

УДК 664.788/ 664.668.9

**ФУЗАРИОТОКСИНЫ И АФЛАТОКСИН В₁ В ПРОДОВОЛЬСТВЕННОМ ЗЕРНЕ
КУКУРУЗЫ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Седова И.Б., канд. биол. наук, **Захарова Л.П.** канд. биол. наук,
Киселева М.Г. канд. хим. наук, **Чалый З.А.**,
Тутельян В.А. академик РАН, д-р мед. наук

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный
исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи» (Москва)*

Реферат. Представлены результаты мониторинга загрязнения фузариотоксинами (фумонизины В₁ и В₂ (ФВ₁ и ФВ₂), токсин Т-2, зеараленон (ЗЛ)) продовольственного зерна кукурузы урожаев 1999-2016 гг. в Российской Федерации. Также обсуждается загрязненность зерна урожаев 2013-2016 гг. афлатоксином (АФЛ) В₁. Была установлена высокая частота обнаружения ФВ₁ и ФВ₂ – соответственно 86 % и 52 % из 271 проанализированных проб. Превышение максимального допустимого уровня было выявлено в 10% проб. Также были обнаружены другие токсины: токсин Т-2 в 19 % проб, ЗЛ – в 7 % проб и АФЛ В₁ – в 6 % проб. 58 % из 62 проб зерна урожаев 2010-2016 гг. были контаминированы двумя и более микотоксинами. Наиболее характерными сочетаниями были ФВ₁+ФВ₂, Т-2+НТ-2+ФВ₁, ЗЛ+Т-2+НТ-2+ФВ₁+ФВ₂. В трех пробах кукурузы наряду с фузариотоксинами, был выявлен АФЛ В₁.

Ключевые слова: кукуруза, мониторинг, фузариотоксины, контаминация, фумонизины, зеараленон, Т-2 токсин, афлатоксин В₁

Abstract. Results of maize grain fusariotoxins contamination monitoring of 1999-2016 year harvests in Russian Federation are presented. Occurrence of aflatoxin В₁ in the harvest of 2013-2016 is also discussed. High occurrence of FB₁ and FB₂ was revealed in 86 % and 52 % of 271 analyzed samples, respectively. 10 % of analyzed samples were contaminated over maximum level. Other toxins were also found out: T-2 toxin - in 19 % samples, ZL – in 7 % of samples, AFL В₁ – in 6 % of samples. 58 % of 62 samples of grain yields in 2010-2016 years were contaminated with two or more mycotoxins. The most characteristic combinations were FB₁ + FB₂, T-2 + HT-2 + FB₁, ZL + T-2 + HT-2 + FB₁ + FB₂. AFL В₁ was detected in three samples of maize along with fusariotoxins.

Key words: maize, monitoring, fusariotoxins, contamination, fumonizins, zearalenone, T-2 toxin, aflatoxin В₁

Введение. Важнейшая составная часть политики в области здорового питания - это реализация Федерального Закона РФ «О качестве и безопасности пищевых продуктов, утвержденном Правительством РФ.

Микотоксины (МТ) - вторичные метаболиты микроскопических плесневых грибов, являются наиболее частыми природными загрязнителями растительных продуктов. Таких грибов более 300 видов (1000 штаммов), среди которых доминируют представители родов *Fusarium*, *Aspergillus* и *Penicillium*. Некоторые МТ, при их высоком содержании в кормах, могут накапливаться в продуктах животноводства [1-4].

По оценке Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (ФАО), ежегодно приблизительно 25 % мирового урожая зерновых поражается МТ. Только в США экономические потери оцениваются в 10 миллиардов долларов в год, в странах Юго-Восточной Азии – в 400 миллиардов долларов, в Европейском союзе более чем в 5 миллиардов евро [5].

Опасность МТ для здоровья человека и сельскохозяйственных животных признана всем мировым сообществом [1, 6-8]. В развивающихся странах до 36 % всех заболеваний прямо или косвенно связано с МТ [9]. Известны произошедшие в разных странах случаи массовой острой интоксикации грибными метаболитами людей и животных, приведшие к смертельному исходу. В то же время хроническая интоксикация МТ, оказывающая влияние на иммунную систему и нарушающая работу внутренних органов, также представляет серьезную опасность [2, 10].

Согласно результатам отечественных и зарубежных исследований, наиболее распространенными в мире МТ являются фузариотоксины, получившие свое название от наименования рода грибов – *Fusarium* (токсины Т-2 и НТ-2, фумонизины (ФВ₁ и ФВ₂), зеараленон (ЗЛ), дезоксиниваленон (ДОН, vomitоксин), а также афлатоксины (АФЛ) и охратоксин А (ОТА). Все МТ обладают характерным для каждого токсическим действием [7,9,11].

