

УДК 614.31:633.1:613.2

DOI: 10.14427/jipai.2023.2.77

Анализ загрязнения продовольственного зерна урожая 2020 года различными микотоксинами в Российской Федерации

И.Б. Седова, Л.П. Захарова, З.А. Чалый, В.А. Тутельян

Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи, Москва

Mycotoxin screening in food grain produced in the Russian Federation in 2020

I.B. Sedova, L.P. Zakharova, Z.A. Chalyy, V.A. Tutelyan

Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Moscow, Russia

Аннотация

В настоящей работе представлены данные о загрязнённости продовольственного зерна пшеницы, кукурузы, ячменя, овса, ржи, сои, тритикале и нута 30 микотоксинами грибов родов *Fusarium*, *Aspergillus*, *Alternaria*, *Penicillium*. С применением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с tandemным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС) изучено содержание токсинов в 237 образцах зерна урожая 2020 года, полученного из восьми Федеральных округов Российской Федерации – Центрального, Приволжского, Уральского, Сибирского, Дальневосточного, Северо-Западного, Южного и Северо-Кавказского. Наиболее частыми загрязнителями продовольственного зерна оказались тентоксин (42% случаев), дезоксиниваленол (11%) и циклопиазоновая кислота (11%), для кукурузы – фумонизины В1 и В2. Также были выявлены охратоксин А, афлатоксины, зеараленон, токсины Т-2 и НТ-2, цитринин, стеригматоцистин, охратоксин В, альтерналиол и его метиловый эфир, альтенуен и микофеноловая кислота. Для зерна кукурузы, пшеницы, ячменя и овса было характерно загрязнение дезоксиниваленолом не только из Дальневосточного, Южного и Северо-Кавказского, но и Центрального и Северо-Западного Федеральных округов. В 10% проб зерна было выявлено одновременное загрязнение двумя и более микотоксинами, относящимися к различным родам продуцентов. Расчётное поступление токсина при потреблении продуктов переработки пшеницы для населения России и регионов, относящихся к группе риска, – Южный и Северо-Кавказский Федеральные округа, составило соответственно 0,10 и 0,12 мкг/кг массы тела в сутки, что ниже величины условно переносимого суточного поступления дезоксиниваленола (1 мкг/кг массы тела в сутки).

Ключевые слова

Продовольственное зерно, регламентируемые микотоксины, нерегламентируемые микотоксины, ВЭЖХ-МС/МС, совместная контаминация.

Summary

This paper presents data on contamination of food wheat, maize, barley, oat, rye, soy, triticale, and gram with 30 mycotoxins produced by fungus *Fusarium*, *Aspergillus*, *Alternaria*, *Penicillium*. High-performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry was used to analyze 237 grain samples of 2020 harvest from eight Federal Districts (Central, Volga, Ural, Siberian, the Far Eastern, Northwestern, Southern, and Northern Caucasus). The most spread contaminants of food grain harvested in 2020 were tentoxin in 42% cases, deoxynivalenol (11%), and cyclopiazonic acid (11%); for maize – fumonisins. Ochratoxin A, aflatoxins, zearalenone, T-2 and HT-2 toxins, citrinin, sterigmatocystin, ochratoxin B, alternariol and its methyl ether, altenuene, and mycophenolic acid were present in grain as well. Deoxynivalenol was detected not only in maize, wheat, barley, and oat from the Far Eastern, Southern, and Northern Caucasus Federal Districts but also from the Central and Northwestern Federal Districts. 10% grain samples were contaminated simultaneously with two and more mycotoxins of different fungus producers. The estimated intake of DON with wheat processing products both in the country as a whole and in the risk group (in the Southern and the North Caucasian Federal District) did not exceed the provisional maximum tolerable daily intake of deoxynivalenol – 1 mkg/kg of body weight and amounted to 0.10 and 0.12 mkg/kg of body weight per day respectively.

Keywords

Food grain, regulated mycotoxins, unregulated mycotoxins, HPLC-MS/MS, co-contamination.

Введение

Загрязнение микотоксинами (МТ) пищевых продуктов является глобальной проблемой современности. Известно, что наиболее распространёнными микотоксинами в мире, в том числе в Российской Федерации, являются МТ, продуцируемые грибами родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* и *Alternaria* [1-5].

Заражение плесневыми грибами может происходить во время предуборочного периода, послеуборочной обработки, упаковки, транспортировки и хранения. Ненадлежащие методы ведения сельского хозяйства, сбора урожая и производства могут способствовать росту плесеней и, как следствие, риску накопления ими МТ [2, 3].

К наиболее значимым МТ, обнаруживаемым в пищевых продуктах, относят афлатоксины (АФЛ), продуцируемые грибами рода *Aspergillus*; охратоксин А (ОТА) – грибами родов *Aspergillus* и *Penicillium*; дезоксиниваленол (ДОН), ниваленол (НИВ), токсины Т-2 и НТ-2 (Т-2, НТ-2), диацетоксискирпенол (ДАС), зеараленон (ЗЕН), фумонизины – продуцируемые грибами рода *Fusarium*. В последнее время исследователей привлекают малоизученные микотоксины, продуцируемые грибами рода *Alternaria* – альтернариол (АОН), метиловый эфир альтернариола (АМЭ), тентоксин (ТЕН) и альтенуен (АЛТ), рода *Penicillium* – микофеноловая (МФК) и циклопиазоновая (ЦПК) кислоты.

