

이화학적 분석법을 활용한 불량식품 판별법 개발

Development of Physicochemical Methods for the Characterization of Adulterated Foods

오창환^{1*}, 김병희², 안상두³, 김경수⁴

Chang-Hwan Oh¹, Byung Hee Kim², Sangdoo Ahn³, Kyong Su Kim⁴

¹세명대학교 한방식품영양학과, ²중앙대학교 식품공학과

³중앙대학교 화학과, ⁴조선대학교 식품영양학과

¹Department of Oriental Medical Food and Nutrition, Semyung University

²Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University

³Department of Chemistry, Chung-Ang University

⁴Department of Food and Nutrition, Chosun University

1. 서론

최근 경제적 이윤 추구를 목적으로 품질과 가격이 낮은 원료를 사용하거나 원산지 등을 허위 표시한 불량식품의 제조 및 유통사태가 증가하고 있다. 때문에 체계적인 불량식품 제조 및 유통 관리를 통한 국내 식품산업의 보호 및 국제 교역 간 마찰시 효과적인 대응을 통한 경제적, 산업적 손실을 최소화할 필요성이 그 어느 때보다 대두되고 있다. 국내 불량식품 적발 사례의 경우 제품 성분 조작 및 허위표기 등의 유형이 많으며 특히, 식품의 본래 원료가 아닌 다른 원료를 사용하여 제조한 부정식품의 비율이 높은 것으로 알려져 있다. 한국인의 다소비 및 섭취 다빈도 식품 중 국내 생산량이 부족하여 수입량이 많거나 가격이 비싼 참깨, 참기름, 고춧가루, 벌꿀, 녹차 등의 식품에서 불량식품 제조 및 유통사태가 빈번하며 고가 주류 등 위조 식품의 제조 판매를 통하여 경제적 이

득이 큰 품목들에 대한 위조가 가능하다. 대기업 제품에서 발생한 이물사건의 경우 사회적 이슈가 되면 식품 업체의 경우에는 식품안전 및 불량식품에 대한 새로운 경각심을 일깨우게 되어 식품위생에 대한 의식 구조의 변화가 일어날 수 있지만, 소수의 불량식품 제조업체가 생산하는 일부 식품으로 인하여 식품 산업 전반에 대한 소비자의 식품안전 불안은 산업 자체의 붕괴를 야기할 만큼 그 여파가 극심하기 때문에 국민이 안심할 수 있도록 효율적인 관리와 규제를 통한 식품 산업 전반의 신뢰도 향상이 필요하다.

정부는 식품 이물 등 식품안전에 대한 소비자의 불만이 커지고 사회 문제로 대두됨에 따라 식품의약품안전처를 주축으로 2010년부터 「보고 대상 이물의 범위와 조사·절차 등에 관한 규정」에 의해 해당 영업자는 소비자가 신고한 이물과 해당제품 등에 대하여 법적 관리에 들어가는 등 식품안전 관리에 대한 노력을 경주하고 있으나, 사회적 혼란

*Corresponding Author: Chang-Hwan Oh
Dept. of Oriental Medical Food and Nutrition, Semyung University,
Jecheon 390-711 Korea
Tel: +82-43-649-1434
Fax: +82-43-649-1759
E-mail: och35@semyung.ac.kr



을 야기하는 불량식품 대한 기준·규격은 추상적인 품질을 규정하는 정도이며 불량식품의 다양성으로 인하여 구체적인 시험으로 뒷받침되고 있지 못하고 상징적 의미를 부여하는 수준에 그치고 있어 명확한 관리 규정의 설정이 필요한 상황이다.

