pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 37, No. 5, pp. 347~355 (2022)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2022.37.5.347

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

국내산 생강 및 생강가루의 Beauvericin과 Enniatins 오염도 조사

이미정 · 임수빈 · 최정혜 · 김점순 · 이데레사 · 장자영*
국립농업과학원 유해생물과

Survey on Contamination of Beauvericin and Enniatins in Korean Ginger and Ginger Powder

Mi Jeong Lee, Soo Bin Lim, Jung-Hye Choi, Jeomsoon Kim, Theresa Lee, Ja Yeong Jang*
Microbial Safety Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju, Korea

(Received October 12, 2022/Revised October 14, 2022/Accepted October 17, 2022)

ABSTRACT - Levels of beauvericin (BEA) and enniatins (ENNs: ENA, ENA1, ENB, and ENB1) were examined in fresh ginger (n = 43) and ginger powder (n = 31) samples from Korea. In the ginger samples, incidence of BEA contamination was highest, at 62.79%, with a maximum detected BEA level of 640.07 μg/kg. ENNs in were found in up to 11.63% (ENB, ENB1) of ginger samples, with a maximum detected level of 91.02 μg/kg (ENA). In the ginger powders, ENB contamination displayed the highest rate of incidence (70.97%), but the highest level of BEA (1,344.18 μg/kg) exceeded that of ENB (413.99 μg/kg). The incidences of ENA, ENA1, ENB, and ENB1 presence in ginger powders were 29.03%, 22.58%, 70.97%, and 35.48%, respectively, and their highest detected levels were 220.45, 156.61, 413.99, and 70.29 μg/kg, respectively. The incidence of BEA and ENN contamination was higher in ginger powder than in ginger. Respective co-occurrence rates of BEA and ENNs in ginger and ginger powder samples were 16.28% and 64.52%, indicating that the BEA and ENN co-contamination rate was highest in ginger powder as well. This is the first report on the presence and co-occurrence of BEA and ENNs in Korean ginger and ginger powder.

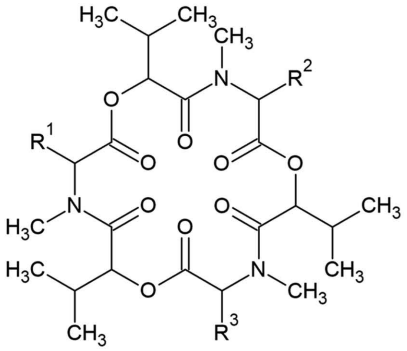
Key words: Beauvericin, Enniatin, Mycotoxin, Ginger, Ginger powder

곰팡이독소는 농작물의 재배, 수확, 저장 중 생성되는 곰팡이의 2차 대사산물로 열에 안정하여 식품의 조리 및 가공에도 잘 분해되지 않고 잔존하여 인축에 급·만성 독성을 일으킨다. 대표적인 곰팡이독소에는 aflatoxin, ochratoxin A, deoxynivalenol, zearalenone, fumonisin, patulin 등이 있으며 전 세계적으로 식품 및 농산물에 허용 기준을 설정하여 관리하고 있다. 곰팡이독소 중 가장 많이 알려진 aflatoxin은 주로 고온 다습한 열대 및 아열대 지역에서 생산된 농산물에서 오염이 보고되었다[1, 2]. 그러나 우리나라를 포함하여 일본, 중국 등 온대 및 한대 지역에서는 aflatoxin 보다 trichothecene, fumonisin, zearalenone, moniliformin, beauvericin (BEA), enniatins (ENNs), fusaproliferin과 같은 *Fusarium* 독소에 오염될 가능성이 높다고 알려져 있다[3, 4].

BEA과 ENNs은 *F. oxysporum*, *F. avenaceum*, *F. equiseti*, *F. poae* 등과 같은 *Fusarium* 속이 생성하는 곰팡이독소로서 "'emerging mycotoxin"'으로 불린다. Emerging mycotoxin은 허용 기준이 설정되어 있지 않은 독소 중 오염 발생과 오염수준이 높은 신생 독소를 말한다[5]. BEA과 ENNs은 고리형 hexadepsipeptide 형태로 그 구조가 유사하며(Fig. 1), 이온 담체 성질로 인해 다양한 독성을 갖는다[6-9]. ENNs 중 오염 발생이 가장 많이 보고된 물질로는 ENA, ENA1, ENB, ENB1이 있다[10]. 이들은 acyl-CoA-cholesterol acyltransferase의 활성을 억제하며, BEA은 염색체 이상, 유전독성 및 포유류 세포에 대해 독성이 있고[11-13], ENNs은 활성산소종 생성 유발, 항균 활성, 살충 및 살초 활성, 쥐, 돼지 등의 동물 세포에 독성을 나타낸다고 알려져 있다[14,15]. BEA과

*Correspondence to: Ja Yeong Jang, Microbial Safety Division, Agro-Food Safety & Crop Protection Department, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, 166 Nongsaengmyeong-ro, Wanju-gun, Jeollabuk-do, 55365, Republic of Korea
Tel: +82-63-238-3400, Fax: +82-63-238-3840
E.mail: jabang2@korea.kr

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



Compound	R_1	R_2	R_3
Beauvericin	$-CH_2C_5H_5$	$-CH_2C_6H_5$	$CH_2C_6H_5$
Enniatin A	$-CH(CH_3)CH_2CH_3$	$-CH(CH_3)CH_2CH_3$	$-CH(CH_3)CH_2CH_3$
Enniatin A1	$-CH(CH_3)CH2CH3$	$-CH(CH_3)CH_2CH_3$	$-CH(CH_3)_2$
Enniatin B	$-CH(CH_3)_2$	$-CH(CH_3)_2$	$-CH(CH_3)_2$
Enniatin B1	$-CH(CH_3)_2$	$-CH(CH_3)_2$	$-CH(CH_3)CH_2CH_3$

