

MAGDALENA GAJEWSKA, ANNA GŁOWACKA

OCENA ZAWARTOŚCI WYBRANYCH MYKOTOKSYN W SUSZONYCH OWOCACH DOSTĘPNYCH W SPRZEDAŻY DETALICZNEJ W SKLEPACH EKOLOGICZNYCH I HIPERMARKETACH

Streszczenie

Celem pracy było określenie poziomu zanieczyszczenia aflatoksynami i ochratoksyną A suszonych owoców dostępnych w sprzedaży detalicznej, w sklepach ekologicznych i hipermarketach województwa łódzkiego. Ocenę zawartości mykotoksyn wykonano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z oczyszczaniem w kolumnie powinowactwa immunologicznego (IAC) i detekcją fluorescencyjną. Badaniami objęto 5 rodzajów produktów: daktyle, figi, banany, morele oraz rodzynki. Łącznie przebadano 117 próbek. Uzyskane wyniki badań dotyczące poziomu zanieczyszczenia mykotoksynami badanych owoców oceniono pod względem przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów określonych w obowiązujących aktach prawnych.

Średnia zawartość aflatoksyn w suszonych owocach była zróżnicowana, lecz nie przekraczała poziomu 2,4 µg/kg. Mykotoksyny te wykryto w 17 % analizowanych próbek. W większości produktów pochodzących ze sklepów ekologicznych aflatoksyny były nieobecne z wyjątkiem 2 próbek fig oraz 2 próbek rodzynek. W suszonych owocach zakupionych w hipermarketach jedynie w bananach nie wykryto obecności tych mykotoksyn. Najbardziej zanieczyszczoną aflatoksynami grupą produktów były rodzynki (średnio 2,4 µg/kg), przy czym w jednej próbce odnotowano przekroczenie dopuszczalnego poziomu (4,9 µg/kg). W suszonych owocach zanieczyszczenie ochratoksyną A kształtowało się na zróżnicowanym poziomie w zależności od rodzaju produktu. Obecność tej mykotoksyny stwierdzono w 22 % analizowanych próbek. Występowała ona we wszystkich rodzajach produktów, z wyjątkiem bananów i moreli zakupionych w sklepach ekologicznych. Największą średnią zawartość ochratoksyny A stwierdzono w rodzynkach zakupionych w hipermarketach (8,6 µg/kg), przy czym w jednej próbce (12,4 µg/kg) odnotowano przekroczenie dopuszczalnego poziomu.

Słowa kluczowe: suszone owoce, aflatoksyny, ochratoksyna A, HPLC

*Dr n. med. M. Gajewska, Zakład Jakości Żywności, ul. Marszałka J. Piłsudskiego 84, 92-202 Łódź, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego, ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa, dr hab. n. med. A. Głowacka, prof. nadzw, Katedra Nauk Podstawowych, Wydz. Wojskowo-Lekarski, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, ul. Żeligowskiego 7/9, 90-647 Łódź.
Kontakt: magdalena.gajewska@ibprs.pl*

Wprowadzenie

Mykotoksyny stanowią drugorzędowe metabolity grzybów pleśniowych. Są one toksyczne dla człowieka, zwierząt i roślin. Należą do naturalnych zanieczyszczeń surowców roślinnych oraz żywności [14]. Ich wytwarzanie uzależnione jest od uwarunkowań genetycznych, które przeważnie są ograniczone tylko do jednego gatunku, a nawet szczepu grzyba [4, 8]. Są odporne na wysoką temperaturę, dlatego też zanieczyszczenie tymi związkami jest trudne do wyeliminowania [20].

Mykotoksyny można podzielić na endotoksyny, które są magazynowane wewnątrz grzybni oraz na egzotoksyny, które szybko dyfundują z grzybni do otaczającego środowiska (powietrza, gleby i produktów spożywczych). Mogą być przenoszone drogą powietrzną dzięki zarodnikom grzybów pleśniowych, w których kumuluje się większość wtórnych metabolitów grzybów. Żywność, pasza oraz inne produkty zanieczyszczone grzybami pleśniowymi nie zawsze zawierają mykotoksyny. Natomiast produkty, na których nie obserwuje się strzępek grzybów pleśniowych, mogą być zanieczyszczone tymi toksynami, przy czym usunięcie grzybni z zanieczyszczonych produktów nie eliminuje z nich mykotoksyn. Produkty roślinne mogą ulec zanieczyszczeniu tymi substancjami w okresie wegetacji lub zbioru a także w wyniku nieprawidłowej obróbki, przechowywania czy też transportu [2, 15, 19].

