J. Fd Hyg. Safety
Vol. 22, No. 4, pp. 375~381 (2007)

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

곡류와 그 가공품에서 Deoxynivalenol과 Zearalenone의 분석

옥현이 · 장현주 · 최성욱 · 이나리 · 김현정 · 구민선 · 전향숙*
한국식품연구원 안전성연구단

Co-occurrence of Deoxynivalenol and Zearalenone in Cereals and their Products

Hyun Ee Ok, Hyun-Joo Chang, Sung-Wook Choi, Nari Lee, Hyun Jung Kim, Min Sun Koo, and Hyang Sook Chun*
Food Safety Research Division, Korea Food Research Institute
(Received November 17, 2007/Accepted December 22, 2007)

ABSTRACT – Deoxynivalenol (DON) and zearalenone (ZEN) are naturally occurring toxins produced by Fusarium species, which may grow on cereals. The aims of this study were to determine the incidence and contamination levels of DON and ZEN in cereal products. Seventy samples of cereal products were randomly selected from retail outlets during 2005 and 2006. DON and ZEN were analyzed by using high performance liquid chromatography with fluorescence and UV-detector, respectively. Detection limits were 4.4 μg kg^{-1} for DON and 3.4 μg kg^{-1} for ZEN. DON and ZEN were detected in 37 and 17, respectively, of the 70 samples, but the levels found were very low. In particular, out of 70 samples, 12 samples of corn and barley were co-contaminated with DON and ZEN, with levels ranging from 5.6 to 1842.3 μg kg^{-1} for DON and 12.1 to 174.9 μg kg^{-1} for ZEN, respectively. However, DON and ZEN were not detected in breakfast cereals and wheat flour. The highest level was found in dried corn kernel samples that confirmed by LC-MS. This study show that DON and ZEN co-contaminate with low levels in cereal products.

Key words: Deoxynivalenol, zearalenone, cereals, co-occurrence

서 론

Deoxynivalenol(DON)과 zearalenone(ZEN)은 Fusarium속 곰팡이에 의해 생성되는 독소들 중에서 가장 빈번히 발생하는 독소들이다. Fusarium속 곰팡이는 북부 온대 지역에서 가장 빈번히 발생하고 미국, 유럽, 아시아와 같은 온대 지역에서 재배되는 곡류에서 주로 발견된다. 특히, DON은 sesquiterpenoid구조를 가지는 trichothecene계 곰팡이독소에 속하고 여러 곰팡이 중 Fusarium 속의 *F. graminearum* 과 *F. culmorum*에 의해 생성되며 주로 밀, 보리, 귀리, 옥수수 그리고 다른 곡류에서 발현된다. DON은 수용성이고 대부분의 식품가공 조건하에서 화학적으로 매우 안정하다. 한편, ZEN은 *F. culmorum, F. graminearum*과 *F. crookwellense*에 의해 생성되고 resorcyclic acid lactone계 곰팡이독소 가운데 가장 중요한 독소이다. ZEN은 주로 옥수수 작물에서 전 세계적으로 발견되고 맥주와 같은 가공제품에서도 종종 검출된다.

DON은 사람과 동물에 있어 구토, 설사, 체중감소를 일으키고 면역체계에 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. ZEN은 가축에서 심각한 생식기능 장애를 유발할 뿐만 아니라 암, 유전적 변이 등을 일으킬 수 있다[1-3]. 이 두 곰팡이독소는 사람과 가축에 잠재적인 건강상 위해를 일으킬 수 있으므로 여러 국가에서 식품과 사료에 대하여 허용한계치를 정하여 규제하고 있는 실정이다[4,5].

2003년 영국의 식품안전청(FSA)에서 곰팡이독소에 대한 곡물가공품을 분석한 결과 비스킷에서 DON(82%)과 ZEN(3%)이 검출되었고, 빵에서도 각각 95%와 2% 수준으로 검출되었다[6]. 또 덴마크에서 1998년부터 2001년 사이에 수확된 밀, 보리 그리고 호밀을 분석한 결과, DON은 78%의 시료에서 ZEN은 20%의 시료에서 검출되었다[7]. 독일의 경우 콩 제품을 분석한 결과 DON과 ZEN이 각각 최대 260 μg kg^{-1} 및 214 μg kg^{-1}수준으로 검출되었고, 옥수수에서는 DON이 100%(849 μg kg^{-1}), ZEN이 85%(48

*Correspondence to: Hyang Sook Chun, Food Safety Research Division, Korea Food Research Institute, San 516, Baekhyun-dong, Bundang-gu, Sungnam-si, Gyeonggi-do 463-746, South Korea. Tel: 82-31-780-9273, Fax: 82-31-709-9876, E-mail: hschun@kfri.re.kr

