



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

ZIARNO KUKURYDZY

ze zbiorów 2023 r.

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

ZIARNO KUKURYDZY

ze zbiorów 2023 r.

Autorzy: dr hab. inż. Marek Roszko, prof. IBPRS
dr hab. inż. Marcin Bryła, prof. IBPRS
inż. Angelika Kosowska
mgr inż. Daria Padewska
mgr Adam Pierzgalski
mgr Weronika Orzechowska
inż. Magdalena Szczepańska
mgr Monika Popowska
mgr inż. Olga Świder
mgr inż. Marta Kowalska

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

Warszawa, grudzień 2023 r.

1. Wprowadzenie

Prawo żywnościowe Unii Europejskiej jest restrykcyjne w zakresie najwyższych dopuszczalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych w żywności. Jak wskazano w Rozporządzeniu Komisji 2023/915 z dnia 25 kwietnia 2023 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów niektórych zanieczyszczeń w żywności oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006, najwyższe dopuszczalne poziomy zanieczyszczeń powinny być określone na rygorystycznym poziomie, którego osiągnięcie jest rozsądnie możliwe dzięki korzystaniu z dobrych praktyk w zakresie rolnictwa, rybołówstwa i produkcji, oraz z uwzględnieniem ryzyka związanego z konsumpcją żywności. W przypadku możliwego ryzyka dla zdrowia najwyższe dopuszczalne poziomy zanieczyszczeń powinny zostać ustalone na najniższym rozsądnie osiągalnym poziomie.

Żywność zawierająca zanieczyszczenia przekraczające najwyższe dopuszczalne poziomy nie tylko nie powinna być wprowadzana do obrotu, ale również nie może być stosowana jako składnik żywności ani nie może być rozcieńczana z innymi składnikami żywności.

Podstawową metodą ograniczania ryzyka występowania niedopuszczalnych zawartości zanieczyszczeń chemicznych w żywności jest strategia ograniczania ich obecności w surowcach rolnych, w tym poprzez stosowaniem dobrych praktyk produkcyjnych. Niemniej, obecności licznej grupy zanieczyszczeń chemicznych w surowcach rolnych nie można wyeliminować metodami agrotechnicznymi z uwagi na ich środowiskowy charakter lub nie antropogeniczne źródło powstawania. Stąd też, składniki żywności oraz surowce rolne muszą być w tym zakresie kontrolowane. Technicznie nie jest możliwe wykonywanie badań analitycznych wszystkich partii surowców rolnych wytwarzanych przez krajowe rolnictwo. Z punktu widzenia ryzyka wystąpienia niedopuszczalnych zawartości substancji regulowanych przepisami prawa żywnościowego, nie ma to również uzasadnienia.

W zakresie prac realizowanych w IBPRS-PIB realizowana jest analiza podstawowych surowców zbożowych z uwzględnieniem wystąpienia substancji skażających z krajowych zbiorów, w tym na potrzeby szacowania ryzyka zdrowotnego i w obrocie towarowym. W spektrum badanych substancji skażających znalazły się pozostałości środków ochrony roślin, mykotoksyny, metale ciężkie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

W kontekście pozostałości środków ochrony roślin, z europejskiego rejestru substancji aktywnych środków ochrony roślin dopuszczonych do stosowania wycofywane są liczne substancje lub ich grupy. 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 europejskich programów i strategii zakłada radykalne ograniczenie m.in. stosowania środków ochrony roślin w krajach członkowskich. Należy spodziewać się, że uprawa roślin w przyszłych sezonach wegetacyjnych z uwagi na konsekwencje zmian klimatycznych będzie trudna również w kontekście występowania mykotoksyn w płodach rolnych. Znajduje to potwierdzenie z informacjach publikowanych w ramach Europejskiego systemu informacji o zagrożeniach w łańcuchach dostaw żywności.

Efektom prac Instytutu realizowanych w ramach zadań jest udostępnienie rolnikom, producentom żywności oraz uczestnikom łańcucha dostaw żywności kompleksowej informacji o jakości surowców rolnych produkowanych przez polskie rolnictwo. Kluczowe jest zapewnienie informacji o ryzyku wystąpienia kluczowych substancji skażających z uwagi na ryzyko w wymianie handlowej surowcami i ryzyko wystąpienia konieczności wycofania produktów lub surowców z rynku.

2. Identyfikacja substancji skażających.

2.1. Mykotoksyny

Mykotoksyny to toksyczne wtórne metabolity powstające w drodze biosyntezy przez grzyby strzępkowe. Są to substancje mogące mieć poważne konsekwencje zdrowotne u ludzi i zwierząt ponieważ mogą wykazywać działanie mutagenne, teratogenne i rakotwórcze. Związki te mogą powstawać zarówno podczas infekcji roślin patogenami grzybowymi lub podczas niewłaściwego magazynowania surowców rolnych w czasie którego może dochodzić do wzrostu aktywności mikroorganizmów (Pandey i in. 2023).

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 (Bryła et al. 2018).

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 wykrywane 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 związków, z których powstały.