Т-2 – токсин, вторичный метаболит микроскопических плесневых грибов рода *Fusarium* (*F. sporotrichiodes* и *F. poae*), является одним из самых токсичных среди фузариотоксинов. Доказано его выраженное токсическое действие, которое характеризуется поражением желудочно-кишечного тракта, кроветворных и иммунокомпетентных органов. По данным комиссии ЕС [11,12], токсины Т-2 и НТ-2 достаточно часто встречаются в зерновых культурах в странах Евросоюза [5]. Показано присутствие токсина Т-2 в образцах кукурузы (28 %), пшеницы (21 %) и овса (21 %). Высокая частота и уровни загрязнения токсинам Т-2 и НТ-2 зерна и зернопродуктов были отмечены в Германии [13-15], Норвегии [16], Словакии [17], Египте [18], Италии [19] и реже в странах, расположенных в тропической и субтропических зонах.

ЗЛ относится к числу наиболее распространенных в мире МТ. Продуцентами токсина являются микроскопические грибы *F. graminearum* и *F. culmorum*. ЗЛ не обладает острым токсическим действием, но проявляет эстрогенное действие. Принимая во внимание вышесказанное и учитывая широкую распространенность этого токсина, нередко с другими фузариотоксинами, не следует недооценивать возможность его неблагоприятного влияния на здоровье человека [20]. Основным природным субстратом, в котором наиболее часто обнаруживается ЗЛ, является кукуруза. Поражение кукурузы микроскопическими грибами может происходить как в поле, на корню, так и при ее хранении. По данным Научного объединения по вопросам, связанным с пищей (SCOOP) по обобщающим сведениям, полученным от 9 европейских стран, ЗЛ обнаруживали более чем в 32 % проб различного вида зерна [12].

Фумонизины – класс МТ, образуемых преимущественно микроскопическими грибами *F. moniliforme* J. Sheldon. В естественных условиях в качестве природных контаминантов наиболее часто обнаруживают фумонизины В₁ и В₂, реже В₃, главным образом в кукурузе. Имеются данные о высокой частоте обнаружения этих токсинов в зерне кукурузы и продуктах ее переработки в США, Австралии, в ряде стран Европы. Фумонизины обладают выраженными канцерогенными свойствами [21]. Международное агентство по изучению рака классифицирует фумонизины, как соединения, возможно, канцерогенные для человека (Группа 2В).

АФЛ В₁, В₂, G₁ и G₂ являются природными загрязнителями пищевых продуктов и кормов, продуцентами которых являются *Aspergillus flavus* и *A. parasiticus*, которые поражают в основном арахис, кукурузу и семена хлопчатника. Острое токсическое действие АФЛ связано с тем, что они являются одними из наиболее сильных гепатотропных ядов, органом-мишенью которых является печень. Отдаленные последствия действия АФЛ проявляются в виде канцерогенного, мутагенного и тератогенного эффектов.

Комитет экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам (JECFA) на основании данных токсикологических исследований установил величины условно переносимого суточного

поступления (УПСП) для человека: для суммы фумонизинов В₁, В₂ и В₃ на уровне 2 мкг/кг, ЗЛ – 0,5 мкг/кг, токсинов Т-2 и НТ-2 (или их суммы) – 0,06 мкг/кг. Допустимое суточное поступление для АФЛ не установлено, поскольку они являются сильнейшими канцерогенами [22, 23].

Известно, что МТ устойчивы к действию физических и химических факторов. Поэтому разрушение их в пищевых продуктах представляет трудную задачу. Общепринятые способы технологической и кулинарной обработки лишь частично уменьшают содержание МТ в продукте. Высокая температура (свыше 200 °С), замораживание, высушивание, воздействие ионизирующего и ультрафиолетового излучения оказались также малоэффективными [23].

Учитывая широкую распространенность МТ, их изменчивость, стабильность, высокий уровень опасности продуцируемых ими МТ для здоровья человека, невозможность полного предотвращения контаминации ими продовольственного сырья и пищевых продуктов, одной из основных мер защиты человека от их неблагоприятного воздействия является регламентирование и систематический контроль за их содержанием в продовольственном сырье и пищевых продуктах.

