

Mgr inż. Lucyna DOBEK  
Dr n. wet. inż. Magdalena POLAK-ŚLIWIŃSKA  
Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności, Wydział Nauki o Żywności  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

## OCENA STOPNIA REDUKCJI PATULINY W ROZTWORACH MODELOWYCH, IMITUJĄCYCH NAPÓJ JABŁKOWY®

### Evaluation of the degree of patulin reduction in model solutions, imitating apple beverage®

Celem artykułu jest przedstawienie wyników badań dotyczących określenia stopnia redukcji patuliny, pod wpływem działania takich czynników, jak: różne pH, obecność kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) oraz kwasu askorbinowego w układach modelowych, imitujących napój jabłkowy. Redukcję patuliny analizowano po 7 dniach, 1 miesiącu oraz 6 miesiącach oddziaływania zastosowanych czynników. W celu oceny wpływu pH na stabilność patuliny zastosowano roztwory o pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,5. Po upływie tygodnia redukcja poziomu patuliny wynosiła dla podanych wartości pH, odpowiednio: 0,40; 17,56; 0,44 oraz 0,16%, w stosunku do początkowego stężenia toksyny. W ciągu 1 miesiąca, zawartość toksyny obniżyła się, dla tych samych wartości pH, odpowiednio o: 15,91; 25,93; 3,35 i 9,96%, natomiast po 6 miesiącach stopień redukcji wynosił 16,27 i 32,94% odpowiednio przy pH 3,0 i 4,0 oraz 100% przy pH 5,0 i 6,5. Stabilność patuliny w obecności EDTA oraz kwasu askorbinowego oceniano w układzie modelowym o pH 4,0, z dodatkiem kwasu askorbinowego w stężeniach 2, 4 oraz 5 mg/ml. Stopień redukcji patuliny w obecności EDTA po upływie tygodnia oraz 1 i 6 miesięcy był równy odpowiednio: 0,22; 38,75 oraz 43,83%. Pod wpływem dodatku kwasu askorbinowego patulina uległa 100% redukcji już po tygodniu przechowywania próbek, niezależnie od wielkości zastosowanego stężenia witaminy. Spadek stężenia toksyny był proporcjonalny do czasu trwania eksperymentu.

The aim of this study was to determine the degree of reduction of patulin, under the influence of factors such as different pH, the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and ascorbic acid in model systems, imitating apple beverage. The reduction of patulin was analyzed after 7 days, 1 and 6 months influence of applied factors. To evaluate the effect of pH on the stability of patulin, used solutions at pH 3.0, 4.0, 5.0, 6.5. After one week, patulin reduction was 0.40, 17.56, 0.44 and 0.16%, respectively of the used values of pH, for relative to the initial concentration of the toxin. Within 1 month, toxin content decreased, for the same pH values respectively: 15.91, 25.93, 3.35 and 9.96%, whereas at 6 months the reduction was 16.27 and 32.94% for pH 3.0 and 4.0, and 100% at pH 5.0 and 6.5. The stability of patulin in the presence of EDTA and ascorbic acid were evaluated in a model system at pH 4.0, with the addition of ascorbic acid at concentrations of 2, 4 and 5 mg / ml. The reduction of patulin in the presence of EDTA after one week, and 1 and 6 month, respectively was equal to 0.22, 38.75 and 43.83%. Upon the addition of ascorbic acid was 100% reduction of patulin, after one week of storage of samples, regardless of the size of the concentration of the vitamin. The reduced concentration of toxin was proportional to the duration of the experiment.

### WSTĘP

Polska utrzymuje się w światowej czołówce jako producent jabłek oraz zagęszczonego soku jabłkowego [17]. Najwięcej polskich jabłek eksportuje się do Rosji, Białorusi oraz Ukrainy, ale także na zachód do Niemiec [17]. 1 sierpnia 2014 roku Federalna Służba Nadzoru Weterynaryjnego i Fitosanitarne Federacji Rosyjskiej (*Rossselchoznadzor*) wprowadziła embargo, dotyczące czasowego ograniczenia wwozu z Polski do Rosji owoców i warzyw, co spowodowało zmiany w eksporcie krajowych jabłek [16] i zmieniło możliwości ich zagospodarowania.