Do mykotoksyn najczęściej zanieczyszczających suszone owoce należą m.in. aflatoksyny oraz ochratoksyna A.

Aflatoksyny zaliczane są do najsilniejszych czynników rakotwórczych. Do zanieczyszczenia tymi toksynami produktów rolnych dochodzi w trakcie wegetacji roślin, jednak największe ich stężenie obserwuje się w tych surowcach w trakcie ich przechowywania w nieodpowiednich warunkach wilgotności i temperatury. Najczęściej spotyka się je w żywności pochodzenia roślinnego, przeważnie w rodzynekach i innych suszonych owocach. Ich głównym producentem są toksynotwórcze szczepy *Aspergillus* spp. (*Aspergillus flavus* oraz *Aspergillus parasiticus*), a także *Penicillium* spp., *Mucor* spp., *Rhizopus* spp. [6, 9, 16].

Ochratoksyna A jest wyjątkowo termostabilna. Obróbka cieplna może zmniejszyć jej zawartość w żywności nie więcej niż o 20 % [24]. Syntetyzowana jest przez grzyby pleśniowe należące do gatunków *Aspergillus ochraceus*, *Aspergillus melleus*, *Penicillium verrucosum*. Duża jej zawartość występuje m.in. w suszonych owocach, takich jak: rodzyunki, daktyle, figi, morele, porzeczki. Głównym etapem, na którym następuje zanieczyszczenie produktów roślinnych, jest przechowywanie po zbiorach. Największe stężenie ochratoksyny A obserwuje się w produktach przechowywanych w nieodpowiednich warunkach [7, 10].

Mykotoksyny są związkami silnie toksycznymi, wykazują działanie kancerogenne, teratogenne, genotoksyczne, immunotoksyczne oraz neurotoksyczne. Ich oddzia-

ływanie może mieć charakter przewlekły lub ostry w zależności od dawki oraz czasu narażenia na kontakt z tymi toksynami [1, 13, 25, 26].

Od wielu lat zagrożenie mykotoksynami jest przedmiotem badań naukowych z uwagi na ich wysoką toksyczność oraz oporność na czynniki fizykochemiczne, a w szczególności na wysoką temperaturę. W celu ochrony zdrowia konsumentów przed toksycznym ich wpływem w Polsce obowiązują odpowiednie akty prawne w zakresie zanieczyszczenia mykotoksynami: Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. *ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych* [21] a także Rozporządzenia Komisji (UE) 105/2010 [22] i 165/2010 [23]. Określone w nich dopuszczalne poziomy mykotoksyn dotyczące suszonych owoców wynoszą: 10,0 µg/kg w odniesieniu do ochratoksyny A (w suszonych owocach winorośli) oraz 4,0 µg/kg (jako suma aflatoksyn) i 2,0 µg/kg w odniesieniu do aflatoksyny B₁ (w suszonych owocach) [21, 22, 23].

Celem niniejszej pracy było określenie poziomu zanieczyszczenia mykotoksynami (aflatoksynami i ochratoksyną A) suszonych owoców dostępnych w sprzedaży detalicznej, w sklepach ekologicznych i hipermarketach województwa łódzkiego. Do badań wybrano owoce importowane z regionów, w których panują sprzyjające warunki klimatyczne do rozwoju grzybów pleśniowych i produkcji mykotoksyn. Ponadto z uwagi na długą drogę transportu istnieje ryzyko zanieczyszczenia aflatoksynami i ochratoksyną A tych produktów. Grzyby pleśniowe produkują powyższe metabolity m.in. w warunkach stresu środowiskowego (zmiany temperatury, wilgotności oraz dostępności tlenu) [2, 7].

Material i metody badań

Material do badań stanowiły wybrane rodzaje suszonych owoców: daktyle, figi, banany, morele oraz rodzynki. Próbkę pochodziły ze sklepów z produktami ekologicznymi (3 sklepy) oraz z hipermarketów (3 sklepy) województwa łódzkiego. W obydwu typach sklepów wybrano różne marki każdego rodzaju produktu oraz 3 różne partie produkcyjne z każdej marki. Wszystkie produkty zostały zakupione w opakowaniach o masie 100 - 200 g. Pochodzenie próbek zakupionych do badań przedstawiono w tab. 1.

Badania przeprowadzono w latach 2017 - 2018. Produkty przechowywano do czasu analiz w temp. 20 - 23 °C oraz wilgotności względnej powietrza 30 - 48 % i badano sukcesywnie po zakupie.

