

## 안정동위원소를 이용한 식품의 원산지 추적과 진위 감별

봉연식<sup>1,2</sup> · 류종식<sup>1</sup> · 이광식<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>한국기초과학지원연구원 환경과학연구부, <sup>2</sup>충남대학교 지구환경과학부, <sup>3</sup>충남대학교 분석과학기술대학원

### Application of Stable Isotopes to Tracing Geographical Origin of Food and to Determining Its Authenticity

Yeon-Sik Bong<sup>1,2</sup>, Jong-Sik Ryu<sup>1</sup> and Kwang-Sik Lee<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>Division of Earth & Environmental Science, Korea Basic Science Institute, 113 Gwahangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-333, Korea

<sup>2</sup>Department of Geology and Earth Environmental Sciences, Chungnam National University, 79 Daehangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

<sup>3</sup>Graduate School of Analytical Science and Technology, Chungnam National University, 79 Daehangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

Recently there have been increasing consumers' interests in the geographical origin of foods, due to the FTA (Free Trade Agreement) in the global market. Especially, in Korea, in relation to BSE (bovine spongiform encephalopathy), it is considered to be urgent to develop analytical techniques for distinguishing the geographical origin of beef. Korea is facing conclusion of FTA with many countries, and there is a deep national concern about the distinction of the geographical origin of food. Diverse analytical techniques have been used in many of recent researches to obtain data for distinguishing the geographical origin of foods produced in various countries. In this paper, we reviewed national and international researches about tracing of geographical origin and food authentication using stable isotopes. Improvement of the isotopic techniques and their numerous application have been provided useful information of their geographical origin in food products. Furthermore, we expect that this study could be detecting of many frauds and illegal transaction of food products. We look forward to active progressing research of detecting food origin using isotope analysis and numerous application about imported food products.

**Key words** : food, geographical origin, stable isotopes, authenticity

최근 들어 세계 시장에서의 자유무역협정 (FTA) 때문에 식품의 원산지에 대한 소비자들의 관심이 증가하여 왔다. 특히 국내에서는 광우병과 관련하여 쇠고기 원산지 판별을 위한 분석법의 개발이 시급하게 인식 되었다. 우리나라는 많은 나라와 FTA 체결을 앞두고 있으며, 식품의 원산지를 구별하는 것은 국가적으로 중요한 문제가 되었다. 다양한 나라에서 생산된 식품의 원산지를 구분하는 자료를 얻기 위한 최근의 많은 연구에서 여러 가지 분석방법이 이용되어 왔다. 이 논문에서는 안정동위원소를 이용하여 식품의 원산지를 추적하고 진위를 감별한 국내외 연구결과들을 정리하였다. 동위원소 기술이 향상되고 적용되면 식품의 원산지에 대한 유익한 정보를 제공함과 더불어 식품의 원산지 표시를 속여 부당한 이익을 취하거나 부당 거래를 하는 행위를 찾아 낼 수 있는 훌륭한 도구로서 활용될 수 있을 것이다. 앞으로 이러한 동위원소 분석 기술을 활용하여 수입 식품에 대한 원산지 추적 연구가 활발히 진행될 수 있기를 기대해 본다.

**주요어** : 식품, 원산지 추적, 안정동위원소, 진위 감별

#### 1. 서 론

최근 들어 국제사회에서 다자간 자유무역협정 (FTA:

Free Trade Agreement)이 확대됨에 따라 각국에서 생산되는 다양한 식품들이 이전보다 훨씬 자유롭게 국경을 넘나들고 있다. 이러한 국제적인 변화는 우리나라

\*Corresponding author: kslee@kbsi.re.kr

라에서도 예외일 수 없다. 특히, 2008년에는 미국산 쇠고기 수입 재개와 광우병 소에 대한 우려가 맞물려서 미국산 쇠고기의 원산지 판별에 대한 문제가 국내의 사회적인 문제로 대두되기까지 하였다. 자유무역의 확대와 식품의 원산지 문제는 매우 밀접한 관계를 가지고 있다. 식품의 원산지 감별 및 진위 판별에 대한 기술의 발전은 자국 국민들의 먹거리에 대한 불안감을 해소해 줄 뿐만 아니라, 공급자에 대한 정확한 정보를 제공하여 농축산물 유통의 투명성을 보장하여 줄 수 있다. 이 밖에도 식품의 원산지 추적에 대한 연구는 국제사회에서 자유무역협정에 따른 수입 농축산물의 원산지 추적관리로 우리의 검역주권에 대한 위상을 확립함과 더불어 원산지판별 기술 시장에 조기 진입할 수 있는 발판을 제공해 준다. 정확하고 객관적인 식품의 원산지 판별 기술을 확립하지 못한다면 자국에서 생산되거나 유통 중인 식품에 대한 보호망을 확립할 수 없으며 국가 경제 발전에도 커다란 손실을 겪게 될 뿐만 아니라, 나아가 수·출입 농축산물에 대한 품질관리에 있어 국제 무역의 기술 장벽을 극복하지 못하게 되어 결국에는 우리가 먹는 식품의 안전성을 확보할 수 없을 것이다. 특히 금전적 이득을 취하기 위하여 행해지는 원산지 위조 문제로부터 생산자와 소비자를 동시에 보호하기 위해서는 식품의 원산지를 과학적으로 추적할 수 있는 기술의 발전이 절실하게 필요한 실정이다.

유럽에서는 안전한 식품관리를 위하여 “TRACE”라는 프로그램 (Tracing Food Commodities in Europe, <http://www.trace.eu.org>)이 시행되어 유럽에서 생산되는 식품들의 원산지 연구를 위하여 2005년부터 2009년까지 5년간 19백만 유로의 연구비가 투입되고 있다. TRACE 프로그램에서 식품의 원산지 판별을 위하여 활용되고 있는 방법으로는 1) 동위원소와 미량원소를 이용한 기술, 2) 유전자 분석 기술, 그리고 3) 대사체 분석 기술이 있다. 이 중에서 동위원소 분석기술을 이용한 식품의 원산지 판별 기술은 식품과 관련된 주요 인증 방법 중의 핵심이며, 식품의 원산지에 대한 법률 제정을 통하여 원산지가 표기된 식품에 대해서는 생산자에게 높은 가격과 많은 혜택을 부여하고 있다. 이러한 규제를 통해 생산자와 소비자를 철저히 보호하고 이를 악용한 사기행위를 감지하기 위한 노력으로 선진국에서는 동위원소 분석 기술을 적극 활용하고 있다 (Rossmann, 2001; Kelly *et al.*, 2005; Ghidini *et al.*, 2006; Förstel, 2007; Heaton *et al.*, 2008). 농축산물의 원산지 추적에 대한 연구는 현재 유럽연합 및 미국, 일본 등에서 가장 활발하게 진행되고 있으며 이와 관

련된 동위원소 분석법의 법제화 및 분석법 개발을 위해 산·학·연의 협동 연구가 활발히 진행되고 있다.