Warto przypomnieć, że sokiem owocowym nazywamy wyrób zdolny do fermentacji, lecz niesfermentowany,

otrzymany z jadalnych części zdrowych, świeżych lub schłodzonych, bądź zamrożonych, dojrzałych owoców, jednego lub większej liczby gatunków, posiadający smak i zapach oraz barwę charakterystyczne dla soku z owoców, z których wyrób jest wytwarzany [9]. Z chwilą wprowadzenia nowej dyrektywy 2012/12/UE dosładzanie soków stało się sprzeczne z prawem. Soki owocowe wyprodukowane po 28 października 2013 r. nie mogą zawierać dodatku cukru, a jedynie cukry naturalnie występujące w owocach [9]. Wartości odżywcze soków oraz ich jakość są zbliżone do wartości użytych do ich produkcji surowców. Soki klarowne jedynie te, które są nieco bogatsze w cukry, nie zawierają błonnika [9]. Z definicji przedstawionych w dyrektywie 2012/12/UE wynika, że półproduktami do wytwarzania

soków i nektarów owocowych mogą być składniki otrzymane z jadalnej części owocu jednego lub większej ilości gatunków. Mogą to być soki bezpośrednie lub świeże (NFC), odwodnione soki owocowe, zagęszczone soki, przeciery, zagęszczone przeciery, komórki miąższu, aromaty, soki wyekstrahowane wodą z surowca, z którego nie można wytłoczyć soku [9]. Wciąż brakuje jednak przepisów unijnych dotyczących jakości handlowej i definicji jakościowej napojów. Napojem owocowym, warzywnym, owocowo-warzywnym może być każdy płynny produkt nie należący do kategorii soków, bądź nektarów, klarowny lub mętny, nie zawierający lub zawierający śladowe ilości surowca owocowego lub warzywnego, ale także taki, który zawiera około 100% składnika owocowego lub warzywnego [9]. Stąd, jeśli do soku owocowego wprowadzono substancję konserwującą to taki produkt nie może być traktowany jako sok, a jedynie napój. Jedynym ograniczeniem w produkcji napojów jest konieczność używania dopuszczonych prawem unijnym składników do ich produkcji, w tym substancji stabilizujących, syntetycznych aromatów, barwników, substancji konserwujących i innych dodatkowych [9]. Nową kategorią produktów o charakterze napojów są tzw. „smoothies” [9]. Według definicji Kodeksu Praktyki AIJN „smoothies owocowe” są to napoje produkowane z mieszaniny owoców, przecieru owocowego z ewentualnym dodatkiem cząstek owoców. Soki i przeciery do produkcji napojów owocowych typu „smoothies” muszą być przygotowane zgodnie z dyrektywą 2012/12/UE i nie mogą zawierać żadnych niedozwolonych substancji dodatkowych [9]. Popularny staje się również rynek herbat mrożonych (*Ice Tea*), z których część jest produkowana z dodatkiem soków owocowych [9]. Zatem zważywszy na duże zapotrzebowanie na tego typu produkty, istotna jest jakość owoców i warzyw użyta do przetwórstwa.

Towarzystwo Rozwoju Sadów Karłowych podało, iż w 2014 roku odnotowano rekordowy zbiór jabłek we wszystkich 28 krajach Unii Europejskiej, w tym także w Polsce [18]. Wprowadzone przez Rosję embargo oraz rekordowy zbiór jabłek w poprzednim sezonie, spowodowały trudności z zagospodarowaniem krajowych jabłek [18]. Mimo tego, iż jabłka należą do surowców, które można przechowywać przez długi czas, nieodpowiednie warunki magazynowania mogą doprowadzić do gnicia owoców uszkodzonych i dotkniętych chorobami. Stwarza to warunki do rozwoju grzybów toksynotwórczych oraz syntezy mikotoksyn [2, 3, 14]. Przetworzenie zanieczyszczonego w ten sposób surowca może doprowadzić do powstania produktu niebezpiecznego dla zdrowia konsumenta.

Jedną z najlepiej poznanych oraz najczęściej izolowanych mikotoksyn z jabłek i produktów jabłkowych jest patulina [2, 8, 10, 15]. Patulina to wtórny metabolit, syntetyzowany przez rozwijające się w zakresie temperatur 0-42°C [14] grzyby z rodzaju: *Penicillium*, *Aspergillus* oraz *Byssochlamys*. Najważniejszym spośród nich jest *Penicillium expansum* [11]. Patulina syntetyzowana jest w zakresie pH od 3,5 do 6,5, przy czym według danych literaturowych wykazuje stabilność w środowisku kwaśnym [1, 14]. Toksyna ta wpływa negatywnie na funkcjonowanie błon plazmatycznych, hamuje syntezę RNA oraz białek [14], jest odpowiedzialna za uszkodzenie komórek nabłonkowych jelit, wywołuje choroby układu pokarmowego, podrażnienia żołądka, nudności, wymioty, owrzodzenia oraz krwawienia [7].