μg kg^{-1})의 시료에서 검출되었다고 보고된 바 있다[8]. 한편, 우리나라에서는 1968년 한국인의 건강과 곰팡이 독소와의 연관성이 대두된 이래로 여러가지 곰팡이독소에 관한 연구가 이루어져 오고 있으나 DON과 ZEN에 관한 연구는 외국에 비해 많이 부족한 실정이다[9-15]. DON은 주로 90년대에 제한된 수의 보리와 옥수수 시료를 대상으로 분석되었으나 그 이후에는 검출 및 체계적인 모니터링에 관한 보고가 거의 없는 실정이다.

DON이 밀, 보리에서 발견되는 경우 3-acetyl DON 또는 15-acetyl DON과 같은 유도체들이나 nivalenol과 ZEN 등이 함께 발견되는 것으로 보고되고 있다[6,7]. Speijers 등[16]은 식품 중 곰팡이독소의 동시발생으로 인하여 독소들이 함께 섭취되었을 때 독성의 상승효과를 가져올 수 있다고 보고하였다. 그러나 국내에서 곰팡이독소의 동시발생에 관한 연구는 매우 제한적이어서 곰팡이독소의 동시발생에 대한 연구가 무엇보다 필요하다 하겠다.

따라서 본 연구에서는 DON과 ZEN의 동시검출 가능성이 높은 곡물과 그 가공식품을 선정하여 검출빈도와 오염수준을 알아보고자 하였다. 이를 위하여 2005년과 2006년에 전국 6개 지역에서 70개의 시료를 수집하였고 multifunctional cleanup column과 immunoaffinity cleanup column을 이용하여 정제한 다음 액체크로마토그래프(HPLC)로 분석하였다.

재료 및 방법

재료

Deoxynivalenol(DON)과 zearalenone(ZEN)의 표준시약은 Sigma(St. Louis, Mo, USA)에서 구입하여 DON은 acetonitrile에, ZEN은 methanol에 1 μg ml^{-1}의 농도로 녹인 것을 stock solution으로 하였다. Acetonitrile, methanol, water(HPLC grade)는 Burdick & Jackson(Muskegon, Mi, USA)사에서, ethyl acetate(GR grade)는 Junsei Chemical(Tokyo, Japan)사에서 구입하여 사용하였다.

ZEN 정제용 immunoaffinity column은 Vicam(ZearalaTest, Watertown, Ma, USA)에서, DON 정제용 multifunctional column(Mycosep 227 Trich+)은 Romer Labs(Redhill, Singapore)사로 부터 구입하였고 유리섬유여과지(Whatman GF/A)와 여과지(Whatman No. 4)는 Whatman (Maidstone, UK)사에서 구입하여 사용하였다.

시료전처리

2005년과 2006년에 전국 6개 지역의 7개 시장에서 옥수수 14종, 백미 14종, 보리 14종, 현미 7종, 옥수수통조림 7종, 시리얼 7종, 밀가루 7종을 2-2.5 kg씩 수집하였다. 구입한 시료를 건식 밀(한일, 한국)로 분쇄한 다음 표준체(No.20)를 통과시킨 후 분석하기 전까지 알루미늄 호일 지퍼백에 담아 냉장 온도에서 보관하였다.

Zearalenone 분석법

ZEN 추출은 제조사에서 제공된 protocol을 변형시켜 시행하였다. 분쇄된 시료 25±0.001 g을 비이커에 넣고 60% acetonitrile 100 ml을 가하였다. 그런 다음 균질기(Ultra Turrex, IKA)로 3분 동안 고속으로 혼합한 다음 여과지(Whatman No.4)로 여과하였다. 여과액 10 ml을 65 ml phosphate buffered saline(PBS, pH 7.4)에 넣어 혼합하였다. 이 때 혼합액이 투명하지 않을 경우에는 유리섬유여과지(Whatman GF/A)로 재여과하는 과정을 거쳤다. 10 ml PBS를 흘려 immunoaffinity column을 안정시킨 다음 여과액 30 ml을 column에 가해 주었다. 이 때 유출 속도는 초당 1-2 방울을 초과하지 않도록 실시하였다. 그런 다음 증류수 15 ml로 column을 세척한 후 acetonitrile 5 ml로 ZEN을 용출시킨 다음 3 ml 공기를 통과시켜 column에 남은 액을 모두 용출시킨 액을 모아 감압건고시켰다. 이를 methanol 0.5 ml에 재용해한 후 0.2 μm syringe filter로 여과한 다음 HPLC에 20 μl 주입하였다.

