	1	70	-
Emn	2	1	1	6	-
Es	1	1	1	4	-
Esn	1	1	1	1	-
Et	2	1	1	39	-
Etn	1	1	1	9	-
Eco	2	1	1	15	-
Econ	1	1	1	3	-
Ekr	2	1	1	12	-
Ekrn	1	1	1	7	-
Ecr	1	1	1	12	-
Ecrn	1	1	1	4	-
ΣEA	16	7	1	84	34

Em – ergometryna; Emn – ergometrynina; Es – ergozyna; Esn – ergozynina; Et-ergotamina; Etn – ergotaminina; Eco – ergokornina; Econ – ergokorninina; Ekr – ergokryptyna; Ekrn – ergokryptynina; Ecr – ergokrystyna; Ecrn – ergokrystynina; ΣEA – suma zawartości alkaloidów sporyszu

4.2. Zawartość alkaloidów sporyszu w ziarnie żyta ze zbiorów 2021 roku

Najczęściej znajdowaną mykotoksyną w ziarnie żyta były Ekr. Odsetek próbek pozytywnych w których stwierdzono obecność Ekr 58% a średnia jej zawartość kształtowała się na poziomie 12 µg/kg (2 - 109 µg/kg). Ekrn i Eco obecne były w przypadku 22% próbek na średnim poziomie 37 µg/kg (3 - 166 µg/kg) i 25 µg/kg (3 – 81 µg/kg). Natomiast Es zidentyfikowano u 20% próbek (średnio 10 µg/kg). Econ i Ecr wykryto u 18% próbek na średnim poziomie 19 µg/kg (3 - 61 µg/kg) i 10 µg/kg (2 - 56 µg/kg). Dla Em i Et odsetek próbek pozytywnych wynosił 12% natomiast dla Esn 14%. A średni poziom zawartości tych toksyn

wyniósł kolejno 9 µg/kg (3-24 µg/kg); 9 µg/kg (2-26 µg/kg); 6 µg/kg (2-16 µg/kg). Emn, Etn i Ecrn wykryto u niewielkiej liczby próbek (4%), a ich średnia zawartość kształtowała się kolejno na poziomie 4 µg/kg (3-4 µg/kg), 9 µg/kg (6-10 µg/kg) i 17 µg/kg (2-31 µg/kg) (tabela 4).

Tabela 4. Zbiorcze zestawienie zawartości alkaloidów sporyszu (EA) w badanych próbkach żyta (zbiory 2021).

Toksylna	% próbek pozytywnych	Średnia	Mediana	Min	Max	% MAX NDZ
		[µg/kg]				
Em	12	9	6	3	24	-
Emn	4	4	4	3	4	-
Es	20	10	7	2	35	-
Esn	14	6	3	2	16	-
Et	12	9	3	2	26	-
Etn	4	8	8	6	10	-
Eco	22	25	18	3	81	-
Econ	18	19	12	3	61	-
Ekr	58	12	3	2	109	-
Ekrn	22	37	17	3	166	-
Ecr	18	10	3	2	56	-
Ecrn	4	17	17	2	31	-
ΣEAs	86	44	5	2	385	154

Em – ergometryna; Emn – ergometrynina; Es – ergozyna; Esn – ergozynina; Et-ergotamina; Etn – ergotaminina; Eco – ergokornina; Econ – ergokorninina; Ekr – ergokryptyna; Ekrn – ergokryptynina; Ecr – ergokrystyna; Ecrn – ergokrystynina; ΣEA – suma zawartości alkaloidów sporyszu

W tabeli 5 przedstawiono maksymalne dopuszczalne zawartości sumy alkaloidów sporyszu w ziarnie żyta. Przekroczenia dopuszczalnej maksymalnej zawartości sumy alkaloidów sporyszu odnotowano u 6% badanych próbek żyta. Odsetek próbek zawierających sumę alkaloidów sporyszu na poziomie powyżej 0,5*NDZ wynosił 10% .

Tabela 5. Zawartości mykotoksyn w badanych próbkach żyta w stosunku do których określono maksymalne dopuszczalne zawartości.

Toksyna	% próbek pozytywnych	NDZ	% próbek > NDZ	% próbek > 0,5 NDZ	Maksymalny %NDZ
		[ug/kg]			
ΣEAs	86	*250	6	10	154

*Planowane wprowadzenie limitu od 1.07.2024

W próbkach żyta w których suma zawartości badanych toksyn była na poziomie poniżej wartości LOQ, przyjęto założenie że zawartość ta wynosi $0,5 * LOQ$. Tym samym, w przypadku sumy toksyn o relatywnie niskim odsetku próbek powyżej LOQ, średnia suma zawartości tych toksyn w ziarnie żyta była niższa w porównaniu z sumą zawartości tych toksyn w próbkach pozytywnych (powyżej LOQ) (tabela 4 – 6).

Tabela 6. Zbiorcze zestawienie zawartości mykotoksyn w badanych próbkach żyta (zbiory 2020), wyniki przedstawiono jako środkowa granica oznaczenia ($<LOQ = 0,5 * LOQ$)

Toksyna	Średnia	Mediana	Min	Max	% MAX NDZ
	[μg/kg]				
Em	12	1	1	24	-
Emn	4	1	1	4	-
Es	20	1	1	35	-
Esn	14	1	1	16	-
Et	12	1	1	26	-
Etn	4	1	1	10	-
Eco	22	1	1	81	-
Econ	18	1	1	61	-
Ekr	58	1	1	109	-
Ekrn	22	1	1	166	-
Ecr	18	1	1	56	-
Ecrn	4	1	1	31	-
ΣEA	86	7	12	388	155

Em – ergometryna; Emn – ergometrynina; Es – ergozyna; Esn – ergozynina; Et-ergotamina; Etn – ergotaminina; Eco – ergokornina; Econ – ergokorninina; Ekr – ergokryptyna; Ekrn –

ergokryptynina; Ecr – ergokrystyna; Ecrn – ergokrystynina; Σ EA – suma zawartości alkaloidów sporyszu

5. Podsumowanie

- Zrealizowane badania pozwoliły na wykazanie zróżnicowanego ryzyka poziomu skażenia ziarna żyta alkaloidami sporyszu, zależnego od sezonu wegetacyjnego
- O ile w ziarnie żyta pochodzącym z sezonu wegetacyjnego 2020 nie wykazano znaczących zawartości alkaloidów sporyszu, to w przypadku ziarna ze zbiorów 2021 wykazano obecność Σ EAs na poziomie powyżej NDZ i $0,5 * NDZ$ (odpowiednio 6 i 10% próbek) (przy założeniu przyjęcia limitów mających obowiązywać od 1.07.2024 roku).
- Mając na uwadze brak przewidywalności czynników pogodowych istnieje konieczność prowadzenia badań monitoringowych dotyczących analizy występowania alkaloidów sporyszu w ziarnie żyta.