Fig. 1. The chemical structure of beauvericin and ennistins

ENNs은 다양한 독성을 나타내지만 생체 내 독성은 낮은데 이는 빠른 대사작용과 관련이 있다고 알려져 있다[16]. BEA과 ENNs은 허용기준이 설정된 *Fusarium* 독소인 deoxynivalenol, fumonisin, zearalenone 등과 달리 급성 독성이 없다고 알려져[5] 규제 대상 독소로 설정되어 있지 않지만, 만성 독성에 관해서는 데이터가 부족한 상황이다. 하지만 최근 이들의 발생이 유럽에서 빠르게 증가하고 있으며, 오염수준 또한 mg/kg 단위로 나타나는 등 오염률과 오염수준이 높은 것으로 보고되었다. 스페인산 곡류의 ENNs과 BEA의 오염도를 조사한 결과, 오염률은 각각 73.4%, 32.8%였으며, ENA1의 최대검출농도가 814.42 mg/kg로 조사된 독소 중 가장 높았고, BEA의 최대검출농도는 11.78 mg/kg이었다고 보고하였다[17]. 이와 유사하게 모로코에서 아침식사 또는 유아용 씨리얼에 사용되는 곡류의 BEA과 ENNs의 오염도를 조사한 결과 ENA1의 오염률이 가장 높았으며 오염수준은 140-688 μg/kg이었다고 보고하였다[10]. 반면에 폴란드 곡류에서는 ENB의 최대검출농도가 3.33 mg/kg 수준이었다[18]. 이탈리아산 파스타와 영유아용식품에서는 ENNs과 BEA의 오염률이 각각 68%, 74%으로 나타났으며 최대검출농도는 각각 106 μg/kg, 1, 100 μg/kg으로 BEA의 오염률과 오염수준이 ENNs 보다 높았다[19]. 또한 이란, 멕시코, 일본, 중국 등 전세계적으로 곡물 및 기타 농작물에서 BEA과 ENNs의 오염이 발생하고 있다는 보고가 계속되고 있으며[20-23], 일부 문헌은 오염농도와 기후 변화 사이 연관성을 시사하는 등 기후변화에 따라 그 심각성이 높아질 여지가 있다[3, 24]. 이처럼 BEA와 ENNs은 오염률 및 오염수준이 높지만, 이들이 사람과 가축의 건강에 어떤 영향을 미치는지에 대한 조사는 아직 충분히 이루어지지 않은 실정이다. 국내의 경우 곰팡이독소 오염실태 조사는 주로 허용기준이 설정되어 있는 독소에 대해서만 이루어지고 있다. 우리나라에서는 2004-2005년, 2019년 일부 곡류에 대해 BEA의 오염을 조사한 결과 외에 다른 농작물에 대한 이들 독소의 오염 조사 결과는 거의 없는 실정이다[4, 25].

생강은 식용 및 약용적 가치로 인해 전 세계적으로 사용되고 있으나 곰팡이독소의 오염이 우려되는 작물이다. 국외에서 생강은 aflatoxin과 ochratoxin A의 오염이 주로 보고되었지만[2, 26] 국내에서는 deoxynivalenol, nivalenol, zearalenone 등의 *Fusarium* 곰팡이독소 오염이 보고된 바 있다[27]. 특히 생강의 주요 병인 뿌리썩음병의 원인균인 *F. oxysporum*은 BEA과 ENNs을 생성할 수 있어 생강에서 이들 독소의 오염이 우려된다. 따라서 본 연구에서는 생강이 BEA과 ENNs의 발생에 취약할 것이라는 가정하에 국내에서 생산된 생강과 생강가루의 곰팡이독소 오염 실태를 조사하였으며, 이들 독소의 중복 오염을 함께 검토하였다.

Materials and Methods

시료 수집

농가에서 재배하여 저장 중인 생강(2019년산) 22점과 수

확기 생강 21점(2020년산 5점, 2021년산 16점)을 경북 안동, 충남 서산, 전북 완주군에서 1.5 kg 이상씩 수집하였다. 생강 시료는 수돗물로 3회 이상 세척하여 이물질을 제거한 후 얇게 절단하여 48시간 동안 70°C 오븐에서 건조하였다. 건조된 생강은 분쇄기(CMFP-40000, Hanil, Seoul, Korea)를 이용하여 마쇄한 후 –20°C의 냉동상태로 보관하며 실험에 사용하였다. 생강가루는 2021-2022년 시중 유통 중인 총 31점(전남, 4점; 전북, 9점; 경남, 1점; 경북, 7점; 충남, 5점; 강원 3점; 국내산, 2점)을 인터넷 또는 지역 마트에서 최소 150 g 이상 구입하여 실험에 사용하였다.

표준품 및 시약

표준물질로 사용한 BEA (100 μg/mL)은 Biopure (Tulln, Austria) 제품을 구입하여 사용하였으며, ENA, ENA1, ENB, 및 ENB1은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) 제품을 사용하였다. Acetonitrile (ACN)과 methanol (MeOH)은 HPLC 급으로 Fisher (Darmstadt, Germany) 제품을 사용하였다. 염화나트륨(NaCl)과 황산마그네슘($MgSO_4$), formic acid는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) 제품을 구입하여 사용하였다. 3차 증류수는 초순수 제조장치(Millipore, Bedford, MA, USA)를 이용하여 18.2 MΩ 이상으로 제조하여 사용하였다.

