

Received: 17.12.2020 / Accepted: 09.02.2021

Naturalne i syntetyczne substancje toksyczne występujące w roślinach rolniczych i ich produktach

Natural and synthetic toxic substances occurring in agricultural plants and their products

Magdalena Jankowska^{A*}, Bożena Łozowicka^B

Streszczenie

Rośliny rolnicze i ich produkty stanowią ważny element diety każdego człowieka. Obok niezbędnych i cennych substancji budulcowych i energetycznych mogą zawierać substancje toksyczne powstające podczas uprawy, zbioru, przetwarzania, przechowywania i transportu. W grupie naturalnych toksyn można wyróżnić alkaloidy stanowiące pierwotne metabolity wytwarzane przez rośliny oraz mykotoksyny będące wtórnymi metabolitami grzybów pleśniowych. Do syntetycznych substancji należą zanieczyszczenia pozostałościami środków ochrony roślin. Alkaloidy występują w wielu gatunkach roślin rolniczych m.in. Brassicaceae, Fabaceae, Leguminosae i Solanaceae, a najczęściej spotykanymi alkaloidami są atropina i skopolamina m.in. w produktach zbożowych, herbatach ziołowych i warzywach strączkowych. Mykotoksyny są produkowane przez trzy rodzaje grzybów pleśniowych – *Aspergillus*, *Penicillium* i *Fusarium*. Regularnie występują w zbożach i paszach oraz ziołach np. aflatoksyna B1, ochratoksyna A, trichoteceny. Pozostałości substancji czynnych środków ochrony roślin wykrywane z największą częstotliwością to fungicydy np. boskalid, imazalil, fludioksonil oraz insektycydy np. acetamipryd, w głównej mierze w owocach, rzadziej w warzywach. Przedmiotem pracy była meta-analiza publikacji naukowych dotycząca naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych w zakresie ich charakterystyki oraz występowania w roślinach rolniczych i produktach rolniczych.

Słowa kluczowe: toksyny, pestycydy, mykotoksyny, alkaloidy, bezpieczeństwo żywności, rośliny rolnicze

Summary

Agricultural plants and their products is an important element of human diet. They are eagerly consumed and used in addition to necessary and valuable building and energy substances may contain toxic substances arising during cultivation, harvesting, processing, storage and transport. In the group of natural toxins, alkaloids are the primary metabolites produced by plants and mycotoxins are secondary metabolites of mold fungi. Synthetic substances are pesticide residues. Alkaloids are found in many range of agricultural plant species, including Brassicaceae, Fabaceae, Leguminosae and Solanaceae, and the most common alkaloids are atropine and scopolamine, e.g. in cereal products, herbal teas and legumes. Mycotoxins are produced by three types of fungus – *Aspergillus*, *Penicillium* and *Fusarium*. Regularly are found in cereals and feeds and herbs, e.g. aflatoxin B1, ochratoxin A, trichothecenes. The pesticide residues detected with the highest frequency are fungicides, e.g. boscalid, imazalil, fludioxonil and insecticides, e.g. acetamiprid, mainly in fruit, less often in vegetables. The subject of the work was a meta-analysis of scientific publications regarding natural and synthetic toxic substances in terms of their characteristics and occurrence in agricultural plants and their products.

Key words: toxins, pesticides, mycotoxins, alkaloids, food safety, agricultural plants

Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy
Terenowa Stacja Doświadczalna w Białymstoku
Chełmońskiego 22, 15-195 Białystok

*corresponding author: m.jankowska@iorpib.poznan.pl
ORCID: ^A0000-0001-9049-2624, ^B0000-0002-2760-3333

Wstęp / Introduction

Rośliny uprawne i ich produkty stanowią istotny element diety każdego człowieka ze względu na fakt, iż posiadają kluczowe właściwości promujące zdrowie, które dobroczynnie wpływają na metabolizm człowieka (Jenkins i wsp. 2020). Owoce, warzywa, zboża czy zioła są chętnie spożywane i bardzo często stosowane, zarówno bezpośrednio z upraw pochodzących z produkcji pierwotnej, jak również po przetworzeniu surowca rolnego w żywność w postaci soku, dżemu, suszu, koncentratu, mąki itp. Bogactwo produktów rolnych w bioaktywne substancje roślinne (m.in. garbniki, flawonoidy, antocyjanidyny, kardenolidy czy taniny) zapewnia wiele korzyści zdrowotnych i właściwości leczniczych (Lengai i wsp. 2020).

