J. Fd Hyg. Safety
Vol. 23, No. 1, pp. 73~79 (2008)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

한국산 곡류의 Beauvericin의 오염도 조사 및 Beauvericin과 Enniatin 유도체 생성조건

송혁환 · 이희석 · 이찬*
중앙대학교 식품공학과

Survey of Beauvericin Contamination in Korean Grains by HPLC and the Production of Beauvericin and Enniatin Derivatives by *Fusarium oxysporum* KFCC 11363P

Hyuk-Hwan Song, Hee-Seok Lee, and Chan Lee*
Department of Food Science and Technology, BET Research Institu Chung-Ang University, Korea
(Received January 7, 2008/Accepted March 5, 2008)

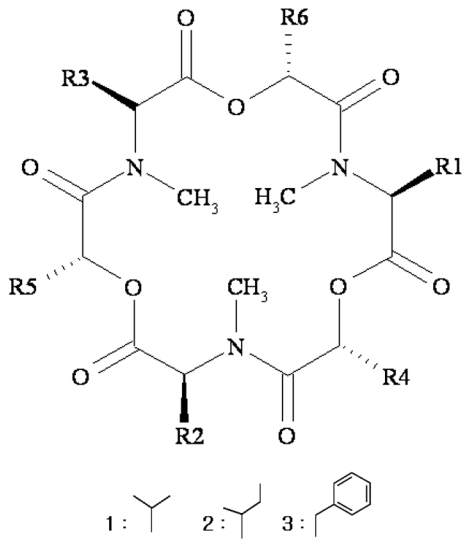
ABSTRACT – The productions of beauvericin and enniatins H, I, and MK1688 by *Fusarium oxysporum* KFCC 11363P were investigated on rice substrate at four temperatures (15, 20, 25, and 30°C) and three moisture contents (10, 20, and 40%). The largest amount of beauvericin (718.0 μg/g) was produced at 25°C, and maximum levels of enniatin H (781.9 μg/g), I (725.8 μg/g), and MK1688 (425.8 μg/g) were measured by high pressure liquid chromatography (HPLC) at the same temperature. The optimal moisture content for the production of beauvericin and enniatins H, I, and MK1688 was 40%, and the trace amounts of these toxins were observed at 10% moisture content. Sixty five grain samples (n=65) were tested for the monitoring of beauvericin. This mycotoxin was detected in six grain samples including three maize, two barley, and one wheat samples. The highest contamination level of beauvericin was observed in maize sample (0.23 μg/g).

Key words : *Fusarium oxysporum*, *Fusarium* mycotoxin, beauvericin, enniatins

곰팡이들은 여러 생육단계에서 작물에 감염되며 다양한 종류의 곰팡이독소를 생성한다. 생성된 곰팡이독소는 일반적으로 화학적으로 안정하기 때문에 식품이나 사료 원료 곡물이 곰팡이 독소에 오염되면 가공 후에도 그 독소는 소실되지 않고 식품이나 사료에 잔존하게 된다. 곰팡이독소 중 가장 널리 알려진 aflatoxin은 고온다습한 열대나 아열대 지방에서 생산된 농산물에서 그 오염이 주로 보고되고 있다. 그러나 trichothecene, zearalenone, fumonisin, moniliformin, beauvericin, enniatin, fusaproliferin을 포함하는 *Fusarium* 독소는 한국, 일본, 캐나다를 포함한 온대 및 한대 지방에서 주로 발생하고 있다[1]. 따라서 온대지방에 해당하는 지역에서 생산된 농산물은 aflatoxin보다는 *Fusarium* 진균독소에 오염될 가능성이 높다.

*Correspondence to: Chan Lee, Department of Food Science and Technology, BET Research Institu Chung-Ang University, Korea
Tel: 82-31-670-3035, Fax: 82-31-676-8865
E-mail: chanlee@cau.ac.kr

*Fusarium*의 곰팡이독소 중 beauvericin은 1969년 Hamill 등[2]에 의해 발견되었고, 그 이후 다양한 *Fusarium* 종에서 그 생산이 확인되었다[3]. Beauvericin은 고리형 depsipeptide로 알려져 있으며, apoptosis 비슷한 세포의 프로그램화된 사멸 야기와, DNA 조각화에 따른 세포 용해 등이 그 주요 독성으로 보고되고 있다[4]. 한편, 이 곰팡이 독소가 동물실험에서 심박동수를 감소시키거나 심장 수축력을 약화시킨다는 연구결과도 알려져 있다.[5,6] *Fusarium*이 생산하는 또 다른 고리형 depsipeptide 곰팡이독소인 enniatin A, A1, B 그리고 B1은 1960년에 Gumann 등[7]에 의해 식물독소로 최초로 보고되었다. Enniatin의 유도체로 enniatin C, D, E와 F 등이 추가로 발견되었으며[8], 최근 3개의 *N*-MeVal과 D-Hiv 대신에 2-hydroxy-3-methyl- pentanoic acid (Hmp)가 차례로 치환되어 있는 enniatin H, I, MK1688의 구조가 발견되었다[9-11]. Beauvericin과 enniatin(Fig. 1) 분자는 3개의 *N*-methyl-L-amino acid와 3개의 D-α-hydroxyisovaleric acid(D-Hiv)가 번갈아서 교차한 고리형 형태를 취하고 있다. Beuvericin은 *N*-methyl-L-phenylalanine(*N*-MePhe)이 포



