

УДК 614.31: 543.51: 543.544.5.068.7: 543.64  
DOI: 10.21668/health.risk/2022.4.08

Читать  
онлайн



Научная статья

## ЗАГРЯЗНЕННОСТЬ МИКОТОКСИНАМИ СВЕЖИХ ЯГОД И ПЛОДОВ, РЕАЛИЗУЕМЫХ НА ПОТРЕБИТЕЛЬСКОМ РЫНКЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО РЕГИОНА РОССИИ

**И.Б. Седова<sup>1</sup>, З.А. Чалый<sup>1</sup>, Н.Р. Ефимочкина<sup>1</sup>, И.Е. Соколов<sup>1</sup>, В.А. Кольцов<sup>2</sup>, Т.В. Жидехина<sup>2</sup>, С.А. Шевелева<sup>1</sup>, В.А. Тутельян<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи, Россия, 109240, г. Москва, Устьинский проезд, 2/14

<sup>2</sup>Федеральный научный центр имени И.В. Мичурина, Россия, 393774, г. Мичуринск, ул. Мичурина, 30

<sup>3</sup>Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Россия, 119991, г. Москва, ул. Трубецкая, 8, стр. 2

*Появление новых видов токсигенных плесеней в сельскохозяйственных ареалах, недостаточность данных о загрязнении микотоксинами (МТ) отечественных плодов и ягод обосновывают необходимость оценки риска контаминации МТ этой группы растительных продуктов массового потребления.*

*Объекты – свежие плоды и ягоды, представленные на потребительском рынке (185 проб, в том числе 127 – визуально доброкачественных и 58 – имеющих признаки деформации и плесневения). Использована разработанная методика количественного определения МТ на основе ВЭЖХ-МС/МС.*

*Впервые в РФ изучена загрязненность плодов садовой земляники, малины, смородины, черники, голубики, крыжовника, кизила, слив, терна, яблок, груш на наличие 27 МТ, включая малоизученные эмерджентные МТ (ЭМТ), продуцентами которых являются грибы родов *Fusarium*, *Aspergillus*, *Penicillium* и *Alternaria*.*

*Самыми загрязненными МТ были земляника, крыжовник, черная смородина и малина; наименее загрязненными – красная смородина, яблоки и груши. Наибольшее разнообразие МТ и ЭМТ обнаружено в землянике (23 МТ), крыжовнике (8 МТ), черной смородине (7 МТ) и малине (6 МТ).*

*В землянике выявляли фумонизины В1 и В2, дезоксиниваленол, зеараленон, токсин Т-2, охратоксин А и афлатоксин В1; в малине – патулин; в черной смородине – дезоксиниваленол и зеараленон. В плодах с признаками плесневения перечень выявляемых токсинов расширился за счет обнаружения нескольких видов ЭМТ. В плесневелых ягодах в основном обнаруживали ЭМТ – тенуазоновую кислоту, загрязненность которой многократно возросла практически во всех видах, за исключением земляники, в которой доминировала пеницилловая кислота.*

*Новые данные о характере контаминации плодов и ягод МТ свидетельствуют о необходимости углубленной гигиенической оценки поступающей на российский рынок продукции на наличие МТ, ЭМТ и их продуцентов. Полученные результаты будут использованы для идентификации опасности на первой ступени оценки риска загрязнения МТ и ЭМТ свежей плодово-ягодной продукции.*

**Ключевые слова:** микотоксины, эмерджентные микотоксины, загрязнение, ягоды, плоды, земляника, малина, ВЭЖХ-МС/МС.

© Седова И.Б., Чалый З.А., Ефимочкина Н.Р., Соколов И.Е., Кольцов В.А., Жидехина Т.В., Шевелева С.А., Тутельян В.А., 2022

**Седова Ирина Борисовна** – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории энзимологии питания (e-mail: isedova@ion.ru; тел.: 8 (495) 698-53-65; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6011-4515>).

**Чалый Захар Андреевич** – младший научный сотрудник лаборатории энзимологии питания (e-mail: brew@ion.ru; тел.: 8 (495) 698-53-65; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9371-8163>).

**Ефимочкина Наталья Рамазановна** – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биобезопасности и анализа нутримикробиома (e-mail: karlikanova@ion.ru; тел.: 8 (495) 698-53-83; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9071-0326>).

**Соколов Илья Евгеньевич** – младший научный сотрудник лаборатории пищевой токсикологии и оценки безопасности нанотехнологий (e-mail: sokolov.iliya1993@gmail.com; тел.: 8 (495) 698-53-68; ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2819-6001>).

**Кольцов Владимир Александрович** – кандидат сельскохозяйственных наук, старший научный сотрудник лаборатории передовых послеуборочных технологий (e-mail: kolcov.mich@mail.ru; тел.: 8 (475) 452-07-61; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2841-6126>).

**Жидехина Татьяна Владимировна** – кандидат сельскохозяйственных наук, заведующий отделом ягодных культур (e-mail: berrys-m@mail.ru; тел.: 8 (475) 452-07-61; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9543-7069>).

**Шевелева Светлана Анатольевна** – доктор медицинских наук, заведующий лабораторией биобезопасности и анализа нутримикробиома (e-mail: sheveleva@ion.ru; тел.: 8 (905) 521-97-21; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5647-9709>).

**Тутельян Виктор Александрович** – профессор, академик РАН, доктор медицинских наук, заведующий лабораторией энзимологии питания, научный руководитель (e-mail: tutelyan@ion.ru; тел.: 8 (495) 698-53-46; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4164-8992>).

Отечественный рынок свежих фруктов и ягод демонстрирует стабильный рост: по данным Росстата в текущем году сбор плодов и ягод превысил прошлогодний уровень на 8,1 % и достиг 2,6 млн т<sup>1</sup>. Развитие интенсивного садоводства и внедрение технологий длительного хранения урожая позволили отечественным производителям снизить зависимость российского рынка от импорта. Повышение доступности культивируемых в стране плодов и ягод привело к росту их потребления.

Фрукты и ягоды составляют значимую часть рациона человека. Они являются важнейшими источниками витаминов, микроэлементов, биологически активных соединений, включая антиоксиданты, способствующие защите организма от окислительных стрессов и препятствующие старению. На основании принципов здорового питания и необходимости увеличения потребления свежих фруктов и ягод приказом Минздрава России утверждены нормы потребления свежих фруктов на человека в количестве 100 кг в год<sup>2</sup>.

При этом хорошо известно, что культивируемые фрукты и ягоды, как и другие сельскохозяйственные растения, подвержены микробному инфицированию и порче в период вегетации, во время сбора и хранения урожая. Основное значение в этих процессах имеют микроскопические грибы родов *Fusarium*, *Penicillium*, *Alternaria*, *Aspergillus*, *Geotrichum*, *Rhizopus*, *Botrytis*, *Cladosporium*, *Sclerotinia*, *Colletotrichum*, *Phytophthora*, многие из которых относятся к продуцентам опасных микотоксинов (МТ) [1–4]. Видовой состав выявляемых грибов может меняться с изменением условий выращивания или хранения, что сопровождается изменениями в спектре МТ [5]. Наряду с известными и контролируемыми МТ могут выявляться ранее не учитываемые токсичные грибные метаболиты – эмерджентные МТ (ЭМТ) [6–8], нуждающиеся в дальнейшем изучении и оценке опасности их присутствия в пищевых продуктах. Появление новых и малоизученных штаммов плесеней в сельскохозяйственных ареалах [9–11], недостаточность данных о характере контаминации МТ отечественных плодов и ягод обуславливают необходимость изучения характера и уровней загрязненности МТ и ЭМТ этой группы растительных продуктов массового потребления.

Наибольший риск для здоровья населения связан с их хроническим поступлением при потреблении пищевых продуктов. Присутствие МТ в пищевой цепи вызывает серьезную озабоченность у людей из-за их способности вызывать вредные токсические эффекты даже при низких уровнях загрязнения.