Острое и хроническое воздействие МТ с пищей приводит к целому ряду неблагоприятных последствий для здоровья людей и животных. Длительное воздействие высоких доз связывают с мутагенностью, канцерогенностью, тератогенностью, гепатотоксичностью, нефротоксичностью, иммунотоксичностью и нейротоксичностью и воздействием на желудочно-кишечный тракт [4, 5].

Экономические потери от загрязнения продовольственного сырья колоссальны. Так, в Европейском союзе потери от МТ оценивают как минимум в 5 млрд. евро в год, в США – в 10 млрд. долларов в год, в странах Юго-Восточной Азии – 400 млн. долларов в год. Кроме того, существует прямая или косвенная связь 36% соматических заболеваний с МТ в развивающихся странах [6, 7].

На основании результатов токсикологических исследований Комитетом экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам (ЖЕСФА) установлены величины условно переносимого суточного поступления (УПСП) МТ для человека [8-13].

Удаление МТ из пищевого сырья представляется трудной задачей в связи с тем, что МТ чрезвычайно устойчивы к воздействию химических и физических факторов не только при обычной кулинарной обработке пищи, но и при воздействии экстремальных температур, высушивании, воздействии радиации и ультрафиолетового облучения [14, 15].

Принимая во внимание, что грибы-продуценты МТ обладают значительной изменчивостью, широкой распространённостью в природе и способностью приспосабливаться к условиям окружающей среды, а их вторичные метаболиты – МТ, являются стабильными к процессам термической обработки, предотвратить контаминацию продовольственного сырья МТ в настоящее время не представляется возможным. Поэтому мерами защиты населения от воздействия МТ является разработка и соблюдение гигиенических регламентов с регулярным контролем содержания МТ.

Целью исследования явилось изучение загрязнённости МТ продовольственного зерна урожая 2020 г., полученного из разных регионов России.

Материал и методы

Проведён анализ загрязнения токсинами 237 проб продовольственного зерна урожая 2020 г., предоставленных республиканскими, областными и краевыми центрами Роспотребнадзора 8 Федеральных округов Российской Федерации (Центрального, Приволжского, Южного, Сибирского, Уральского, Северо-Кавказского, Северо-Западного, Дальневосточного). Исследованные пробы включали 130 проб пшеницы, 40 – ячменя, 24 – кукурузы, 18 – овса, 20 – ржи, 3 – сои, по одной пробе нута и тритикале (смесь пшеницы и ржи).

Изучение содержания МТ проводили хромато-масс-спектрометрическим методом (ВЭЖХ-МС/МС) с использованием МВИ 410/04-2020 «Метод мультidetекции МТ в зерне и первичных продуктах её переработки». Было изучено содержание в зерне 30 МТ (ДОН, ЗЕН, Т-2, НТ-2, ОТА, АФЛ В1, В2, G1, G2, стеригматоцистин (СТЦ), фумонизины В1 и В2 (ФВ1, ФВ2), фузаренон Х (ФУЗ Х), НИВ, ацетильные производные ДОН: 3-ацетилДОН (3-ацДОН) и 15-ацетилДОН (15-ацДОН), α - и β -зеараленолы (α - и β -ЗЕЛ), Т-2 триол, альтернариотоксины (АОН, АМЭ, ТЕН, АЛТ), цитринин (ЦИТ), цитреовиридин (ЦТВ)) [16]; дополнительно был проведён скрининг загрязнения зерна охратоксином В (ОТВ), МФК, ЦПК, неосо-

ланиолом (НЕОС) и ДАС. Пределы обнаружения (ПО) методики для ФВ1, ФВ2, ДОН, ЗЕН были ниже метрологически аттестованных значений диапазонов определяемых концентраций.

Статистически обработанные результаты были представлены в виде среднего содержания МТ среди проб всего ряда (М) и среди загрязнённых проб (Мконт); медианы (Ме) и 90% персентиля. Концентрации токсина ниже предела обнаружения метода принимали за «ноль».

Результаты и обсуждение

Результаты изучения загрязнённости ДОН продовольственного зерна показали наличие токсина в 11,3% из 237 исследованных партий продовольственного зерна (табл. 1). ДОН был обнаружен в 17% проб кукурузы на уровне от 0,05 до 2,85 мг/кг, 12% партий пшеницы – от 0,10 до 0,69 мг/кг, 12% партий ячменя – от 0,06 до 2,13 мг/кг, в двух пробах овса и одной пробе тритикале. Среднее содержание ДОН в пробах продовольственного зерна ячменя, овса, пшеницы и кукурузы составило 0,06, 0,06, 0,20 и 0,40 мг/кг соответственно. В одной пробе ячменя было выявлено содержание ДОН, превышающее максимально допустимый уровень (МДУ), – 2,13 мг/кг. Высокое содержание токсина также выявлено в пробе тритикале – 2,78 мг/кг. В пробах зерна ржи, сои, нута ДОН обнаружен не был.

Следует отметить, что контаминированное ДОН зерно пшеницы поступило из Южного

(ЮФО) и Центрального ФО (ЦФО); ячменя – из ЦФО, кукурузы – из Северо-Кавказского ФО (СКФО), Северо-Западного (СЗФО) и Дальневосточного ФО (ДВФО); овса – из ДВФО и ЦФО, тритикале – из ДВФО.