Patulina wykazuje działanie teratogenne, immunotoksyczne, genotoksyczne, neurotoksyczne, a także rakotwórcze i mutagenne [2, 4]. Zaplesniałe owoce nie stanowią zagrożenia dla zdrowia człowieka, ponieważ się ich nie spożywa. Problem pojawia się w sytuacji, gdy surowce zanieczyszczone tą toksyną zostają skierowane do przetwórstwa [14]. Dlatego stała kontrola jakości surowców wykorzystywanych w przetwórstwie oraz produktów gotowych jest bardzo ważną kwestią.

Kodeks Żywnościowy podaje metody ograniczające kontaminację soku jabłkowego patuliną, które oparte są na dobrej praktyce rolniczej (GAP) oraz dobrej praktyce produkcyjnej (GMP) [2].

Maksymalne tolerowane dzienne pobranie patuliny ustalone przez Komitet Naukowy ds. Żywności Unii Europejskiej wynosi 0,4 µg/ kg masy ciała [11].

W Polsce aktualnie obowiązującym aktem prawnym wskazującym dopuszczalne zawartości patuliny w środkach spożywczych jest Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 – z dnia 19 grudnia 2006 r., ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych (Tabela 1) [12].

**Tabela 1. Dopuszczalne poziomy patuliny w środkach spożywczych**

**Table 1. Acceptable levels of patulin in foodstuffs**

Produkt	Maksymalny poziom zanieczyszczenia (µg/kg)
Soki owocowe, koncentrat soków owocowych po rozcieńczeniu wodą oraz nektary owocowe	50
Napoje alkoholowe, cydr i inne sfermentowane napoje otrzymywane z jabłek lub zawierające sok jabłkowy	50
Produkty z jabłek stałe, włączając puree jabłkowe, kompot jabłkowy, przeznaczone do bezpośredniej konsumpcji	25
Sok jabłkowy i produkty jabłkowe stałe, włączając puree i kompot jabłkowy dla niemowląt i małych dzieci, które są oznakowane i sprzedawane jako przeznaczone dla niemowląt i małych dzieci; inna żywność dla dzieci	10

**Źródło:** Rozporządzenie Komisji (WE) NR 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych [12]

**Source:** Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006, setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs [12]

W kontekście zagrożenia, jakie niosą ze sobą mikotoksyny poszukuje się skutecznych metod ich dekontaminacji w żywności i paszach. Przeprowadzone badania miały na celu ocenę stopnia redukcji patuliny w układach modelowych, imitujących napój jabłkowy, pod wpływem działania różnego pH roztworu, obecności kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) oraz kwasu askorbinowego, w okresie 7 dni, 1 i 6 miesięcy przechowywania w temperaturze 6 °C, z zastosowaniem metody HPLC.

## MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiał do badań stanowiły mieszaniny modelowe, do sporządzenia których zastosowano roztwory buforowe, wykonane według metodyki Russel i in. opisaney w 2005 roku [13], z zastosowaniem wodorofosforanu disodowego oraz kwasu cytrynowego. Do buforów wprowadzono patulinę na poziomie 50,4 µg/l.

Próbki wykonano w 3 równoległych powtórzeniach. Przechowywano je w plastikowych probówkach z nakrętkami, w temperaturze 6 °C.

Roztwory wzorcowe do wykonania krzywej kalibracji patuliny, sporządzono poprzez przygotowanie serii rozcieńczeń roztworu podstawowego patuliny o stężeniu 1008,0 µg/l, w wodzie zakwaszonej o pH 4,0.

