

Ergot as a source of dangerous alkaloids in cereal food and feed materials

Walczak M., Kwiatek K., Department of Hygiene of Animal Feedingstuffs, National Veterinary Research Institute in Pulawy

In this review an important problem of cereal food and feed materials contamination with rye ergot, the dried sclerotia of the fungi *Claviceps* spp., was broadly described. Ergot alkaloids are produced by the fungus *Claviceps purpurea* infesting cereal rye and other grasses. Present in the seed heads, the fungal spores are transferred to food or feed materials and are a source of intoxication. Animals eating the infected plants are poisoned. Livestock and humans fed on contaminated grain or seed from affected crops develop chronic ergotism. Central nervous system stimulation, characterized by drowsiness, incoordination and convulsions occurs if large amounts of the ergot are taken. There are several known cases of ergotism outbreaks in different animal species worldwide. Currently, scientists are developing new methods to detect ergot alkaloids in food and feed materials. These methods, based on chromatography, will improve significantly the monitoring process and will contribute to the increase of feed and food safety.

Keywords: ergot alkaloids, ergotism, feed materials, cereals.

Alkaloidy sporyszu występują w przetrwalnikach grzyba – buławinki czerwonej (*Claviceps purpurea*). Do grupy alkaloidów sporyszu zalicza się: ergotaminy, ergometrynę, ergokorninę, ergozynę, ergokryptynę oraz ergokrystynę, a także ich izomery. Przetrwalniki zwane sporyszem można zaobserwować w kłosach zbóż (ryc. 1). Są to ciemnobrązowe, łukowato wygięte twory, powstałe z przekształconego ziarna, wielkości nawet do 4 cm, grubości około 4 mm i pobrudzonej powierzchni (ryc. 2). Wielkość przetrwalników może się

Sporysz jako źródło niebezpiecznych alkaloidów w zbożowych materiałach żywnościowych i paszowych

Marek Walczak, Krzysztof Kwiatek

z Zakładu Higieny Pasz Państwowego Instytutu Weterynaryjnego – Państwowego Instytutu Badawczego w Puławach

różnić w zależności od warunków środowiskowych, a także gatunku atakowanego zboża. Największe przetrwalniki występują w kłosach żyta, mniejsze – rzadziej spotykane – w kłosach pszenicy, pszenżyta i jęczmienia. Zwiększoną ilość porażen zbóż buławinką czerwoną obserwuje się w latach o cieplej, deszczowej pogodzie.

Pierwsze wzmianki o prawdopodobnym, celowym użyciu alkaloidów sporyszu pochodzą sprzed 4000 lat p.n.e., kiedy Grecy podczas trwania misteriów eleuzyjskich używali sporyszu jako środka psychoaktywnego – powodującego halucynacje. Zapisy o zatruciach i chorobach „pochodzących od ziaren” można również znaleźć w Starym Testamencie (850–550 p.n.e.). W 370 r. p.n.e. Hipokrates opisał zarzę roślinną pod nazwą *melanthon*, zauważając wpływ sporyszu na hamowanie krwawień poporodowych. Znanе są opisy masowych zatruc alkaloidami sporyszu w okresie średniowiecza, gdzie alkaloidy wraz z zaatakowanymi ziarnami trafiały do mąki, z której wypiekano chleb. Zatrucia określano jako „święty ogień”, „wewnętrzny ogień” lub „ogień św. Antoniego”, a później nadano im miano „ergotyizmu”. W nowej erze w latach 944–945 opisano śmierć 20 tys. osób z regionu Akwitanii we Francji, które zmarły z objawami „świętego ognia”. W XVI w. opisano występowanie zatruc na terenie Niemiec, po spożyciu

zanieczyszczonej sporyszem mąki żytniej. W XVIII w. baron von Münchhausen zidentyfikował i zaklasyfikował zniekształcone ziarna porażone buławinką czerwoną jako grzyb (1).