Mycotoxins	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Enniatin A	2	2	2	1	1	1
Enniatin A1	2	2	1	1	1	1
Enniatin B1	2	1	1	1	1	1
Enniatin B	1	1	1	1	1	1
Enniatin H	1	1	1	1	1	2
Enniatin I	1	1	1	1	2	2
Enniatin MK1688	1	1	1	2	2	2
Beauvericin	3	3	3	1	1	1

Fig. 1. Chemical structures of beauvericin and enniatins.

함되어 있으며, enniatin들은 *N*-methyl-L-leucine(*N*-MeLeu), *N*-methyl-L-isoleucine(*N*-MeIle), 또는 *N*-methyl-L-valine(*N*-MeVal) 등을 분자 구조내 포함하고 있다. Beauvericin과 enniatin들의 고리형 구조는 이온담체 성질을 나타내는 주요한 구조이며, 이같은 특성으로 인하여 이 곰팡이 독소들은 무척추동물, 설치류, 동물, 그리고 인간에서 유래한 세포들에 강한 세포독성을 나타내고 있다[8,12-14].

*Fusarium*속 곰팡이의 성장과 독소생성의 최적온도는 20-25ºC로 알려져 있으며 온도를 주기적으로 변화시켰을 때 성장이나 독소생성이 증가하는 것으로 나타나 있다. 또한 이 곰팡이들은 5-10ºC 이하의 저온에서도 성장과 독소생산이 가능한 것으로 알려져 있고, 저산소 환경에서도 성장할 수 있어[15,16] 성장에 필요한 수분만 주어지면 비교적 그 성장 범위가 넓다고 알려져 있다.

전 세계에서 보고된 beauvericin과 enniatin들의 오염 확인은 대부분 *Fusarium*이 오염된 곡물에서 독소 생산 확인을 하면서 이루어졌다. 여러 곡류로부터 분리한 *F. subglutinans*, *F. proliferatum*, *F. oxysporum*, *F. semitectum* 그리고 *F. moniilforme* var. *subglutinans*, *F. avenaceum*[3,17-22]등이 beauvericin을 생산한다고 보고된 후 페루, 이탈리아, 그리고 크로아티아[7,23,24] 등의 유럽지역에서 생산된 옥수수에서 beauvericin의 오염이 발표되었으며, 또한 핀란드와 노르웨이에서 생산된 여러 곡류들(밀, 호밀, 귀리, 그리고 보리)로부터 beauvericin 검출이 확인되었다[25,26]. Enniatin 독소들의 경우 많은 유도체들로 인해 beauvericin과는 달리 곡물에 오염 조사가 활발히 이루어지지 않았지만, 최근에 핀란드와 노르웨이의 곡물과 곡물에서 유래한 식품으로부터 enniatin들의 오염이 보고되었다[25-27].

Fusarium 유래 독소들은 쉽게 생성되어 식품이나 환경에 다른 독소들과 함께 축적될 수 있다. 그러나 이들이 인간과 가축의 건강에 어떤 영향을 미치는지에 대한 조사가 아직 충분히 이루어지지 않고 있다[14]. 또한 이 독소들은 *Fusarium*의 성장과 함께 생산되는 다른 독소들과 함께 독성의 상승 작용을 나타낼 수 있는 것으로 보고되고 있다[21]. 국내의 경우 *Fusarium* 유래 zearalenone, fumonisin 등에 대한 오염 조사는[28,29] 일부 이루어지고 있으나 beauvericin과 enniatin들에 대한 조사는 전혀 이루어지지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서 2004년과 2005년에 국내에서 생산된 곡류들에 대한 beauvericin에 대한 오염도를 조사하였으며, beauvericin과 enniatin H, I, MK1688을 생산하는 균주가 이 독소들을 생성시키는 환경적 요인을 연구하였다.

재료 및 방법

재료

이 연구에서 2004년과 2005년 서울 경기 지역의 마트에서 판매하는 곡류를 대상으로 beauvericin의 오염도를 조사하였다. 2004년 시판된 12종의 쌀, 11종의 현미, 3종의 옥수수, 5종의 보리, 그리고 4종의 밀과 2005년에 시판된 쌀 9종, 현미 10종, 보리 7종, 2종의 밀, 그리고 조조 4종을 선택하여 구입하였으며, 선택된 재료를 구입후 즉시 균질화하여 -20ºC의 냉동상태로 보관하여 분석시료로 사용하였다.