Deoxynivalenol 분석법

DON분석은 영국 FSA(2005)의 분석법에 따라 실시하였다. 즉, 분쇄한 시료 20±0.002 g을 비이커에 무게를 단 다음 ACN-Water(84:16) 100 ml을 가하였다. 균질기(Ultra Turrex, IKA)로 3분 동안 고속으로 균질시킨 다음 여과지(Whatman No.4)로 여과하였다. 그런 다음 여과액 10 ml을 test tube에 넣고 Mycosep #227 column으로부터 액이 빠져 나오지 않도록 조심스럽게 천천히 눌러 주었다. Column 통과액 5 ml을 수기에 담아 약 1 ml 정도로 농축한후 농축액을 test tube에 옮겨 담고 포화식염수 0.5 ml을 넣은 다음 vortex하였다. 상분리가 이루어진 후 상층액을 test tube에 담고 하층액에 다시 ethyl acetate 2 ml을 넣고 vortex하는 과정을 두 번 반복하였다. 그런 다음 상층액을 모아 50°C에서 질소를 이용하여 건고시킨 후 이동상 용액 0.5 ml에 재용해 하였다. 이를 0.2 μm syringe filter로 여과한 후 HPLC에 50 μl 주입하였다[17].

HPLC 분석조건

HPLC는 Jasco HPLC system을 이용하여 분석하였다. Column은 C18 reverse phase Synergi Hydro(250 mm × 4.6 mm, 4 μm)을 이용하였고 오븐 온도는 40°C로 설정하였다. ZEN분석을 위한 이동상은 acetonitrile/methanol/water 10/54/36 (v/v/v, 15 mM ammonium acetate), 유속은 1 ml/min, 검출기는 형광검출기를 이용하여 excitation wavelength 271 nm, emission wavelength 452 nm에서 검출하였다[18]. DON분석을 위한 이동상은 acetonitrile/water 17/83(v/v), 유속은 0.7 ml/min, UV 검출기 파장은 220 nm에서 분석하

였다.

LC-MS에 의한 확인

DON은 Quattro LC Triple Quadrupole Tandem Mass sectrometer(Waters)를 사용하였고 ESI negative mode에서 source temperature 80°C, desolvation temperature 200°C, desolvation과 con의 gas flow가 각각 492 및 59 L/h, capillary voltage 30v, collision energy 3v, extractor voltage 3v이었다. ZEN은 LCQ DECA XP(Thermo Finnigan) Mass spectrometer를 이용하여 DON 분석과 같은 조건에서 확인하였다.

결과 및 고찰

분석법 검증

DON과 ZEN의 분석법을 모니터링에 앞서 그 유효성을 각각 검증한 결과는 Table 1과 같다. DON의 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)는 S/N ratio를 3:1과 6:1의 수준으로 정하여 측정해 본 결과 각각 4.4와 11.1 μg kg^{-1}이었고 회수율(recovery)은 300-1000 μg kg^{-1} 농도범위에서 3회 독립반복 실험한 결과 92-95% 수준이었다. RSDr로 나타낸 재현성(intra-laboratory reproducibility)은 0.2-4.3% 수준으로 신뢰할 수 있는 결과를 얻었다. 한편, ZEN의 분석법을 검증해 본 결과 LOD와 LOQ는 각각 3.4와 10.1 μg kg^{-1}이었고 이는 S/N ratio를 3:1과 5:1로 정하여 얻은 값이다. 회수율은 20-100 μg kg^{-1}의 농도범위에서 3회 반복 실험한 결과 90-121%이였고 낮은 농도에서 다소 높은 값을 나타내었다. 재현성은 2.3-7.4% 수준이었다. 본 연구에서 실행한 방법은 코덱스 식품첨가물 및 오염물질 분과위원회(CCFAC)에서 DON 분석법에 대해 제시한 성능기준(performance criteria)인 회수율 60-110%(100-500 μg kg^{-1} 농도), 70-120%(500 μg kg^{-1} 이상 농도), RSDr <20%을 만족하였다[19]. 2001년 유럽 28개 연구소가 참여한 DON과 ZEN의 분석 연구에서도 대다수의 나라가 본 연구에서 실시한 방법을 채택하여 실시하였다[20].

