

KEMIJSKA TVEGANJA IZDELKOV IZ ŽIT; OSTANKI FITOFARMACEVTSKIH SREDSTEV IN MIKOTOKSINI

Boris KOVAČ¹

Mlinotest d.d., Ajdovščina

IZVLEČEK

Podan je pregled možnih kemijskih tveganj, značilnih za žita in izdelke iz žit. Izpostavljeni so ostanki pesticidov in mikotoksini. Varnost izdelkov se zagotavlja s sistematičnimi postopki, ki zajamejo vse pridelovalne in predelovalne faze od varstva rastlin med rastjo, do predelave in distribucije končnih izdelkov. Nevarnosti, ki jih prinašajo surovine lahko predstavljajo nesprejemljivo stopnjo tveganja za potrošnika. Zagotavljanje varnosti vključuje aktivnosti in kontrole, ki so potrebne za obvladovanje proizvodnega procesa od razvoja, nabave surovin, izdelave izdelka do njegove prodaje. Primarna proizvodnja je integralni del varnosti živil. Kemijskih onesnaževalcev, ki izvirajo iz slabe kmetijske prakse z nadaljnjimi postopki v predelavi živil ni mogoče odstraniti in predstavljajo resno tveganje. Odkrivanje teh tveganj v surovinah in izdelkih je finančno zahtevno, zato je nujno potrebno preventivno ukrepanje v pridelavi s ciljem čim manjše verjetnosti pojavljanja.

Ključne besede: izdelki iz žit, kemijska tveganja, mikotoksini, onesnaževalci, ostanki pesticidov, žita.

ABSTRACT

CHEMICAL HAZARDS OF CEREAL PRODUCTS; RESIDUES OF PESTICIDES AND MYCOTOXINS

The article discusses possible chemical hazards typical for cereals and cereal products; pesticides and mycotoxins are focused. Food safety could be obtained by systematical activities in all phases in primary production, processing and distribution. Hazards from raw material may pose an unacceptable health risk to the consumer. Food safety activities, control points and critical control points should be managed in all levels of the process. Primary production is an integral part of the food supply chain. Chemical hazards originated from primary production should not be reduced by procesing. Determination of chemical hazards in raw materials and in final products mean high level of expences, better practice are prevention activities in primary production.

Key words: cereals, cereal product, chemical hazard, contaminant, mycotoxins, pesticide residues.

1 UVOD

Z uživanjem hrane smo dnevno izpostavljeni morebitnim onesnaževalcem živil. Dolgotrajna izpostavljenost ostankom pesticidov in mikotoksinom lahko povzroča razvojne in hormonske motnje, bolezni in deformacije. Žita in izdelki iz žit predstavljajo osnovno hrano pretežnega dela razvitega sveta, zato je njihova neoporečnost še posebej pomembna. Za varnost izdelkov,

¹ doc. dr., univ. dipl. ing. živ. tehnol., Tovarniška 14, Ajdovščina, UP Visoka Šola za zdravstvo, Polje 42, Izola, e-mail b.kovac3@guest.arnes.si

ki jih daje v promet, je odgovoren proizvajalec. Varnost izdelkov iz žit se zagotavlja s sistematičnimi postopki, ki zajamejo vse pridelovalne in predelovalne faze od varstva rastlin med rastjo, do predelave in skladiščenja končnih izdelkov. Surovinam in vsaki fazi predelave je potrebno opredeliti tveganja, ki v tej fazi nastajajo. Ta so lahko fizikalna, kemijska ali mikrobiološka. Tveganjem je potrebno določiti resnost, težavnost odkrivanja in verjetnost pojavljanja. Zagotavljanje varnosti vključuje aktivnosti in kontrole, ki so potrebne za obvladovanje proizvodnega procesa od razvoja, nabave surovin, izdelave izdelka do njegove prodaje. Navadno fizikalna tveganja v žitih in mlevskih izdelkih ne predstavljajo resnega tveganja za zdravje potrošnika. Tujki, ki so pomešani med žitnimi zrni, se odstranijo pred mletjem v mlinski čistilnici. Mlinska čistilnica obsega stroje za izločevanje peska in kovinskih delcev. Če tujkov ne bi odstranili, bi poškodovali mlinske valje. Fizikalna tveganja, značilna za mlevske izdelke, so posledica tujkov, ki zaidejo v izdelke naknadno med transportom, skladiščenjem v silosih ali med pakiranjem. Najpomembnejša kemijska tveganja surovin za mletje so posledica slabe pridelovalne prakse in neupoštevanja sodobnih agrotehničnih načel, vključno z nepravilnim skladiščenjem. Na ta tveganja mlevska industrija nima vpliva, zato mora z ustreznim sistemom kontrole vhodnih surovin tveganja zaznati in take surovine izločiti. Kemijska tveganja, značilna za žita, nastopajo v obliki onesnaževalcev iz štirih večjih skupin. To so:

- mikotoksini,
- ostanki pesticidov,
- težke kovine in radioaktivnost,
- alkaloidi iz semen strupenih plevelov.

1.1. Mikotoksini

Za ljudi in živali so mikotoksini izredno strupene snovi, ki povzročajo mikotoksikoze z neposrednimi znamenji v obliki zastrupitev in kroničnimi znamenji v obliki obolenj jeter ali aktiviranja tumorjev. Mikotoksini, značilni za žita, so sekundarni metaboliti gliv *Aspergillus flavus*, *ochraceus* in *versicolor*, *Penicilium citrinum*, *citrioviride*, *cycloppium*, *martensii*, *patulum* in *puberulum* ter rodu *Fusarium*. Nekatere glive lahko rastejo med rastno dobo na žitu v obliki rastlinskih bolezni. Večina gljiv kontaminira dozorevajoče ali že dozorelo žitno zrno zaradi slabih vremenskih razmer tik pred spravilom ali med skladiščenjem zrna zaradi presežene vlažnosti. Ob rasti na žitih ali žitnih izdelkih te glive lahko tvorijo aflatoksine B1, B2, G1, G2, ohratoksin, sterigmatocistin, patulin, penicilinsko kislino, deoksivivalenol in zearalenon. Zgornje mejne vrednosti teh kontaminantov določa Uredba (ES) št. 1881/2006 (Uredba, 2006).

S spremljanjem vremenskih razmer ob dozorevanju in spravilu žit (dolgotrajno sušno obdobje ali nasprotno dolgotrajno deževno obdobje) lahko grobo ocenimo verjetnost kontaminacije žita z glivami in verjetnost prisotnosti mikotoksinov. Če je rizičnost letine in področja pridelave velika in na to kažejo tudi hitro določljivi kvalitetni indikatorji, na primer visoka vsebnost vode ali nizko padajoče število pri pšenici, zastopanost mikotoksinov testiramo sistematično.

Mnogi mikotoksini so kot nevarni znani že zelo dolgo, nekatere šele odkrivamo. Eden od mikotoksinov, ki do nedavnega, tudi zaradi nizkih koncentracij v katerih se lahko pojavlja in nerazvitosti ustrezne analitike bil znan, je DON (4-Deoxynivalenol, vomitoxin, dehydronivalenol, RD-toxin). Izločajo ga nitaste glive rodu *Fusarium*; *Fusarium culmorum*, *Fusarium graminearum*. Glive kontaminirajo zeleno rastlino, izjemoma ne dovolj suha zrna. Oralna doza 0.05 – 1 mg/kg; povzroča bruhanje pri nekaterih poskusnih živalih tudi zastoj prebave, oralna doza polovične smrtnosti (LD₅₀) znaša 46 mg/kg za miš (European commission, 1999). Mikotoksin zearalenon je znan že dolgo, medtem ko sta bila Fumonisin

B1, Fumonisin B2 odkrita in spoznana za škodljiva relativno pozno. Ti mikotoksini so metaboliti nitaste glive rodu *Fusarium*, za razliko od DON-a jih glive praviloma ne izločajo med rastjo na rastlini, ampak med rastjo na premalo suhih zrnih po obiranju ali med skladiščenjem. So potencialno kancerogeni in teratogeni. Pogoj za pojav je presežena vlažnost; to je nad 16%. Tveganje obvladujemo s kontrolo vsebnosti vode v žitih in ustreznim dosuševanjem.