시약 및 균주

표준품 beauvericin과 enniatin H, I, MK1688으로 Song[30] 등에 의해 분리 확인된 분석시료를 사용하였다. J. T. Baker사(Phillipsburg. NJ)의 chloroform, acetonitrile, methanol 그리고 water등을 추출 및 HPLC용매로 사용하였으며, 1급 이상의 기타 시약을 구매하여 실험에 사용하였다. 독소생성실험에는 Song[30] 등이 beauvericin과 enniaitin H, I, MK1688을 생산하는 것으로 보고한 *F. oxysporum* KFCC 11363P를 사용하였다.

접종 및 배양

시험 균주를 potato dextrose agar 사면배지에 배양한 후

냉장 보관하였으며, *Fusarium* defined media (FDM; 1L 중 25 g of sucrose, 4.25 g of $NaNO_3$, 5 g of NaCl, 2.5 g of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1.36 g of KH_2PO_4, 0.01 g of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.0029 g of $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 사면 배지에 계대하여 25ºC에서 7일 배양하여 이 균주를 활성화 시켰다. 사면배지에 살균한 PBS buffer (pH 7.2)를 붓고 백금이로 부드럽게 긁어 포자를 현탁시킨 후 4겹의 거즈로 균사를 제거하여 포자 현탁액을 만들어 접종원으로 사용하였다. 현탁액의 포자수를 10^5 conidia/mL 되게 조정하여 접종하였으며, 쌀 배지 20 g 당 1 mL씩 접종하였다.

독소 생산 조건 조사

쌀 20 g을 250 mL 삼각 플라스크에 넣은 후 121ºC에서 15분 멸균하고, 멸균된 쌀에 *F. oxysporum* 포자 1 mL를 접종한 후 수분을 40%로 조정하고 15, 20, 25, 그리고 30ºC의 온도에서 2주 동안 암실에서 배양하여 온도의 차이에 의한 독소 생산을 조사하였다. 수분함량에 따른 독소의 생산을 조사하기 위해 온도를 25ºC로 고정하고 수분을 쌀의 부피에 10, 20, 40%로 조절하여 4주 동안 암실에서 배양하였다. 배양이 진행되는 동안 하루에 한번 쌀을 흔들어 균체들이 골고루 퍼지도록 하였다.

독소 추출 조건

Logrieco[21]등의 방법을 일부 수정하여 beauvericin과 enniatin들의 추출에 사용하였다. *F. oxysporum*이 배양된 쌀 또는 곡류를(50 g) 균질화하고 100 mL 용액(acetonitrile: methanol:water=16:3:1, v/v/v)에 침지하여 하루 밤 동안 진탕하여 독소를 추출하였다. 추출액을 Whatman filter paper (No. 4)를 통해 여과한 후 25 mL heptane으로 2번 반복 추출하였다. Heptane을 증발시킨 후 잔류물을 50 mL 용액 (MeOH:H_2O= 55:45, v/v)으로 녹인 후 25 mL chloroform으로 2번 추출하고 용출된 용매를 증발시켰다. 잔류물을 200 μL의 methanol(HPLC grade)에 녹여 0.5 μm filter (Advantec. MFS. Inc. Pleasanton, CA)로 여과하였으며, 10 μL의 시료를 HPLC 주입하여 그 함량을 분석하였다.

HPLC 분석 조건

Beauvericin과 enniatin들을 정량 분석하기[18] 위해 HPLC system(Gilson, German)을 사용하였고, Shiseido 사 C_{18} column(0.5×30 cm)를 통하여 독소들을 분석하였다. 이때 70% acetonitrle(1.0 mL/min)을 분리용매로 사용하였으며, UV/Visable detector(210 nm)로 독소들을 검출하였다.

결과 및 고찰

독소생성을 위한 최적 온도

F. oxysporum KFCC 11363P을 쌀에 접종한 후 수분함량을 40%로 고정한 후 15, 20, 25, 그리고 30ºC의 온도에서 2주 동안 배양하였다(Fig. 2). *Fusarium* 종 이차대사산물 생성의 일반적 최적 온도인 25ºC에서[3,31] beauvericin이 718.0 μg/g의 농도로 다량 생산되었으며, 20ºC에서도 217.1 μg/g의 생산을 확인할 수 있었다. 15ºC와 30ºC에서는 각각 22.9 μg/g와 29.2 μg/g로 비교적 적은 량이 분석되었다. Enniatin들의 경우에도 25ºC에서 가장 높은 생산량(H,781.9 μg/g; I, 725.8 μg/g; MK1688, 425.8 μg/g)을 확인할 수 있었다. 몇 몇 *Fusarium* 종은 beauvericin과 fusaproliferin 독소를 20ºC에서 가장 많이 생산하는 것으로 보고되었다.[32,33] *F. oxysporum* KFCC 11363P를 같은 조건에서 옥수수 기질에 접종한 경우 enniatin H의 생산량이 20ºC에서 최대인 것으로 확인되었다[34]. 온대지방에 해당하는 우리나라에서는 고온다습한 열대나 아열대 지방에서 발생하는 aflatoxin에 대한 오염조사[35] 보다는 중온에서 생성되는 *Fusarium* 진균독소들에 대한 오염조사가 더 중요할 수 있다.