В санитарном законодательстве ЕАЭС согласно Техническому регламенту Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции»<sup>3</sup> (ТР ТС 021/2011) в плодовоовощной продукции (яблоки, томаты, облепиха, калина и продукты из них) регламентируется содержание только одного МТ – патулина (ПАТ).

Рост потребления населением Российской Федерации свежих фруктов и ягод непосредственно может быть связан с увеличением нагрузки МТ, которая ранее не оценивалась, в том числе из-за отсутствия доступных высокочувствительных методов их определения. Авторами настоящего исследования разработаны методы количественного анализа широкого спектра МТ [12], которые дали возможность оценить их присутствие в продовольственном зерне и в ряде видов незерновой растительной продукции, включая сухофрукты, кофе, какао, чай, специи и т.п., при различных пороговых значениях от уровня ниже предела обнаружения.

Поскольку с рационами люди подвергаются воздействию разных МТ, которые, как это уже известно, могут вызывать комбинированные неблагоприятные последствия для здоровья [13–15], важно расширять спектр исследований загрязненности свежих фруктов, ягод, овощей и не упускать из виду все обнаруживаемые уровни.

**Цель исследования** – изучение характера и уровней контаминации отечественных плодов и ягод, реализуемых на потребительском рынке РФ, регламентируемыми МТ, их производными и эмерджентными МТ.

**Материалы и методы.** Образцы свежих плодов и ягод были получены из Тамбовской области (Мичуринский и Моршанский районы), часть образцов была отобрана в торговой сети Москвы и Московской области. Всего исследовали 185 образцов зрелых плодов и ягод (яблоки, груши, земляника, малина, смородина черная и красная, кизил, крыжовник, слива, терн, голубика, черника). В качестве объектов исследования выбирали сорта наиболее устойчивые к некарantinным заболеваниям, характерным для культур, возделываемых на территории Тамбовской области.

Для определения содержания МТ использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС). В образцах плодово-ягодной продукции определяли содержание МТ, регламентируемых в пищевых продуктах растительного происхождения, – охратоксин А (ОТА), пату-

<sup>1</sup> Валовой сбор плодов, ягод, винограда, чайного листа и хмеля по Российской Федерации (по категориям хозяйств) [Электронный ресурс] // Росстат. – 2022. – URL: <https://rosstat.gov.ru/search> (дата обращения: 06.06.2022).

<sup>2</sup> Об утверждении Рекомендаций по рациональным нормам потребления пищевых продуктов, отвечающих современным требованиям здорового питания: Приказ Министерства здравоохранения Российской Федерации от 19 августа 2016 г. № 614 (с изм. на 1 декабря 2020 года) [Электронный ресурс] // КОДЕКС: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/420374878> (дата обращения: 06.06.2022).

<sup>3</sup> ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции: Технический регламент Таможенного союза [Электронный ресурс] // Евразийская экономическая комиссия. – URL: <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/techreg/deptexreg/tr/Pages/PischevayaProd.aspx> (дата обращения: 12.10.2022).

лин (ПАТ), дезоксиниваленол (ДОН), фумонизины В1 и В2 (ФВ1, ФВ2), токсин Т-2, афлатоксин В1 (АФЛ В1), зеараленон (ЗЕН), – их производных и структурных аналогов (афлатоксины В2, G1, G2, токсин НТ-2, β-зеараленон (β-ЗЕЛ)). В образцах также определяли загрязненность не регламентируемыми в настоящее время МТ: пеницилловой кислотой (ПК), ниваленолом (НИВ) и эмерджентными МТ: стеригматоцистином (СТЦ), микрофеноловой кислотой (МФК), монилиформинном (МО), цитринином (ЦИТ), энниагинами А и В (ЭНН А и ЭНН В), боверицином (БО), тенуазоновой кислотой (ТНЗ), тентоксином (ТЕН), альтернариолом (АОН), его метиловым эфиром (АМЭ) и альтенуеном (АЛТ).

**Подготовка проб.** Из измельченного и тщательного перемешанного образца в центрифужную пробирку объемом 50 см<sup>3</sup> отбирали навеску массой 10,0 г, добавляли 10 см<sup>3</sup> смеси «ацетонитрил / вода» (80/20) с 1%-ным раствором уксусной кислоты. Экстракцию проводили в течение 30 мин: сначала на шейкере (10 мин), затем в ультразвуковой ванне (10 мин) и вновь на шейкере (10 мин).

Полученный экстракт центрифугировали в течение 5 мин при скорости 7000 об/мин. Отбирали 1 см<sup>3</sup> экстракта в пробирку типа «эппендорф» и добавляли 1 см<sup>3</sup> метанола, перемешивали, вновь цен-

трифугировали и переливали супернатант в хроматографические вials для анализа. Анализ образцов проводили в двух повторностях.

Количественное определение МТ проводили с использованием хромато-масс-спектрометрической системы Waters Xevo с детектированием на масс-спектрометре типа тройной квадруполь (в режиме электрораспылительной ионизации) с подогреваемым источником, контролируемой программным обеспечением MassLynx V4.2. Параметры источника: капиллярное напряжение – 0,5 кВ; напряжение конуса – 3 В; температура источника – 500 °С; температура десольватации – 500 °С; поток газа в конусе – 150 л/ч, поток газа десольватации – 1000 л/ч, поток газа для соударения – 0,15 см<sup>3</sup>/мин, давление небулайзера – 7 Бар. Разделение аналитов осуществляли на колонке, заполненной силикагелем с привитыми группами октадецилсилана (Zorbax SB-C18, 150 × 4,6 мм, 3,5 мкм, размер пор – 80 Å, содержание углерода – 10 %, Agilent). Температура колонки – 30 °С. Температура автосамплера – 4 °С. Скорость потока элюента – 0,5 см<sup>3</sup>/мин. Объем вносимой пробы – 10 мм<sup>3</sup>. В табл. 1 представлены параметры детектирования МТ: в режиме мониторинга множественных реакций (материнский и дочерние ионы, напряжение на фрагменторе и энергии соударения).

Таблица 1

Параметры детектирования МТ методом ВЭЖХ-МС/МС

Аналит	Материнский ион, m/z	Дочерние ионы*, m/z	Напряжение на фрагменторе, В	Энергия соударения, В	Время удерж., мин
<i>В отрицательной полярности</i>					
АМЭ	271,112 [M-H] <sup>-</sup>	<b>255,974</b>	74	22	15,7
		182,992	74	48	
		255,974	74	22	
ПК	169,062 [M-H] <sup>-</sup>	<b>109,982</b>	14	8	8,82
		92,951	14	14	
		125,059	14	8	
ЗЕН	317,445 [M-H] <sup>-</sup>	<b>130,915</b>	82	28	14,75
		174,979	82	24	
		149,045	82	22	
ЦИТ	281,180 [M+CH <sub>3</sub> OH-H] <sup>-</sup>	<b>249,073</b>	2	18	14,43
		205,077	2	26	
		130,063	2	36	
β-ЗЕЛ	313,232 [M-H] <sup>-</sup>	<b>174,120</b>	90	24	13,17
		187,902	90	26	
		130,06	90	34	
ТНЗ	196,217 [M-H] <sup>-</sup>	<b>138,996</b>	54	18	13,73
		111,951	54	24	
МО	96,998 [M-H] <sup>-</sup>	<b>40,913</b>	4	26	3,00
		68,938	4	24	
АОН	257,273 [M-H] <sup>-</sup>	<b>146,978</b>	2	32	12,79
		212,993	2	22	
		185,006	2	28	
ПАТ	153,117 [M-H] <sup>-</sup>	<b>80,941</b>	16	12	7,43
		52,976	16	14	
		108,968	16	10	
ТЕН	413,609 [M-H] <sup>-</sup>	<b>271,176</b>	2	16	13,00
		141,038	2	20	
		108,968	2	22	
НИВ	371,268 [M-CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	<b>281,153</b>	12	14	7,17
		311,167	12	10	
		191,033	12	24	

