pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 35, No. 1, pp. 13~22 (2020)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2020.35.1.13

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

귀리, 수수, 율무, 기장의 수확기에 발생하는 *Fusarium* 곰팡이독소 오염도 조사

이미정[1] · 위치도[1] · 함현희[2] · 최정혜[1] · 백지선[1] · 임수빈[1] · 이데레사[1] · 김점순[1] · 장자영[1]*
[1]국립농업과학원 유해생물팀, [2]국립농업과학원 작물보호과

Survey on *Fusarium* Mycotoxin Contamination in Oat, Sorghum, Adlay, and Proso Millet during the Harvest Season in Korea

Mi Jeong Lee[1], Chi-Do Wee[1], Hyenheui Ham[2], Jung-Hye Choi[1], Ji Sun Baek[1], Soo Bin Lim[1], Theresa Lee[1], Jeom-Soon Kim[1], Ja Yeong Jang[1]*
[1]*Microbial Safety Team, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju, Korea*
[2]*Crop Protection Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju, Korea*

(Received September 24, 2019/Revised October 3, 2019/Accepted December 11, 2019)

ABSTRACT - A total of 244 cereal samples (oat, sorghum, adlay, and proso millet) were collected from fields to examine the contamination of *Fusarium* mycotoxins in cereals during harvest season in 2017 and 2018. The contamination levels of deoxynivalenol (DON), nivalenol (NIV), and zearalenone (ZEA) were analyzed individually by using the immunoaffinity column clean-up method with ultra performance liquid chromatography, and fumonisins (FUM) were analyzed by using the QuEChERS method with liquid chromatography-mass spectrometry. Highest level of NIV contamination (120.0-3277.0 mg/kg) was observed in oat samples among the analyzed cereals. In the adlay samples, DON contamination was the highest (maximum level 730.0 μg/kg). The proso millet samples had a high frequency of detection of NIV and ZEA (61.5% and 57.9%, respectively), but the levels were low (average detection level of NIV, 75.6 μg/kg, for ZEA, 21.5 μg/kg). Among the cereal samples, sorghum had the highest contamination frequency of DON, ZEA, and FUM, and the co-occurrence of *Fusarium* mycotoxin was 70.0%, which was higher than the average of 29.9%. In order to safely manage *Fusarium* mycotoxin levels in cereals, continuous research on the development of contamination prevention technologies together with monitoring of mycotoxin contamination is needed.

Key words : Cereals, *Fusarium*, Mycotoxin, Oat, Sorghum

곰팡이독소(mycotoxin)는 곰팡이가 생산하는 이차 대사산물로서 사람과 동물에 암을 비롯한 각종 질병을 유발할 수 있다. 곰팡이독소는 물리·화학적으로 안정한 저분자 물질로 저장, 가공 및 일반적인 조리과정에서 잘 분해되지 않으므로 농산물의 원료는 물론 가공 및 조리 식품으로부터 노출될 수 있다[1-4]. 이러한 위험성 때문에 우리나라는 물론 유럽 연합과 미국을 포함한 전 세계 여러 국가에서 식품과 동물 사료에 대해서 곰팡이독소의 허용 기준치를 설정하여 규제하고 있다[5-7]. 곰팡이독소는 지금까지 약 300여 종이 보고되어 있지만, 공중 보건에서 중요한 곰팡이독소는 아플라톡신(aflatoxins, AFs), 오크라톡신 A(ochratoxin A, OTA), 푸모니신(fumonisins, FUM; fumonisins B_1, FB_1; fumonisins B_2; FB_2), 제랄레논(zearalenone, ZEA), 데옥시니발레놀(deoxynivalenol, DON) 등으로 주로 *Aspergillus*, *Penicillium* 및 *Fusarium* 속의 특정 균주에 의해 생성 된다[8,9]. 이러한 독소 생성 곰팡이는 수확 전 재배포장에서 주로 발생하는 *Fusarium* 속과 저장 중에 주로 발생하는 *Penicillium* 속, *Aspergillus* 속으로 나눌 수 있다.

Fusarium 속은 토양 전염성 곰팡이로서 자연계에 널리 존재하며 그중 몇 종은 맥류 붉은곰팡이병, 벼 및 율무의 이삭마름병, 옥수수와 수수의 이삭 썩음병 등 식물에 병을 일으켜 작물의 수확량을 감소시킬 뿐만 아니라 독소를 생성하여 식품 위생상 문제가 되고 있다[10,11]. *Fusarium* 속 곰팡이가 생성하는 독소는 니발레놀(nivalenol, NIV), DON, ZEA, FUM 등이 있으며, 사람과 동물에 구토, 설사, 면역력 저하, 생식 저하, 암 등을 유발할 수 있다[12-14]. 우리나

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

라의 경우 일일평균섭취량이 많은 밀, 보리, 벼, 옥수수 등 주곡 작물에 *Fusarium*에 의한 곰팡이독소가 가장 광범위하게 오염되고 있다[15].

Fusarium 오염으로 인한 곡류의 곰팡이독소 발생은 전 세계적으로 꾸준히 보고되고 있다. 크로아티아에서는 옥수수, 밀, 보리, 귀리에 대해 DON, ZEA, FUM, T-2 toxin 독소의 오염 정도를 조사한 결과, 오염률은 DON (52.5%), ZEA (40.5%), FUM (37.5%), T-2 toxin (33%) 순으로 나타났으며, 조사 대상 작물 중 옥수수가 독소에 가장 취약했다고 보고하였다[16]. 브라질에서는 밀의 DON, NIV, ZEA의 오염 여부를 조사한 결과, DON, ZEA, NIV 순으로 검출률이 높았으며, 평균 검출량은 DON은 1046 μg/kg, NIV는 100 μg/kg 이하였고, ZEA은 82 μg/kg 이었다[17]. 2010년부터 2012년까지 중국의 장쑤성 지역에서는 밀의 DON과 ZEA이 각각 74.4%, 12.8% 검출되었으며 최대 41157.1 μg/kg, 3048.9 μg/kg으로 높은 오염도를 나타내었다[18]. 나이지리아에서는 수수와 기장의 *Fusarium* 독소를 조사한 결과 FUM 오염이 두드러졌다고 보고하였다[19]. 국내의 경우, 시중 유통 백미, 보리, 생옥수수를 검사한 결과, 백미의 경우 FUM과 ZEA이 조사 대상 독소 중 가장 오염이 심한 것으로 나타났다[20]. 또한 Lee 등[21]은 백미, 현미, 청치미, 색채미, 왕겨 등의 시료에 *Fusarium* 독소 오염수준을 비교한 결과, 색채미에서 DON의 기준치를 초과하는 시료가 빈번히 발생했다고 보고하였다. 이처럼 곰팡이독소의 오염 조사가 지속적으로 진행되고 있으나, 주로 밀, 보리, 옥수수, 벼 등 주곡 작물에 제한적으로 모니터링 됨으로서 잡곡에 대한 오염실태조사가 부족한 실정이다.

