PROGRESS IN PLANT PROTECTION
61 (1): 40-52, 2021
ISSN 1427-4337

DOI: 10.14199/ppp-2021-005
Published online: 05.03.2021

Received: 11.02.2021 / Accepted: 26.02.2021

Wpływ procesów technologicznych na poziomy stężeń naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych występujących w roślinach rolniczych i ich produktach oraz metody oznaczania toksyn

The influence of technological processing on the concentration levels of natural and synthetic toxic substances present in agricultural plants and their products and determination methods of toxins

Magdalena Jankowska[A]*, Bożena Łozowicka[B]

Streszczenie

Naturalne i syntetyczne substancje toksyczne występujące w roślinach rolniczych i ich produktach mogą stanowić ryzyko narażenia zdrowia ludzi i zwierząt. Obecność niepożądanych związków, takich jak alkaloidy, mykotoksyny czy pozostałości środków ochrony roślin (ś.o.r.) stwarza potrzebę poszukiwania metod oznaczania wymagających intensywnego przygotowania i oczyszczania próbek w celu oddzielenia analitów od matrycy, jak również opracowania skutecznych strategii eliminacji substancji celem zapewnienia bezpieczeństwa żywności. Procesy technologiczne są efektywnym narzędziem wpływającym na zmianę poziomu stężeń substancji toksycznych, zarówno toksyn naturalnego pochodzenia (alkaloidy, mykotoksyny), jak i będących wynikiem zanieczyszczenia roślin rolniczych pozostałościami ś.o.r. W przemyśle przetwórczym wykorzystuje się szereg metod fizycznych, chemicznych i biologicznych lub ich kombinacji, skutecznych w usuwaniu, przekształcaniu, detoksyfikacji i dekontaminacji toksycznych substancji występujących w roślinach. W pracy podsumowano metody przetwarzania roślin rolniczych oraz metody oznaczania substancji toksycznych opublikowane w ciągu ostatnich lat. Omówiono wpływ metod biologicznych, chemicznych i fizycznych na poziomy stężeń alkaloidów, mykotoksyn i pozostałości ś.o.r. w roślinach rolniczych i ich produktach.

Słowa kluczowe: pozostałości środków ochrony roślin, mykotoksyny, alkaloidy, substancje toksyczne, procesy technologiczne

Summary

Natural and synthetic toxic substances occurring in agricultural plants and their products may pose a risk to human and animal health. The presence of undesirable compounds such as alkaloids, mycotoxins and pesticide residues creates a necessity to search for determination methods requiring extensive sample preparation and clean-up to separate analytes from the matrix and also effective removal strategies to ensure food safety. Technological processing is one of the effective tools affecting the level of toxic substance, both regarding toxins of natural origin (alkaloids, mycotoxins) and the result of contaminating agricultural plants by residues of plant protection products. The processing industry uses a range of physical, chemical and biological methods, or their combinations, effective in removing, transforming, detoxifying and decontaminating toxic substances found in plants. The paper summarizes the processing methods of agricultural plants and determination methods of toxic substances published in recent years. It discusses the biological, chemical and physical methods on concentration levels of alkaloids, mycotoxins and pesticide residues in agricultural plants and their products.

Key words: pesticide residues, mycotoxins, alkaloids, toxic substances, technological processing

Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy
Terenowa Stacja Doświadczalna w Białymstoku
Chełmońskiego 22, 15-195 Białystok
*corresponding author: m.jankowska@iorpib.poznan.pl
ORCID: [A]0000-0001-9049-2624, [B]0000-0002-2760-3333

The Polish Society of Plant Protection
The Institute of Plant Protection – National Research Institute

Wstęp / Introduction

Naturalne substancje toksyczne występujące w roślinach rolniczych i ich produktach oraz obecność chemicznych zanieczyszczeń syntetycznymi związkami zawartymi w środkach ochrony roślin (ś.o.r.) stanowią ryzyko narażenia zdrowia ludzi i zwierząt, ponieważ wykazują one działanie kancerogenne, mutagenne, cytotoksyczne, teratogenne, neurotoksyczne czy estrogenne (Guldiken i wsp. 2018).

Strategia bezpieczeństwa żywności składa się z kilku kluczowych etapów, do których należy identyfikacja zagrożeń występujących w żywności, oznaczanie i monitorowanie poziomu stężeń substancji niebezpiecznych zgodnie z ustalonymi limitami granicznymi oraz ocena ryzyka narażenia zdrowia, a także opracowywanie metod eliminacji niepożądanych substancji (rys. 1). W celu zapewnienia idei tej strategii priorytetem jest poszukiwanie prostych i szybkich, a zarazem czułych, analitycznych metod oznaczania do monitorowania poziomów stężeń, możliwie szerokiego spektrum związków (SANTE 2019). Drugim niezwykle istotnym aspektem jest opracowywanie skutecznych metod redukcji poziomów stężeń naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych, takich jak alkaloidy, mykotoksyny i pozostałości ś.o.r. Jednym ze efektywnych narzędzi wpływających na zmianę poziomu stężeń substancji w roślinach rolniczych są procesy technologiczne bazujące na różnych metodach (Keikotlhaile i wsp. 2010; Karlovsky i wsp. 2016; Jankowska i wsp. 2019). Proces technologiczny to zespół czynności mających na celu przemianę surowca w gotowy do spożycia produkt, zwykle obejmujący pojedynczą lub szereg kilku następujących po sobie czynności jednostkowych obejmujących kilka zasadniczych etapów (Holland i wsp. 1994; Park i wsp. 2008; Jankowska i wsp. 2019). Miarą efektywności procesu technologicznego jest wielkość współczynnika przetwarzania (ang. processing factor, PF) charakterystyczna dla poszczególnej kombinacji matryca/substancja/proces. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA Journal 2020) opracował bazę danych stanowiącą kompendium wiedzy na temat technik oraz współczynników przetwarzania (European Database of Processing Factors for Pesticides in Food) (Scholz 2018) przeznaczoną dla ekspertów z zakresu oceny pozostałości pestycydów w żywności i paszach. Niemniej jednak, baza ta wymaga rozszerzenia i jest stale uzupełniana.

Wiedza na temat wpływu przetwarzania żywności na poziomy substancji toksycznych jest niezbędna do szacowania ryzyka narażenia zdrowia ludzi, ponieważ daje bardziej realistyczną ocenę toksykologiczną (Ludwicki i wsp. 2011).