Окончание табл. 1

Аналит	Материнский ион, m/z	Дочерние ионы*, m/z	Напряжение на фрагменторе, В	Энергия соударения, В	Время удерж., мин
<i>В положительной полярности</i>					
ПК	170,955 [M+H] <sup>+</sup>	<b>125,000</b>	12	12	7,51
		97,050	12	16	
ЦИТ	251,111 [M+H] <sup>+</sup>	<b>233,129</b>	52	16	9,58
		205,060	52	26	
		191,025	52	24	
АМЭ	273,070 [M+H] <sup>+</sup>	<b>184,162</b>	44	36	15,16
		258,123	44	26	
АЛТ	293,202 [M+H] <sup>+</sup>	<b>239,124</b>	2	20	10,24
		257,126	2	14	
ДОН	297,174 [M+H] <sup>+</sup>	<b>249,138</b>	16	10	6,92
		231,135	16	12	
		203,126	16	42	
АФЛ В1	313,047 [M+H] <sup>+</sup>	<b>241,080</b>	56	36	10,44
		284,948	56	22	
		213,132	56	42	
АФЛ В2	315,130 [M+H] <sup>+</sup>	<b>287,104</b>	80	24	10,23
		259,039	80	28	
		243,120	80	36	
МФК	321,306 [M+H] <sup>+</sup>	<b>207,129</b>	4	24	10,65
		159,046	4	32	
		102,965	4	42	
СТЦ	325,140 [M+H] <sup>+</sup>	<b>310,033</b>	82	22	15,05
		253,122	82	42	
		196,927	82	50	
АФЛ G1	329,110 [M+H] <sup>+</sup>	<b>243,058</b>	72	24	9,72
		199,793	72	40	
		283,014	72	24	
АФЛ G2	331,1304 [M+H] <sup>+</sup>	<b>189,067</b>	22	38	9,53
		245,075	22	30	
		217,009	22	34	
ОТА	404,1298 [M+H] <sup>+</sup>	<b>189,067</b>	2	22	10,40
		245,075	2	62	
		217,008	2	34	
ТЕН	415,4022 [M+H] <sup>+</sup>	<b>256,194</b>	60	28	12,06
		302,257	60	12	
		132,081	60	40	
НТ-2	442,3404 [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	<b>215,114</b>	16	12	11,56
		302,257	16	6	
		263,188	16	12	
Т-2	484,396 [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	<b>305,216</b>	54	12	12,54
		245,191	54	10	
		215,113	54	18	
ЭНН В	640,666 [M+H] <sup>+</sup>	<b>196,140</b>	70	24	19,76
		214,200	70	24	
		186,200	70	38	
ЭНН А	682,730 [M+H] <sup>+</sup>	<b>210,175</b>	90	22	21,91
		228,171	90	24	
		200,171	90	46	
ФВ1	722,634 [M+H] <sup>+</sup>	<b>352,430</b>	18	34	10,03
		334,374	18	40	
ФВ2	706,638 [M+H] <sup>+</sup>	<b>336,447</b>	10	36	12,29
		318,391	10	38	
		354,440	10	32	
БО	784,730 [M+H] <sup>+</sup>	<b>134,089</b>	82	62	20,31
		244,217	82	28	
		262,213	82	22	

Примечание: \* – дочерние ионы, используемые для количественного определения МТ, выделены **жирным** шрифтом; остальные – для качественного подтверждения.

Подвижные фазы для проведения анализа: фаза А – вода – метанол (95 – 5, % об.); Б – метанол – вода (5 – 95, % об.), модифицированы 10 мМ ацетата аммония. Схема градиента в условиях положительной полярности: старт – 10 % Б, 7-я мин – 75 % Б, 17–19-я мин – 100 % Б, с 19,5 по 24-ю мин – уравнивание при 10 % Б; в условиях отрицательной полярности: старт – 0 % Б, 1 мин – 0 % Б, 7-я мин – 70 % Б, 15–19-я мин – 100 % Б, с 19,5 по 22-ю мин – уравнивание при 0 % Б.

Стандартные растворы 27 МТ готовили из сухих стандартов (Sigma-Aldrich; Fermentek, Иерусалим, Израиль). Стандартные растворы хранения готовили в ацетонитриле (АФЛ, СТЦ, ЦИТ, трихотецены групп А и В, ЗЕН и аналоги, ОТА, ПК, ПАТ), метаноле (токсины *Alternaria*, ЭНН А, ЭНН В, БО, МО, МФК) или смеси «ацетонитрил / вода» – 50 / 50 (% об.) – ФВ1, ФВ2 с концентрацией 100 или 500 мкг/мм<sup>3</sup>. Из стандартных растворов готовили мультистандарт и калибровочные растворы. Все растворы хранились при температуре -18 °С.

Для количественного определения МТ использовали внешние градуировки на «чистой» матрице. «Положительные» образцы были разделены на две подгруппы: к первой были отнесены образцы, загрязненные токсинами на уровне выше предела обнаружения метода (ПО), но ниже минимальной определяемой концентрации метода (МОК); ко второй относили образцы, содержание МТ, в которых превышало МОК. ПО и МОК были рассчитаны по 3-σ и 10-σ критериям. Степени извлечения МТ варьировались от 60 до 120 %.

Статистическую обработку данных проводили с использованием программ IBM SPSS Statistics 23

(Statistical package for social sciences, США) и Microsoft Office Excel 2007 (Microsoft Corp., США). Данные по содержанию МТ в пробах всего ряда представляли в виде среднего арифметического (среднее) и 90-го перцентиля (90 %); уровни загрязнения ниже МОК метода были приняты за «0». Данные по содержанию МТ в загрязненных пробах представляли в виде диапазона содержания МТ (диапазон) и среднего арифметического (среднее).

**Результаты и их обсуждение.** Изучены частота обнаружения и уровни загрязнения МТ 185 сортообразцов свежих плодов и ягод. В зависимости от вида культуры состав и количество выявленных в них МТ существенно различались. Наиболее загрязненными МТ ягодами являлись земляника, черная смородина и малина.

Как представлено в табл. 2, в **землянике** были обнаружены 23 из 27 анализируемых токсинов, отдельные МТ – ЦИТ, ЭНН А и ЗЕН – в следовых количествах. Наиболее часто в землянике обнаруживали ПК (53 % случаев), ФВ2 (43 %), АФЛ G2 (30 %) и НИВ (25 %). Средние значения загрязнения контаминированных этими токсинами образцов достигали 28–69 мкг/кг (для ПК и НИВ). Реже выявляли ФВ1, АМЭ и БО (в 17,5 % случаев, для каждого). В отдельных образцах были найдены фузариотоксины ДОН, ЗЕН, β-ЗЕЛ, ЭНН А и В и альтернариотоксины АЛТ, ТЕН и АОН, уровни загрязнения которыми были невысоки. Ни в одном из образцов земляники не была выявлена ТНЗ. Об обнаружении в землянике низких уровней токсинов, продуцируемых грибами рода *Alternaria*, сообщали С. Juan et al. [16].