잡곡에 속하는 귀리, 수수, 율무, 기장은 전 세계적으로 재배되고 있으며, 국내에는 최근 웰빙 문화의 확산으로 잡곡의 수요가 증가하고 있고, 건강기능식품의 소재로 이용분야가 확대되는 등 부가가치가 향상되면서 지역 농업 활성화를 위한 방안으로 잡곡 재배의 중요성은 증가하고 있다. 본 연구에서는 2017년과 2018년에 귀리, 수수, 율무, 기장의 주산지 재배포장에서 출수 후에서 수확 전까지 수집한 이삭시료의 *Fusarium* 독소 오염을 분석하고 중복 오염 조사를 통해 국내 잡곡의 곰팡이독소 안전관리를 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

Materials and Methods

시료채집

귀리, 수수, 율무, 기장의 주산지 농가에서 재배하는 밭을 중심으로 총 244개 시료를 2017년과 2018년 수집하여 *Fusarium* 독소 오염도를 조사하였다. 귀리는 전남 강진(39점)과 전북 정읍(49점)에서 총 88점을 수집하였고, 수수는 충북 단양(38점), 강원 영월(19점), 경북 안동(3점)에서 총 60점을 수집하였다, 율무는 전남 화순(34점)과 전북 진안(36점)에서 총 70점을 수집하였으며, 기장은 전남 신안(4점)과 영광(18점), 경북 안동(1점), 제주(3점)에서 총 26점을 수집하였다. 수집 시기는 유숙기에서 수확기로 약 500 g씩을 수집하였다. 모든 시료는 자연건조 후 분쇄기(CMFP-40000, Hanil, Korea)를 이용하여 균질화하여 –20°C에 냉동 보관하면서 실험에 사용하였다. 2017년 수집 시료 중 일부는 샘플링 양의 부족으로 제랄레논 독소의 경우 총 216개 시료를 분석하였다(Table 1).

Table 1. List of cereals used for the monitoring of *Fusarium* mycotoxins

	Region	2017	2018
Oat	Gangjin	21	18
	Jeongeup	25 (22)[1)]	24
Sorghum	Andong	0	3
	Danyang	32 (22)	6
	Youngwol	13 (10)	6
Adlay	Hwasun	19 (15)	15
	Jinan	21 (20)	15
Proso millet	Andong	0	1
	Jeju	0	3
	Sinan	2	2
	Younggwang	16 (9)	2
Total		149 (121)	95
		244 (216)	

[1)] No. of samples used for the analysis of zearalenone.

표준물질 및 시약

표준물질로 사용한 데옥시니발레놀(DON), 니발레놀(NIV), 제랄레논(ZEA), 푸모니신(FB_1, FB_2)은 Biopure (Tulln, Austria) 제품을 구입하여 사용하였다. 추출 및 이동상 용액에 사용된 아세토니트릴(ACN)과 메탄올(MeOH)은 HPLC급(Fisher, Darmstadt, Germany)을 사용하였다. 염화나트륨(NaCl)과 황산나트륨($MgSO_4$), formic acid는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구매하여 사용하였다. 물은 Millipore 사(Bedford, MA, USA)의 초순수제조장치를 이용하여 18.2 MΩ 이상으로 제조한 3차 증류수를 사용하였다.

표준용액 조제

DON과 NIV는 25 μg/mL, ZEA은 5 μg/mL 농도로 ACN으로 용해하였으며, FB_1과 FB_2는 10 μg/mL 농도로 ACN:Water (1:1, v/v) 용매로 용해하여 제조한 다음, 0.1 mL을 취하여 50°C 조건에서 질소농축기(N-Evap 11250-RT, Organomation Assoc., Berlin, MA, USA)를 이용하여 농축하였다. 농축된 시료는 1 mL의 이동상 용매[DON과 NIV는 Water:ACN:MeOH (90:5:5, v/v/v), ZEA은 Water:ACN:MeOH (43:35:22, v/v/v) FB_1과 FB_2는 Water:ACN (50:50, v/v)]로 재

용해하여 표준용액을 조제하였다. DON과 NIV는 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 2500 ng/mL, ZEA은 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 ng/mL 농도가 되도록 검량선을 작성하였으며 FB_1과 FB_2는 matrix matched calibration 작성을 위해 독소에 오염되지 않은 잡곡을 전처리 한 후 질소 농축된 시료에 표준용액을 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 ng/mL 농도가 되도록 첨가하여 재용해한 시료를 이용하여 검량선을 작성하였다.

시료 전처리

DON, NIV, ZEA 분석은 식품공전의 DON 시험법과 ZEA 시험법을 변형하여 수행하였다[22]. DON과 NIV의 분석을 위해 시료 1 g을 10 mL의 3차 증류수를 넣은 후 1시간 동안 300 rpm으로 진탕 추출하였다(LSI-1005, Daihan scientific, Wonju, Korea). 추출액은 원심분리(3600 rpm, 10분) 후 상층액 5 mL을 취하여 20 mL의 PBS액과 혼합하였다. 혼합액 10 mL을 DON-NIV 면역친화컬럼(DON-NIV™WB, Vicam, MA, USA)에 통과시킨 후(2-3 drops/s), 10 mL의 phosphate buffered saline (PBS; Oxioid, Hampshire, UK) 및 3차 증류수 10 mL로 세척하였다. 주사기를 이용하여 천천히 컬럼에 남아 있는 물을 제거 한 후 0.5 mL의 MeOH과 1.5 mL의 ACN을 이용하여 컬럼에 있는 독소를 용출하였다. 용출액은 50°C에서 질소가스로 건조하였으며 1 mL의 이동상 용액으로 재용해하였다. 용해된 시료는 0.2 μm 시린지 필터(PTFE 13 mm, RDTECH Inc., Quebec, Canada)로 여과한 다음 ultra-performance liquid chromatography (UPLC) 분석을 위한 시액으로 사용하였다.

ZEA 분석을 위해 시료 1 g에 염화나트륨 0.5 g을 첨가한 후 75% ACN 10 mL을 넣어 1시간 동안 진탕 추출하였다. 3600 rpm에서 10분 동안 원심분리 후 상층액 5 mL을 증류수 10 mL로 희석하여 그중 10 mL를 정제용 컬럼(ZeralaTest WB, Vicam, MA, USA)에 통과시킨 다음 10 mL의 증류수로 세척하였다. 주사기를 이용하여 컬럼에 남아 있는 물을 제거한 후 메탄올 2 mL을 컬럼에 가하여 독소를 용출하였으며 용출액은 질소 건조하였다. 질소 건조한 시료는 1 mL의 이동상 용액으로 재용해한 후 0.2 μm 시린지 필터로 여과하였으며 UPLC 분석을 위한 시액으로 사용하였다.

FUM 분석은 QuEChERS 방법을 변형하여 수행하였다[23,24]. 분쇄 시료 1 g에 0.1% formic acid를 첨가한 증류수 3 mL과 ACN 4 mL을 넣은 후 1시간 동안 300 rpm에서 진탕 추출하였다. 추출액에 0.5 g의 NaCl과 2 g의 $MgSO_4$를 첨가한 후 1분간 vortexing하였으며, 원심분리(3600 rpm, 10분) 후 상층액 2 mL을 취해 질소 건조하였다. 건조된 시료는 1 mL의 이동상 용액으로 재용해한 후 0.2 μm 시린지 필터로 여과한 다음 LC-MS 분석을 수행하였다.

HPLC 및 LC-MS 분석조건

DON, NIV, ZEA의 분석은 Ryu 등[25]의 분석법을 변형하여 수행하였다. UPLC (Waters Acquity UPLC® H Class, Waters, Singapore)를 사용하여 분석하였다. 분석 컬럼은 Acquity UPLC® BEH C18, 1.7 μm, 2.1×100 nm (Waters, Dublin, Ireland)를 사용하였고, 유속 0.3 mL/min, 시료 주입량 10 μL, 분석시간 10분의 등용매조건(isocratic)으로 분석하였다. DON과 NIV의 검출은 Water:ACN:MeOH (90:5:5, v/v/v) 이동상과 흡광검출기(diode array detector, DAD, 218 nm)를 사용하여 수행하였다. ZEA 분석용 이동상은 Water:ACN:MeOH (43:35:22, v/v/v)이었고, 형광검출기(fluorescence detector, FLD, Ex=274 nm, Em=440 nm)로 검출하였다.