기존의 불량식품 판별 방법은 포괄적이고 구체성이 미흡하여 식품의 부적합 판정에 적용하기에는 무리가 있다. 때문에 그에 따른 기업의 대처방법 또한 경우에 따라 상이함으로 인하여 소비자들이 받아들여는데 있어서 혼란과 불만이 가중되고 있다. 소비자의 신뢰를 향상시킬 수 있는 방법의 일환으로 다양한 현장 중심 동정 매뉴얼과 불량식품 사례집 등의 개발이 필요한데, 식품의 이화학적 분석은 식품을 화학적인 방법을 통하여 분석함으로써 해당 시료의 고유 성분을 분리, 동정하여 타 식품과의 차별성을 과학적으로 확인하는 방법으로써 미생물 동정 등 생물학적 방법과는 달리 대개의 경우 단시간에 분석이 가능하며 분석 결과가 명확한 장점이 있다. 이화학적 분석법을 이용하기 위해서는 식품 원료별 지표물질(들)을 선정하고 그의 함량 혹은 비율 등의 확인을 통하여 품질 비교 기준을 확립하고 원료의 기원 혹은 가공방법(제조공정)에 따른 지표 설정의 방향에 대한 다양하고 정밀한 분석 등이 필요하다.

예를 들어, 최근 여러 분야에서 시도되고 있는 동위원소 분석 방법은 수입산과 국내산 농수산물의 구분, 국내 특산물의 원산지 및 품질개선 효과 확인뿐만 아니라 식품의 진위 및 부정·불량식품의 구분 등 식품의 기원을 밝히는 연구에 유용하게 사용되고 있어, 불량식품 판별에 적용이 가능할 것으로 판단된다. 불량 참깨, 참기름, 고춧가루 등의 판별에는 유전자분석법 적용의 한계로 이화학적 분석법을 활용하는 것이 보다 바람직하며 불량식품 판별법으로써 동위원소 질량분석법과 핵자기공명법의 적용이 모두 가능한 식품 유형의 경우 이들의 병용에 의하여 분석의 신뢰성을 극대화할 수 있을 것으로 예상된다. 인삼 등 고가의 가공식품 원료는 더덕, 도라지, 씬 등의 상대적 저가 원

료와의 구분이 필요하며 더 나아가 열풍 및 자연 건조 등의 가공과정에 따라 품질 및 가격에 차이를 줄 수 있는 고춧가루를 비롯하여 꼭 사용이 필요치 않으며 법적으로 사용이 제한된 가공식품 중 카라멜 색소와 같이 현재 그 분석법이 결여된 성분들에 대한 정밀 분석법의 개발이 필요하다. 또한 위조 주류에 대한 소비자의 불안을 불식하기 위해서는 경제적 이익의 대상이 될 수 있는 위스키, 브랜디, 리큐르 등 고가 주류의 위조품을 구분할 수 있는 과학적 방법이 필요하다. 이를 위해서는 휘발성분과 같은 고유성분을 탐색하고 다양한 위조 가능성을 바탕으로 케이스별 구별법을 개발하는 과학적 연구가 가능한데, 이러한 연구들의 경우 혼합물을 단일 성분으로 분리하여 분석하는 크로마토그래피 방법을 바탕으로 통계적 분석을 통한 지표 혹은 지표 군의 확인 검증 및 개발이 이뤄질 수 있을 것이다.

이러한 이화학적 불량식품 분석법의 개발은 현장에서 즉시 사용이 가능한 크로마토그래피, 질량 분석법 등의 보편적 방법뿐만 아니라, 동위원소 분석법과 같은 비교적 최신의 분석법 또한 적용함으로써, 보편성과 과학적 신뢰성을 동시에 만족시킬 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구는 3년간 진행되는 식품의약품안전처의 “불량식품 근절을 위한 분석법 개발연구” 사업단 중 2014년부터 연구가 시작된 불량식품 판별을 위한 이화학적 방법 연구(1중단위 1~3세부과제) 중 동위원소 질량분석기/핵자기공명법 등을 활용한 판별체계 구축연구를 비롯하여, 식품원료별 지표물질 탐색 및 DB 구축 연구, 그리고 주류별 지표물질 탐색 및 DB 구축 연구에 대한 연구 배경 및 방향등을 살펴보고자 한다.