국내에서는 식품의 원산지 추적에 대한 연구가 아직까지 매우 미미한 실정이다. 그동안 일부 연구기관에서 자체연구사업으로 진행하여 왔지만, 2008년 말에 농림수산식품부에서 돼지고기와 배추의 원산지 판별법 개발을 위하여 국가 차원의 연구비를 투입하기 시작하였다. 현재 국내에서는 식품에 대한 동위원소 분석 자료의 구축이 거의 되어있지 않아 외국의 연구결과에 의존하여 원산지를 추정할 수밖에 없는 한계가 있다. 이를 극복해보고자 최근 한국기초과학지원연구원 환경과학연구부에서는 동위원소 분석기술을 이용한 식품의 원산지 추적과 그 진위 여부 판별을 위한 연구의 가능성을 타진해 보고자 수행한 예비 연구를 통하여 얻은 결과를 논문으로 발표하였으며 (Bong *et al.*, 2008, 2009), 원산지 추적 관련 새로운 분석기술의 개발을 위해 노력하고 있다. 한국기초과학지원연구원에서는 중앙관세분석소로부터 확보한 원산지가 확인된 한국산 쇠고기와 수입 쇠고기의 탄소, 질소, 산소 동위원소를 분석하여 쇠고기의 원산지를 추적하는 연구가 진행 중에 있으며, 예비연구결과에서 탄소와 산소 동위원소를 이용하여 국내산과 수입산 쇠고기의 원산지 판별이 가능함을 확인하였다 (Bong *et al.*, 2010).

이 논문에서는 농축산물의 원산지를 추적하고 식품의 진위를 감별하는데 동위원소 분석 기술이 어떻게 활용되고 있는지에 대해 알아보려고 한다. 지질학을 바탕으로 한 동위원소 연구가 실제 우리의 식생활과 얼마나 밀접하게 연관되어 있으며 이러한 연구가 우리에게 얼마나 유용한 정보를 제공해 줄 수 있는지에 대해 기존에 발표된 연구사례들을 간단하게 정리해 보고자 한다. 앞으로 다양한 농축산물의 원산지 판별을 위한 동위원소 분석기술의 활용이 증대함과 아울러 국내에서 생산된 동위원소 자료를 바탕으로 우리의 식품이 안전하게 보호될 수 있도록 보다 많은 연구가 진행될 수 있기를 기대해 본다.

## 2. 본 론

### 2.1. 식품의 원산지 추적에 이용되는 동위원소

물질의 동위원소 조성은 자연계에서 일어나는 여러 가지 물리·화학적 작용에 의하여 분별이 된다. 농축산물이 성장한 지역의 토양과 강수/지하수의 동위원소 조성은 농축산물이 성장하는 과정에서 체내에 반영되어 그들이 성장한 지역의 환경과 특징을 잘 반영하여 준다.

**Table 1.** Overview of the natural abundance of isotope ratios used for food provenance determinations (Kelly *et al.*, 2005)

Isotope ratio	Fractionation	Information
$^2\text{H}/^1\text{H}$	evaporation, condensation, precipitation	geographical
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	C3 and C4 plants	diet(geographical proxy)
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	trophic level, marine and terrestrial plants, agricultural practice	diet(geographical proxy)
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	evaporation, condensation, precipitation	geographical
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	bacterial	geographical(marine)
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	age of the rock and Rb/Sr ratio	underlying geology, geographical

가공된 농축산물의 경우 가공 과정에서 발생하는 동위원소 분별작용에 의해 원재료와의 차이를 밝힐 수 있다. 특히 농축산물의 원재료에 대한 동위원소는 동식물 유기체에 주어진 영양분의 부화정도를 반영할 뿐 아니라 지구화학적인 현상의 지배를 받으므로 이러한 현상을 역추적 하는데 동위원소가 유용하게 활용될 수 있다.

식품의 원산지 규명에 이용되는 동위원소에는 산소 ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ), 수소 ( $^2\text{H}/^1\text{H}$  또는 D/H), 탄소 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ), 질소 ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ), 황 ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) 및 스트론튬 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) 등의 동위원소가 있으며 이들로부터 얻을 수 있는 정보를 Table 1에 정리하였다. 안정동위원소인 산소, 수소, 탄소, 질소, 황 동위원소는 델타값 ( $\delta$ , ‰)으로 표기하며, 방사기원동위원소인 스트론튬은 절대비로 표시한다. 보다 정확한 원산지 추적을 위해서는 두 가지 이상의 동위원소나 미량원소를 적절히 조합한 다중추적자를 이용하는 것이 매우 효과적이다. 현재까지 진행된 동위원소를 활용한 식품의 원산지 판별에 대한 원리와 연구의 예는 2000년대 이후 발표된 몇몇 리뷰논문에서 정리되어 있다 (Rossmann, 2001; Kelly *et al.*, 2005; Ghidini *et al.*, 2006; Gremaud and Hilkert, 2008).

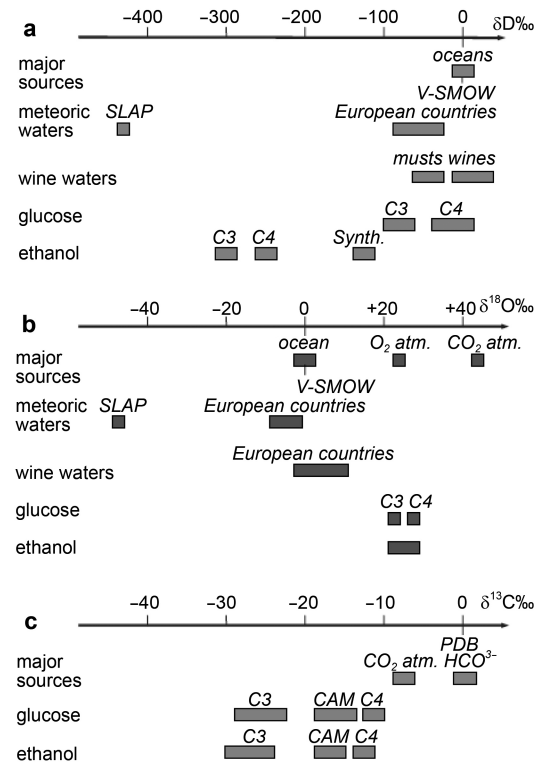
식품의 원산지 추적에 이용되는 산소와 수소 동위원소는 주로 이들이 생산된 지역의 기후나 지형학적인 요소에 의해 영향을 받으며 탄소, 질소 동위원소는 가축의 먹이와 사육과정 등의 2차적인 영향에 의해 동위원소 값이 달라지는 특징을 보이므로, 이러한 동위원소 분석 결과를 바탕으로 농축산물의 지질학적인 기원을 추적할 수 있다.

2.1.1. 산소 및 수소 동위원소

강수의 산소와 수소 동위원소 조성은 기온에 의해 가장 큰 영향을 받는다. 따라서 고도와 위도의 변화에 따른 기온변화는 강수의 동위원소 조성에 큰 영향을 준다. 강수량 또한 동위원소 조성에 영향을 주는 주요 요인 중의 하나이다 (Clark and Fritz, 1997). 자연계에서 물의 수소와 산소 동위원소 조성의 변화는 Fig. 1a&b

에 도시되어 있다.

농산물은 생육에 필요한 물의 대부분을 강수로부터 함양된 토양수나 지하수로부터 공급을 받는다. 농산물 내 수액이나 조직의 산소와 수소 동위원소 조성은 주로 농산물 내에서 일어나는 신진대사에 의하여 주로 변화되기는 하지만 이들이 생산된 지역의 강수의 동위원소 조성과 매우 밀접한 관계를 보여준다 (Kelley *et al.*, 2005). 따라서 농산물의 수액에 분포하는 산소와 수소 동위원소 조성의 특징을 통해 동위원소 분별에



**Fig. 1.** Natural stable isotope abundances for hydrogen (a), oxygen (b) and carbon (c) (after Calderone and Guillou, 2008). Plants are classified as C3, C4 and CAM according to their photosynthetic path to incorporate CO<sub>2</sub>, due to the different physiologies.