Niemniej jednak, plody rolne mogą być również źródłem substancji toksycznych stwarzających poważne ryzyko narażenia zdrowia ludzi i zwierząt oraz powodujących ogromne straty ekonomiczne (Fernandez-Cruz i wsp. 2010; Andersson i wsp. 2014; Sharma i wsp. 2020). Toksyczność roślin jest przypisywana naturalnie występującym toksynom, w szczególności alkaloidom powstającym w wyniku przemian metabolicznych roślin oraz mykotoksynom będącym wtórnymi metabolitami grzybów pleśniowych. Dodatkowe ryzyko toksykologiczne niesie ze sobą stosowanie w czasie uprawy syntetycznych substancji toksycznych – środków ochrony roślin (ś.o.r.), które następnie mogą się gromadzić w ziemiopłodach. Obecność tych związków w żywności pochodzenia roślinnego stanowi krytyczny wyróżnik jej jakości i bezpieczeństwa w całym łańcuchu żywnościowym (Czernyszewicz i Pawlak 2012).

Bezpieczeństwo żywności jest zagadnieniem priorytetowym w ochronie zdrowia ludzi na wszystkich etapach łańcucha żywnościowego. Zapewnione jest poprzez ciągłe monitorowanie obecności naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych w roślinach rolniczych i ich produktach. Wyniki badań prowadzonych w 28 krajach Unii Europejskiej (UE) w ramach skoordynowanego monitoringu [EU-coordinated control programme (EUCP)] i krajowych kontroli [national control programmes (NP)] są opracowywane przez EFSA i publikowane w postaci rocznych raportów EFSA za lata ubiegłe (aktualnie dostępny ostatni raport EFSA z 2018 roku) (EFSA 2020). W Polsce, krajowy monitoring pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych realizuje Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy (IOR – PIB) w ramach programu wieloletniego „Ochrona roślin uprawnych z uwzględnieniem bezpieczeństwa żywności oraz ograniczenia strat w plonach i zagrożeń dla zdrowia ludzi, zwierząt domowych i środowiska”. Wyniki badań urzędowej kontroli wykonane przez sieć laboratoriów IOR – PIB publikowane są w postaci rocznych sprawozdań. Ponadto wszystkie kraje członkowskie UE są zobowiązane do powiadamiania o niebezpiecznej żywności w ramach systemu RASFF (The Rapid Alert System for

Food and Feed). W sprawozdaniach RASFF przedstawione są kategorie zagrożeń oraz produktów mogących stwarzać ryzyko narażenia zdrowia (RASFF 2018).

Celem niniejszej pracy była prezentacja ogólnej charakterystyki oraz występowania naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych występujących w roślinach rolniczych i ich produktach. W związku z tym dokonano metaanalizy prac naukowych opublikowanych w bazie Science Direct z ostatniej dekady (lata 2010–2021) dotyczących alkaloidów, mykotoksyn i pestycydów wpisując następujące słowa kluczowe: „alkaloids”, „mycotoxins”, „pesticides”, wyniki sortując według filtru „trafność” (ang. relevance).

Ogólna charakterystyka naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych i ich występowanie w roślinach rolniczych i ich produktach / General characteristics of natural and synthetic toxic substances and their occurrence in agricultural plants and their products

Substancje toksyczne stanowią ważny element badań i są przedmiotem wielu publikacji naukowych. Największym zainteresowaniem ze strony naukowców w ciągu ostatniej dekady cieszą się syntetyczne substancje toksyczne – pestycydy. Aktualnym zagadnieniem o stale rosnącym znaczeniu są naturalne substancje toksyczne: alkaloidy oraz mykotoksyny.

Poniżej zaprezentowano ogólną charakterystykę naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych występujących w roślinach rolniczych i ich produktach.