시료의 전처리

생강의 BEA과 ENNs의 분석을 위한 시료 전처리는 QuEChERS 법을 바탕으로 De Colli 등[28]의 방법을 변형하여 확립하였다. 균질화된 시료 5 g에 추출 용매(water:ACN = 5:5, v/v) 20 mL을 넣고 1시간 동안 진탕 추출(LSI-1005, Dailhan Scientific, Seoul, Korea) 하였다. 추출액은 NaCl 0.5 g과 $MgSO_4$ 2 g을 넣고 강하게 흔들어 혼합한 후 3, 600 rpm으로 10분 동안 원심분리(1580MGR, GYROZEN, Seoul, Korea) 하였다. 상등액 2 mL을 취해 0.22 μm PTFE syringe filter (Whatman, Clifton, NJ, USA)를 사용하여 여과한 후 liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) 분석을 수행하였다.

기기분석

LC-MS/MS는 Agilent Technologies의 Affinity 1200 series (Santa Clara, CA, USA)와 AB SCIEX 3200 Q TRAP LC-MS/MS system (Farmingham, MA, USA)을 사용하였다. 분석 칼럼은 ZORBAX SB-Aq C18 3.5 μm, 2.1 × 150 mm (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였고, 칼럼 온도는 40°C로 설정하였다. 유속은 0.5 mL/min, 시료 주입량은 10 μL로 하였다. 이동상으로는 5 mM ammonium formate와 0.2% formic acid가 포함된 10% MeOH (A), 5 mM ammonium formate와 0.2% formic acid가 포함된 MeOH (B)을 이용하여 다음과 같이 구배 조건(gradient)으로 분석하였다(A: 0-3분간 100%, 3-10분간 50-0%, 10-11분간 0%, 11-12분간 0-50%, 12-15분간 50%). 정량분석을 위해 전기 분무 이온화(electrospray ionization, ESI)방식을 사용하였으며, positive mode에서 multiple reaction monitoring (MRM) 방법을 사용하여 분석 조건을 설정하였다(Table 1).

시험법 유효성 검증

확립한 분석법의 유효성은 '식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인'에 따라 검증하였다[29]. 직선성 확인을 위해 불검출 시료에 표준용액을 0, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1, 000 ng/mL 농도로 조제하여, 매질 보정 검량법(matrix matched calibration)으로 정량하였고, 각 검량선의 결정 계수(coefficient of determination, R^2)를 구하여 직선성을 확인하였다. 시험법의 정확성과 정밀성 확인을 위해 독소가 검출되지 않은 생강가루에 독소 표준물질을 20, 50, 100 μg/kg 수준으로 첨가하여 위에서 설명한 전처리 방법으로 3회 반복 실험하였으며, 회수율 및 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 산출하였다. 검출한계는 크로마토그램 상에서 검출된 피크의 신호 대 잡

Table 1. MS/MS conditions for beauvericin and enniatins analysis

Analyte	Measured ion	Rt (min)[1)]	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Dwell time (s)	DP (V)[2)]	CE (V)[3)]	CXP (V)[4)]
Beuvericin	$[M+H]^+$	10.57	784.4	134.2/244.3	150	96	85 / 37	4
Enniatin A	$[M+NH_4]^+$	11.05	699.5	100.2/682.5	150	56	89 / 27	4 / 6
Enniatin A1	$[M+NH_4]^+$	10.82	685.4	210.0/196.1	60	66	35	10 / 8
Enniatin B	$[M+NH_4]^+$	10.29	657.4	86.0/640.5	150	46	93 / 27	4 / 6
Enniatin B1	$[M+NH_4]^+$	10.55	671.3	214.0/196.0	60	66	30	10

[1)]Rt, retention time
[2)]DP, declustering potential
[3)]CE, collision energy
[4)]CXP, collision cell exit potential

음비(signal-to-noise ratio; S/N)를 3으로 정량한계는 10으로 구하였다.

Results and Discussion

검량선, 검출한계, 정량한계, 회수율 및 재현성

검량선의 R^2는 0.9993 이상으로 양호한 직선성을 나타내었다(data not shown). 독소의 농도별 회수율과 검출 및 정량한계는 Table 2에 나타내었다. 확립한 시험법의 회수율은 74.29-105.44% 범위였으며, 상대표준편차가 18.19% 이하로 적합한 수준이었다. BEA과 ENNs의 검출 및 정량한계는 각각 3.3 μg/kg, 10 μg/kg이었다. 이는 Hu 등[30]이 약용작물에서 보고한 BEA과 ENNs의 검출한계(0.8~1.2 μg/kg)와 정량한계(2.5~3.7 μg/kg), Kim 등[25]이 곡류에서 보고한 BEA과 ENNs의 검출한계(0.07-2.37 μg/kg)와 정량한계(0.21-7.19 μg/kg) 보다 높았으며, 이러한 결과는 분석 장비 감도의 차이로 판단된다. 각 독소 표준품(100 μg/kg)과 독소가 검출된 시료의 크로마토그램은 Fig. 2에 나타내었다.