FB_1과 FB_2의 분석은 Choi 등[23]의 분석법을 참고하여 수행하였다. HPLC (Waters Corporation, e2695 separation module, Milford, MA, USA)와 Mass detector (1100 MSD, Agilent, Pal Alto, CA, USA)를 사용하였다. 분석 컬럼은 Xselect SCH C18 3.5 μm, 2.1×100 mm (Waters, Scotland, UK)를 사용하였으며 컬럼 온도는 40°C로 설정하였다. 이동상으로는 0.1% formic acid 함유 물(A)과 ACN(B)을 이용하여 다음과 같이 구배조건(gradient)으로 분석하였다(0-3분간 20% B; 3-13분간 30% B, 13-14분에 30%-100% B, 14-15분간 100% B, 15-21분간 20% B, 총 분석시간: 21분). Mass detector의 capillary와 extraction cone voltage는 3000 V와 50 V로 각각 설정하였다. Source temperature와 desolvation temperature는 각각 150°C, 400°C, Cone과 desolvation gas의 유속은 50 L/h와 600 L/h으로 설정하였다. Mass spectrometer는 ESI positive mode로 FB_1은 722.7, Cone (V) 56, FB_2는 706.7, Cone (V) 50으로 설정하여 SIM mode로 분석하였다.

시험법 검증

본 연구는 '식품등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인'에 근거하여 시험법의 직선성(linearity), 정확성(accuracy), 정밀성(precision), 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantitation, LOQ)에 대한 유효성을 검증하였다[26]. 직선성 확인을 위하여 대상 독소를 상기와 같은 방법으로 조제한 표준 용액의 농도별 각각의 피크 면적을 이용하여 검량선을 작성하였고, 검량선의 결정계수(coefficient of determination, R^2)를 구하였다. 시험법의 정확성 및 정밀성을 확인하기 위하여 독소에 오염되지 않은 귀리, 수수, 율무, 기장에 표준물질을 첨가한 후 분석하여 회수율을 구하였다. 처리농도는 DON과 NIV 그리고 FB_1과 FB_2를 각각 100, 500, 1000 μg/kg 수준이 되도록 첨가하였으며, ZEA은 20, 50, 100 μg/kg 수준으로 첨가하여 3반복으로 수행하였다. 회수율 평균과 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 계산하여 시험법의

Table 2. Recovery rates, limits of detection (LOD), and limits of quantification (LOQ) for the method used

Mycotoxin	Spike level (μg/L)	Recovery (%) ± RSD[1](%)				LOD[2] (μg/kg)	LOQ[3] (μg/kg)
		Oat	Sorghum	Adlay	Proso millet		
DON	200	70.9±4.4	70.9±9.7	102.2±8.2	93.2±14.7		
	500	76.9±7.7	73.9±8.7	68.0±2.4	80.8±13.0	30.0	90.0
	1000	116.1±14.7	79.9±6.3	78.4±5.6	77.1±1.9		
NIV	200	75.0±4.2	70.1±1.0	103.6±10.6	74.3±8.4		
	500	73.2±5.5	97.4±10.6	74.5±3.2	71.0±19.7	20.0	60.0
	1000	96.5±18.5	93.2±6.4	94.9±8.9	87.6±3.8		
ZEA	50	89.1±2.4	95.8±17.2	93.5±1.1	85.9±1.6		
	100	90.4±4.4	91.6±5.2	90.9±1.6	98.3±5.6	3.0	9.0
	200	83.5±4.4	96.1±5.9	82.6±4.9	93.9±6.1		
FB_1	200	83.2±4.7	80.1±5.1	94.5±9.4	101.1±0.0		
	500	82.9±1.9	101.1±3.6	94.3±18.1	95.2±5.5	10.0	30.0
	1000	74.6±1.5	86.2±0.4	82.0±4.1	81.9±11.4		
FB_2	200	74.1±8.1	97.1±6.7	74.1±8.1	94.5±6.4		
	500	80.5±1.6	87.0±4.5	74.6±11.8	105.6±11.0	10.0	30.0
	1000	79.8±3.6	106.6±4.4	81.0±2.8	89.8±8.1		

[1]Standard deviation/mean value × 100.
[2]Limit of detection = signal to noise ratio (S/N) of 3.
[3]Limit of quantification = LOD ×3.

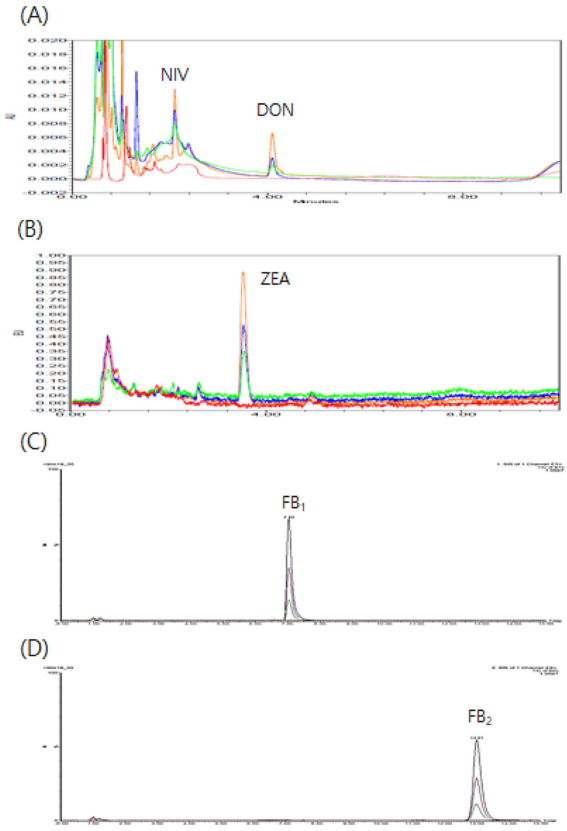

Fig. 1. Chromatograms of blank oat sample spiked with NIV and DON (A) and blank sorghum sample spiked with ZEA (B), FB_1 (C), and FB_2 (D).

정확도 및 정밀도를 평가하였다. 검출 및 정량한계는 크로마토그램 상에서 신호 대 잡음비(signal/noise ratio)를 각각 3, 10 이상으로 하였다.

Results and Discussion

검량선, 검출한계 및 정량한계, 회수율 및 재현성

표준용액을 농도별로 조제하여 검량선을 작성한 결과 결정계수(R^2)는 0.9994 이상으로 양호한 직선성을 나타내었다. 매질별 독소의 회수율과 검출 및 정량한계는 Table 2에 나타내었다. 각 시료의 회수율은 귀리에서 70.9-116.1%, 수수에서 70.1-106.6%, 율무에서 68.0-103.6%, 기장에서 71.0-105.6%이었으며 상대표준편차는(RSD) 각각 1.6-18.5%, 0.4-17.2%, 1.1-18.1%, 0.1-19.7%로 적합한 수준이었다(Table 2). DON의 검출한계는 30 μg/kg, 정량한계는 90 μg/kg이었으며, NIV는 각각 20 μg/kg, 60 μg/kg를 나타내었다. ZEA의 검출 및 정량한계는 각각 3 μg/kg와 9 μg/kg이었으며, FB_1과 FB_2는 10 μg/kg과 30 μg/kg를 나타내었다. 각각의 독소에 대한 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었다.