수분함량변화가 독소생성에 미치는 효과

수분함량이 10, 20, 40%으로 조정된 쌀 20 g에 *F. oxysporum* KFCC 11363P을 접종하여 25ºC에서 8주 동안 beauvericin과 enniatin H, I, MK1688의 생산량을 조사하였다(Fig. 3). 40% 쌀에서는 beauvericin이 접종 후 1주일 후부터 생성됨을 확인하였으며, 이 조건에서 6주 후(2,654.6 μg/g)에 최대 생산량을 확인하였다. 20%의 수분함량을 가진 쌀에서는 접종 후 4주에서 가장 높은 생산(48.2 μg/g)이 측정되었으며, 10%에서는 4주부터 beauvericin이 생산되기 시작하였다. Enniatin H는 40%의 수분 함량 쌀에서 6주차에서 4,405.4 μg/g의 생산량을 보였으며, 20%에서는 1주차부터 생산을 확인할 수 있었고, 3주차에서 가장 높은 생산량(87.7 μg/g)이 분석되었다. Enniatin I(5,842.7 μg/g)와 MK1688(2,870.2 μg/g)은 40% 쌀에서 3주차에서 최대로 생산 되었다. 10%의 수분함량에서 4주차 후 enniatin H가 생성되었으나 enniatin MK1688의 경우 6주차 이후 생성됨을 관찰할 수 있었다.

F. oxysporum KFCC 11363P는 40% 수분 함량 쌀에서 조사된 독소를 가장 많이 생산하였으며, 10%의 수분 함량에서도 분석된 모든 곰팡이 독소들이 6주후 5.0 μg/g이상으로 생성됨이 확인 되었다. 유사한 결과가 zearalenone, fumonisin, ochratoxin A 등의 생산에서 보고되었다[29,36]. 10%, 20%, 40%의 수분함량은 수분 활성도(Aw)로 0.75, 0.85, 그리고 0.95로 환산될 수 있다. 보통 곡류는 수분 활성도 0.60 이하로 저장, 운반 되는데 저장, 운반시 약간의 수분이 곡류에 오염될 경우 수분 활성도의 증가로 인하여 *Fusarium* 및 곰팡이가 자랄 수 있으며 조사된 바와 같이 쉽게 곰팡이 독소가 발생될 수 있다.