생강과 생강가루의 BEA과 ENNs 오염

생강(n = 43)과 생강가루(n = 31)의 BEA과 ENNs (A, A1, B, B1)의 오염수준을 조사한 결과 모든 독소에서 생강가루의 오염률과 오염수준이 생강보다 높았다(Table 3). BEA의 오염률은 생강과 생강가루에서 각각 62.79%, 67.74%으로 비슷한 수준을 나타낸 반면, 평균 오염농도는 각각 100.73 μg/kg, 223.28 μg/kg으로 생강가루의 오염수준이 생강보다 2.2배 높았다. 생강에서 ENNs의 오염률은 9.31-11.63%로 유사하였으나 평균 오염농도는 ENA가 49.64 μg/kg으로 가장 높았다. 반면 생강가루의 ENNs 오염률은 ENB가 70.97%으로 BEA (67.74%)보다 높았으며, ENB1, ENA, ENA1 순으로 높았다. 평균 오염농도 또한 ENB가 112.02 μg/kg으로 가장 높았으며, 다음은 ENA, ENA1, ENB1 순으로 높았다. ENA1은 생강과 생강가루에서 가장 낮은 오염률을 나타내었으며, ENB1은 가장 낮은 오염수준을 나타내었다.

생강의 BEA과 ENNs의 발생에 관한 국외 연구는 중국에서 1건이 보고되었다. Hu 등[30]은 약용작물 중 건조 생강(1점)에서 ENA (354.6 μg/kg), ENA1 (252.5 μg/kg), ENB (125.0 μg/kg) 및 BEA (19.0 μg/kg)이 검출되었다고 보고하였다. 이는 생강 및 생강가루에서 ENNs보다 BEA의 오염률과 오염수준이 높게 나타난 본 연구의 결과와는 다르지만 한 건의 생강에 대한 자료이기 때문에 경향을 파악하기는 어렵다고 판단된다. 또한 동일 문헌에서 독일산 건조 생강 5점과 생 생강 1점의 BEA과 ENNs의 발생을 비교한 결과 건조 생강에서 BEA과 ENNs이 검출된 반면 생 생강에서는 독소가 불검출 되었다고 보고하였다. 본

Table 2. Recovery, precision, limit of detection and limit of quantification of beauvericin and enniatins in ginger

	Recovery (%)±RSD[1] (%)			LOD (μg/kg)	LOQ (μg/kg)
	20 μg/kg	50 μg/kg	100 μg/kg		
Beauvericin	92.07±13.90	108.39±10.43	105.44±6.14		
Enniatin A	104.56±4.97	102.86±3.73	100.58±3.73		
Enniatin A1	99.1±6.50	86.96±7.52	74.29±9.39	3.3	10
Enniatin B	93.01±12.59	98.25±13.90	102.64±15.89		
Enniatin B1	94.82±18.19	81.05±16.19	82.16±4.78		

[1]RSD, relative standard deviation

Table 3. Incidence and level of beauvericin and enniatins (A, A1, B, B1) in ginger samples

Toxins	Ginger (n = 43)			Ginger powder (n = 31)			Total (n = 74)	
	Number of positive sample (%)	Mean±SD[1] (μg/kg)	Maximum (μg/kg)	Number of positive sample (%)	Mean±SD (μg/kg)	Maximum (μg/kg)	Number of positive sample (%)	Mean (μg/kg)
Beauvericin	27 (62.79)	105.73±142.20	640.07	21 (67.74)	223.28±331.74	1344.18	48 (64.86)	161.72
Enniatin A	4 (9.30)	49.64±36.17	91.02	9 (29.03)	78.02±76.77	220.45	13 (17.57)	63.83
Enniatin A1	4 (9.30)	23.91±14.93	41.16	7 (22.58)	55.94±53.73	156.61	11 (14.86)	39.92
Enniatin B	5 (11.63)	32.19±20.23	64.23	22 (70.97)	112.02±127.48	413.99	27 (36.4)	72.11
Enniatin B1	5 (11.53)	10.84±2.38	14.59	11 (35.48)	30.5±149.60	70.29	16 (21.62)	20.67
Total	27 (62.79)	-	-	24 (77.42)	-	-	51 (68.92)	-

[1] Mean±standard deviation of positive samples.

