KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 40, No. 3, pp. 354~359 (2008)

KOREAN JOURNAL OF
한국식품과학회지
FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY

©The Korean Society of Food Science and Technology

HPLC-FLD 및 LC-MS/MS에 의한 두류 중 제랄레논 오염실태 조사

장미란*・이창희・이효정・김지연・손상혁・신춘식・김소희・김대병
부산지방식품의약품안전청 시험분석센터

A Survey of Zearalenone in Beans Using High Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detector (HPLC-FLD) and Ultra Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS)

Mi-Ran Jang*, Chang-Hee Lee, Hyo-Jung Lee, Ji-Yeon Kim, Sang-Hyuk Son, Choon-Shik Shin, So-Hee Kim, and Dai-Byung Kim
Test & Analytical Center, Busan Regional KFDA

Abstract A survey for zearalenone contamination was conducted on 27 soy bean samples, 27 red bean samples, 16 black bean samples, 19 *seoritae* samples, 14 *seomoktae* samples, for a total of 127 commercial Korean samples. Zearalenone was quantified by the immunoaffinity column clean-up method with high performance liquid chromatography-fluorescence detection (HPLC-FLD), and was confirmed by liquid chromatography tandem mass spectrometry(LC-MS/MS). The limits of detection and quantification were 2.0 μg/kg and 6.0 μg/kg, respectively. The recovery in the beans ranged from 82.2 to 98.4%. According to HPLC-FLD, zearalenone was detected in 13 samples (10.2% incidence), including 1 soybean and 12 red bean samples. The zearalenone contamination levels were in the range of 8.01~38.98 μg/kg. Finally, LC-MS/MS analysis was conducted in the contaminated samples to verify the results of HPLC-FLD. The LC-MS/MS results confirmed the presence of zearalenone in all 13 samples. The contamination level was lower than that of EU, which is below 100 μg/kg for raw grains.

Key words: mycotoxin, zearalenone, immunoaffinity column, beans

서 론

제랄레논(zearalenone)은 *Fusarium* 속 곰팡이가 생성하는 독소로 *Fusarium graminaearum*, *Fusarium moniliforme* 등에 의해 주로 생성되며 비교적 열에 안정하여 조리, 가공 후에도 분해되지 않는다(1). 체내에 흡수되어 대부분 배출되나 일부는 자궁, 고환, 난소 등에 전달되어 과에스트로겐증, 유산, 불임 등 생식에 관련된 독성을 주로 유발하는 것으로 알려져 있다(2-4). 전 세계적으로 발생 빈도가 높은 곰팡이독소인 아플라톡신은 주로 열대 및 아열대 지역에서 발견되는데 비해 제랄레논은 5-20°C의 저온, 저산소의 환경인 온대 및 한대지역에서 생산되는 농산물에서 흔히 발생되므로(5) 온대지역에 해당되는 우리나라, 미국, 유럽, 아시아와 같은 지역에서 생산된 농산물은 *Aspergillus* 속 곰팡이 독소보다는 *Fusarium* 곰팡이 독소에 오염될 가능성이 높을 것으로 예상된다.

덴마크에서는 1998년부터 2001년 사이에 수확된 밀, 보리 및 호밀을 분석한 결과 시료 20%에서 제랄레논이 검출되었고(6), 독일에서는 콩제품을 분석한 결과 제랄레논이 최고 214 μg/kg 수준으로 검출되었으며 옥수수에서 85%(48 μg/kg)의 시료에서 검출되었다는 국외 연구가 보고된 바 있다(7). 국내에서는 Kim 등(8)이 보리에서 287 μg/kg 검출사례를 보고하였고 Hyun 등(9)은 옥수수, 보리, 밀가루 등을 분석한 결과 옥수수에서 최고 174.9 μg/kg 검출되었다고 보고한 바 있지만 대부분 시료가 보리, 옥수수, 밀 등 곡류에 제한적으로 모니터링 됨으로 전반적인 농산물에 대한 오염실태조사가 많이 부족한 실정이다.

제랄레논에 대한 기준이 설정되어 있는 유럽연합은 가공되지 않은 곡류에 대하여 100 μg/kg, 가공되지 않은 옥수수는 200 μg/kg으로 규격 관리하고 있으며, JECFA(The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)에서는 가장 민감한 동물인 돼지를 대상으로 수행한 15일간 실험결과의 무독성용량인 40 μg/kg body weight를 바탕으로 종간, 개체간 불확실성 차이를 반영하여 잠정적 최대 허용 일일 섭취량(provisional maximum tolerable daily intake, PMTDI)을 0.5 μg/kg body weight/day로, 유럽식품과학위원회(EU scientific committee for food)에서는 0.2 μg/kg body weight/day으로 제안하였다(10,11).

