

- metrii [Mechanism of the action of inorganic chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry] / Ukr. Khim. Zh. 2005. Vol. 71. N 9 – 10. P. 17 – 25 [in Russian].
9. Voloshin A. V., Gil'mutdinov A. Kh., Zakharov Yu. A., Sevast'yanov A. A. Effect of the Pd-Mg modifier, magnetic field, and gas flows on the dynamics of matrix vapors in a transversely heated graphite furnace atomizer / J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59. N 3. P. 267 – 276.
 10. Kubrakova I. V. Microwave radiation in analytical chemistry: the scope and prospects for application / Russ. Chem. Rev. 2002. Vol. 71. N 4. P. 283 – 294.
 11. Chmilenko F. A., Saevich O. V. Osobennosti probopodgotovki obraztsov myagkikh tkanei pri opredelenii metallov [Features Sample Preparation soft tissue in determining metals] / Metody Ob'ekty Khim. Analiza. 2010. Vol. 5. N 1. P. 14 – 18 [in Russian].
 12. Skal'nyi A. V. Khimicheskie élementy v fiziologii i ékologii cheloveka [Chemical elements in human physiology and ecology]. — Moscow: Mir, 2004. — 216 p. [in Russian].
 13. Pupyshv A. A. Atomno-absorbtsionnyi spektral'nyi analiz [Atomic absorption spectroscopic analysis]. — Moscow: Tekhnosfera, 2009. — 784 p. [in Russian].

УДК 534.552.054.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ Т-2 ТОКСИНА НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ¹

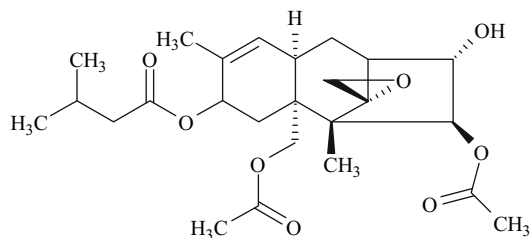
© М. А. Гаврилова, Г. Б. Слепченко²

Статья поступила 22 апреля 2015 г.

Изучено вольтамперометрическое поведение Т-2 токсина на углеродсодержащих электродах, а также влияние состава и рН фонового электролита на значение аналитического сигнала Т-2 токсина, для регистрации которого определен оптимальный диапазон рН (3,5 – 5,5). Оценено влияние химической адсорбции на значение тока пика электровосстановления Т-2 токсина (доля химической адсорбции — порядка 70 %), выбраны условия вольтамперометрического определения Т-2 токсина. Правильность результатов подтверждена методом «введено – найдено», погрешность определения в диапазоне концентраций 0,05 – 60 мг/дм³ составляет 15 – 20 %.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия; стеклоуглеродный электрод; Т-2 токсин; фоновый электролит; химическая адсорбция; методика; правильность.

Т-2 токсин — 8-(3-метилбутирилокси)-4,15-диацетокси-12,13-эпокситрихотец-9-ен-3-ол — представитель группы А трихотеценовых микотоксинов, включающих более 80 соединений [1]. Его структурная формула приведена ниже:



Т-2 токсин образуется в результате жизнедеятельности различных грибов рода *Fusarium* (*F. sporotrichioides*, *F. solani* и др.), наиболее часто им поражаются зерновые культуры (кукуруза, пшеница, ячмень, овес и рожь). Т-2 токсин привлекает особое внимание из-за высокой токсичности, хотя обнаруживается в кормах реже, чем другие трихотецены.

Токсическое действие Т-2 токсина обусловлено ингибированием синтеза белка и характеризуется поражением кроветворных и иммунокомпетентных органов, развитием геморрагического синдрома, поражением желудочно-кишечного тракта [2]. ПДК Т-2 токсина в зерне составляет 0,1 мг/кг.