영향을 주는 여러 요인들을 파악해 낼 수 있다 (Bong *et al.*, 2009). 축산물의 경우도 성장하는 지역에 내리는 강수로부터 기원한 물을 섭취하여 살아가기 때문에 축산물의 조직이나 혈액의 산소와 수소 동위원소 조성은 그 지역에 내린 강수의 동위원소 조성과 밀접한 관계가 있다 (Gremaud and Hilker, 2008).

### 2.1.2. 탄소 동위원소

식물은 신진대사활동 (metabolism)에 따라 크게 C3, C4, CAM 식물로 분류된다 (Fig. 1c). C3 식물은 칼빈 순환 신진대사를 하는 식물로서, 온대지방에서 꿀을 생산하는 꽃피는 식물의 대부분이 이에 해당되며 약 -30~-22‰의 탄소 동위원소 조성을 보여준다. 해치-슬렉 신진대사를 하는 C4 식물은 열대지역에서 자생하는 식물과 온대지방에 분포하는 일부 식물로 약 -14~-8‰의 탄소 동위원소 조성을 보인다. 건조지역에 자생하는 CAM 식물종의 탄소 동위원소 조성은 C3 식물과 C4 식물의 중간값을 나타낸다. 이러한 탄소 동위원소 조성은 생화학적 과정 중에서 나타나는 동위원소의 분별정도를 반영하며, 동위원소 조성의 차이는 성장환경보다 식물 자체의 대사활동에 의해서만 영향을 받다고 알려져 있다 (Gremaud and Hilker, 2008). C3, C4 식물을 먹이로 이용하는 동물의 탄소 동위원소 조성은 먹이의 탄소 동위원소 조성을 반영하여 변화하게 된다. 식물종 사이에서 보여지는 탄소 동위원소 특성은 쇠고기의 원산지 추적에 대한 근간이 된다.

### 2.1.3. 질소 동위원소

식물 내에서 질소 동위원소 조성은 뿌리에 공생하는 박테리아에 의해 영향을 받으며, 이러한 박테리아에 의한 질소의 암모니아화, 질산화와 탈질화 과정은 대기 중의 질소 동위원소에 비해 낮은 동위원소 조성을 갖게 한다 (Gremaud and Hilker, 2008). 또한 식물 생산에 사용되는 비료의 종류나 재배지의 토양 내에 분포하는 동위원소 조성에 따라 각기 다른 값을 보여준다. 이러한 특징은 재배지의 식물이 화학비료를 사용하여 재배되었는지 또는 유기질비료를 사용했는지에 대한 정보를 주기도 한다 (Bahar *et al.*, 2008). 식물에 나타나는 동위원소 정보는 초식동물의 몸속에 반영되게 되어, 초식동물의 원산지 연구에 활용할 수 있다. 화학비료를 사용한 토양에 비해 유기질비료를 사용한 토양의 질소 동위원소 조성이 높다. 가축분뇨를 비료로 사용하는 경우에 가장 높은 질소 동위원소 특성을 보여주게 된다 (Lim *et al.*, 2007).

### 2.1.4. 황 동위원소

농축산물 내에 분포하는 황 동위원소 조성에 영향을 주는 요인들은 다른 동위원소에 비해 상대적으로 적게 알려져 있다. 일반적으로 황 동위원소의 자연분별은 대사작용 중의 몇 단계에 걸쳐 일어난다고 알려져 있으며 (Gremaud and Hilker, 2008), 식물체의 황 동위원소 조성은 대부분 지질학적 특징, 황의 대기 유입, 황 함유 비료, 해염에 의해 주로 영향을 받지만 동물의 먹이사슬 과정에서는 황동위원소 분별이 일어나지 않는 것으로 알려져 있다 (Wagner, 2005).

### 2.1.5. 스트론튬 동위원소

스트론튬 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) 동위원소는 암석과 토양 물질의 기원을 알아 낼 수 있는 동위원소 중의 하나로, 서로 다른 지역에서 생산된 농축산물을 구분해 내는데 매우 유용하게 이용될 수 있다 (Aggarwal *et al.*, 2008). 특히  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  비는 기반암의 연대와 Rb/Sr 비를 잘 반영하며 지질 시대를 통하여 일정하게 혹은 예측 가능하게 변화되므로 이를 이용하여 지질학적인 역사를 밝힐 수도 있다 (van der Merwe *et al.*, 1990).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  비는 유럽에서는 포도주의 원산지를 추적하는 연구에 활발히 이용되어 왔다 (Gremaud *et al.*, 2004).

## 2.2. 안정동위원소 질량분석기의 발달

질량분석기의 발달은 동위원소를 이용한 지구과학 연구의 질과 양을 빠른 속도로 확장시켜 왔다. 특히 동위원소 분석 기술에 있어서 감도 (sensitivity)와 정밀도 (precision)가 향상됨에 따라 동위원소 연구의 응용 범위는 더욱 넓어졌으며, 물질의 기원 및 생성환경을 연구하는 지구과학자들에게 있어 동위원소 분석 기술은 더욱 효과적이고 강력한 도구로 자리 잡게 되었다. 안정동위원소를 측정하기 위해서 분석 대상 원소를 포함하는 시료를  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$ 와 같은 가스 형태로 변환시켜야 한다. 1940~1950년대 지구과학 분야 연구를 위하여 시작된 동위원소 질량분석기의 발달은 시료도입, 질량분석 범위, 이온화 안정성 등에 대한 획기적인 변화를 이루었으며, 이 중 가장 중요한 발달은 듀얼인렛 (dual inlet) 장치와 시료가스과 표준가스를 교차시켜주어 질량분석기 안으로 가스를 주입하는 체인지오버밸브 (changeover valve)의 발달이다.

1970년대 들어서 부터는 자동화된 시료 전처리 장치가 개발되어 보다 빠르고 정확한 동위원소 분석이 가능해 졌다. 그러나 복잡한 화합물이나 극미량 시료에 대한 분석 기술의 어려움과 과도한 시료 전처리 시간

등의 한계를 극복해야만 했다. 이를 위하여 1980년대 부터는 새로운 개념의 동위원소질량분석시스템인 가스 크로마토그래피-동위원소질량분석기 (GC-IRMS: Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometer), 연속흐름-동위원소질량분석기 (CF-IRMS: Continuous Flow-Isotope Ratio Mass Spectrometer), 고분해능 액체크로마토그래피-동위원소질량분석기 (HPLC-IRMS: High Performance Liquid Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometer) 등이 개발되었다. GC-IRMS 는 복잡한 화합물에 대한 성분별 분리를 가능하게 하여 주로 유기화합물의 성분별 탄소동위원소 조성 분석에 사용되고 있으며 극미량 시료 (nano-mole 정도의 양)에 대한 자동화된 동위원소 분석을 가능하게 하였다. 이후, 1990년대부터 GC-IRMS를 이용한 유·무기물의 산소와 수소, 질소 동위원소의 자동 분석이 가능해졌다. 성분별 동위원소 분석에 이용되는 GC-IRMS와 더불어 유·무기물의 총탄소와 총질소의 동위원소 조성을 분석하는 원소분석기-동위원소질량분석기 (EA-IRMS: Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometer) 도 식품 연구에 크게 활용되고 있다. 현재 CF-IRMS 분석법은 듀얼인넷 장치를 사용하는 고전적인 IRMS의 분석결과와 비교해 결코 뒤지지 않는 분석 정밀도를 보여주며, 하루에 100여개 이상의 시료를 분석할 수 있을 만큼 충분히 높은 생산성을 가지게 되었다. 복잡한 혼합물에 대하여 순수한 물질을 분리해 내야 하는 시료전처리의 어려움으로 인하여 혼합물에 대한 온라인 시료분리가 가능해진 고분해능 액체크로마토그래피를 결합한 HPLC-IRMS가 개발되었으나 현재까지 분석결과에 대한 신뢰성 검증이 해결되어야 할 문제로 남아있다.