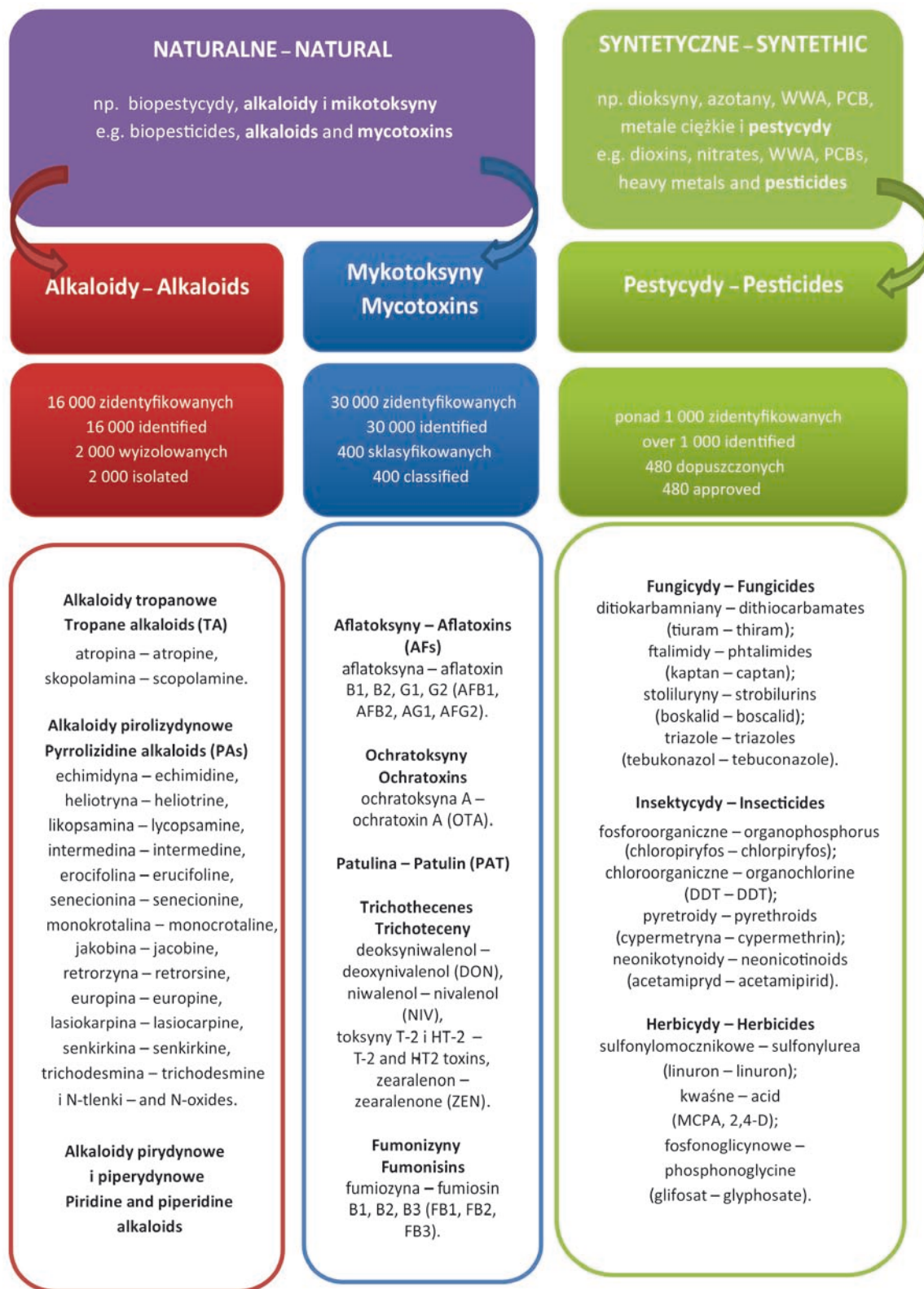
Alkaloidy / Alkaloids

Informacje ogólne / General information

Alkaloidy są naturalnymi substancjami toksycznymi występującymi w szerokiej gamie gatunków roślin, w tym ważnych dla rolnictwa rodzinach roślin należących do m.in. Brassicaceae, Fabaceae, Leguminosae i Solanaceae (EFSA 2017, 2018; Roy 2017). Alkaloidy są związkami bioaktywnymi zawierającymi w swojej strukturze atom azotu w układzie heterocyklicznym. Należą do największej grupy metabolitów wtórnych wytwarzanych przez rośliny w odpowiedzi na modulacje środowiskowe i stres biotyczny lub abiotyczny, co nadaje alkaloidom niezwykle zróżnicowane pod względem struktur chemicznych i sposobów biosyntezy cechy (Schrenk i wsp. 2020). Metabolity te można podzielić pod względem budowy chemicznej na różne klasy zgodnie z ich prekursorem. Wśród nich można wyróżnić **alkaloidy tropanowe (tropane alkaloids, TA)** będące estrami alkoholi tropanowych z kwasami aromatycznymi lub alifatycznymi obejmującymi szeroką grupę związków, **alkaloidy pyrolizydynowe (pyrrolizidine alkaloids, PAs)** (chinolinowe, izochinolinowe, chinolizydynowe, indolowe,

pochodne ergoliny i imidazolowe) oraz **alkaloidy pirydynowe i piperydynowe** zawierające układ pirydyny i piperydiny (rys. 1). Znanych jest ponad szesnaście tysięcy alka-

loidów, a dwa tysiące z nich zostało wyizolowanych (Yang i Stöckigt 2010). Alkaloidy jako szeroko rozpowszechnione toksyny pochodzenia naturalnego mogą powodować za-



Rys. 1. Substancje toksyczne w roślinach rolniczych
 Fig. 1. Toxic substances in agricultural plants

trucia u zwierząt i ludzi. Związki te posiadają właściwości kancerogenne, mutagenne i hepatotoksyczne (Schrenk i wsp. 2020).