Table 1. Recoveries, reproducibility, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of the deoxynivalenol and zearalenone analysis in corn sample

Mycotoxin	Spiking levels (μg kg^{-1})	Recoveries (%)	RSDr[a] (%)	LOD[b] (μg kg^{-1})	LOQ[c] (μg kg^{-1})
DON	1000	93	0.6	4.4	11.1
	500	92	0.2		
	300	95	4.3		
ZEN	100	99	3.3	3.4	10.1
	50	105	2.3		
	20	121	7.4		

[a] RSDr, intra-laboratory reproducibility (n=3)
[b] Signal to noise ratio was 3:1
[c] Signal to noise ratio was 6:1 for DON, 5:1 for ZEN

두 분석법에 의해 얻은 대표적인 크로마토그램은 Fig. 1에 나타내었다. 옥수수시료에서 DON과 ZEN을 각각 분석한 크로마토그램으로 DON의 retention time은 약 7.3분, ZEN은 12.5분에 검출되었고 분석하고자 하는 물질의 분리능과 효율성은 적합한 수준이었다. 그러나 DON의 크로마토그램은 다소 다른 물질의 피크도 함께 보이므로

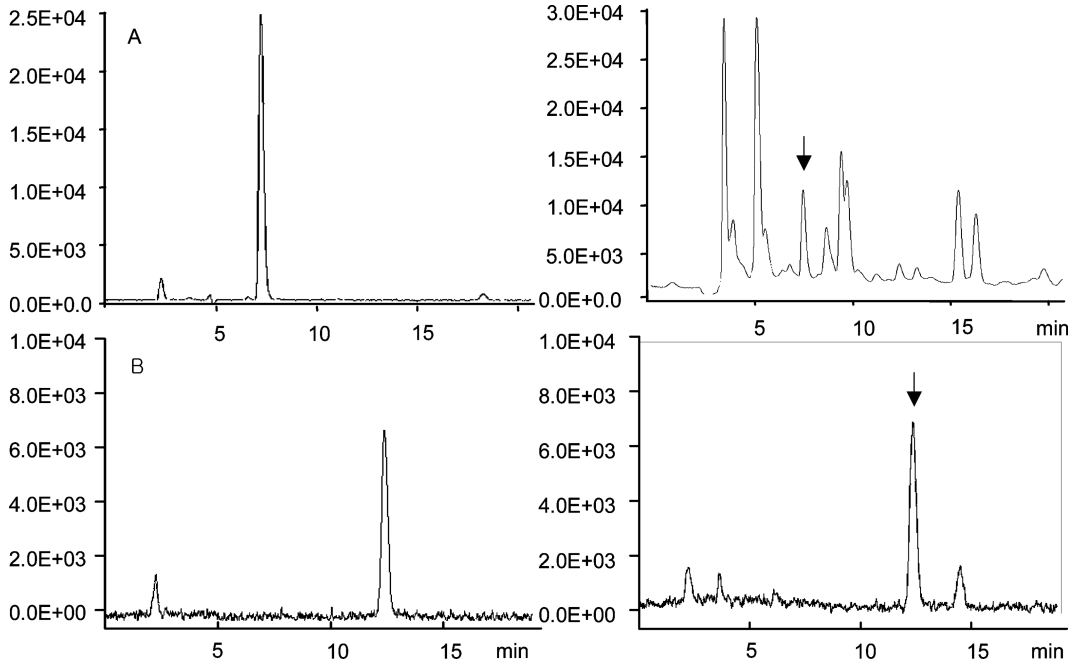

Fig. 1. Representative HPLC chromatogram of DON (A) and ZEN (B) in naturally contaminated corn (left: standard, right: sample).