Metodykę przygotowania próbek do badań oparto o modyfikację metody Gökmen i Açar opublikowanej w 1998 [4]. 5 ml próbki przeniesiono do cylindra miarowego i ekstrahowano trzykrotnie 10 ml octanu etylu, za każdym razem odpipetowując górną warstwę do drugiego cylindra miarowego. Do zebranego ekstraktu dodano 2 ml 1,5% węgla sodu i wytrząsano przez 1 minutę. Po rozdzieleniu się warstw, górną z nich przesączono przez sączek z bezwodnym siarczanem sodu. Przesącz zmieszano z 10 ml octanu etylu, odparowano na wyparce próżniowej do objętości ok 2-3 ml, a następnie suszono w strumieniu azotu. Suchą pozostałość rozpuszczono w 2 ml H<sub>2</sub>O o pH 4,0. Tak uzyskaną próbkę analizowano metodą HPLC w układzie faz odwróconych, z zastosowaniem chromatografu Agilent Technologies seria 1200 oraz detektora spektrofotometrycznego z matrycą fotodiod (DAD). Detekcję UV prowadzono przy długości fali λ=276 nm. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina woda – acetonitryl (96:4, v/v), odgazowana za pomocą helu. Objętość dozowana na kolumnę wynosiła 100 µl, a prędkość przepływu 1 ml/min.

Interpretację ilościową i jakościową otrzymanych chromatogramów przeprowadzono, porównując czas retencji i wielkość pola powierzchni pików wzorca patuliny o znanym stężeniu, z czasem retencji i wielkością pola powierzchni pików toksyny w analizowanych próbkach.

Uzyskane wyniki, poddano analizie statystycznej, z uwzględnieniem podstawowych miar statystycznych: wartość średnia, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności. Wartości obliczono przy zastosowaniu arkusza kalkulacyjnego Microsoft Excel 2010.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Analizę ilościową wykonano, posługując się krzywą kalibracji, którą opisuje równanie  $y = 253,18x - 0,686$ . Wartość współczynnika korelacji  $R^2 = 0,9995$  wskazała ścisłą zależność pomiędzy polem powierzchni pików a stężeniem analitu.

### Stabilność patuliny w roztworach o różnym pH

Wpływ pH na stabilność patuliny, badano przy zastosowaniu roztworów modelowych o pH 3,0; 4,0; 5,0, które to wartości odpowiadały pH soków jabłkowych (Tabela 2, Tabela 3).

Ponadto, zastosowano także roztwór o pH 6,5, przez wzgląd na zdolność grzybów toksynotwórczych do syntezy patuliny w zakresie pH od ok. 3,5 do 6,5.

Tabela 2. Warianty doświadczenia

Table 2. Variants of the experiment

Nr próbki	pH roztworu	Rodzaj zastosowanego wariantu
1	3,0	Brak dodatków
2	4,0	Brak dodatków
3	5,0	Brak dodatków
4	6,5	Brak dodatków
5	4,0	EDTA (1 mol/l)
6		EDTA (1 mol/l), Kwas askorbinowy (200 mg/l)
7		Kwas askorbinowy (200 mg/l)
8		EDTA (1 mol/l), Kwas askorbinowy (400 mg/l)
9		Kwas askorbinowy (400 mg/l)
10		EDTA (1 mol/l), Kwas askorbinowy (500 mg/l)

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study

Tabela 3. Stopień redukcji patuliny w układach modelowych o pH 3,0; 4,0; 5,0 i 6,5

Table 3. The degree of patulin reduction in model systems with a pH of 3.0, 4.0, 5.0 and 6.5

Nr próbki	pH	Stężenie patuliny [µg/l]			Stopień redukcji patuliny [%]		
		7 dni	1 m-c	6 m-cy	7 dni	1 m-c	6 m-cy
1	3,0	50,20	42,38	42,20	0,40	15,91	16,27
2	4,0	41,55	37,33	33,80	17,56	25,93	32,94
3	5,0	50,18	48,71	nd*	0,44	3,35	100,00
4	6,5	50,32	45,38	nd*	0,16	9,96	100,00

\* nd – ang. *not detected* – nie wykryto

Źródło: Opracowanie własne

Source: Own study

Po pierwszym tygodniu trwania eksperymentu, spadek poziomu patuliny w próbkach o pH 3,0; 5,0; 6,5 był niewielki i wynosił odpowiednio 0,40; 0,44 oraz 0,16% w stosunku do początkowego stężenia patuliny. Stopień redukcji na największym poziomie (17,56%) zaobserwowano w roztworze o pH 4,0. Po upływie jednego miesiąca, dla próbek o pH 3,0; 5,0; 6,5 redukcja patuliny wyniosła odpowiednio 15,91; 3,35 oraz 9,96%. W buforze o pH 4,0 ponownie zaobserwowano największą redukcję toksyny – 25,93%. Po 6 miesiącach trwania doświadczenia, zaobserwowano odmienną sytuację. W próbkach o pH 3,0 oraz 4,0 redukcji uległo odpowiednio 16,27% oraz 32,94% patuliny, natomiast przy pH 5,0 oraz 6,5 stopień redukcji wyniósł 100 %.