1.2. Pesticidi

Ostanki pesticidov ter produktov njihove razgraditve so zelo pogosto in nevarno tveganje. Razlog za onesnaženje žita s pesticidi je lahko različen:

- varstvo rastlin med rastjo pred rastlinskimi boleznimi, škodljivci ali zatiranje plevelov,
- zatiranje škodljivcev med skladiščenjem,
- zatiranje insektov in glodalcev.

Za posamezne skupine kmetijskih pridelkov in živil so določene zgornje dopustne mejne vrednosti vsebnosti ostankov pesticidov. Vsi pesticidi s seznama niso trenutno v uporabi v obliki fitofarmaceutskih sredstev. Kljub temu, da nedovoljeni pesticidi niso več v prometu in jih jenenemogoče kupiti, se zaradi previdnosti opravlja tudi monitoring že prepovedanih pesticidov. Obvladovanje tveganja zastopanosti pesticidov je za žitno predelovalno industrijo relativno težko. Skoraj nemogoče in ekonomsko neracionalno je analizirati pridelek z vsake posamezne njive. Za varnost pred pesticidi je bistvenega pomena dobra kmetijska pridelovalna praksa slehernega pridelovalca, to je uporaba le predpisanih koncentracij fitofarmaceutskih sredstev in tehnična brezhibnost naprav za nanašanje sredstev na rastline. Pri varstvu rastlin kakor tudi uničevanju škodljivcev je potrebno upoštevati karenčne dobe. Zgornje mejne vrednosti določa Uredba 396/2005 o mejnih vrednostih ostankov pesticidov (Uredba, 2005) in pregledno navaja DG Sanco v svoji podatkovni bazi (DJ Sanc., 2008). Edini mehanizem, s katerim žitno predelovalna industrija lahko obvladuje tveganje zastopanosti pesticidov v vhodni surovini, je redni monitoring ostankov pesticidov in nakup surovin pri zanesljivih dobaviteljih, ki upoštevajo dobro pridelovalno prakso. Alternativa konvencionalno pridelanim žitom so biotično pridelana žita, kjer so ostanki pesticidov precej manjši ali jih sploh ni, obenem pa naj bi se ne povečalo tveganje prisotnosti mikotoksinov (FAO, 2000).

2 MATERIALI IN METODE

Študija je bila izvajana na naslednjem poskusnem materialu:

- 18 vzorcih pšenice, letine žetve pšenice 2006, 2007 in 2008, poreklo pšenice Slovenija in Madžarska,
- 7 vzorcih koruze, letini žetve koruze 2006, 2007 in 2008, poreklo koruze Slovenija in Madžarska,
- 3 vzorcih ajde, letini žetve 2007, in 2008, poreklo ajde Madžarska.

V vzorcih smo spremljali ostanke 180 pesticidov in naslednje mikotoksine: deoxynivalenol (DON), fumonizin B1, fumonizin B2, zearalenol, aflatoksin B1, aflatoksin B2, aflatoksin G1, aflatoksin G2, ohratoksin A, toksin (T-2). Ugotavljali smo sledove in morebitno prekoračenost še dopustne mejne vrednosti. Sled smo definirali kot zastopanost določene snovi, nad mejo, ki jo zazna aparatura (meja določitve) in zgornjo dopustno mejo koncentracije, ki jo dopušča zakonodaja. Analize so se izvajale v laboratorijih inštituta Neutron iz Modene v Italiji, laboratorij je certificiran in akreditiran za izvajanje analiz, uporabljene SIST EN in DIN EN kromatografske metode določanja so akreditirane.