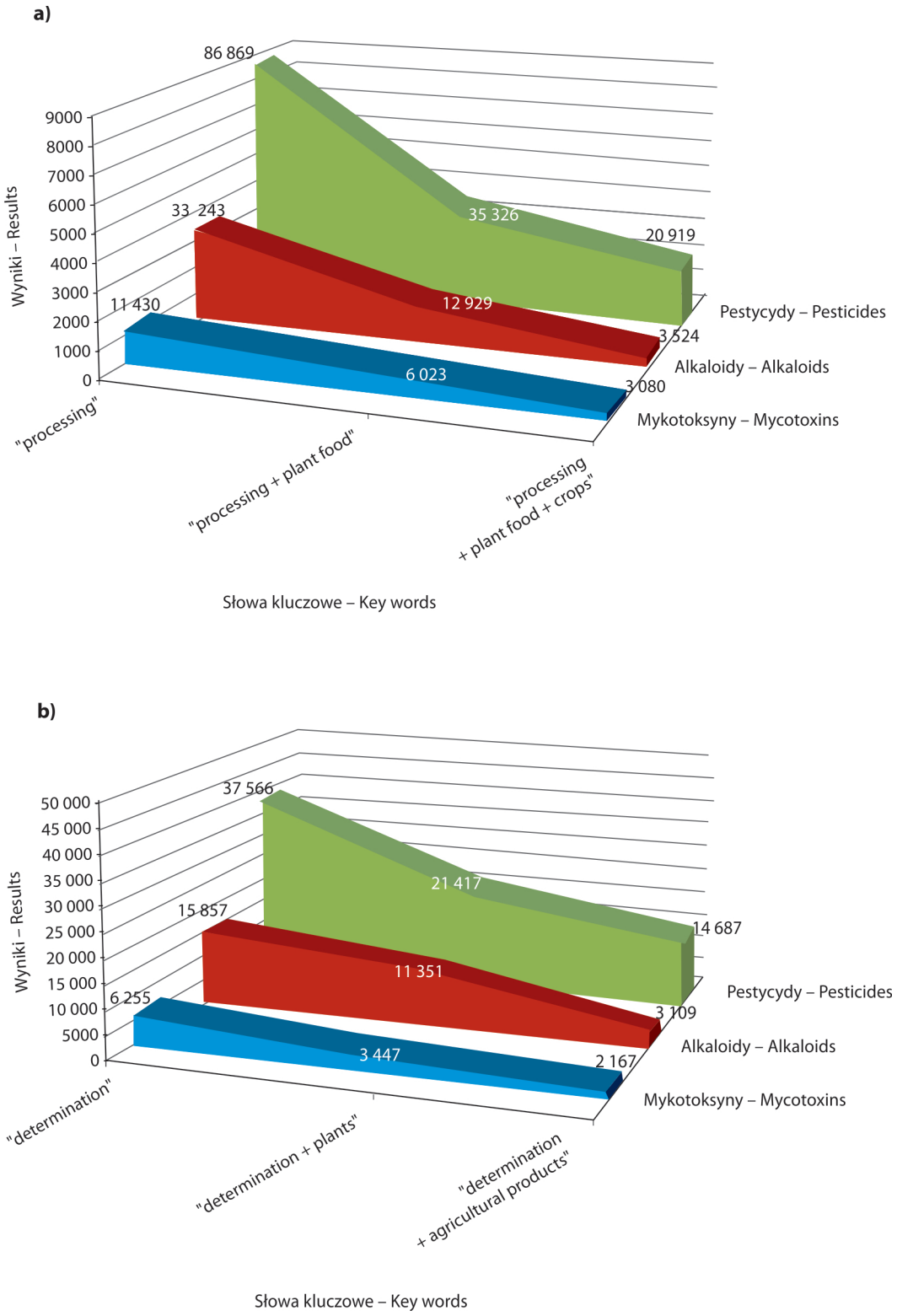
W pracy dokonano przeglądu prac naukowych dotyczących metod przetwarzania roślin rolniczych oraz metod oznaczania substancji toksycznych opublikowanych w ciągu ostatniej dekady (lata 2010–2021) w bazie Science Direct wpisując następujące słowa kluczowe: „alkaloids", „mycotoxins", „pesticides", „determination", „agricultural", „plants", „plant food", „crops", a wyniki posortowano według filtru „trafność" (ang. relevance). Omówiono wpływ metod biologicznych, chemicznych i fizycznych na poziomy stężeń alkaloidów, mykotoksyn i pozostałości pestycydów w roślinach rolniczych i ich produktach.

Procesy technologiczne / Technological processing

Obecny stan wiedzy na temat procesów technologicznych stosowanych do redukcji substancji toksycznych w roślinach rolniczych i ich produktach jest dość bogaty, co jest dowodem na to, iż to zagadnienie jest niezwykle ważną kwestią (Keikotlhaile i wsp. 2010; Bonnechère i wsp. 2012a, 2012b; Milani i Maleki 2014; Karlovsky i wsp. 2016; Tibola i wsp. 2016; Ioi i wsp. 2017; Liu i wsp. 2017; Mohammed i wsp. 2017; Picron i wsp. 2018; Zhang i wsp.

Rys. 1. Strategia zapewnienia bezpieczeństwa żywności
Fig. 1. Strategy to ensure food safety

2018a; Bryła i wsp. 2019; Chilaka i wsp. 2019; Jankowska i wsp. 2019, 2020; Marin-Sáez i wsp. 2019; Camara i wsp. 2020; Pandiselvam i wsp. 2020). Jak wynika z przeglądu literaturowego z ostatniej dekady, badacze w największym stopniu koncentrują się na procesach technologicznych dotyczących obecności syntetycznych substancji toksycznych w uprawach rolniczych. Po wpisaniu hasła „processing pesticides" w bazie Science Direct ukazało się ponad 86 tysięcy rekordów. Znacznie mniej prac naukowych dotyczyło naturalnych substancji toksycznych, bowiem dla hasła „processing alkaloids" wyszukano ponad 33 tysiące publikacji, a dla „processing mycotoxins" ponad 11 tysięcy publikacji.



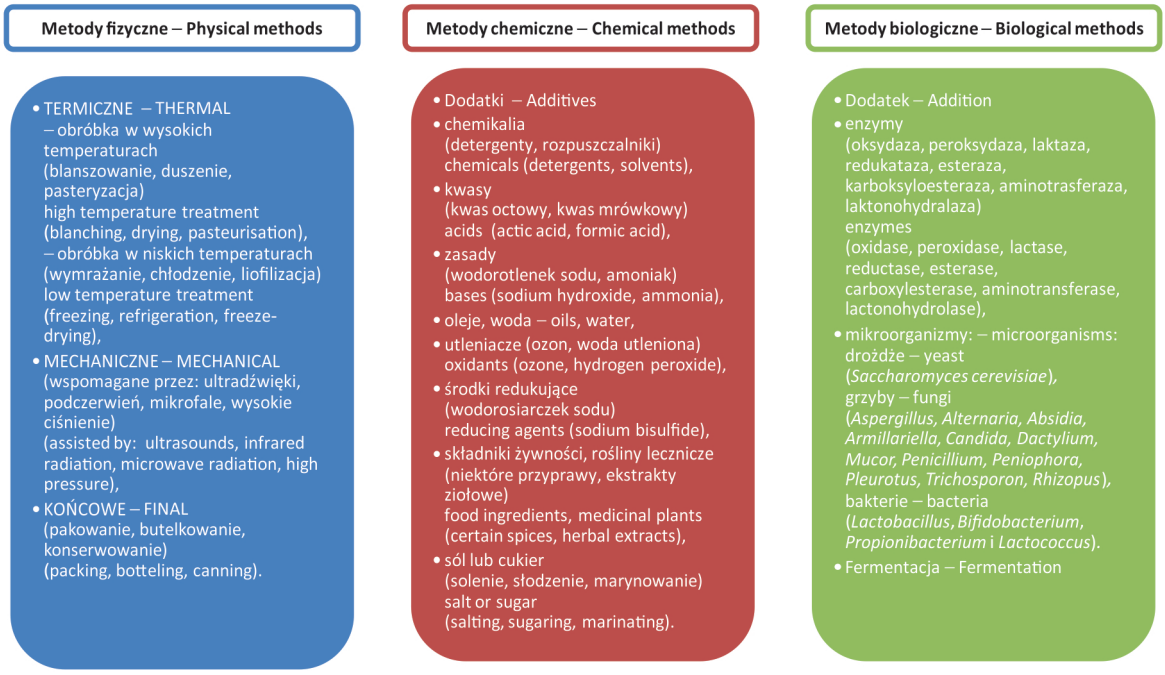
Rys. 2. Liczba publikacji naukowych dotycząca: a) procesów technologicznych, b) metod oznaczania
Fig. 2. Number of scientific publications about: a) technological processing, b) determination methods

Poprzez połączenie tych haseł z „plant food" oraz z hasłem „crops" uzyskano prawie 21 tysięcy rekordów w przypadku ś.o.r., ponad 3,5 tysiące dla alkaloidów i 3 tysiące dla mykotoksyn (rys. 2a).

Proces technologiczny składa się z kilku etapów: obróbki wstępnej (mycie, płukanie, obieranie, rozdrabnianie, segregacja itp.), termicznej (gotowanie, smażenie, pasteryzacja, liofilizacja, pieczenie, sterylizacja, konserwacja itp.) oraz końcowej (pakowanie, rozlewanie, etykietowanie itp.) (Boruch i Król 1993; Park i wsp. 2008). Istotny wpływ na zmianę stężenia danej substancji mają różne czynniki, m.in. właściwości fizykochemiczne substancji i jej mechanizm działania na roślinę, budowa anatomiczna rośliny (wielkość, masa, skład chemiczny) oraz warunki procesu technologicznego, takie jak wysokość temperatury, czas trwania procesu oraz specyfika układu (specyfika układu: otwarty czy zamknięty, obecność lub nieobecność cieczy w układzie) (Keikotlhaile i wsp. 2010).