Drush i in. [1] oceniali stabilność patuliny w roztworach o pH od 2,5, 4,0, 5,5 oraz 7,0. Po upływie 30 dni zaobserwowano umiarkowaną redukcję toksyny przy pH 2,5-5,5. Nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy spadkiem stężenia toksyny przy pH 2,5 i 4,0, które wyniosło średnio 27%.

Redukcja stężenia w roztworze o pH 5,5 była równa 31%, natomiast przy pH 7,0 – 64%. Wyniki analiz Drush i in. [1] potwierdzają stabilność patuliny w środowisku kwaśnym. Również w niniejszej pracy, w czasie długotrwałego przechowywania, zaobserwowano mały stopień redukcji toksyny przy pH 3,0 oraz 4,0.

#### Stabilność patuliny w obecności EDTA oraz kwasu askorbinowego

Wpływ obecności EDTA oraz kwasu askorbinowego na redukcję patuliny oceniano w układach modelowych o pH 4,0, charakterystycznym pH dla napojów jabłkowych. EDTA dodano do roztworów w ilości 1 mol/l. Kwas askorbinowy dodano do mieszanin w 3 różnych stężeniach (200, 400 i 500 mg/l), oraz 6 różnych wariantach w połączeniu z EDTA (Tabela 2).

Stopień redukcji patuliny w obecności EDTA po pierwszym tygodniu, był równy 0,22%, po upływie miesiąca – 38,75 %, natomiast po 6 miesiącach wynosił 43,83% (Tabela 4).

Porównując te wyniki do rezultatów otrzymanych w układzie o pH 4,0 bez dodatku EDTA (gdzie stopień redukcji był równy 17,56, 25,93 oraz 32,94% odpowiednio po tygodniu oraz 1 i 6 miesiącach) można stwierdzić, iż obecność tego kwasu początkowo spowodowała spowolnienie redukcji toksyny, jednak po upływie 1 oraz 6 miesięcy stężenie patuliny było mniejsze.

Stabilność patuliny w obecności EDTA badali także Drush i in. [1]. Autorzy w badaniach zastosowali roztwory o pH 4,0, do których dodali patulinę o stężeniu 2 mg/l. Redukcję patuliny oceniano w dwóch rodzajach środowisk: z dostępem tlenu, światła i bez dodatku EDTA oraz bez dostępu tlenu, światła i z dodatkiem EDTA. Rezultaty sprawdzano po 9, 19 i 34 dniach. W roztworach bez dodatku EDTA, autorzy uzyskali redukcję na poziomie 14, 23, 32% w stosunku do początkowego stężenia toksyny, odpowiednio po 9, 19 i 34 dniach. Natomiast w obecności EDTA stężenie patuliny zmniejszyło się o 17, 24 oraz 29%. W tym przypadku dodatek EDTA do 19 dnia trwania eksperymentu

przyspieszył redukcję toksyny, jednak po upływie 34 dni jej stężenie było większe w porównaniu z próbkami bez dodatku tego kwasu (stopień redukcji był mniejszy). Wyniki analiz powyższych autorów oraz niniejszej pracy pozwalają stwierdzić, iż obecność EDTA ma wpływ na stabilność patuliny. Ostateczny stopień redukcji jest zależny od warunków i czasu przechowywania.

Dodatek kwasu askorbinowego spowodował 100% redukcję patuliny już po upływie pierwszego tygodnia przechowywania próbek, niezależnie od wielkości zastosowanego stężenia witaminy oraz obecności EDTA.