Таблица 2

Частота и уровни загрязнения МТ свежих плодов и ягод

Токсин	Частота загрязнения МТ, %		Содержание МТ в пробах всего ряда, мкг/кг		Содержание МТ в загрязненных пробах, мкг/кг	
	общая	на уровне выше МОК	среднее	90 %	диапазон	среднее
<i>Земляника (40 образцов)</i>						
ПК	52,5	50,0	13,89	42,09	1,31–131,81	27,78
ФВ2	42,5	32,5	0,77	2,10	1,50–5,10	2,37
АФЛ G2	30,0	30,0	0,76	1,28	0,25–20,0	2,54
НИВ	25,0	25,0	17,24	62,74	28,67–200,90	68,98
ФВ1	17,5	7,5	2,12	0	4,60–66,00	21,24
АМЭ	17,5	7,5	0,17	0	1,81–2,61	2,28
БО	17,5	5,0	0,10	0	0,53–3,51	2,02
Т-2	15,0	15,0	0,55	1,42	0,97–7,46	3,64
НТ-2	12,5	12,5	0,649	0,91	2,25–19,92	5,16
ЭНН В	12,5	2,5	0,01	0	0,52	0,52
ЭНН А	12,5	0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
АЛТ	7,5	7,5	0,32	0	0,72–10,71	4,24
ДОН	5,0	5,0	2,51	0	2,44–98,09	50,26
АФЛ В2	5,0	5,0	0,33	0	0,23–12,91	6,57
МФК	5,0	2,5	0,01	0	0,36	0,36
ТЕН	5,0	5,0	0,25	0	0,57–9,44	5,01
ОТА	5,0	2,5	0,16	0	6,55	6,55
АОН	2,5	2,5	0,03	0	1,37	1,37
β-ЗЕЛ	2,5	2,5	0,25	0	9,83	9,83

Токсин	Частота загрязнения МТ, %		Содержание МТ в пробах всего ряда, мкг/кг		Содержание МТ в загрязненных пробах, мкг/кг	
	общая	на уровне выше МОК	среднее	90 %	диапазон	среднее
АФЛ G1	2,5	2,5	0,14	0	5,69	5,69
АФЛ В1	2,5	2,5	0,08	0	3,37	3,37
ЦИТ	2,5	0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
ЗЕН	2,5	0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
<i>Малина (13 образцов)</i>						
ПАТ	23,1	23,1	1,46	5,90	5,82–7,29	6,34
ТЕН	15,4	15,4	0,03	0,16	0,16–0,21	0,18
НИВ	15,0	9,0	0,83	< 3,0	3,00–7,85	5,42
ТНЗ	7,7	7,7	1,66	< 12,5	21,59	21,59
АЛТ	7,7	7,7	0,08	< 0,5	1,08	1,08
АОН	7,7	0	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
<i>Черная смородина (14 образцов)</i>						
ДОН	100	100	22,02	58,9	0,53–92,5	22,02
ТЕН	28,5	21,4	0,49	0,64	0,45–5,70	2,26
АОН	14,3	14,3	0,26	1,10	1,10–2,60	1,85
ТНЗ	7,1	7,1	0,94	< 5,0	13,12	13,12
ЗЕН	7,1	7,1	0,15	< 0,3	0,9	0,9
НТ-2	7,1	0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
МФК	7,1	0	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
<i>Красная смородина (12 образцов)</i>						
НТ-2	16,6	8,3	0,26	1,59	3,17	3,17
АОН	8,3	8,3	0,10	< 0,4	1,15	1,15
ТНЗ	16,6	8,3	4,02	< 4,0	48,2	48,2
СТЦ	8,3	0	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
<i>Крыжовник (13 образцов)</i>						
ТЕН	30,8	30,8	0,09	0,38	0,16–0,42	0,31
ДОН	30,8	23,1	2,63	10,29	8,25–15,64	11,39
НТ-2	15,4	15,4	0,34	1,78	1,78–2,63	2,21
АОН	7,7	7,7	0,07	< 0,5	0,93	0,93
Т-2	15,4	0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
ФВ2	7,7	0	< 7,0	< 7,0	< 7,0	< 7,0
АФЛ G1	7,7	0	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
ТНЗ	7,7	0	< 25,0	< 25,0	< 25,0	< 25,0
<i>Голубика (2 образца)</i>						
АОН	100	100	12,1	22,5	1,70–22,50	12,1
АМЭ	50	50	1,75	1,75	3,50	3,50
<i>Кизил (6 образцов)</i>						
НИВ	50	17	55,70	< 20,0	305,09	305,09
АМЭ	17	17	0,7	< 0,7	2,29	2,29
<i>Слива и терн (4 образца)</i>						
МО	100	100	105,31	149,9	79,50–149,95	105,31
<i>Яблоки (17 образцов)</i>						
ТЕН	12	12	0,07	< 0,5	0,56–0,69	0,62

По сравнению с земляникой, в исследованных пробах **малины** МТ обнаруживали реже. Наиболее частым загрязнителем был ПАТ: 23 % из 13 образцов содержали ПАТ в количестве от 5,82 до 7,29 мкг/кг (см. табл. 2), что в несколько раз ниже его максимально допустимого уровня (МДУ), установленного для нескольких видов ягод и плодов. В двух образцах малины (15 %) был найден ТЕН в небольших количествах, с такой же частотой выявляли НИВ (в среднем 5,4 мкг/кг). В отдельных пробах обнаруживали альтернатоксина АОН, АЛТ и ТНЗ; последняя характеризуется наиболее высокой острой

токсичностью в сравнении с другими альтернатоксинами [17, 18].

В образцах смородины и кизила в основном обнаруживали метаболиты грибов *Alternaria* и *Fusarium*. Все пробы **черной смородины** содержали ДОН, уровни загрязнения которым были невелики и варьировались от 0,5 до 92,5 мкг/кг; однако известно, что этот токсин обладает способностью повреждать геном даже в самых низких концентрациях. В половине проб были обнаружены эмерджентные ТЕН, АОН и ТНЗ. В **красной смородине**, в отличие от черной, МТ выявляли значительно реже. Отдельные

образцы были загрязнены токсинами НТ-2, АОН и ТНЗ. В 3 из 6 образцов **кизила** присутствовали НИВ (однократно – на уровне более 300 мкг/кг) и АМЭ. Результаты изучения загрязненности МТ **крыжовника** показали наличие в них 8 из 27 анализируемых МТ. Чаще других обнаруживали ТЕН и ДОН – в 31 % случаев. В образцах **голубики** были найдены альтернатоксина АОН и АМЭ. Во всех образцах **сливы** и **терна** был обнаружен МО, уровень загрязнения которым в среднем составлял 105,31 мкг/кг.

По результатам данного исследования наименее загрязненными МТ были яблоки и груши. В образцах **яблока** был найден только ТЕН в 12 % проб в малых количествах, в изученных образцах **груш** МТ не были обнаружены.

Оценка спектра обнаруженных в садовой землянике МТ свидетельствует, что наибольшую роль в загрязнении этой продукции играют токсигенные микромицеты рода *Fusarium*, в меньшей степени – *Aspergillus* sp. и *Penicillium* sp. Анализ таксономического состава плесеней, обнаруженных в плодово-ягодной продукции, и сопоставление этих данных с профилем выявляемых МТ свидетельствуют о высокой распространенности продуцентов МТ рода *Alternaria* в малине, крыжовнике, смородине, сливах (неопубликованные данные).

Для оценки влияния климатических и сезонных факторов на накопление МТ в плодах ягодных культур был проведен сравнительный анализ загрязненности ягод земляники, собранных в 2021 и 2022 гг. В землянике урожая 2021 г. были найдены 19 МТ (рис. 1), чаще обнаруживали МТ «грибов хранения», прежде всего АФЛ G2, а также другие АФЛ, ОТА, эмерджентные фузариотоксины ЭНН А и В и БО. В пробах 2022 г. были найдены только 13 МТ, при этом частота обнаружения ПК была на 20 % выше, чем в предыдущем году, а частота загрязнения АФЛ значительно ниже, эмерджентные фузариотоксины не были найдены. Среди других фузариотоксинов чаще обнаруживали НИВ. Вероятно, снижению разнообразия МТ способствовали более теплые (в сравнении с

предыдущим годом) погодные условия в центральном регионе РФ в период роста и созревания ягод, включая момент сбора урожая.

Показано, что значительное число исследованных проб плодов и ягод были загрязнены одновременно несколькими МТ: 75 % образцов земляники, 50 % черной смородины, 38 % крыжовника, 23 % малины и 8 % красной смородины содержали более одного МТ.

В пробах **земляники** выявляли АФЛ G2+ПК+ФВ2, ПК+ФВ2, ПК+ФВ2 и ПК+АФЛ G2. Остальные комбинации включали один или несколько вышеперечисленных МТ и фузариотоксины ФВ1, Т-2, НТ-2, НИВ, ЭНН и БО. Альтернатоксина ТЕН, АМЭ и АЛТ встречались значительно реже. Следует отметить обнаружение в одном из 40 изученных образцов земляники 13 МТ, в том числе АФЛ В1 и ОТА (6,55 мкг/кг, выше гигиенического регламента, установленного для ОТА в других видах растительных продуктов), а также несколько фузариотоксинов, включая ДОН и ФВ1+ФВ2 (98,09 мкг/кг и 66,00 мкг/кг соответственно), МФК и ЦИТ (в следовых количествах). О загрязненности земляники АФЛ сообщалось также в работе Т. Кларес et al. (2022), которые выявляли несколько АФЛ (кроме АФЛ В1) в 70 % изученных образцов, при этом максимальный уровень загрязнения достигал 3,185 мкг/кг [19].