W przemyśle przetwórczym wykorzystywane są różne metody biologiczne, chemiczne i fizyczne lub ich kombinacje, skuteczne w usuwaniu, przekształcaniu, detoksyfikacji i dekontaminacji toksycznych substancji (Karlovsky i wsp. 2016) (rys. 3). Poniżej omówiono metody technologicznego przetwarzania, a w tabeli 1. zestawiono efektywność wybranych procesów w obniżaniu poziomów pozostałości ś.o.r. (Keikotlhaile i wsp. 2010; Bonnechère 2012a, 2012b; Jankowska i wsp. 2019, 2020; Camara i wsp. 2020; Pandiselvam i wsp. 2020), mykotoksyn (Milani i Maleki 2014; Karlovsky i wsp. 2016; Tibola i wsp. 2016; Ioi i wsp. 2017; Chilaka i wsp. 2019) i alkaloidów (Liu i wsp. 2017; Mohammed i wsp. 2017; Picron i wsp. 2018; Zhang i wsp. 2018a; Bryła i wsp. 2019; Marin-Sáez i wsp. 2019).

Metody fizyczne polegają na zastosowaniu różnych czynników fizycznych, m.in. wysokiej i niskiej temperatury, promieni mikrofalowych, fal ultradźwiękowych, wysokich ciśnień czy podczerwieni i oferują obecnie najbardziej efektywną redukcję zawartości toksyn w żywności (Holland i wsp. 1994; Tamaki i Ikeura 2012; Roknul Azam i wsp. 2020) (rys. 3). Spośród nich największy potencjał w usuwaniu substancji toksycznych głównie z owoców i warzyw wykazują procesy technologiczne z wykorzystaniem wysokich temperatur (np. suszenie, prażenie, pieczenie, liofilizacja), podczas których związki ulegają reakcjom ulatniania, hydrolizy lub degradacji (Keikotlhaile i wsp. 2010). Procesy termiczne są jedną z najważniejszych i najczęściej stosowanych metod konserwacji żywności, zapewniającą stabilność mikrobiologiczną, a także zmniejszającą aktywność wody w roślinie (Timme i Walz-Tylla 2004; Kumari 2008; Kaushik i wsp. 2009). Obróbka ta wywiera istotny wpływ na poziomy stężeń ś.o.r. obecnych w owocach i warzywach. Przykładowo blanszowanie brokułów zmniejszyło pozostałości iprodionu do 68%, a gotowanie do 87% (Łozowicka i wsp. 2016d). Pasteryzacja pomidorów obniżyła początkowe poziomy cyprodinilu do 94%, a w wyniku konserwacji chlorotalonil uległ całkowitej redukcji (Jankowska i wsp. 2019). Camara i wsp. (2020) w wyniku pasteryzacji brzoskwiń uzyskali od 43% redukcji pozostałości flonikamidu do 86% obniżenia początkowych poziomów bupirymatu. Proces blanszowania okazał się skuteczny w redukcji pozostałości czterech fungicydów: boskalidu, mankozebu,



Rys. 3. Metody obróbki technologicznej
Fig. 3. Methods of technological processing

Tabela 1. Wybrane współczynniki przetwarzania dla naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych
Table 1. Selected processing factors for natural and synthetic toxic substances

Grupa substancji Substance group	Substancja Substance	Roślina lub produkt roślinny Plant or plant product	Proces technologiczny Technological process	PF (% redukcji) (% of reduction)	Literatura Reference
1	2	3	4	5	6
Pestycydy	pestycydy (16): abamektyna, bupirymat, chloropiryfos metylowy, cyprokonazol, cyprodynil, flonikamid, fludioksonil, flusilazol, heksytiazoks, imidachlopryd, lambda-cyhalotryna, metalaksyl, pirydaben, spinosad, tiachlopryd, triflumizol	morela, brzoskwinia, pomarańcza	mycie, wyciskanie, pasteryzacja	PF < 0,6 (> 40%)	Camara i wsp. 2020
Pesticides	pesticides (16): abamectin, bupirymate, chlorpyrifos methyl, cyproconazole, cyprodinil, flonicamid, fludioxonil, flusilazole, hexytiazox, imidaclopryd, lambda-cyhalothrin, metalaxyl, pyridaben, spinosad, thiaclopryd, tryflumizol	apricot, peach, orange	washing, squeezing, pasteurization	PF < 0.6 (> 40%)	Camara *et al.* 2020
Pestycydy	acefat, azoksystrobina, benalaksyl, benomyl, kaptan, karbaryl, karbofuran, karbaminiany, chloropiryfos, chlorotalonil, cypermetryna, daminozyd, deltametryna, dialifos, diazynon, dikofol, dimetoat, DDT, endosulfan, endryna, etion, fenarimol, fenheksamid, fenitrotion, fenoksykarb, fenpropatryna, flufenoksuron, fluchinkonazol, HCB, iprodion, izoksantion, lufenuron, lindan, krezoksym metylowy, malation, mekarbam, metalaksyl, metydation, mychlobutanil, paration, fozalon, pirydafention, pirymifos metylowy, profenofos, procymidon, propamokarb, protiofos, pirydaben, piryfenoks, pirymetanil, piryproksyfen, kwinalfos, tetrakonazol, tolylofluanid, winklozolina	owoce, warzywa, zboża, zioła	pieczenie, blanszowanie, gotowanie, konserwowanie, smażenie, wyciskanie, obieranie i mycie	PF = 0,10–0,82 (8–90%)	Keikotlhaile i wsp. 2010
Pesticides	acephate, azoxystrobin, benalaxyl, benomyl, captan, carbaryl, carbofuran, carbamates, chlorpyrifos, chlorothalonil, cypermethrin, daminozide, deltamethrin, dialifos, diazinon, dicofol, dimethoate, DDT, endosulfan, endrin, ethion, fenarimol, fenhexamid, fenitrothion, fenoxycarb, fenpropathrin, flufenoxuron, fluquinconazole, HCB, iprodione, isoxanthion, lufenuron, lindane, krezoxim-methyl, malathion, mecarbam, metalaxyl, methidathion, myclobutanil, parathion, phosalone, piridaphenthion, pirimifos-methyl, profenofos, procymidon, propamocarb, prothiofos, pyridaben, pyrifenox, pyrimethanil, pyriproxyfen, quinalphos, tetraconazole, tolylfluanid, vinclozolin	fruit, vegetables, cereals, herbs	baking, blanching, boiling, canning, frying, juicing, peeling and washing	PF = 0.10–0.82 (8–90%)	Keikotlhaile *et al.* 2010

Tabela 1. Wybrane współczynniki przetwarzania dla naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych – cd.
Table 1. Selected processing factors for natural and synthetic toxic substances – continued