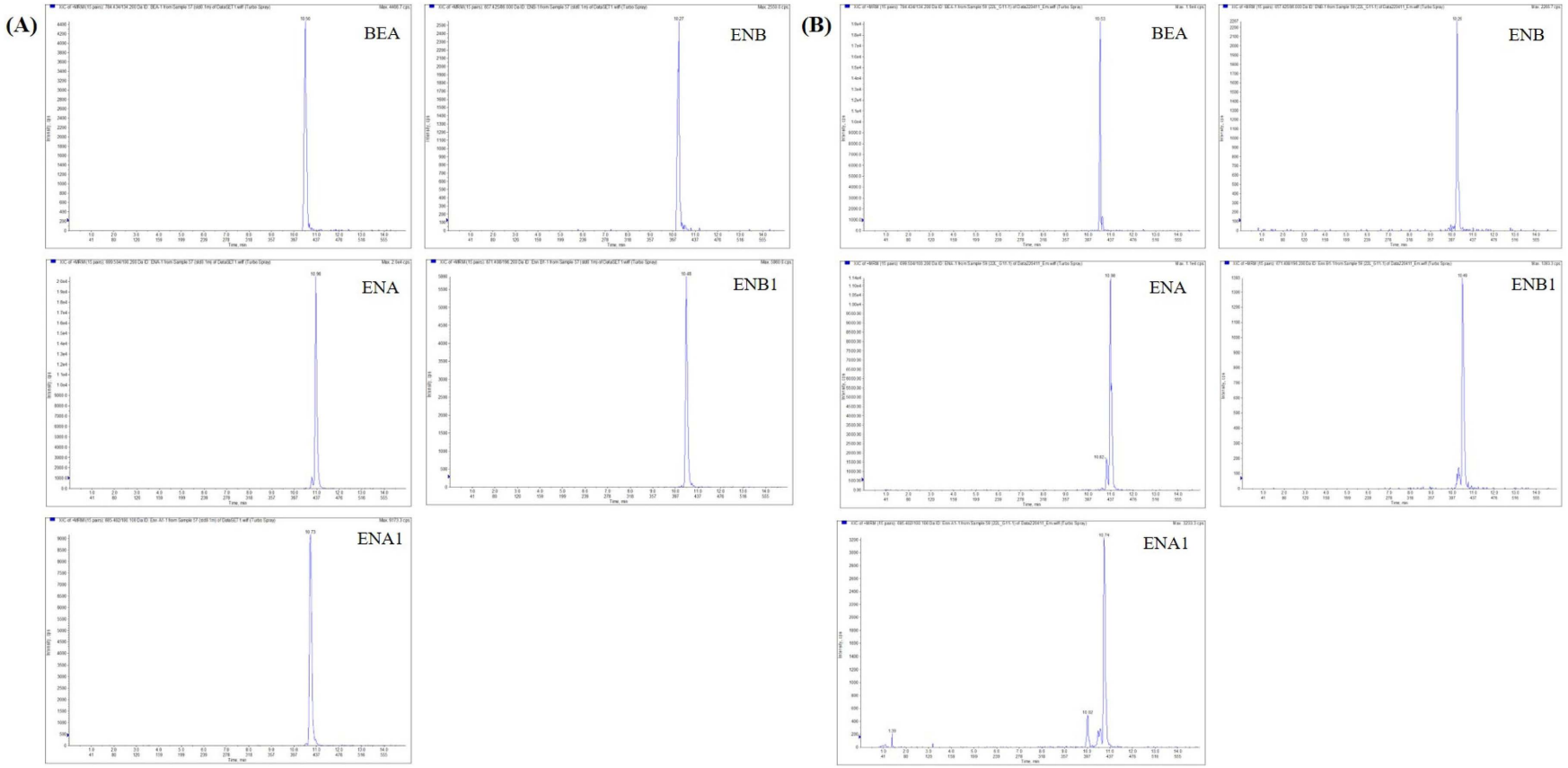


Fig. 2. Chromatograms by LC-MS/MS: (A) standard solution at a concentration of 100 μg/kg, (B) samples naturally contaminated with beauvericin and enniatins.

연구에서 생강가루는 생강보다 높은 곰팡이독소 오염도를 나타내었는데, 이는 생강가루를 제조할 때 품질이 좋지 않은 원료를 사용했기 때문일 수 있다. 또한, 가루 형태는 흡습성이 높아 곰팡이독소 생성에 유리하게 작용했을 수 있다고 판단된다. 이와 유사하게 Jegal 등[31]은 건고추와 고춧가루에서 아플라톡신 B_1의 오염도를 조사한 결과 고춧가루의 오염률이 25.4%로 건고추(2.8%)보다 높았으며 최대 오염농도도 각각 1.27 μg/kg와 9.67 μg/kg로 고춧가루가 높았다고 보고하였다. 또한 Yang 등[23]은 옥수수와 옥수수 가루의 곰팡이독소 오염을 조사한 결과 옥수수 가루에서 독소의 오염도가 더 높았다고 보고하였다.

다른 농산물의 경우 BEA과 ENNs의 오염은 주로 곡류에서 보고되었다. 2000-2013년 유럽에서 BEA의 발생을 조사한 결과 식품(n = 732), 사료(n = 861) 및 가공되지 않은 곡물(n = 554)에서 각각 20%, 21%, 54% 오염률을 나타내었다[32]. 최대 오염농도는 곡류에서 6, 400 μg/kg, 곡류 가공식품에서 844 μg/kg 수준이었다고 보고하였다. 또한 ENNs (A, A1, B, B1)은 식품(n = 4, 251)과 사료(n = 3, 640) 및 가공되지 않은 곡물(n = 2, 647)에서 각각 37%, 68%, 76% 오염률을 나타내었으며, ENA, ENA1, ENB, ENB1의 최대 오염농도는 각각 950 μg/kg, 2, 000 μg/kg, 18, 300 μg/kg, 5, 720 μg/kg이었다고 보고하였다. 일본에서는 밀가루와 옥수수 가루에서 BEA과 ENNs의 발생을 조사한 결과 밀가루 85.6%가 ENB에 오염되었고, 최대 오염농도는 633 μg/kg이었으며[21], 옥수수 가루에서 BEA의 오염률은 34%이었고, 최대 26.1 μg/kg 수준으로 오염된 것으로 보고하였다. 중국에서는 쌀(n = 58), 밀(n = 53), 옥수수(n = 78)의 BEA과 ENNs의 오염을 조사한 결과, 쌀과 밀에서는 BEA의 오염이 두드러져 오염률이 각각 69.0%와 69.8%였으며 최대 오염농도는 510 μg/kg, 776 μg/kg이었다고 보고하였다[24]. 반면에 옥수수에서는 ENA의 오염률이 78.2%로 가장 높았고, BEA의 오염농도가 최대 1, 016 μg/kg으로 쌀과 밀보다 높았다고 보고하였다. 우리나라의 경우 Song 등[4]이 2004-2005년 국내산 곡류의 BEA의 오염도를 조사한 결과, 65종의 곡류 중 9.23%(6종)의 시료에서 BEA이 검출되었다고 보고하였으며, 평균 오염농도는 보리에서 0.02-0.03 μg/kg, 옥수수와 밀에서 0.14 μg/kg 수준으로 낮았다고 보고하였다. Kim 등[25]은 곡류(n = 61)와 곡류 가공품(n = 36)의 BEA의 오염률이 각각 6.6%와 11.1%이었으며, 평균 오염농도는 15.05 μg/kg와 19.09 μg/kg이었다고 보고하였다. 또한 ENB의 오염률은 27.9%와 25.0%이었으며 평균 오염농도는 2.73 μg/kg과 1.45 μg/kg이었다고 보고하였다. 위의 결과를 종합하면 본 연구에서 조사된 국내산 생강과 생강가루의 BEA과 ENNs 오염수준은 국외산 곡류보다는 낮았으나 국내산 곡류보다는 높은 것으로 보인다.