W ostatnich latach wskazuje się na obecność tzw. nowych mykotoksyn (z ang. „emerging mycotoxins”). Jedną z pierwszych publikacji naukowych wprowadzającą to określenie, została opublikowana w 2008 roku i jej tematyka odnosiła się do metabolitów grzybów *Fusarium* takich jak: fuzaroproliferyna, bewerycyna, enniatyny i moniliformina. Od tamtego czasu termin ten był tylko stosowany w odniesieniu do tych związków (Jestoi, 2008). Później „nowe” mykotoksyny zostały zdefiniowane jako mykotoksyny, które nie są ani rutynowo analizowane ani poziom zawartości w środkach spożywczych nie jest regulowany prawnie, jednakże liczba dowodów naukowych wskazujących na ich występowanie ciągle wzrasta. Dlatego też, zgodnie z tą definicją wiele innych metabolitów o znanej lub potencjalnej toksyczności można byłoby sklasyfikować jako „nowe” mykotoksyny (Vaclavikova i wsp. 2013). W myśl tej definicji, do 2021 r. (w którym wprowadzono regulacje prawne w zakresie dopuszczalnych zawartości) do tej grupy zaliczano alkaloidy sporyszu wytwarzane przez *Claviceps purpurea* - infekujące najczęściej obcopolne gatunki traw. Profil toksykologiczny „nowych” mykotoksyn bardzo często jest słabo poznany albo brak jest doniesień naukowych na ten temat (Kovalsky i wsp. 2016). Podobne stwierdzenie

może być zastosowane w kontekście ich występowania w ziarnie zbóż i żywności na bazie zbóż, zwłaszcza pochodzących z polskich upraw.

2.2. Pozostałości środków ochrony roślin

Pestycydy obejmują ogromną liczbę substancji chemicznych o zróżnicowanej strukturze i właściwościach fizykochemicznych. Są substancjami, które z racji swojej natury mogą stanowić istotne zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt. Obecność pestycydów w żywności jest konsekwencją stosowania konwencjonalnych metod ochrony roślin w rolnictwie. 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.

2.4 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Cząsteczki WWA składają się z wielu skondensowanych pierścienie aromatycznych tworzących struktury płaskie. Powstają w wyniku niecałkowitego spalania materii zawierającej węgiel, w tym materii organicznej. WWA znajdują się również w ropie naftowej, w związku z tym ich obecność w surowcach rolnych może być związana z wydobyciem / produkcją i przetwarzaniem ropy naftowej (WWA pochodzenia petrogenicznego). WWA są wysoce tłuszczo rozpuszczalne, ze wartościami współczynników podziału oktanol/woda (wyrażone jako log o/w) przekraczające 3 i są chemicznie umiarkowanie obojętne. Przyjmuje się, że powietrze atmosferyczne jest główną drogą skażenia rośliny przez WWA poprzez opad atmosferyczny pyłów zawieszonych. Migracja WWA z powietrza do roślin zależy od kilku

czynników, są to m.in. obecność woskowatego naskórka lub obecność w ich składzie związków zdolnych do tworzenia kompleksów z cząsteczkami WWA. Dostępne dane wskazujące również ma inną możliwą trasę zanieczyszczenia - absorpcję WWA przez system korzeniowy roślin. Niemniej wskazuje się na ograniczone znaczenie tej drogi zanieczyszczenia. WWA są substancjami niebezpiecznymi.

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 45 próbek ziarna kukurydzy. Próbki do badań pochodziły z elewatorów zbożowych i firm zajmujących się przetwórstwem ziarna kukurydzy ze zbiorów z roku 2023. Próbki pochodziły z różnych rejonów klimatyczno-uprawowych, przyjętych przez Centralny Ośrodek Badania Roślin Uprawnych (COBORU) dla potrzeb oceny odmian w Polsce.

Stosowane oznaczenia : ace – acenaften, acy – acenaftylen, ant – antracen, B[a]A – benzo[a]antracen, b[a]p – benzo[a]pyrene, b[b]fl – benzo[fluoranthren], b[c]f – benzo[c]fluoren, b[c]phe – benzo[c]fenantren, b[g,h,i]p – benzo[g,h,i]pyrelen, b[j]fl – benzo[j]flurantren, b[k]fl – benzo[k]fluorantren, Chr – chryzen, CP[c,d]P – cyclopenta[c,d]piren, db[a,h]a – dibenzo[a,h]antracen, db[a,e]pyr – dibenzo[a,e]pyrelen, db[a,h]pyr – dibenzo[a,h]pyrelen, db[a,i]pyr – dibenzo[a,i]pyrelen, db[a,l]pyr – dibenzo[a,l]pyrelen, flu – fluoren, i[c,d]p – indeno[c,d]piren, nap – naftalen, phe – fenantren, pyr – piren.

4. Wyniki badań, analiza ryzyka i rekomendacje.

4.1. Zawartość mykotoksyn w ziarnie kukurydzy ze zbiorów 2023 roku

Najczęściej wykrywaną mykotoksyną w ziarnie kukurydzy był ZEN. Odsetek próbek pozytywnych w których stwierdzono jego obecność wynosił 69,9% a jego średnia sumaryczna zawartość kształtowała się na poziomie 80,9 µg/kg (9,4-267,1). DON obecny był w przypadku 66,7% próbek na średnim poziomie 355,3 µg/kg (10,5–1639,3) natomiast NIV występował w 13,3% próbek na średnim poziomie 67,3 µg/kg (24,3-115). Dla sumy toksyn T-2 i HT-2 oraz FB1 i FB2 odnotowano kolejno 48,9 i 33,3% próbek pozytywnych, w których ich sumaryczna zawartość wynosiła średnio 75,5 µg/kg (15,6-306,1) i 598,6 µg/kg (25,4-2560,8). Częstość występowania metabolitów toksyn była niższa, niż częstość

występowania ich macierzystych toksyn. Dla DON-3G zidentyfikowano 44,4% próbek pozytywnych, w których średnia zawartość wynosiła 188,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (43,2-822,7). Dla T-2-3 α -G, HT-2-3 α -G i HT-2-3 β -G odnotowano kolejno 28,9; 17,8 i 22,2 % próbek pozytywnych, w których średnia zawartość badanych toksyn wynosiła odpowiednio 10,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (1,5-79,5), 25,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (0,4-145,4) i 13,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (0,9-27,8). Pozostałe badane metabolity nie występowały w stężeniu powyżej granicy oznaczalności (tabela 1).

Tabela 1. Zbiorcze zestawienie zawartości mykotoksyn w badanych próbkach kukurydzy.