1	2	3	4	5	6
Pestycydy	fungicydy (16): azoksystrobina, boskalid, bupirymat, chlorotalonil, cyprodinil, difenokonazol, fenheksamid, fludioksonil, folpet, iprodion, metalaksyl, pyraklostrobina, tetrakonazol, tiofanat metylowy, tiuram i trifloksystrobina insektycydy (6): acetamipryd, alfa-cypermetryna, chloropyrifos, deltametryna, lambda-cyhalotrina, pirymikarb akarycydy (2): fenazachina, propargit	truskawki, porzeczki czarne, brokuły, pomidory	mycie wodą wodociągową i ozonową, ultradźwięki, blanszowanie, gotowanie, wyciskanie soku, obieranie, pasteryzacja, konserwowanie	wodna PF = 0,09–0,94 (6–91%), mechaniczna PF = 0,13–0,32 (68–87%) termiczna PF = 0,02–0,57 (43–98%)	Jankowska i wsp. 2019
Pesticides	fungicides (16): azoxystrobin, boscalid, bupirimate, chlorothalonil, cyprodinil, difenoconazole, fenhexamid, fludioxonil, folpet, iprodione, metalaxyl, pyraclostrobin, tetraconazole, tiophanate methyl, thiram and trifloxystrobin insecticides (6): acetamiprid, alpha-cypermethrin, chlorpyrifos, deltamethrin, lambda-cyhalothrin, pyrimicarb acaricides (2): fenazaquin, propargite	strawberries, black currants, broccoli, tomato	washing with tap and ozone water, ultrasonic cleaning, blanching, boiling juicing, peeling, pasteurization, canning	water PF = 0.09–0.94 (6–91%), mechanic PF = 0.13–0.32 (68–87%) thermal PF = 0.02–0.57 (43–98%)	Jankowska *et al.* 2019
Pestycydy	herbicyd: kletodym, insectycyd: spirotetramat	zioła: bazylia, mięta pieprzowa, szałwia	mycie, szuszenie	PF = 0,01–0,07 (93–99%)	Jankowska i wsp. 2020
Pesticides	herbicide: clethodim, insecticide: spirotetramat	herbs: basil, peppermint, sage	washing, drying	PF = 0.01–0.07 (93–99%)	Jankowska *et al.* 2020
Pestycydy	acetamipryd, azynofos metylowy, azoksystrobina, bifentryna, bupirymat, kaptan, karbendazym, karbosulfan, chlorotalonil, chlorfenapyr, chloropyrifos, cypermetryna, cyprodinil, diazinon, difenokonazol, difenylamina, esfenwalerat, etion, fenheksamid, fenitrotion, imidachlopryd, linuron, mychlobutanil, paration, pyraklostrobina, pirymetanil, tebukonazol, tetradifon, triadimenol, trifloksystrobina	jabłka, kapusta, marchew, papryczka chili, cytrusy, sałata, liczi, szpinak, truskawki, winogrona, pomidory, warzywa kapustne	ozon w formie gazu, woda ozonowana	PF < 0,5	Pandiselvam i wsp. 2020
Pesticides	acetamiprid, azinphos-methyl, azoxystrobin, bifentrine, bupirymate, captan, carbendazim, carbosulfan, chlorothalonil, chlorfenapyr, chlorpyrifos, cypermethrin, cyprodinil, diazinon, difenoconazole, diphenylamine, esfenvalerate, ethion, fenhexamid, fenitrothion, imidacloprid, linuron, myclobutanil, parathion, pyraclostrobin, pyrimethanil, tebuconazol, tetradifon, triadimenol, trifloxystrobin	apple, cabbage, carrots, chili, citruses, lettuce, lychee, spinach, strawberry, table grape, tomato, Brassica vegetables	gaseous ozone, ozonated water	PF < 0.5	Pandiselvam *et al.* 2020
Mykotoksyny	aflatoksyny B_1, B_2, G_1 i G_2 (AFB_1, AFB_2, AG_1, AFG_2); ochratoksyna A (OTA); fumonizyny B_1, B_2 i B_3 (FB_1, FB_2, FB_3); deoksyniwalenol (DON) i inne trichoteceny; zearalenon (ZEN); patulina (PAT)	zboża, kukurydza, jabłka, winogrona, ziarna kakao, ziarna kawy	sortowanie, przesiewanie, flotacja, mycie, łuszczenie, namaczanie, mielenie, podgrzewanie, promieniowanie UV, promieniowanie Y, plazma, kwasy, zasady, utleniacze, reduktory, amoniakacja	PF = 0,03–0,54 (46–97%)	Karlovsky i wsp. 2016

Tabela 1. Wybrane współczynniki przetwarzania dla naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych – cd.
Table 1. Selected processing factors for natural and synthetic toxic substances – continued

1	2	3	4	5	6
Mycotoxins	aflatoxins B_1, B_2, G_1 and G_2 (AFB_1, AFB_2, AG_1, AFG_2); ochratoxin A (OTA); fumonisins B_1, B_2 and B_3 (FB_1, FB_2, FB_3); deoxynivalenol (DON) and other trichothecenes; zearalenone (ZEN); patulin (PAT)	cereals, maize, apples, grapes, cocoa beans, coffee beans	sorting, sieving, flotation, washing, dehulling, steeping, milling, heating, UV radiation, Y radiation, plasma, acid, alkaline, oxidizing agents, reducing agents, ammoniation	PF = 0.03–0.54 (46–97%)	Karlovsky *et al.* 2016
Mykotoksyny	aflatoksyny, ochratoksyny, deoksyniwalenol, zearalenon i fumonizyny	zboża	czyszczenie, mielenie, warzenie, gotowanie, pieczenie, smażenie, prażenie, płatkowanie, gotowanie alkaliczne, nikstamalizacja i ekstruzja	PF = 0,12–0,22 (78–88%)	Milani i Maleki 2014
Mycotoxins	aflatoxins, ochratoxins, deoxynivalenol, zearalenone and fumonisins	cereals	cleaning, milling, brewing, cooking, baking, frying, roasting, flaking, alkaline cooking, nixtamalization and extrusion	PF = 0.12–0.22 (78–88%)	Milani and Maleki 2014
Mykotoksyny	toksyny fuzaryjne (DON, 3-ADON, 15-ADON, NIV i ZON)	pszenica	czyszczenie, sortowanie, mielenie	PF = całkowita redukcja – 0,93 (7–100%)	Tibola i wsp. 2016
Mycotoxins	fusarium toxins (DON, 3-ADON, 15-ADON, NIV and ZON)	wheat	cleaning, sorting, milling	PF = complete reduction – 0.93 (7–100%)	Tibola *et al.* 2016
Mykotoksyny	patulina (PAT)	jabłka i ich produkty	klaryfikacja/filtracja, obróbka cieplna, fermentacja	PF = 0,40–0,88 (12–60%)	Ioi i wsp. 2017
Mycotoxins	patulin (PAT)	apples and apple products	clarification/filtration, heat treatment, fermentation	PF = 0.40–0.88 (12–60%)	Ioi *et al.* 2017
Mykotoksyny	trichoteceny, deoksyniwalenol (DON), niwalenol (NIV) i toksyny T-2 i HT-2, zearalenon (ZEN), fumonizyny B_1, B_2 i B_3 (FB_1, FB_2, FB_3)	tradycyjne pokarmy dla niemowląt (ogi i proszek sojowy)	fermentacja, mielenie i przesiewanie	PF < 0,30 (> 70%)	Chilaka i wsp. 2019
Mycotoxins	trichothecenes, deoxynivalenol (DON), nivalenol (NIV) and T-2 and HT-2 toxins, zearalenone (ZEN), fumonisins B_1, B_2 and B_3 (FB_1, FB_2, FB_3)	traditional infant foods (ogi and soybean powder	fermentation, milling and sieving	PF < 0.30 (> 70%)	Chilaka *et al.* 2019

Tabela 1. Wybrane współczynniki przetwarzania dla naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych – cd.
Table 1. Selected processing factors for natural and synthetic toxic substances – continued