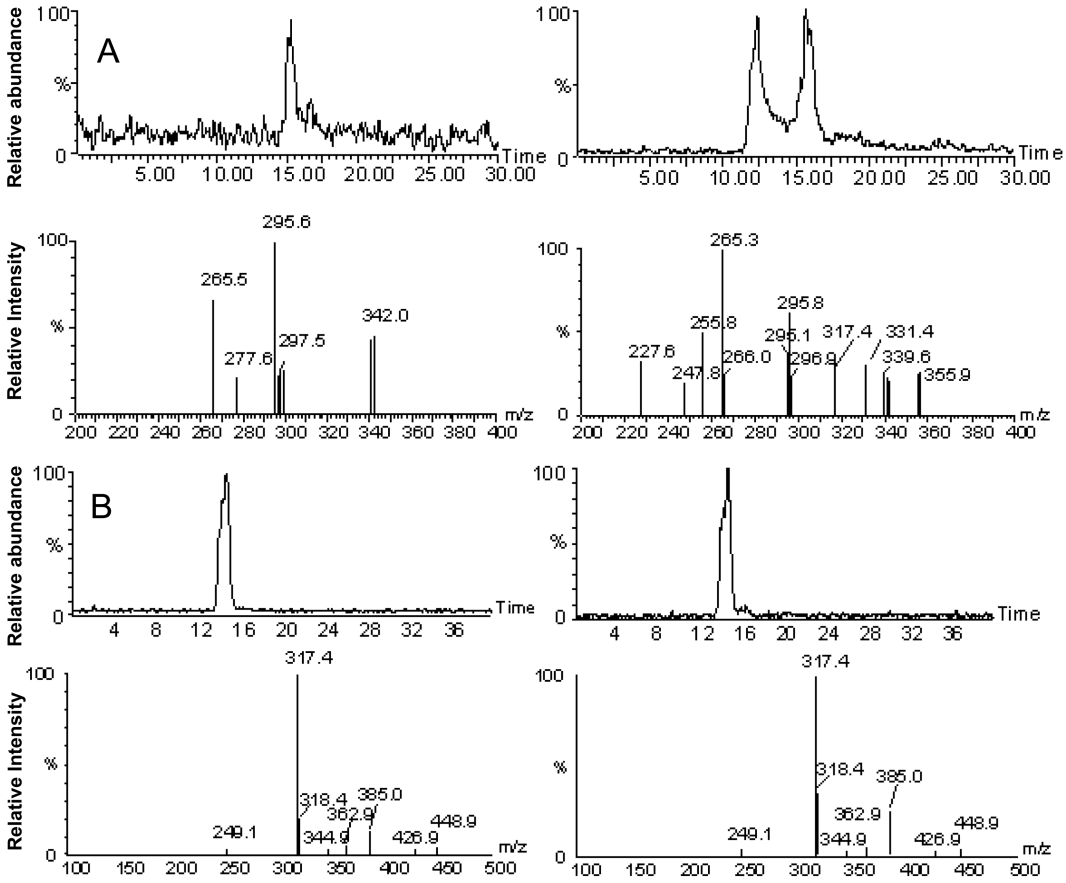

Fig. 2. LC-MS spectrum of deoxynivalenol (A) and zearalenone (B) in ESI negative mode (left: standard, right: sample).

multifunctional column으로 정제한 후 immunoaffinity column과 같은 정제방법이 추가된다면 다른 물질의 피크가 좀 더 제거된 크로마토그램을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

한편, HPLC 분석에서 DON의 오염정도가 비교적 높게 나타난 시료에 대해 LC-MS로 확인한 결과는 Fig. 2와 같다. DON의 경우, ESI(electrospray ionization) negative mode로 이온화시킨 후 분자량 대 질량비(m/z) 295에서의 크로마토그램(extracted ion chromatogram : XIC)을 얻은 결과 두 개의 피크가 나타났다. 15분대에서 검출된 피크의 이온화된 분자량을 알아본 결과 DON의 $[M-H]^-$인 m/z 295.8와 DON의 30amu(atomic mass unit)인 CH_2O가 분리된 m/z 265.3이 확인되었다. ZEN은 분자량이 318인 저분자물질로 ESI(electrospray ionization) negative mode로 m/z 317에서 TIC(total ion chromatogram)를 얻었고 14.6분에 검출된 피크의 분자량을 알아본 결과 이온화된 분자량이 317.4인 물질로 ZEN임을 확인하였다.

DON과 ZEN 분석

상기 유효성이 검증된 두 분석법을 이용하여 2005년과 2006년에 걸쳐 옥수수, 백미, 보리, 현미, 옥수수통조림, 시리얼, 밀가루 등 7종에 대해 총 70개 시료를 수집하여 분석하였다. 그 결과는 Table 2와 Table 3에 나타낸 바와 같다. DON은 70개 시료 중 37개 시료에서 평균 7.4-379.4 μg kg^{-1}수준으로 검출되었다. DON의 검출빈도가 가장 높은 시료는 옥수수통조림이고 다음으로 보리, 옥수수 순이였다. 그리고 오염정도가 가장 높았던 시료는 옥수수로 1842.3 μg kg^{-1}수준이었다. 이러한 수준은 영국, 프랑스, 독일, 오스트리아 등 19개국에서 설정하고 있는 DON 규제치인 750 μg kg^{-1}보다 약 2.5배 초과된 수준이다. 그러나 이 시료를 제외한 모든 시료는 규제치 이하의 수준을 나타내었다. 한편, ZEN은 70개 시료 중 17개 시료에서 검출되었고 평균 오염범위는 22.0-42.8 μg kg^{-1}으로 낮은 오염수준을 보였다. 특히 현미의 경우 비록 오염수준은 낮았지만 모든 시료에서 검출되었다. 그러나 백미, 옥수수통조림, 시리얼, 밀가루 시료에서는 ZEN이 검출되지 않았다. ZEN은 1000 μg kg^{-1}(8개국), 200 μg kg^{-1}(5개국), 100 μg kg^{-1}(2개국), 60 μg kg^{-1}, 50μg kg^{-1}수준에서 17개국에서 규제하고 있으나 우리나라, EU, 미국, 프랑스, 캐나다, 일본 등은 아직 규제치를 설정하지 않은 실정이다[4]. 본 연구에서 조사된 시료 가운데 외국의 가장 낮은 규제치인 50 μg kg^{-1}을 초과하는 시료는 없었다.