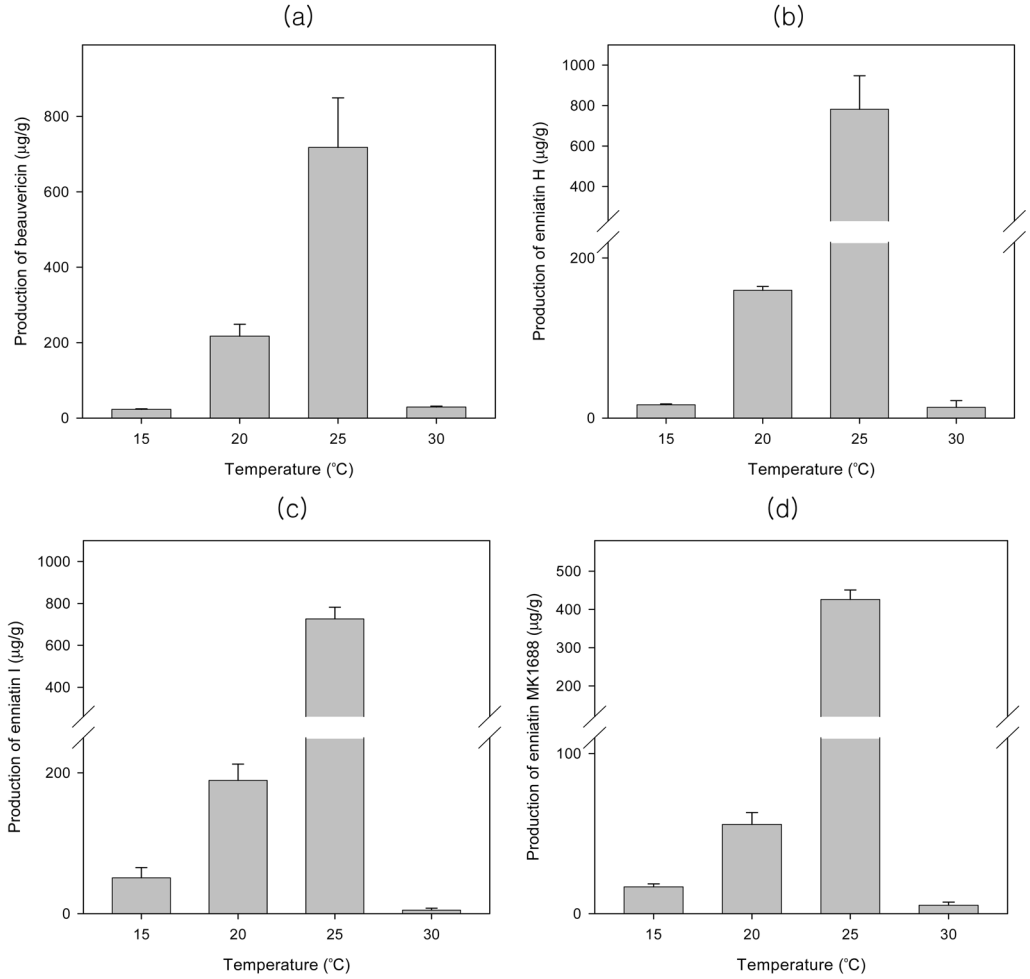


Fig. 2. Productions of beauvericin (a), enniatin H (b), enniatin I (c) and enniatin MK1688 (d) by Fusarium oxysporum KFCC 11363P on rice at different temperatures (°C).

Beauvericin 오염도 조사

2004년과 2005년에 국내에서 재배되어진 쌀, 현미, 옥수수, 보리, 밀, 그리고 조조를 서울 및 경기 지방 마트 또는 시장에서 구입하였다. 그리고 2004년산 12종과 2005년산 9종의 쌀이 구입되었으며, 2004년산 11종과 2005년산 10종의 현미가 선택되었다. 한편, 보리 시료로 2004년산 5종과 2005년 7종을 구입하였으며, 3종의 2004년산 옥수수 시료를 수집하였다. 기타 시료로 2004년산 2종과 2005년산 2종의 밀을 구매하였으며, 2005년산 4종의 조조를 포함하여 총 65종의 곡류에 대한 beauvericin의 오염도를 분석하였다(Table 1).

조사된 65종의 곡류 중 총 9.23%(6종)의 시료에서 beauvericin이 발견되었다. 쌀과 현미의 경우 모든 시료에서 beavericin이 검출되지 않았다. 그러나 보리시료 중 2종에서(2004년 1종, 2005년 1종) 0.02-0.03 μg/g의 beauvericin이 확인되었으며, 옥수수의 경우 수집된 3종 모두에서 평균 0.14 μg/g의 오염을 확인할 수 있었다. 한편, 국내산 4종의 밀 가운데 2005년에 생산된 1종에서도 0.14 μg/g의 beauvericin 오염을 확인할 수 있었다. 쌀과 현미에서 독소가 검출되지 않은 이유는 일반적으로 벼는 판매하기 바로 직전 탈곡의 과정을 거치므로 이삭에 *Fusarium* 오염이 있었을 가능성은 있더라도, 독소가 낟알에 오염될 가능성이 적기 때문이라고 판단된다. 그러나 보리와 옥수수 등은 일반적으로 유통기간이 길며, 탈곡 후에 장시간 오염에 노출될 수 있기 때문에 상대적으로 오염도가 높은 것으로 분석된다. 유럽에서 곡류의 beauvericin 오염도 조사는 꾸준히 진행 되고 있다. 1997년과 1996년에 크로아티아에서 생산된 옥수수 209종류의 시료에서 19건의 beauvericin 검출이 확인 되었으며, *Fusarium*이 옥수수에 생육한 1997년 샘플의 경우 0.696 μg/g의 가장 높은 오염도가 확인되었다.[24] 노르웨이의 경우 2000년과 2002년 사이에 생산된 귀리, 보리, 밀 등 228종의 샘플에서 32%의 독소 오염이 확인되었다.[26]. 또한 핀란드에서 유통된 2001년과 2002년산 38건의 곡류(보리, 밀, 호밀) 중 보리에서 beauvericin이 0.019 μg/g 검출되었다[25].