1	2	3	4	5	6
Alkaloidy	alkaloidy pirolizydynowe (PAs) (30): 16 Pas, tj. echimidyna, erucyfolina, europina, heliotryna, indycyna, intermedyna, jakobina, lasiokarpina, likopsamina, monokrotalina, retrorzyna, senecionina, senecyfilina, seneciwernina, senkirkina, trichodesmina i N-tlenki	herbatki ziołowe	napary	PF = 0,72–0,84 (16–28%)	Picron i wsp.2018
Alkaloids	alkaloids (PAs) (30): 16 PAs i.e. echimidine, erucifoline, europine, heliotrine, indicine, intermedine, jacobine, lasiocarpine, lycopsamine, monocrotaline, retrorsine, senecionine, seneciphylline, senecivernine, senkirkine, trichodesmine and N-oxides	herbal teas	infusion process	PF = 0.72–0.84 (16–28%)	Picron *et al.* 2018
Alkaloidy	alkaloidy sporyszu (6): główne alkaloidy sporyszu w konfiguracji R (EA) i ich epimery w konfiguracji S	żyto	pieczenie chleba	PF = 0,78 (22%)	Bryła i wsp. 2019
Alkaloids	ergot alkaloids (6): major R-configuration ergot alkaloids (EA) and their S-configuration epimers	rye	bread making	PF = 0.78 (22%)	Bryła *et al.* 2019
Alkaloidy	alkaloidy chinolizydynowe (5): matryna, oksymatryna, sofokarpina, soforydyna, cytyzyna	*Sophora alopecuroides* L., Fabaceae	octowanie i smażenie	cytyzyna do 11-krotnego spadku	Zhang i wsp. 2018
Alkaloids	quinolizidine alkaloids (5): matrine, oxymatrine, sophocarpine, sophoridine, cytisine	*Sophora alopecuroides* L., Fabaceae	vinegar-processing and frying	cytisine up to 11-fold decline	Zhang *et al.* 2018
Alkaloidy	alkaloidy tropanowe (20): aminobenztropina, benztropina, anizodamina, kokaina, skopolamina, benzoiloekgonina, atropina, homatropina, ekgonina, tropina, psuedotropina, tropinon, homatropina i tropan, littoryna, aposkopolamina, apoatropina i kuskohigryna (A, B, C)	herbata i makaron	parzenie herbaty, gotowanie	PF = 0,08–0,80 (20–92%)	Marin-Sáez i wsp. 2019
Alkaloids	tropane alkaloids (20): aminebenztropine, benztropine, anisodamine, cocaine, scopolamine, benzoylecgonine, atropine, homatropine, ecgonine, tropine, psuedotropine, tropinone, homatropine and tropane, littorine, aposcopolamine, apoatropine and cuscohygrine (A, B, C)	tea and pasta	tea making, boiling	PF = 0.08–0.80 (20–92%)	Marin-Sáez *et al.* 2019
Alkaloidy	alkaloidy akonitum: akonityna, benzoiloakonina, akonina i benzoilomezakonina	bulwy *Aconitum*	moczenie, gotowanie na parze, suszenie	PF = 0,12 aconityna	Liu i wsp. 2017
Alkaloids	aconitum alkaloids: aconitine, benzoylaconine, aconine and benzoylmesaconine	*Aconitum* tubers	soaking, steaming, drying	PF = 0.12 aconitine	Liu *et al.* 2017
Alkaloidy	lupanina, angustifolina i inne analogi	łubin	gotowanie i fermentacja	PF = 0,43–0,58 (42–57%)	Mohammed i wsp. 2017
Alkaloids	lupanine, angustifoline and other analogs	lupin	boiling and fermentation	PF = 0.43–0.58 (42–57%)	Mohammed *et al.* 2017

iprodionu i propamokarbu oraz jednego insektycydu: deltametryny w szpinaku, pozwalając na zmniejszenie stężeń do 70% pozostałości (Bonnechère i wsp. 2012b).

Jak wynika z dostępnych danych literaturowych mykotoksyny charakteryzują się zróżnicowaną wrażliwością na obróbkę cieplną. Ioi i wsp. (2017) donoszą, że pasteryzacja soku jabłkowego prowadzona w temperaturze 80°C przyczyniła się do 50% redukcji patuliny. Większość mykotoksyn jest jednak odpornych w zakresie konwencjonalnych temperatur przetwarzania (80–120°C) (Karlovsky i wsp. 2016). Aflatoksyny i fumonizyny są stabilne termicznie, a znaczące ich usuwanie występuje tylko w procesach przekraczających temperaturę 150°C. Wykazano, że gotowanie kaszy kukurydzianej dało średnią redukcję aflatoksyn o 28%, podczas gdy smażenie wcześniej ugotowanej kaszy dało 34–53% redukcji. W trakcie procesu gotowania zawartość fumonizyny B1 i B2 została obniżona w zakresie 30–55% (Milani i Maleki 2014). Ochratoksyna A jest bardzo odporna na obróbkę termiczną, jej rozkład wymaga znacznie wyższych temperatur sięgających około 200°C, niemniej jednak skutkuje to redukcją nie wyższą niż 30% (Duarte i wsp. 2010; Cano-Sancho i wsp. 2013).

Badania dotyczące wpływu procesów technologicznych na poziom alkaloidów są fragmentaryczne. Bryła i wsp. (2019) badali stabilność alkaloidów sporyszu w procesie pieczenia chleba żytniego odnotowując redukcję dopiero po zastosowaniu obróbki termicznej, po której stężenie spadło o 22%. Picron i wsp. (2018) wykazali, że tylko 16–28% zanieczyszczeń pyrolizydynowych alkaloidów zostało skutecznie przeniesionych z suchego materiału do naparu podczas procesu parzenia ziół. Marin-Saez i wsp. (2019) dowiedli, że podczas zaparzania herbaty czy gotowania makaronu większość alkaloidów tropanowych ulega degradacji bądź migruje do wody (do 92%) i wykazali, że niewielki procent początkowych stężeń tych związków pozostał w przetworzonym produkcie.

Metody fizyczne z zastosowaniem czynnika mechanicznego (obieranie, homogenizacja, sortowanie, wyciskanie soku, prasowanie itp.) są także bardzo wydajne w redukcji poziomów stężeń toksyn obecnych w żywności. Przykładowo usuwanie mykotoksyn poprzez ręczne sortowanie zbóż, orzechów i owoców przez rolników, a także automatyczne sortowanie przemysłowe znacznie obniża średnią zawartość mykotoksyn fuzaryjnych, np. redukcja 40% ZON, 63% DON, a nawet do 100% NIV (Tibola i wsp. 2016). Han i wsp. (2013) w procesie obierania i usuwania gniazd nasiennych z jabłek odnotowali obniżenie poziomu spirotetramatu o 76%. Innym przykładem jest wykorzystanie ultradźwięków w usuwaniu pozostałości ś.o.r. (Roknul Azam i wsp. 2020). Mycie wspomagane ultradźwiękami okazało się efektywne w usuwaniu pozostałości ś.o.r. z truskawek, np. 85% redukcji tetrakonazolu (Łozowicka i wsp. 2016b).

W **metodach chemicznych** stosuje się dodatek różnych środków chemicznych, m.in. detergentów, rozpuszczalników, kwasów (np. kwas mlekowy, kwas mrówkowy itp.), zasad (np. wodorotlenek sodu, metyloamina, amoniak), olejów, wody, a także utleniaczy (np. ozon, nadtlenek wodoru itp.), reduktorów (np. wodorosiarczek sodu), składników żywności czy roślin leczniczych (np. przyprawy, wyciągi z ziół itp.) (rys. 3) (Liang i wsp. 2012; Misra 2015; Karlovsky i wsp. 2016). Niezwykle istotne w przypadku tych metod jest, aby zabieg nie pogarszał jakości odżywczej, tekstury oraz smaku żywności.

Przedmiotem wielu badań jest sprawdzenie przydatności chemicznych metod przetwarzania do niszczenia lub inaktywacji mykotoksyn obecnych w ziarnach zbóż (Kaushik 2015). Mykotoksyny można detoksykować chemicznie poprzez reakcję ze składnikami żywności i środkami technicznymi, a reakcje te ułatwione są przez wysoką temperaturę oraz warunki alkaliczne lub kwasowe. Zastosowanie chemikaliów w połączeniu z opisanymi powyżej zabiegami fizycznymi może zwiększyć skuteczność degradacji mykotoksyn. Jednym z procesów stosowanych w celu obniżenia poziomu aflatoksyn jest nikstamalizacja (namaczanie, gotowanie w roztworze alkalicznym i łuszczenie ziaren), która jest stosowana podczas produkcji tortilli kukurydzianych, chipsów tortilli oraz chipsów kukurydzianych i daje redukcję do 78% poziomu aflatoksyn (Schaarschmidt i Fauhl-Hassek 2019).