Для определения Т-2 токсина в настоящее время используют методы высоко-, сверхвысокоэффективной жидкостной хроматографии [3, 5], жидкостной [6 – 9], газожидкостной [10] хроматографии в сочетании с tandemной масс-спектрометрией, оптической эллисометрии [11] и другие современные методы [12]. На стадии пробоподготовки часто используют метод дисперсионной твердофазной экстракции [13], предел обнаружения обычно составляет $0,3 \cdot 10^{-3}$ – 0,4 мг/кг [3, 5].

Идентификация трихотеценов и, в частности, Т-2 токсина представляет определенные трудности, хотя к настоящему времени уже разработана система подходов, обеспечивающая контроль за содержанием трихотеценов в продуктах сельскохозяйственного производства растительного происхождения [14].

В качестве альтернативных для определения органических веществ наряду с жидкостной хроматогра-

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 1.1343.2014.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия; e-mail: Microlab@tpu.ru

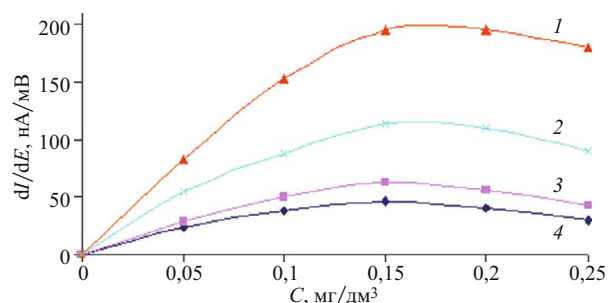


Рис. 1. Зависимости тока электровосстановления Т-2 токсина на СУЭ от концентрации в 0,1 М растворах различных фоновых электролитов: 1 — NH_4ClO_4 ; 2 — KNO_3 ; 3 — Na_2HPO_4 ; 4 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

фией используют электрохимические методы, в том числе вольтамперометрические, которые переживают в настоящее время бурное развитие. В работе [15] описан способ амперометрического определения Т-2 токсина с использованием электрохимического биосенсора на основе ферментативных продуктов реакции. Авторами обзора [16] рассмотрено определение микотоксинов с использованием различных биосенсоров, в том числе электрохимических. Основное внимание уделено определению афлатоксинов, ократоксинов, для Т-2 токсина и ряда других трихотеценов данных практически нет.

Публикации по вольтамперометрическому определению Т-2 токсина на сегодняшний день отсутствуют, однако описано определение афлатоксинов В1 и В2 в арахисе [17] методом адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии с помощью электрода с висючей ртутной каплей. В качестве фоновых электролитов использовали универсальную буферную смесь Бриттона – Робинсона (БР) (рН 2,0 – 11,0) в диапазоне потенциалов от –0,9 до –1,5 В. В работе показано, что вольтамперометрическое определение афлатоксинов имеет ряд преимуществ по сравнению с другими предлагаемыми методами, так как характеризуется высокой чувствительностью, селективностью, простотой, экспрессностью и широким диапазоном определяемых концентраций.

В связи с этим целью работы являлось изучение вольтамперометрического поведения Т-2 токсина на углеродсодержащих электродах и выбор условий (фоновый электролит, потенциал электролиза, время накопления и т.д.) его определения методом инверсионной вольтамперометрии.

Вольтамперограммы регистрировали в дифференциальном режиме с применением аналитического вольтамперометрического комплекса типа СТА (ТУ 4215-001-20694097-98) в среде инертного газа с барботированием азота для удаления кислорода из раствора. Погрешность определения рН раствора с помощью переносного рН-метра-милливольтамперметра (рН-673) не превышала $\pm 0,1$ ед.

Вольтамперометрические измерения проводили на индикаторных углеродсодержащих электродах:

графитовом, пропитанном полиэтиленом с парафином в вакууме, стеклоуглеродном (СУЭ) и углеситалловом, а также на модифицированном ртутью СУЭ. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, заполненный насыщенным раствором хлорида калия.