Mechanizm działania alkaloidów sporyszu i objawy zatrucia

Mechanizm działania alkaloidów sporyszu jest złożony i nie jest dobrze poznany. W obwodowym układzie nerwowym alkaloidy te oddziałują na receptory serotoniny, dopaminergiczne i alfa-adrenergiczne. W ośrodkowym układzie nerwowym alkaloidy sporyszu wykazują działanie sympatykolityczne (2). Zatruciu alkaloidami sporyszu mogą towarzyszyć różnicowane objawy. W historii ergotyizmu opisano dwie postaci zatruc. Postać zgorzelinowa (*ergotismus gangraenosus*), opisywana jako wyżej wymieniony „święty ogień”, cechuje się silnym zwężeniem naczyń (oddziaływanie na receptory alfa-adrenergiczne) prowadzącym do autoamputacji kończyn z niedokrwienia. Postaci tej towarzyszy silny, palący ból (stąd nazwa „święty ogień”). W postaci konwulsyjnej (*ergotismus convulsivus*) zawarte w sporyszu alkaloidy oddziałują na receptory serotoniny, czego następstwem są halucynacje. Dodatkowymi objawami tej postaci są drżenia mięśniowe, konwulsje oraz niezwykle bolesna

sztywność kończyn. U zwierząt zatrucia alkaloidami sporyszu przebiegają z objawami postaci konwulsyjnej (nerwowej) i zgorzeliowej (gangrenowej). Dodatkowo u samic zwierząt można zaobserwować występowanie bezmleczności, na skutek wpływu alkaloidów sporyszu na zahamowanie wydzielania prolaktyny. Objawy zatrucia alkaloidami sporyszu mogą dotyczyć również układu rozrodczego, poprzez niekorzystne oddziaływanie na zagnieżdżanie się zarodka oraz wywieranie toksycznego wpływu na rozwijający się płód (1, 2).

Zastosowanie alkaloidów sporyszu w medycynie

Ze względu na swoje właściwości, niektóre alkaloidy sporyszu znalazły swe zastosowanie w medycynie jako leki. Najbardziej znanymi i wykorzystywanymi alkaloidami są ergometryna i ergotamina. Alkaloidy te wykorzystywano w położnictwie do hamowania krwawień poporodowych, a ze względu na silne działanie skurczowe na mięśnie gładkie – ergometryna była rozpatrywana jako substytut oksytocyny. Swoje zastosowanie znalazły również pochodne alkaloidów sporyszu, jako leki w chorobie Parkinsona. Z alkaloidów sporyszu możliwa jest także synteza psychoaktywnej substancji – dietyloamidu kwasu D-lizergowego (LSD), która, oprócz właściwości halucynogennych, wykazuje działanie lecznicze w idiopatycznych, klasterowych bólach głowy (2, 3).

Wykrywanie alkaloidów sporyszu

W 2012 r. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności wydał opinię naukową, w której ustalone zostało dopuszczalne dzienne spożycie dla alkaloidów sporyszu na poziomie 0,6 µg/kg m.c. oraz określono ostrą dawkę referencyjną (ARfD) na poziomie 1 µg/kg m.c. Na zawartość alkaloidów sporyszu w zbożowych materiałach paszowych i żywności wpływa szereg czynników, np. działanie wysokich temperatur powoduje izomeryzację części alkaloidów, skutkiem czego stężenie alkaloidów najbardziej aktywnych biologicznie spada. Niepoddane obróbce zboże, zawierające całe zarodniki sporyszu, stanowi szczególnie zagrożenie dla zdrowia zwierząt. Mielenie ziaren ogranicza możliwość przyjęcia przez zwierzę dawki zagrażającej zdrowiu ze względu na rozcieńczenie alkaloidów, ale uniemożliwia wykrycie zarodników sporyszu poprzez ocenę makroskopową. Prawdopodobieństwo przedostania się zarodników sporyszu, pochodzących z wielu źródeł, do pasz, a tym samym możliwości skumulowania dawek nie może zostać pominięte, pomimo że obecnie narażenie człowieka i zwierząt na alkaloidy sporyszu uważa



Ryc. 1. Buławinka czerwona (*Claviceps purpurea*) na kłosie zboża, widoczne zarodniki

się za niskie. Mając na uwadze wciąż istniejące zagrożenie, jakie niosą ze sobą alkaloidy sporyszu oraz niedoskonałości towarzyszące obecnym metodom wykrywania zarodników sporyszu, zdecydowano się na wprowadzenie jednolitej metody wykrywania i oznaczania ilościowego alkaloidów sporyszu w mieszankach i materiałach paszowych (4).