Z uwagi na to, że aflatoksyny i ochratoksyna A są często przyczyną zanieczyszczenia suszonych owoców, takich jak: figi, daktyle, morele, banany, rodzynki, określono poziom zanieczyszczenia badanych produktów tymi mykotoksynami [3, 4, 9, 10, 14, 16].

Tabela 1. Pochodzenie suszonych owoców zakupionych do badań

Table 1. Origin of dried fruits purchased for analysis

Suszone owoce Dried fruits	Pochodzenie badanych próbek (liczba próbek) Origin of tested samples (number of samples)	
	Sklep ekologiczny Organic shop	Hipermarket Hypermarket
Daktyle Dates	Iran (6), Tunezja (6) Iran (6), Tunisia (6)	Iran (9), Tunezja (3) Iran (9), Tunisia (3)
Figi Figs	Turcja (12) Turkey (12)	Turcja (9), Grecja (3) Turkey (9), Greece (3)
Banany Bananas	Sri Lanka (3), Filipiny (6) Sri Lanka (3), Philippines (6)	Filipiny (3), nieznane (9) Philippines (3), unidentified (9)
Morele Apricots	Turcja (12) Turkey (12)	Turcja (3), nieznane (9) Turkey (3), unidentified (9)
Rodzynki Raisins	Iran (9), Chile (3) Iran (9), Chile (3)	Iran (3), Turcja (3), Chiny (6) Iran (3), Turkey (3), China (6)

Oznaczanie zawartości aflatoksyn (suma B₁, B₂, G₁, G₂) wykonywano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z oczyszczaniem w kolumnie powinowactwa immunologicznego (IAC) zawierającej przeciwciała specyficzne dla aflatoksyn (Vicam, Watertown, MA, USA) i detekcją fluorescencyjną po postkolumnowej reakcji z bromem generowanym elektrochemicznie, według PN-EN 14123:2008 [17] oraz własnej procedury badawczej. Próbkę suszonych owoców ekstrahowano roztworem rozpuszczalnika (metanol - woda). Uzyskany ekstrakt sączono, rozcieńczano buforem fosforanowym w soli fizjologicznej, po czym nanoszono na szczyt kolumny powinowactwa immunologicznego. Po rozdzieleniu aflatoksyn w kolumnie otrzymywano ich pochodne w reakcji z nadbromianem bromowodorku pirydyny (PBPB). Po wymyciu aflatoksyn metanolem ich zawartość oznaczano metodą HPLC. Analizę wykonywano przy użyciu chromatografu cieczowego Performance (Schimadzu, Japonia) składającego się z pomp gradientowych model LC-10AS, autosamplera SIL-10AXL i detektora fluorescencji RF-10AXL w połączeniu z urządzeniem Kobra Cell jako elektrochemiczną komórką reakcyjną. Do rozdzielenia badanych związków zastosowano kolumnę chromatograficzną typu RP-C18 Cosmosil 5C18-AR-II o wymiarach 250 mm × 4,6 mm, 5 μm z prekolumną 5C18-AR-II, 4,6 mm (Phenomenex, USA). Temperaturę pracy kolumny utrzymywano na poziomie 50 °C. Warunki analizy: przepływ przez kolumnę 1,0 ml/min, dozowana objętość 40 μl, faza ruchoma: roztwór metanol - acetonitryl - woda (35: 5: 60, v/v/v) z dodatkiem 350 μl 4 M kwasu azotowego i 119 mg bromku potasu na litr roztworu.

Oznaczanie zawartości ochratoksyny A wykonywano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z oczyszczaniem w kolumnie powinowactwa immu-

nologicznego (IAC) zawierającej przeciwciała specyficzne dla ochratoksyny A (Viacam, Watertown, MA, USA) i detekcją fluorescencyjną według PN-EN 15829:2010 [18]. Procedura przygotowania próbek była podobna jak w przypadku aflatoksyn, z pominięciem etapu tworzenia pochodnych z PBPB. Analizę wykonywano przy użyciu chromatografu cieczowego Performance (Schimadzu, Japonia) składającego się z pomp gradientowych model LC-10AS, autosamplera SIL-10AXL i detektora fluorescencji RF-10AXL. Do rozdziału badanych związków zastosowano kolumnę chromatograficzną typu RP-C18 Cosmosil 5C18-AR-II o wymiarach 250 mm × 4,6 mm, 5 μm z prekolumną 5C18-AR-II, 4,6 mm (Phenomenex, USA). Temperaturę pracy kolumny utrzymywano na poziomie 25 °C, przepływ przez kolumnę wynosił 1,0 ml/min, dozowana objętość: 40 μl, fazę ruchomą stanowił roztwór 0,25 N kwas ortofosforowy - acetonitryl - propanol-2 (55: 19: 26, v/v/v).