Toksyna	% próbek pozytywnych	Średnia	Mediana	Min	Max	%MAX NDZ
		[$\mu\text{g}/\text{kg}$]				
DON	66.7	355.3	158.7	10.5	1639.3	93.7
DON-3G	44.4	188.5	107.5	43.2	822.7	
NIV	13.3	67.3	66.9	24.3	115.0	
NIV-3G	-	-	-	-	-	
T-2	31.1	54.5	58.7	5.3	115.5	
HT-2	62.2	51.2	27.4	2.4	190.6	
T-2+HT-2	48.9	75.5	27.4	15.6	306.1	153.1
T-2-3 α -G	28.9	10.5	4.0	1.5	79.5	
T-2-3 β -G	-	-	-	-	-	
HT-2-3 α -G	17.8	25.8	9.7	0.4	145.4	
HT-2-3 β -G	22.2	13.4	13.0	0.9	27.8	
ZEN	68.9	80.9	54.8	9.4	267.1	76.3
ZEN-14G	-	-	-	-	-	
ZEN-14S	-	-	-	-	-	
FB ₁	33.3	468.0	252.0	25.4	1,843.9	
FB ₂	20.0	217.7	115.9	45.7	716.9	
FB ₃	20.0	110.3	82.7	25.4	400.0	
FB ₁ +FB ₂	33.3	598.6	309.9	25.4	2560.8	64.0

W tabeli 2 przedstawiono maksymalne dopuszczalne zawartości w ziarnie kukurydzy w odniesieniu do toksyn *Fusarium*. W badanych próbkach nie odnotowano przekroczenia dopuszczalnych maksymalnych zawartości dla badanych związków. Odsetek próbek zawierających 0,5*NDZ dla DON, T-2 + HT-2, ZEN, FB1 + FB2 wyniósł odpowiednio 3,1; 7,1; 4,1 i 1,0 % (tabela 2).

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

Toksyna	% próbek pozytywnych	NDZ [µg/kg]	% próbek > NDZ	% próbek > 0,5 NDZ	Maksymalny %NDZ
DON	66.7	1750.0	0.0	3.1	93.7
T2+HT2	48.9	100.0	0.0	7.1	153.1
ZEN	68.9	100.0	0.0	4.1	76.3
FB1+FB2	33.3	4000.0	0.0	1.0	64.0

*Poziom wskaźnikowy dla sumy T-2 i HT-2 wg Zalecenia Komisji z dnia 27 marca 2013 r. w sprawie obecności toksyn T-2 i HT-2 w zbożach i produktach zbożowych.

W próbkach kukurydzy w których zawartość badanych toksyn była na poziomie poniżej wartości LOQ, przyjęto założenie że zawartość ta w odniesieniu do wszystkich toksyn wynosi $0,5 * LOQ$. Tym samym, w przypadku toksyn o relatywnie niskim odsetku próbek powyżej LOQ, średnia zawartość tych toksyn w kukurydzy była niższa w porównaniu z zawartością tych toksyn w próbkach pozytywnych (powyżej LOQ) (tabela 1 - 4).

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

Toksyna	Średnia	Mediana	Min	Max	% MAX NDZ
	[µg/kg]				
DON	245.2	80.4	10.5	1,639.3	93.7
DON-3G	97.7	25.0	25.0	822.7	
NIV	26.3	20.0	20.0	115.0	
NIV-3G	25.0	25.0	25.0	25.0	
T2	19.0	3.0	3.0	115.5	
HT-2	33.8	17.4	2.4	190.6	
T2+HT2	52.8	21.4	5.4	306.1	153.1
T-2-3α-G	3.4	0.5	0.5	79.5	
T-2-3β-G	0.5	0.5	0.5	0.5	
HT-2-3α-G	5.4	1.0	0.4	145.4	
HT-2-3β-G	3.8	1.0	0.9	27.8	
ZEN	56.7	32.4	3.0	267.1	76.3
ZEN-14G	10.0	10.0	10.0	10.0	
ZEN-14S	10.0	10.0	10.0	10.0	
FB ₁	164.3	12.5	12.5	1,843.9	
FB ₂	53.5	12.5	12.5	716.9	
FB ₃	32.1	12.5	12.5	400.0	
FB ₁ +FB ₂	217.9	25.0	25.0	2560.8	64.0

Tabela 4 Zawartości mykotoksyn w badanych próbkach kukurydzy w stosunku do których określono maksymalne dopuszczalne zawartości, wyniki przedstawiono jako środkowa granica oznaczenia ($<LOQ = 0,5*LOQ$)

Toksyna	NDZ [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	% próbek $>$ NDZ	% próbek $>$ 0,5 NDZ	Maksymalny % NDZ
DON	1750.0	0.0	3.1	93.7
T2+HT2	100.0	0.1	9.2	153.1
ZEN	100.0	0.0	4.1	76.3
FB1+FB2	4000.0	0.0	1.0	64.0

*Poziom wskaźnikowy dla sumy T-2 i HT-2 wg Zalecenia Komisji z dnia 27 marca 2013 r. w sprawie obecności toksyn T-2 i HT-2 w zbożach i produktach zbożowych.

4.2 Pozostałości pestycydów w ziarnie kukurydzy.

W badanych 45 próbkach ziarna kukurydzy wykonano oznaczenia pozostałości środków ochrony roślin różnych grup chemicznych (patrz wykaz substancji aktywnych). Dodatkowo w 25 badanych próbkach wykonano oznaczenia pozostałości glifosatu.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano obecność pozostałości w 18% badanych próbek. Wszystkie próbki zawierały nie więcej niż 2 substancje aktywne. W czterech analizowanych przypadkach stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej maksymalnej pozostałości badanych pestycydów. W badanym materiale wykryto pozostałości tebukonazolu, w stężeniach w zakresie 0,02 – 0,17 mg kg^{-1} ($\text{NDP} = 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$) – substancji aktywnej fungicydów zarejestrowanej i dopuszczonej do stosowania w uprawie kukurydzy, pirymifosu metylowego oraz trifloksystrobiny. Ostatnia substancja nie jest zarejestrowana do stosowania w uprawie kukurydzy a stwierdzone pozostałości były na niskim stężeniu (0,01 mg kg^{-1}) (tabela 5 i 6).