Nowatorską technologią zdobywającą szerokie uznanie w przemyśle przetwórczym jest zastosowanie ozonu (Pandiselvam i wsp. 2020), który nie wykazuje niekorzystnego wpływu na zmianę koloru i tekstury surowca. Skuteczność ozonu zarówno w postaci gazu, jak i rozpuszczonego w wodzie, wynika z uwolnionych rodników hydroksylowych (Tekile i wsp. 2017). Gabler i wsp. (2010) w wyniku działania ozonu w stanie gazu z wysoką efektywnością zredukowali pozostałości fenheksamidu, cyprodinilu, pirymetanilu i pyraklostrobiny w winogronach (od 68 do 100%). Ikeura i wsp. (2011) w procesie mycia wodą wzbogaconą ozonem z wysoką efektywnością usunęli pozostałości fenitrotionu z warzyw liściastych do 91%. Łozowicka i wsp. (2016b) poprzez mycie truskawek wodą ozonowaną uzyskali obniżenie poziomu dziesięciu fungicydów i sześciu insektycydów w zakresie 36–75%.

Alternatywnymi metodami mającymi duże szanse rozwoju, które skutecznie obniżają poziomy pozostałości substancji toksycznych, są **metody biologiczne**. Metody biologiczne wykorzystują m.in. mikroorganizmy, koncentrując się na poszukiwaniu drobnoustrojów, które skutecznie metabolizowałyby toksyny, a jednocześnie nie wytwarzały toksycznych metabolitów, które stanowią dodatkowe zagrożenie dla zdrowia ludzi (rys. 3). Zdecydowana większość z tych metod dotyczy eliminacji mykotoksyn. Piotrowska (2012) wskazała, że wykorzystanie bakterii fermentacji mlekowej np. *Lactobacillus*, *Bifidobacterium*, *Propionibacterium* i *Lactococcus* oraz drożdży np. *Saccharomyces cerevisiae* budzi szczególne zainteresowanie ze względu na ich korzystne oddziaływanie na człowieka, dlatego też są szeroko stosowane w fermentacji i konserwowaniu żyw-

ności m.in. do usuwania mykotoksyn w żywności i paszach. Shetty i Jespersen (2006) wykazali, że te dwie unikalne grupy mikroorganizmów są skuteczne w odkażaniu mikrobiologicznym. Jak donoszą, większość szczepów drożdży ma zdolność wiązania aflatoksyny B1 z efektywnością ponad 15%, a bakterie *Lactobacillus plantarum* w zakresie 40–59%. Autorzy wskazali na możliwość wykorzystania martwych drożdży odpowiednich szczepów *Saccharomyces*, jako adsorbentów do odkażania ochratoksyny A w praktyce winiarskiej (aż 90% adsorpcji toksyny w ciągu pierwszych 5 minut).

Niektóre gatunki grzybów mają zdolność degradacji mykotoksyn np. *Aspergillus*, *Alternaria*, *Candida*, *Penicillium* czy *Rhizopus* i wykazały zdolność do degradacji różnych mykotoksyn (Adebo i wsp. 2015). Mykotoksyny można także usunąć przez detoksykację enzymatyczną. Niektóre enzymy zdolne do transformacji mykotoksyn występują naturalnie w artykułach spożywczych lub są wytwarzane podczas fermentacji, ale bardziej efektywną detoksykację można osiągnąć przez celowe wprowadzenie oczyszczonych enzymów, takich jak np. oksydaza, peroksydaza, lakaza, reduktaza, esteraza, karboksyloesteraza, aminotransferaza, laktonohydrolaza (Loi i wsp. 2017).

Chilaka i wsp. (2019) ocenili wpływ fermentacji na poziom mykotoksyn fuzaryjnych w pokarmach dla niemowląt. Zmniejszenie stężeń wszystkich badanych mykotoksyn zaobserwowano po 36 godzinach fermentacji zmielonej kukurydzy w trakcie produkcji tzw. „ogi" (m.in. fumonizyny B-1, zearalenonu, deoksyniwalenolu i toksyny T-2), a dalsze mielenie i przesiewanie dało redukcję poziomów powyżej 70%.

Metody oznaczania substancji toksycznych w roślinach rolniczych i ich produktach / Determination methods of toxic substances in agricultural plants and their products

Metoda analityczna to strategiczna koncepcja oznaczania analitu w konkretnym obiekcie badań, obejmująca proces od pobrania próbki, ekstrakcji i oczyszczania, poprzez pomiar daną techniką do otrzymania wyniku badania. Wybór odpowiedniej metody oznaczania jest czynnością zasadniczą przed wykonaniem właściwej analizy, i decydują o nim różne potrzeby i ograniczenia (Szczepaniak 2017). Odpowiednio dobrana metoda oznaczania musi spełniać pewne kryteria analityczne pozwalające na uzyskanie poprawnego wyniku analizy, m.in. są to precyzja, dokładność, czułość, selektywność, odtwarzalność itp. (European Standard EN 15662:2018).

Wyzwaniem nowoczesnej analityki jest objęcie wszystkich grup związków jednym tokiem analitycznym ze względu na fakt, iż charakteryzują się one zróżnicowanymi właściwościami fizykochemicznymi oraz występują często na niskich poziomach stężeń (Trojanowicz 2013). Dodatkowy problem analityczny stanowi złożoność matrycy. Rośliny rolnicze są zróżnicowane pod względem zawartości składników nieorganicznych, jak i organicznych, takich jak: pigmenty (np. karotenoidy w marchwi, chlorofil w warzywach kapustnych i liściastych), lipidy (np. sterole w roślinach strączkowych, kwasy tłuszczowe np. w soi, nasionach rzepaku), kwasy (np. owoce jagodowe, cytrusy), cukry (np. ziemniaki, buraki), białka (np. zboża), mogących mieć wpływ na prawidłową analizę chromatograficzną (Namieśnik 2003).

W wyniku przeglądu literaturowego dotyczącego metod oznaczania danej grupy substancji toksycznych w roślinach rolniczych za lata 2010−2021 największą liczbę publikacji w bazie Science Direct odnaleziono dla pestycydów (14 687 rekordów), następnie alkaloidów (3109 publikacji), a najmniej poświęconych mykotoksynom (2167 artykułów) (rys. 2b). Na podstawie tych danych, można stwierdzić, że w przypadku ś.o.r. wiele metod oznaczania zostało dotychczas opracowanych i opublikowanych. Natomiast, jeśli chodzi o toksyny pochodzenia naturalnego, to zdecydowanie mniej jest publikacji naukowych dotyczących metod ich oznaczania. Jest to tematyka nowa, stale rozwijająca się, ale stanowiąca aktualnie równie istotne zagadnienie badawcze.

Stąd też, obecnie zdecydowana większość opublikowanych metod analizy toksyn w płodach rolnych oraz żywności, wymaga intensywnego opracowywania w zakresie przygotowania próbek oraz oczyszczania. Autorzy publikacji wykorzystują metody analityczne bazujące na ekstrakcji ciało stałe-ciecz (solid-liquid extraction, SLE) lub ciecz-ciecz (liquid-liquid extraction, LLE), rozproszeniu matrycy na fazie stałej (matrix solid phase extraction, MSPD), czy ekstrakcji do fazy stałej (solid phase extraction, SPE) lub mikroektrakcji do fazy stałej (solid-phase microextraction, SPME) (Samsidar i wsp. 2018). W celu oddzielenia z matrycy substancji interferujących od oznaczanych analitów, stosuje się różnego rodzaju sorbenty: modyfikowane żele krzemionkowe, PSA (primary secondary amine), węgiel aktywny GCB (graphitized carbon black), Florisil, ziemię okrzemkową czy chitynę (Zhao i wsp. 2014; Hrynko i wsp. 2019).

Szerokie zastosowanie i uznanie wśród analityków w ostatniej dekadzie znajduje metoda QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe). Stosuje się ją zarówno w analizie pozostałości ś.o.r. (Łozowicka i wsp. 2016a; SANTE 2019; Narenderan i wsp. 2020), jak i alkaloidów (Ng i wsp. 2013; Kaczyński i Łozowicka 2020) oraz mykotoksyn (Fernandez-Cruz i wsp. 2010; Zhang i wsp. 2018b; Yang i wsp. 2020) w różnorodnym materiale roślinnym, m.in. owocach, warzywach, zbożach czy ziołach.