잡곡의 곰팡이독소 오염현황

본 연구결과 2017년과 2018년 잡곡 총 244점 시료의 *Fusarium* 독소를 분석한 결과 134점에서 DON, NIV, ZEA, FUM (FB_1+FB_2)이 한 개 이상 검출되었고 2년 평균 54.9%

Table 3. Occurrence of *Fusarium* mycotoxins in all the cereal samples

	Total incidence[1] (%)	DON			NIV			ZEA			FUM (FB_1+FB_2)		
		Incidence (%)	Mean±SD[2] (μg/kg)	Range (μg/kg)	Incidence (%)	Mean±SD (μg/kg)	Range (μg/kg)	Incidence (%)	Mean±SD (μg/kg)	Range (μg/kg)	Incidence (%)	Mean±SD (μg/kg)	Range (μg/kg)
Oat	29/88 (33.0)	6/88 (6.8)	248.8 ±172.5	98.0 -492.0	28/88 (31.8)	947.7 ±839.3	120.0 -3277.0	2/85 (2.4)	6.2 ±1.0	5.5 -6.9	1/88 (1.1)	12.9	12.9
Sorghum	52/60 (86.7)	20/60 (33.3)	93.1 ±46.4	30.0 -177.2	22/60 (36.7)	98.1 ±54.4	29.0 -206.0	39/47 (82.9)	63.5 ±12.1	11.1 -533.6	43/60 (71.7)	226.8 ±306.3	22.8 -1581.7
Adlay	38/70 (54.3)	10/70 (14.3)	239.3 ±250.1	44.0 -730.0	24/70 (34.3)	44.8 ±15.7	28.0 -90.0	17/65 (26.2)	18.2 ±5.9	10.3 -32.1	10/70 (14.3)	206.1 ±229.3	27.3 -803.0
Proso millet	15/26 (57.7)	1/26 (3.8)	140.0	140.0	12/26 (61.5)	75.6 ±41.1	27.0 -149.0	11/19 (57.9)	21.5 ±8.8	9.2 -35.7	2/26 (7.7)	63.3 ±71.7	12.6 -114.0
Total	134/244 (54.9)	37/244 (15.2)	159.7 ±164.9	30.0 -730.0	86/244 (35.2)	356.6 ±629.1	27.0 -3277.0	69/216 (31.9)	44.4 ±85.4	5.5 -533.6	56/244 (22.9)	213.4 ±286.4	12.6 -1581.7

[1]Total no. of detected samples/no. of total samples (% of detected sample).
[2]Mean±standard deviation of positive samples.

Table 4. Occurrence and contamination levels of *Fusarium* mycotoxins in cereals collected in 2017-2018

		2017					2018				
		Oat	Sorghum	Adlay	Proso millet	Total	Oat	Sorghum	Adlay	Proso millet	Total
DON	Incidence	0/46 (0.0)	15/45 (33.3)	9/40 (22.5)	0/18 (0.0)	24/149 (16.1)	6/42 (14.3)	5/15 (33.3)	1/30 (3.3)	1/8 (12.5)	13/95 (13.7)
	Mean±SD[1]	N.D	81.7±41.2	184.8±192.2	N.D	120.3±128.4	248.8±172.5	127.8±47.9	730.0	140.0	238.5±204.8
	Range	N.D	30.0-159.0	44.0-565.0	N.D	30.0-656.0	98.0-492.0	54.0-177.2	730.0	140.0	54.0-730.0
NIV	Incidence	0/46 (0.0)	21/45 (46.7)	24/40 (60.0)	12/18 (66.7)	57/149 (38.3)	28/42 (66.7)	1/15 (6.6)	0/30 (0.0)	0/8 (0.0)	29/95 (30.5)
	Mean±SD	N.D	97.6 ± 55.7	44.6±15.7	75.6±41.1	70.7±45.9	947.7±839.3	108.3	N.D	N.D	918.6±838.8
	Range	N.D	29.0-206.0	28.0-90.0	27.0-149.0	27.0-206.0	120.0-3277.0	108.3	N.D	N.D	108.3-3277.0
ZEA	Incidence	0/43 (0.0)	31/32 (96.9)	16/35 (45.7)	10/11 (90.9)	57/125 (45.6)	2/42 (4.8)	8/15 (53.3)	1/30 (3.3)	1/8 (12.5)	12/95 (12.6)
	Mean±SD	N.D	28.2 ± 12.1	18.5±5.9	22.7±8.3	24.6±10.9	6.2±1.0	200.5±193.0	16.5	9.2	136.8±180.4
	Range	N.D	11.1-55.9	10.3-32.1	11.0-35.7	10.3-55.9	5.5-6.9	18.2-533.6	16.5	9.2	5.5-533.6
FB_1	Incidence	0/46 (0.0)	21/45 (46.7)	5/40 (12.5)	0/18 (0.0)	26/149 (17.4)	0/42 (0.0)	13/15 (86.7)	5/30 (16.7)	2/8 (25.0)	20/95 (21.1)
	Mean±SD	N.D	168.5±135.7	63.7±43.5	N.D	148.3±129.6	N.D	299.6±391.0	243.8±219.6	51.9±55.5	260.9±335.5
	Range	N.D	23.0-538.0	27.3-131.7	N.D	23.0-538.0	N.D	22.8-1301.6	106.0-624.0	12.6-91.2	22.8-1301.6
FB_2	Incidence	0/46 (0.0)	30/45 (66.7)	1/40 (2.5)	0/18 (0.0)	31/149 (20.8)	1/42 (2.4)	7/15 (46.7)	5/30 (16.7)	1/8 (12.5)	14/95 (14.7)
	Mean±SD	N.D	47.1±28.0	67.8	N.D	47.8±27.8	12.9	127.0±93.5	90.9±52.6	22.7	98.5±79.7
	Range	N.D	25.0-148.0	67.8	N.D	25.0-148.0	12.9	25.8-280.1	49.5-179.0	22.7	12.9-280.1
FUM (FB_1+FB_2)	Incidence	0/46 (0.0)	30/45 (66.7)	5/40 (12.5)	0/18 (0.0)	35/149 (23.5)	1/42 (2.4)	13/15 (86.7)	5/30 (16.7)	2/8 (25.0)	21/95 (22.1)
	Mean±SD	N.D	161.0±163.3	77.2±58.0	N.D	152.9±155.1	12.9	368.0±482.8	334.9±271.0	63.3 ± 71.7	314.2±409.4
	Range	N.D	25.0-687.0	27.3-147.9	N.D	25.0-687.0	12.9	22.8-1581.7	155.5-803.0	12.6-114.0	12.6-1581.7

[1] No. of detected samples/no. of samples (% of detected sample).
[2] Mean±standard deviation in positive samples.
[3] Not detected (below the quantitation limit).