제랄레논의 분석방법은 thin layer chromatography(TLC)법(12), enzyme linked immuno sorbent assay(ELISA)(13), gas chromatography(GC), gas chromatography mass spectrometer(GC-MS)(14) 및 high performance liquid chromatography(HPLC), high performance liquid chromatography mass spectrometry(HPLC-MS)

*Corresponding author: Mi-Ran Jang, Hazard Substances Analysis Team, Test & Analytical Center, Busan Regional Korea Food & Drug Administration, Busan 608-829, Korea
Tel: 82-51-610-6221
Fax: 82-51-610-6199
E-mail: jmr97@hanmail.net
Received March 12, 2008; revised May 26, 2008;
accepted May 31, 2008

(15,16,17)를 사용하는 방법이 알려져 있으며 정제법은 multifunctional column을 이용하거나 Sep-Pak silica cartridge를 이용한 방법이 사용되어 왔으나 최근 들어 immunoaffinity column(IACs)을 이용한 신속하고 간편한 정제법이 제시되고 있다(17). 곰팡이독소는 식품에 ppm 또는 ppb로 미량 존재하기 때문에 정제, 농축 및 고감도의 장비가 요구되어져 형광검출기를 장착한 HPLC와 IACs를 이용한 연구보고도 많이 제시되고 있다(1,17).

따라서 본 연구에서는 대두, 붉은콩, 검정콩, 녹두 등 두류에 대하여 immunoaffinity column으로 정제 후 HPLC fluorescence detection(HPLC-FLD)로 분석하는 방법을 이용하여 제랄레논에 대한 오염실태를 조사하고 또한 제랄레논이 검출된 시료에 대하여 LC-MS/MS로 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

2007년 4월부터 9월까지 시중 유통 농산물 중 대두, 붉은콩, 검은콩, 녹두, 서리태(속청), 서목태(약콩) 6품목을 서울, 부산, 대전, 대구 등 전국 대도시를 비롯하여 10개 지역의 대형 할인마트, 재래시장 등에서 수집하였다. 대두 27건, 붉은콩 27건, 검정콩 16건, 녹두 24건, 서리태 19건, 서목태 14건 총 127건 시료에 대하여 제랄레논 오염실태를 조사하였다. 모든 시료는 포장단위(500 g~1 kg) 전체를 분쇄기로 균질화하여 –20°C 냉동상태로 보관하면서 사용하였다.

시약 및 표준물질

제랄레논 표준품은 Sigma Chemical Co.(St Louis, MO, USA)에서 구입하였으며 추출 및 분석에 사용되는 acetonitrile, methanol은 HPLC 용으로 Merck Co.(Darmstadt, Germany) 제품을 사용하였다. Sodium chloride(Merck Co.), *n*-hexane(Merck Co.) 등 분석 사용된 모든 시약 및 용매는 특급 및 그 이상의 수준으로 사용하였다.

표준용액 조제

표준품을 methanol에 녹여 2,500 μg/mL 농도로 조제한 다음 75% methanol로 최종 농도가 5 ng/mL, 10 ng/mL, 25 ng/mL, 50 ng/mL, 75 ng/mL, 100 ng/mL가 되도록 희석하여 검량선용 표준용액으로 하였다.

정제용 칼럼 및 분석장비

실험에 사용된 제랄레논 정제 immunoaffinity column은 zearala test(Vicam, Watertown, MA, USA)을 이용하였다. 이 칼럼은 1 mL syringe에 제랄레논 특이성을 지닌 monoclonal antibody가 부착된 sepharose가 충진된 것으로 완충액이 채워져 있으며 사용 유효기간은 실온에서 1년이다. 분석장비는 고속액체크로마토그래피(HPLC Shiseido SI-2, Tokyo, Japan) 및 ultra performance liquid chromatograhy(UPLC) ACQUITY^{TM}/Micromass Quattro Premier XE API triple-quadrupole mass spectrometer(UPLC-MS/MS, Micromass, Manchester, UK)를 사용하였다.