Высокую загрязненность доброкачественного образца земляники фузариотоксинами отчасти можно объяснить тем, что фитопатогенные плесени, поражая корневую систему, способны проникать и в другие органы растения, в результате чего в плодах могут присутствовать синтезированные ими МТ, что не всегда сопровождается видимыми признаками порчи. Другими исследователями также были описаны случаи выявления МТ при отсутствии видимой порчи фруктов, ягод, овощей [20]. При исследовании спаржи была показана возможность миграции МТ из почвы в съедобную часть растения через корневую систему [21].

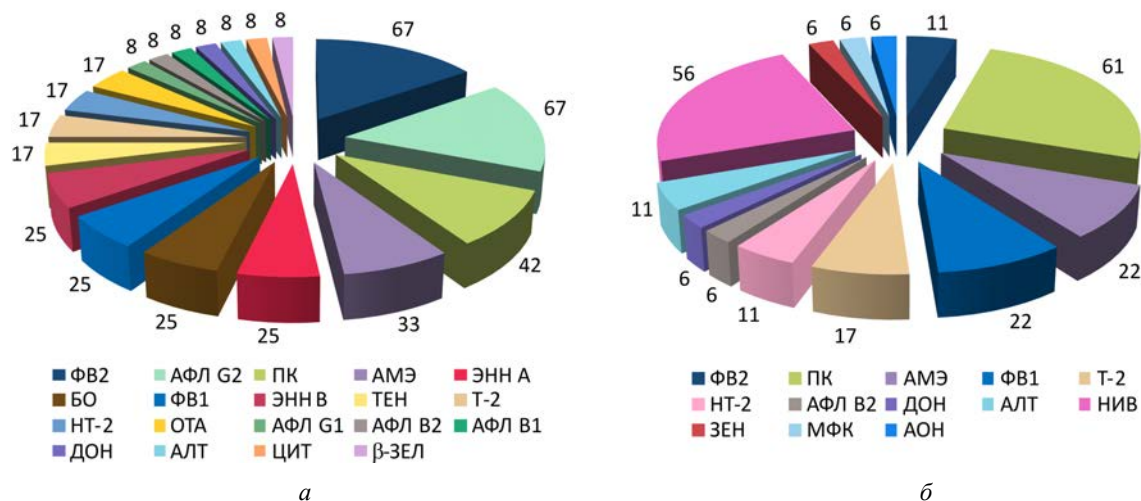


Рис. 1. Частота загрязнения МТ (%) земляники, выращенной в 2021 г. (а) и 2022 г. (б)

Перечень исследованных видов плодов и ягод

Вид плодов и ягод	Доброкачественные пробы	С признаками порчи	Вид плодов и ягод	Доброкачественные пробы	С признаками порчи
Земляника	22 + 17*	18	Малина	13	4
Яблоки	17	3	Кизил	6	3
Черная смородина	14	6	Груша	5	3
Красная смородина	12	6	Слива, терн	4	6
Крыжовник	13	9	Черника и голубика	3	0

Примечание: \* – смешанные пробы, из которых поврежденные и плесневелые плоды были удалены.

В 23 % образцах **малины** одновременно выявляли метаболиты грибов *Penicillium sp.*, *Fusarium sp.* и *Alternaria sp.* – ПАТ, НИВ и ТНЗ. Образцы **смородины** были загрязнены различными сочетаниями альтернариатоксинов и фузариотоксинов в 50 % случаев. В образцах черной смородины (29 %) выявляли ДОН+ТЕН с АОН и без такового; в 7 % – ДОН+АОН и ДОН+ТНЗ.

Дополнительно проведена оценка характера загрязненности МТ визуально доброкачественных плодов и ягод в сравнении с образцами культур тех же сортов, имеющими признаки порчи. Тестируемые образцы были разделены на две группы: без видимых признаков повреждений и порчи (127 проб) и со следами механического повреждения и / или плесневения (58 проб). При анализе земляники наряду с доброкачественными образцами дополнительно оценивали подгруппу образцов, из которых предварительно были удалены ягоды с признаками порчи (табл. 3).

Для всех видов ягод и плодов отмечено увеличение уровней загрязненности МТ плесневелых и поврежденных проб, по сравнению с их неповрежденными аналогами (рис. 2).

Среди основных контаминантов доброкачественной земляники преобладали фузариотоксины: НИВ (46 % проб, среднее содержание в загрязненных образцах – 68,98 мкг/кг), ФВ2 (18 %, 1,75 мкг/кг), Т-2 и ФВ1 (по 14 %, 2,03 и 9,18 мкг/кг соответственно), НТ-2 (9 %, 1,10 мкг/кг) и ДОН (5 %, 2,44 мкг/кг). В пробах также присутствовали МТ, продуцируемые «грибами хранения» *Penicillium* и *Aspergillus*: ПК (50 %, 40,34 мкг/кг), АФЛ G2 (14 %, 1,08 мкг/кг), АФЛ В2 (5 %, 0,23 мкг/кг) и МФК (5 %, 0,36 мкг/кг); реже обнаруживали метаболиты грибов *Alternaria*: АМЭ (14 %, 2,51 мкг/кг) и АЛТ (5 %, 1,18 мкг/кг). Соотношение между тремя группами МТ составило 53 % (фузариотоксины): 37 % (МТ «грибов хранения»): 10 % (альтернариатоксины).

В расширенной выборке образцов без признаков поражений, включающей пробы, которые соприкасались с поврежденными и плесневелыми ягодами (всего 39 образцов), количество выявленных МТ достигало 20 видов. Дополнительно были обнаружены ОГА, СТЦ, а также эмерджентные МТ: ЭНН А и В, БО, ЦИТ, АОН и ТЕН. Среди фузариотоксинов преимущественно обнаруживали ФВ1 и ФВ2 (40 и 18 % соответственно), НИВ (25 %) и БО (15 %). Следует отметить, что НИВ и ДОН присут-

ствовали только в доброкачественных образцах ягод, тогда как ЭМТ (ЭНН А, ЭНН В и БО), напротив, обнаруживали в образцах из неоднородных по качеству ягод. Соотношение между тремя группами МТ практически не изменилось: 54 % (фузариотоксины): 36 % (МТ «грибов хранения»): 10 % (альтернариатоксины).

В поврежденных и плесневелых ягодах земляники (18 образцов) также были найдены 20 МТ, включая ранее не выявленный ЗЕН. Среди других фузариотоксинов отмечали повышение частоты обнаружения и уровней загрязнения фумонизинами, токсинами Т-2, НТ-2, БО, ЭНН А и В. Установлено нарастание частоты обнаружения и количественных уровней практически для всех видов МТ «грибов хранения», а также числа проб, содержащих альтернариатоксины.

Следует отметить, что характерной особенностью практически для всех видов ягод и плодов с признаками порчи было обнаружение эмерджентного МТ, продуцируемого грибами *Alternaria sp.*, – теназоновой кислоты (ТНЗ), за исключением земляники, в которой чаще выявляли пеницилловую кислоту (ПК, в 72 % проб). Наиболее высокие уровни ТНЗ были найдены в плесневелой смородине, все образцы которой были загрязнены этим МТ. Среднее значение содержания ТНЗ в красной смородине составляло 1031 мкг/кг (в 20 раз больше, чем в доброкачественных пробах), в малине и крыжовнике количество ТНЗ увеличивалось более чем в 5 раз, в черной смородине – в 2,5 раза (до 350 мкг/кг). Частота загрязнения ТНЗ в этих группах продукции достигала 50–100 % в сравнении с единичными случаями ее выявления в неповрежденных ягодах и плодах.