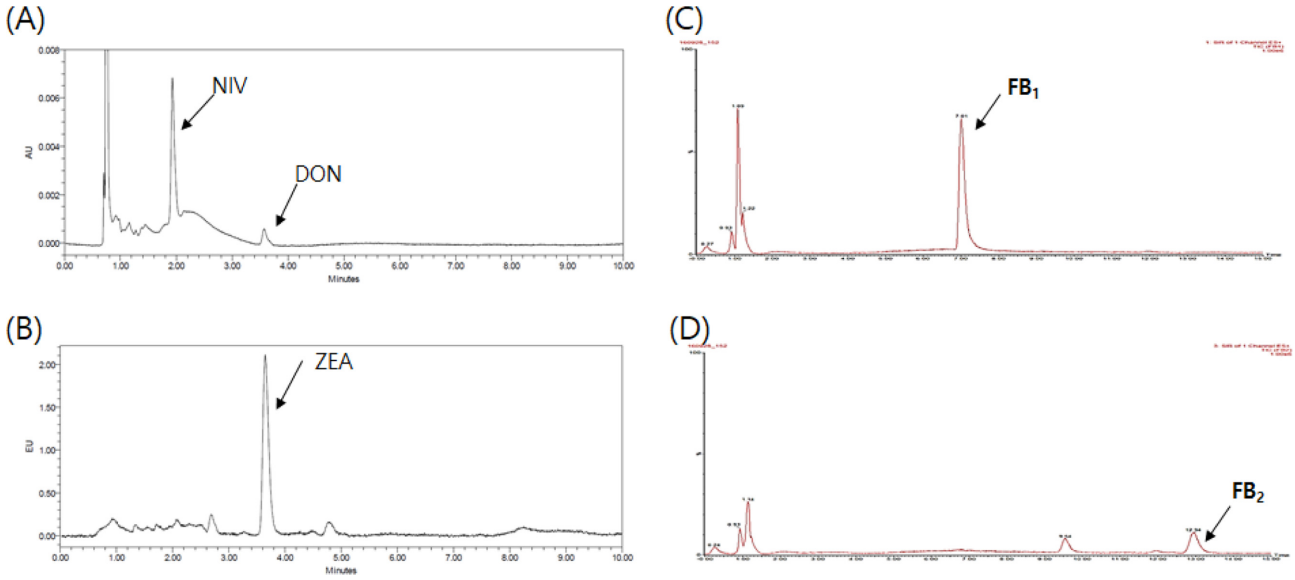

Fig. 2. Chromatograms of naturally contaminated oat sample with NIV and DON (A) and sorghum sample contaminated with ZEA (B), FB_1 (C) and FB_2 (D).

의 오염률을 나타내었다(Table 3). 시료별 오염률은 귀리 88점 중 29점(33.0%), 수수 60점 중 52점(86.7%), 율무 70점 중 38점(54.3%), 기장 26점 중 15점(57.7%)이 오염된 것으로 나타나 수수, 기장, 율무, 귀리 순으로 높았다. 그러나 작물별 곰팡이독소 오염수준은 독소의 발생빈도와 다르게 나타냈다. DON은 수수에서 오염률(33.3%)이 가장 높았으나, 평균 오염농도는 93.1 μg/kg로 가장 낮았다. 귀리(평균 오염농도 248.8 μg/kg)와 율무(평균 오염농도 239.3 μg/kg)는 다른 시료에 비해 높은 DON 오염수준을 나타내었다. NIV는 귀리에서 평균 오염농도 947.7 μg/kg, 최대 오염농도 3277.0 μg/kg으로 조사 대상 잡곡 중 가장 높았다. ZEA은 수수에서 오염률(82.9%)과 오염수준(평균 63.5 μg/kg 최대 533.6 μg/kg)이 가장 높았다. FUM은 수수에서 가장 빈번하게 검출되었으며(71.7%) 평균 오염농도 226.8 μg/kg 최대 오염농도 1581.7 μg/kg로 오염수준이 가장 높았다. NIV, ZEA, FUM 독소 오염이 심했던 시료의 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다.

연도별 잡곡 시료의 곰팡이독소 오염 양상은 Table 4에 나타내었다. 2017년 귀리 시료는 곰팡이독소 발생이 없었던 반면 2018년 귀리는 FB_1을 제외한 모든 독소가 검출되었다. 특히 NIV의 오염량이 많았으며 그 다음으로 DON의 오염량이 많았다. 수수는 2017년 시료의 ZEA 평균 검출량이 28.2 μg/kg인 반면, 2018년 시료의 평균 검출량은 200.5 μg/kg로 크게 증가하였다. 2018년 수수 중 ZEA 국내 기준치(100 μg/kg)를 초과하는 시료는 5건으로(27.8%) 나타났으며, 최대 검출량은 533.6 μg/kg로 나타났다. FUM의 오염은 2017년 잡곡 시료에 비해 2018년 시료가 높은 경향을 나타내었으며, FB_1은 FB_2보다 높은 오염농도를 나타내었다. 그러나 본 연구에서 조사한 잡곡 시료의 곰팡이독소의 검출량은 수수의 ZEA을 제외하고 모두 국내 곰팡이독소 안전관리기준에서 허용하는 최대 기준치(DON: 1000 μg/kg, FUM: 4000 μg/kg) 이하 수준이었다.

국내 곡류의 곰팡이독소 오염 조사에 관한 연구를 보면 김 등[27]은 2016-2017년 경기도에서 유통 중인 곡류의 AFs, OTA, FUM, ZEA의 오염을 조사한 결과, 율무 66.7%, 수수 87.5%에서 FUM 또는 ZEA이 검출되었다고 보고하였으며, 품목별 독소 검출범위는 FUM이 율무에서 29.2 - 560.2 μg/kg, 수수 91.0-361.5 μg/kg이 검출되었고, ZEA은 율무 20.4-26.5 μg/kg, 수수 20.1-28.6 μg/kg 검출되었다고 보고하였다. 또한 FB_1과 FB_2는 율무와 수수에서 검출되었으며 대부분의 시료가 FB_1과 FB_2가 동시에 검출되었으나 율무 1건에서 FB_1만 검출되었다고 보고하였다. 또한 양 등[28]은 광주광역시에서 유통 중인 곡류 75건을 분석한 결과 25건에서 FB_1, FB_2, ZEA이 검출되었으며, 율무 5건 중 5건(100.0%), 수수 8건 중 6건(75.0%), 기장 9건 중 5건이 검출(55.6%)되었다고 보고하였다. 독소별로는 FUM은 율무 12.3-66.0 μg/kg, 수수 46.4-166.7 μg/kg, ZEA은 율무 11.2-90.6 μg/kg, 수수 14.3-34.0 μg/kg, 기장 13.3-64.6 μg/kg 수준으로 기준이하로 나타나 안전한 수준이었다고 보고하였다. 이러한 결과는 본 연구결과와 오염률은 비슷하였으나 오염수준은 본 연구에 비해 매우 낮았다. 이는 본 실험에서 사용한 잡곡 시료는 밭에서 채집한 시료로 모두 도정하지 않은 낱알이기 때문에 도정된 유통 시료 보다 독소 오염수준이 높은 것으로 생각된다. 곰팡이독소는 곡

류의 외피에 대부분 존재하는 것으로 알려져 있으며, 곡류의 탈피 및 도정 과정은 효과적인 곰팡이독소 물리적 제거 방법에 속한다[29]. Zheng 등[30]의 보고에 따르면 일본 품종의 밀을 도정하여 밀가루(flour), 밀기울(bran), 배아(short)의 DON, NIV, ZEA의 오염분포를 조사한 결과, ZEA은 밀가루가 원곡보다 50%이상 독소가 감소하였으며, DON과 NIV는 4-74%감소율을 나타내었다. Lee 등[31]은 현미와 백미 각 51점의 DON, NIV, ZEA의 오염농도를 조사한 결과 현미에서의 독소 오염률과 오염농도는 DON이 4%, 54-161 μg/kg, NIV는 20%, 52-569 μg/kg, ZEA은 27%, 47-235 μg/kg이었던 반면 백미는 DON과 ZEA은 검출되지 않았으며, NIV에서만 1점의 시료에서 77 μg/kg 수준으로 낮은 오염도를 나타내었다고 보고하였다.