생강과 생강가루의 BEA과 ENNs의 중복 오염

생강과 생강가루의 BEA과 ENNs의 중복 오염을 조사한 결과, 생강은 2개 이상 독소의 중복 오염률이 16.28%인 반면 생강가루는 64.52%로 생강가루의 중복 오염률이 생강에 비해 4.0배 이상 높은 것으로 나타났다(Table 4). 단일 독소만 오염된 시료는 생강에서 46.5% (BEA)로 나타난 반면 생강가루는 BEA 또는 ENNs만 오염된 시료가 총 12.9%로 생강가루는 단일 독소의 오염률이 낮았다. 생강가루에서는 BEA과 ENNs (A, A1, B, B1)이 모두 오염된 시료와 BEA과 ENB이 함께 오염된 시료가 각각 22.58%로 높은 비중을 차지하였다. 생강가루에서 BEA과 ENNs이 모두 검출된 시료의 독소의 총합은 최대 2, 062.83 μg/kg로 동일 시료에서 BEA 단일 독소 최대 오염농도(1, 344.18 μg/kg) 보다 1.5배 증가하는 것으로 나타났다(data not shown).

곰팡이독소 중복 오염은 오염 농산물에 여러 곰팡이독

Table 4. Co-occurrence of beauvericn and enniatins in ginger samples

Co-occurrence	Ginger (n = 43)		Ginger powder (n = 31)	
	Number of positive samples (%)	Average ratio of toxins (%)	Number of positive samples (%)	Average ratio of toxins (%)
BEA+ENA+ENA1+ENB+ENB1	3(6.98)	39:24:11:20:5	7(22.58)	46:12:6:30:6
BEA+ENA+ENB	1(2.33)	59:13:28	1(3.23)	19:17:63
BEA+ENB+ENB1	-	-	4(12.90)	55:40:6
BEA+ENB	1(2.33)	88:12	7(22.58)	70:30
BEA+ENB1	2(4.65)	64:36	-	-
ENA+ENB	-	-	1(3.23)	47:53
Total (≥ 2)	7 (16.28)	-	20(64.52)	-
BEA only	20(46.51)	-	2(6.45)	-
ENB only	-	-	2(6.45)	-
None	16(37.21)	-	7(22.58)	-

소가 함께 존재할 경우 독성이 상승할 수 있고 보다 더 높은 위험성이 있기 때문에 많은 관심을 받고 있다[33, 34]. Juan 등[19]은 영유아용 곡류 조제식에 대해 BEA과 ENNs의 오염을 조사한 결과 75%의 시료가 2종 이상의 독소에 오염된 것으로 나타났으며, 동시 오염이 발생 한 시료 중 25%는 BEA과 ENB의 중복 오염이었다고 보고하였다. 이와 유사하게 Lin 등[24]은 쌀에서 BEA과 ENNs의 중복 오염률은 50%였으며, 이들 중 BEA과 ENB, ENB1이 동시에 오염된 시료가 27.5%, BEA과 ENB가 동시에 오염된 시료가 17.5%이었으며, BEA, ENA, ENB, ENB1이 동시에 오염된 시료는 5%이었다고 보고하였다. 또한, Yoshinari 등[21]은 밀가루에서 ENNs과 deoxynivalenol (DON)이 함께 오염된 시료가 61%였으며, DON, nivalenol, ENNs이 함께 오염된 시료는 21%, 반면에 DON만 오염된 시료는 17%로 중복 오염이 단일 독소만 발생한 것보다 높았음을 보고하였다. 이와 유사하게 Juan 등[35]은 곡류 및 곡류 가공품에 대해 *Fusarium* 곰팡이독소 발생을 조사한 결과, BEA과 ENNs이 규제대상 *Fusarium* 독소와 동시 오염된 것으로 보고했으며, Blesa 등[36]은 듀럼밀에서 DON, ENNs, BEA이 중복 오염되었다고 보고하였다. 따라서 BEA과 ENNs은 독성이 높지 않아도 *Fusarium* 곰팡이독소 등 허용 기준이 설정된 다른 독소와 중복 오염이 발생할 가능성이 높기 때문에 앞으로 이들 독소의 중복 오염에 대비한 지속적인 모니터링과 독성 및 위해도 평가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호: PJ014811)의 지원에 의해 수행되었습니다.