О порче продукции также свидетельствовало выявление ПАТ в малине, сливах и терне, ЦИТ – в кизиле, АОН, АФЛ G2 и МФК – в черной смородине. Частота загрязнения токсинами Т-2, НТ-2 и ЭНН А повышалась в образцах малины с признаками плесневения; также был отмечен рост загрязненности альтернариатоксинами ТЕН и АОН (наряду с ТНЗ) при относительно низких уровнях контаминации этими токсинами. Качество ягод практически не влияло на частоту и уровни загрязнения ПАТ и НИВ. В образцах поврежденной и плесневелой черной смородины были найдены ДОН и эмерджентные ТЕН, АОН, ТНЗ и ЦИТ, последний выявляли только в недоброкачественных ягодах.





Рис. 2. Характер контаминации МТ доброкачественных и недоброкачественных ягод и плодов

В недоброкачественных образцах крыжовника значительно чаще выявляли ЭМТ: в 7 раз увеличился уровень АОН, были обнаружены АМЭ и МФК. В поврежденных и плесневелых плодах кизила были найдены четыре МТ: НИВ, ЦИТ, ТЕН и

ТН3. При этом частота загрязнения НИВ в них была выше, чем в доброкачественных плодах. Показано, что только недоброкачественные плоды были загрязнены ЦИТ и ТН3 в количестве 8,0 и 11,1 мкг/кг соответственно.

Все пробы слив, как доброкачественные, так и плесневелые, содержали ЭМТ МО, только в недоброкачественных плодах были выявлены АОН, ПАТ и ТНЗ на уровне 1,06, 5,15 и 277,6 мкг/кг соответственно. Полученные нами данные о выявлении ПАТ в сливах согласуются с результатами N.H. Aziz et al., согласно которым в 4 из 10 образцов был найден этот токсин в количестве от 180 до 200 мкг/кг [22]. Обращает внимание обнаружение в одном из трех образцов плесневелых яблок токсина Т-2 на уровне 134 мкг/кг, что превышает гигиенический регламент его содержания в некоторых растительных продуктах.

#### Выводы:

1. Разработана методика количественного определения микотоксинов (МТ и ЭМТ) в плодах и ягодах методом ВЭЖХ-МС/МС с высокой степенью извлечения (на уровне не менее 60 %), оптимизированы условия хроматографического разделения для 27 аналитов, включая ранее недостаточно изученные ТНЗ и ПК; установлены пределы их масс-спектрометрического детектирования и количественного определения.

2. Впервые в РФ проведены исследования наиболее широко представленных на отечественном потребительском рынке видов плодов садовых культур на наличие расширенного спектра из 27 микотоксинов. Самыми загрязненными МТ оказались садовая земляника, крыжовник, черная смородина и малина; менее загрязненными – красная смородина, яблоки и груши. Установлено, что для каждого типа ягод и плодов были характерны свои загрязнители: в землянике преобладало загрязнение ПК, АФЛ G2 и ФВ1, в сливах и терне – МО, в черной смородине – ДОН.

3. Получены данные, свидетельствующие о распространенности в ягодах и плодах не только регламентируемых в растительной продукции МТ (в клубнике – Т-2, ФВ1, ФВ2, ДОН, ЗЕН, ОТА и АФЛ В1, в малине – ПАТ, в черной смородине и крыжовнике – ДОН), но также их производных

(в клубнике – АФЛ В2, G1, G2, СТЦ; в кизиле и малине – НИВ; в крыжовнике и красной смородине – НТ-2) и малоизученных ЭМТ (в клубнике – ПК, АЛТ, ТЕН, МФК, ЭНН В, БО и АОН; в черной смородине и малине, крыжовнике – ТНЗ и ТЕН; в голубике – АОН и АМЭ; в сливе – МО).

4. В большинстве видов ягод и плодов с визуальными признаками порчи, за исключением земляники, яблок и груш, среди обнаруженных МТ преобладала ТНЗ, в землянике – ПК, уровни контаминации которыми в несколько раз возрастали по сравнению с доброкачественными и неповрежденными образцами продукции. Обнаружение в поврежденных и плесневелых плодах и ягодах ПАТ (в сливе и малине) и ЦИТ (в черной смородине и кизиле), в землянике – СТЦ, ОТА, ЗЕН и АФЛ В2 также подтверждало их порчу.

5. Полученные данные о характере и уровнях контаминации МТ и ЭМТ свежих ягод и плодов свидетельствуют о необходимости гигиенической оценки поступающей на российский рынок плодово-ягодной продукции, не только по содержанию регламентируемых ПАТ и АФЛ, но также эмерджентных микотоксинов и их продуцентов. Для расчета вклада в поступление с пищей наиболее характерных для этой продукции МТ и ЭМТ целесообразно проведение углубленных исследований содержания пеницилловой кислоты, афлатоксинов и фумонизи-на В1 в садовой землянике, теназуновой кислоты – в малине, смородине, крыжовнике и сливах.

**Финансирование.** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-16-00077-П) «Эмерджентные микотоксины в пищевых продуктах растительного происхождения: разработка методов анализа, изучение контаминации, видовая характеристика микромицетов-продуцентов, разработка гигиенических нормативов».

**Конфликт интересов.** Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

1. Microbial Food Safety / ed. by O.A. Oyarzabal, S. Backert. – New York: Springer, 2012. – 262 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-1177-2
2. Выборнова М.В., Полунина Т.С., Лавринова В.А. Микобиота ягод смородины // Научные труды Северо-Кавказского Федерального научного центра садоводства, виноградарства, виноделия. – 2020. – Т. 29. – С. 122–126. DOI: 10.30679/2587-9847-2020-29-122-126
3. Enikova R.K., Stoynovska M.R., Karcheva M.D. Mycotoxins in fruits and vegetables // J. of IMAB. – 2020. – Vol. 26, № 2. – P. 3139–3143. DOI: 10.5272/jimab.2020262.3139
4. Mycotoxins in fruits and fruit-based products: occurrence and methods for decontamination / B.L. Gonçalves, C.F.S.C. Coppa, D.V. de Neeff, C.H. Corassin, C.A. Fernandes Oliveira // Toxin Reviews. – 2013. – Vol. 38, № 4. – P. 263–272. DOI: 10.1080/15569543.2018.1457056
5. Tournas V.H., Katsoudas E. Mould and yeast flora in fresh berries, grapes and citrus fruits // International Journal of Food Microbiology. – 2005. – Vol. 105, № 1. – P. 11–17. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2005.05.002
6. *Alternaria* toxins: potential virulence factors and genes related to pathogenesis / M. Meena, S.K. Gupta, P. Swapnil, A. Zehra, M.K. Dubey, R.S. Upadhyay // Front. Microbiol. – 2017. – Vol. 8. – P. 1451. DOI: 10.3389/fmicb.2017.01451
7. Emerging Mycotoxins: Beyond Traditionally Determined Food Contaminants / C. Gruber-Dorninger, B. Novak, V. Nagl, F. Berthiller // J. Agric. Food Chem. – 2017. – Vol. 65, № 33. – P. 7052–7070. DOI: 10.1021/acs.jafc.6b03413
8. Emerging *Fusarium* and *Alternaria* Mycotoxins: Occurrence, Toxicity and Toxicokinetics / S. Fraeyman, S. Croubels, M. Devreese, G. Antonissen // Toxins. – 2017. – Vol. 9, № 7. – P. 228. DOI: 10.3390/toxins9070228
9. Medina A., Rodríguez A., Magan N. Climate change and mycotoxigenic fungi: impacts on mycotoxin production // Current Opinion in Food Science. – 2015. – Vol. 5. – P. 99–104. DOI: 10.1016/j.cofs.2015.11.002