В РФ в настоящее время установлены гигиенические регламенты их содержания в зерне кукурузы, (мг/кг, не более): ЗЛ (1,0 – для кукурузы, пшеницы и ячменя), Т-2 токсина (0,1 – для зерновых), АФЛ В₁ (0,005 – для зерновых, орехов) и фумонизины (ФВ₁ и ФВ₂) (4,0 – для продовольственного зерна кукурузы (Технический регламент Таможенного союза 015/2011 «О безопасности зерна») [24].

Целью настоящей работы явилось изучение содержания фузариотоксинов (токсин Т-2, Ф В₁ и Ф В₂, ЗЛ) и АФЛ В₁ в продовольственном зерне кукурузы урожаяв 1999-2016 гг.

Объекты и методы исследований. Для исследования были отобраны пробы продовольственного зерна кукурузы урожаяв 1999-2016 гг., выращенной в Южном Федеральном округе (ФО) (Краснодарский край, Ростовская область), Северо-Кавказском ФО (Ставропольский край, республики Дагестан, Кабардино-Балкария, Северо-Осетинская республика, Карачаево-Черкесская республика, Ингушетия), Приволжском ФО (Волгоградская область, Оренбургская область), Дальневосточном ФО (Приморский край), Центральном ФО (Белгородская область, Липецкая область, Воронежская область, Тульская область) и поступающей по импорту (Украина, США, КНР, Франция, Венгрия, Казахстан).

Пробы зерна были отобраны по ГОСТ Р ИСО 24333-2011 «Зерно и продукты его переработки. Отбор проб» от однородных партий, хранящихся на хлебоприемных и перерабатывающих предприятиях, и представлены для исследования республиканскими, областными и краевыми Управлениями Роспотребнадзора, Российской ассоциацией производителей крахмалопаточной продукции и Государственной хлебной инспекцией при правительстве РФ.

Всего в работе проведено 318 анализов содержания ЗЛ, 276 анализов – ФВ₁ и ФВ₂, 86 анализов – токсина Т-2 и 49 анализов – АФЛ В₁.

Определение в зерне кукурузы токсинов ЗЛ, Т-2 и АФЛ В₁ осуществляли по комбинированной схеме: предварительный скрининг с помощью иммуноферментного анализа (ИФА) и подтверждение положительных результатов с помощью ВЭЖХ и/или ВЭЖХ-масс-спектрометрии (МС).

Скрининг ЗЛ (суммы ЗЛ, L-зеараленола, зеранола и β-зеараленола) проводили с помощью тест-систем для ИФА RIDASCREEN® Zearalenon (предел обнаружения 0,00175 мг/кг).

Скрининг трихотеценов (суммы токсинов Т-2, ацетил Т-2, НТ-2 и изо Т-2) определяли с помощью тест-системы для ИФА RIDASCREEN® Т-2 токсин (предел обнаружения 0,0035 мг/кг).

Скрининг АФЛ (суммы АФЛ В₁, АФЛ G₁, АФЛ В₂, АФЛ G₂, АФЛ М₁) проводили с помощью тест-систем для ИФА RIDASCREEN® Aflatoxin В₁ 30/15 (предел обнаружения 0,001 мг/кг).

Определение одержания ЗЛ в урожаях 1999-2006 гг. проводили в соответствии с МУК 5177-90 [25]. В более поздние годы содержание ЗЛ проводили согласно методу: измельченную навеску массой 20 г экстрагировали 100 мл ацетонитрил: водой (75:25), фильтровали. К 20 мл фильтрата добавляли 80 мл фосфатно-солевого буферного раствора (PBS). На иммуно-аффинную колонку (ИАК) Easy extract zearalenone наносили 50 мл разбавленного фильтрата, затем колонку промывали 20 мл PBS с рН=7,4, после чего последовательно элюировали 1,5 мл этанола и 1,5 мл воды. Полученные элюаты объединяли, упаривали досуха и перерастворяли в 1 мл метанола. Количественное определение ЗЛ в экстрактах проводили с помощью градиентного варианта ВЭЖХ Agilent 1100 с детектированием на флуориметрическом детекторе (длина волны экстинкции для качественного и количественного определения 274 нм; длина волны эмиссии – 470 нм, колонка с неподвижной фазой Phenomenex Luna C18(2), 250×4,6 мм, размер частиц – 5 мкм). В качестве подвижной фазы были использованы смеси воды (А) и ацетонитрила (В): 0 мин. – 60 % (В), 10 мин. – 80 % (В), 13 мин. – 90 % (В), 14 мин. – 90 % (В), 15 мин. – 60 % (В), 22 мин. – 60 (В) (градиент линейный, скорость потока 1 мл/мин). В этих условиях время выхода ЗЛ составило 6,5 мин.