Результаты, полученные при анализе загрязнения продовольственного зерна ЗЕН, показали значительно более низкую частоту загрязнения токсином – 3% из 237 проб, по сравнению с ДОН. Уровни загрязнения ЗЕН в зерне варьировали от 0,03 до 1,96 мг/кг.

ЗЕН был обнаружен в 4 из 24 исследованных проб кукурузы на уровне от 0,03 до 0,16 мг/кг, одной пробе ячменя (0,084 мг/кг), одной пробе овса (0,07 мг/кг), пробе тритикале (1,96 мг/кг). Уровней загрязнения, превышающих МДУ ЗЕН, в пшенице, кукурузе и ячмене выявлено не было. В пробах зерна ржи, сои, нута и продуктах переработки ЗЕН обнаружен не был.

Контаминированное ЗЕН зерно ячменя поступило из ЦФО, кукурузы – из СКФО и СЗФО; овса и тритикале – из ДВФО. Следует отметить, что некоторые пробы, контаминированные высокими уровнями ДОН, одновременно были загрязнены ЗЕН.

Изучение загрязнённости зерна урожая 2020 г. токсином Т-2 показало его наличие в 3% из 237 исследованных партий на уровне от 0,01 до 0,028 мг/кг. Наиболее часто токсин обнаруживали в пробах овса – в 22% случаев. Загрязнёнными токсином Т-2 также оказались три пробы пше-

Таблица 1. Загрязнённость дезоксиниваленолом продовольственного зерна урожая 2020 г.

Культура	Количество проб	Количество проб, содержащих токсины	Количество проб, содержащих токсины выше МДУ	Содержание токсинов в контаминированных пробах, мг/кг		Содержание токсинов в пробах всего ряда, мг/кг		
				диапазон	Мконт	М	Ме	90%
Пшеница	130	15 (12%)	0 (0%)	0,10-0,69	0,39	0,032	0	0,11
Ячмень	40	5 (13%)	1 (2,5%)	0,06-2,13	0,48	0,06	0	0,06
Кукуруза	24	4 (17%)	–	0,05-2,85	1,18	0,40	0	0,10
Овёс	18	2 (11%)	–	0,40; 0,60	0,50	0,06	0	0,40
Рожь	20	0	–	<0,05	–	–	–	–
Соя	3	0	–	<0,05	–	–	–	–
Нут	1	0	–	<0,05	–	–	–	–
Тритикале	1	1 (100%)	–	2,78	2,78	2,78	–	–
Всего	237	27 (11,4%)	1 (0,4%)	0,05-2,85				

Примечания:

Максимально допустимый уровень (МДУ) ДОН, мг/кг, не более: 0,7 – пшеница; 1,0 – ячмень [17, 18];

М – среднее содержание токсина в пробах всего ряда;

Мконт – среднее содержание токсина в контаминированных пробах;

Ме – медиана;

90% – 90% процентиля.

ницы на уровне от 0,011 до 0,014 мг/кг и проба тритикале – 0,011 мг/кг. В остальных видах зерна токсин обнаружен не был.

Контаминированные токсином Т-2 пробы зерна пшеницы и овса поступили из ЦФО, тритикале – из ДВФО, единичные загрязнённые пробы овса – из Приволжского и Уральского ФО (УФО).

Результаты, полученные при анализе загрязнения продовольственного зерна АФЛ В1, показали наличие токсина только в одном образце зерна кукурузы, в количестве, значительно превышающем МДУ, – 0,222 мг/кг. В пробе были выявлены другие АФЛ: 0,041 мг/кг АФЛ В2, 0,012 мг/кг АФЛ G1 и 0,002 мг/кг АФЛ G2.

Изучение загрязнённости ОТА продовольственного зерна выявило в 9 партиях (n=237) контаминацию охратоксином А в количестве от 0,001 до 0,015 мг/кг. Наиболее часто токсин обнаруживали в пробах зерна овса – 4 из 18 изученных партий были контаминированы на уровне от 0,001 до 0,004 мг/кг. Также загрязнёнными ОТА оказались одна проба ячменя (0,003 мг/кг) и четыре пробы пшеницы (от 0,003 до 0,015 мг/кг), при этом превышение МДУ ОТА выявлено в двух пробах зерна пшеницы, поступивших из ЦФО и Приволжского ФО.

Результаты исследования загрязнения продовольственного зерна фумонизинами установили, что этими токсинами загрязнены, главным образом, пробы кукурузы (табл. 2). В 54% случаев обнаружен ФВ1 в количестве от 0,03 до 6,73 мг/кг, в среднем – 1,05 мг/кг, в 29% проб – ФВ2 – от 0,08 до 1,40 мг/кг, в среднем 0,36 мг/кг. Превышение МДУ фумонизинов было выявлено в одной пробе кукурузы из ЮФО.

Кроме этого, ФВ1 был обнаружен в следовых количествах (на уровне 0,04 мг/кг) в двух из 130 исследованных проб продовольственной пшеницы, поступившей на исследование из ЮФО, и в значимых количествах – в одной из 40 изученных проб ячменя (происхождение – ЦФО). В остальных видах изученного зерна фумонизины выявлены не были.

Наибольшее количество загрязнённых проб кукурузы поступили из ЮФО, СКФО и ЦФО, в одной пробе из Приволжского ФО также обнаружили фумонизины.