*Fusarium*에 의해 곡류에서 생성되는 곰팡이 독소들은

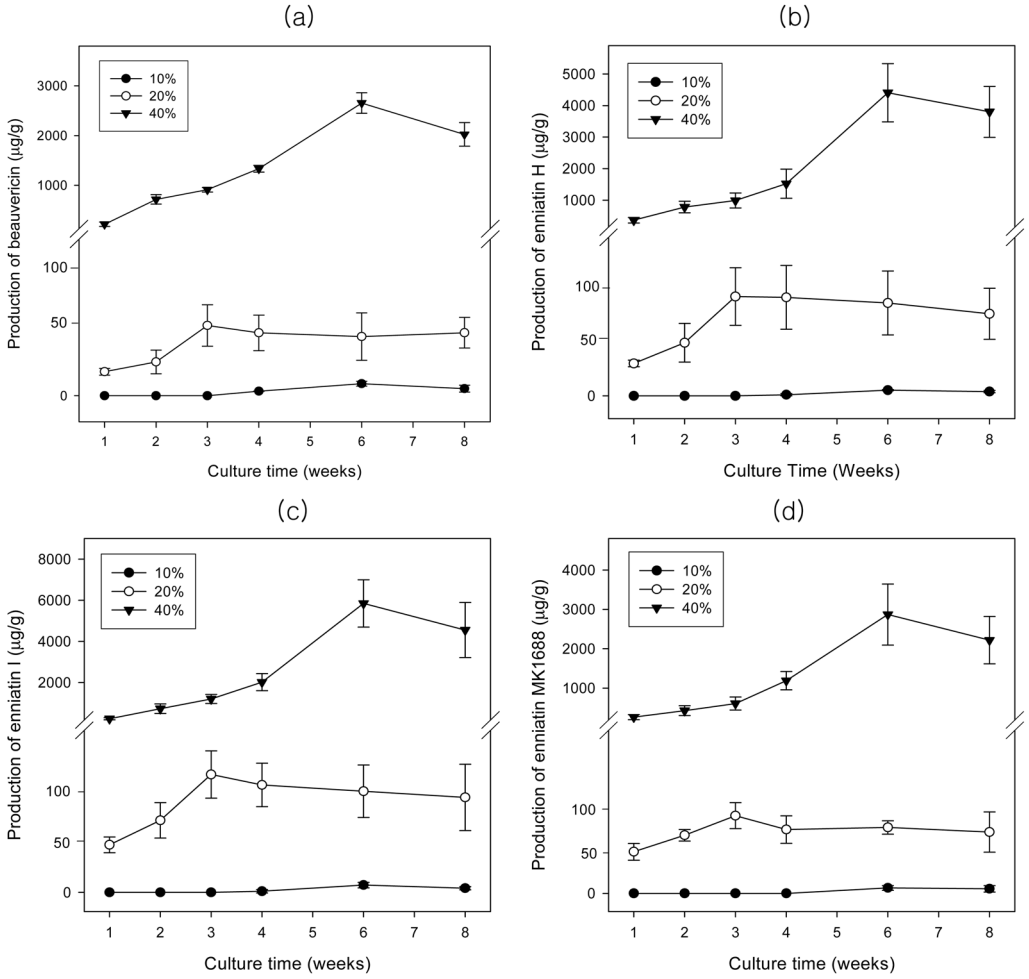


Fig. 3. Effect of moisture content on the production of beauvericin (a), enniatin H (b), enniatin I (c), and enniatin MK1688 (d) by *Fusarium oxysporum* KFCC 11363P on rice.

Table 1. Beauvericin contamination in gain samples harvested in Korea

Grain	Total No. of Samples	No. of Samples /Year	No. of Positive	Ranges (μg/g)	Mean Positive (μg/g)
Rice	21	12/2004	0/2004	-	-
		9/2005	0/2005	-	-
Brown rice	21	11/2004	0/2004	-	-
		10/2005	0/2005	-	-
Barley	12	5/2004	1/2004	0.03	0.025
		7/2005	1/2005	0.02	
Wheat	4	2/2004	0/2004	-	-
		2/2004	1/2005	0.14	0.14
Maize	3	3/2004	3/2004	0.02-0.23	0.14
Indian millet	4	4/2005	0/2005	-	-
Total	65	33/2004	4/2004	0.02-0.23	0.083
		32/2005	2/2005	0.02-0.14	

종류가 매우 다양하다. 그러므로 이들 곰팡이 독소들은 (beauveicin을 포함한 *Fusarium* mycotoxin) 곡류에서 식품과 가축사료에 축적될 수 있으며, 이러한 독소들이 인간과 가축의 건강에 함께 작용할 수 있다. 또한 여러 *Fusarium* mycotoxin들이 함께 생성되는 경우, 독성의 상승 작용을 나타낼 수 있다고 보고되어 특히 주의가 필요하다.[21] 온난화 지역인 우리나라에서서는 기후 특성상 여러 곰팡이독소 중 *Fusarium* mycotoxin들에 오염될 가능성이 높으므로 이러한 독소들에 대한 지속적인 오염도 조사가 필요하다.

요 약

Beauvericin과 enniatin H, I, 그리고 MK1688의 생산에 미치는 온도와 수분함량의 효과를 조사하였다. 쌀을 기질로 할 경우 25°C, 40% 수분함량에서 조사된 모든 독소들이 최대로 생산되었으며, 15°C의 온도에서 접종 2주 후 50 μg/g이하의 생성량을 나타내었다. 수분함량 10%에서도 접종 후 6주차에 모든 독소들의 검출이 확인되었으며, 이

는 이 독소들이 0.75정도의 낮은 수분활성도에서도 생성될 수 있음을 나타낸다. 한편, 국내에서 생산된 곡류들(65종)에 대하여 *Fusarium* 독소인 beauvericin의 오염을 분석하였다. 국내에서 수확된 65종의 곡류시료 중 6종의 시료에서 beauvericin오염이 확인되었다. 쌀과 현미에서는 beauvericin이 검출되지 않았으며, 2004년산 옥수수 3종, 2004년과 2005년산 보리 시료 각 1종, 그리고 2005년 재배된 밀 1종에서 beauvericin이 검출되었다. 가장 높은 오염도를 보인 것은 옥수수 시료이며, 이 시료에서 0.23 μg/g의 beauvericin이 검출되었다. 국내에서는 beauvericin에 대한 곡류 오염 조사가 이 연구에서 처음으로 이루어졌으며, 국내산 곡류에서도 beauvercin이 검출됨에 따라 지속적으로 오염도를 조사할 필요가 있다.