2. 동위원소 질량분석기 / 핵자기공명법 등을 활용한 판별체계 구축 연구

가. 연구의 필요성

최근 경제적 이윤 추구를 목적으로 품질과 가격

표 1. 연도별 단일 식용유지 생산량(2007년-2011년) (2)

유종	생산량(톤)					합계
	2007년	2008년	2009년	2010년	2011년	
대두유	369,878	336,017	373,623	410,557	395,485	1,885,560
팜유	99,515	83,003	79,722	84,328	79,919	426,487
채종유	32,842	39,692	48,821	64,668	67,990	254,013
옥배유	62,473	41,573	41,754	46,434	41,120	233,354
혼합식용유	23,556	27,358	34,689	35,812	44,486	165,901
기타식용유지	16,637	25,554	23,797	24,533	18,623	109,144
참기름	17,967	19,661	22,439	16,361	17,250	93,678
현미유	3,440	8,222	8,924	14,060	15,130	49,776
향미유	7,398	8,149	9,119	8,737	13,521	46,924
야자유	10,384	9,543	8,493	7,069	7,020	42,509
올리브유	9,692	9,624	7,107	7,254	7,210	40,887
해바라기유	3,245	7,455	8,258	10,181	6,967	36,106
들기름	1,862	3,294	7,332	1,508	1,561	15,557
면실유	5,816	5,762	695	520	542	13,335
고추씨기름	971	1,133	314	232	120	2,770
홍화유	1,544	3	0	0	6	1,553
합계	667,220	626,043	675,087	732,254	716,950	3,417,554

이 낮은 원료를 사용하거나 원산지 등을 허위 표시한 불량식품의 제조 및 유통사태가 증가하고 있으며, 이로 인해 불량식품의 제조와 유통은 국민의 먹을거리에 대한 불신과 불안을 증폭시키는 심각한 사회문제 중의 하나가 되었다. 한국인의 다 소비 및 섭취 다빈도 식품 중 국내 생산량이 부족하여 수입량이 많거나 가격이 비싼 참깨, 참기름, 고춧가루, 녹차 등의 식품에서 불량식품 제조 및 유통사태가 빈번하게 발생하고 있다. 특히 참깨, 참기름과 고춧가루는 수입산 제품에 비해 국내산 제품에 대한 선호도가 절대적으로 크고 국내산 제품의 가격이 중국산, 인도산 등의 수입산 제품에 비해 3-4배 높기 때문에 불량식품 유통사태가 가장 빈번한 식품군에 속한다.

불량 참깨, 참기름, 고춧가루 등의 판별에는 유전자 분석법 적용이 어렵기 때문에 이화학적 분석법을 활용하는 것이 보다 바람직하며, 그 중에서도 동위원소질량분석법과 NMR 분석법이 식품의

원산지와 진위여부를 정확히 판별하는데 적합한 대표적인 이화학적 분석법이다(1). 또한 불량식품 판별법으로써 동위원소 질량분석법과 NMR 분석법의 적용이 모두 가능한 식품 유형의 경우 이들의 병용에 의한 보다 신뢰성 있는 분석법의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

나. 대상 식품의 국내산업 현황

1) 식용유지류

우리나라 식용유지 시장규모는 2011년에 1조 5,159억 원으로 2007년 대비 약 40% 성장하였다(2). 단일 식용유지로는 최근 5년간(2007년-2011년) 총 생산량 기준으로 대두유 시장의 규모가 가장 크고 참기름은 약 9만 3천 톤으로 7위로 나타났다(표 1). 하지만 참기름은 대두유, 옥배유 등에 비해 가격이 매우 비싸기 때문에 출하액 기준(2007년)으로 보면 대두유에 이어 두 번째로 시장 규모가 크고(3),