Анализ продовольственного сырья на контаминацию токсином НТ-2 показал его наличие в пределах обнаружения метода только в двух пробах зерна, поступивших из ЦФО: 0,11 мг/кг в пробе пшеницы и 0,16 мг/кг в пробе ячменя. Токсин НТ-2 в количествах, не превышающих 0,10 мг/кг, был найден также в пробах тритикале

(0,059 мг/кг) и нескольких пробах пшеницы, ячменя, кукурузы и ржи из ЦФО, СКФО, ЮФО, УФО и Приволжского ФО.

Таким образом, результаты мониторинга загрязнения отечественного продовольственного зерна регламентируемыми микотоксинами показали, что в первую очередь для зерна кукурузы, пшеницы, ячменя и овса урожая 2020 г. было характерно загрязнение ДОН; для кукурузы – также фумонизинами. Чаще ДОН выявляли в кукурузе (17%, уровни загрязнения от 0,05 до 2,85 мкг/кг), а также в ячмене, пшенице и овсе (11-13%). Загрязнённое ДОН зерно поступило не только из ДВФО, СКФО и ЮФО, но и из ЦФО и СЗФО. Превышение МДУ ДОН было выявлено в одной пробе ячменя ЦФО – 2,83 мг/кг. Наряду с ДОН несколько проб зерна кукурузы и ячменя были загрязнены также ЗЕН. Превышение МДУ АФЛ В1 и фумонизинов было найдено в пробах кукурузы ЮФО (0,222 мг/кг АФЛ В1; 8,13 мг/кг ФВ1+ФВ2); МДУ ОТА в двух пробах пшеницы из ЦФО и Приволжского ФО. Выявлены высокие уровни загрязнения зерна тритикале ДОН (2,78 мг/кг) и ЗЕН (1,96 мг/кг). Частота загрязнения зерна другими токсинами была низкой – 3-4%.

Изучение частоты обнаружения и уровней загрязнения продовольственного зерна урожая 2020 г. нерегламентируемыми МТ показало преобладание во всех видах зерна за исключением кукурузы альтернариотоксина ТЕН (табл. 3), реже – ЦПК, МФК, АМЭ. Профиль обнаруживаемых токсинов варьировал в зависимости от вида зерна.

Среди токсинов грибов рода *Alternaria* наиболее часто выявляли ТЕН, в единичных случаях АЛТ, АОН и АМЭ. Наиболее часто ТЕН обнаруживали в зерне овса и пшеницы – 67 и 42% случаев соответственно. В единичных пробах сои и тритикале также выявили загрязнение ТЕН. По сравнению с другими зерновыми культурами самое высокое среднее содержание ТЕН в загрязнённых пробах было в зерне овса – 0,225 мг/кг, в остальных культурах эта величина варьировала от 0,007 до 0,020 мг/кг.

АЛТ был найден дважды в пробах ржи из ЦФО и Приволжского ФО в количестве 0,021 и 0,026 мг/кг соответственно. В остальных видах зерна токсин выявлен не был. АОН и АМЭ в пределах обнаружения метода (0,020 мг/кг для АОН и 0,050 мг/кг для АМЭ) были найдены только в одной пробе кукурузы из ЦФО.

Изучение загрязнённости проб зерна нерегламентируемыми МТ грибов рода *Fusarium* (НИВ, ФУЗ Х, Т-2 триол, 3-ацДОН, 15-ацДОН,

Таблица 2. Загрязнённость фумонизинами В1 и В2 продовольственного зерна кукурузы (n=24)

Токсин	Количество проб, содержащих токсины	Количество проб, выше МДУ	Содержание токсинов в контаминированных пробах, мг/кг		Содержание токсинов в пробах всего ряда, мг/кг		
			диапазон	Мконт	М	Ме	90%
ФВ1	13 (54%)	1 (4%)	0,03-6,73	1,05	0,57	0,06	0,99
ФВ2	7 (29%)		0,08-1,40	0,36	0,10	0	0,21
ФВ1+ФВ2	13 (54%)	1 (4%)	0,03-8,13	1,24	0,67	0,06	1,30

Примечания:

Максимально допустимый уровень (МДУ) суммы фумонизинов (В1 и В2), мг/кг, не более 4,0 – для продовольственного зерна кукурузы [18];

М – среднее содержание токсина в пробах всего ряда;

Мконт – среднее содержание токсина в контаминированных пробах;

Ме – медиана;

90% – 90% процентиль.

Таблица 3. Загрязнённость тентоксином продовольственного зерна урожая 2020 г.

Культура	Количество проб	Количество проб, содержащих токсин	Содержание токсинов в контаминированных пробах, мг/кг		Содержание токсинов в пробах всего ряда, мг/кг		
			диапазон	Мконт	М	Ме	90%
Пшеница	130	54 (42%)	0,004-0,034	0,019	0,015	0,013	0,023
Ячмень	40	5 (12,5%)	0,004-0,009	0,007	0,001	0	0,004
Кукуруза	24	0	<0,004	0	0	0	0
Овёс	18	12 (67%)	0,004-2,160	0,225	0,150	0,018	0,100
Рожь	20	3 (15%)	0,004-0,034	0,020	0,003	0	0,006
Соя	3	1 (33%)	0,010	0,010	0,010	–	–
Нут	1	0	<0,004	–	–	–	–
Тритикале	1	1	0,009	0,009	0,009	–	–
Всего	237	75 (32%)	0,004-2,160				

Примечания:

М – среднее содержание токсина в пробах всего ряда;

Мконт – среднее содержание токсина в контаминированных пробах;

Ме – медиана;

90% – 90% процентиль.