### 2.3. 동위원소 분석 기술을 활용한 식품 원산지 추적의 국내 연구 동향

국내에서 발표된 동위원소 분석 기술을 활용한 원산지 판별에 관한 연구 자료는 매우 미흡한 실정이다. 국내에서 진행된 원산지 추적에 대한 연구는 1990년대 후반부터 현재까지 약 20여 편의 연구가 있다. 이들은 적외선 분광법 (Kim *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2006), NMR법 (Roh *et al.*, 2003), X선 형광분석법 (Jeong and Lee, 2008), 미량원소법 (Lee *et al.*, 2007)을 이용한 원산지 구별 방법이 대부분이며, 특히 중국산과 국내산을 구별해 내는 단순 목적을 위한 분석 방법으로서 높지 않은 신뢰도를 보여주고 있다. 최근에는 중 안정동위원소 (heavy stable isotope)인 스트론튬을 이

용한 국내산 인삼과 중국산 인삼을 감별하는 연구가 수행되었다 (Choi *et al.*, 2008).

현재까지 국내에서 행해진 경안정동위원소 (light stable isotope)를 이용한 식품의 원산지 판별법에 관한 연구는 기초(연)이 처음으로 수행하였다 (Bong *et al.*, 2008, 2009). 이 연구 결과를 바탕으로 두 가지 이상의 동위원소 다중추적자를 이용한 식품의 원산지 추적과 진위 감별에 대한 가능성을 살펴볼 수 있었다. Bong *et al.* (2008)은 동일 지역에서 자라고 있는 성장이 빠른 채소와 성장이 상대적으로 느린 과일에서 증발을 받는 정도가 상당한 차이가 있는 것을 확인하였다. Bong *et al.* (2009)은 다중추적자 (산소, 수소, 탄소 동위원소, 미량원소)를 통계기법과 연계하여 국내에서 판매되고 있는 국내산과 수입산 생수, 탄산수, 해양심층수에 대한 신뢰성 높은 판별법을 발표하였으며, 탄산수의 이산화탄소 기원 (자연적, 인위적)을 판별해 낼 수 있는 의미 있는 방법도 제시하였다. 또한 관세청 중앙관세분석소를 통해 원산지 정보가 확실한 100여점의 쇠고기에 대한 원산지 연구를 현재 진행 중에 있는데, 탄소와 산소 동위원소를 이용하여 각각의 원산지를 비교적 명확하게 구별해 낼 수 있는 결과를 얻었다 (Bong *et al.*, 2010). 이 밖에도 스트론튬 동위원소를 이용하여 배추의 원산지를 판별해 내는 방법을 연구 중에 있다.

### 2.4. 동위원소 분석 기술을 활용한 식품의 원산지 추적의 국외 연구 동향

국외에서는 최근 10년간 식품의 원산지 추적에 관한 연구가 급속도로 증가하였으며 (예, Gremaud and Hilkert, 2008 및 이 논문에 인용된 참고문헌 등), 특히 2005년부터 다중추적자를 이용한 연구의 급격한 증가가 현재까지 지속되어 거의 모든 농축산물에 대한 원산지 추적 연구가 가능해 지고 있다. 가장 최근에 이루어진 원산지 추적에 대한 동위원소 연구 결과를 살펴보면, 유럽연합에서 TRACE 프로그램으로 가장 활발하게 진행되고 있으며 동위원소 분석법의 법제화 및 분석법 개발을 위한 각 나라간, 각 기관간의 협동 연구가 꾸준히 발전되어 오고 있다. 이 논문에서는 대표적인 예로 육류, 유제품, 와인, 밀, 쌀, 과일주스 등에 대한 동위원소 연구를 정리해 보았다. 비교적 최근에 발표된 대표적인 논문들을 통해 동위원소 분석 기술이 어떻게 활용되고 있는지를 알아보고 식품의 원산지 추적과 진위 감별에 이들이 얼마나 효과적으로 이용될 수 있는가 하는 가능성을 살펴보도록 하겠다.

#### 2.4.1. 육류 (meat)

전 세계적인 광우병 확산으로 인해 쇠고기의 원산지에 대한 관심이 높아짐에 따라 쇠고기의 원산지를 구별할 수 있는 분석법에 대한 여러 가지 연구 결과가 발표되었다. 연구결과들의 대부분은 산소, 수소, 탄소, 질소, 황 등의 안정동위원소를 이용한 원산지에 대한 연구이다 (Hegerding *et al.*, 2002; Boner and Förstel, 2004; Renou *et al.*, 2004; Bahar *et al.*, 2005, 2008; Schmidt *et al.*, 2005; Franke *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2008; Heaton *et al.*, 2008; Nakashita *et al.*, 2008).

Hegerding *et al.* (2002)은 소 사육 지역에 분포하는 지하수의 산소 동위원소를 이용한 지리적 판별법을 제시하였지만 산소 동위원소의 자연변화로 인해 완벽한 결과를 제시하지 못하였으며, 이는 단일 동위원소를 이용한 원산지 추적 방법에는 한계가 있음을 시사해 주었다. Schmidt *et al.* (2005)은 탄소 동위원소를 이용하여 브라질, 미국, 유럽의 쇠고기가 지리적으로 구분되는 것을 보고하였으며, 질소 동위원소를 이용하여 유기농 방법으로 재배된 식물과 화학비료로 재배된 식물을 사료를 먹은 쇠고기가 서로 구분됨을 보여주었다 (Fig. 2). 또한 미국과의 FTA를 진행 중인 일본에서는 미국, 호주, 일본의 쇠고기에 대한 탄소와 질소 동위원소 분석을 통한 신뢰도 높은 판별법을 제시하였고, 산소 동위원소를 이용하여 자국에서 생산된 쇠고기에 대한 지역적인 차이를 구별할 수 있음을 보여주었다 (Nakashita *et al.*, 2008).

유럽에서는 양고기와 가금류에 대한 논문이 다수 발표되었다. 탄소와 질소 동위원소를 이용하여 양고기의

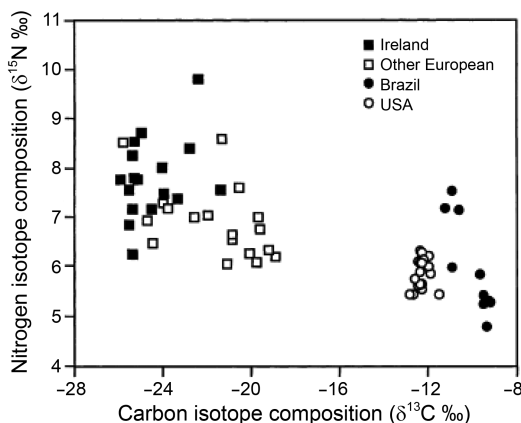


Fig. 2. Carbon and nitrogen isotope compositions of beef collected from Europe and America (Schmidt *et al.*, 2005). European beef was significantly different from American beef based on C and N isotope compositions.