Tabela 5 Pozostałości pestycydów w badanych próbkach kukurydzy.

Substancja	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
Pestycydy z wyłączeniem glifosatu	45	3	8	18	7	1	0	3	4
Glifosat	25		8	32				2	2

Pozostałości glifosatu wykryto w ośmiu z badanych próbek, wykryte pozostałości przekraczały stężenia 17 mg kg^{-1} . Maksymalna dopuszczalna wartość pozostałości tej substancji w ziarnie pszenicy wynosi 1 mg/kg .

Tabela 6 Substancje aktywne pestycydów wykryte w badanych próbkach kukurydzy.

L.p.	Substancja aktywna	n	Zawartość [mg kg^{-1}]		NDP [mg kg^{-1}]	Maksymalny % NDP
			min	max		
1	tebukonazol	3	0,02	0,17	0,02	850
2	trifloksystrobina	1	0,01	0,01	0,02	50
3	pirymifos metylowy	6	0,01	0,06	0,5	12

4.3 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Zbiorecze dane uzyskane na podstawie przeprowadzonych badań przedstawiono w Tabeli 7 - 8. Zawartości badanych substancji obliczono jako dolna granica oznaczalności przyjmując wartości poniżej granicy oznaczalności jako równe zero. Zawartości przedstawiono również jako środkowa granica oznaczalności przyjmując wartości poniżej granicy jako równe stężeniom odpowiadającym połowie granicy oznaczalności. Badania obecności zanieczyszczeń środowiskowych w żywności przyjmują założenie, że wszystkie badane substancje są obecne w żywności a niemożność ich oznaczenia ilościowego wynika wyłącznie z ograniczeń stosowanych metod analitycznych.

Tabela 7 Zawartość węglowodorów aromatycznych w ziarnie kukurydzy (dolna granica oznaczenia) [$\mu\text{g kg}^{-1}$]

Związek	Średnia	Mediana	Min	Max	Odchylenie standardowe
Ace	0,048	0,033	0,000	0,236	0,046
Acy	0,195	0,138	0,000	0,708	0,154
Ant	0,036	0,036	0,008	0,062	0,014
B[a]A	0,060	0,061	0,015	0,154	0,031
B[a]P	0,293	0,258	0,021	0,966	0,237
B[b]Fl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
B[c]F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
B[c]Phe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
B[ghi]P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
B[j]Fl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
B[k]Fl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Chr	0,017	0,015	0,000	0,052	0,012
CP[c,d]P	0,001	0,000	0,000	0,012	0,003
DB[a,h]A	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DB[a,e]Pyr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DB[a,h]Pyr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DB[a,i]Pyr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DB[a,l]Pyr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Flu	0,227	0,198	0,138	0,621	0,110
Fl	0,396	0,328	0,149	1,337	0,241
I[c,d]P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Nap	4,160	4,000	0,859	10,000	2,489
Phe	1,185	1,010	0,617	3,714	0,682
Pyr	0,147	0,126	0,065	0,465	0,088

Tabela 8 Zawartość węglowodorów aromatycznych w ziarnie kukurydzy (średkowa granica oznaczenia) [$\mu\text{g kg}^{-1}$].

Związek	Średnia	Mediana	Min	Max	Odchylenie standardowe
Ace	0,045	0,020	0,020	0,236	0,047
Acy	0,195	0,138	0,020	0,708	0,153
Ant	0,033	0,036	0,018	0,062	0,015
B[a]A	0,056	0,035	0,035	0,154	0,031
B[a]P	0,293	0,258	0,043	0,966	0,238
B[b]Fl	0,028	0,028	0,028	0,028	0,000
B[c]F	0,028	0,028	0,028	0,028	0,000
B[c]Phe	0,028	0,028	0,028	0,028	0,000
B[ghi]P	0,080	0,080	0,080	0,080	0,000
B[j]Fl	0,028	0,028	0,028	0,028	0,000
B[k]Fl	0,028	0,028	0,028	0,028	0,000
Chr	0,016	0,010	0,010	0,052	0,011
CP[c,d]P	0,013	0,013	0,013	0,013	0,000
DB[a,h]A	0,043	0,043	0,043	0,043	0,000
DB[a,e]Pyr	0,020	0,020	0,020	0,020	0,000
DB[a,h]Pyr	0,020	0,020	0,020	0,020	0,000
DB[a,i]Pyr	0,020	0,020	0,020	0,020	0,000
DB[a,l]Pyr	0,020	0,020	0,020	0,020	0,000
Flu	0,227	0,198	0,138	0,621	0,110
Fl	0,396	0,328	0,149	1,337	0,241
I[c,d]P	0,040	0,040	0,040	0,040	0,000
Nap	4,160	4,000	0,859	10,000	2,489
Phe	1,185	1,010	0,617	3,714	0,682
Pyr	0,147	0,126	0,065	0,465	0,088
EU4	0,395	0,346	0,129	1,041	0,251