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

V tabelah zaradi preglednosti niso navedeni vsi preiskovani pesticidi, vseh testiranih pesticidov je bilo 180. V vzorcih preiskovanih žit so bili najdeni navedeni sledovi nekaterih mikotoksinov in pesticidov, prekoračitve mejne vrednosti pri nobenem vzorcu ni bilo. Če bi mejna vrednost bila presežena, bi tako žito moralo biti izločeno iz prometa. Število vseh vzorcev v študiji je bilo 24. Rezultate analiz smo primerjali z rezultati interne baze podatkov analitskega laboratorija Neutron. Po podatkih te baze si pojavljanje sledov najpogostejših onesnaževalcev determiniranih v 3851 vzorcih pšenice in izdelkov iz pšenice iz območja EU analiziranih med januarjem 2005 in majem 2007 sledi po naslednjem vrstnem redu: DON, pirimifos-metil, fosfin, malation, diklorvos, deltametrin, ohratoksin A, klormekvat, malaokson, zearalenol. Pojavljanje najpogostejših onesnaževalcev determiniranih v 11925 vzorcih koruze in izdelkih iz koruze iz področja EU analiziranih med januarjem 2005 in majem 2007 si sledi po naslednjem vrstnem redu: thiametoksam, fumonizin B1, fumonizin B2, aflatoksin B1, fipronil, DON, zearalenol, aflatoksin B2, pirimiphos-metil.

Preglednica 1: Sledovi onesnaževalcev v ajdi*

onesnaževalec	meja določitve v $\mu\text{g/kg}$	število vzorcev z zaznanimi sledovi	**mejna vrednost v $\mu\text{g/kg}$
deoksinivalenol (DON)	50	1	ni še definirana
fumonizin B1	50		ni še definirana
fumonizin B2	50		ni še definirana
zearalenol	5	1	100
aflatoksin B1	0,05		5
aflatoksin B2	0,05		/
aflatoksin G1	0,05		/
aflatoksin G2	0,05		/
vsota B1+B2+G1+G2			10
ohratoksin A	0,1	1	5
toksin T-2	20		ni še definirana

*prazno polje: vrednost je bila pod mejo določljivosti; sledov ni

** še sprejemljiva vrednost sledov glede (Uredba, 2006) in (Uredba, 2005)

Preglednica 2: Sledovi onesnaževalcev v koruzi*

onesnaževalec	meja določitve v $\mu\text{g/kg}$	število vzorcev z zaznanimi sledovi	**mejna vrednost v $\mu\text{g/kg}$
deoksinivalenol (DON)	50	2	1750
fumonizin B1+B2	50		4000
zearalenol	5	2	350
aflatoksin B1	0,05		5
aflatoksin B2	0,05		/
aflatoksin G1	0,05		/
aflatoksin G2	0,05		/
vsota B1+B2+G1+G2			10
ohratoksin A	0,1	1	5
toksin (T-2)	20		ni še definirana
malation	5	1	8

*prazno polje: vrednost je bila pod mejo določljivosti; sledov ni

** še sprejemljiva vrednost sledov glede na (Uredba, 2006) in (Uredba, 2005)

Preglednica 3: Sledovi onesnaževalcev v pšenici*

onesnaževalec	meja določitve v $\mu\text{g/kg}$	število vzorcev z zaznanimi sledovi	**mejna vrednost v $\mu\text{g/kg}$
deoksinivalenol (DON)	50	3	1250
fumonizin B1+B2	50		ni še definirana
zearalenol	5		350
aflatoksin B1	0,05	1	2
aflatoksin B2	0,05		/
aflatoksin G1	0,05		/
aflatoksin G2	0,05		/
vsota B1+B2+G1+G2			4
ohratoksin A	0,1	1	5
toksin (T-2)	20		ni še definirana
pirimifos metil	5	2	5