지리적인 기원을 입증하기도 하였으며 (Piasentier *et al.*, 2003), 탄소와 질소 동위원소 및 미량원소 자료를 함께 이용한 통계 기법을 통해 양고기의 기원을 구분할 수 있는 효과적인 방법이 제시하기도 하였다 (Sacco *et al.*, 2005). Camin *et al.* (2007)은 유럽의 몇몇 국가에서 생산되는 양고기에 대해 다중원소 분석과 통계기법을 이용하여 원산지를 구분하는 연구를 수행하였다. Gonzalez-Martin *et al.* (1999)은 먹이에 따라 탄소 동위원소 값이 달라지는 특징을 돼지에 적용하기도 하였다.

#### 2.4.2. 우유 (milk)와 유제품 (dairy products)

동위원소 분석을 통해 우유가 생산된 지역의 지리적인 특징을 구별하는 방법 (Kornel *et al.*, 1997; Lin *et al.*, 2003; Crittenden *et al.*, 2007; Camin *et al.*, 2008)과 소가 섭취하는 먹이에 따라 우유에서의 동위원소 값이 달라지는 특징에 대한 논문이 발표되었다 (Renou *et al.*, 2004; Ritz *et al.*, 2005; Knobbe *et al.*, 2006; Camin *et al.*, 2008). 유제품인 치즈에 대한 지질학적 기원을 추적할 수 있는 동위원소 분석 기법도 제시되었다 (Manca *et al.*, 2001; Pillonel *et al.*, 2003; Camin *et al.*, 2004; Fig. 3). 이 밖에도 탄소, 질소, 산소, 황 및 스트론튬 동위원소를 이용하여 유럽, 미국, 뉴질랜드, 호주 등에서 생산된 버터에 대한 원산지를 구분하였으며, 단일추적자보다 다중추적자를 이용한 분석 기법이 더욱 완벽한 원산지 결과를 제시할 수 있음을 보여주었다 (Rossmann *et al.*, 2000).

#### 2.4.3. 포도주 (wine)

포도주에 대한 동위원소 연구는 주로 유럽에서 오랜

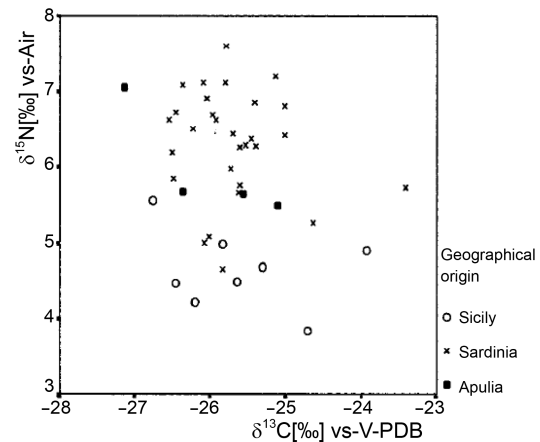


Fig. 3. Score plot of  $\delta^{15}\text{N}$  versus  $\delta^{13}\text{C}$  in cheeses of different geographical origins (Manca *et al.*, 2001).

기간에 걸쳐 많은 결과가 발표되었다 (Bréas *et al.*, 1996; Gimenez *et al.*, 1999; Rossmann *et al.*, 1999; Košir *et al.*, 2001; Martinelli *et al.*, 2003; Gremaud *et al.*, 2004; Calderone and Guillou, 2008). Gimenez *et al.* (1999)은 스페인의 각기 다른 지역에서 생산된 적포도에 대한 탄소와 수소 동위원소 연구 결과를 통해 와인의 지리적 기원을 제시하였으며, Gremaud *et al.* (2004)은 동위원소 분석 이외에 미량원소 분석법을 추가하여 보다 높은 신뢰성을 갖는 원산지 판별법을 발표하였다.

#### 2.4.4. 과일주스 (fruit juice) 및 음용수 (drinking water)

오렌지 주스의 원산지 및 물의 첨가 유무 연구를 위하여 탄소와 산소 동위원소가 이용되었고 (Pupin *et al.*, 1998; Houerou *et al.*, 1999; Simpkins *et al.*, 2000), Rummel *et al.* (2008)은 다중추적자를 이용하여 오렌지 주스의 지리적 기원을 연구하였다 (Fig. 4). 이외에도 Bréas *et al.* (1996), Rossmann (2001), Calderone and Guillou (2008)는 동위원소를 이용하여 과일 주스에 물의 첨가 유무를 감별하는 방법을 연구하였다. 생수, 탄산수 및 해양심층수의 원산지 및 진위감별을 위하여 동위원소가 활발히 활용되었다 (Calderone *et al.*, 2005; Bowen *et al.*, 2005; Redondo and Yélamos, 2005; Brencic and Vreca, 2006, 2007; Montgomery *et al.*, 2006; García-Ruiz *et al.*, 2007; Bong *et al.*, 2009).

#### 2.4.5. 기타 식품류

위에서 제시된 식품들 이외에도 아스파라거스 (Swobada *et al.*, 2008), 커피콩 (Weckerle *et al.*, 2002;

Serra *et al.*, 2005), 벌꿀 (Padovan *et al.*, 2003)과 로얄젤리 (Stocker *et al.*, 2006), 쌀 (Kawasaki *et al.*, 2002; Kelly *et al.*, 2002), 밀 (Brescia *et al.*, 2002; Branch *et al.*, 2003; Fig. 5), 식물성 기름 (Bréas *et al.*, 1998; Angerosa *et al.*, 1999; Guillon *et al.*, 1999; Aramendía *et al.*, 2007), 배 (Perez *et al.*, 2006), 야채류 (Georgi *et al.*, 2005) 등 다양한 식품의 원산지를 추적하기 위하여 동위원소 분석 기술이 활용되어 왔다.