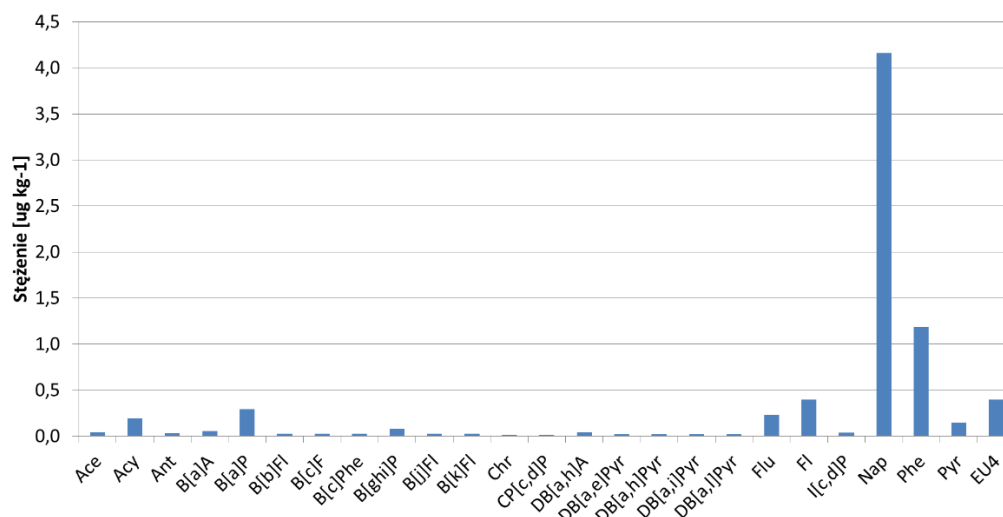
W badanym materiale niezależnie od gatunku stwierdzano obecność w przeważającej ilości obecność niskocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych z przewagą naftalenu, fenantrenu, fluorenu, acenaftenu, acenaftyleny, fluorantenu, pirenu i antracenu. Ogólnie obserwowane poziomy zawartości węglowodorów można uznać za niskie.

Obowiązujące rozporządzenie Komisji Europejskiej 2023/915 nie określa maksymalnych dopuszczalnych zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w ziarnie zbóż. W odniesieniu do powyższego rozporządzenia określono dopuszczalne zawartości dla przetworzonej żywności na bazie zbóż przeznaczonej do żywienia niemowląt i małych dzieci. Dla powyższej kategorii maksymalna zawartość benzo[a]pirenu oraz sumy wskaźnikowych węglowodorów określona została na poziomie 1

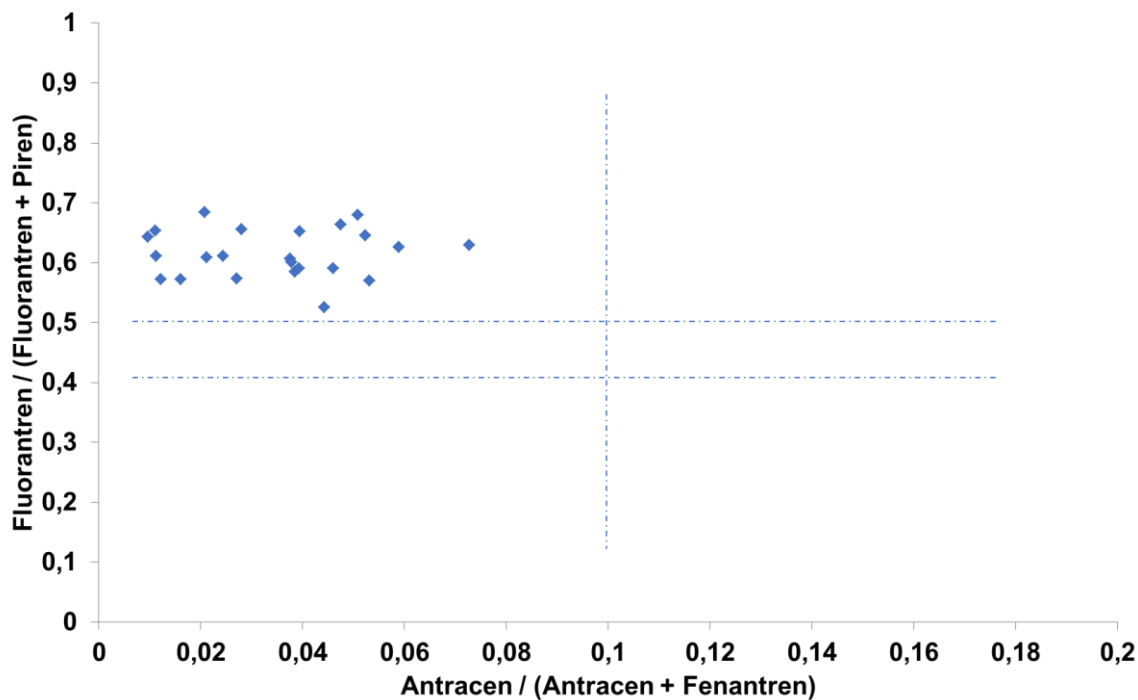
$\mu\text{g kg}^{-1}$. Maksymalne zawartości benzo[a]pirenu obliczone jako \u015b rodkowa granica oznaczalno\u015bci w \u017cadnej z badanych pr\u00f3bek nie przekroczy\u0142a warto\u015bci $1 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Na tej podstawie mo\u017cna wnioskowa\u0107, \u017ce ziarno kukurydzy jest pod tym wzgl\u0119dem bezpieczne dla konsument\u00f3w a obecno\u015b\u0107 w\u0119glowodor\u00f3w aromatycznych nie stanowi istotnego zagro\u017benia r\u00f3wnie\u017c dla jego obrotu towarowego.

Profil w\u0119glowodor\u00f3w (rys. 1 i rys. 2) oraz wzajemne stosunki poszczeg\u00f3lnych substancji s\u0105 wska\u017anikiem \u017ar\u00f3de\u0142 zanieczyszczenia materia\u0142u ro\u015blinnego w\u0119glowodorami aromatycznymi. Na rysunku 2 pokazano rycin\u0119 przedstawiaj\u0105c\u0105 stosunek zawarto\u015bci fuorantrenu do sumy fuorantrenu oraz pirenu w odniesieniu do stosunku antracenu do sumy antracenu i fenantrenu obliczony dla wszystkich badanych pr\u00f3bek. Uzyskane wyniki wskazuj\u0105 na zanieczyszczenie zale\u017cne od produkt\u00f3w ropopochodnych. Dodatkowo literatura wskazuje, \u017ce wysokie zawarto\u015bci naftalenu mog\u0105 wskazywa\u0107 na zanieczyszczenie b\u0119d\u0105ce wynikiem emisji spalin z transportu drogowego.