*prazno polje: vrednost je bila pod mejo določljivosti; prisotnih sledov ni

** še sprejemljiva vrednost sledov glede na (Uredba, 2006) in (Uredba, 2005)

Iz primerjave rezultatov ugotovimo, da se potencialni onesnaževalci najdeni v vzorcih študije pojavljajo kot onesnaževalci tudi na večjem vzorcu analiz inštituta Neutron. Iz rezultatov ugotovimo, da je DON »aktualen« onesnaževalec tako pšenice kot tudi izdelkov iz pšenice. Rezultati kažejo, da se sledovi pojavijo skoraj v slabi petini preiskovanih vzorcev pšenice. Koncentracije DONa so neznatne (iz tabel ni razvidno), pojav DONa je v neposredni korelaciji z vremenskimi razmerami ob dozorevanju pšenice, zato je toksin najden v vzorcih žit letine 2006 in 2007. V posameznih vzorcih pšenice je bilo zaznati sledove aflatoksina B1 in ohratoksina A, v 2 vzorcih so tudi sledovi uporabe insekticida pirimifos metila. V vzorcih koruze smo zasledili DON (2 vzorci), zearalenol in ohratoksin A, v enem vzorcu so bili zaznani sledovi pesticida malationa; iste mikotoksine je bilo zaznati tudi v enem vzorcu ajde.

4 SKLEPI

Pravočasno ugotavljanje morebitnih preseženih koncentracij onesnaževalcev je ključ do varnosti hrane. Študija je zajela 28 vzorcev, v nobenem preiskovanem vzorcu količina sledov ni bila nad dovoljeno mejo. Sledovi pesticidov in mikotoksinov odražajo izvajanje dobre kmetijske prakse v pridelovalni verigi. Potencialno tveganje vsebnosti mikotoksinov je lahko tudi posledica ne dovolj hitrega sušenja zrnja po žetvi, kar predstavlja kritično kontrolno točko zlasti pri koruzi. V preiskovanih vzorcih, ki so bili pozitivni na sledove, prevladujejo sledovi mikotoksinov, med 180 preiskovanimi pesticidi je bilo zaznati le sledove uporabe pirimifos metila in malationa, kar je vsekakor zelo spodbudno, saj vzorci izvirajo iz konvencionalne neekološke pridelave in predelave. Podobno študijo bi bilo zaradi ugotavljanja sledov pesticidov predvsem pa zaradi mikotoksinov smiselno izvesti tudi na ekološko pridelanih surovinah. Aktualni sledovi onesnaževalcev so specifični za posamezno žito, nad njimi je smiselno in racionalen pogostejši monitoring. Zagotavljanje varnosti izdelkov iz žit temelji na analizi tveganj in načrtu HACCP, pri čemer proizvajalec pripravi oceno tveganj, ki jih prinašajo surovine, tehnološki postopek izdelave in dajanje v promet. Varnost izdelkov iz žit je mogoče zagotoviti le s sistematičnim pristopom. S sistemom je potrebno zagotoviti ustrezno kmetijsko prakso, sledljivost izdelka in prepoznavanje njegovega izvora. Nekateri »novoodkriti« mikotoksini še nimajo določene zgornje, še

sprejemljive meje sledov (glej preglednice), študije se izvajajo na nivoju EU. Pravilno določene meje in delovanje sistema nam daje jamstvo, da so tveganja obvladana in izdelki, ki prihajajo na trg varni.

Večino kemijskih tveganj je mogoče obvladati izključno na nivoju pridelave, mlevski industriji preostane le finančno zahtevno odkrivanje morebitnih presežkov sledov. Najpomembnejša dejavnika varnosti žit za predelovalce, predstavljata nabava žit pri preverjenih dobaviteljih ter izvajanje ustreznega monitoringa pred pričetkom uporabe surovin.

5 LITERATURA

DJ Sanco. 2008. EU pesticides database.

http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=commodity.resultat
(30. 3. 2009).

European commission. 1999. Opinion on *Fusarium* toxins.

http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out44_en.pdf (30. 3. 2009)

FAO. 2002. Twenty Second FAO Regional Conference for Europe. .

<http://www.fao.org/docrep/meeting/x4983e.html> (29. 01. 2004).

Pravilnik o onesnaževalcih v živilih. Uradni list RS, 69-3323/2003.

Uredba Evropskega parlamenta in Sveta (ES) št. 396/2005 o mejnih vrednostih ostankov pesticidov v ali na hrani in krmi rastlinskega in živalskega izvora ter o spremembi Direktive Sveta 91/414/EGS.

Uredba Sveta (ES) št. 1881/2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih in sprememba z Uredbo 1126/2007).