Granice oznaczalności stosowanych metod oraz odzyski poszczególnych mykotoksyn podano w tab. 2.

Tabela 2. Granice oznaczalności oraz odzyski poszczególnych mykotoksyn
Table 2. Limits of quantification and recovery of mycotoxins

Suszone owoce / Dried fruits		AFB ₁	AFB ₂	AFG ₁	AFG ₂	OTA
Morele Apricots	Granica oznaczalności Limit of quantification [μg/kg]	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
	Średni odzysk Mean recovery [%]	92,2	88,3	83,6	84,2	87,0
Rodzynki Raisins	Granica oznaczalności Limit of quantification [μg/kg]	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
	Średni odzysk Mean recovery [%]	90,5	85,0	86,5	92,0	89,2

Każdą próbkę analizowano w trzech powtórzeniach (po jednym oznaczeniu z każdej partii produkcyjnej, a wynik podano jako wartość średnią).

Wyniki badań opracowano statystycznie przy użyciu programu komputerowego Statistica 10. Przy użyciu nieparametrycznego testu Kruskala-Wallisa dokonano oceny zróżnicowania poziomu zanieczyszczenia aflatoksynami i ochratoksyną A badanych produktów w zależności od miejsca zakupu.

Wyniki i dyskusja

Uzyskane wyniki badań dotyczące poziomu zanieczyszczenia mykotoksynami badanych owoców oceniono pod względem przekroczenia najwyższych dopuszczal-

nych poziomów (NDP) określonych w obowiązujących aktach prawnych. Z uwagi na powszechne zainteresowanie konsumentów produktami ekologicznymi i ich prozdrowotnymi właściwościami porównano suszone owoce zakupione w sklepach ekologicznych i hipermarketach pod względem bezpieczeństwa zdrowotnego, w zakresie zanieczyszczenia aflatoksynami i ochratoksyną A.

Tabela 3. Zanieczyszczenie suszonych owoców aflatoksynami w zależności od miejsca ich zakupu
Table 3. Aflatoxins contamination detected in dried fruits depending on purchase place

Suszone owoce Dried fruits	Rodzaj sklepu Type of shop	Liczba próbek/liczba próbek pozytywnych Number of samples/number of positive samples	Zanieczyszczenie aflatoksynami Aflatoxin contamination B ₁ , B ₂ , G ₁ , G ₂ [µg/kg]		Zawartość aflatoksyn w próbkach pozytywnych Content of aflatoxins in positive samples ($\bar{X} \pm SD$) [µg/kg]
			Poniżej NDP Below NDP	Powyżej NDP Above NDP	
Daktyle Dates	Ekologiczny Organic shop	12/0	0	0	-
	Hipermarket Hypermarket	12/4	4	0	2,0 ± 0,6 (1,1 ± 0,3 AFB ₁)
Figi Figs	Ekologiczny Organic shop	12/2	2	0	0,8 ± 0,2 (0,5 ± 0,1 AFB ₁)
	Hipermarket Hypermarket	12/4	4	0	1,6 ± 0,4 (0,9 ± 0,2 AFB ₁)
Banany Bananas	Ekologiczny Organic shop	9/0	0	0	-
	Hipermarket Hypermarket	12/0	0	0	-
Morele Apricots	Ekologiczny Organic shop	12/0	0	0	-
	Hipermarket Hypermarket	12/3	3	0	0,9 ± 0,2 (0,6 ± 0,2 AFB ₁)
Rodzynki Raisins	Ekologiczny Organic shop	12/2	2	0	1,0 ± 0,2 (0,5 ± 0,2 AFB ₁)
	Hipermarket Hypermarket	12/5	4	1	2,4 ± 0,6 (1,0 ± 0,3 AFB ₁)
Sklep ekologiczny Organic shop		-	-	-	0,9 ± 0,2 (0,5 ± 0,2 AFB ₁)
Hipermarket Hypermarket		-	-	-	1,7 ± 0,5 (0,9 ± 0,3 AFB ₁)
Istotność różnic p Significance of differences p		-	-	-	0,031 (0,041 AFB ₁)

Objaśnienia / Explanatory notes:

NDP – najwyższy dopuszczalny poziom / maximum permissible level; \bar{X} – wartość średnia / mean value; SD – odchylenie standardowe / standard deviation.