### 3. 결 론

세계 각국에서 수입되는 다양한 식품에 대해 보다 정확한 원산지를 추적하기 위해서는 더욱 많은 식품을 대상으로 한 동위원소 분석 기술의 개발과 많은 자료의 축적이 절실히 필요하다. 현재까지 국내에서는 식품의 원산지 추적을 위한 동위원소 연구 자료가 거의 전무한 상태이며, 동위원소를 이용한 식품의 원산지 추적 연구를 위해서는 외국의 자료들을 참고해야 하는 상황이다. 그러나 우리나라의 기후와 지형 및 지질학적인 특징이 외국의 그것과는 차이가 있기 때문에 외국의 자료들을 우리나라에서 생산되는 식품에 그대로 적용하기에는 여러 가지 문제점이 있다. 다행히 선진국들과 비교하여 우리나라의 동위원소 분석기술 격차가 그리 크지 않으므로 식품의 원산지 추적에 대한 연구를 보다 활발히 진행시켜 많은 자료를 축적한다면 국내 동위원소 분석 기술로 우리의 농축산물을 보호할 수 있는 좋은 도구로서 활용될 수 있을 것이다. 이러한 이유에서 본 논문을 소개하게 되었다. 현재 기초(연)에서는 동위원소 분석 기술을 활용한 농축산물 원산지 판별법에 대한 연구를 시도하고 있으며, 여러 관련 기

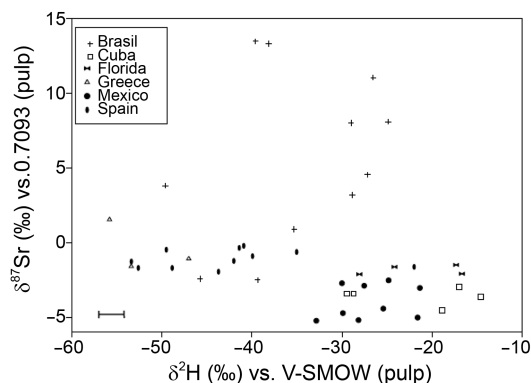


Fig. 4.  $\delta^{87}\text{Sr}$  versus  $\delta^2\text{H}$  in pulp of selected authentic orange juices (Rummel *et al.*, 2008). Spanish samples can be clearly separated from Florida, Mexico and Cuba.

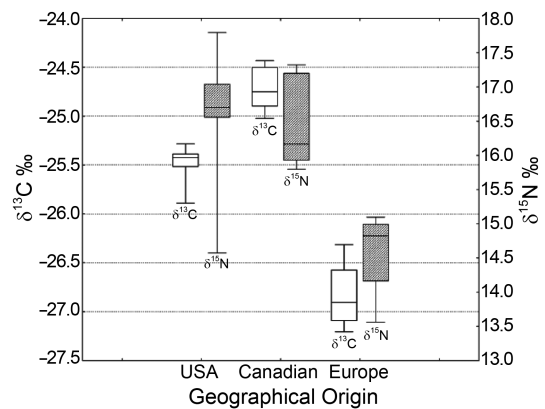


Fig. 5.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values of wheat samples with different geographical origins (Branch *et al.*, 2003).

관과의 유기적인 협력체계 구축을 바탕으로 여러 가지 연구를 진행 중에 있다. 이러한 연구를 위해 보다 뛰어난 분석 신뢰성을 확보하고, 정확도가 높은 원산지 판별법을 연구·개발하여 동위원소가 식품의 원산지 추적에 좋은 추적자로서 활용될 수 있도록 하고자 한다. 앞으로 국내 동위원소 분석 기술을 이용하여 국내에서 판매되는 더욱 많은 식품에 대한 원산지 추적과 진위 감별이 이루어 질 수 있기를 기대해 본다.

## 사 사

이 연구는 농림기술개발사업 (배추원산지 판별 기술 개발)에서 지원되었다.

## 참고문헌

- Aggarwal, J., Mauche-Habicht, J. and Juarez, C. (2008) Application of heavy stable isotopes in forensic isotope geochemistry: a review. *Appl. Geochem.*, v.23, p.2658-2666.
- Angerosa, F., Bréas, O., Contento, S., Guillou, C., Reniero, F. and Sada, E. (1999) Application of stable isotope ratio analysis to the characterization of the geographical origin of olive oils. *J. Agric. Food Chem.*, v.47, p.1013-1017.
- Aramendía, M., Marinas, A., Marina, J., Moreno, J., Moalem, M., Rallo, L. and Urbano, F. (2007) Oxygen-18 measurement of Andalusian olive oils by continuous flow pyrolysis/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.21, p.487-496.
- Bahar, B., Monahan, F.J., Moloney, A.P., O'kiely, P., Scrimgeour, C.M. and Schmidt, O. (2005) Alteration of the carbon and nitrogen stable isotope composition of beef by substitution of grass silage with maize silage. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.19, p.1937-1942.
- Bahar, B., Schmidt, O., Moloney, A.P., Scrimgeour, C.M., Begley, I.S. and Monahan, F.J. (2008) Seasonal variation in the C, N and S stable isotope composition of retail organic and conventional Irish beef. *Food Chem.*, v.106, p.1299-1305.
- Boner, M. and Förstel, H. (2004) Stable isotope variation as a tool to trace the authenticity of beef. *Anal. Bioanal. Chem.*, v.378, p.301-310.
- Bong, Y.-S., Lee, K.-S., Shin, W.-J. and Ryu, J.-S. (2008) Comparison of the oxygen and hydrogen isotopes in the juices of fast-growing vegetables and slow-growing fruits. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.22, p.1-4.
- Bong, Y.-S., Ryu, J.-S. and Lee, K.-S. (2009) Characterizing the origins of bottled water on the South Korean market using chemical and isotopic compositions. *Anal. Chim. Acta*, v.631, p.189-195.
- Bong, Y.-S., Shin, W.-J., Lee, A.-R., Kim, Y.-S., Kim, K. and Lee, K.-S. (2010) Tracing the geographical origin of beefs being circulated in Korean markets based on stable isotopes. DOI : 10.1002/rcm.4366.
- Bowen, G.J., Winter, D.A., Spero, H.J., Zierenberg, R.A., Reeder, M.D., Cerling, T.E. and Ehleringer, J.R. (2005) Stable hydrogen and oxygen isotope ratios of bottled waters of the world. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.19, p.3442-3450.
- Branch, S., Burke, S., Evans, P., Fairman, B. and Briche, C. (2003) A preliminary study in determining the geographical origin of wheat using isotope ratio inductively coupled plasma mass spectrometry with  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.18, p.17-22.
- Bréas, O., Guillou, C., Reniero, F., Sada, E. and Tanet, G. (1996) Deuterium/hydrogen measurements in wines and fruit juices by platinum catalysed equilibration method. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.10, p.246-249.
- Bréas, O., Guillou, C., Reniero, F., Sada, E. and Angerosa, E. (1998) Oxygen-18 measurement by continuous flow pyrolysis/isotope ratio mass spectrometry of vegetable oils. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.12, p.188-192.
- Brencic, M. and Vreca, P. (2006) Identification of sources and production processes of bottled waters by stable hydrogen and oxygen isotope ratios. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.20, p.3205-3212.
- Brencic, M. and Vreca, P. (2007) Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in bottled waters on the Slovene market. *Food Chem.*, v.101, p.1516-1525.
- Brescia, M.A., Di Martino, G., Guillou, C., Reniero, F., Sacco, A. and Serra, F. (2002) Differentiation of the geographical origin of durum wheat semolina samples on the basis of isotopic composition. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.16, p.2286-2290.
- Calderone, G., Naulet, N., Guillou, C., Reniero, F. and Cortes, A.I.B. (2005) Analysis of the  $^{13}\text{C}$  natural abundance of  $\text{CO}_2$  gas from sparkling drinks by gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.19, p.701-705.
- Calderone, G. and Guillou, C. (2008) Analysis of isotopic ratios for the detection of illegal watering of beverages. *Food Chem.*, v.106, p.1399-1405.
- Camin, F., Wietzerbin, K., Blanch Cortes, A., Haberhauer, G., Lees, M. and Versini, G. (2004) Application of multielement stable isotope ratio analysis to the characterization of French, Italian, and Spanish cheese. *J. Agric. Food Chem.*, v.52, p.6592-6601.
- Camin, F., Bontempo, L., Heinrich, K., Horacek, M., Kelly, S.D., Schlicht, C., Thomas, F., Monahan, F.J., Hoogewerff, J. and Rossmann, A. (2007) Multi-element (H, C, N, S) stable isotope characteristics of lamb meat from different European regions. *Anal. Bioanal. Chem.*, v.389, p.309-320.
- Camin, F., Perini, M., Colombari, G., Bontempo, L. and Versini, G. (2008) Influence of dietary composition on the carbon, nitrogen, oxygen and hydrogen stable isotope ratio of milk. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.22, p.1690-1696.
- Choi, S.-M., Lee, H.-S., Lee, G.-H. and Han, J.-K. (2008) Determination of the strontium isotope ratio by ICP-MS ginseng as a tracer of regional origin. *Food Chem.*, v.108, p.1149-1154.
- Clark, I.D. and Fritz, P. (1997) *Environmental Isotopes in*