Rys 1. Profil w\u0119glowodor\u00f3w aromatycznych w ziarnie kukurydzy.



Rys. 2 Rozkład wartości diagnostycznych dla stężeń węglowodorów aromatycznych w ziarnie kukurydzy.

4.4 Zawartość metali ciężkich w ziarnie kukurydzy ze zbiorów 2023 roku

Uzyskane wyniki zawartości metali ciężkich w próbkach pszenicy ze zbiorów 2022 roku przedstawiono w sposób zbiorczy w tabeli 9-11. W tabeli 10 przedstawiono dane dotyczące zawartości metali ciężkich w odniesieniu do przyjętych najwyższych dopuszczalnych zawartości.

Tabela 9 Zakres zawartości metali ciężkich w badanych próbkach kukurydzy, dolna granica oznaczenia.

Pierwiastek	n	> LOQ		Zawartość [mg kg ⁻¹]			
				min	max	mediana	średnia
Ołów	45	37	82%	0,000	0,059	0,008	0,015
Kadm	45	11	24%	0,000	0,032	0,000	0,003
Arsen	45	0	0%	0,000	0,000	0,000	0,000
Rtęć	45	0	0%	0,000	0,000	0,000	0,000

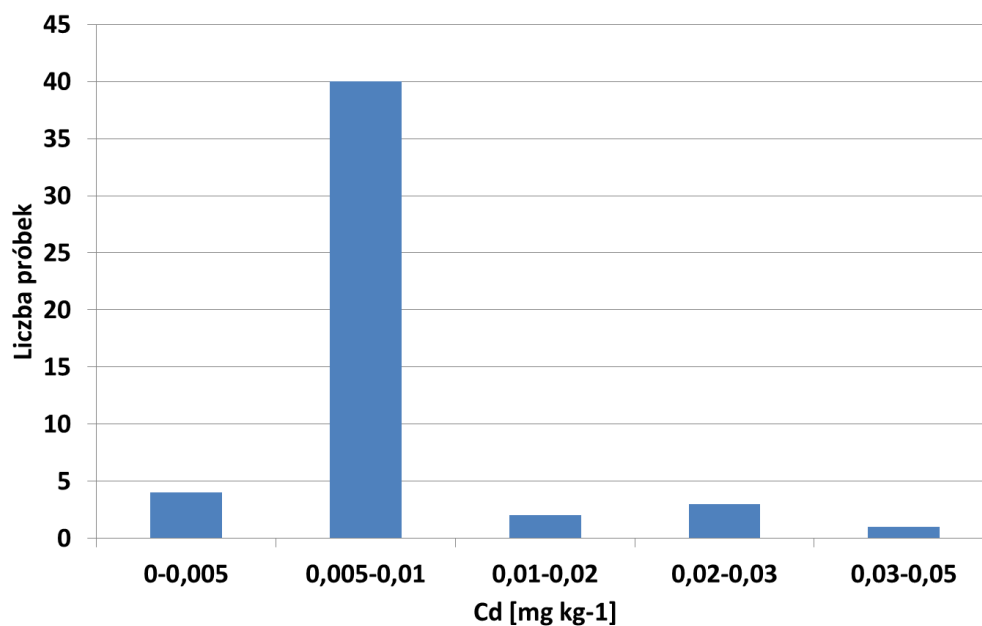
Tabela 10. Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach kukurydzy, dolna granica oznaczenia.

Pierwiastek	NDZ [mg kg ⁻¹]	Próbki o stężeniu						Maks %NDZ
		≥ NDZ		≥ 0,5 NDZ		≥ 0,25 NDZ		
Ołów	0,200	0	0%	0	0%	3	6%	30%
Kadm	0,100	0	0%	0	0%	2	4%	32%

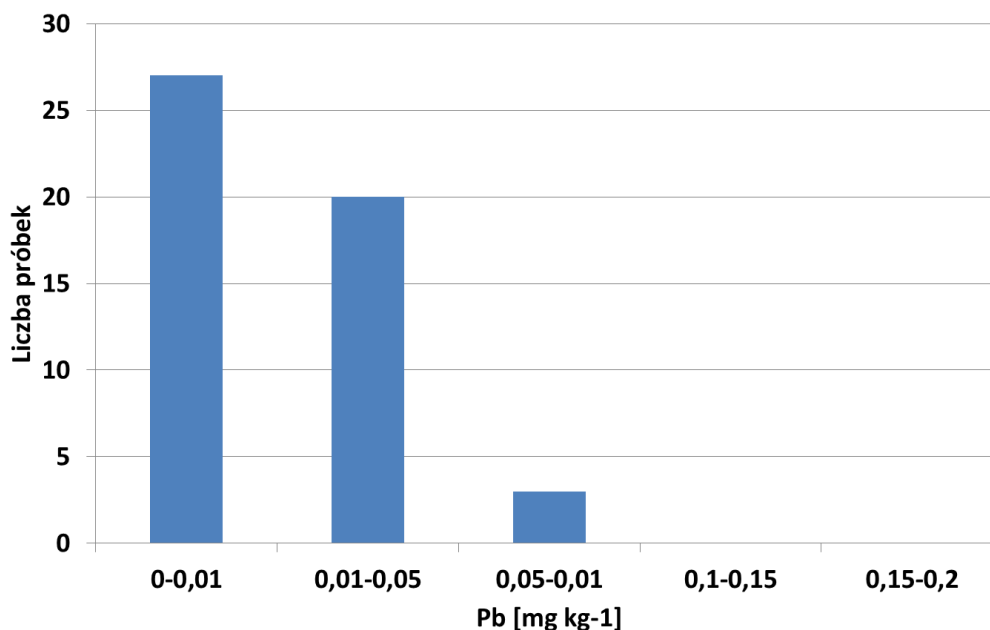
Tabela 11 Zakres zawartości metali ciężkich w badanych próbkach kukurydzy, wyniki przedstawiono jako środkowa granica oznaczenia (<LOQ = 0,5*LOQ).