Для определения содержания токсинов Т-2 и НТ-2 экстракцию проводили из 20 г измельченного зерна с добавленными 2 г хлорида натрия с помощью 100 мл смеси метанол: вода (9:1), встряхивали на шейкере в течение 30 мин и фильтровали. К 10 мл фильтрата добавляли 40 мл PBS, перемешивали и отфильтровывали. Очистку 25 мл разбавленного экстракта проводили путем нанесения его на ИАК с последующей промывкой 20 мл PBS. Элюирование токсина осуществляли 1,5 мл метанола. Количественное определение токсинов проводили на хроматографической системе Agilent 1100. В качестве неподвижной фазы использовали колонку Phenomenex Luna C18(2), 150×4,6 мм, размер частиц – 5 мкм. В качестве подвижной фазы было применено градиентное элюирование смесью воды, подкисленной трифторуксусной кислотой (ТФА), до рН=3,0 (А) и ацетонитрила (В): 0 мин. – 30 % (В), к 5 мин. – 45 % (В), к 10 мин. – 60 % (В), с 12 мин. по 15 мин. – 95 % (В) и с 16 по 21 мин. – 30 % (В) (градиент линейный, скорость потока 1 мл/мин). В этих условиях время выхода токсинов Т-2 и НТ-2 составило 10,7 и 7,5 мин, соответственно.

При МС-детектировании использовали детектор Agilent 6410 (тип тройной квадруполь). При работе в режиме выделения отдельных ионов нижние пределы количественного определения для токсинов Т-2 и НТ-2 составили 0,002 и 0,005 мг/кг соответственно. Определение проводили по сумме ионов Т-2 и НТ-2 токсинов с калием (М+39) с молекулярными массами – 505,0 и 463,0 соответственно.

Количественное определение ФВ₁ и ФВ₂ проводили согласно «Методическим указаниям по определению фумонизинов В₁ и В₂ в кукурузе (зерно, крупа, мука) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» [26].

Количественное определение АФЛ В₁ проводили согласно МУК 4082-86 [27] и [28].

Статистически обработанные данные по содержанию МТ представляли в виде среднего арифметического (М) из контаминированных проб и медианы (Me) (уровня токсина в средней пробе из всех проб, расположенных по возрастающей степени загрязнения) и 90-го перцентиля (90 %) в пробах всего ряда.

Обсуждение результатов. Анализ 271 пробы зерна кукурузы урожаям 2000-2016 гг. показал наличие ФВ₁ и ФВ₂ в 86 % и 52 % соответственно, в том числе с превышением суммарного максимального допустимого уровня (МДУ) в 10 % случаев (табл. 1).

Таблица 1 - Загрязненность фумонизинами В₁ и В₂ продовольственного зерна кукурузы

Год	Кол-во проб	Фумонизины	Количество проб, содержащих токсин	Количество проб, содержащих токсин выше МДУ	Содержание токсинов в контаминированных пробах, мг/кг		Содержание токсинов в пробах всего ряда, мг/кг	
					диапазон	М	Ме	90%
2000	53	В ₁	50 (94%)	6 (16%)	0,03-8,7	1,61	1,02	3,77
		В ₂	26 (49%)		0,04-3,15	0,67	0	0,94
2001	33	В ₁	31 (94%)	4 (15%)	0,02-17,91	1,86	0,46	4,52
		В ₂	23 (70%)		0,04-8,50	0,8	0,10	0,84
2002	28	В ₁	28 (100%)	11 (39%)	0,10-11,3	2,7	1,62	5,27
		В ₂	26 (93%)		0,06-1,90	0,7	0,56	1,56
2003	33	В ₁	28 (85%)	-	0,01-2,75	0,48	0,13	1,16
		В ₂	12 (36%)		0,11-0,88	0,37	0	0,47
2004	5	В ₁	5 (100%)	-	0,08-0,38	0,19	0,15	0,33
		В ₂	2 (40%)		0,11; 0,24	0,07	0	0,19
2005	16	В ₁	14 (90%)	6 (37%)	0,01-5,13	1,44	0,64	2,76
		В ₂	11 (70%)		0,16-2,9	0,89	0,26	1,59
2006	5	В ₁	3 (60%)	-	0,01-0,56	0,22	0,01	0,32
		В ₂	1 (20%)		0,24	0,25	0,02	0,12
2007	8	В ₁	5 (63%)	-	0,08-1,94	0,86	0,10	0,90
		В ₂	3 (38%)		0,13-1,41	0,61	0,02	0,65
2008	21	В ₁	16 (76%)	1 (5%)	0,025-2,93	0,74	0,11	1,94
		В ₂	8 (38%)		0,11-1,41	0,54	0	0,75
2009	2	В ₁	1 (50%)	-	0,94-1,88	1,19	1,19	1,88
		В ₂	1 (50%)		0,37-0,72	0,58	0,58	0,73
2010	18	В ₁	15 (83%)	-	0,03-0,84	0,29	0,13	0,60
		В ₂	7 (39%)		0,04-0,43	0,24	0	0,34
2012	2	В ₁	2 (100%)	-	0,54; 1,83	1,19	1,19	1,83
		В ₂	2 (100%)		0,11; 1,05	0,58	0,58	1,05
2013	4	В ₁	4 (100%)	-	0,92-2,85	1,70	1,51	2,46
		В ₂	4 (100%)		0,09-0,80	0,36	0,28	0,65
2014	16	В ₁	8 (50%)	-	0,05-2,02	0,46	0,025	0,41
		В ₂	6 (37%)		0,06-0,19	0,11	0	0,12
2015	9	В ₁	6 (67%)	-	0,02-0,51	0,132	0,03	0,20
		В ₂	0		0	0	0	0
2016	18	В ₁	18 (100%)	-	0,01-2,18	0,41	0,115	1,08
		В ₂	9 (50%)		0,04-0,62	0,22	0,02	0,30
Итого	271	В ₁	234 (86%)	28 (10%)	0,01-17,91			
		В ₂	141 (52%)		0,04-8,5			