- Hydrogeology. Lewis Publishers, 328p.
- Crittenden, R.G., Andrew, A.S., LeFournour, M., Young, M.D., Middleton, H. and Stockmann, R. (2007) Determining the geographic origin of milk in Australasia using multi-element stable isotope ratio analysis. *Int. Dairy J.*, v.17, p.421-428.
- Förstel, H. (2007) The natural fingerprint of stable isotopes-use of IRMS to test food authenticity. *Anal. Bioanal. Chem.*, v.388, p.541-544.
- Franke, B.M., Koslitz, S., Micaux, F., Piantini, U., Maury, V., Pfammatter, E., Wunderli, S., Gremaud, G., Bosset, J.-O., Hadorn, R. and Kreuzer, M. (2008) Tracing the geographic origin of poultry meat and dried beef with oxygen and strontium isotope ratios. *Eur. Food Res. Technol.*, v.226, p.761-769.
- García-Ruiz, S., Moldovan, M., Fortunato, G., Wunderli, S. and Alonso, J.I.G. (2007) Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders. *Anal. Chim. Acta*, v.590, p.55-66.
- Georgi, M., Voerkeli, S., Rossmann, A., Braßmann, J. and Schnitzler, W.H. (2005) Multielement isotope ratios of vegetables from integrated and organic production. *Plant and Soil*, v.275, p.93-100.
- Ghidini, S., Ianieri, A., Zanardi, E., Conter, M., Boschetti, T., Iacumin, P. and Bracchi, P.G. (2006) Stable isotopes determination in food authentication: a review. *Ann Fac Medic Vet di Parma*, v.26, p.193-204.
- Gimenez, M., Salazar, D. and Solana, I. (1999) Regional origin assignment of red wines from Valencia (Spain) by  $^2\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  IRMS stable isotope analysis of fermentative ethanol. *J. Agric. Food Chem.*, v.47, p.2645-2652.
- González-Martin, I., González-Pérez, C., Hernández Méndez, J., Marqués-Macias, E. and Sanz Poveda, F. (1999) Use of isotope analysis to characterize meat from Iberian-breed swine. *Meat Sci.*, v.52, p.437-441.
- Gremaud, G., Quaile, S., Piantini, U., Pfammatter, E. and Corvi, C. (2004) Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters. *Eur. Food Res. Technol.*, v.219, p.97-104.
- Gremaud, G. and Hilkert, A. (2008) Isotopic-spectroscopic technique: stable isotope ratio mass spectrometry (IRMS). In: Sun, D.W. (ed), *Modern techniques for food authentication*. Elsevier, Netherlands, p.269-320.
- Guillon, C., Lipp, M., Radovic, B., Reniero, F., Schmidt, M. and Anklam, E. (1999) Use of pyrolysis-mass spectrometry in food analysis: applications in the food analysis laboratory of the European Commissions' Joint Research Centre. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v.49, p.329-335.
- Guo, B.L., Wei, Y.M., Pan, J.R. and Li, Y. (2008) Stable C and N isotope ratio analysis for regional geographical traceability of cattle in China. *Food Chem.*, doi: 10.1016/j.foodchem.2008.09.062.
- Heaton, K., Kelly, S.D., Hoogewerff, J. and Woolfe, M. (2008) Verifying the geographical origin of beef: The application of multi-element isotope and trace element analysis. *Food Chem.*, v.107, p.506-515.
- Hegerding, L., Seidler, D., Danneel, H.J., Gessler, A. and Nowak, B. (2002) Oxygen isotope-ratio-analysis for the determination of the origin of beef. *Fleischwirtschaft*, v.82, p.95-100.
- Houerou, G., Kelly, S.D. and Dennis, M.J. (1999) Determination of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotopic ratio of sugar, citric acid and water from single strength orange juice. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.13, p.1257-1262.
- Jeong, M.-S. and Lee, S.-B. (2008) Discrimination of geographical origin for herbal medicine by mineral content analysis with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer. *Korean J. Food Sci. Technol.*, v.40, p.135-140.
- Kawasaki, A., Oda, H. and Hirata, T. (2002) Determination of strontium isotope ratio of brown rice for estimating its provenance. *Soil Sci. Plant Nutr.*, v.48, p.635-640.
- Kelly, S.D., Baxter, M., Chapman, S., Rhodes, C., Dennis, J. and Brereton, P. (2002) The application of isotopic and elemental analysis to determine the geographical origin of premium long grain rice. *Eur Food Res. Technol.*, v.214, p.72-78.
- Kelly, S., Heaton, K. and Hoogewerff, J. (2005) Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends in Food Sci. Technol.*, v.16, p.555-567.
- Kim, E.-Y., Kim, J.-H., Lee, N.-Y., Kim, S.-J. and Rhyu, M.-R. (2003) Discrimination of geographical origin for Astragalus root (*Astragalus membranaceus*) by capillary electrophoresis and near-infrared spectroscopy. *Korean J. Food Sci. Technol.*, v.35, p.818-824.
- Knobbe, N., Vogl, J., Pritzkow, W., Panne, U., Fry, H., Lochotzke, H.M. and Preiss-Weigert, A. (2006) C and N stable isotope variation in urine and milk of cattle depending on the diet. *Anal. Bioanal. Chem.*, v.386, p.104-108.
- Kornelx, B.E., Werner, R., Rossmann, A. and Schmidt, H.-L. (1997) Measurement of stable isotope abundances in milk and milk ingredients-A possible tool for origin assignment and quality control. *Food Res. Technol.*, v.205, p.19-24.
- Košir, I.J., Kocjančič, M., Ogrinc, N. and Kidrič, J. (2001) Use of SNIF-NMR and IRMS in combination with chemometric methods for the determination of chaptalisation and geographical origin of wines (the example of Slovenian wines). *Anal. Chim. Acta*, v.429, p.195-206.
- Lee, N.-Y., Bae, H.-R. and Noh, B.S. (2006) Discrimination of geographical origin of mushroom (*Tricholoma matsutake*) using near infrared spectroscopy. *Korean J. Food Sci. Technol.*, v.38, p.835-837.
- Lee, W.-M., Lee, J.-W., Jung, J.-W., Lee, H.-E., Cho, M.-C. and Pae, D.-H. (2007) Development of techniques for determination of the geographic origin of red pepper (*Capsicum annuum L.*). Abstract of 2007 Kor. J. Hort. Sci. Technol. Sym., p.25 June (in Korean).
- Lim, S.-S., Choi, W.-J., Kwak, J.-H., Jung, J.-W., Chang, S.X., Kim, H.-Y., Yoon, K.-S. and Choi, S.-M. (2007) Nitrogen and carbon isotope responses of Chinese cabbage and chrysanthemum to the application of liquid pig manure. *Plant Soil*, v.295, p.67-77.
- Lin, G.P., Rau, Y.H., Chen, Y.F., Chou, C.C. and Fu, W.G. (2003) Measurement of  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  stable isotope