Вначале получали вольтамперограмму индифферентного электролита, затем при добавлении Т-2 токсина в раствор регистрировали его аналитический сигнал — значения тока и потенциала пика электровосстановления.

Рабочие растворы готовили растворением стандартного образца Т-2 токсина (СОП 0018-97) с концентрацией 100 мкг/мл в 1 мл ацетонитрила с последующим разбавлением в 10 раз в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

В качестве фоновых электролитов использовали 0,1 М растворы: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3$ (рН 4,7 – 5,1), Na_2HPO_4 (рН 5 – 8,5), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рН 4 – 5), NH_4ClO_4 (рН 3,5 – 4,5), KNO_3 (рН 4 – 5) и универсальную буферную смесь БР с различными значениями рН от 3,0 до 8,0. Растворы фоновых электролитов готовили из реактивов квалификации хч и осч растворением навески соответствующих солей в бидистиллированной воде.

Исследовали возможность использования СУЭ с нанесением ртути в режиме *ex situ*, а также с предварительным нанесением органического модификатора — диацетилгликолурилдифосфоновой кислоты. Применение СУЭ, модифицированных указанным образом, не привело к положительным результатам из-за низких значений сигнала Т-2 токсина. На графитовом и углеситалловом электродах в широком диапазоне развертки потенциала не удалось зарегистрировать сигнал Т-2 токсина. Хорошо воспроизводимые пики Т-2 токсина были получены при катодной развертке потенциала на СУЭ (потенциал пика $E_{\text{п}} = -1,0 \pm 0,15$ В).

Экспериментально подобрали предварительные рабочие условия вольтамперометрического определения Т-2 токсина на СУЭ: потенциал электролиза — –0,5 В, время накопления — 30 с, диапазон развертки потенциала — от –0,5 до –1,7 В. Дальнейшая оптимизация рабочих условий состояла в подборе фоновых электролитов для получения максимального значения аналитического сигнала определяемого вещества: изучили ряд растворов солей, различных по значению рН и катионно-анионному составу. На рис. 1 представлены зависимости тока электровосстановления Т-2 токсина от его концентрации в различных фоновых электролитах. На основании полученных данных в качестве фоновых электролитов был выбран 0,1 М раствор NH_4ClO_4 , обеспечивающий наиболее высокую чувствительность определения Т-2 токсина, вольтамперограммы электровосстановления которого представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации Т-2 токсина в растворе происходит смещение потенциала пика на 100 – 120 мВ, что в данном случае не

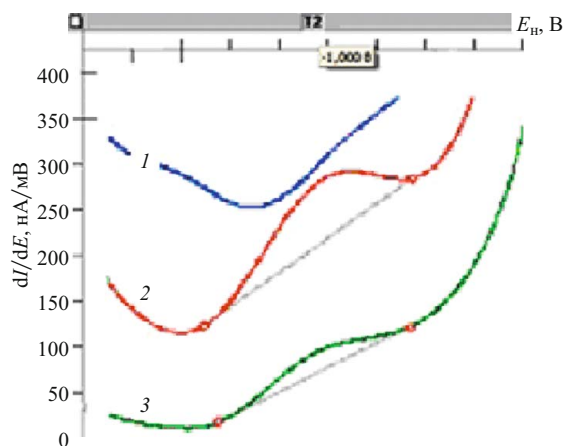


Рис. 2. Вольтамперограммы электровосстановления на СУЭ: 1 — фоновый электролит; 2 — 0,05 мг/дм³; 3 — 0,1 мг/дм³ Т-2 токсина ($E_3 = -0,5$ В; $\tau_3 = 30$ с; $E_{\text{н}} = -1,0 \pm 0,15$ В)

мешает определению Т-2 токсина с погрешностью 15–20 %.

Изучили влияние рН среды на катодный ток Т-2 токсина (рис. 3).