Aktualnie najczęściej stosowaną metodą wykrywania obecności sporyszu w zbożach jest metoda oceny makroskopowej. Według dyrektywy (EC) nr 2002/32/EC sporysz jest uznany za materiał niepożądany, a jego dopuszczalna koncentracja nie powinna wynosić więcej niż 1000 mg/kg paszy (5). W Polsce obowiązujący w 2014 r. Roczny Plan Urzędowej Kontroli Pasz przewiduje monitoring materiałów paszowych zawierających niezmielone ziarna zbóż w kierunku występowania zarodników sporyszu (6). Wadą tej metody wykrywania jest brak jej przydatności w przypadku konieczności oznaczenia występowania sporyszu w materiałach paszowych lub gotowych mieszankach paszowych zawierających przetworzone ziarna zbóż. W czasie żniw i procesu omłotu dojrzałych zbóż następuje rozdrabnianie ziaren sporyszu i mieszanie z zebraniem zbożem małych fragmentów zarodników sporyszu, tzw. pyłu sporyszu (ergot dust), który jest trudny do uchwycenia podczas oceny makroskopowej. Ponadto stężenie alkaloidów sporyszu może różnić się niezależnie od wielkości zarodników, tj. duże zarodniki sięgające do 4 cm mogą mieć małe stężenie alkaloidów sporyszu i odwrotnie. Powyższe aspekty związane z metodą oceny makroskopowej obecności sporyszu w zbożach zmusiły do poszukiwania nowych metod wykrywania alkaloidów sporyszu. Dostępne obecnie metody badania opierają się na wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Możliwość wykrywania i oznaczania alkaloidów sporyszu w paszach oraz materiałach paszowych opiera się na wykorzystaniu detektorów fluorescencyjnych



Ryc. 2. Wyizolowane zarodniki sporyszu

(FLD), a także tandemowej spektrometrii mas LC-MS/MS. Możliwe do zastosowania są również metody oznaczania kwasu rycynolowego (markera alkaloidów sporyszu) poprzez zastosowanie techniki chromatografii gazowej GC-FID.

Podsumowanie

Alkaloidy sporyszu wciąż stanowią zagrożenie dla bezpieczeństwa ludzi i zwierząt. Problem występowania tych substancji w żywności oraz paszach został dostrzeżony i stał się przedmiotem zainteresowania środowiska naukowego oraz organizacji odpowiedzialnych za bezpieczeństwo łańcucha żywnościowego. Obecne coraz doskonalsze metody wykrywania alkaloidów sporyszu są wciąż przedmiotem doskonalenia i wdrażania w wielu krajach Unii Europejskiej. Dotyczy to także naszego kraju, ponieważ prowadzimy w tym zakresie badania urzędowe dotyczące występowania sporyszu oraz przygotowujemy metody badań w zakresie oznaczania alkaloidów sporyszu. Choć ryzyko zatrucia ludzi i zwierząt gospodarskich maleje, nowe metody wykrywania i oznaczania alkaloidów powinny pozwolić dokładniej zbadać problem występowania tychże substancji w surowcach i produktach zbożowych.

Piśmiennictwo

1. Schiff P.L. Jr.: Ergot and its alkaloids. *Am. J. Pharm. Educ.* 2006, **70**, 98.
2. Holstege C.P.: Ergot. *Encyclopedia of Toxicology* 2005, **2**, 235–236.
3. Sewell R.A., Halpern J.H., Harrison G.P.Jr.: Response of cluster headache to psilocybin and LSD. *Neurology* 2006, **66**, 1–10.
4. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM): Scientific Opinion on Ergot alkaloids in food and feed. *EFSA Journal* 2012, **10**, 2798, 1–6.
5. Dyrektywa 2002/32/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 7 maja 2002 r. w sprawie niepożądanych substancji w paszach zwierzęcych.
6. Roczny Plan Urzędowej Kontroli Pasz na rok 2014, www.wetgiw.gov.pl, 67.

Marek Walczak,
e-mail: marek.walczak@piwet.pulawy.pl