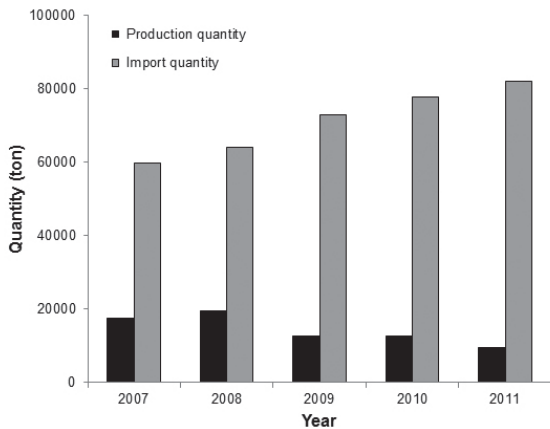


그림 1. 연도별 참깨의 국내 생산량 및 수입량(4)

다음으로 옥배유, 팜유의 순으로 시장 규모가 크다.

현재 국내의 참깨 연간 소비량(2007년-2011년 기준)은 8-9만 톤이고, 국내의 참깨 연간 생산량(2007년-2011년 기준)은 1만-2만 톤으로 15-20%의 낮은 자급률을 나타내고 있으며 2007년 이후 매년 6만-8만 톤의 참깨가 수입되고 있다(그림 1). 우

리나라의 참깨 주요 수입 국가는 최근 5년간 수입량 기준으로 인도, 중국, 수단, 파키스탄, 에티오피아의 순이며 인도산 참깨(약 47%)와 중국산 참깨(약 42%)가 각각 전체 수입량의 대부분을 차지하고 있다(표 2). 이들 국가 외에도 미얀마, 방글라데시 등의 아시아 국가와 중남미 지역의 멕시코, 베네수엘라, 파라과이, 볼리비아, 그리고 아프리카의 나이지리아 등에서 최근 5년간 1건 이상 참깨가 수입되고 있다. 국내 주요 대기업에서 생산하는 참기름은 주로 수입산 참깨 또는 참깨분을 그 원료로 하고 있고, 국내에서 수확되는 참깨는 주로 개인이 직접 구매하여 방앗간 등에서 직접 참기름을 짜서 먹거나 영세업체에서 소규모로 생산하여 판매하는 참기름 제조에 이용되고 있다. 또한 국내에서 생산되는 참기름은 대부분 내수용으로 이용되고 있으며 수출량은 거의 없다.

2) 고춧가루

우리나라의 고춧가루 주요 수입 국가는 최근 5

표 2. 우리나라의 주요 참깨 수입국가 현황(2007년-2011년) (5)

국가	2007년		2008년		2009년		2010년		2011년		합계	
	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)
인도	49	20,343	122	28,343	39	16,794	98	43,720	104	42,970	412	152,170
중국	347	27,180	267	24,831	263	27,451	210	26,472	294	28,999	1,381	134,933
수단	3	1,500	-	-	7	7,100	3	3,600	1	72	4	12,272
파키스탄	4	1,328	17	5,006	12	3,780	-	-	1	246	34	10,360
에티오피아	-	-	-	-	11	6,529	2	666	2	324	15	7,519

표 3. 우리나라의 주요 고춧가루 수입국가 현황(2007년-2011년) (5)

국가	2007년		2008년		2009년		2010년		2011년		합계	
	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)
중국	-	-	15	90	52	491	65	684	55	731	187	1,996
북한	-	-	-	-	1	0.1	24	27	25	52	50	79.1
일본	-	-	38	2	64	8	84	15	56	14	242	39
인도	-	-	6	4	24	20	14	9	4	2	48	35
스리랑카	3	3	17	8	2	0.06	3	6	2	6	27	23.06

표 4. 우리나라의 주요 녹차 수입국가 현황(2007년-2011년) (5)

국가	2007년		2008년		2009년		2010년		2011년		합계	
	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)	수입 건수	수입량 (톤)
중국	8	28,038	6	11,761	-	-	-	-	-	-	14	39,799
베트남	1	750	-	-	-	-	-	-	-	-	1	750
미국	5	16	1	10	-	-	-	-	-	-	6	26
일본	1	18	2	6	-	-	-	-	-	-	3	24
영국	1	18	-	-	-	-	-	-	-	-	1	18

년간 수입량 기준으로 중국, 북한, 일본, 인도, 스리랑카의 순이며 중국산 고춧가루가 전체 수입량의 90% 이상을 차지하고 있다(표 3). 한편 태국, 말레이시아, 방글라데시 등의 아시아 국가, 북미 지역의 미국, 오세아니아의 호주, 그리고 유럽의 벨기에, 이탈리아, 프랑스에서 최근 5년간 1건 이상 고춧가루가 수입되었다.