W ostatnich latach w literaturze naukowej widoczny jest trend wykorzystania nowych możliwości analitycznych. Do analizy jakościowej i ilościowej naturalnych oraz syntetycznych substancji toksycznych stosowane są głównie techniki chromatografii gazowej i cieczowej sprzężone ze spektrometrią mas (GC-LC/MS/MS) umożliwiające analizę wielu substancji jednocześnie tzw. multimetody (multi residue method, MRM) (Zhao i wsp. 2014), rzadziej stosuje się metody

oznaczania pojedynczych związków lub grupy związków (single residue method, SRM) (Narenderan i wsp. 2020; Yang i wsp. 2020). Chromatografia cieczowa ma przewagę nad chromatografią gazową, pozwala na oznaczanie związków nietrwałych i niestabilnych termicznie, jednakże metody te powinny być traktowane jako uzupełniające się.

Podsumowanie / Summation

W pracy scharakteryzowano wpływ procesów technologicznych na poziomy stężeń naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych w roślinach rolniczych i ich produktach oraz przedstawiono aktualne metody oznaczania alkaloidów, mykotoksyn i pozostałości pestycydów w różnorodnych matrycach pochodzenia roślinnego na przykładzie danych literaturowych.

W wyniku dokonanego przeglądu można stwierdzić, iż analityczne oznaczanie i monitorowanie poziomu stężeń substancji niebezpiecznych w roślinach i produktach rolniczych, jak również poszukiwanie i opracowywanie skutecznych metod ich eliminacji jest tematyką niezwykle istotną, wymagającą ciągłego rozwoju celem poprawy bezpieczeństwa żywności, a przez to zdrowia konsumentów.

Literatura / References

Adebo O.A., Njobeh P.B., Gbashi S., Nwinyi O.C., Mavumengwana V. 2015. Review on microbial degradation of aflatoxins. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 57 (15): 3208–3217. DOI: 10.1080/10408398.2015.1106440

Bonnechère A., Hanot V., Jolie R., Hendrickx M., Bragard C., Bedoret T., van Loco J. 2012a. Processing factors of several pesticides and degradation products in carrots by household and industrial processing. Journal of Food Research 1 (3): 68–83. DOI: 10.5539/jfr.v1n3p68

Bonnechère A., Hanot V., Jolie R., Hendrickx M., Bragard C., Bedoret T., van Loco J. 2012b. Effect of household and industrial processing on levels of five pesticide residues and two degradation products in spinach. Food Control 25 (1): 397–406. DOI: 10.1016/j.foodcont.2011.11.010

Boruch M., Król B. 1993. Procesy technologiczne żywności. Skrypty dla szkół wyższych (K. Jabłonowski, red.). Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 254 ss. http://cybra.lodz.pl/Content/418/Procesy_technologii_zywnosci.pdf

Bryła M., Ksieniewicz-Woźniak E., Waśkiewicz A., Podolska G., Szymczyk K. 2019. Stability of ergot alkaloids during the process of baking rye bread. LWT-Food Science and Technology 110: 269–274. DOI: 10.1016/j.lwt.2019.04.065

Camara M.A., Cermeño S., Martínez G., Oliva J. 2020. Removal residues of pesticides in apricot, peach and orange processed and dietary exposure assessment. Food Chemistry 325: 126936. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126936

Cano-Sancho G., Sanchis V., Ramos A.J., Marin S. 2013. Effect of food processing on exposure assessment studies with mycotoxins. Food Additives and Contaminants A 30 (5): 867–875. DOI: 10.1080/19440049.2013.793824

Chilaka C.A., De Boevre M., Atanda O.O., De Saeger S. 2019. Fate of Fusarium mycotoxins during processing of Nigerian traditional infant foods (ogi and soybean powder). Food Research International 116: 408–418. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.08.055

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 2020. The 2018 European Union report on pesticide residues in food. EFSA Journal 18 (4): 6057. DOI: 10.2903/j.efsa.2020.6057

European Standard EN 15662:2018. Foods of plant origin - Multimethod for the determination of pesticide residues using GC- and LC-based analysis following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE - Modular QuEChERS-method.

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

Gabler F.M., Smilanick J.L., Mansour M.F., Karaca H. 2010. Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest graymold and fungicide residues on table grapes. Postharvest Biology and Technology 55 (2): 85–90. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2009.09.004

Guldiken B., Ozkan G., Catalkaya G., Ceylan F.D., Ekin Yalcinkaya I., Capanoglu E. 2018. Phytochemicals of herbs and spices: Health versus toxicological effects. Food and Chemical Toxicology 119: 37–49. DOI: 10.1016/j.fct.2018.05.050

Han Y., Xu J., Dong F., Li W., Liu X., Li Y., Kong Z., Zhu Y., Liu N., Zheng Y. 2013. The fate of spirotetramat and its metabolite spirotetramat-enol in apple samples during apple cider processing. Food Control 34 (2): 283–290. DOI: 10.1016/j.foodcont.2013.05.009

Holland P.T., Hamilton D., Ohlin B., Skidmore M.W. 1994. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. Pure & Applied Chemistry 66 (2): 335–356. DOI: 10.1351/pac199466020335

Hrynko I., Łozowicka B., Kaczyński P. 2019. Comprehensive analysis of insecticides in melliferous weeds and agricultural crops using a modified QuEChERS/LC-MS/MS protocol and of their potential risk to honey bees (*Apis mellifera* L.). Science of the Total Environment 657: 16–27. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.470

Ikeura H., Kobayashi F., Tamaki M. 2011. Removal of residual pesticides in vegetables using ozone microbubbles. Journal of Hazardous Materials 186 (1): 956–959. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.094

Ioi J.D., Zhou T., Tsao R., Marcone M.F. 2017. Mitigation of patulin in fresh and processed foods and beverages. Toxins (Basel) 9 (5): 157. DOI: 10.3390/toxins9050157

Jankowska M., Kaczyński P., Łozowicka B. 2020. Metabolic profile and behavior of clethodim and spirotetramat in herbs during plant growth and processing under controlled conditions. Scientific Reports 10 (1): 1323. DOI: 10.1038/s41598-020-58130-3

Jankowska M., Łozowicka B., Kaczyński P. 2019. Comprehensive toxicological study over 160 processing factors of pesticides in selected fruit and vegetables after water, mechanical and thermal processing treatments and their application to human health risk assessment. Science of the Total Environment 652: 1156–1167. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.324

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: 113351. DOI: 10.1016/j.jpba.2020.113351

Karlovsky P., Suman M., Berthiller F., De Meester J., Eisenbrand G., Perrin I., Oswald I.P., Speijers G., Chiodini A., Recker T., Dussort P. 2016. Impact of food processing and detoxification treatments on mycotoxin contamination. Mycotoxin Research 32: 179–205. DOI: 10.1007/s12550-016-0257-7

Kaushik G. 2015. Effect of processing on mycotoxin content in grains. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 55 (12): 1672–1683. DOI: 10.1080/10408398.2012.701254

Kaushik G., Satya S., Naik S.N. 2009. Food processing a tool to pesticide residue dissipation – a review. Food Research International 42 (1): 26–40. DOI: 10.1016/j.foodres.2008.09.009

Keikotlhaile B.M., Spanoghe P., Steurbaut W. 2010. Effects of food processing on pesticide residue in fruits and vegetables: A meta-analysis approach. Food and Chemical Toxicology 48 (1): 1–6. DOI: 10.1016/j.fct.2009.10.031

Kumari B. 2008. Effects of household processing on reduction of pesticide residues in vegetables. Journal of Agricultural and Biological Science 3 (4): 46–51.

Liang Y., Wang W., Shen Y., Liu Y., Liu X.J. 2012. Effects of home preparation on organophosphorus pesticide residues in raw cucumber. Food Chemistry 133 (3): 636–640. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.01.016

Liu M., Cao Y., Lv D., Zhang W., Zhu Z., Zhang H., Chai Y. 2017. Effect of processing on the alkaloids in *Aconitum* tubers by HPLC-TOF/MS. Journal of Pharmaceutical Analysis 7 (3): 170–175. DOI: 10.1016/j.jpha.2017.01.001

Loi M., Fanelli F., Liuzzi V., Logrieco A., Mulè G. 2017. Mycotoxin biotransformation by native and commercial enzymes: present and future perspectives. Toxins 9 (4): 111. DOI: 10.3390/toxins9040111

Ludwicki J.K., Czaja K., Góralczyk K., Stuciński P. 2011. Probabilistyczna i deterministyczna ocena ryzyka w bezpieczeństwie żywności. [Probabilistic and deterministic risk assessment in food safety] (J.K. Ludwicki, red.). Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, Warszawa.