Występowanie / Occurrence

Do **alkaloidów** spotykanych wśród licznych przedstawicieli roślin rolniczych i żywności należą **alkaloidy PA** (EFSA 2017; Schramm i wsp. 2019). Istotne alkaloidy z tej grupy są obecne w żywności, zarówno jako wolne zasady, jak i ich N-tlenki (rys. 1). W herbatach, ziołach i naparach ziołowych m.in. czarnej i zielonej herbacie występowały w zakresie stężeń 0,8–1,6 µg/l, kwiatach rumianku, mięcie oraz rooibos do 4,1 µg/l (np. likopsamina, intermedina, intermedina-N-tlenek, senecionina, senecionina-N-tlenek, senecyfilina, senecyfilina-N-tlenek, retrorzyzna-N-tlenek), miódach w stężeniach 14,5–27,5 µg/kg (np. echimidyna i likopsamina) oraz odnotowano bardzo wysokie poziomy stężeń na poziomie 235–253 µg/kg w suplementach diety (np. likopsamina, likopsamina-N-tlenek, intermedina, intermedina-N-tlenek) (Schrenk i wsp. 2020).

Wśród toksyn naturalnego pochodzenia można wyróżnić **alkaloidy TA** często występujące w roślinach m.in. z rodziny kapustnych (Brassicaceae) i psiankowatych (Solanaceae) (EFSA 2018). Pomimo, że ponad 200 alkaloidów topanowych zostało rozpoznanych w różnych roślinach, nadal mało jest danych na temat ich toksyczności i występowania w żywności. W odniesieniu do danych EFSA najczęściej raportowano przypadki obecności atropiny i skopolaminy w produktach pochodzenia roślinnego [np. mąka, płatki zbożowe, herbatniki i ciasta, chleb, makaron, herbaty ziołowe (susz), warzywa strączkowe i mieszanki do smażenia] w zakresie stężeń 0,1–20 µg/kg.

Mykotoksyny / Mycotoxins

Informacje ogólne / General information

Mykotoksyny to toksyczne wtórne metabolity grzybów pleśniowych. Za produkcję mykotoksyn o największym obecnie zagrożeniu zdrowotnym odpowiadają trzy rodzaje grzybów pleśniowych – *Aspergillus*, *Penicillium* i *Fusarium* (Fernandez-Cruz i wsp. 2010; Marin i wsp. 2013). Rośliny rolnicze mogą ulec zanieczyszczeniu począwszy od rozwoju rośliny na polu na etapie produkcji pierwotnej, jak również wtórnej podczas przetwarzania, przechowywania czy transportu gotowego produktu. Toksynotwórcze grzyby pleśniowe produkują jedną lub więcej mykotoksyn i mogą rozwijać się na różnych uprawach i produktach spożywczych, w tym na zbożach i paszach dla zwierząt, orzechach, przyprawach, suszonych owocach, jabłkach i ziarnach kawy, często w ciepłych i wilgotnych warunkach (Shi i wsp. 2017).

Dotychczas zidentyfikowano ponad trzydzieści tysięcy wtórnych metabolitów mikroorganizmów, z których około czterysta zostało sklasyfikowanych jako mykotoksyny. Biosynteza mykotoksyn uzależniona jest od czynników endo-

gennych i egzogennych (środowiskowych, tj. temperatura, wilgotność). **Aflatoksyny (AFs)** (AFB1, AFB2, AFG1, AFG2, AFM) są wytwarzane głównie przez grzyby z gatunku *Aspergillus flavus*, *A. parasiticus* i *A. nomius*. **Ochratoksyna A (OTA)** produkowana jest przez *Aspergillus ochraceus*, *Penicillium verrucosum*, a **patulina (PAT)** przez niektóre gatunki *Penicillium*, *Aspergillus* i *Byssoschlamys* (*Penicillium expansum*, *Aspergillus clavatus*, *Byssoschlamys nivea*). Za produkcję mykotoksyn fuzaryjnych odpowiadają grzyby z gatunku *Fusarium*. Wśród nich można wyróżnić: **fumonizyny** (A, B, C i P) wytwarzane głównie przez *F. verticillioide*, *F. moniliforme* i *F. proliferatum* (Alshannaq i Yu 2017), **trichoteceny (TCTC)** – przedstawiciel **deoksyniwalenol (DON)**, produkowane w głównej mierze przez *F. graminearum* i *F. culmorum* oraz **zearalenon (ZEN)** produkowany m.in. przez *F. graminearum*, *F. semitectum* i *F. culmorum* (rys. 1).

Mykotoksyny mogą mieć właściwości mutagenne (aflatoksyny, fumonizyny, ochratoksyna A, luteoskirylna, toksyna T-2), teratogenne (ochratoksyna A, patulina, aflatoksyna B1, toksyna T-2) i/lub estrogenne (zearalenon) (Marin i wsp. 2013; Yang i wsp. 2020). Obecność w łańcuchu pokarmowym mykotoksyn stanowi poważny problem zdrowotny ze względu na ich właściwości wywoływania ciężkich efektów toksyczności przy niskich poziomach dawek (Stoev 2013). W celu ochrony zdrowia zwierząt i zdrowia publicznego zostały ustanowione maksymalne poziomy stężeń mykotoksyn w żywności i paszach przez Komisję Europejską (Reg. EC 1881/2006).