Более детальное изучение загрязненности этими токсинами зерна урожаям 16 лет, показало, что урожаи зерна кукурузы 2002, 2004, 2012, 2013 и 2016 гг. характеризовались 100 % частотой обнаружения ФВ₁, а урожаи 2012 и 2013 гг. самой высокой частотой обнаружения (100 %) ФВ₂. Наибольшими величинами среднего уровня ФВ₁ в контаминированных образцах были 2,7 мг/кг (урожай 2002 г) и 1,44 мг/кг (урожая 2005 г.). Количество образцов, содержащих ФВ₁ и ФВ₂, в количествах, превышающих МДУ варьировало от 5 % (2008 г.) до 39 % (2002 г.). В остальные годы (2000-2003 гг., 2005-2010 гг., 2014-2015 гг.) частота обнаружения ФВ₁ была несколько ниже и варьировала от 50 % в 2009 г. до 94 % в 2000 г. и ФВ₂ от 20 % в 2006 г. до 70 % в 2001 г.

Таким образом, обобщая полученные данные можно заключить, что в период с 2000 по 2016 гг. в зерне кукурузы была выявлена высокая загрязненность ФВ₁ и ФВ₂. При этом в 2000-2002 гг., 2005 г. и в 2008 г. были выявлены случаи превышения суммарного МДУ фумонизинов, а медианный и 90% уровни загрязнения были значительно выше, чем в другие годы.

При изучении загрязненности зерна кукурузы урожаям 2008-2016 гг. токсином Т-2, было показано, что частота его обнаружения была значительно ниже, чем фумонизинами. Наиболее высокую частоту обнаружения токсином Т-2 выявляли в 2008, 2012, 2013 и 2016 гг.: 44 %, 50 %, 100 %, 33 % соответственно. Среднее содержание Т-2 токсина в контаминированных пробах варьировало в отдельные годы от 0,009 до 0,072 мг/кг, диапазон загрязнения - от 0,003 мг/кг до 0,235 мг/кг, при этом в одной пробе кукурузы урожая 2013 г. содержание токсина Т-2 превысило МДУ (табл. 2).

Таблица 2 – Загрязненность токсином Т-2 продовольственного зерна кукурузы

Год	Кол-во проб	Количество проб, содержащих токсин	Количество проб, содержащих токсин выше МДУ	Содержание токсина в контаминированных пробах, мг/кг		Содержание токсина в пробах всего ряда, мг/кг	
				диапазон	М	Ме	90%
2008	9	4 (44%)	0	0,006-0,077	0,027	0	0,28
2009	2	0	0	<0,002	0	0	0
2010	22	1 (4,5%)	0	0,025	0,025	0	0
2011	2	0	0	<0,002	0	0	0
2012	2	1 (50%)	0	0,072	0,072	0,036	0,072
2013	4	4 (100%)	1 (25%)	0,003-0,235	0,063	0,007	0,167
2014	18	0	0	<0,002	0	0	0
2015	9	2	0	0,007;0,01	0,009	0	0,007
2016	18	6 (33%)	0	0,003-0,100	0,033	0	0,032
Итого:	86	16 (19%)	1 (1%)	0,003-0,235			