Pierwiastek	n	> LOQ		Zawartość [mg kg ⁻¹]			
				min	max	mediana	średnia
Ołów	50	35	82%	0,005	0,059	0,008	0,017
Kadm	50	33	24%	0,005	0,032	0,005	0,007
Arsen	50	3	0%	0,005	0,005	0,005	0,005
Rtęć	50	2	0%	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005

Rozkład stężeń dla ołowiu i kadmu w badanych próbkach kukurydzy zaprezentowano na rysunkach 3 i 4.



Rys. 3 Rozkład stężeń kadmu w badanych próbkach kukurydzy.



Rys. 4 Rozkład stężeń ołowiu w badanych próbkach kukurydzy.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że:

- Zawartość kadmu wahała się w od poniżej wartości 10 $\mu\text{g/kg}$ do 32 $\mu\text{g/kg}$; średnio 7 $\mu\text{g/kg}$. W żadnej z badanych próbek nie stwierdzono przekroczenia najwyższej dopuszczalnej zawartości dla kadmu wynoszącej 100 $\mu\text{g/kg}$.
- Zawartość ołowiu wahała się od poniżej wartości 10 $\mu\text{g/kg}$ do 59 $\mu\text{g/kg}$; średnio 17 $\mu\text{g/kg}$. W żadnej z badanych próbek nie stwierdzono przekroczenia najwyższej dopuszczalnej zawartości dla kadmu wynoszącej 200 $\mu\text{g/kg}$.
- W przypadku ołowiu i kadmu stwierdzono przypadki zawartości wynoszące odpowiednio 30 i 32% dopuszczalnej zawartości.
- Arsen i rtęci nie stwierdzono w stężeniach powyżej granicy oznaczalności w żadnej z badanych próbek.

5. Podsumowanie

- DON obecny był w przypadku 66,7% próbek na średnim poziomie 355,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (10,5–1639,3). W żadnym przypadku nie odnotowano przekroczenia maksymalnej dopuszczalnej zawartości. Dla DON-3G zidentyfikowano 44,4% próbek pozytywnych, w których średnia zawartość wynosiła 188,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (43,2-822,7).
- NIV występował w 13,3% próbek na średnim poziomie 67,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (24,3-115). Metabolitu NIV-3G nie zidentyfikowano.
- ZEN był najczęściej wykrywaną w ziarnie kukurydzy mykotoksyną. Odsetek próbek pozytywnych w których stwierdzono jego obecność wynosił 69,9% a jego średnia sumaryczna zawartość kształtowała się na poziomie 80,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (9,4-267,1).
- Dla sumy toksyn T-2 i HT-2 oraz FB1 i FB2 odnotowano kolejno 48,9 i 33,3% próbek pozytywnych, w których ich sumaryczna zawartość wynosiła średnio 75,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (15,6-306,1) i 598,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (25,4-2560,8).
- W badanych próbkach kukurydzy obserwowano przekroczenia dopuszczalnych pozostałości środków ochrony roślin.
- Stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych pozostałości glifosatu w badanych próbkach kukurydzy.
- Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują w niskich i bezpiecznych z punktu widzenia zdrowotnego stężeniach w ziarnie pszenicy.
- Badane próbki kukurydzy były generalnie wolne od zanieczyszczenia arsenem i rtęcią.
- Nie stwierdzono przekroczeń dopuszczalnych zawartości kadmu i ołowiu w badanych próbkach kukurydzy.

Załącznik 1. Badane substancje aktywne środków ochrony roślin.

	2,4'-Metoksychlor	C	Cesmedifam	Difenylamina
	4,4'-Metoksychlor olefin		Chinoklamina	Diflubenzuron
A	Abamektyna		Chinoksyfen	Diflufenikan
	Acekwinocyl		Chinomerak	Diklobutrazol
	Acetamipryd		Chizalofop-p-etylu	Dimetachlor
	Akrynatryna		Chizalofop-p-tefurylu	Dimetenamid_p
	Alankarb		Chlomazon	Dimetoat
	Aldikarb		Chlorantraniliprol	Dimetomorf
	Aldikarbu sulfon		Chlorbensid	Dimoksystrobina
	Aldikarbu sulfotlenek		Chlordan alfcis	Dinikonazol
	Aldryna		Chlordan gammtrans	Disulfoton
	Alletryna		Chlorfenson	Dodyna
	Ametokradyna		Chlorfenwinfos	E
	Amisulbrom		Chloridazon	Edifenfos
	Antrachinon		Chloroneb	Emamektyna
	Atrazyna		Chlorotalonil	Endosulfan alfa
	Azadyrachtyna A		Chlorpiryfos-etylowy	Endosulfan beta
	Azoksystrobina		Chlorpiryfos-metylowy	Endosulfan eter
B	Beflubutamid		Chlorprofam	Endosulfan siarczan
	Benfurakarb		Chlorsulfuron	Endryna
	Bensulfuron metylu		Chlortiofos	Endryny Aldehyd
	Bentazon		Cyflumetofen	Endryny Keton
	Bentiowalikarb izopropylowy		Cyflutryna	Epoksykonazol
	Benzowindyflupyr		Cyjanotraniliprol	Esfenvalerat
	Benzyloadenina		Cyjazofamid	Etakonazol
	Benzyloamino puryna		Cymoksanil	Etofumesat
	Bifenoks		Cypermetryna	Etiofenkarb
	Bifentryna		Cyprodinil	Etion
	Biksafen		Cyprokonazol	Etirimol
	Bitertanol	D	DDD p,p`	Etofenproks
	Boskalid (Nikobifen)		DDD, o,p`	Etoksazol
	Bromfenwinfos		DDE o,p`	Etrimfos
	Bromfenwinfos-metylu		DDE p, p`	F
	Bromofos-etylu		DDT o,p`	Famoksadon
	Bromofos-metylu		DDT p,p`	Fenamidon
	Bromoksynil		Deltametryna	Fenamifos
	Bromopropylat		Diazynon	Fenarimol
	Bromukonazol		Dichlofluamid	Fenbukonazol
	Bupiryamat		Dichloro-benzofenon, 4, 4`	Fenchlorfos
	Butokarboksym		Dichlorfos (DDVP)	Fenheksamid
	Butoksykarboksym		Dieldryna	Fenitrotion
	Butotlenek piperonylu		Difenokonazol	Fenmedifam
				Fenoksaprop-etylu
				Fenotryna