В кислых растворах при $\text{pH} < 4$ на вольтамперограммах наблюдается дополнительный предпик при более положительном потенциале ($E = -0,75 \pm 0,05$), который смещается к основному аналитическому сигналу Т-2 токсина ($E = -1,0 \pm 0,15$) с увеличением кислотности среды, что затрудняет использование кислых растворов для определения Т-2 токсина. Появление дополнительного предпика (меньшего по высоте) может быть связано с адсорбцией Т-2 токсина на поверхности электрода, а также с наличием промежуточных соединений — комплексов с переносом заряда. Таким образом, для дальнейших исследований выбрали значения рН среды в интервале 4,5–5,5.

Изучили кинетику процесса накопления Т-2 токсина и установили рабочий диапазон потенциала электровосстановления (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что максимальные значения производных тока пика электровосстановления Т-2 токсина наблюдаются в диапазоне потенциала накопления от $-0,5$ до $-0,7$ В, при этом потенциал пика имеет стабильное значение $E_{\text{н}} = -1,0 \pm 0,15$ В. При потенциале накопления ниже $-0,5$ В и происходит смещение потенциала пика Т-2 токсина до $-1,3$ В, что ухудшает повторяемость результатов определения. С учетом этого выбирали потенциал накопления $-0,5$ В, при котором аналитический сигнал Т-2 токсина имеет стабильное значение потенциала пика.

Изучено влияние времени успокоения на аналитический сигнал Т-2 токсина. Известно, что для органических соединений с высокой молекулярной массой требуется большее время успокоения раствора в ходе регистрации вольтамперограмм, что и было подтверждено экспериментально. Увеличением времени успокоения раствора одновременно устраняются возможные сопутствующие пики побочных продуктов реак-

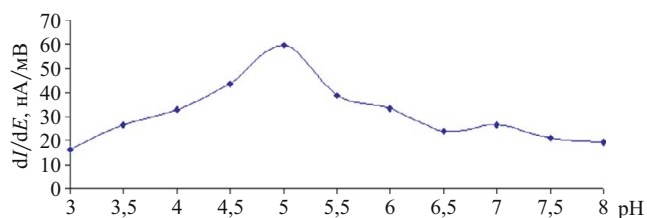


Рис. 3. Зависимость тока пика электровосстановления Т-2 токсина от рН среды (фоновый электролит — универсальная буферная смесь БР; $C_{\text{T}/2} = 0,05$ мг/дм³; $E_3 = -0,5$ В; $\tau_3 = 30$ с)

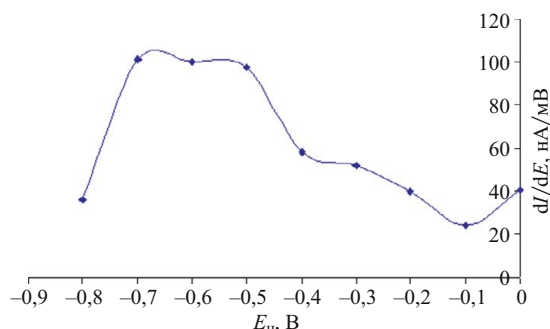


Рис. 4. Зависимость производной тока пика электровосстановления Т-2 токсина от потенциала накопления на СУЭ (фоновый электролит — 0,1 М раствор NH_4ClO_4 ; $C_{\text{T}/2} = 0,05$ мг/дм³; $\tau_3 = 30$ с; $w = 30$ мВ/с)

ции. Выбранное оптимальное время успокоения раствора составило 40 с.

Исследовано влияние адсорбционного процесса на аналитический сигнал электровосстановления Т-2 токсина: при малых временах накопления (до 30 с) сигнал Т-2 токсина линейно растет, а при дальнейшем увеличении времени накопления наблюдается снижение максимума тока электровосстановления, возможно, связанное с уменьшением площади свободной поверхности электрода.