3) 녹차

녹차는 1969년 전남 보성지역에서 대규모 재배가 시작되었으며 1980년 (주)아모레퍼시픽이 제주도 등에 대규모 다원을 조성하면서 산업으로서의 본격적인 기반이 구축되었다. 현재 녹차의 주요 국내 생산지는 경남 하동, 전남 보성, 제주도이며, 우리나라의 녹차 주요 수입 국가는 최근 5년간 수입량 기준으로 중국, 베트남, 미국, 일본, 영국의 순이다(표 4). 이들 국가 외에도 아시아 국가의 홍콩, 그리고 남미 지역의 멕시코에서 최근 5년간 1건 이상 녹차가 수입되고 있다.

다. 대상식품의 불량 유형과 판별법의 개발방향

1) 참기름과 식용유지류

1990년대 이후 수입산 참깨와 참기름을 국내산으로 속여 유통하는 사례가 빈번히 발생하고 있는데 이는 수입산 제품에 비해 국내산 제품에 대한 선호도가 절대적으로 크고 가격 또한 국내산이 3-4배 정도 비싸기 때문이다(6). 또한 국내

산 참기름에 값이 싼 다른 식용유나 상대적으로 가격이 저렴한 수입산 참깨로부터 얻은 참기름을 혼합하여 판매하는 불법행위 또한 빈번히 발생하고 있다. 이러한 변조 참기름 제조에는 옥배유가 가장 많이 사용되고 있으며 이는 참기름과의 혼합이 용이하고 규격범위가 서로 유사하여 변조 여부를 쉽게 판단하기 매우 어렵기 때문이다. 최근에는 참기름과 색깔과 냄새가 유사한 향미유가 변조 참기름 제조에 많이 이용되고 있으며 이외에도 대두유, 들기름, 채종유 등도 참기름 변조에 꾸준히 사용되고 있다(7). 따라서 참기름의 원산지와 진위여부를 판별할 수 있는 분석법의 개발이 필요하다.

2) 고춧가루

최근 혼합조미료인 양념용 다대기를 혼합한 고춧가루, 고추씨를 분쇄하여 혼합한 고춧가루, 옥수수 속대 분말과 파프리카 색소를 혼합한 고춧가루, 탄저병에 걸린 고추(희아리)를 혼합한 고춧가루 등의 유통사례가 증가하고 있다. 따라서 고춧가루의 원산지와 진위여부를 판별할 수 있는 분석법의 개발이 필요하다.

3) 녹차

녹차는 성숙정도에 따라 성분이 바뀌어 맛과 향이 다르고 생산량과 가격 또한 차이가 많이 난다. 또한 국내산 녹차의 가격이 중국산 등의 수입산 녹차 가격에 비해 높기 때문에 원산지 허위표시

가능성이 높은 식품 중 하나이다(8). 따라서 녹차의 수확시기와 원산지를 판별할 수 있는 분석법의 개발이 필요하다.