Table 2. Incidence and levels of deoxynivalenol in cereal grains collected in 2005 and 2006

Sample	Number of sample analysed	Number of positive samples (%)	Average[a] (μg kg^{-1})	Median (μg kg^{-1})	Maximum (μg kg^{-1})
Corn	14	10 (71)	379.4	235.8	1842.3
Polished rice	14	6 (43)	28.4	0	48.2
Barley	14	11 (39)	37.4	34.4	99.7
Unpolished rice	7	2 (29)	7.4	7.4	9.3
Canning corn	7	6 (86)	66.3	40.2	187.4
Breakfast cereals	7	0	0	0	0
Wheat flour	7	2	3.3	0	17.8

[a] in positive samples

Table 3. Incidence and levels of zearalenone in cereal grains collected in 2005 and 2006

Sample	Number of sample analysed	Number of positive samples (%)	Average[a] (μg kg^{-1})	Median (μg kg^{-1})	Maximum (μg kg^{-1})
Corn	14	9 (64)	42.8	27.5	174.9
Polished rice	14	0	0	0	0
Barley	14	1 (7)	33.3	33.3	33.3
Unpolished rice	7	7 (100)	22.0	12.4	60.7
Canning corn	7	0	0	0	0
Breakfast cereals	7	0	0	0	0
Wheat flour	7	0	0	0	0

[a] in positive samples

벨기에에서 유기농 밀시료 중 DON과 ZEN의 오염정도를 분석한 결과 2002년 시료에서는 각각 101-1184 μg kg^{-1}와 8-86 μg kg^{-1} 수준으로 오염되었고 2003년 시료의 경우 DON은 106-226 μg kg^{-1} 수준으로 오염되었으나 ZEN은 검출되지 않았다고 보고되었다[21]. 또한, 핀란드에서 곡물 중 Fusarium 곰팡이독소를 분석한 결과 7개 시료 가운데 1개 시료에서 낮은 농도로 두 독소가 동시에 검출되었고[22] 중동 카타르(Qatar)에서는 DON이 106개 시료 중 4개 시료에서, ZEN은 13개 시료에서 200 μg kg^{-1} 이하의 수준으로 검출되었다[23]. 국내의 경우, 1993년 보리에서 DON과 ZEN 오염현황을 알아본 결과 각각 89.7%,와 51.3%의 검출빈도를 나타내었고 오염수준은 각각 170 μg kg^{-1}과 287 μg kg^{-1}이었다. 한편, 옥수수는 DON과 ZEN의 검출빈도가 각각 65.2%와 17.4%이었고 평균오염농도는 각각 310 μg kg^{-1}와 151 μg kg^{-1} 이었다[10]. 또한, 손 등[15]은 곰팡이가 발생한 옥수수와 발생하지 않은 옥수수에서 DON과 ZEN을 분석한 결과 DON은 각각 94.4%와 22.9%로 검출되었고 ZEN은 각각 88.9%와 20%로 검출되었다.

두 곰팡이독소가 동시 검출된 시료를 검토해 본 결과 DON과 ZEN은 70개 시료 가운데 DON은 25개 시료에서, ZEN은 5개 시료에서 검출되었다. DON과 ZEN이 동시에 검출된 시료는 12개 시료로 DON이 검출된 시료 중 50%의 시료에서 ZEN도 같이 검출됨을 알 수 있었다. 그러나 28개 시료에서는 DON과 ZEN이 검출되지 않았다. DON 및 ZEN과 같은 곰팡이독소는 기후, 수확 전·후 관리, 저장, 유통 등의 여러 요인에 영향을 받기 때문에 동일 식품이라도 검출 빈도는 달리 나타날 수 있어 정확한 노출평가를 위해서는 적어도 5년 이상의 지속적인 모니터링이 요구된다고 할 수 있겠다. DON과 ZEN이 동시 검출된 시료는 옥수수 9개, 보리 1개, 현미 2개 시료이고 옥수수는 검출빈도뿐만 아니라 비교적 높은 오염수준을 보였다(Fig. 3). 일본에서 1998년 16개 옥수수 시료 중 Fusarium 곰팡이독소를 분석한 결과 2개 시료에서 DON과 ZEN이 각각 27 μg kg^{-1}과 12 μg kg^{-1} 수준으로 검출되었다[24]. Boeira 등[25]이 DON과 ZEN의 상승작용에 대해 연구한 결과 저농도에서는 별 다른 영향을 끼치지 않았으나 높은 농도에서는 효모의 성장을 저해하는 부작용을 초래하였다고 보고하였다. ZEN과 DON의 복합노출이 사람의 건강에 미치