Table 1. HPLC conditions for the determination of zearalenone in beans

Parameters	Operation conditions
Instrument	HPLC(Shiseido SI-2)
Column	Capcellpak C_{18} UG120 (3.0 mm×250 mm, 5 μm)
Mobile phase	Acetonitrile : methanol : water = 10 : 55 : 35 (v/v/v)
Flow rate	0.5 mL/min
Detector	Fluorescence detector Ex. wavelength : 275 nm Em. wavelength : 450 nm
Temperature	40°C
Injection volume	10 μL

Table 2. LC-MS/MS conditions for the confirmation of zearalenone

Instrument	Parameter	Condition
Liquid chromatography (Waters, ACQUITY UPLC)	Column	ACQUITY UPLCTH BEH C_{18} (Waters, 2.1 mm×50 mm, 1.7mm)
	Mobile phase	Solvent A(80) : 0.1% Formic acid in distilled water Solvent B(20) : 0.1% Formic acid in acetonitrile
	Flow rate	0.25 mL/min
	Injection volume	10 μL
MS/MS (Waters, Micromass Quattro Premier XE)	Ionization mode	ESI+
	Capillary (kV)	3.5
	Source temp. (°C)	120
	Desolvation temp. (°C)	400
	LM/HM resolution	14.0 / 14.0
	Ion energy	1.0
	Entrance/ Exit	1 / 1
MRM mode	Precursor ion (m/z)	319
	Product ion (m/z)	319>203 (Quantification) 319>185 (Confirmation)
	Dwell time (s)	0.1
	Con voltage (V)	22
	Collision energy (eV)	21

시험용액 전처리

균질화한 시료 25 g에 sodium chloride 2 g 및 75% methanol 100 mL를 가하여 20분간 진탕 혼합한 다음 여과지(Adantec No.4)로 여과하고 여액 10 mL에 증류수 20 mL을 혼합하였다. 이 때 혼합액이 현탁할 경우 원심분리(6,000 rpm, 10 min)한 다음 상등액을 사용하였다. 시료 정제를 위해 혼합액 15 mL를 immunoaffinity column으로 로딩(유출 속도를 초당 1-2방울을 초과하지 않도록 함)한 후 증류수 15 mL로 씻고 methanol 5 mL로 제랄레논을 용출시킨 다음 3 mL 공기를 통과시켜 column에 남은 액을 모두 용출시킨 액을 모아 질소가스(40°C, 수욕상)로 농축시켰다. 이를 이동상 용매 1 mL로 녹인 다음 0.45 μm membrane filter를 통과시켜 HPLC용 및 UPLC-MS/MS용 시험용액으로 사용하였다.

HPLC 및 LC-MS/MS 분석조건

제랄레논 정량분석을 위해 3023 pump, 3023 auto injector 그리고 fluorescence detector(excitation 275 nm, emission 450 nm)가 장착된 Shiseido SI-2 시스템을 사용하였다. 칼럼은 capcellpak C_{18} UG120, 이동상은 acetonitrile:methanol:water(10:55:35, v/v/v) 사용하였다(Table 1). 또한 HPLC-FLD로 제랄레논 오염이 확인된 시료는 LC-MS/MS(UPLC ACQUITY™/Micromass Quattro Premier XE API triple-quadrupole mass spectrometer(Micromass, Manchester, UK)를 사용하여 Table 2에 제시된 조건으로 분석하였다.

결과 및 고찰

검량선, 검출한계 및 정량한계

표준용액을 5 ng/mL, 10 ng/mL, 25 ng/mL, 50 ng/mL, 75 ng/mL, 100 ng/mL 농도로 조제하여 검량선을 구한 결과 상관계수(R^2)는 0.9998로 양호한 직선성을 나타내었고 검출한계(limit of detection)는 signal 대 noise 비가 3대 1일 때의 농도, 정량한계(limit of quantification)는 LOD×3일 때의 농도로 구한 결과, 각각 2 μg/kg, 6 μg/kg이었다. Urraca 등(15)에 따르면 검출한계가 3-6 μg/kg, Mateo 등(17)은 4 μg/kg, Jimenez 등(20)은 3 μg/kg로 다른 연구자의 결과 보다 낮은 검출한계를 보였다.

회수율 및 재현성

제랄레논이 오염되지 않은 검은콩, 붉은콩에 최종농도가 각각 5 μg/kg, 10 μg/kg, 25 μg/kg, 50 μg/kg, 75 μg/kg 그리고 100 μg/kg이 되게 제랄레논 표준용액(0.1 μg/mL, 0.5 μg/mL, 50 μg/mL, 250 μg/mL, 500 μg/mL)을 첨가하여 각 시료에 대한 회수율을 검토한 결과, 검정콩 85.2-98.4%, 붉은콩 82.2-91.6%로 양호한 회수율을 보였다. 또한 동일 조건에서 1일 5회 반복 실험하여 재현성을 검토한 결과 RSD가 검정콩, 붉은콩에서 각각 1.45-5.97%, 0.82-6.40%로 비교적 양호한 재현성을 보였다(Table 3).