НЕОС, ДАС, α - и β -ЗЕЛ) позволило выявить наличие только ацетильных производных ДОН и следовые количества НИВ в единичных пробах кукурузы, ячменя и тритикале. В пробе кукурузы, поступившей из ЦФО, наряду с 2,85 мг/кг ДОН были выявлены 0,76 мг/кг 15-ацДОН и 0,16 мг/кг 3-ацДОН, а также 0,08 мг/кг ЗЕН и следы НИВ. В пробе тритикале, поступившей на исследование из ДВФО, наряду с ДОН (2,78 мг/кг) и ЗЕН (1,96 мг/кг) были найдены 0,54 мг/кг 3-ацДОН и 0,10 мг/кг 15-ацДОН, а также токсины Т-2 и НТ-2.

Изучение загрязнённости зерна нерегламентируемыми токсинами, продуцируемыми грибами хранения *Penicillium* и *Aspergillus* (СТЦ, ЦИТ, ОТВ, ЦТВ, МФК и ЦПК), показало их наличие, за исключением ЦТВ, в единичных образцах. СТЦ, предшественник АФЛ В1, был найден в

двух пробах пшеницы и кукурузы в количестве 0,001 мг/кг. ЦИТ был выявлен в 6 (2,5%) проб зерна на уровне от 0,004 до 0,039 мг/кг. Максимальные значения ЦИТ в пробах 0,022 и 0,039 мг/кг были обнаружены в пробах пшеницы, поступившей из Приволжского и СКФО. Следует отметить, что в образце из Приволжского ФО наряду с ЦИТ были обнаружены охратоксины. В одной пробе ржи (УФО) и кукурузы (СЗФО) был найден ЦИТ в количестве по 0,004 мг/кг. В 5% из 40 исследованных проб ячменя из ЦФО и СКФО обнаружили по 0,005 мг/кг токсина, причём в пробе из ЦФО совместно с ОТА. В других зерновых пробах и этот токсин обнаружен не был.

Загрязнёнными ОТВ оказались только пробы зерна (пшеница и овёс), содержащие ОТА. Содержание ОТВ варьировало от 0,001 до 0,003 мг/кг. Загрязнённые охратоксинами партии пшеницы

поступили из ЦФО и Приволжского ФО, овса – из ЮФО.

МФК была обнаружена в 7 из 237 исследованных проб зерна. Чаще токсин выявляли в зерне кукурузы – в 17% случаев, в количестве от 0,01 до 0,60 мг/кг, в единичных случаях – в пшенице, ячмене и овсе. Наиболее высокие уровни МФК были найдены в пробах кукурузы и пшеницы, поступивших из Сибирского ФО, – 0,60 и 0,232 мг/кг соответственно, и в зерне ячменя из ЦФО – 0,131 мг/кг.

В изученных пробах продовольственного зерна ЦПК обнаружили в 11% проб на уровне от 0,002 до 0,162 мг/кг. Наибольшее количество загрязнённых проб были получены из СКФО, ЮФО и ЦФО. Токсин был выявлен в 14 из 130 проб пшеницы на уровне от 0,002 до 0,152 мг/кг; в 6 из 40 проб ячменя – от 0,004 до 0,013 мг/кг; в трёх пробах кукурузы – от 0,005 до 0,162 мг/кг и в двух пробах овса на уровне 0,005 и 0,015 мг/кг.

Изучение совместной контаминации МТ продовольственного зерна урожая 2020 г. позволило установить, что 10% исследованных проб были загрязнены двумя и более МТ. Чаще всего, в 42% случаев, одновременно несколько МТ обнаруживали в зерне кукурузы (табл. 4). Традиционно чаще обнаруживали фумонизины (ФВ1+ФВ2) – в 5 пробах, причём в одной из них с более чем двукратным превышением МДУ (4,0 мг/кг). Как правило, наряду с ФВ1 выявляли другие токсины: ДОН, его ацетильные производные, ЗЕН, АФЛ, ЦИТ, СТЦ в разных сочетаниях: ФВ1+ФВ2+ЗЕН, ДОН+ЗЕН, ДОН+ЗЕН+15-ацДОН+ФВ1, ДОН+ЗЕН+ЦИТ+3-ацДОН+15-ацДОН, АФЛ В1+АФЛ В2+АФЛ G1+АФЛ G2+ СТЦ+ФВ1.

Результаты исследования показали, что в 5% случаев пробы зерна пшеницы были контаминированы двумя и более МТ (табл. 4). В единичных случаях выявляли ДОН+Т-2+НТ-2, ДОН+СТЦ, ДОН+ФВ1, ДОН+ОТА+ОТВ, ОТА+ОТВ+ЦИТ; ДОН+НТ-2, Т-2+НТ-2. Превышение МДУ ОТА было установлено в двух пробах зерна пшеницы.

Загрязнение несколькими токсинами было выявлено в двух из 40 пробах ячменя. В одной пробе было найдено три токсина: ДОН+ЗЕН+Т-2, с превышением регламента ДОН более чем в 2 раза. Во втором образце обнаружили одновременно 5 МТ (НТ-2+ОТА+ЦИТ+ФВ1+ФВ2), в количествах, не превышающих МДУ.