Fenpropidyna		Hymeksazol	Metoksychlor A
Fenpropimorf	I	Imazalil	Metoksyfenozyd
Fenpyroksymat		Imazamoks	Metomyl
Fenson		Imidaklopryd	Metrafenon
Fention		Indoksakarb	Metrybuzyrna
Fenwalerat		Iodofenos	Metsulfuron metylu
Fipronil		Ipkonazol	Metydation
Flonikamid		Iprodion	Mewinfos
Florasulam		Isoproturon	Mezosulfuron metylu
Fluazifop-P-butylu		Izodrin	Mezotrion
Fluazinam		Izoksafłutol	Milbamektyna A3
Fluchinkonzol		Izopyrazam	Milbamektyna A4
Flucytrynat	J	Jodosulfuron-metylu	Mireks
Fludioksonil	K	Kaptan	Myklobutanil
Flufenacet		Karbendazym	N Napropamid
Fluksapyroksad		Karbofenotion	Nikosulfuron
Fluoksastrobina		Karboksyna	Nonachlor-cis
Flupiradifuron		Karfentrazon-etylu	Nonachlor-trans
Flupyrasulfuron-metylu		Kletodym	Nuarimol
Flurochloridon		Klofentezyna	O Oksadiksyl
Fluroksypyr meptylu		Klopyralid	Oksamyl
Flusilazol		Klotianidyna	Oksyfluorfen
Flutolanil		Krezoksym-metylu	P Paklobutrazol
Flutriafol		Kumafos	Paration (etylowy)
Folpet		Kwintozen	Paration (metylowy)
Fonofos		L	Pencykuron
Foramsulfuron		Laktofen	Pendimetalina
Forat		Lambda cyhalotryna	Penflufen
Fosalon		Lenacil	Penkonazol
Fosfamidon		Leptofos	Penoksulam
Fosmet	M	Linuron	Pentachloroanisol
Fostiazat		Malation	Pentachlorobenzen
Fuberidazol		Mandipropamid	Pentachlorotioanisol
Furatiokarb		Mefentriflukonazol	Permetryna
H Haloksyfop-metylu		Mekarbam	Pertan (Etylan)
HCH, Alfa		Mepanipiryum	Petoksamid
HCH, Beta		Metabenziazuron	Pikoksystrobina
HCH, delta		Metabromuron	Pikolinafen
HCH, gamma		Metakrifos	Pimetrozyna
Heksachlorobenzen-HCB		Metalaksyl	Pinoksaden
Heksakonazol		Metamidofos	Pirydat
Heksytiazoks		Metamitron	Pirymetanil
Heptachlor		Metazachlor	Piryminyfos-metylowy
Heptachloru epoksyd		Metiokarb	Piryamikarb
		Metkonazol	

	Piryproksyfen		Tetrachlorwinfos
	Prochloraz		Tetradifon
	Procymidon		Tetrakonazol
	Profenofos		Tetrametryna
	Prometryna		Tiabendazol
	Propachizafop		Tiaklopyrd
	Propachlor		Tiametoksam
	Propamokarb		Tidiazuron
	Propargit		Tienkarbendazon metylu
	Propikonazol		Tifensulfuron metylu
	Propoksur		Tiofanat metylu
	Propoksykarbazon		Tolilfluamid
	Propyzamid		Tolklofos-metylu
	Prosulfokarb		Transflutryna
	Protiofos		Triadimenol
	Protiokonazol		Triazofos
	Pyraflufen etylu		Tribenuron metylu
	Pyraklostrobina		Trichlopyrd
	Pyridaben		Trifloksystrobina
	Pyriofenon		Triflumizol
	Pyroksulam		Trifluralina
R	Resmetryna		Triflusulfuron metylu
	Rimsulfuron		Trineksapak etylu
S	Sedaksan		Tritikonazol
	Spinetoram A	W	Walifenalat
	Spinetoram B		Winklozolina
	Spinosad A	Z	Zoksamid
	Spinosad D		
	Spirodiklofen		
	Spiroksamina		
	Spirotetramat		
	Sulfotep		
	Sulkotrion		
	Sulprofos		
	Symazyna		
T	Tau-fluwalinat		
	Tebufenpyrad		
	Tebukonazol		
	Tebutiuron		
	Teflutryna		
	Tembotrion		
	Tepraloksydym		
	Terbufos		
	Terbutylazyna		



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



**ZAKŁAD BEZPIECZEŃSTWA
I ANALIZY CHEMICZNEJ ŻYWNOŚCI**

RAKOWIECKA 36
02-532 WARSZAWA
T: +48 22 606 38 97
za@ibprs.pl