Występowanie / Occurrence

Najważniejszymi w skali europejskiej i światowej mykotoksynami, regularnie występującymi w surowcach roślinnych i ich produktach, są: AFB1, OTA, DON, ZEN i fumonizyna B1 (Chełkowski 2003). Wśród aflatoksyn, w szczególności aflatoksyna B1 jest wykrywana w zbożach i paszach (kukurydza, ryż, jęczmień, owies i sorgo) (Boevrei i wsp. 2012). Wysoce toksyczna OTA (klasyfikowana jako potencjalnie rakotwórcza dla ludzi) występuje powszechnie w zbożach i mieszankach paszowych (kukurydza, pszenica, jęczmień, mąka, ryż, owies, żyto), świeżych i suszonych owocach winorośli (Duarte i wsp. 2010). W nieprzetworzonych ziarnach zbóż średnie stężenia OTA notowano w zakresie 0,3–231 µg/kg, natomiast w mąkach jej poziom nie przekraczał 30 µg/kg. W jabłkach i ich przetworach najczęściej stwierdzono obecność PAT (Piqué i wsp. 2013). W surowych owocach zawartość tej mykotoksyny oznaczono na poziomie 630,8 µg/kg, a wśród produktów przetworzonych najwyższy poziom stężeń osiągnięto w sokach – 120,5 µg/kg.

Badacze wykrywali także mykotoksyny fuzaryjne wytwarzane przez grzyby bytujące na porażonych kłosach zbóż, takie jak trichoteceny, zearalenon i fumiozyny (Peireira i wsp. 2014; Alshannaq i Yu 2017). Trichoteceny zanieczyszczają głównie zboża, takie jak pszenica, jęczmień,

owies, żyto, kukurydza i ryż, a ZEN często znajduje się w kukurydzy, pszenicy, jęczmieniu, sorgo i życie. Najczęściej spotykaną fumonizyną jest FB1, stanowiąc 70–80% całej grupy, powszechnie zanieczyszczającej ziarno kukurydzy. Fumonizyny mogą również występować w sorgo, pszenicy, jęczmieniu, soi, szparagach, figach, czarnej herbacie i roślinach leczniczych (Li i wsp. 2015).

W ramach systemu wczesnego ostrzegania o niebezpiecznej żywności RASFF (RASFF Annual Report 2018) znaczna część powiadomień dotyczyła mykotoksyn – 569 wszystkich powiadomień, z czego 380 zgłoszeń dotyczyło aflatoksyn głównie w różnych gatunkach orzechów (165 dotyczyło próbek orzechów ziemnych, 93 dotyczyło pistacji, 56 dotyczyło orzechów laskowych), a 33 zgłoszenia dotyczyły ochratoksyny A w rodzyńkach.

Pestycydy / Pesticides

Informacje ogólne / General information

Pestycydy to syntetyczne substancje stosowane w uprawach rolniczych, sadowniczych, warzywniczych, ziołach i innych uprawach przeciwko szkodnikom, patogenom grzybowym oraz chwastom. W zależności od zwalczanego agrofaga podzielone są na następujące grupy: herbicydy, fungicydy, insektycydy (akarycydy i fumiganty) oraz inne (regulatory wzrostu roślin, atraktanty, repelenty, rodentycydy i moluskocydy) (Matyjaszczyk 2011). Wyróżnia się wśród nich wiele grup substancji, sklasyfikowanych pod kątem budowy chemicznej, np. karbaminiany, stobiluryny, ftalimidy, triazole, fosforoorganiczne, chloroorganiczne, neonikotynoidy, pyretroidy i wiele innych (rys. 1).

Substancje czynne środków ochrony roślin posiadają zróżnicowane właściwości fizykochemiczne (polarność, rozpuszczalność w wodzie, temperatura wrzenia czy masa cząsteczkowa itp.) oraz charakteryzują się różnym mechanizmem działania (PPDB). Można wyróżnić substancje o powierzchniowym mechanizmie działania (kontaktowym) (np. fludioksonil), niemające zdolności przenikania przez kutikulę do komórek patogenu, substancje o działaniu wgłębnym (np. cyprodynil), charakteryzujące się zdolnością wnikania na pewną głębokość do tkanek, mogące się przemieszczać na nieduże odległości, np. w obrębie liścia i substancje o działaniu systemicznym (układowym) (np. MCPA), wnikające w głąb rośliny i przemieszczające się w całej roślinie, które są pobierane bezpośrednio przez liście lub z gleby przez system korzeniowy rośliny i przenikają do liści.