감사의 글

"이 논문은 2006년도 중앙대학교 박사후연수과정(Post-Doc)지원사업에 의한 것임".

참고문헌

1. Kamimura, H.: Problems with mycotoxin in food sanitation, Hyogo International Center Japan International Coopertaion Agency, pp. 10 (1993)
2. Hamill, R.L., Higgens, C.E., Boaz, H.E. and Gorman, M.: The structure of beauvericin, a new depsipeptide antibiotic toxic to *Artemia salina*. *Tetrahedron Lett.*, **49**, 4255-4258 (1969)
3. Gupta, S., Krasnoff, S.B., Underwood, N.L., Renwick, J.A.A. and Roberts, D.W.: Isolation of beauvericin as an insect toxin from *Fusarium semitectum* and *Fusarium moniliforme* var. *subglutinans*. *Mycopathologia*, **115**, 185-189 (1991)
4. Ojcius, D.M., Zychlinsky, A., Zheng, L.M. and Young, J.D.: Ionophore-induced apoptosis: role of DNA fragmentation and calcium fluxes. *Exp Cell Res.*, **197**, 43-49 (1991)
5. Lemmens-Gruber, R., Rachoy, B., Steininger, E., Kouri, K., Saleh, P., Krska, R., Josephs, R. and Lemmens, M.: The effect of the *Fusarium* metabolite beauvericin on electromechanical and physiological properties in isolated smooth and heart muscle preparations of guinea pigs. *Mycopathologia*, **149**, 5-12 (2000)
6. Kamyar, M., Rawnduzi, P., Studenik, C.R., Kouri, K. and Lemmens-Gruber, R.: Investigation of the electrophysiological properties of enniatins. *Arch Biochem Biophys.*, **429**, 215-223 (2004)
7. Gaumann, E., Naef-Roth, S. and Kern, H.: Zur phytotoxischen wirksamkeit der enniatine. *Phytopathologische Zeitschrift*, **40**, 45-51 (1960)
8. Tomoda, H., Nishida, H., Huang, X.H., Masuma, R., Kim, Y.K. and Omura, S.: New cyclodepsipeptides, enniatins D, E and F produced by *Fusarium* sp. *FO-1305. J. Antibiot.*, **45**, 1207-1215 (1992)
9. Mikawa, T., Chiba, N., Ogishi, H.S., Gomi, S., Miyaji, S. and Sezaki, M.: Japanese Patent JP 02229177-A2. (1991)
10. Lin, Y., Wang, J., Zhou, X.W.S., Vrijmoed, L.L.P. and Jones, E.B.G.: A Novel Compound Enniatin G from the Mangrove Fungus *Halosarpheia* sp.(strain 732) from the South China Sea. *Aust. J. Chem.*, **55**, 225-227 (2002)
11. Nilanonta, C., Isaka, M., Chanphen, R., Thong-orn, N., Tanticharoen, M. and Thebtaranonth, Y.: Unusual enniatins produced by the insect pathogenic fungus *Verticillium hemipterigenum*: isolation and studies on precursor-directed biosynthesis. *Tetrahedron*, **59**, 1015-1020 (2003)
12. Ganassi, S., Moretti, A., Maria Bonvicini Pagliai, A., Logrieco, A. and Agnese Sabatini, M.: Effects of beauvericin on *Schizaphis graminum* (Aphididae). *J. Invert. Patho.*, **80**, 90-96 (2002)
13. Calo', L., Fornelli, F., Nenna, S., Tursi, A., Caiaffa, M.F. and Macchia, L.: Beauvericin cytotoxicity to the invertebrate cell line SF-9. *J. Appl. Genet.*, **44**, 515-520 (2003)
14. Calo', L., Fornelli, F., Ramires, R., Nenna, S., Tursi, A., Caiaffa, M.F. and Macchia, L.: Cytotoxic effects of the mycotoxin beauvericin to human cell lines of myeloid origin. *Pharm. Res.*, **49**, 73-77 (2004)
15. Bhat, R.V., Beedu, S.R., Ramakrishna, Y. and Munshi, K.L.: Outbreak of trichothecene mycotoxicosis associated with consumption of mould-damaged wheat production in Kashmir Valley, India. *Lancet*, **1**, 35-37 (1989)
16. Hussein, H.M., Franich, R.A., Baxter, M. and Andrew, I.G.: Naturally occurring *Fusarium* toxins in New Zealand maize. *Food Addit. Contam.*, **6**, 49-57 (1989)
17. Logrieco, A., Moretti, A., Altomare, C., Bottalico, A. and Torres, E.C.: Occurrence and toxicity of *Fusarium subglutinans* from Peruvian maize. *Mycopathologia*, **122**, 185-190 (1993)
18. Moretti, A., Logrieco, A., Bottalico, A., Ritieni, A., Randazzo, G. and Corda, P.: Beauvericin production by *Fusarium subglutinans* from different geographical areas. *Mycol. Res.*, **99**, 282-286 (1995)
19. Shephard, G.S., Sewram, V., Nieuwoudt, T.W., Marasas, W.F.O. and Ritieni, A.: Production of the mycotoxins fusaproliferin and beauvericin by South African isolates in the *Fusarium* section Liseola. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 5111-5115 (1999)
20. Pascale, M., Visconti, A., Pronczuk, M., Wisniewska, H. and Chelkowski, J.: Accumulation of fumonisins, beauvericin and fusaproliferin in maize hybrids inoculated under field conditions with *Fusarium proliferatum*. *Mycol. Res.* **106**, 1026-1030 (2002)
21. Logrieco, A., Moretti, A., Castella, G., Kostecki, M., Golinski, P., Ritieni, A. and Chelkowski, J.: Beauvericin Production by *Fusarium* Species. *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, 3084-3088 (1998)
22. Morrison, E., Kosiak, B., Ritieni, A., Aastveit, A.H., Uhlig, S. and Bernhoft, A.: Mycotoxin Production by *Fusarium*