Частота обнаружения ЗЛ в кукурузе была еще более низкая, чем для Т-2 токсина и фумонизинов, и составила в среднем 7 % для 318 изученных проб (табл. 3). Чаще ЗЛ находили в кукурузе урожаям 2006 г. – в 21 % проб, 2015 г. – 22 % и 2013 г. – 100 %. В остальные годы частота обнаружения ЗЛ не превышала 11%. Содержание токсина в контаминированных образцах варьировало от 0,005 мг/кг до 0,315 мг/кг. Ни в одной из исследуемых проб ЗЛ в количествах, превышающих МДУ, обнаружен не был.

При изучении содержания АФЛ В₁ в зерне кукурузы урожаям 2013-2016 гг. частота обнаружения токсина в среднем составила 6 % из 49 исследованных проб (табл. 4). Чаще чем в остальные годы, АФЛ В₁ обнаруживали в кукурузе урожаям 2013 г. – в двух из 4 исследованных проб и 2016 г. – в 6 % случаев. Содержание токсина в контаминированных образцах варьировало от 0,007 до 0,0247 мг/кг, в среднем – 0,0127 мг/кг. Ни в одном из

исследуемых образцов кукурузы урожаев 2014-2015 гг. АФЛ В₁ обнаружен не был. Количество образцов, содержащих АФЛ В₁, на уровне выше МДУ варьировало от 6 % (урожай 2016 г.) до 25 % (урожай 2014 г.).

Таблица 3 – Загрязненность зearаленоном продовольственного зерна кукурузы

Год	Количество проб	Количество проб, содержащих токсин	Количество проб, содержащих токсин выше МДУ	Содержание токсина в контаминированных пробах, мг/кг		Содержание токсина в пробах всего ряда, мг/кг	
				диапазон	М	Me	90%
1999-2000	98	1 (1%)	0	0,05	0,05	0	0
2001	33	2 (6%)	0	0,08; 0,14	0,11	0	0
2002	39	2 (5%)	0	0,08; 0,14	0,11	0	0
2003	33	2 (6%)	0	0,05; 0,11	0,08	0	0
2005	11	0	0	<0,005	0	0	0
2006	14	3 (21%)	0	0,01-0,04	0,025	0	0
2007	11	0	0	<0,005	0	0	0
2008	8	0	0	<0,005	0	0	0
2009	2	0	0	<0,005	0	0	0
2010	18	1 (6%)	0	0,012	0,012	0	0
2012	2	0	0	<0,005	0	0	0
2013	4	4 (100%)	0	0,018-0,315	0,161	0,156	0,276
2014	18	2 (11%)	0	0,006; 0,008	0,007	0	0,0018
2015	9	2 (22%)	0	0,008-0,038	0,023	0	0,008
2016	18	2 (11%)	0	0,005; 0,017	0,011	0,011	0,0158
Итого:	318	21 (7,0%)	0	0,005 – 0,315			

Таблица 4 – Загрязненность афлатоксином В₁ продовольственного зерна кукурузы

Год	Количество проб	Количество проб, содержащих токсин	Количество проб, содержащих токсин выше МДУ	Содержание токсина в контаминированных пробах, мг/кг		Содержание токсина в пробах всего ряда, мг/кг	
				диапазон	М	Me	90%
2013	4	2 (50%)	1 (25%)	0,0007; 0,0247	0,0127	0,00035	0,0175
2014	18	0	0	<0,001	0	0	0
2015	9	0	0	<0,001	0	0	0
2016	18	1 (6%)	1 (6%)	0,011	0,011	0,011	0,011
Итого:	49	3 (9%)	2 (4%)				

Таким образом, обобщая полученные выше данные, можно заключить, что в период с 2000 по 2016 гг. в зерне кукурузы была выявлена высокая загрязненность ФВ₁ и ФВ₂. В частности, обращает на себя внимание высокий уровень контаминации этими токсинами кукурузы урожаев 2000 - 2002, 2005, 2012, 2013, 2016 гг. В эти годы от 90 до 100 % содержали токсин ФВ₁, а в 40-100 % -ФВ₂. При этом в 2000 - 2002 гг., 2005 г. и в 2008 г. были выявлены случаи превышения суммарного МДУ фумонизинов, а медианный и 90 % уровни загрязнения были значительно выше, чем в другие годы.