10. Ганнибал Ф.Б. Виды рода *Alternaria*, обнаруженные в России и на некоторых соседних территориях // Микология и фитопатология. – 2015. – Т. 49, № 6. – С. 374–385.
11. Молекулярно-генетические методы в исследовании таксономии и специфической идентификации токсинпродуцирующих грибов рода *Fusarium*: успехи и проблемы / А.А. Стахеев, Л.В. Самохвалова, Д.Ю. Рязанцев, С.К. Завриев // Сельскохозяйственная биология. – 2016. – Т. 51, № 3. – С. 275–284. DOI: 10.15389/agrobiol.2016.3.275rus
12. Изучение загрязненности чая и чайных травяных напитков микотоксинами (Сообщение 2) / М.Г. Киселева, З.А. Чалый, И.Б. Седова, Л.П. Минаева, С.А. Шевелева // Анализ риска здоровью. – 2020. – № 1. – С. 38–51. DOI: 10.21668/health.risk/2020.1.04
13. Fernández-Cruz M.L., Mansilla M.L., Tadeo J.L. Mycotoxins in fruits and their processed products: Analysis, occurrence and health implications // J. Adv. Res. – 2010. – Vol. 1, № 2. – P. 113–122. DOI: 10.1016/j.jare.2010.03.002
14. Alshannaq A., Yu J.-H. Occurrence, Toxicity, and Analysis of Major Mycotoxins in Food // Int. J. Environ. Res. Public Health. – 2017. – Vol. 14, № 6. – P. 632. DOI: 10.3390/ijerph14060632
15. Worldwide contamination of food-crops with mycotoxins: Validity of the widely cited ‘FAO estimate’ of 25 % / M. Eskola, G. Kos, C.T. Elliott, J. Hajslova, S. Mayar, R. Krska // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2020. – Vol. 60, № 16. – P. 2773–2789. DOI: 10.1080/10408398.2019.1658570
16. Juan C., Chamari K., Manes J. Evaluation of *Alternaria* mycotoxins: quantification and storage condition // Food Additives and Contaminants: Part A. – 2016. – Vol. 35, № 5. – P. 861–868. DOI: 10.1080/19440049.2016.1177375
17. Risk evaluation of the *Alternaria* mycotoxin tenuazonic acid in foods for adults and infants and subsequent risk management / M. Rychlik, H. Lepper, C. Weidner, S. Asam // Food Control. – 2016. – Vol. 68. – P. 181–185. DOI: 10.1016/j.foodcont.2016.03.035
18. Solfrizzo M. Recent advances on *Alternaria* mycotoxins // Current Opinion in Food Science. – 2017. – Vol. 17. – P. 57–61. DOI: 10.1016/j.cofs.2017.09.012
19. Mycobiota of berry fruits: levels of filamentous fungi and mycotoxins, composition of fungi, and analysis of the potential health risk for consumers / T. Kłapeć, A. Wóciak-Fatla, E. Farian, K. Kowalczyk, G. Cholewa, A. Cholewa, J. Dutkiewicz // Ann. Agric. Environ. Med. – 2022. – Vol. 29, № 1. – P. 28–37. DOI: 10.26444/aaem/147297
20. Andersen B., Thrane U. Food-borne fungi in fruit and cereals and their production of mycotoxins // Advances in Food Mycology. – 2006. – Vol. 571. – P. 137–152. DOI: 10.1007/0-387-28391-9\_8
21. Fusariotoxins in asparagus – their biosynthesis and migration / A. Waśkiewicz, L. Irzykowska, J. Bocianowski, Z. Karolewski, Z. Weber, P. Goliński // Food Additives and Contaminants: Part A. – 2013. – Vol. 30, № 7. – P. 1332–1338. DOI: 10.1080/19440049.2013.796095
22. Aziz N.H., Moussa L.A.A. Influence of gamma-radiation on mycotoxin producing moulds and mycotoxins in fruits // Food Control. – 2002. – Vol. 13, № 4–5. – P. 281–288. DOI: 10.1016/S0956-7135(02)00028-2

*Загрязненность микотоксинами свежих ягод и плодов, реализуемых на потребительском рынке центрального региона России / И.Б. Седова, З.А. Чалый, Н.Р. Ефимочкина, И.Е. Соколов, В.А. Кольцов, Т.В. Жидехина, С.А. Шевелева, В.А. Тутельян // Анализ риска здоровью. – 2022. – № 4. – С. 87–99. DOI: 10.21668/health.risk/2022.4.08*

UDC 614.31: 543.51: 543.544.5.068.7: 543.64  
DOI: 10.21668/health.risk/2022.4.08.eng



Research article

## MYCOTOXIN CONTAMINATION OF FRESH BERRIES AND FRUITS MARKETED IN THE CENTRAL REGION OF RUSSIA

**I.B. Sedova<sup>1</sup>, Z.A. Chalyy<sup>1</sup>, N.R. Efimochkina<sup>1</sup>, I.E. Sokolov<sup>1</sup>, V.A. Koltsov<sup>2</sup>, T.V. Zhidekhina<sup>2</sup>, S.A. Sheveleva<sup>1</sup>, V.A. Tutelyan<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology and Food Safety, 2/14 Ustinskii proezd, Moscow, 109240, Russian Federation

<sup>2</sup>I.V. Michurin Federal Research Centre, 30 Michurin Str., Michurinsk, 393774, Russian Federation

<sup>3</sup>I.M. Sechenov First Moscow State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation, 8 Trubetskaya Str., bldg 2, Moscow, 119991, Russian Federation

*New emerging strains of toxigenic molds in agricultural areas and insufficient data on levels of their toxic metabolites occurring in domestic horticultural fruits and berries require risk assessment of MT contamination for this plant group of mass consumer products.*

*This study concentrated on samples of fresh fruits and berries sold on the consumer market (185 samples, including 127 intact and 58 with signs of deformation and molding). We applied our own developed technique for quantification of mycotoxins based on HPLC-MS/MS.*

In this study, we were the first in the RF to examine contamination of garden strawberries, raspberries, currants, huckleberries, blueberries, gooseberries, dogwood, plums, blackthorn, apples, pears) with 27 MT including poorly studied emergent MT (EMT), produced by *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* and *Alternaria*.

Strawberries, gooseberries, black currants and raspberries turned out to be the most contaminated with MT; red currants, apples and pears were less contaminated. The greatest variety of MT and EMT species was found in strawberries (23 MT), gooseberries (8 MT), black currants (7 MT) and raspberries (6 MT).

Among the regulated MT, fumonisins B1 and B2, deoxynivalenol, zearalenone, T-2 toxin, ochratoxin A and aflatoxin B1 were detected in intact strawberries; patulin, in raspberries; deoxynivalenol and zearalenone, in black currant. As for damaged and moldy berries and fruits, the list of detectable toxins was expanded, primarily due to the detection of several types of unregulated EMTs. EMT tenuazonic acid was mainly detected in moldy berries; its levels increased manifold in almost all species, except for strawberries in which penicillic acid prevailed.

These new data on MT contamination in fruits and berries indicate the necessity to perform in-depth hygienic assessment of such products sold on the Russian market to identify MT, EMT and their producers. The obtained results will be used to identify hazards at the first stage in risk assessment with its focus on MT and EMT contamination of fresh fruits and berries.