W sezonie wegetacyjnym zabiegi środkami ochrony roślin mogą być wykonywane wielokrotnie w jednym okresie wegetacyjnym i często na krótko przed zbiorem np. w sadach jabłoniowych (Instytut Ogrodnictwa 2020). Intensywna chemiczna ochrona w efekcie prowadzi do zabezpieczenia plonu, ale równocześnie może powodować zanieczyszczenie surowca rolniczego pozostałościami, których poziomy muszą być kontrolowane dla zapewnienia bezpieczeństwa

konsumentów i nie mogą one przekraczać wartości granicznych, tzw. najwyższych dopuszczalnych poziomów (NDP) (Reg. EC No 396/2005).

Pestycydy, oddziałują na organizm człowieka genotoksycznie, a więc mutagennie, teratogennie i kancerogennie, neurotoksycznie (ośrodkowo i obwodowo), immunotoksycznie i embriotoksycznie (Andersson i wsp. 2014; PPDB 2020).

Alternatywę do chemicznej ochrony stanowią biopestycydy (BPDB) bazujące na preparatach miedziowych, siarkowych i fosforowych, wykorzystujące poszczególne szczepy grzybów pasożytniczych, na bazie bakterii oraz naturalnego wyciągu roślinnego, które są powszechnie wykorzystywane w rolnictwie ekologicznym (Sharma i wsp. 2020). Niemniej jednak, ochrona chemiczna nadal pozostaje podstawowym i najskuteczniejszym sposobem ochrony roślin (Matyjaszczyk 2011).

Występowanie / Occurrence

Jak wynika z danych przedstawionych w rocznym raporcie EFSA (UECP + NP) za 2018 rok (EFSA 2020) pozostałości środków ochrony roślin wykryto w 43,3% spośród 91 015 badanych próbek produktów rolnych w Unii Europejskiej poniżej najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości (NDP), a powyżej granicznych limitów w 4,5% w odniesieniu do unijnych norm (Reg. EC No 396/2005). Sytuacja przedstawiała się podobnie w krajowym monitoringu. W odniesieniu do danych opublikowanych w raporcie IOR – PIB obecność pozostałości środków ochrony roślin stwierdzono w 37,4% spośród 1447 przebadanych próbek produktów rolnych w 2018 roku oraz w 43% wśród 1650 próbek produktów rolnych w 2019 roku (IOR – PIB 2018 i 2019). Przekroczenia NDP stanowiły mniejszy odsetek próbek niż w unijnym monitoringu i wynosiły 1,1% oraz 0,5% próbek w 2018 i 2019 roku, odpowiednio.

Najczęściej stwierdzanymi pozostałościami zgodnie z danymi EFSA był boskalid, imazalil, fludioksonil, acetamipryd, fluopyram, azoksystrobina i pirymetamil, a według IOR – PIB w 2018 i 2019 roku najczęściej występowały ditiokarbaminiany, tebukonazol, chloropiryfos, boskalid, difenokonazol, azoksystrobina, kaptan, acetamipryd oraz piraklostrobina. Odsetek próbek z wieloma pozostałościami według EFSA stanowił 24,6% wszystkich próbek. Porównywalny wskaźnik odnotowano w polskim monitoringu: 18,3% w 2018 roku oraz 29,1% w 2019 roku.

Pozostałości pestycydów znalazły się wśród dziesięciu najpopularniejszych kategorii zagrożeń zgłoszonych w ramach RASFF (RASFF Annual Report 2018) i odnotowano 237 powiadomień. Najwięcej niezgodności występowało w owocach i warzywach, najczęściej w papryce. Wśród powiadomień pochodzących z Polski znalazło się 16 powiadomień w 2018 roku oraz 7 powiadomień w 2019 roku, w głównej mierze dotyczące próbek selera.

Podsumowanie / Summation

W pracy scharakteryzowano naturalne i syntetyczne substancje toksyczne oraz przedstawiono ich występowanie w roślinach rolniczych i ich produktach. Jak wynika z dokonanego przeglądu literaturowego jest to zagadnienie

niezwykle ważne i aktualne, gdyż zanieczyszczenia alkaloidami, mykotoksynami i pozostałościami pestycydów są powszechne w uprawach sadowniczych, warzywniczych, ziołach i innych uprawach. Należy stale monitorować ich obecność w celu zapewnienia bezpieczeństwa żywności na wszystkich etapach łańcucha żywnościowego.