Zawartość sumy aflatoksyn (B_1 , B_2 , G_1 , G_2) w badanych owocach była zróżnicowana i nie przekraczała średnio poziomu 2,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, w tym 1,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ AFB₁ (tab. 3). Mykotoksyny te wykryto w 20 spośród 117 próbek (17 %). W większości produktów pochodzących ze sklepów ekologicznych były one nieobecne, z wyjątkiem 2 próbek fig (średnia zawartość 0,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, w tym 0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ AFB₁) oraz 2 próbek rodzynek (średnia zawartość 1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, w tym 0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ AFB₁). W suszonych owocach zakupionych w hipermarketach jedynie w bananach nie wykryto obecności aflatoksyn. Najbardziej zanieczyszczoną grupą produktów były rodzynki (średnia zawartość 2,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, w tym 1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ AFB₁), przy czym w jednej próbce (4,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$) odnotowano przekroczenie dopuszczalnego poziomu sumy aflatoksyn, natomiast zawartość aflatoksyny B_1 kształtowała się poniżej akceptowanego limitu i wynosiła 1,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Ponadto wykazano (tab. 3) statystycznie istotnie większą średnią zawartość sumy aflatoksyn oraz aflatoksyny B_1 w suszonych owocach zakupionych w hipermarketach w porównaniu z produktami pochodzącymi ze sklepów ekologicznych.

W suszonych owocach zanieczyszczenie ochratoksyną A kształtowało się na zróżnicowanym poziomie w zależności od rodzaju produktu. Obecność tej mykotoksyny stwierdzono w 26 spośród 117 próbek, co stanowiło 22 % (tab. 4). Występowała ona we wszystkich rodzajach produktów, z wyjątkiem bananów i moreli zakupionych w sklepach ekologicznych. Najmniejszą średnią zawartość ochratoksyny A wykryto w bananach pochodzących z hipermarketów (0,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Natomiast największą średnią zawartość stwierdzono w rodzynekach również zakupionych w hipermarketach (8,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$), przy czym w jednej próbce (12,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$) odnotowano przekroczenie dopuszczalnego poziomu. Ponadto nie wykazano statystycznie istotnych różnic pod względem poziomu zanieczyszczenia ochratoksyną A suszonych owoców zakupionych w sklepach ekologicznych i hipermarketach (tab. 4).

Z danych literaturowych wynika, że zanieczyszczenie mykotoksynami suszonych owoców jest zróżnicowane w zależności od regionu, z którego pochodzą, co potwierdzają wyniki badań niniejszej pracy. Stwierdzono stosunkowo niewielki poziom zanieczyszczenia aflatoksynami i ochratoksyną A badanych owoców, przy czym był on wyższy w produktach pochodzących z Turcji oraz Chin (w jednej próbce rodzynek importowanych z Chin zawartość mykotoksyn przekraczała dopuszczalne poziomy). Najmniej zanieczyszczone mykotoksynami były natomiast suszone owoce importowane z Tunezji, Grecji oraz Chile. Autorzy innych prac uzyskali podobne wyniki. Oznaczyli dużą zawartość aflatoksyn i ochratoksyny A w suszonych owocach pochodzących z Turcji, Chin, Maroka i Republiki Jemenu w porównaniu z produktami z Tunezji, Hiszpanii i Pakistanu.

Tabela 4. Zanieczyszczenie suszonych owoców ochratoksyną A w zależności od miejsca ich zakupu

Table 4. Ochratoxin A contamination detected in dried fruits depending on purchase place

Suszone owoce Dried fruits	Rodzaj sklepu Type of shop	Liczba próbek/liczba próbek pozytywnych Number of samples/number of positive samples	Zanieczyszczenie ochratoksyną A The ochratoxin A contamination [µg/kg]		Zawartość aflatoksyn w próbkach pozytywnych Content of aflatoxins in positive samples ($\bar{X} \pm SD$) [µg/kg]
			Poniżej NDP Below NDP	Powyżej NDP Above NDP	
Daktyle Dates	Ekologiczny Organic shop	12/2	2	0	2,6 ± 0,5
	Hipermarket Hypermarket	12/3	3	0	2,4 ± 0,5
Figi Figs	Ekologiczny Organic shop	12/4	4	0	2,9 ± 0,6
	Hipermarket Hypermarket	12/5	5	0	4,5 ± 0,8
Banany Bananas	Ekologiczny Organic shop	9/0	0	0	-
	Hipermarket Hypermarket	12/1	1	0	0,6 ± 0,2
Morele Apricots	Ekologiczny Organic shop	12/0	0	0	-
	Hipermarket Hypermarket	12/2	2	0	2,0 ± 0,4
Rodzynki Raisins	Ekologiczny Organic shop	12/3	3	0	3,2 ± 0,6
	Hipermarket Hypermarket	12/6	5	1	8,6 ± 1,9
Sklep ekologiczny Organic shop		-	-	-	2,9 ± 0,4
Hipermarket Hypermarket		-	-	-	3,6 ± 0,9
Istotność różnic p Significance of differences p		-	-	-	0,068