С целью оценки влияния на аналитический сигнал физической адсорбции Т-2 токсина на поверхности СУЭ электрод после предварительной выдержки в растворе фонового электролита с добавкой Т-2 токсина (0,05 мг/дм³) без наложения поляризующего напряжения переносили в электрохимическую ячейку с фоновым электролитом. Далее проводили электровосстановление и регистрировали вольтамперограммы Т-2 токсина при различных временах предварительной выдержки СУЭ (рис. 5). На рис. 6 представлена зависимость тока пика электровосстановления Т-2 токсина на СУЭ от времени предварительного выдерживания электрода в растворе фонового электролита с добавкой Т-2 токсина. Из рис. 6 видно, что доля аналитического сигнала Т-2 токсина, полученного за счет физической адсорбции, составляла порядка 70 % от суммарного значения.

Для изучения влияния органического растворителя исследовали зависимость изменения высоты тока пика Т-2 токсина от концентрации этилового спирта.

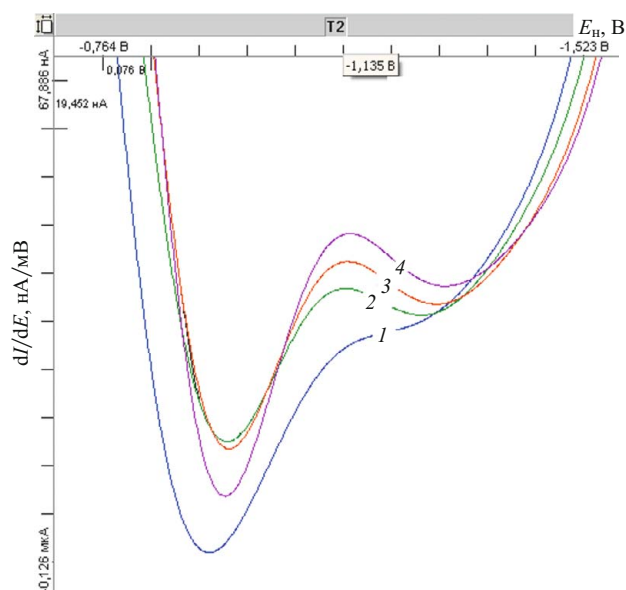


Рис. 5. Вольтамперограммы электровосстановления Т-2 токсина при различных временах предварительной выдержки СУЭ в растворе фонового электролита (0,1 М NH_4ClO_4) с добавкой 0,05 мг/дм³ Т-2 токсина: 1 — фоновый электролит; 2 — $t_{\text{выд}} = 5$ мин; 3 — $t_{\text{выд}} = 10$ мин; 4 — $t_{\text{выд}} = 15$ мин ($E_s = -0,5$ В; $w = 30$ мВ/с)

Показано, что при 1 – 1000-кратном превышении концентрации этанола он не оказывает влияния на значение тока электровосстановления, и блокирования поверхности электрода адсорбированными молекулами растворителя не происходит, что подтверждается данными работы [18].

В ходе экспериментальных исследований нами выбраны условия вольтамперометрического определения Т-2 токсина на СУЭ, которые приведены ниже:

Фоновый электролит 0,1 М NH_4ClO_4
Используемая система 3-электродная
Электроды:
 индикаторный СУЭ
 вспомогательный, сравнения ХСЭ
Поляризующее напряжение
 для электронакопления, В -0,5
Время электролиза, с 30
Время успокоения, с 40
Диапазон развертки потенциала, В -0,5 ... -1,7
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с . . . 30
Газообразный азот, $\text{N}_2\uparrow$ Да
Потенциал пика, В $-1,0 \pm 0,15$

Правильность результатов вольтамперометрического определения Т-2 токсина проверяли методом

Результаты определения Т-2 токсина в модельных растворах методом «введено – найдено»