4 (22%) пробы овса из 18 изученных содержали одновременно по два токсина: ДОН+ЗЕН, ДОН+Т-2, Т-2+ОТА, ОТА+ОТВ. Случаев выявления превышения МДУ токсинов не было.

Примечательно, что в единственной изученной пробе тритикале было одновременно найдено 7 токсинов: ДОН+ЗЕН+Т-2+НТ-2+СТЦ+3-ацДОН+15-ацДОН.

По результатам мониторинга отечественного продовольственного зерна урожая 2020 г. установлено, что в 10% случаев обнаруживали два и более МТ. Чаще совместной контаминации зерна была подвержена кукуруза и овёс – в 42 и 22% случаев соответственно; реже ячмень и пшеница – по 5% случаев. Это указывает на одновременное заражение зерна несколькими видами грибов-продуцентов МТ, чаще *Fusarium*, *Alternaria* и *Penicillium*, реже *Aspergillus*. Наиболее характерными сочетаниями токсинов были для проб пшеницы – Т-2+НТ-2, ДОН+Т-2, для проб кукурузы – ФВ1+ФВ2, ДОН+ЗЕН, ЗЕН+ФВ1+ФВ2, для проб ячменя, овса и ржи – Т-2+НТ-2, ДОН+Т-2.

Для оценки расчётного суточного поступления ДОН на человека были использованы результаты по загрязнённости токсином продовольственного зерна пшеницы урожая 2020 г. Среднее содержание ДОН в зерне пшеницы урожая этого года – 0,032 мг/кг; в зерне пшеницы из СКФО и ЮФО – 0,038 мг/кг. При расчёте величины нагрузки ДОН на человека концентрацию незагрязнённых ДОН проб принимали равной 0.

На основании материалов данных Федеральной службы Государственной статистики, полученных при обследовании бюджетов домашних хозяйств, нами рассчитано среднесуточное потребление зерна, которое составило 197 г. Средняя масса человека – 60 кг.

Согласно результатам в табл. 5, расчётное суммарное суточное поступление ДОН при потреблении продуктов переработки из пшеницы урожая 2020 г. было ниже величины условно переносимого суточного поступления (УПСП) – 1 мкг/кг м.т. Оно составило 0,10 мкг/кг м.т./сут. для населения России в целом и 0,12 мкг/кг м.т./сут. для населения, проживающего в ЮФО и СКФО.

Заключение

Микотоксины – природные контаминанты растительного сырья и продуктов его переработки – метаболиты микроскопических грибов, являющихся неотъемлемой частью эндофитной микрофлоры и агробиоценозов. Способность к токсинообразованию выработалась у микромицетов эволюционно как фактор защиты/нападения. Интенсификация сельскохозяйственной деятельности, нарастающие изменения климата определяют широкий спектр стресс-факторов,

Таблица 4. Пробы продовольственного зерна урожая 2020 г., загрязнённые одновременно несколькими микотоксинами

Вид зерна	Микотоксины	Отношение количества загрязнённых проб к исследованным	Диапазон загрязнения токсином, мг/кг
Пшеница	ДОН+Т-2+НТ-2	1/130	ДОН:0,25; Т-2:0,014; НТ-2: 0,111
	ДОН+НТ-2	1/130	ДОН: 0,15; НТ-2: 0,059
	ДОН+СТЦ	1/130	ДОН: 0,40;СТЦ: 0,001
	ДОН+ФВ1	1/130	ДОН: 0,18; ФВ1: 0,04
	ДОН+ОТА+ОТВ	1/130	ДОН: 0,25; ОТА: 0,007; ОТВ:0,001
	ОТА+ОТВ+ЦИТ	1/130	ОТА: 0,015; ОТВ:0,003; ЦИТ: 0,022.
	Т-2+НТ-2	1/130	Т-2: 0,011; НТ-2: 0,083.
	всего	7 (5%)/130	
Ячмень	ДОН+ЗЕН+15-ацДОН	1/40	ДОН: 2,13;ЗЕН:0,084; 15-ацДОН: 0,15
	НТ-2+ОТА+ЦИТ+ФВ1+ФВ2	1/40	НТ-2:0,158; ОТА:0,003; ЦИТ:0,005; ФВ1:1,27; ФВ2:0,3
	всего	2 (5%)/40	
Овёс	ДОН+ЗЕН	1/18	ДОН:0,40; ЗЕН:0,07
	ДОН+Т-2	1/18	ДОН: 0,6; Т-2:0,010
	Т-2+ОТА	1/18	Т-2: 0,021; ОТА:0,001
	ОТА+ОТВ	1/18	ОТА: 0,002; ОТВ:0,001
	всего	4 (22%)/18	
Кукуруза	ФВ1+ФВ2	5/24	ФВ1:0,25; 0,87; 1,05; 2,12; 6,73 ФВ2: 0,08; 0,15; 0,23; 0,37; 1,40.
	ДОН+ЗЕН	1/24	ДОН: 0,05; ЗЕН: 0,045
	ФВ1+ФВ2 +ЗЕН	1/24	ФВ1: 0,65; ФВ2: 0,13; ЗЕН: 0,034.
	ДОН+ЗЕН+15-ацДОН+ФВ1	1/24	ДОН: 1,71; ЗЕН:0,16; 15-ацДОН:0,05; ФВ1: 0,08
	ДОН+ЗЕН+ЦИТ+3-ацДОН+15-ацДОН	1/24	ДОН:2,85; ЗЕН:0,08; ЦИТ:0,004; 3-ацДОН:0,16; 15-ацДОН:0,76
	АФЛ В1+АФЛ В2+АФЛ G1+АФЛ G2+СТЦ+ФВ1	1/24	АФЛ В1:0,222; АФЛ В2:0,041; АФЛ G1:0,012; АФЛ G2:0,002; СТЦ:0,001; ФВ1:0,08
	всего	10 (42%)/24	
Тритикале	ДОН+ЗЕН+Т-2+НТ-2+СТЦ+3-ацДОН+15-ацДОН	1/1	ДОН:2,78; ЗЕН: 1,96; Т-2:0,011; НТ-2:0,054; СТЦ:0,003; 3-ацДОН:0,54; 15-ацДОН:0,10