Objaśnienia jak pod tab. 3. / Explanatory notes as in Tab. 3

Juan i wsp. [11] w 20 % próbek rodzynek z Maroka stwierdzili zanieczyszczenie aflatoksyną B₁ w zakresie 3,2 ÷ 13,9 µg/kg. We wszystkich próbkach zanieczyszczonych (pozytywnych) przekraczało ono dopuszczalny limit. W suszonych figach aflatoksyny obecne były w 30 % próbek. Wymienieni autorzy tylko w jednej próbce stwierdzili aflatoksynę B₁ (0,28 µg/kg), pozostałe próbki zanieczyszczone były aflatoksyną G₁ w zakresie 0,28 ÷ 32,9 µg/kg. W 15 % próbek zostały przekroczone dozwolone limity. Wang i wsp. [25] w suszonych figach zakupionych na obszarze Chin stwierdzili duże zanieczyszczenie aflatoksynami (średnio 84,24 µg/kg), przy czym w 17 % próbek przekraczało ono dopuszczalny poziom. Alghalibi i wsp. [1] w bada-

niach na terenie Republiki Jemenu wykazali bardzo dużą zawartość aflatoksyn w suszonych rodzynekach, figach i daktylach, odpowiednio: $130 \div 350 \mu\text{g/kg}$, $120 \div 250 \mu\text{g/kg}$, $110 \div 180 \mu\text{g/kg}$ oraz zanieczyszczenie ochratoksyną A w figach na poziomie $70 \div 160 \mu\text{g/kg}$. Asghar i wsp. [2] w suszonych morelach, daktylach, figach oraz rodzynekach pochodzących z Pakistanu wykazali zanieczyszczenie aflatoksynami wynoszące odpowiednio: $0,31 \div 11,11 \mu\text{g/kg}$, $0,24 \div 5,87 \mu\text{g/kg}$, $0,22 \div 4,86 \mu\text{g/kg}$, $0,69 \div 3,44 \mu\text{g/kg}$, przy czym w 11 % próbek moreli, w 2 % próbek daktyli i w 1 % próbek rodzynek kształtowały się one powyżej maksymalnych limitów. Azaiez i wsp. [4] wykryli niskie zanieczyszczenie aflatoksynami i ochratoksyną A suszonych daktyli, fig oraz moreli zakupionych w sklepach na terenie Tunezji i Hiszpanii. W żadnej próbie nie odnotowali przekroczenia dopuszczalnych poziomów. W suszonych owocach pochodzących z Tunezji autorzy nie wykryli obecności aflatoksyny B₁. Aflatoksyna B₂ występowała tylko w daktylach ($1,1 \div 1,3 \mu\text{g/kg}$). Aflatoksyną G₁ zanieczyszczone były daktyle ($< \text{LOQ} \div 1,8 \mu\text{g/kg}$) oraz figi ($3,96 \div 6,38 \mu\text{g/kg}$), a aflatoksyną G₂ – daktyle ($< \text{LOQ} \div 2,2 \mu\text{g/kg}$) i morele ($< \text{LOQ}$). W owocach pochodzących z Hiszpanii nie wykryli obecności badanych mykotoksyn. Bircan [5] stwierdził wysoki poziom zanieczyszczenia ochratoksyną A suszonych owoców pochodzących z Turcji. W figach wynosił on $0,87 \div 24,37 \mu\text{g/kg}$, w 18 % próbek przekraczał dopuszczalny limit. W rodzynekach zawartość mykotoksyny kształtowała się w zakresie $0,51 \div 58,04 \mu\text{g/kg}$, w 53 % próbek przekraczała dopuszczalny poziom. Karbancıoğlu-Güler i Heperkan [12] oceniali zawartość ochratoksyny A w suszonych figach, morelach oraz rodzynekach pozyskanych od producentów na terenie Turcji przed ich zapakowaniem. W 18 % próbek suszonych fig ($0,87 \div 24,37 \text{ ng/kg}$), 53 % próbek rodzynek ($0,51 \div 58,04 \text{ ng/kg}$), oraz w 1 próbce (5 %) suszonych moreli ($0,97 \text{ ng/kg}$) stwierdzili zanieczyszczenie tą mykotoksyną, przy czym w 3 próbkach suszonych fig i 2 próbkach rodzynek przekraczało ono dopuszczalny limit.