Модельный раствор	Содержание Т-2 токсина, мг/дм ³		
	В пробе	Введено	Найдено
№ 1	$0,046 \pm 0,008$	0,05	$0,093 \pm 0,015$
№ 2	$0,145 \pm 0,023$	0,05	$0,201 \pm 0,034$
№ 3	$0,196 \pm 0,033$	0,10	$0,286 \pm 0,046$

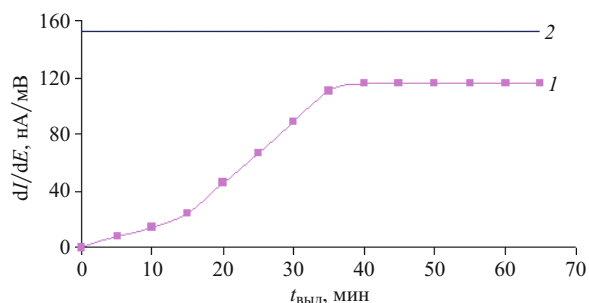


Рис. 6. Зависимость тока пика электровосстановления Т-2 токсина от времени предварительного выдерживания СУЭ в растворе фонового электролита с добавкой Т-2 токсина без наложения потенциала (1) (2 — без предварительного выдерживания)

«введено – найдено» на модельных растворах, полученных растворением добавки Т-2 токсина в 10 мл би-дистиллированной воды. При сравнении аттестованного и найденного содержания компонента в добавке оценили значимость смещения по различию СКО воспроизводимости аттестованного и найденного значений (таблица). Из таблицы видно, что Т-2 токсин можно определять с погрешностью 15 – 20 % в диапазоне концентраций 0,05 – 60 мг/дм³.

Таким образом, в ходе проведенных исследований нами впервые получен аналитический сигнал Т-2 токсина на СУЭ. Исследовано влияние состава и рН фонового электролита на значение аналитического сигнала Т-2 токсина. Для вольтамперометрического определения Т-2 токсина в качестве фонового электролита выбран 0,1 М раствор NH_4ClO_4 , оптимальный диапазон рН — 3,5 – 5,5. Оценили влияние химической адсорбции на значение тока пика электровосстановления Т-2 токсина: доля химической адсорбции составляла порядка 70 %.

Выбрали условия вольтамперометрического определения Т-2 токсина и проверили правильность результатов методом «введено – найдено»: погрешность определения в диапазоне концентраций 0,05 – 60 мг/дм³ составляет 15 – 20 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Европейская информационная сеть по микотоксинологии. URL: <http://www.mycotoxins.org>.
2. Flores-Flores M. E., Gonzalez-Penas E. Development and validation of a high performance liquid chromatographic-mass spectrometry method for the simultaneous quantification of 10 trichothecenes in ultra-high temperature processed cow milk / J. Chromatogr. A. 2015. Vol. 1419. P. 37 – 44.
3. Devreese M., De Baere S., De Backer P., Croubels S. Quantitative determination of several toxicological important mycotoxins in pig plasma using multi-mycotoxin and analyte-specific high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric methods / J. Chromatogr. A. 2012. Vol. 1257. P. 74 – 80.
4. Romero-González R., Martínez Vidal J. L., Aguilera-Luiz M. M., Garrido Frenich A. Application of conventional solid-phase extraction for multimycotoxin analysis in beers by ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry / J. Agr. Food Chem. 2009. Vol. 57. N 20. P. 9385 – 9392.