곰팡이독소의 생성은 기후 조건, 해충, 전작기 작물 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는다[32-34]. 높은 농도의 곰팡이독소 발생은 보통 기후 조건과 관련이 깊고, 특히 습도와 온도는 곰팡이 생장에 가장 결정적인 요인이다[16,35,36]. 기상청 자료에 따르면 2018년 ZEA의 국내 허용 기준 초과 시료가 발생한 수수 밭은 모두 유숙기부터 수확기인 9-10월 전년대비 강수량이 4.2-5.5배 높았던 지역이었으며[37], 그중 일부 밭은 집중호우로 인해 일시 침수되었다. 따라서 수수는 지대가 낮지 않은 곳에 재배하여 침수되지 않도록 관리하고 또한 도복으로 인해 수수 낱알이 토양에 닿지 않도록 하는 것이 중요할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 2017년 귀리의 곰팡이독소 오염이 거의 없었던 반면 2018년 귀리의 곰팡이독소 오염이 심하게 발생하였다. 귀리와 재배작형이 매우 유사한 밀, 보리의 개화기는 4월 말에서 5월 초로 개화기에서 수확기까지의 강수량이 붉은곰팡이병 발생과 독소 오염 수준에 가장 큰 영향을 준다고 알려져 있다[38]. 기상청 자료에 따르면, 귀리 재배지인 강진과 정읍의 경우 2018년 4-6월 평균 강수량이 2017년에 비해 2-3.8배 높았다[37]. 따라서 2017년의 경우 붉은곰팡이병의 발생이 적어 곰팡이독소의 오염이 낮은 반면, 2018년은 개화기 이후 잦은 비로 붉은곰팡이병이 많이 발생하여 독소 생성 또한 많았던 것으로 판단된다. 이와 유사하게, Pleadin 등[39]은 크로아티아의 4개 지역(중심지, 동쪽, 서쪽, 북쪽)에서 맥류의 DON과 ZEA의 오염을 조사한 결과, 재배 시기 높은 습도로 인해 연도별 *Fusarium*의 성장과 독소 생성에 상당한 차이를 나타냈다고 하였다. Liu 등[40]은 중국의 대표적인 옥수수 생산지 8곳에서 생산된 옥수수의 FUM 오염조사를 수행한 결과 옥수수 재배기간 동안 평균온도(24.6°C)가 가장 높고, 상대습도(82%)와 강수량(1171 mm)이 가장 높았던 허난성(Henan) 지역에서 푸모니신의 오염빈도와 오염농도가 가장 높았다고 보고하였다. 또한 귀리는 다른 잡곡에 비해 DON보다 NIV의 오염이 높았다. NIV는 우리나라를 포함하여 세계적으로 최대 허용 기준이 설정되어 있지 않지만 DON보다 독성이 강한 것으로 알려져 있다[41]. 우리나라의 보리, 밀, 벼 등에는 DON을 생성하는 *F. graminearum* 보다 NIV를 생성하는 *F. asiaticum*이 많이 발생한다고 보고되어 있다[42,43]. 따라서 NIV의 경우 향후 우리나라에서 발생할 가능성이 높으므로 안전관리 측면에서 DON과 함께 주기적인 오염 모니터링이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

잡곡의 *Fusarium* 곰팡이독소 중복 오염

잡곡의 *Fusarium* 곰팡이독소의 중복 오염을 조사한 결과 29.9% (73/244 점)의 잡곡 시료가 두 종 이상의 *Fusarium* 독소에 오염된 것으로 나타났다(Fig. 3). 총 시료 중 *Fusarium* 독소가 두 종, 세 종, 네 종이 동시에 검출된 시료의 비율은 각각 17%, 10%, 3%로 나타났다. 잡곡별로 살펴보면, 두 종 이상의 독소에 오염된 시료는 수수(70.0%), 기장(38.5%), 율무(20.0%), 귀리(8.0%) 순서로 나타났으며 수수의 *Fusarium* 독소 중복 오염이 가장 높았다. 수수는 세 종 이상의 독소의 검출비율 또한 40.0%로 높았다. 두 종 이상의 독소가 검출된 시료 중 가장 빈번한 조합으로는, NIV와 ZEA의 중복 오염(26.7%)으로 가장 높았으며 그 다음으로 ZEA과 FUM (20.0%)이었다. 수수는 ZEA과 FUM이 동시에 오염된 시료가 14점(23.3%)으로 가장 높았으며 그 다음으로 NIV, ZEA, FUM의 중복 오염 순이었다. 또한 기장 시료는 NIV와 ZEA이 중복 오염된 시료가 11점(42.3%)으로 가장 많았다.

Fusarium 속 곰팡이는 한 종 이상의 독소를 생성할 수 있고, 또한 단일 시료에도 다양한 독성곰팡이가 함께 오

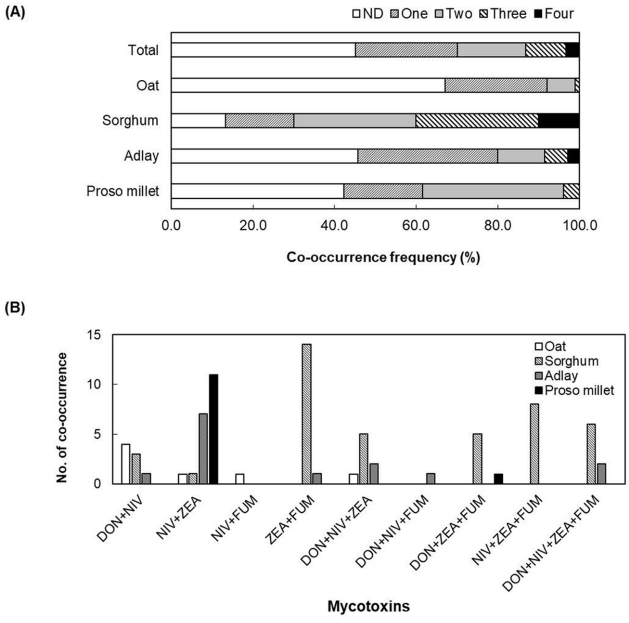

Fig. 3. Detection of multiple mycotoxins in the tested cereals. (A) Frequency (%) of co-contamination of mycotoxins in the cereals. (B) Number of different mycotoxin co-contaminations in the cereals.

염될 수 있기 때문에 곰팡이독소의 중복 오염은 빈번하게 발생할 수 있다[44]. 김 등[27]은 율무 12건 중 2건(16.7%) 수수 8건 중 3건(37.5%)에서는 FUM과 ZEA이 동시에 검출되었다고 보고하였으며, 옥 등[45]은 조사 대상 곡물 시료 중 64.0%가 두 종 이상의 type B trichothecenes에 오염되었다고 보고하였다. 또한 Chilaka 등[19]은 옥수수(136점), 수수(110점), 기장(87점)에 대해 *Fusarium* 곰팡이독소의 중복 오염을 조사한 결과, 옥수수, 수수, 기장 시료에서 각각 60%, 19%, 30%가 두 종 이상의 독소에 오염되어 있다고 보고하였다. 한편, 독성 연구결과 동물세포와 인간세포에서 곰팡이독소의 중복 오염시 독성의 길항효과(antagonistic effect), 상가효과(additive effect) 또는 상승효과(synergy effect)를 가질 수 있는 것으로 보고되었다.[46-48] 따라서 곰팡이독소 모니터링시 개별 독소 오염뿐만 아니라, 중복 오염 결과를 제시하는 것이 추후 위해평가를 위한 사전자료의 제공을 위해 필요할 것으로 판단된다.