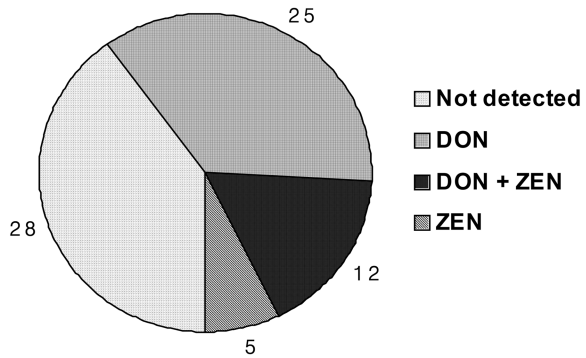

Fig. 3. The contamination of DON and ZEN in the tested sample. Value represents number of samples detected.

는 위해는 아직 많은 연구가 필요하다. ZEN은 2000년 JECFA에서 가장 민감한 동물인 돼지를 대상으로 수행한 15일간 실험결과의 무독성용량인 40 μg/kg body weight를 바탕으로 종간, 개체간 불확실성 차이를 반영하여 잠정적 일일 허용치(PMTDI)를 0.5 μg/kg body weight/day로, 유럽식품과학위원회(EU Scientific committee for food)에서는 0.2 μg/kg body weight/day로 제안하고 있다. 한편, DON은 마우스에서 만성식이연구를 토대로 잠정적 일일 허용치를 1 μg/kg body weight/day로 제안하였고 JECFA는 측정평균값과 GEMS/Food regional diets의 식이섭취량 자료에 따라 추정한 DON의 섭취량을 검토한 결과 5지역 중 4지역에서 PMTDI를 초과하는 것으로 평가하였다[2]. 곰팡이독소와 같은 위해물질의 섭취로 인한 위해평가는 지속적이고 광범위한 모니터링 자료를 토대로 실시해야하므로 향후 추가적으로 ZEN과 DON의 모니터링이 이루어져야 한다고 생각된다.