Literatura / References

- Alshannaq A., Yu J.H. 2017. Occurrence, toxicity, and analysis of major mycotoxins in food. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14 (6): 632. DOI:10.3390/ijerph14060632
- Andersson H., Tago D., Treich N. 2014. Pesticides and health: a review of evidence on health effects, valuation of risks, and benefit-cost analysis. *Risk Management* 24: 203–295. ISBN 978-1-78441-029-2.
- Boevre M., Mavungu J.D., Landshchoot S., Audenaert K., Eeckhout M., Maene P. 2012. Natural occurrence of mycotoxins and their masked forms in food and feed products. *World Mycotoxin Journal* 5 (3): 207–219. DOI: 10.3920/WMJ2012.1410
- BPDB. Bio-Pesticides Database. 2020. University of Hertfordshire. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/projects/bpdb/index.htm>
- Chełkowski J. 2003. Mikotoksyny, grzyby toksynotwórcze i mikotoksykozy. Wersja on-line www.cropnet.pl/mycotoxin
- Czernyszewicz E., Pawlak J. 2012. Uwarunkowania i kierunki zapewnienia bezpieczeństwa i jakości owoców i warzyw. *Zarządzanie i Finanse / Journal of Management and Finance* 3 (3): 114–132.
- Duarte S.C., Pena A., Lino C.M. 2010. A review on ochratoxin A occurrence and effects of processing of cereal and cereal derived food products. *Food Microbiology* 27 (2): 187–198. DOI: 10.1016/j.fm.2009.11.016
- EFSA Journal 2017. Risks for human health related to the presence of pyrrolizidine alkaloids in honey, tea, herbal infusions, and food supplements. *EFSA Journal* 15 (7): 4908. DOI:10.2903/j.efsa.2017.4908
- EFSA Journal 2018. Human acute exposure assessment to tropane alkaloids. *EFSA Journal* 16 (2): 5160. DOI: 10.2903/j.efsa.2018.5160
- EFSA Journal 2020. The 2018 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal* 18 (4): 6057. DOI: 10.2903/j.efsa.2020.6057
- Fernandez-Cruz M.L., Mansilla M.L., Tadeo J.L. 2010. Mycotoxins in fruits and their processed products: Analysis, occurrence and health implications. *Journal of Advanced Research* 1 (2): 113–122. DOI: 10.1016/j.jare.2010.03.002
- Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy 2018 i 2019. Sprawozdanie roczne za 2018 i 2019 rok zadanie 1.7 „Analiza pozostałości środków ochrony roślin i mikotoksyn w płodach rolnych pochodzących z produkcji pierwotnej oraz w wodach podziemnych i powierzchniowych w pobliżu miejsc produkcji”.
- Instytut Ogrodnictwa 2020. Metodyka integrowanej produkcji jabłek. Opracowanie zbiorowe Instytutu Ogrodnictwa w Skierniewicach pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Sobiczewskiego. Instytut Ogrodnictwa, Skierniewice, 62 ss.
- Jenkins W.M., Jenkins A.E., Jenkins A.L., Brydson C. 2020. Why a Plant-Based Diet? – Chapter 6. s. 181–207. W: *The Portfolio Diet for Cardiovascular Disease Risk Reduction. An Evidence Based Approach to Lower Cholesterol through Plant Food Consumption*. Academic Press, Cambridge, 236 ss. ISBN 978-0-12-810510-8. DOI:10.1016/B978-0-12-810510-8.00006-6
- Kaczyński P., Łozowicka B. 2020. A novel approach for fast and simple determination pyrrolizidine alkaloids in herbs by ultrasound-assisted dispersive solid phase extraction method coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 187: n113351. DOI: 10.1016/j.jpba.2020.113351
- Lengai G.M.W., Muthomi J.W., Mbega E.R. 2020. Phytochemical activity and role of botanical pesticides in pest management for sustainable agricultural crop production. *Scientific African* 7: e00239. DOI: 10.1016/j.sciaf.2019.e00239
- Li F., Jiang D., Zheng F., Chen J., Li W. 2015. Fumonisin B1, B2 and B3 in corn products, wheat flour and corn oil marketed in Shandong province of China. *Food Additives and Contaminants: Part B* 8 (3): 169–174. DOI: 10.1080/19393210.2015.1028480
- Łozowicka B., Ilyasova G., Kaczyński P., Jankowska M., Rutkowska E., Hrynko I., Mojsak P., Szabuńko J. 2016. Multi-residue methods for the determination of over four hundred pesticides in solid and liquid high sucrose content matrices by tandem mass spectrometry coupled with gas and liquid chromatograph. *Talanta* 151: 51–61. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.01.020
- Łozowicka B., Hrynko I., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Mojsak P. 2015. Occurrence of pesticide residues in fruit from Podlasie (Poland) in 2012. *Journal of Plant Protection Research* 55 (2): 142–150. DOI: 10.1515/jppr-2015-0018
- Łozowicka B., Rutkowska E., Hrynko I., Jankowska M., Kaczyński P. 2014. Opracowanie i optymalizacja metody oznaczania pozostałości środków ochrony roślin w liściach. *Progress in Plant Protection* 54 (4): 412–418. DOI: 10.14199/ppp-2014-070
- Łozowicka B., Jankowska M., Rutkowska E., Hrynko I., Kaczynski P., Micinski J. 2013. The evaluation of a fast and simple pesticide multiresidue method in various herbs by gas chromatography. *Journal of Natural Medicines* 68 (1): 95–111. DOI: 10.1007/s11418-013-0777-9
- Marin S., Ramos A.J., Cano-Sancho G., Sanchis V. 2013. Mycotoxins: Occurrence, toxicology, and exposure assessment. *Food and Chemical Toxicology* 60: 218–237. DOI: 10.1016/j.fct.2013.07.047
- Matamoros V., Calderón-Preciado D., Domínguez C., Bayona J.M. 2012. Analytical procedures for the determination of emerging organic contaminants in plant material: A review. *Analytica Chimica Acta* 722: 8–20. DOI: 10.1016/j.aca.2012.02.004
- Matyjaszczyk E. 2011. Active substances used in plant protection in Poland after the European Union accession. *Journal of Plant Protection Research* 51 (3): 217–224. DOI: 10.2478/v10045-011-0037-5
- Pereira V.L., Fernandes J.O., Cunha S.C. 2014. Mycotoxins in cereals and related foodstuffs: A review on occurrence and recent methods of analysis. *Trends of Food Science and Technology* 36 (2): 96–136. DOI: 10.1016/j.tifs.2014.01.005