avenaceum Strains Isolated from Norwegian Grain and the Cytotoxicity of Rice Culture Extracts to Porcine Kidney Epithelial Cells. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 3070-3075 (2002)
23. Bottalico, A.: *Fusarium* diseases of cereals: Species complex and related mycotoxin profiles, in Europe. *J. Plant Pathol.*, **80**, 85-103 (1998)
24. Jurjevic, Z., Solfrizzo, M., Cvjetkovic, B., De Girolamo, A. and Visconti, A.: Occurrence of Beauvericin in Corn from Croatia. *Food Technol. Biotechnol.*, **40**, 91-94 (2002)
25. Jestoi, M., Rokka, M., Yli-Mattila, T., Parikka, P., Rizzo, A. and Peltonen, K.: Presence and concentrations of the *Fusarium*-related mycotoxins beauvericin, enniatins and moniliformin in Finnish grain samples. *Food Addit. Contam.*, **21**, 794-802 (2004)
26. Uhlig, S. and Ivanova, L.: Determination of beauvericin and four other enniatins in grain by liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **1050**, 173-178 (2004)
27. Logrieco, A., Rizzo, A., Ferracane, R. and Ritieni, A.: Occurrence of beauvericin and enniatins in wheat affected by *Fusarium avenaceum* head blight. *Appl. Environ. Microbiol.*, **68**: 82-85. (2002)
28. Kang, S.J. and Chung, D.H.: Establishment of indirect competitive ELISA for the detection of zearalenone produced by *Fusarium* sp. *J. Fd Hyg. Safety*, **13**, 419-426 (1998)
29. Chung, S.H., Lee, T.S. and Kim, Y.B.: Effect of water activity on the growth of *Fusarium moniliforme* NRRL 13569 and on the fumonisin B1 production on rough rice. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **27**, 119-123 (1998)
30. Song H.H., Ahn, J.H., Lim, Y.H. and Lee, C.: Analysis of beauvercin and unusual enniatins co-produced by *Fusarium oxysporum* FB1501 (KFCC 11363P). *J. Microbiol. Biotechnol.*, **16**, 1111-1119 (2006)
31. Kriek, N.P., Marasas, W.F., Steyn, P.S., van Rensburg, S.J. and Steyn, M.: Toxicity of a moniliformin-producing strain of *Fusarium moniliforme* var. *subglutinans* isolated from maize. *Food Cosmet. Toxicol.*, **15**, 579-587 (1977)
32. Castella, G., Munkvold, G.P., Imerman, P. and Hyde, W.G.: Effects of temperature, incubation period and substrate on production of fusaproliferin by *Fusarium subglutinans* ITEM 2404. *Nat. Toxins*, **7**, 129-132 (1999)
33. Kostecki, M., Wisniewska, H., Perrone, G., Ritieni, A., Golinski, P., Chelkowski, J. and Logrieco. A.: The effects of cereal substrate and temperature on production of beauvericin, moniliformin and fusaproliferin by *Fusarium subglutinans* ITEM-1434. *Food Addit. Contam.*, **16**, 361-365 (1999)
34. Song, H.H.: Structural elucidations of beauvericin and unusual enniatins produced by *Fusarium* spp. in Korea and their occurrences. Chung-Ang University, Seoul, Korea, p.75-79 (2006)
35. Oh, K.S., Suh, J.H., Park, S.S., Sho, Y.S., Choi, W.J., An, Y.S., Lee, J.O. and Woo, G.J.: Advances in the analysis of total aflatoxins in foods. *J. Fd Hyg. Safety*, **21**, 76-81 (2006)
36. Abramson, D., Hulasare, R., White, N.D.G., Jayas, D.S. and Marquardt, R.R.: Mycotoxin formation in hulless barley during granary storage at 15 and 19% moisture content. *J. Stored Prod. Res.*, **35**, 297-305 (1999)