Примечание. Дезоксиниваленол (ДОН), токсин Т-2 (Т-2), зеараленон (ЗЕН), фумонизины В1 и В2 (ФВ1, ФВ2), афлатоксины В1, В2, G1, G2 (АФЛ В1, В2, G1, G2), охратоксин А и В (ОТА и ОТВ), 3- и 15-ацетилдезоксиниваленол (3- и 15-ацДОН), токсин НТ-2 (НТ-2), стеригматоцистин (СТЦ), тентоксин (ТЕН), цитринин (ЦИТ).

Таблица 5. Расчётное суточное поступление ДОН с пищевыми продуктами, изготовленными из продовольственного зерна пшеницы урожая 2020 г.

Расчётное суммарное поступление (в среднем по России)		Расчётное суммарное поступление (группы риска – Южный и Северо-Кавказский ФО)	
мкг/кг м.т./сутки	% УПСП	мкг/кг м.т./сутки	% УПСП
0,10	10	0,12	12,5

Примечания:

м.т. – масса тела;

УПСП – условно переносимое суточное поступление.

влияющих на все составляющие экосистемы. Многолетний мониторинг фиксирует рост частоты обнаружения и уровней контаминации токсинами сельскохозяйственной продукции, расширение ареалов распространения токсигенных микромицетов.

Изучение загрязнённости микотоксинами 237 проб продовольственного зерна урожая 2020 г., предоставленного региональными центрами Роспотребнадзора, методом ВЭЖХ-МС/МС позволило выявить его загрязнённость не только регламентируемыми МТ ДОН (11% случаев), ОТА (4%), ЗЕН (3%), токсинами Т-2 (3%), НТ-2, АФЛ и фумонизинами (в кукурузе), но и их производными (3- и 15- ацДОН), СТЦ (1%), но и мало изученными токсинами: альтернариотоксином ТЕН (32% случаев), АМЭ, АЛТ, АОН, ОТВ, СТЦ, ЦИТ, МФК и ЦПК.

Среди регламентируемых токсинов наиболее часто обнаруживали в зерне ДОН: в 17% проб кукурузы, 12% – пшеницы и ячменя, 11% – овса и, с превышением МДУ в одной пробе ячменя. В некоторых пробах зерна, загрязнённых ДОН на высоком уровне, выявляли также его ацетильные производные (3-ацДОН и/или 15-ацДОН), реге – трихотецены группы А (Т-2 и НТ-2), а также ЗЕН. Загрязнённые ДОН образцы зерна поступили не только из ДВФО, ЮФО, СКФО, областей распространения фузариоза, а также из ЦФО и СЗФО, что может указывать на продвижение продуцентов ДОН на северные территории нашей страны [16, 19-21].

Полученные в исследовании данные свидетельствуют о возможности загрязнения фу-

монизинами не только проб кукурузы, но и в редких случаях проб ячменя и пшеницы. Показана возможность загрязнения тритикале не только ДОН и ЗЕН, а также другими фузариотоксинами.

Представляло интерес выявление в нескольких образцах зерна из ЦФО и Приволжского ФО одновременно ЦИТ и ОТА, обладающих нефротоксичным действием и, предположительно, проявляющих синергетический эффект. Кроме того, интересен факт выявления ЦПК, обладающей способностью подавлять иммунную систему, в 11% случаев в зерне урожая 2020 г., поступившего из СКФО, ЮФО и ЦФО [22]. Только 2 образца пшеницы и кукурузы содержали 0,152 и 0,162 мг/кг токсина.

Важным фактом является обнаружение в двух пробах пшеницы ОТА с превышением его МДУ, а также выявление в одном образце кукурузы АФЛ в количествах, значительно превышающих МДУ АФЛ В1. При этом в целом по России расчётное поступление ДОН, полученное в 2020 году при оценке степени опасности, не превысило 1 мкг/кг массы тела в сутки (0,10 и 0,12 мкг/кг массы тела в сутки).

Результаты нашей работы показали, что сохраняется актуальная проблема загрязнения МТ продовольственного сырья.

Исследование выполнено в рамках НИР 0529-2019-0057 «Разработка системы качества и безопасности пищевой продукции, в том числе пищевых добавок и спиртосодержащих напитков, полученных биотехнологическими методами».