Redukujące właściwości kwasu askorbinowego w stosunku do patuliny, oceniane były również przez Drush i in. [1]. Autorzy w tym doświadczeniu także zastosowali roztwory o pH 4,0 oraz dwa warianty warunków przechowywania: dostęp tlenu, światła, brak dodatku EDTA, a także brak dostępu tlenu, przechowywanie w ciemności i obecność EDTA. Po 9 dniach przechowywania, zaobserwowano redukcję na poziomie 59 i 37%, natomiast po 34 dniach – 70 i 66%, odpowiednio dla pierwszego i drugiego wariantu. Porównując te wyniki do rezultatów uzyskanych przez tych samych autorów w eksperymencie bez dodatku kwasu askorbinowego, można zauważyć, iż obecność tej witaminy, znacznie zwiększyła stopień redukcji patuliny. Aytac i Acar [cyt. za Drush i in. 2007], stwierdzili całkowitą redukcję patuliny o stężeniu 5000 mg/l, poprzez dodatek 500 mg/l kwasu askorbinowego, po 15 dniach. Kokkinidou i in. [5], podczas badań przydatności modelu kinetycznego do przewidywania szybkości rozkładu termicznego patuliny w obecności kwasu askorbinowego również odnotowali przyspieszoną redukcję toksyny pod wpływem tej witaminy.

Wielokrotnie udowodniano, redukujący wpływ kwasu askorbinowego na patulinę sugeruje, iż może on być stosowany jako skuteczny dodatek, eliminujący obecność tej toksyny w sokach i napojach jabłkowych. Dodatkowymi zaletami kwasu askorbinowego jest jego dostępność, cena oraz postrzeganie przez konsumentów jako wartościowy składnik odżywczy [5].

**Tabela 4. Stopień redukcji patuliny w obecności EDTA i kwasu askorbinowego**

**Table 4. The degree of patulin reduction in the presence of EDTA and ascorbic acid**

Nr próbki	pH	Rodzaj zastosowanego wariantu	Stężenie patuliny [ $\mu\text{g/l}$ ]			Stopień redukcji patuliny [%]		
			7 dni	1 m-c	6 m-cy	7 dni	1 m-c	6 m-cy
5	4,0	EDTA (1 mol/l)	50,29	30,87	28,31	0,22	38,75	43,83
6		EDTA (1 mol/l), Kwas askorbinowy (200 mg/l),	nd*	nd*	nd*	100,00	100,00	100,00
7		Kwas askorbinowy (200 mg/l)	nd*	nd*	nd*	100,00	100,00	100,00
8		EDTA (1 mol/l), Kwas askorbinowy (400 mg/l),	nd*	nd*	nd*	100,00	100,00	100,00
9		Kwas askorbinowy (400 mg/l)	nd*	nd*	nd*	100,00	100,00	100,00
10		EDTA(1 mol/l), Kwas askorbinowy (500 mg/l),	nd*	nd*	nd*	100,00	100,00	100,00

\* nd – ang. *not detected* - nie wykryto

**Źródło:** Opracowanie własne

**Source:** Own study

## PODSUMOWANIE

Rezultaty niniejszej pracy ukazują, iż zróżnicowane pH zastosowanych roztworów, w różnym stopniu wpłynęło na redukcję patuliny. Do 1 miesiąca eksperymentu, największy wpływ na eliminację mikotoksyny miało pH 4,0. Po 6 miesiącach trwania doświadczenia patulina była nadal obecna w próbkach o pH 3,0 oraz 4,0, co wskazuje na jej stabilność przy pH kwaśnym.

Obecność kwasu etylenodiaminotetraoctowego w ciągu pierwszego tygodnia spowodowała spowolnienie redukcji patuliny, w porównaniu do układów modelowych bez dodatku EDTA. Natomiast po 1 oraz 6 miesiącach stopień redukcji toksyny był większy.

We wszystkich próbkach z dodatkiem kwasu askorbinowego odnotowano całkowitą redukcję patuliny już po upływie tygodnia trwania eksperymentu. Wyniki te potwierdzają, udowadnianie przez innych autorów, właściwości redukujące tego kwasu w stosunku do patuliny. Należałoby jednak przy tym uwzględnić fakt, że kwas askorbinowy jest dodawany do soków i napojów, w celu zwiększenia ich wartości odżywczej, a także w celu zachowania naturalnie występującej witaminy, która pod wpływem stosowanych procesów technologicznych i przechowywania ulega degradacji, przy czym dodatek kwasu askorbinowego nie może przekraczać 100% wartości RDA (zalecanego dziennego spożycia) [6].

Analiza wyników niniejszego badania pozwala wnioskować także, że czas przechowywania wpływał na stopień redukcji patuliny w analizowanych próbkach. Stężenie toksyny bowiem malało wraz z upływem czasu trwania doświadczenia.