시료 중 제랄레논 오염도 조사

식품 중 미량 존재하는 제랄레논을 분석하기 위하여 시중 유통되는 농산물 중 대두, 붉은콩, 검은콩, 녹두, 서리태(속청), 서목태(약콩)을 대상으로 총127건 수집하여 오염도를 조사한 결과, 대두(백태) 27건 중 1건(3.7%)에서 37.62 μg/kg 검출되었고 붉은콩(팥) 27건 중 12건 검출되어 44.4%의 검출율을 보였고 그 오염수준은 8.01-38.98 μg/kg이었다. 나머지 시료 검정콩 16건, 녹두 24건, 서리태(속청) 19건, 서목태(약콩) 14건에서는 모두 검출되지 않았다(Table 4). 따라서 전체 시료 127건 중 13건 검출되어 10.2%의 검출율을 보였고 그 오염수준은 8.01-38.98 μg/kg이었다.

Table 3. Recoveries (n=5) of zearalenone from black bean and red bean spiked with standard solution at the levels of 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, and 10.0 μg/mL, respectively

Spiked level (μg/mL)	Measured level (μg/kg)	Recoveries (%) ± RSD (%)	
		Black bean	Red bean
0.1	5	97.2 ± 1.46	88.7 ± 6.40
0.5	25	85.2 ± 1.69	82.2 ± 1.89
1.0	50	88.1 ± 5.97	85.7 ± 0.82
5.0	250	98.4 ± 4.11	89.7 ± 1.75
10.0	500	95.8 ± 1.45	91.6 ± 1.64

Table 4. The incidence and levels of zearalenone in various beans by HPLC/FLD

Type of food	Incidence (positive/analysed samples)		Range of zearalenone levels (μg/kg)
	No.	%	
Beans			
Soybean	1/27	3.7	37.6
Red bean	12/27	44.4	8.01-38.98
Black bean	0/16	-	N.D.[1)]
Mung bean	0/24	-	N.D.
Seoritae[2)]	0/19	-	N.D.
Seomoktae[3)]	0/14	-	N.D.
Total	13/127	10.2	8.01-38.98

[1)]N.D. : Not detected
[2)]*Glycine max merrill*
[3)]*Rhynchosia nolubilis*

제랄레논 표준용액 및 검출된 붉은콩의 HPLC-FLD 크로마토그램을 Fig. 1, 2로 나타냈다. 본 연구결과에서 검출된 제랄레논의 오염수준은 기준이 설정되어 있는 유럽연합(가공되지 않은 곡류:100 μg/kg, 가공되지 않은 옥수수:200 μg/kg)의 기준을 초과하는 것은 없는 것으로 나타났다. 두류에 대한 연구보고를 살펴보면 캐나다 Scott 등(19)은 대두 97건 중 6건에서 5-39 μg/kg 검출되었다고 보고하였고 독일 Schollenberger 등(20-22)은 콩 5건 중 1건에서 7 μg/kg, 콩식품 45건 중 7건에서 2-214 μg/kg, 대두유 14건 중 3건에서 5-46 μg/kg 검출되었다고 보고하였다. 대두의 경우 캐나다의 오염수준과 유사하였고 독일 가공식품인 Soya meal, 대두유에 비해 오염수준이 비교적 낮았다. 본 연구에서 검출율이 가장 높게 나타난 붉은콩는 독일 콩식품에 비해 오염수준이 비슷하거나 낮은 경향을 보였다. 하지만 동 시료의 경우 연구보고가 극히 미비하여 국내외 다른 연구 결과와 직접적 비교는 어려우나, 제랄레논 곰팡이독소에 오염될 가능성이 높아 지속적으로 연구된 옥수수, 보리를 대상으로 그 오염수준을 비교한 결과, 독일(보리:2-311 μg/kg, 옥수수:860 μg/kg이하)(23,24), 캐나다(보리:4-21 μg/kg, 옥수수:5-647 μg/kg)(19) 그리고 한국 박 등(보리:14-171 μg/kg, 옥수수가공품:36-84 μg/kg)(25) 및 전 등(보리:33.3 μg/kg, 옥수수:평균 42.8 μg/kg, 최대 174.9 μg/kg)(26)의 오염수준과 유사하거나 낮은 수준이었다. 모니터링 결과가 유럽연합 기준 이하로 안전한 수준으로 검토되었으나 곰팡이독소는 기후, 수확 전 후 관리, 저장, 유통 등의 여러 요인에 영향을 받기 때문에 동일한 시료라도 오염수준이 달리 나타날 수 있어 정확한 노출평가를 위해서는 지속적인 모니터링이 필요하다고 사료되며 앞으로도 우리나라는 free trade agreement(FTA)와 같은 무역협정으로 인하여 외