Biorąc pod uwagę wyniki badań innych autorów oraz to, że dostępne na terenie Polski suszone owoce, takie jak: figi, daktyle, morele oraz rodzyнки pochodzą z importu, konieczne jest ich monitorowanie pod względem zanieczyszczenia mykotoksynami w celu zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego konsumentom.

Wnioski

1. Wykazano istotnie większą zawartość aflatoksyn w suszonych owocach zakupionych w hipermarketach w porównaniu z produktami pochodzącymi ze sklepów ekologicznych.
2. Zanieczyszczenie aflatoksynami i ochratoksyną A suszonych owoców było zróżnicowane w zależności od regionu, z którego pochodziły. Większe było w owocach pochodzących z Turcji oraz Chin w porównaniu z produktami z Tunezji, Grecji oraz Chile.

3. Poziom zanieczyszczenia ochratoksyną A suszonych owoców zakupionych w sklepach ekologicznych i hipermarketach nie różnił się statystycznie istotnie.
4. Suszone daktyle, figi, banany oraz morele dostępne w sprzedaży detalicznej w sklepach ekologicznych i hipermarketach województwa łódzkiego spełniają wymagania dotyczące dopuszczalnego zanieczyszczenia aflatoksynami oraz ochratoksyną A określonego przez obowiązujące Rozporządzenia Komisji (WE).
5. W celu zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego konsumentów należy prowadzić ciągle monitorowanie zawartości mykotoksyn w suszonych owocach.

Literatura

- [1] Alghalibi S.M.S., Shater A.R.M.: Mycoflora and mycotoxin contamination of some dried fruits in Yemen Republic. *Ass. Univ. Bull. Res.*, 2004, 7 (2), 19-27.
- [2] Asghar A.M., Ahmed A., Zahir E., Asghar M.A., Iqbal J., Walker G.: Incidence of aflatoxins contamination in dry fruits and edible nuts collected from Pakistan. *Food Control*, 2017, 78, 169-175.
- [3] Asghar A.M., Ahmed A., Iqbal J.: Aflatoxins and ochratoxin A in export quality raisins collected from different areas of Pakistan. *Food Addit. Contam.*, 2016, 9 (1), 51-58.
- [4] Azaiez I., Font G., Mañes J., Fernández-Franzón Mónica.: Survey of mycotoxins in dates and dried fruits from Tunisian and Spanish markets. *Food Control*, 2015, 51, 340-346.
- [5] Bircan C.: Incidence of ochratoxin A in dried fruits and cooccurrence with aflatoxins in dried figs. *Food Chem. Toxicol.*, 2009, 47 (8), 1996-2001.
- [6] Elshafie S.Z.B., El Mubarak A., El-Nagerabi S.A.F., Elshafie E.A.: Aflatoxin B1 contamination of traditionally processed peanuts butter for human consumption in Sudan. *Mycopathologia*, 2011, 171, 435-439.
- [7] Fernandez-Cruz M.L., Mansilla M.L., Tadeo J.L.: Mycotoxins in fruits and their processed products: Analysis, occurrence and health implications. *J. Adv. Res.*, 2010, 1, 113-122.
- [8] Grajewski J.: Mikotoksyny i patogenne pleśnie źródłem zagrożenia dla człowieka i zwierząt. Materiały z Forum Producentów Roślin Zbożowych, Kukurydzy i Rzepaku. *Polagra-Farm*, 6-8 października 2005, ss. 8-11.
- [9] Iqbal S.Z., Asi M.R., Jinap S.: Aflatoxins in dates and dates products. *Food Control*, 2014, 43, 163-166.
- [10] Janati S.S.F., Beheshti H.R., Asadi M., Mihanparast S., Feizy J.: Preliminary survey of aflatoxins and ochratoxin A in dried fruits from Iran. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2012, 88, 391-395.
- [11] Juan C., Zinedine A., Molto J.C., Idrissi L., Manes J.: Aflatoxins levels in dried fruits and nuts from Rabat-Sale area, Morocco. *Food Control*, 2008, 19, 847-853.
- [12] Karbancıoğlu-Güler F., Heperkan D.: Natural occurrence of ochratoxin A in dried figs. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 617, 32-36.
- [13] Ledzion E., Rybińska K., Postupolski J., Kurpińska-Jaworska J., Szczęśna M.: Badania i ocena bezpieczeństwa surowców zielarskich w zakresie zanieczyszczenia aflatoksynami. *Roczniki PZH*, 2011, 62 (4), 377-381.
- [14] Luttfullah G., Hussain A.: Studies on contamination level of aflatoxins in some dried fruits and nuts of Pakistan. *Food Control*, 2011, 22, 426-429.
- [15] Magan N.: Mycotoxin contamination of food in Europe: Early detection and prevention strategies. *Mycopathologia*, 2006, 162, 245-253.