요 약

전 세계 인구의 주식인 곡물에 주로 오염되는 Fusarium 곰팡이독소인 DON과 ZEN을 70개 시료(옥수수, 백미, 현미, 보리, 옥수수통조림, 시리얼, 밀가루)에서 HPLC를 이용하여 분석하였다. DON은 70개 시료 중 37개 시료에서 7.4-379.4 μg kg^{-1} 수준으로 검출되었고, ZEN은 17개 시료에서 22.0-42.8 μg kg^{-1} 수준으로 검출되었다. 검출된 시료 중 12개 시료는 DON과 ZEN이 동시에 검출되었고 평균 오염농도는 319.7 μg kg^{-1}과 37.3 μg kg^{-1}이었다. 본 연구에서 곡물시료 중 DON 및 ZEN의 오염수준은 높지 않았으나 곰팡이독소의 생성은 기후변화의 영향을 많이 받기 때문에 이를 반영한 오염도 자료가 향후 지속적으로 축적되어야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 한국식품연구원 기관고유연구사업과 식품의약품안전청 학술용역연구사업의 연구지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. Placinta, C.M., D'Mello, J.P.F., and Macdonald, A.M.C.: A review of world wide contamination of cereal grains and animal feed with Fusarium mycotoxins. *Anim. Feed Sci. Technol.*, **78**, 21-37 (1999).
2. JECFA: Deoxynivalenol. who Food Additives Series 47, WHO, 2001. http://.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v47je05/htm.
3. Larsen, J.C., Hunt, J., Perrin, I., and Ruckenbauer, P.: Workshop on trichothecenes with a focus on DON: summary report. *Toxicol. Lett.*, **153**, 1-22 (2004).
4. FAO: Worldwide regulations for mycotoxins in food and fees in 2003. FAO food and nutrition paper. 81 (2004).
5. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.
6. Food Standard Agency: Survey of retail cereal products for trichothecenes and zearalenone. 35 (2003).
7. Rasmussen, P.H., Ghorbani, F., and Berg, T.: Deoxynivalenol and other Fusarium toxins in wheat and rye flours on the Danish market. *Food Addit. Contam.*, **20**, 396-404 (2003).
8. Schollenberger, M., Mller, H.-M., Rfle, M., Terry-Jara, H., Suchy, S., Plank, S., and Drochner, W.: Natural occurrence of Fusarium toxins in soy food marketed in Germany. *Int. J. Food Microbiol.*, **113**, 142-146 (2007).
9. Lee, U.S., Jang, H.S., Tanaka, T., Hasegawa, A., Oh, Y.J., and Ueno, Y.: The coexistence of the Fusarium mycotoxins nivalenol, deoxynivalenol and zearalenone in Korean cereals harvested in 1993. *Food Addit. Contam.*, **2**, 185-192 (1985).
10. Kim, J.C., Kang, H.J., Lee, D.H., Lee, Y.W., and Yoshizawa, T.: Natural occurrence of Fusarium mycotoxins (Trichothecences and Zearalenone) in barley and corn in Korea. *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**, 3798-3802 (1993).
11. Kim, J.C., Park, A.R., Lee, Y.W., Youn, H.J., and Cha, S.H.: Variation in trichothecences and zearalenone production by Fusarium graminearum isolates from corn and barley in Korea. *Korean J. Microbiol.*, **31**, 312-317 (1993).
12. Ryu, J.C., Yang, J.S., Song, Y.S., Kwon, O.S., Park, J., and Chang, I.M.: Survey of natural occurrence of trichothecence mycotoxins and zearalenone in Korean cereals harvested in 1992 using gas chromatography/mass spectrometry. *Food Addit. Contam.*, **13**, 333-341 (1996).
13. Shim, W.B., Kim, J.C., Seo, J.A., and Lee, Y.W.: Natural occurrence of trichothecenes and zearalenone in Korean and imported beers. *Food Addit. Contam.*, **14**, 1-5 (1997).
14. 이향범, 손동화, Kosaka, K. and Ueno, Y.: 옥수수 중 deoxynivalenol의 검출을 위한 효소면역측정법의 개발. *한국미생물생명공학회*, **25**, 414-419 (1997).
15. Sohn, H.B., Seo, J.A., and Lee, Y.W.: Co-occurrence of Fusarium mycotoxins in mouldy and healthy corn from Korea. *Food Addit. Contam.*, **16**, 153-158 (1999).
16. Speijers, G.J.A. and Speijers, M.H.M.: Combined toxic effects of mycotoxins. *Toxicol. Lett.*, **153**, 91-98 (2004).
17. Food Standards Agency: Food standards agency information bulletin on methods of analysis and sampling for foodstuffs. 59 (2005).
18. Songsermsakul, P., Sontag, G., Cichna-Markl, M., Zentek, J., and Razzazi-Fazeli, E.: Determination of zearalenone and oats metabolites in urine, plasma and faeces of horses by HPLC-APCI-MS. *J. Chromatogr. B*, **843**, 252-261 (2006).
19. European Community Comments for the CCFAC, 37th Session. Deoxynivalenol contamination in cereals (CX/FAC 05/37/25). The Hague, The Netherlands, 25-29 April (2005).
20. Josephs, R.D., Schuhmacher, R., and Krska, R.: International

interlaboratory study for the determination of the Fusarium mycotoxins zearalenone and deoxynivalenol in agricultural commodities. *Food Addit. Contam*., **18**, 417-430 (2001).
21. Larondelle, Y., Motte, J-C., Peeters, J., Van Peteghem, C., and Schneider, Y-J.: Mycotoxin contamination of regular and organic foodstuffs. Scientific Support Plan for a Sustainable Development Policy. Project CP/30, Belgium, March (2005).
22. Eskola, M., Rizzo, A., and Soupas, L.: Occurrence and amounts of some Fusarium toxins in Finnish cereal samples in 1998. *Acta Agric. Scand., Sect. B, Soil and Plant Sci.*, **50**, 183-186 (2000).
23. Abdulkadar, A.H.W., Al-Ali, A.A., Al-Kildi, A.M., and Al-Jedah, J.H.: Mycotoxins in food products available in Qatar. *Food Control*, **15**, 543-548 (2004).
24. Sardjono, N.A., Yasmashita, A., and Yoshizawa, T.: Natural co-occurrence of aflatoxins and Fusarium mycotoxins (fumonisins, deoxynivalenol, nivalenol and zearalenone) in corn from Indonesia. *Food Addit. Contam*., **15**, 337-384 (1998).
25. Boeira, L.S., Bryce, J.H., Stewart, G.G., and Flannigan, B.: The effect of combinations of Fusarium mycotoxins (deoxynivalenol, zearalenone and fumonisin B_1) on growth of brewing yeasts. *J Appl. Microbiol.*, **88**, 388-403 (2000).