국문요약

본 연구에서는 국내산 생강(n = 43)과 생강가루(n = 31)를 대상으로 beauvericin (BEA)과 enniatins (ENNs)의 오염 실태를 조사하였다. 생강 시료 중 62.79%가 BEA에 오염되었으며, 최대 오염농도는 640.07 μg/kg으로 오염률과 오염농도가 조사 대상 독소 중 가장 높았다. 생강에서 ENNs의 오염률은 최대 11.63% (ENB, ENB1)이었으며, 최대 오염농도는 91.02 μg/kg (ENA)였다. 생강가루에서는 ENB의 오염률이 70.97%로 가장 높았으나, 오염농도는 BEA이 최대 1, 344.18 μg/kg으로 조사 대상 독소 중 가장 높았다. 생강가루의 ENA, ENA1, ENB, ENB1의 오염률은 29.03%, 22.58%, 70.97%, 35.48%였으며, 최대 오염농도는 220.45 μg/kg, 156.61 μg/kg, 413.99 μg/kg, 70.29 μg/kg로 ENB의 오염률과 오염농도가 높았다. BEA과 ENNs은 생강보다 생강가루에서 오염농도가 높았다. 생강과 생강가루에서 BEA과 ENNs의 중복 오염률은 각각 16.28%와 64.52%로 생강에 비해 생강가루에서 독소의 중복오염률이 높았다. 본 연구는 한국산 생강과 생강가루의 BEA과 ENNs의 발생 및 이들의 중복 오염을 처음으로 보고하는 것이다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Mi Jeong https://orcid.org/0000-0003-1685-9584
Soo Bin Lim https://orcid.org/0000-0003-3309-7171
Jung-Hye Choi https://orcid.org/0000-0001-6435-3524
Jeomsoon Kim https://orcid.org/0000-0001-8062-8436
Theresa Lee https://orcid.org/0000-0002-8230-650x
Ja Yeong Jang https://orcid.org/0000-0002-1719-6535

References

1. Nakai, V.K., de Oliveira Rocha, L., Gonçalez, E., Fonseca, H., Ortega, E.M.M., Corrêa, B., Distribution of fungi and aflatoxins in a stored peanut variety. *Food Chem.*, **106**, 285-290 (2008).
2. Omotayo, O.P., Omotayo, A.O., Babalola, O.O., Mwanza, M., Comparative study of aflatoxin contamination of winter and summer ginger from the North West Province of South Africa. *Toxicol. Rep.*, **6**, 489-495 (2019).
3. Jajić, I., Dudaš, T., Krstović, S., Krska, R., Sulyok, M., Bagi, F., Savić, Z., Guljaš, D., Stankov, A., Emerging *Fusarium* mycotoxins fusaproliferin, beauvericin, enniatins, and moniliformin in Serbian maize. *Toxins*, **11**, 357 (2019).
4. Song, H.-H., Lee, H.-S., Lee, C., Survey of beauvericin contamination in Korean grains by HPLC and the production of beauvericin and enniatin derivatives by *Fusairum oxysporum* KFCC 11363P. *J. Food Hyg. Saf.*, **23**, 73-79 (2008).
5. Santini, A., Meca, G., Uhlig, S., Ritieni, A., Fusaproliferin, beauvericin and enniatins: occurrence in food–a review. *World Mycotoxin J.*, **5**, 71-81 (2012).
6. Tomoda, H., Nishida, H., Huang, X.-H., Masuma, R., KIim, Y.K., Omura, S., New cyclodepsipeptides, enniatins D, E and f produced by *Fusarium* sp. FO-1305Áü. *J. Antibiot. Res.*, **45**, 1207-1215 (1992).
7. Ganassi, S., Moretti, A., Pagliai, A.M.B., Logrieco, A., Sabatini, M.A., Effects of beauvericin on *Schizaphis graminum* (Aphididae). *J. Invertebr. Pathol.*, **80**, 90-96 (2002).
8. Calò, L., Fornelli, F., Ramires, R., Nenna, S., Tursi, A., Caiaffa, M.F., Macchia, L., Cytotoxic effects of the mycotoxin beauvericin to human cell lines of myeloid origin. *Pharmacol. Res.*, **49**, 73-77 (2004).