Кроме того, можно сделать вывод о более низкой по сравнению с фумонизинами загрязненности кукурузы Т-2 токсином (19 % проб), ЗЛ (7 % проб) и АФЛ В₁ (6 % проб). Полученные результаты о частоте обнаружения МТ в зерне кукурузы согласуются с данными полученными в разных странах Евросоюза и Канады [29].

Особого внимания заслуживают данные о возможности накопления в зерне кукурузы одновременно нескольких фузариотоксинов (ФВ₁, ФВ₂, токсин Т-2, ЗЛ). С 2010 г. на примере 62 проб зерна кукурузы эти исследования были проведены, а с 2013 г. дополнительно исследовали загрязненность АФЛ В₁ (табл. 5). Было показано, что в 58 % случаев пробы кукурузы были контаминированы двумя и более МТ.

Таблица 5 – Пробы продовольственного зерна кукурузы урожаев 2010 - 2016 гг., содержащие два микотоксина и более

Год урожая МТ	2010	2012	2013	2014	2015	2016	Загрязнено проб
ФВ ₁ +ФВ ₂	7 проб	1	-	4	-	7	19 (31 %)
Т-2+НТ-2+ФВ ₁	-	1	-	-	1	3	5 (8 %)
ЗЛ+Т-2+НТ-2+ФВ ₁ + ФВ ₂	-	-	4	-	-	-	4 (6 %)
Т-2+НТ-2+ФВ ₁ +ФВ ₂	1	-	-	-	-	2	3 (5 %)
ЗЛ+ФВ ₁ +ФВ ₂	-	-	-	2	-	-	2 (3 %)
ЗЛ+ФВ ₁	-	-	-	-	-	1	1 (2 %)
Т-2+ФВ ₁ +ФВ ₂	-	-	-	-	-	1	1 (2 %)
Т-2+ФВ ₁	-	-	-	-	1	-	1 (2 %)
Проб всего исследо- вано	14	2	4	15	9	18	62

Наиболее часто – в 31 % проб обнаруживали ФВ₁+ФВ₂; в 8 % случаев - Т-2+НТ-2+ФВ₁; в 6 % случаев - ЗЛ+Т-2+НТ-2+ ФВ₁+ФВ₂. Реже, в единичных партиях кукурузы, выявляли одновременно токсины Т-2+НТ-2+ ФВ₁+ФВ₂ – в 5 % случаев; ЗЛ+ФВ₁+ ФВ₂ – в 3 % случаев; ЗЛ+ ФВ₁ – в 2 % случаев; Т-2+ФВ₁+ФВ₂ – в 2 % случаев; Т-2+ФВ₁ – в 2 % случаев. Кроме этого в трех партиях кукурузы наряду с фузариотоксинами обнаруживали АФЛ В₁ (ЗЛ+Т-2+НТ-2+ФВ₁+ФВ₂+АФЛ В₁, ФВ₁+ФВ₂+АФЛ В₁, что свидетельствует об одновременном заражении зерна различными микроскопическими грибами-продуцентами МТ.

Выводы. Результаты мониторинга свидетельствуют о том, что существует вероятность постоянного загрязнения продовольственного зерна кукурузы одним и более фузариотоксинами, а также АФЛ В₁ в количествах, которые согласно современным представлениям об их токсических свойствах, нельзя считать абсолютно безопасными для человека.

Литература

1. Fusariotoxins in Russian Federation 2005–2010 grain harvests Tutelyan V.A. /Zakharova L.P. et al. // Food Additives & Contaminants: Part B. 2013. Vol. 6. - №2. С. 139–145.
2. Тутельян В.А. МТ (Медицинские и биологические аспекты) /В.А.Тутельян В.А., Л.В.Кравченко - М.: Медицина, 1985.- 320 с.
3. Мачихина Л.И. Научные основы продовольственной безопасности зерна (хранение и переработка) /Л.И.Мачихина Л.И., Л.В.Алексеева, Л.С. Львова // М.: ДеЛи принт, 2007. – 382 с.