Powyższe spostrzeżenia można odnieść do technologii „płatków”/przeszkód, której praktycznym znaczeniem jest obniżanie kosztów ponoszonych w tradycyjnych metodach utrwalania żywności, ale także w czasie składowania produktów czy ich dystrybucji, co również daje możliwość wykorzystania tych danych dla przetwórców jabłek z przeznaczeniem na napoje czy soki.

## LITERATURA

- [1] DRUSCH S., S. KOPKA, J. KAEDING. 2007. „Stability of patulin in a juice-like aqueous model system in the presence of ascorbic acid”. *Food Chemistry* 100: 192–197.
- [2] DZWOLAK W. 2011. „Patulina w sokach jabłkowych – zapobieganie i redukcja”. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny* 3: 24-26.
- [3] GOŚCIŁO P. 2013. „Technika przechowywania owoców – opinie”. *Sad Nowoczesny* 7: 38.
- [4] GÖKMEN V., J. AÇAR. 1998. „Incidence of patulin in apple juice concentrates produced in Turkey”. *Journal of Chromatography A* 815: 99-102.
- [5] KOKKINIDOU S., J. D. FLOROS, L. F. LABORDE. 2014. „Kinetics of the Thermal Degradation of Patulin in the Presence of Ascorbic Acid”. *Journal of Food Science* 79(1): 108–144.
- [6] LEBIEDZIŃSKA A., J. CZAJA, K. PETRYKOWSKA, P. SZEFER. 2012. „Soki i nektary owocowe źródłem witaminy C”. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna XLV* (3): 390–396.
- [7] MAHFOUD R., M. MARESCA, N. GARMY, J. FANTINI. 2002. „The mycotoxin patulin alters the barrier function of the intestinal epithelium: mechanism of action of the toxin protective effects of glutathione”. *Toxicology and Applied Pharmacology* 181: 209-218.
- [8] MORALES H., S. MARÍN, X. CENTELLES, A. J. RAMOS, V. SANCHIS. 2007. „Cold and ambient deck storage prior to processing as a critical control point for patulin accumulation”. *International Journal of Food Microbiology* 116: 260–265.
- [9] PŁOCHARSKI W. 2014. „Jakość handlowa i znakowanie soków i nektarów – omówienie wybranych zagadnień”. *Stowarzyszenie Krajowa Unia Producentów Soków*, Warszawa, ISBN: 978-83-939635-0-8.
- [10] POKRZYWA P., E. CIEŚLIK, K. TOPOLSKA. 2007. „Ocena zawartości mikotoksyn w wybranych produktach spożywczych”. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 3(52): 139-146.
- [11] POSTUPOLSKI J., K. RYBIŃSKA, J. KURPIŃSKA-JAWORSKA, E. LEDZION, M. SZCZĘSNA, K. KARŁOWSKI. 2003. „Nowe przepisy Unii Europejskiej w zakresie patuliny”. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny* 4(54): 355-361.
- [12] ROZPORZĄDZENIE KOMISJI (WE) NR 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.
- [13] RUSSEL R., E. B. GÓRSKA, A. I. WYCZÓLKOWSKI. 2005. „Enzymy biorące udział w hydrolizie celulozy”. *Acta Agrophysica, Rozprawy i Monografie* 3: 27-36.
- [14] STĘPIEŃ M., B. SOKÓŁ-LESZCZYŃSKA, M. ŁUCZAK. 2007. „Mycotoksyny, produkty spożywcze a zdrowie człowieka”. *Postępy Mikrobiologii* 46(2): 167-177.
- [15] WELKE J. E., M. HOELTZ, H. A. DOTTORI, I. B. NOLL. 2009. „Effect of processing stages of apple juice concentrate on patulin levels”. *Food Control* 20: 48–52.
- [16] <http://analizy.bgz.pl/pdf/get/file/112301/title/agrotydziesz-20-10-2014.pdf> (dostęp 6.11.2015).
- [17] <http://minrol.gov.pl> Konferencja Prasowa Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi Marka Sawickiego oraz Prezesa Związku Sadowników RP Mirosława Maliszewskiego. Jabłko liderem polskiego eksportu. Warszawa, 9 kwietnia 2014, (dostęp: 8.11.2015).
- [18] <http://trsk.pl/aktualnosci.html> Makosz E., Zagospodarowanie jabłek z tegorocznych zbiorów (dostęp: 8.11.2015).