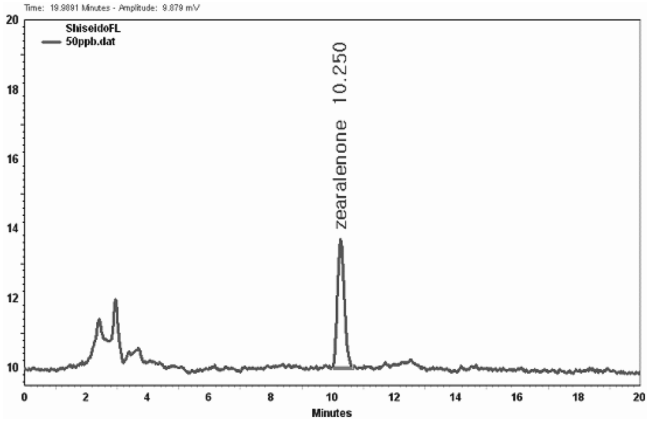

Fig. 1. HPLC/FLD chromatogram of zearalenone standard at 50 μg/kg.

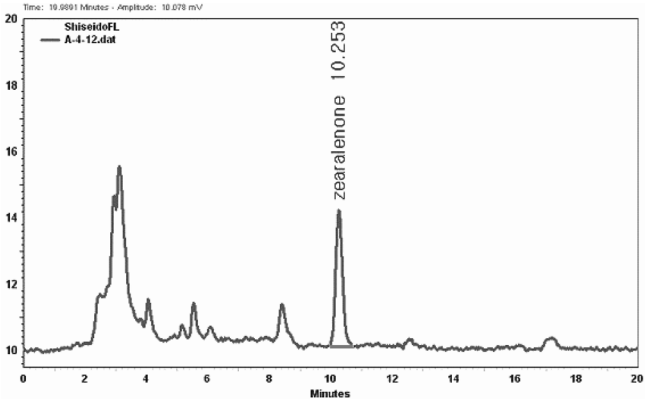

Fig. 2. HPLC/FLD chromatogram of a positive red bean sample was detected zearalenone at 38.98 μg/kg.