5. Ren Yiping, Zhang Yu, Shao Shuangliang, et al. Simultaneous determination of multi-component mycotoxin contaminants in foods and feeds by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry / J. Chromatogr. A. 2007. Vol. 1143. N 1 – 2. P. 48 – 64.
6. Monbaliu S., Van Poucke C., Van Peteghem C., et al. Development of a multi-mycotoxin liquid chromatography/tandem mass spectrometry method for sweet pepper analysis / Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009. Vol. 23. N 1. P. 3 – 11.
7. Romero-González R., Garrido Frenich A., Martínez Vidal J. L., Aguilera-Luiz M. M. Determination of ochratoxin A and T-2 toxin in alcoholic beverages by hollow fiber liquid phase microextraction and ultra high-pressure liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry / Talanta. 2010. Vol. 82. N 1. P. 171 – 176.
8. Juan C., Ritieni A., Mañes J. Determination of trichothecenes and zearalenones in grain cereal, flour and bread by liquid chromatography tandem mass spectrometry / Food Chem. 2012. Vol. 134. N 4. P. 2389 – 2397.
9. Busman M., Poling S. M., Maragos C. M. Observation of T-2 Toxin and HT-2 Toxin Glucosides from *Fusarium sporotrichioides* by Liquid Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) / Toxins. 2011. Vol. 3. N 12. P. 1554 – 1568.
10. Амелин В. Г., Карасева Н. М., Третьяков А. В. Одновременное определение микотоксинов ряда трихотеценов, охратоксина А, зearаленона в зерне и продуктах его переработки, кормах и мясе методом газожидкостной хроматографии / Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 1. С. 64 – 70.
11. Nabok A., Tsargorodskaya A., Mustafa M. K., et al. Detection of low molecular weight toxins using an optical phase method of ellipsometry / Sens. Actuat. B. 2011. Vol. 154. N 2. P. 232 – 237.
12. Meneely J. P., Ricci F., van Egmond H. P., Elliott C. T. Current methods of analysis for the determination of trichothecene mycotoxins in food / TRAC: Trends Anal. Chem. 2011. Vol. 30. N 2. P. 192 – 203.
13. Arroyo-Manzanares N., García-Campaña A. M., Gámiz-Gracia L. Multiclass mycotoxin analysis in *Silybum marianum* by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using a procedure based on QuEChERS and dispersive liquid-liquid microextraction / J. Chromatogr. A. 2013. Vol. 1282. P. 11 – 19.
14. Артюх В. П., Гойстер О. С., Хмельницкий Г. А., Стародуб Н. Ф. Трихотеценовые микотоксины: определение в объектах окружающей среды / Биополімери і клітина. 2003. Т. 19. № 3. С. 216 – 223.
15. Compagnone D., Van Velzen K., Del Carlo M., et al. Chapter 29 Rapid detection of organophosphates, Ochratoxin A, and *Fusarium* sp. In durum wheat via screen printed based electrochemical sensors / Comprehensive Anal. Chem. 2007. Vol. 49. P. 687 – 718.
16. Vidal J. C., Ezquerria A., Hernandez S., et al. Electrochemical affinity biosensors for detection of mycotoxins: A review / Biosens. Bioelectr. 2013. Vol. 49. P. 146 – 158.
17. Hajian R., Ensafi A. A. Determination of aflatoxin B1 and B2 by adsorptive cathodic stripping voltammetry in groundnut / Food Chem. 2009. Vol. 115. N 3. P. 1034 – 1037.
18. Майрановский С. Г. Успехи электрохимии органических соединений: сб. — М.: Наука, 1966. С. 115.
- using multi-mycotoxin and analyte-specific high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric methods / J. Chromatogr. A. 2012. Vol. 1257. P. 74 – 80.
4. Romero-González R., Martínez Vidal J. L., Aguilera-Luiz M. M., Garrido Frenich A. Application of conventional solid-phase extraction for multimycotoxin analysis in beers by ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry / J. Agr. Food Chem. 2009. Vol. 57. N 20. P. 9385 – 9392.