본 연구에서 귀리, 수수, 율무, 기장 등 잡곡의 *Fusarium* 곰팡이독소 오염을 모니터링 한 결과, 개별 곰팡이독소 오염량은 수수의 ZEA을 제외하고 현행 국내 곰팡이독소 안전관리기준에서 허용하는 최대 기준치 이하로 나타났다. 그러나 곰팡이독소의 중복 오염이 빈번히 발생하고 있어, 중복 오염으로 인해 총 곰팡이독소의 일일평균섭취량이 높아질 수 있다. 따라서 농산물 재배 시 붉은곰팡이병 방제 등을 통해 곰팡이독소의 발생환경을 줄이고, 저장 시 건조하고 습도가 낮은 상태에서 보관하는 등 곰팡이독소를 줄일 수 있는 Good Agricultural Practices 기술을 접목하여 생산하는 것이 필요할 것으로 판단된다. 특히, 수수의 경우 잡곡 중 일일식품평균섭취량이 가장 높고[49], 곰팡이독소의 오염률과 오염수준, 그리고 *Fusarium* 독소의 중복 오염률이 높기 때문에 지속적인 곰팡이독소 모니터링 및 위해평가가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업기초기반연구(과제번호: PJ01248502)의 지원으로 수행되었습니다.

국문요약

잡곡의 *Fusarium* 곰팡이독소의 오염 조사를 위해, 총 244개 잡곡시료(귀리, 수수, 율무, 기장)를 수확기 포장에서 2017년과 2018년에 수집하였다. 데옥시니발레놀(DON), 니발레놀(NIV), 제랄레논(ZEA)은 면역친화컬럼법과 UPLC를 이용하여 분석하였으며, 푸모니신(FUM)은 QuEChERS 방법과 LC-MS를 이용하여 분석하였다. 잡곡 시료 중 귀리의 NIV 오염수준은 120.0-3277.0 μg/kg로 다른 잡곡에 비해 가장 높았다. 율무에서는 DON이 최대 730.0 μg/kg 검출되었다. 기장의 NIV과 ZEA의 오염빈도는 각각 61.5%와 57.9%로 높았으나 평균 오염량은 각각 75.6 μg/kg과 21.5 μg/kg로 안전한 수준이었다. 잡곡 시료 중 수수는 DON, ZEA, FUM의 오염빈도가 가장 높았으며, 2 종 이상의 *Fusarium* 독소 중복 오염률이 70.0%로 잡곡 평균 29.9%에 비해 높았다. 잡곡 재배포장에서 *Fusarium* 독소 오염을 안전하게 관리하기 위하여 독소 발생 모니터링과 함께 오염예방기술 개발 연구가 수행되어야 할 필요가 있다.

References

1. Boudra, H., Le, Bars P., Le, Bras J., Thermostability of ochratoxin A in wheat under two moisture conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, **61**, 1156-1158 (1995).
2. Bullerman, L.B., Bianchini, A., Stability of mycotoxins during food processing. *Int. J. Food Microbiol*., **119**, 140-146 (2007).
3. Jackson, L.S., Hlywka, J.J., Senthil, K.R., Bullerman, L.B., Musser, S.M., Effects of time, temperature, and pH on the stability of fumonisin B1 in an aqueous model system. *J. Agric. Food Chem*., **44**, 906-912 (1996).
4. Ryu D., Hanna M.A., Bullerman L.B., Stability of zearalenone during extrusion of corn grits. *J. Food Prot*., **62**, 1482-1484 (1999).
5. Health Canada. Bureau of Chemical Safety, Food Directorate, Health Products and Food Branch, 2009. CH Information document of Health Canada's proposed maximum limits (standards) for the presence of the mycotoxin ochratoxin A in foods.
6. European Commission. Commission regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuff. *Official Journal of the European Union*, **L 364**, 5-24 (2006).
7. U.S. Food and Drug Administration, 2011. Mycotoxin Regulatory Guidance. National Grain and Feed Association: Washington. DC, USA, pp. 1-9.
8. Cole, R.J., Cox, R.H., 1981. Handbook of Toxic Fungal Metabolites. Academic Press, New York.
9. Filtenborg, O., Frisvad, J.C., Thrance, U., Moulds in food spoilage. *Int. J. Food Microbiol*., **33**, 85-102 (1996).
10. Choi, H.W., Hong, S.K., Kim, W.G., Lee, Y.K., Diversity and pathogenicity of *Fusarium* species associated with head blight of Job's tears. *Kor. J. Mycol.*, **39**, 217-222 (2011).
11. Wei, W., Jiao-Jie, M., Chuan-Chuan, Y., Xiao-Hui, L., Hong-Ry, Jiang., Bing, S., Feng-Qin, Li., Simultaneous determination of masked deoxynivalenol and some important type B trichothecens in Chinese corn kernels and corn-based products by Ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem*., **60**, 11638-11646 (2012).
12. Arnold, D., McGuire, P., Nera, E., Karpinski, K., Bickis, M., Zawidzka, A., Fernie, S., Vesonder, R., The toxicity of orally administered deoxynivalenol (vomitoxin) in rats and mice.