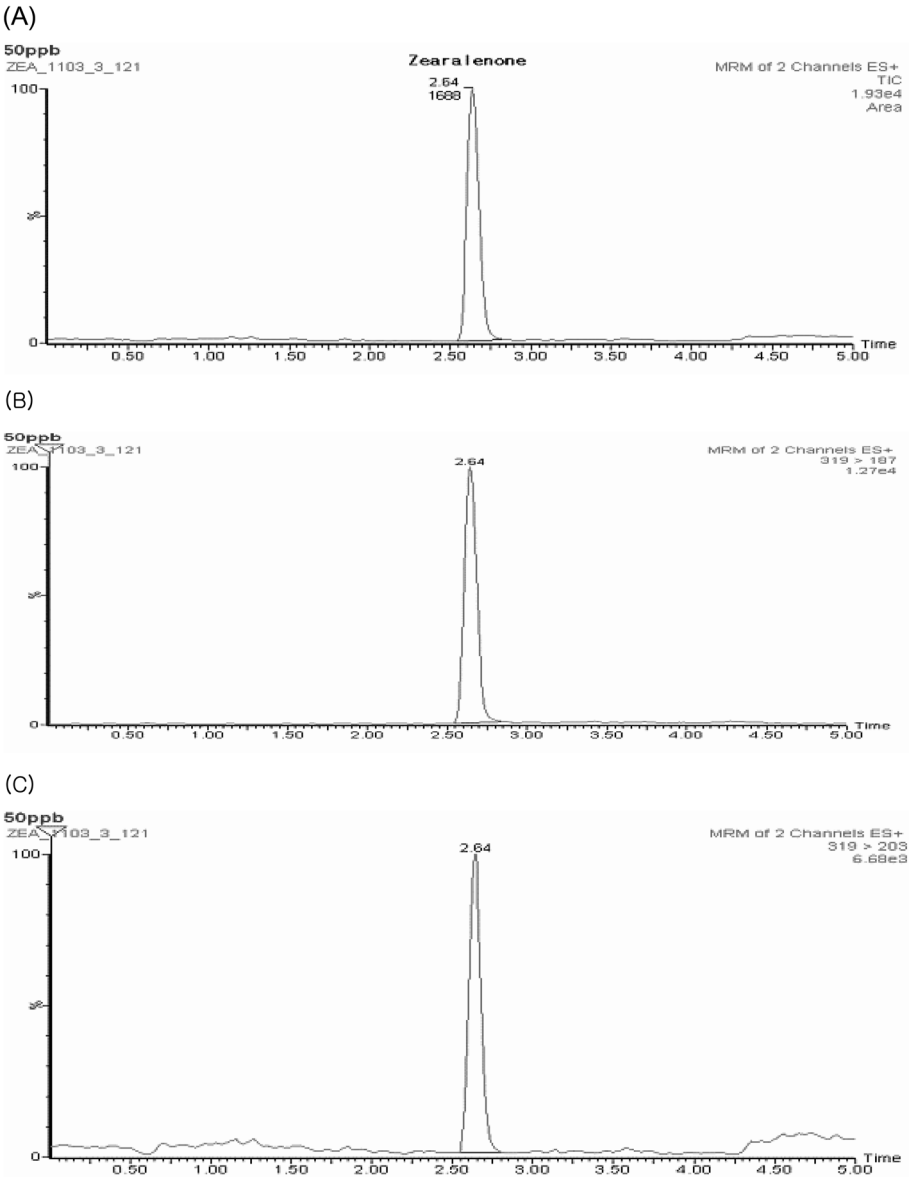

Fig. 3. LC-MS/MS chromatograms of zearalenone standard at 50 μg/kg. (A) Total ion current (TIC) chromatogram of standard, (B) MRM chromatogram of product ion (quantification : 319>187), (C) MRM chromatogram of product ion (confirmation : 319>203).

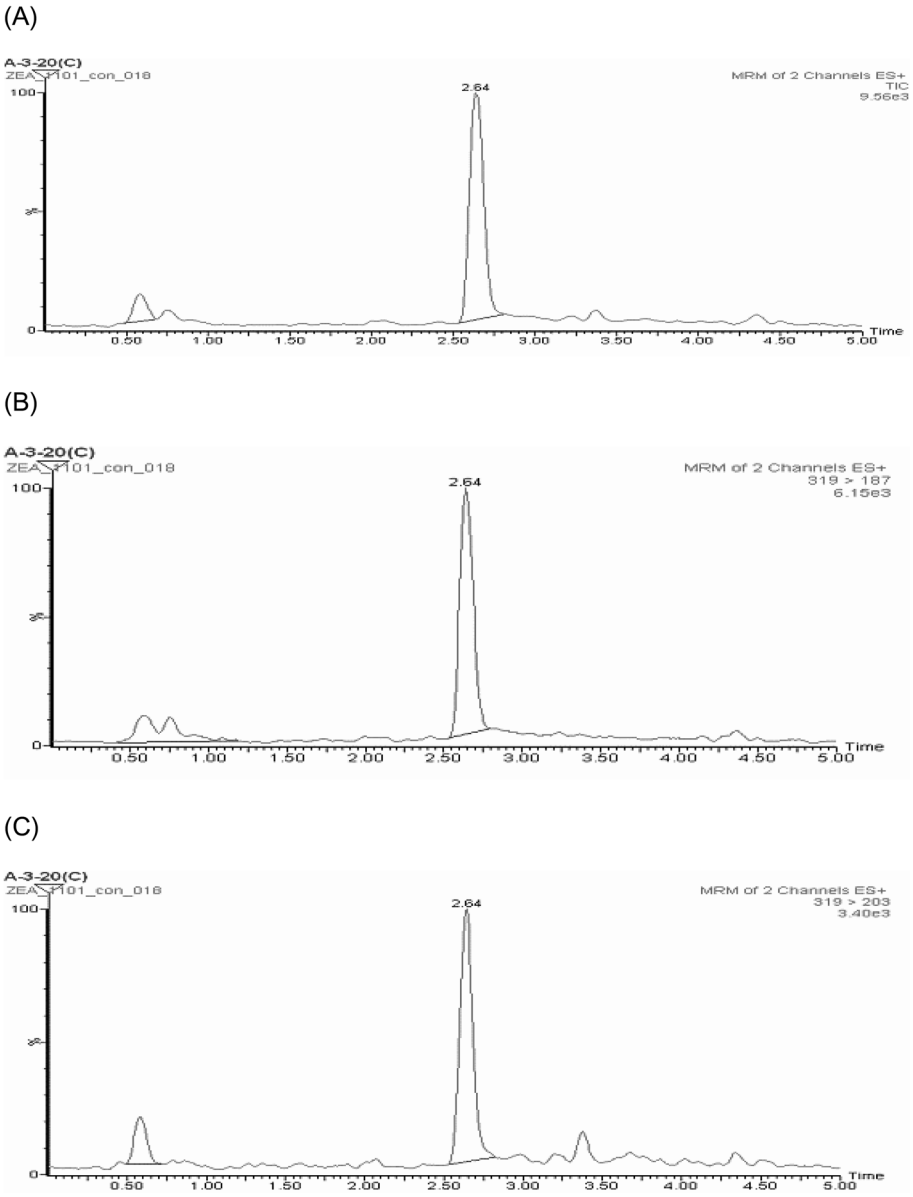

Fig. 4. LC/MS/MS chromatogram of contaminated red bean. (A) Total ion current (TIC) chromatogram of red bean (B), MRM chromatogram of product ion (quantification : 319>187), (C) MRM chromatogram of product ion (confirmation : 319>203).