9. Calò, L., Fornelli, F., Nenna, S., Tursi, A., Caiaffa, M.F., Macchia, L., Beauvericin cytotoxicity to the invertebrate cell line SF-9. *J. Appl. Genet.*, **44**, 515-520 (2003).
10. Mahnine, N., Meca, G., Elabidi, A., Fekhaoui, M., Saoiabi, A., Font, G., Mañes, J., Zinedine, A., Further data on the levels of emerging *Fusarium* mycotoxins enniatins (A, A1, B, B1), beauvericin and fusaproliferin in breakfast and infant cereals from Morocco. *Food Chem.*, **124**, 481-485 (2011).
11. Macchia, L., Di Paola, R., Fornelli, F., Nenna, S., Moretti, A., Napoletano, R., Logrieco, A., Caiaffa, M., Tursi, A., Bottalico, A. 1995. Cytotoxicity of beauvericin to mammalian cells. *Book of asbstract International Seminar on Fusarium: Mycotoxins, Taxonomy and Pathogenicity*, May 9-13, 1995, Martina Franca, Italy, pp. 72-73.
12. Fornelli, F., Minervini, F., Logrieco, A., Cytotoxicity of fungal metabolites to lepidopteran (Spodoptera frugiperda) cell line (SF-9). *J. Invertebr. Pathol.*, **85**, 74-79 (2004).
13. Gruber-Dorninger, C., Novak, B., Nagl, V., Berthiller, F., Emerging mycotoxins: Beyond traditionally determined food contaminants. *J. Agric. Food Chem.*, **65**, 7052-7070 (2017).
14. Jestoi, M., Somma, M.C., Kouva, M., Veijalainen, P., Rizzo, A., Ritieni, A., Peltonen, K., Levels of mycotoxins and sample cytotoxicity of selected organic and conventional grain-based products purchased from Finnish and Italian markets. *Mol. Nutr. Food Res.*, **48**, 299-307 (2004).
15. Tedjiotsop Feudjio, F., Dornetshuber, R., Lemmens, M., Hoffmann, O., Lemmens-Gruber, R., Berger, W., Beauvericin and enniatin: emerging toxins and/or remedies? *World Mycotoxin J.*, **3**, 415-430 (2010).
16. Altomare, C., Logrieco, A.F., Gallo, A., 2021. Mycotoxins and Mycotoxigenic Fungi: Risk and Management. A Challenge for Future Global Food Safety and Security. In: Zaragoza, Ó. (Ed.), Encyclopedia of Mycology, vol. 1. Elsevier, Amsterdam, Netherlands. pp. 64-93.
17. Meca, G., Zinedine, A., Blesa, J., Font, G., Mañes, J., Further data on the presence of *Fusarium* emerging mycotoxins enniatins, fusaproliferin and beauvericin in cereals available on the Spanish markets. *Food Chem. Toxicol.*, **48**, 1412-1416 (2010).
18. Bryła, M., Waśkiewicz, A., Podolska, G., Szymczyk, K., Jędrzejczak, R., Damaziak, K., Sułek, A., Occurrence of 26 mycotoxins in the grain of cereals cultivated in Poland. *Toxins*, **8**, 160 (2016).
19. Juan, C., Mañes, J., Raiola, A., Ritieni, A., Evaluation of beauvericin and enniatins in Italian cereal products and multicereal food by liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Food Chem.*, **140**, 755-762 (2013).
20. Nazari, F., Sulyok, M., Kobarfard, F., Yazdanpanah, H., Krska, R., Evaluation of emerging *Fusarium* mycotoxins beauvericin, enniatins, fusaproliferin and moniliformin in domestic rice in Iran. *Iran. J. Pham. Res.*, **14**, 505 (2015).
21. Yoshinari, T., Suzuki, Y., Sugita-Konishi, Y., Ohnishi, T., Terajima, J., Occurrence of beauvericin and enniatins in wheat flour and corn grits on the Japanese market, and their co-contamination with type B trichothecene mycotoxins. *Food Addit. Contam. Part A*, **33**, 1620-1626 (2016).
22. Reyes-Velázquez, W.P., Figueroa-Gómez, R.M., Barberis, M., Reynoso, M.M., Rojo, F.G., Chulze, S.N., Torres, A.M., *Fusarium* species (section *Liseola*) occurrence and natural incidence of beauvericin, fusaproliferin and fumonisins in maize hybrids harvested in Mexico. *Mycotxin Res.*, **27**, 187-194 (2011).
23. Yang, X., Gao, J., Liu, Q., Yang, D., Co-occurrence of mycotoxins in maize and maize-derived food in China and estimation of dietary intake. *Food Addit. Contam. Part B*, **12**, 124-134 (2019).
24. Lin, X., Zhang, Q., Zhang, Y., Li, J., Zhang, M., Hu, X., Li, F., Further data on the levels of emerging *Fusarium* mycotoxins in cereals collected from Tianjin, China. *Food Addit. Contam. Part B*, **14**, 74-80 (2021).
25. Kim, D.-B., Song, N.-E., Nam, T.G., Lee, S., Seo, D., Yoo, M., Occurrence of emerging mycotoxins in cereals and cereal-based products from the Korean market using LC-MS/MS. *Food Addit. Contam. Part A*, **36**, 289-295 (2019).
26. Trucksess, M.W., Weaver, C.M., Oles, C.J., Rump, L.V., White, K.D., Betz, J.M., Rader, J.I., Use of multitoxin immunoaffinity columns for determination of aflatoxins and ochratoxin A in ginseng and ginger. *J. AOAC Int.*, **90**, 1042-1049 (2007).
27. Lee, M.J., Lim, S.B., Choi, J.-H., Kim, J., Lee, T., Jang, J.Y., Occurrence of deoxynivalenol and nivalenol in Korean ginger and the optimal storage conditions for reducing mycotoxins. *Korean J. Food Preserv.*, **28**, 878-889 (2021).
28. De Colli, L., Elliott, C., Finnan, J., Grant, J., Arendt, E.K., McCormick, S.P., Danaher, M., Determination of 42 mycotoxins in oats using a mechanically assisted QuEChERS sample preparation and UHPLC-MS/MS detection. *J. Chromatogr. B*, **1150**, 122187 (2020).
29. Ministry of Food and Drug Safety, 2016. Guidelines on standard procedures for preparing analysis method. Cheongju, Korea, notice 2017-57.
30. Hu, L., Rychlik, M., Occurrence of enniatins and beauvericin in 60 Chinese medicinal herbs. *Food Addit. Contam. Part A*, **31**, 1240-1245 (2014).
31. Jegal, S., Kim, J.-H., Joo, G.-S., Jung, S.-J., Na, H.-J., Jo, N.-G., Lee, J.-M., Kim, Y.-H., Survery of aflatoxin B_1 and ochratoxin A on commercial dried red pepper and red pepper powder. *J. Food Hyg. Saf.*, **28**, 267-271 (2013).
32. EFSA, Scientific Opinion on the risks to human and animal health related to the presence of beauvericin and enniatins in food and feed. *EFSA J.*, **12**, 3802 (2014).
33. Smith, M.-C., Madec, S., Coton, E., Hymery, N., Natural co-occurrence of mycotoxins in foods and feeds and their in vitro combined toxicological effects. *Toxins*, **8**, 94 (2016).
34. Grenier, B., Oswald, I., Mycotoxin co-contamination of food and feed: meta-analysis of publications describing toxicological interactions. *World Mycotoxin J.*, **4**, 285-313 (2011).
35. Juan, C., Ritieni, A., Mañes, J., Occurrence of *Fusarium*

mycotoxins in Italian cereal and cereal products from organic farming. *Food Chem.*, **141**, 1747-1755 (2013).
36. Blesa, J., Moltó, J.-C., El Akhdari, S., Mañes, J., Zinedine, A., Simultaneous determination of *Fusarium* mycotoxins in wheat grain from Morocco by liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Food Control*, **46**, 1-5 (2014).