- Piqué E., Vargas-Murga L., Gómez-Catalán J., de Lapuente J., Llobet J.M. 2013. Occurrence of patulin in organic and conventional apple-based food marketed in Catalonia and exposure assessment. *Food and Chemical Toxicology* 60: 199–204. DOI: 10.1016/j.fct.2013.07.052
- PPDB. Pesticide Properties Database 2020. University of Hertfordshire. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>
- RASFF Annual Report 2018. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/rasff_annual_report_2018.pdf
- Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending Council Directive 91/414/EEC. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32005R0396&from=EN>
- Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006R1881&from=EN>
- Rutkowska E., Łozowicka B., Kaczyński P. 2017. Modification of multiresidue QuEChERS protocol to minimize matrix effect and improve recoveries for determination pesticide residues in dried herbs followed by GC-MS/MS. *Food Analytical Methods* 11: 709–724. DOI: 10.1007/s12161-017-1047-3
- Roy A. 2017. A review on the alkaloids an important therapeutic compound from plants. *International Journal of Plant Biotechnology* 3 (2): 1–9.
- Samsidar A., Siddiquee S., MdShaaranib S. 2018. A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs. *Trends in Food Science and Technology* 71: 188–201. DOI: 10.1016/j.tifs.2017.11.011
- Schramm S., Köhler N., Rozhon W. 2019. Pyrrolizidine alkaloids: biosynthesis, biological activities and occurrence in crop plants. *Molecules* 24 (3): 498. DOI: 10.3390/molecules24030498
- Schrenk D., Gao L., Lin G., Mahony C., Mulder P.P.J., Peijnenburg A., Pfuhrer S., Rietjens I.M.C.M., Rutz L., Steinhoff B., These A. 2020. Pyrrolizidine alkaloids in food and phytomedicine: Occurrence, exposure, toxicity, mechanisms, and risk assessment - A review. *Food and Chemical Toxicology* 136: 111107. DOI: 10.1016/j.fct.2019.111107
- Sharma A., Shukla A., Attri K., Kumar M., Kumar P., Suttie A., Singh G., Barnwal R.P., Singla N. 2020. Global trends in pesticides: A looming threat and viable alternatives. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 201: 110812. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110812
- Shi W., Tan Y., Wang S., Gardiner D.M., De Saeger S., Liao Y., Wang C., Fan Y., Wang Z., Wu A. 2017. Mycotoxigenic potentials of *Fusarium* species in various culture matrices revealed by mycotoxin profiling. *Toxins* 9 (1): 6. DOI: 10.3390/toxins9010006
- Stoev S.D. 2013. Food safety and increasing hazard of mycotoxin occurrence in foods and feeds. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 53 (9): 887–901. DOI: 10.1080/10408398.2011.571800
- Yang L., Stöckigt J. 2010. Trends for diverse production strategies of plant medicinal alkaloids. *Natural Products Reports* 27 (10): 1469–1479. DOI: 10.1039/c005378c
- Yang Y., Li G., Wu D., Liu J., Li X., Luo P., Hu N., Wang H., Wu Y. 2020. Recent advances on toxicity and determination methods of mycotoxins in foodstuffs. *Trends in Food Science & Technology* 96: 233–252. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.12.021