국 농산물의 수입이 늘어날 것으로 예상되어 식품 안전성확보를 위해 동 곰팡이독소에 대하여 광범위하게 오염실태 조사가 되어야 한다고 생각된다(27-29).

LC/MS/MS을 이용한 검출시료 확인

HPLC/FLD에서 검출된 시료를 LC/MS/MS를 이용하여 확인한 결과 product ion인 185 m/z, 203 m/z을 얻어서 MRM(multiple reaction monitoring) mode로 분석하여 대두 1건, 붉은콩 12건에서 product ion 185 m/z, 203 m/z을 확인하였다. 검출 시료 13건 모두 제랄레논임을 확인하였고 제랄레논의 표준용액 및 검출시료에 대한 LC/MS/MS 크로마토그램은 Fig. 3, 4로 나타냈다.

요 약

국내유통 중인 대두, 붉은콩, 검은콩 녹두 등 6품목의 두류 총 127건을 immunoaffinity column 정제방법 및 HPLC-FLD을 이용하여 제랄레논에 대한 오염실태를 조사하였다. 상관계수(R^2) 0.999 이상으로 양호한 직선성을 보였고 검출한계 및 정량한계는 각각 2.0 μg/kg, 6.0 μg/kg, 회수율 82.2-98.4%로 나타났다. RSD가 0.82-6.40%로 양호한 재현성을 나타내었다. 모니터링 결과, 대두(백태) 27건 중 1건(3.7%)에서 37.62 μg/kg 검출되었고 붉은콩(팥) 27건 중 12건 검출되어 44.4%의 검출율을 보였고 그 오염수준은 8.01-38.98 μg/kg이었다. 나머지 시료 검정콩 16건, 녹두 24건, 서리태(속청) 19건, 서목태(약콩) 14건에서는 모두 검출되지 않았다. 따라서 총 시료 127건 중 13건 검출되어 10.2%의 검출율을 보였고 그 오염수준은 8.01-38.98 μg/kg이었다, 검출시료 13건을 LC-MS/MS로 확인한 결과 모두 제랄레논임이 확인되었다. 본 연구 결과에서 나타난 두류의 검출빈도 및 오염수준은 유럽연합에서 설정된 기준규격 이하의 수준이었으나 곰팡이독소의 생성의 특이성을 고려한다면 지속적이고 광범위하게 오염실태 조사가 되

어야 한다고 판단된다.