Литература

1. Marin S., Ramos A.J., Cano-Sancho G., Sanchis V. Mycotoxins: Occurrence, toxicology, and exposure assessment. *Food Chem. Toxicol.* 2013; Vol. 60: 218–237. DOI: 10.1016/j.fct.2013.07.047
2. Pitt J.I., Miller J.D. A concise history of mycotoxin research. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2017; 65(33): 7021-7033. DOI: 10.1021/acs.jafc.6b04494.
3. Alshannaq A., Yu J.-H. Occurrence, toxicity, and analysis of major mycotoxins in food. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2017; Vol. 14: 632. DOI: 10.3390/ijerph14060632
4. Кравченко Л.В. Биобезопасность, микотоксины – природные контаминанты пищи. *Вопросы питания.* 2005; №11: 3-13.
5. Sarmast E., Fallah A.A., Jafari T., et al. Occurrence and fate of mycotoxins in cereals and cereal-based products: a narrative review of systematic reviews and meta-analyses studies. *Current Opinion in Food Science.* 2021; V. 39: 68–7.
6. FAO. Mycotoxins. Food Safety and Quality [Electronical resource]. Mode of access: <https://www.fao.org/food/food-safety-quality/home-page/ru/>. Date of access: 14.01.2023.
7. Тринеева О.В. Методы и перспективы определения микотоксинов в лекарственном растительном сырье (обзор). *Разработка и регистрация лекарственных средств.* 2020; Т. 9, №3: 67-109. DOI: 10.33380/2305-2066-2020-9-3-67-109
8. Safety evaluation of certain contaminants in food: prepared by the eighty-third meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) (WHO Food Additives Series, No. 74; FAO JECFA Monographs 19 bis). World Health Organization, Geneva, 2018. P. 3-280.
9. Safety evaluation of certain contaminants in food: prepared by the Sixty-eighth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) (WHO Food Additives Series, No. 59). World Health Organization, Geneva, 2008. P. 357-429.
10. Safety evaluation of certain contaminants in food: prepared by the eighty-third meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) (WHO Food Additives Series, No. 74; FAO JECFA Monographs 19 bis). World Health Organization, Geneva, 2018. P. 415-574.

11. Safety evaluation of certain food additives and contaminants: prepared by the Fifty-third meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). (WHO Food Additives Series: 44). World Health Organization, Geneva, 2000.
12. World Health Organization. Safety Evaluation of Certain Contaminants in Food: 72nd Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives; World Health Organization (WHO Food Additives Series 63): Geneva, Switzerland, 2011, P. 317-487.
13. World Health Organization. Evaluation of certain mycotoxins in food. In Fifty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Technical Report Series 906; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2002; p. 70.
14. Karlovsky P, Suman M., Berthiller F., et al. Impact of food processing and detoxification treatments on mycotoxin contamination. *Mycotoxin Res.* 2016; Vol. 32: 179–205. DOI: 10.1007/s12550-016-0257-7
15. Мачихина Л.И., Алексеева Л.В., Львова Л.С. Научные основы продовольственной безопасности зерна (хранение и переработка). М.: ДеЛи принт, 2007, 382 с.
16. Киселева М.Г., Седова И.Б., Чалый З.А., и др. Анализ продовольственного зерна в Российской Федерации на загрязненность широким спектром микотоксинов (на примере урожая 2018 года). *Сельскохозяйственная биология.* 2021; Т. 56, № 3: 559-577. DOI: 10.15389/agrobiology.2021.3.559rus
17. ТР ТС 021/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевых продуктов», 2011.
18. ТР ТС 015/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности зерна», 2011.
19. Гагкаева Т.Ю., Гаврилова О.П., Левитин М.М. Биоразнообразии и ареалы основных токсинопродуцирующих грибов рода FUSARIUM . *Биосфера.* 2014; Т. 6, № 1: 36.
20. Гаврилова О.П., Гагкаева Т.Ю. Фузариоз зерна на севере Нечерноземья и в Калининградской области в 2007–2008 годах. *Защита и карантин растений.* 2010; № 2: 23–25.
21. Седова И.Б., Захарова Л.П., Киселева М.Г. и др. Дезоксиниваленол как фактор загрязнения продовольственного сырья: результаты мониторинга зерна урожая 1989-2018 г. в Российской Федерации. *Анализ риска здоровью.* 2021; № 3: 85-98. DOI: 10.21668/health.risk/2021.3.08
22. Moldes-Anaya A.S., Asp T.N, Eriksen G.S., et al. Determination of cyclopiazonic acid in food and feeds by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.* 2009; Vol. 1216, № 18: 3812-3818. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.02.061

Сведения об авторах

Седова Ирина Борисовна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории энзимологии питания, г. Москва, Россия, Устьинский проезд, 2/14. E-mail: isedova@ion.ru. ORCID iD: 0000-0002-6011-4515.

Захарова Людмила Павловна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории энзимологии питания, г. Москва, Россия. E-mail: zaharova@ion.ru. ORCID iD: 0000-0001-7355-5259.

Чалый Захар Андреевич – младший научный сотрудник лаборатории энзимологии питания, г. Москва, Россия. E-mail: brew@ion.ru. ORCID iD: 0000-0002-9371-8163.
Тутельян Виктор Александрович – профессор, академик РАН, доктор медицинских наук, заведующий лабораторией энзимологии питания, научный руководитель ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии», г. Москва, Россия. E-mail: tutelyan@ion.ru. ORCID iD: 0000-0002-4164-8992.

Поступила 10.02.2022.