Łozowicka B., Ilyasova G., Kaczyński P., Jankowska M., Rutkowska E., Hrynko I., Mojsak P., Szabuńko J. 2016a. 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., Jankowska M., Hrynko I., Kaczyński P. 2016b. Removal of 16 pesticide residues from strawberries by washing with tap and ozone water, ultrasonic cleaning and boiling. Environmental Monitoring and Assessment 188 (1): 51. DOI: 10.1007/s10661-015-4850-6

Łozowicka B., Jankowska M., Kaczyński P. 2016c. The behavior of selected pesticide residues in blackcurrants during technological processing monitored by LC/MS/MS. Chemical Papers 70 (5): 545–555. DOI: 10.1515/chempap-2015-0244

Łozowicka B., Jankowska M., Rutkowska E. 2016d. Investigations on fungicide removal from broccoli by various processing methods. Desalination and Water Treatment 57 (3): 1564–1572. DOI: 10.1080/19443994.2014.988408

Marin-Sáez J., Romero-González R., Garrido Frenich A. 2019. Effect of tea making and boiling processes on the degradation of tropane alkaloids in tea and pasta samples contaminated with Solanaceae seeds and coca leaf. Food Chemistry 287: 265–272. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.02.091

Milani J., Maleki G. 2014. Effects of processing on mycotoxin stability in cereals. Journal of Science and Food Agriculture 94 (12): 2372–2375. DOI: 10.1002/jsfa.6600

Misra N.N. 2015. The contribution of non-thermal and advanced oxidation technologies towards dissipation of pesticide residues. Trends in Food Science and Technology 45 (2): 229–244. DOI: 10.1016/j.tifs.2015.06.005

Mohammed M.A., Mohamed E.A., Yagoub A.E.A., Mohamed A.R., Babiker E.E. 2017. Effect of processing methods on alkaloids, phytate, phenolics, antioxidants. Activity and minerals of newly developed lupin (*Lupinus albus* L.) cultivar. Journal of Food Processing and Preservation 41 (1): e12960. DOI: 10.1111/jfpp.12960

Namieśnik J. 2003. Trendy w analityce i monitoringu środowiskowym. s. 1–32. W: Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym (J. Namieśnik, W. Chrzanowski, P. Szpinek, red.). Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk, 776 ss. ISBN 83-919081-1-9. http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka_polska/Rozdzialy/rozdzial_001.pdf

Narenderan S.T., Meyyanathan S.N., Babu B. 2020. Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques. Food Research International 133: 109141. DOI: 10.1016/j.foodres.2020.109141

Ng S.W., Ching C.K., Chan A.Y., Mak T.W. 2013. Simultaneous detection of 22 toxic plant alkaloids (aconitum alkaloids, solanaceous tropane alkaloids, sophora alkaloids, strychnos alkaloids and colchicine) in human urine and herbal samples using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography B 942–943: 63–69. DOI: 10.1016/j.jchromb.2013.10.020

Pandiselvam R., Kaavya R., Jayanath Y., Veenuttranon K., Lueprasitsakul P., Divya V., Kothakota A., Ramesh S.V. 2020. Ozone as a novel emerging technology for the dissipation of pesticide residues in foods – a review. Trends in Food Science and Technology 97: 38–54. DOI: 10.1016/j.jchromb.2013.10.020

Park S.H., Lamsal B.P., Balasubramaniam V.M. 2008. Principles of food processing. Chapter 1. s. 1–15. W: Food Processing: Principles and Applications. Second edition (S. Clark, S. Jung, B. Lamsal, red.). John Wiley & Sons, 578 ss. ISBN 978-047-067-11-46. DOI: 10.1002/9781118846315.ch1

Picron J.-F., Herman M., Van Hoeck E., Goscinny S. 2018. Analytical strategies for the determination of pyrrolizidine alkaloids in plant based food and examination of the transfer rate during the infusion process. Food Chemistry 266: 514–523. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.06.055

Piotrowska M. 2012. Wykorzystanie mikroorganizmów do usuwania mikotoksyn z żywności i pasz. [Using of microorganisms for mycotoxin removal from food and feed]. Postępy Mikrobiologii 51 (2): 109–119.

Roknul Azam S.M., Ma H., Xu B., Devi S., Siddique M.A.B., Stanley S.L., Bhandari B., Zhu J. 2020. Efficacy of ultrasound treatment in the removal of pesticide residues from fresh vegetables: A review. Trends in Food Science and Technology 97: 417–432. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.01.028

Samsidar A., Siddiqueea S., Shaarani S.M. 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

SANTE 2019. Document No. SANTE/12682/2019. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/AqcGuidance_SANTE_2019_12682.pdf

Schaarschmidt S., Fauhl-Hassek C. 2019. Mycotoxins during the processes of nixtamalization and tortilla production. Toxins 11 (4): 227. DOI: 10.3390/toxins11040227

Scholz R. 2018. European database of processing factors for pesticides. EFSA supporting publication 2018:EN-1510, 50 ss. DOI: 10.2903/sp.efsa.2018.EN-1510

Shetty P.H., Jespersen L. 2006. Saccharomyces cerevisiae and lactic acid bacteria as potential mycotoxin decontaminating agents. Trends in Food Science and Technology 17 (2): 48–55. DOI: 10.1016/j.tifs.2005.10.004

Szczepaniak W. 2017. Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 207 ss.

Tamaki M., Ikeura H. 2012. Removal of residual pesticides in vegetables using ozone microbubbles. Chapter 5. s. 85–100. W: Pesticides: Recent Trends in Pesticide Residue Assay (R.P. Soundararajan, red.). InTech, Rijeka, Croatia. ISBN 978-953-51-0681-4. DOI: 10.5772/48744

Tekile A., Kim I., Lee J.-Y. 2017. Applications of ozone micro- and nanobubble technologies in water and wastewater treatment: review. Journal of the Korean Society of Water and Wastewater 31 (6): 481–490. DOI: 10.11001/jksww.2017.31.6.481

Tibola C.S., Fernandes J.M.C., Guarienti E.M. 2016. Effect of cleaning, sorting and milling processes in wheat mycotoxin content. Food Control 60: 174–179. DOI: 10.1016/j.foodcont.2015.07.031

Timme G., Walz-Tylla B. 2004. Effects of food preparation and processing on pesticide residues in commodities of plant origin. Chapter 4. s. 121–148. W: Pesticide Residues in Food and Drinking Water: Human Exposure and Risks (D. Hamilton, S. Crossley, red.). John Wiley & Sons, 363 ss. ISBN 978-047-148-99-17. DOI: 10.1002/0470091614.ch4

Trojanowicz M. 2013. Challenges of modern analytical chemistry. Modern Chemistry and Applications Journal 1 (4): 113. DOI: 10.4172/2329-6798.1000e113

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 and Technology 96: 233–252. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.12.021

Zhang C., Chen J., Zhang J., Wei S., Ji H., Wu X., Ma W., Chen J. 2018a. Different processing methods change the oral toxicity induced by *Sophora alopecuroides* seeds and the contents of five main toxic alkaloids from the ethanol extracts determined by a validated UHPLC-MS/MS assay. Revista Brasileira de Farmacognosia 28 (4): 481–488. DOI: 10.1016/j.bjp.2018.04.007

Zhang L., Dou X.W., Zhang C., Logrieco A.F., Yang M.H. 2018b. A review of current methods for analysis of mycotoxins in herbal medicines. Toxins (Basel) 10 (2): 65. DOI: 10.3390/toxins10020065

Zhao M.A., Feng Y.N., Zhu Y.Z., Kim J.H. 2014. Multi-residue method for determination of 238 pesticides in chinese cabbage and cucumber by liquid chromatography-andem mass spectrometry: comparison of different purification procedures. Journal of Agricultural and Food Chemistry 62 (47): 11449–11456. DOI: 10.1021/jf504570b