문 헌

1. Martins ML, Marins HM. Influence of water activity, temperature and incubation time on the simultaneous production of deoxynivalenol and zearalenone in corn (*Zea mays*) by *Fusarium graminearum*. Food Chem. 79: 315-318 (2002)
2. D'Mello JPF, Placinta CM, Macdonald AMC. *Fusarium* mycotoxins-a review of global implications for animal health, welfare, and productivity. Anim. Feed Sci. Tech. 80: 183-205 (1999)
3. Cole RJ, Cox RH. Handbook of TFM. Academic Press, NY, USA. pp. 152-263 (1981)
4. Ito Y, Ohtsuo KI. Effects of neonatal administration of zearalenone on the reproductive physiology of female mice. J. Vet. Med. Sci. 56: 1155-1159 (1994)
5. Kamimura H. Problems with mycotoxin in food sanitation. Hyogo International Center, Japan International Cooperation Agency, Japan. pp. 10-26 (1993)
6. Rasmussen PH, Ghorbani F, Berg T. Deoxynivalenol and other *Fusarium* toxins in wheat and rye flours on the Danish market. Food Addit. Contam. 20: 396-404 (2003)
7. Schollenberger M, MLler HM, Rfle M, Terry-Jara H, Suchy S, Plank S, Drochner W. Natural occurrence of *Fusarium* toxins in soy food marketed in Germany. Int. J. Food Microbiol. 113: 142-146 (2007)
8. Kim JC, Kang HJ, Lee DH, Lee YW, Yoshizawa T. Natural occurrence of *Fusarium* mycotoxins (Trichothecences and Zearalenone) in barley and corn in Korea. Appl. Environ. Microbiol. 59: 3798-3802 (1993)
9. Hyun EO, Hyun JC, Sung WC, Nari L, Hyun JK, Min SK, Hyang SC. Co-occurrence of deoxynivalenol and zearalenone in cereals and their products, J. Food Hyg. Saf. 22: 375-381 (2007)
10. European Mycotoxins Awareness Network. Maximum levels for certain contaminants in foodstuffs (1), Commission Regulation (EC) No 1881/2006. Available at: http://services. leatherheadfood. com/mycotoxins. Accessed Mar. 17, 2008.
11. FAO Worldwide regulations for mycotoxins in food and feed in 2003, FAO Food and Nutrition Paper 81. Available at : http://www. fao.org/docrep/007/y5499e/y5499e00. htm. Accessed Mar. 2, 2008.
12. Gimeno A. Rapid thin layer chromatographic determination of zearalenone in corn, sorghum, and wheat. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 66: 565 (1983)
13. Kang SJ, Chung DH. Establishment of indirect competitive ELISA for the detection of zearalenone produced by *Fusarium sp*. J. Food Hyg. Saf. 13: 419-424 (1998)
14. Scott PM, Kanhere SR, Weber D. Analysis of Canadian and imported beers for *Fusarium* mycotoxins by gas chromatography-mass spectrometry. Food Addit. Contam. 10: 381-389 (1993)
15. Urraca JL, Marazuela MD, Moreno-Bondi MC. Analysis for zearalenone and α-zearalenol in cereals and swine feed using accelerated solvent extraction and liquid chromatography with fluorescence detection. Anal. Chim. Acta 524: 175-183 (2004)
16. Peter Z, Bernhard MH. Trace mycotoxin analysis in complex biological and food matrices by liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry. J. Chromatogram. 1136: 123-169 (2006)
17. Mateo JJ, Mateo R, Hinojo MJ, Llorens A, Jimenez M. Liquid chromatographic determination of toxigenic secondary metabolites producted by *Fusarium* strains. J. Chromatogram. 955: 245-256 (2002)
18. Jimenez M, Mateo R. Determination of mycotoxins produced by *Fusarium* isolated from banana fruits by capillary gas chromatography and high performance liquid chromatography. J. Chromatogram. 778: 363-372 (1997)
19. Scott PM. Multi-year monitoring of Canadian grains and grain-based foods for trichothecenes and zearalenone. Food Addit. Contam. 14: 333-339 (1997)
20. Schollenberger M, Muller HM, Rufle M, Suchy S, Planck S, Drochner W. Survey of *Fusarium* toxins in foodstuffs of plant origin marketed in Germany. Int. J. Food Microbiol. 97: 317-326 (2005)
21. Schollenberger M, Muller HM, Rufle M, Terry-Jara H, Suchy S, Planck S, Plank S, Drochner W. Natural Occurrence of *Fusarium* toxins in soy food marketed in Germany. Int. J. Food Microbiol. 113: 142-146 (2007)
22. Schollenberger M, Muller HM, Rufle M, Drochner W. Natural Occurrence of 16 *Fusarium* toxins in edible oil marketed in Germany. Food Control 19: 475-482 (2008)
23. Schollenberger M, Muller HM, Rufle M. Natural occurrence of 16 *Fusarium* toxins in grains and feedstuffs of plant origin from Germany. Mycopathologia 161: 43-52 (2006)
24. Muller HM, Reimann J, Schumacher U, Schwadorf K. Natural occurrence of *Fusarium* toxins in barley harvested during five years in an area of southwest Germany. Mycophthologia 137: 185-192 (1997)
25. Park JW, Kim EK, Shon DH, Kim YB. Natural co-occurrence of aflatoxins B1, fumonisin B1, and ochratoxin A in barley and corn foods from Korea. Food Addit. Contam. 19: 1073-1080 (2002)
26. Ok He, Chang HJ, Choi SW, Lee N, Kim HJ, Koo MS, Chun HS. Co-occurrence of deoxynivalenol and zearalenone in cereals and their products. J. Food Hyg. Saf. 22: 375-381 (2007)
27. Song HH, Kim J, Lee C. A review of mycotoxins from *Fusarium* species. Safe Food 1: 19-28 (2006)
28. Magan N, Olsen M. Mycotoxin in Food Detection and Control. Woodheard Publishing Limited, Abington, Cambridge, England. pp. 353-366 (2004)
29. JECFA Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 53rd Report. Safety evaluation of certain food additives. WHO Food Additives Series 44, Zearalenone (2000). Available at : http:// www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v44jec14. htm. Accessed Jan. 31, 2008.