- [16] Masood M., Iqbal S.Z., Asi M.R., Malik N.: Natural occurrence of aflatoxins in dry fruits and edible nuts. *Food Control*, 2015, 55, 62-65.
- [17] PN-EN 14123:2008. Artykuły żywnościowe. Oznaczanie aflatoksyny B1 oraz sumy aflatoksyn B1, B2, G1 i G2 w orzechach laskowych, orzechach ziemnych, pistacjach, figach i papryce w proszku. Metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej z uzyskiwaniem pochodnej po rozdziale na kolumnie i oczyszczaniu na kolumnie powinowactwa immunologicznego.
- [18] PN-EN 15829:2010. Artykuły żywnościowe. Oznaczanie ochratoksyny A w rodzynekach korynckich, rodzynekach sułtankach, mieszance suszonych owoców i suszonych figach. Metoda HPLC z oczyszczaniem na kolumnie powinowactwa immunologicznego i detekcją fluorescencyjną.
- [19] Pokrzywa P., Cieślak E., Topolska K.: Ocena zawartości mikotoksyn w wybranych produktach spożywczych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, 3 (52), 139-146.
- [20] Rocha M.E.B., Freire F.C.O., Maia F.E.F., Guedes M.I.F., Rondina D.: Mycotoxins and their effects on human and animal health. *Food Control*, 2014, 36, 159-165.
- [21] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz. U. L 364*, ss. 5-24, z 20.12.2006.
- [22] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 105/2010 z dnia 5 lutego 2010 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych w odniesieniu do ochratoksyny A. *Dz. U. L 35*, ss. 7-8, z 6.02.2010.
- [23] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 165/2010 z dnia 26 lutego 2010 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych w odniesieniu do aflatoksyn. *Dz. U. L 50*, ss. 8-12, z 27.02.2010.
- [24] Stanisławczyk R., Rudy M., Świątek B.: Ocena zawartości ochratoksyny A (OTA) w wybranych produktach spożywczych występujących w obrocie handlowym w Polsce na terenie województwa podkarpackiego. *Nauka Przyr. Technol.*, 2014, 8 (1), #8.
- [25] Wang Y., Nie J., Yan Z., Li Z., Cheng Y., Chang W.: Occurrence and co-occurrence of mycotoxins in nuts and dried fruits from China. *Food Control*, 2018, 88, 181-189.
- [26] Zain M.E.: Impact of mycotoxins on humans and animals. *J. Saudi Chem. Soc.*, 2011, 15, 129-144.

ASSESSING CONTENT OF SELECTED MYCOTOXINS IN DRIED FRUITS AVAILABLE FOR RETAIL PURCHASE IN ORGANIC SHOPS AND HYPERMARKETS

S u m m a r y

The objective of the paper was to determine the aflatoxin and ochratoxin A contamination level in dried fruits available for retail purchase in organic stores and hypermarkets in the Lodz region. The analysis of the content of mycotoxins was performed using high-performance liquid chromatography (HPLC) with an immunoaffinity column (IAC) and fluorescence detection. The research material covered 5 types of products: dates, figs, bananas, apricots and raisins. There were 117 samples in total tested. As regards the mycotoxin contamination level in dried fruits, the respective research results obtained were checked whether or not they exceeded the maximum permissible levels as specified in the legal acts in force.

The average aflatoxin content in the dried fruits varied, however it did not exceed 2.4 µg/kg. Those mycotoxins were determined in 17 % of the samples analysed. They were absent in most products from organic stores except for 2 samples of figs and 2 samples of raisins. In the dried fruits purchased in hypermarkets, only in bananas no mycotoxins were found. Raisins were the group of fruits with the highest aflatoxin contamination level (2.4 µg/kg on average) and in one of those samples it was reported that the permissible level of contamination was exceeded (4.9 µg/kg). The average ochratoxin A contamination

varied in the dried fruits depending on the type of product. It was found that 22 % of the samples analysed were contaminated with ochratoxin A. It was present in all the types of products with the exception of bananas and apricots purchased in organic stores. The highest mean level of ochratoxin A was found in the raisins purchased in hypermarkets (8.6 µg/kg) and in one sample its content (12.4 µg/kg) exceeded the permissible level.

Key words: dried fruits, aflatoxins, ochratoxin A, HPLC ☒