4. Weidenbornen M. Encyclopedia of food mycotoxins. Springer, 2001.295 p.
5. FAO. Mycotoxins. Food Safety and Quality. 2013.
6. Тутельян В.А. Микотоксины /Тутельян В.А., Л.В. Кравченко, А.Ю. Сергеев // Микология сегодня. – Т. 1. Национальная академия микологии. – 2007. – С. 283–304.
7. Ueno Y. Trichothecenes as environmental toxicants. In: Reviews in environmental toxicology // 2 – Elsevier. Amsterdam. New York. Oxford. 1986. – P 303-341.
8. Mycotoxins: Occurrence, toxicology, and exposure assessment/Marin S et al //Food Chem. Toxicol. – 2013. – № 60. – P. 218–237.
9. Alshannaq A. and Yu J.-H. Occurrence, Toxicity, and Analysis of Major Mycotoxins nt. J. Environ. Res. Public Health –2017. – №14. – P.632-652.
10. Zinedine A. Review on toxicity, occurrence, metabolism, detoxification, regulations and intake of zearalenone: an estrogenic mycotoxin// Food Chem. Toxicol. – 2007. – V. 45. – №1. – P. 1-18.
11. Marasas W.F. Toxigenic *Fusarium* species: Identification and Mycotoxicology. The Pennsylvania state university press. 1989.
12. EC. Collection of occurrence data of *Fusarium* toxins in food and assessment of dietary intake by the population of EU member states. European Commission. Report on Task for Scientific Cooperation (SCOOP) 3.2.10 EC Brussels. – 2003.
13. Occurrence of type A trichothecenes in conventionally and organically produced oats and oat product/ Gottschalk C., Barthel J., Engelhardt G. Et al. // Mol. Nutr. Food Res. 2007. Vol. 51, No 12. P. 1547-1553.
14. Natural occurrence of *Fusarium* toxins in soy food marketed in Germany/ Schollenberger M., Müller H.M., Rühle M. et al. // Int. J. Food Microbiol. 2007. Vol. 113. No 2. P. 142-146.
15. Further survey of the occurrence of *Fusarium* toxins in wheat grain in southwest Germany/ Müller H.M., J. Reimann, Schumacher U. et al. // Arch. Tierernahr. 2001.Vol. 54, No 2. – 173-182.
16. Trichothecene mycotoxins and their determination in settled dust related to grain production/ Nordby K.C., Halstensen, A.S., Elen O. et al // Ann. Agric. Environ. Med. 2004. V. 11. № 1. P. 75-83.
17. Incidence of trichothecenes and zearalenone in poultry feed mixtures from Slovakia/ Labuda R., Parich A., Bertiller F. et al. // Int. J. of Food Microbiol. 2005. V. 105, № 1. P. 19-25.
18. Soliman S. Mycoflora and *Fusarium* toxins of three types of corn grains in Egypt with special reference to production of trichothecene toxins // Microbiol. Res. 1995. – Vol. 150. – No 3. – P. 225-232.
19. Analysis of T-2 and HT-2 toxins in cereal grains by immunoaffinity clean-up and liquid chromatography with fluorescence detection/ Visconti A., Lattanzio V.M., Pascale M., et al. // J. chromatogr. A. 2005. V. 1075. – № 1-2. – P. 151-158.
20. Кравченко Л.В.Биобезопасность, микотоксины – природные контаминанты пищи/ Л.В Кравченко, В.А. Тутельян // Вопросы питания. 2005. – №11. – С. 3-13.
21. WHO. Fumonisin B1. (Environmental Health Criteria 219). WHO, Geneva, 2000, 150 pp.
22. JECFA. Evaluation of certain mycotoxins in food. (WHO Technical Report Series №906). WHO, Geneva, 2002. 62 pp.
23. JFCFA. Safety evaluation of certain mycotoxins in food. (WHO Food Additives Series 47 and FAO Food (WHO Food Additives Series 47 and FAO Food and Nutrition Paper 74). 2001.691 pp.
24. Технический регламент Таможенного союза 015/2011 (ТР ТС 015/2011) О безопасности зерна).
25. МУК № 5177-90 Методические указания по обнаружению, идентификации и определению содержания дезоксиниваленола (вомитоксина) и зearаленона в зерне и зернопродуктах».
26. МУК 4.1.1692-05 Методические указания по определению фумонизинов В₁ и В₂ в кукурузе (зерно, крупа, мука) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».
27. МУ 4082-86 Методические указания по обнаружению, идентификации и определения содержания афлатоксинов в продовольственном сырье и пищевых продуктах с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии».
28. Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов/ под ред. И.М. Скурихина, В.А. Тутельяна. – М.: Брандес, Медицина, 1998. – с. 207 - 248.
29. Co-Occurrence of Regulated, Masked and Emerging Mycotoxins and Secondary Metabolites in Finished Feed and Maize – An Extensive Survey/ Kovalsky P., Kos G, Nahrer K. et al. // Toxins.2016. №8. С. 363.