- ratios in milk. *J. Food Sci.*, v.68, p.2192-2195.
- Manca, G., Camin, F., Coloru, G.C., Del Caro, A., Depentori, D., Franco, M.A. and Versini, G. (2001) Characterization of the geographical origin of Pecorino Sardo cheese by casein stable isotope ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) ratios and free amino acid ratios. *J. Agric. Food Chem.*, v.49, p.1404-1409.
- Martinelli, L., Moreira, M., Ometto, J., Alcarde, A., Rizzon, L., Stange, E. and Ehleringer, J. (2003) Stable carbon isotopic composition of the wine and  $\text{CO}_2$  bubbles of sparkling wine: detecting  $\text{C}_4$  sugar additions. *J. Agric. Food Chem.*, v.51, p.2625-2631.
- Montgomery, J., Evans, J.A. and Wildman, G. (2006)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope composition of bottled British mineral waters for environmental and forensic purposes. *Appl. Geochem.*, v.21, p.1626-1634.
- Nakashita, R., Suzuki, Y., Akamatsu, F., Iizumi, Y., Korenaga, T. and Chikaraishi, Y. (2008) Stable carbon, nitrogen, and oxygen isotope analysis as a potential tool for verifying geographical origin of beef. *Anal. Chim. Acta*, v.617, p.148-152.
- Padovan, G.J., De Jong, D., Rodrigues, L.P. and Marchini, J.S. (2003) Detection of adulteration of commercial honey samples by the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopic ratio. *Food Chem.*, v.82, p.633-636.
- Perez, A.L., Smith, B.W. and Anderson, K.A. (2006) Stable isotope and trace element profiling combined with classification models to differentiate geographic growing origin for three fruits: effects of subregion and variety. *J. Agric. Food Chem.*, v.54, p.4506-4516.
- Piasentier, E., Valusso, R., Camin, F. and Versini, G. (2003) Stable isotope ratio analysis for authentication of lamb meat. *Meat Sci.*, v.64, p.239-247.
- Pillonel, L., Badertscher, R., Froidevaux, P., Haberhauer, G., Hlzl, S., Horn, P., Jakob, A., Pfammatter, E., Piantini, U., Rossmann, A., Tabacchi, R. and Bosset, J.O. (2003) Stable isotope ratios, major, trace and radioactive elements in emmental cheeses of different origins. *Food Sci. Technol.*, v.36, p.615-623.
- Pupin, A.M., Dennis, M.J., Parker, I., Kelly, S., Bigwood, T. and Toledo, M.C.F. (1998) Use of isotopic analyses to determine the authenticity of Brazilian orange juice (*Citrus sinensis*). *J. Agric. Food Chem.*, v.46, p.1369-1373.
- Redondo, R. and Ylamos, J.G. (2005) Determination of  $\text{CO}_2$  origin (natural or industrial) in sparkling bottled waters by  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope ratio analysis. *Food Chem.*, v.92, p.507-514.
- Renou, J.P., Deponge, C., Gachon, P., Bonnefoy, J.C., Coulon, J.B., Garel, J.P., Verite, R. and Ritz, P. (2004) Characterization of animal products according to geographic origin and feeding diet using nuclear magnetic resonance and isotope ratio mass spectrometry: cow milk. *Food Chem.*, v.85, p.63-66.
- Ritz, P., Gachon, P., Garel, J.P., Bonnefoy, J.C., Coulon, J.B. and Renou, J.P. (2005) Milk characterization: effect of the breed. *Food Chem.*, v.91, p.521-523.
- Roh, J.-H., Lee, S.-M., Kim, Y.-B. and Lee, T.-S. (2003) Discriminating domestic soybeans from imported soybeans by 20 MHz pulsed NMR. *Korean J. Food Sci. Technol.*, v.35, p.653-659.
- Rossmann, A., Reniero, F., Moussa, I., Schmidt, H.-L., Versini, G. and Merle, M.H. (1999) Stable oxygen isotope content of water of EU data-bank wines from Italy, France and Germany. *Food Res. Technol.*, v.208, p.400-407.
- Rossmann, A., Haberhauer, G., Holzl, S., Horn, P., Pichlmayer, F. and Voerkelius, S. (2000) The potential of multielement stable isotope analysis for regional origin assignment of butter. *Eur. Food Res. Technol.*, v.211, p.32-40.
- Rossmann, A. (2001) Determination of stable isotope ratios in food analysis. *Food Reviews Int.*, v.17, p.347-381.
- Rummel, S., Hoelzl, S., Horn, P., Rossmann, A. and Schlicht, C. (2008) The combination of stable isotope abundance ratios of H, C, N and S with  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  for geographical origin assignment of orange juices. *Food Chem.*, doi:10.1016/j.foodchem.2008.05.115.
- Sacco, D., Brescia, M.A., Buccolieri, A. and Caputi Jambrenghi, A. (2005) Geographical origin and breed discrimination of Apulian lamb meat samples by means of analytical and spectroscopic determinations. *Meat Sci.*, v.71, p.542-548.
- Schmidt, O., Quilter, J.M., Bahar, B., Moloney, A.P., Scrimgeour, C.M., Begley, I.S. and Monahan, F.J. (2005) Inferring the origin and dietary history of beef from C, N and S stable isotope ratio analysis. *Food Chem.*, v.91, p.545-549.
- Serra, F., Guillou, C.G., Reniero, F., Ballarin, L., Cantagallo, M.I., Wieser, M., Iyer, S.S., Hberger, K. and Vanhaecke, F. (2005) Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.19, p.2111-2115.
- Simpkins, W.A., Patel, G., Harrison, M. and Goldberg, D. (2000) Stable carbon isotope ratio analysis of Australian orange juices. *Food Chem.*, v.70, p.385-390.
- Stocker, A., Rossmann, A., Kettrup, A. and Bengsch, E. (2006) Detection of royal jelly adulteration using carbon and nitrogen stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, v.20, p.181-184.
- Swoboda, S., Brunner, M., Boulyga, S.F., Galler, P., Horacek, M. and Prohaska, T. (2008) Identification of Marchfeld asparagus using Sr isotope ratio measurements by MC-ICP-MS. *Anal. Bioanal. Chem.*, v.390, p.487-494.
- van der Merwe, N.J., Lee-Thorp, J.A., Thackeray, J.F., Hall-Martin, A., Kruger, F.J., Coetzee, H., Bell, R.H.V. and Lindeque, M. (1990) Source-area determination of elephant ivory by isotopic analysis. *Nature*, v.346, p.74-746.
- Wagner, H. (2005) Stable isotope signatures-a method for the determination of the geographic origin?. *Mitteilungsblatt det Fleischforschung Kulmbach*, v.44, p.217-222.
- Weckerle, B., Richling, E., Heinrich, S. and Schreier, P. (2002) Origin assessment of green coffee (*Coffea arabica*) by multi-element stable isotope analysis of caffeine. *Anal. Bioanal. Chem.*, v.374, p.886-890.