Food Chem, *Toxicol*., **24**, 935-941 (1986).
13. Mirocha, C., Christensen, C., Nelson, G., 1971. Microbial toxins. *In F-2 (Zearalenone) Estrogenic Mycotoxin from Fusarium,* 7rd Ed. (Kadis, A., Ciegler, A. and Ajl, S.J. eds.) Academic Press, New York, pp. 107-138
14. Yoshizawa, T., Yanashita, A., Luo, Y., Fumonisin occurrence in corn from high- and low-risk areas for human esophageal cancer in China. *Appl. Environ. Microbiol*., **60**, 1626-1629 (1994).
15. Lee, T., Lee, S., Lee, J.-H., Yun, J.-C., Oh, K.-S., Natural occurrence of mycotoxin and fungi in Korean rice. *Res. Plant Dis*., **18**, 261-267 (2012).
16. Pleadin, J., Vahcic, N., Persi, N., Sevelj, D., Markov, K., Frece, J., *Fusarium* mycotoxins'occurrence in cereals harvested from Croatian fields. *Food Control*, **32**, 49-54 (2013).
17. Calori-Domingues, M.A., Bernardi, C.M., Nardin, M.S., de Souza, G.V., Dos Santos, F.G., Stein, Mde A., Gloria, E.M., Dias, C.T., de Camargo, A.C., Co-occurrence and distribution of deoxynivalenol, nivalenol and zearalenone in wheat from Brazil. *Food Addit. Contam. part B Surveill.*, **9**, 142-151 (2016).
18. Ji, F., Xu, J., Liu, X., Yin, X., Shi, J., Natural occurrence of deoxynivalenol and zearalenone in wheat from Jiangsu province, China. *Food Chem*., **157**, 393-397 (2014).
19. Chilaka, C.A., De Boevre, M.M., Atanda, O.O., De Saeger, S., Occurrence of *Fusarium* mycotoxins in Cereals crops and processed products (Ogi) from Nigeria. *Toxins*., **8**, 342, (2016).
20. Kim, D.-H., Jang, H.-S., Choi, G.-I., Kim, H.-J., Kim, H.-J, Kim, H.-L., Cho, H.-J., Lee, C., Occurrence of mycotoxins in Korean grains and their simultaneous analysis. *Korean J. Food SCI. Technol*., **45**, 111-119 (2013).
21. Lee, T., Lee, S., Kim, L.-H., Ryu, J.-G., Occurrence of fungi and *Fusarium* mycotoxins in the rice samples from rice processing complexes. *Res. Plant Dis*., **20**, 289-294 (2014).
22. Ministry of Food and Drug Safety, 2016. Korea Food Code (Test Methods). Korea, notice 2016-154.
23. Choi, J.-H., Lee, S., Nah, J.-Y., Kim, H.-Y., Paek, J.-S., Lee, S., Ham, H., Hong, S.K., Yun, S.-H., Lee, T., Species composition of and fumonisin production by the *Fusarium fujikuroi* species complex isolated from Korean cereals. *Int. J. Food Microbiol*., **267**, 62-69 (2018).
24. Lehotay, S.J., Matovska, K., Lightfield, A.R., Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. *J. AOAC Int*., **88**, 615-629 (2005).
25. Ryu, J.-G., Lee, S., Lee, S.-H., Son, S.-W., Nam, Y.J, Kim, M., Lee, T., Yun, J.-C., Natural occurrence of *Fusarium* head blight and its mycotoxins in 2010-harvested barley and wheat grains in Korea. *Res. Plant Dis.*, **17**, 272-279 (2011).
26. Ministry of Food and Drug Safety, 2016. Guidelines on standard procedures for preparing test methods, including food. Korea, notice 2017-57.
27. Kim, J.-K., Kim, Y.-S., Lee, C.-H., Seo, M.Y., Jang, M.K., Ku, E.-J., Park, K.-H., Yoon, M.-H., A study on the safety of mycotoxins in grains and commonly consumed foods. *J. Food Hyg. Saf*., **32**, 470-476 (2017).
28. Yang, Y., Lee, H. H., Kim, A.G., Ryu, K.Y., Choi, S.Y., Seo, D.R., Seo, K.W., Cho, B.S., Survey of mycotoxin contamination in grains and grain products. *J. Food Hyg. Saf*., **34**, 205-211 (2019).
29. Karlovsky, P., Suman, M., Berthiller, F., De Meester, J., Eisenbrand, G., Perrin, I., Oswald, IP., Speijer, G., Chiodini, A., Recker, T., Dussort, P., Impact of food processing and detoxification treatments on mycotoxin contamination. *Mycotoxin Res*., **32**, 179-205 (2016).
30. Zheng, Y., Hossen, S.M., Sago, Y., Yoshida, M., Nakagawa, H., Nagashima, H., Okadome, H., Nakajima, T., Kushiro, M., Effects of milling on the content of deoxynivalneol, nivalenol, and zearalenone in Japanese wheat. *Food Control*, **40**, 193-197 (2014).
31. Lee, T., Lee, S.-H., Lee, S.-H., Shin, J.Y., Yun, J.-C., Lee, Y.-W., Ryu, J.G., Occurrence of *Fusarium* mycotoxins in rice and its milling by-products in Korea. *J. Food Prot*., **74**, 1169-1174 (2011).
32. Birzele, B., Prenge, A., Kramer, J., Deoxynivalenol and ochratoxin A in German wheat and changes of level in relation to storage parameters. *Food Addit. Contam*., **17**, 1027-1035 (2000).
33. Mateo, J.J., Mateo, R., Jimenez, M., Accumulation of type A trichothecenes in maize, wheat and rice by Fusarium sporotrichoides isolates under diverse culture conditions. *Int. J. Food Microbiol.*, **72**, 115-123 (2002).
34. Miller, J.D., Fungi and mycotoxins in grain: implications for stored products research. *J. Stored Prod Res*., **31**, 1-6 (1995).
35. Cano-Sancho, G., Ramos, A.J., Marin, S., Sanchis, V., Occurrence of fumonisins in Catalonia (Spain) and an exposure assessment of specific population groups. *Food Addit. Contam. Part A*., **29**, 799-808 (2012).
36. Yazdanpanah, H., Shephard, G.S., Marasas, W.F.O., Westhuizen, V.D., Rahimian, H., Safavi, S.N., Eskandari, P.E., Ghiasian, S.A., Human dietary exposure to fumonisin B1 from Iranian maize harvested during 1998-2002. *J. Mycopathologia*., **161**, 395-401 (2006).
37. Korea Meteorological Administraction, (2019, September 19). Ground observation data, Retrieved from http://www.weather.go.kr/weather/climate/past_cal.jsp
38. Ibanez-Vea, M., Lizarrage, E., Gonzalez-Penas, E., Cerain A.L., Co-occurrence of type-A and type-B trichothecenes in barley from a northern region of Spain. *Food Control*, **25,** 81-88 (2012).
39. Pleadin, J., Frece, J., Lesic, T., Zadravec, M., Vahcic, N., Staver, M.M., Markov, K., Deoxynivalenol and zearalenone in unprocessed cereals and soybean from different cultivation regions in Croatia. *Food Addit. Contam. Part B Surveill*., **10**, 268-274 (2017).
40. Liu, Y., Jiang, Y., Li, R., Pang, M., Liu, Y., Dong, J., Natural occurrence of fumonisins B1 and B2 in maize from eight provinces of China in 2014. *Food Addit. Contam. Part B Surveill*., **10**, 113-117 (2017).

41. Yoshizawa, T., and Morooka, M., Studies on the toxic substances in infected cereals. IV. Acute toxicities of new trichothecene mycotoxins: deoxynivalenol and its monoacetate. *J. Food Hyg. Soc. Jpn*., **15**, 261-268 (1974).
42. Lee, S.-H., Lee, J., Nam, Y.J., Lee, S., Ryu, J.-G., Lee, T., Population structure of *Fusarium graminearum* form maize and rice in 2009 in Korea. *Plant Pathol. J*., **26**, 321-327 (2010).
43. Shin, S., Son, J.-H., Park, J.-C., Kim, K.H., Yoon, Y., Cheong, Y.-K., Kim, K.-H., Hyun, J.-N., Park, C.S., Dill-Macky R., Kang C.-S.: Comparative pathogenicity of *Fusarium graminearum* isolates from wheat kernels in Korea. *Plant Pathol. J.*, **34**, 347-355 (2018).
44. Smith M.C., Nadec 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).
45. Ok H.E., Choi S.-W., Chung S.H., Kang Y.-W., Kim D.-S., Chun H.S., Natural occurrence of type-B trichothecene mycotoxins in Korean cereal-based products. *Food Addit. Contam. Part B Surveill*., **4**, 132-140 (2011).
46. Kouadio J.H., Dano S.D., Moukha S., Mobio T.A., Creppy E.E., Effect of combinations of *Fusarium* mycotoxins on the inhibition of macromolecular synthesis, malondialdehyde levels, DNA methylation and fragmentation, and viabillity in Caco-2 cells, *Toxicon*, **49**, 306-317 (2007).
47. Kouadio, J.H., Moukha, S., Brou, K., Gnakri, D., Modulation of fumonisins B1 toxic action-induced by zearlenone in human intestianl cells Coco-2. *Int. J. Sci. Technol. Res*., **2**, 315-320 (2013).
48. Wan, L.Y.L., Turner, P.C., El-Nezami, H., Individual and combined cytotoxic effects of *Fusarium* toxins (deoxynivalenol, nivalenol, zearalenone and fumonisins B_1 on swine jejunal epithelial cells. *Food Chem. Toxicol*., **57**, 276-283 (2013).
49. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, 2016. Risk Assessment of Mycotoxins. Publication Registration Number (11-1471057-000206-01), pp. 357.