5. Ren Yiping, Zhang Yu, Shao Shuangliang, et al. Simultaneous determination of multi-component mycotoxin contaminants in foods and feeds by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry / J. Chromatogr. A. 2007. Vol. 1143. N 1 – 2. P. 48 – 64.
6. Monbaliu S., Van Poucke C., Van Peteghem C., et al. Development of a multi-mycotoxin liquid chromatography/tandem mass spectrometry method for sweet pepper analysis / Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009. Vol. 23. N 1. P. 3 – 11.
7. Romero-González R., Garrido Frenich A., Martínez Vidal J. L., Aguilera-Luiz M. M. Determination of ochratoxin A and T-2 toxin in alcoholic beverages by hollow fiber liquid phase microextraction and ultra high-pressure liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry / Talanta. 2010. Vol. 82. N 1. P. 171 – 176.
8. Juan C., Ritieni A., Mañes J. Determination of trichothecenes and zearalenones in grain cereal, flour and bread by liquid chromatography tandem mass spectrometry / Food Chem. 2012. Vol. 134. N 4. P. 2389 – 2397.
9. Busman M., Poling S. M., Maragos C. M. Observation of T-2 Toxin and HT-2 Toxin Glucosides from *Fusarium sporotrichioides* by Liquid Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) / Toxins. 2011. Vol. 3. N 12. P. 1554 – 1568.
10. Amelin V. G., Karaseva N. M., Tretyakov A. V. Simultaneous determination of trichothecene micotoxines, ochratoxin A, and zearalenone in grain and products of its processing, feed premix, and meat by gas chromatography / J. Anal. Chem. 2013. Vol. 68. N 1. P. 61 – 67.
11. Nabok A., Tsargorodskaya A., Mustafa M. K., et al. Detection of low molecular weight toxins using an optical phase method of ellipsometry / Sens. Actuat. B. 2011. Vol. 154. N 2. P. 232 – 237.
12. Meneely J. P., Ricci F., van Egmond H. P., Elliott C. T. Current methods of analysis for the determination of trichothecene mycotoxins in food / TRAC: Trends Anal. Chem. 2011. Vol. 30. N 2. P. 192 – 203.
13. Arroyo-Manzanares N., García-Campaña A. M., Gámiz-Gracia L. Multiclass mycotoxin analysis in *Silybum marianum* by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using a procedure based on QuEChERS and dispersive liquid-liquid microextraction / J. Chromatogr. A. 2013. Vol. 1282. P. 11 – 19.
14. Artiukh V. P., Goister O. S., Khmel'nitsky G. A., Starodub N. F. Trikhoteценовые микотоксины: определение в объектах окружающей среды [Trichothecene mycotoxins: determination in the environmental objects] / Биополімери і клітина. 2003. Vol. 19. N 3. P. 216 – 223 [in Russian].
15. Compagnone D., Van Velzen K., Del Carlo M., et al. Chapter 29 Rapid detection of organophosphates, Ochratoxin A, and *Fusarium* sp. In durum wheat via screen printed based electrochemical sensors / Comprehensive Anal. Chem. 2007. Vol. 49. P. 687 – 718.
16. Vidal J. C., Ezquerria A., Hernandez S., et al. Electrochemical affinity biosensors for detection of mycotoxins: A review / Biosens. Bioelectr. 2013. Vol. 49. P. 146 – 158.
17. Hajian R., Ensafi A. A. Determination of aflatoxin B1 and B2 by adsorptive cathodic stripping voltammetry in groundnut / Food Chem. 2009. Vol. 115. N 3. P. 1034 – 1037.
18. Mairanovskii S. G. Uspekhi élektrokhimii organicheskikh soedinenii: sb. [Advances in electrochemistry of organic compounds]. — Moscow: Nauka, 1966. P. 115.

REFERENCES

1. European Mycotoxin Awareness Network — <http://www.mycotoxins.org>.
2. Flores-Flores M. E., Gonzalez-Penas E. Development and validation of a high performance liquid chromatographic-mass spectrometry method for the simultaneous quantification of 10 trichothecenes in ultra-high temperature processed cow milk / J. Chromatogr. A. 2015. Vol. 1419. P. 37 – 44.
3. Devreese M., De Baere S., De Backer P., Croubels S. Quantitative determination of several toxicological important mycotoxins in pig plasma