**Keywords:** mycotoxins, emergent mycotoxins, strawberry, raspberry, contamination, HPLC-MS/MS.

## References

1. Microbial Food Safety. In: O.A. Oyarzabal, S. Backert eds. New York, Springer, 2012, 262 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-1177-2
2. Vybornova M.V., Polunina T.S., Lavrinova V.A. Microbiota of currant berries. *Nauchnye trudy Severo-Kavkazskogo Federal'nogo nauchnogo tsentra sadovodstva, vinogradarstva, vinodeliya*, 2020, vol. 29, pp. 122–126. DOI: 10.30679/2587-9847-2020-29-122-126 (in Russian).
3. Enikova R.K., Stoyanovska M.R., Karcheva M.D. Mycotoxins in Fruits and Vegetables. *J. of IMAB*, 2020, vol. 26, no. 2, pp. 3139–3143. DOI: 10.5272/jimab.2020262.3139
4. Gonçalves B.L., Coppa C.F.S.C., de Neeff D.V., Corassin C.H., Fernandes Oliveira C.A. Mycotoxins in fruits and fruit-based products: occurrence and methods for decontamination. *Toxin Reviews*, 2013, vol. 38, no. 4, pp. 263–272. DOI: 10.1080/15569543.2018.1457056
5. Tournas V.H., Katsoudas E. Mould and yeast flora in fresh berries, grapes and citrus fruits. *International Journal of Food Microbiology*, 2005, vol. 105, pp. 11–17 DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2005.05.002
6. Meena M., Gupta S.K., Swapnil P., Zehra A., Dubey M.K., Upadhyay R.S. *Alternaria* toxins: potential virulence factors and genes related to pathogenesis. *Front. Microbiol.*, 2017, vol. 8, pp. 1451. DOI: 10.3389/fmicb.2017.01451
7. Gruber-Dorninger C., Novak B., Nagl V., Berthiller F. Emerging Mycotoxins: Beyond Traditionally Determined Food Contaminants. *J. Agric. Food Chem.*, 2017, vol. 65, no. 33, pp. 7052–7070. DOI: 10.1021/acs.jafc.6b03413
8. Fraeyman S., Croubels S., Devreese M., Antonissen G. Emerging *Fusarium* and *Alternaria* Mycotoxins: Occurrence, Toxicity and Toxicokinetics. *Toxins*, 2017, vol. 9, no. 7, pp. 228. DOI: 10.3390/toxins9070228
9. Medina A., Rodríguez A., Magan N. Climate change and mycotoxigenic fungi: impacts on mycotoxin production. *Current Opinion in Food Science*, 2015, vol. 5, pp. 99–104. DOI: 10.1016/j.cofs.2015.11.002
10. Gannibal Ph.B. Species of the genus *Alternaria* revealed in Russia and some neighboring territories. *Mikologiya i fitopatologiya*, 2015, vol. 49, no. 6, pp. 374–385 (in Russian).
11. Stakheev A.A., Samokhvalova L.V., Ryazantsev D.Yu., Zavriev S.K. Molecular genetic approaches for investigation of taxonomy and specific identification of toxin-producing *Fusarium* species: achievements and problems (review) // *Sel'skokhozyaystvennaya biologiya*, 2016, vol. 51, no. 3, pp. 275–284. DOI: 10.15389/agrobiology.2016.3.275rus (in Russian).

© Sedova I.B., Chalyy Z.A., Efimochkina N.R., Sokolov I.E., Koltsov V.A., Zhidexhina T.V., Sheveleva S.A., Tutelyan V.A., 2022

**Irina B. Sedova** – Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher at the Laboratory for Enzymology of Nutrition (e-mail: isedova@ion.ru; tel.: +7 (495) 698-53-65; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6011-4515>).

**Zakhar A. Chalyy** – Junior Researcher at the Laboratory for Enzymology of Nutrition (e-mail: brew@ion.ru; tel.: +7 (495) 698-53-65; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9371-8163>).

**Natalia R. Efimochkina** – Doctor of Biological Sciences, Leading Researcher at the Laboratory of Biosafety and Nutrimicrobiome Analysis (e-mail: karlikanova@ion.ru; tel.: +7 (495) 698-53-83; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9071-0326>).

**Ilya E. Sokolov** – Junior Researcher at the Laboratory of Food Toxicology and Nanotechnology Safety Assessment (e-mail: sokolov.ilya1993@gmail.com; tel.: +7 (495) 698-53-68; ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2819-6001>).

**Vladimir A. Koltsov** – Candidate of Agricultural Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Advanced Post-Harvest Technologies (e-mail: kolcov.mich@mail.ru; tel.: +7 (47545) 2-07-61; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2841-6126>).

**Tatiana V. Zhidexhina** – Candidate of Agricultural Sciences, Head of the Berry Crops Department (e-mail: berrys-m@mail.ru; tel.: +7 (47545) 2-07-61; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9543-7069>).

**Svetlana A. Sheveleva** – Doctor of Medical Sciences, Head of the Laboratory of Biosafety and Nutrimicrobiome Analysis (e-mail: sheveleva@ion.ru; tel.: +7 (905) 521-97-21; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5647-9709>).

**Victor A. Tutelyan** – Academician of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Medical Sciences, Professor, Head of the Laboratory for Enzymology of Nutrition, research supervisor (e-mail: tutelyan@ion.ru; tel.: +7 (495) 698-53-46; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4164-8992>).

12. Kiseleva M.G., Chalyy Z.A., Sedova I.B., Minaeva L.P., Sheveleva S.A. Studying the contamination of tea and herbal infusions with mycotoxins (Message 2). *Health Risk Analysis*, 2020, no. 1, pp. 38–51. DOI: 10.21668/health.risk/2020.1.04.eng
13. Fernández-Cruz M.L., Mansilla M.L., Tadeo J.L. Mycotoxins in fruits and their processed products: Analysis, occurrence and health implications. *J. Adv. Res.*, 2010, vol. 1, no. 2, pp. 113–122. DOI: 10.1016/j.jare.2010.03.002
14. Alshannaq A., Yu J.-H. Occurrence, toxicity, and analysis of major mycotoxins in food. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2017, vol. 14, no. 6, pp. 632. DOI: 10.3390/ijerph14060632
15. Eskola M., Kos G., Elliott C.T., Hajslova J., Mayar S., Krška R. Worldwide contamination of food-crops with mycotoxins: Validity of the widely cited 'FAO estimate' of 25 %. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, vol. 60, no. 16, pp. 2773–2789. DOI: 10.1080/10408398.2019.1658570
16. Juan C., Chamari K., Manes J. Evaluation of *Alternaria* mycotoxins: quantification and storage condition. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 2016, vol. 35, no. 5, pp. 861–868. DOI: 10.1080/19440049.2016.1177375
17. Rychlik M., Lepper H., Weidner C., Asam S. Risk evaluation of the *Alternaria* mycotoxin tenuazonic acid in foods for adults and infants and subsequent risk management. *Food Control*, 2016, vol. 68, pp. 181–185. DOI: 10.1016/j.foodcont.2016.03.035
18. Solfrizzo M. Recent advances on *Alternaria* mycotoxins. *Current Opinion in Food Science*, 2017, vol. 17, pp. 57–61. DOI: 10.1016/j.cofs.2017.09.012
19. Kłapeć T., Wóciak-Fatla A., Farian E., Kowalczyk K., Cholewa G., Cholewa A., Dutkiewicz J. Mycobiota of berry fruits: levels of filamentous fungi and mycotoxins, composition of fungi, and analysis of the potential health risk for consumers. *Ann. Agric. Environ. Med.*, 2022, vol. 29, no. 1, pp. 28–37. DOI: 10.26444/aaem/147297
20. Andersen B., Thrane U. Foodborne fungi in fruit and cereals and their production of mycotoxins. *Advances in Food Mycology*, 2006, vol. 571, pp. 137–152. DOI: 10.1007/0-387-28391-9\_8
21. Waśkiewicz A., Irzykowska L., Bocianowski J., Karolewski Z., Weber Z., Goliński P. Fusariotoxins in asparagus – their biosynthesis and migration. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 2013, vol. 30, no. 7, pp. 1332–1338. DOI: 10.1080/19440049.2013.796095
22. Aziz N.H., Moussa L.A.A. Influence of gamma-radiation on mycotoxin producing moulds and mycotoxins in fruits. *Food Control*, 2002, vol. 13, no. 4–5, pp. 281–288. DOI: 10.1016/S0956-7135(02)00028-2

*Sedova I.B., Chalyy Z.A., Efimochkina N.R., Sokolov I.E., Koltsov V.A., Zhidekhina T.V., Sheveleva S.A., Tutelyan V.A. Mycotoxin contamination of fresh berries and fruits marketed in the central region of Russia. Health Risk Analysis, 2022, no. 4, pp. 87–99. DOI: 10.21668/health.risk/2022.4.08.eng*

Получена: 11.10.2022

Одобрена: 16.11.2022

Принята к публикации: 18.12.2022