라. 대상식품의 불량여부 판별법의 국내외 개발현황

1) 불량 식용유지 판별법

가) 원산지 판별

식물성 기름의 성분 조성은 식물의 품종, 재배환경 및 재배방법에 의해 영향을 받기 때문에 이들 성분을 분석함으로써 식물성 유지의 지리적 원산지를 구분하는 것이 가능하다(9-11). 최근 유럽에서는 올리브유의 트리아실글리세롤, 지방산, 스테롤, 무기성분, 안정동위원소비율 등의 병행 분석을 통해 올리브유의 원산지를 판별하는 분석법 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며 실제로 원산지 판별이 가능하다는 것이 입증되었다(12-15). 올리브유 외에도 유채유(rapeseed oils) 및 유채유 지방산의 탄소, 산소, 수소 안정동위원소비율 양상 분석에 의한 유채유의 원산지 판별에 관한 연구도 보고된 바 있다(16). 한편 ^1H 과 ^{31}P NMR 스펙트럼의 특성을 분석하는 방법을 이용하여 올리브유의 원산지를 제한적으로 판별하는 분석법과 관련된 연구도 보고되고 있다(17, 18). 국내의 경우 참기름을 포함한 식물성 기름의 원산지 판별에 관한 연구는 거의 전무한 실정이다. 다만 근적외 분석법(NIR)을 이용하여 참기름의 원산지를 판별할 수 있는 가능성이 제시된 바 있으며(19), NIR 또는 저자장(low resolution) NMR 분석법을 이용하여 참깨의 원산지를 판별을 시도한 연구가 보고된 바 있다(20, 21).

나)진위여부 판별

참기름의 순도는 식품공전 상의 식용유지의 일반시험법인 굴절률, 산가, 요오드가, 굴절률 등을 측정하여 판별하나 식용유지 간에 그 차이가 뚜렷하지 않아 변조 참기름에 혼입된 이종 식용유지의 종류와 양을 판별하기에는 효과적이지 못하다. 일

반시험법 외에 참기름의 진위여부 판별법으로는 지방산 조성 분석법(22-24), 자외선(UV) 또는 NIR을 이용한 분광광도법(25-27), 휘발성 성분 분석법(28, 29), 스테롤(sterol) 함량 분석법(30, 31), 세사미 리그난(sesame lignan) 함량 분석법³²⁾, 탄소 안정동위원소 분석법(24)들이 보고된 바 있으며 이들 방법 중 지방산 조성 분석법(특히, 리놀렌산 함량 분석법)이 현재 유일하게 널리 사용되고 있다. 2009년 농촌진흥청에서는 참기름의 진위를 현장에서 간편하게 측정할 수 있는 참기름 진위 판정기를 개발하였다고 보고하였는데(33), 이는 NIR을 이용하는 것으로 참기름에 혼입된 옥배유나 대두유를 검출하는 방법으로 실험은 간단하나 측정오차가 크고 시료의 조건에 따른 흡광도 차이가 발생할 수 있다는 문제점이 존재한다. 이 외에도 리놀렌산 함량 분석법의 경우는 참기름에 비해 리놀렌산 함량이 훨씬 높은 대두유 또는 채종유의 혼입 여부를 확인하는데 유용하지만 리놀렌산 함량(약 1%)이 참기름과 유사한 옥배유의 경우 많은 양이 혼합되어도 그 혼입 여부를 판별하기가 매우 어려운 문제가 있다(3).

한편 유럽에서는 주로 올리브유에 혼입된 이종 식용유의 분석에 동위원소 비율 분석법을 적용한 연구가 보고된 바 있으며, Angerosa 등(34)은 버진 올리브유(virgin olive oils) 자체의 탄소 동위원소 비율과 함께 버진 올리브유에 존재하는 스테롤과 지방족 알콜을 추출, 이들의 탄소 동위원소 비율을 분석하면 올리브 포마스유(olive pomace oils)가 버진 올리브유에 5% 이상 혼입된 경우 이의 검출이 가능하다고 보고하였다. 현재까지 참기름의 진위여부 판별에 고분해능 NMR 분석법을 적용한 연구는 보고된 바 없다. 다만 Guillen과 Ruiz(35)는 식용유지의 종류에 따라 고분해능 NMR 스펙트럼에서의 주요한 신호들 간에 상대적 크기에 차이가 있다고 보고하였다. 이러한 연구결과는 변조 참기름에 혼입된 이종 식용유지의 함량 분석 등에 고분해능 NMR 분석법이 유용하게 적용될 수 있다는 가능성을 제시한다.

2) 불량 고춧가루 판별법

가) 원산지 판별

국내에서는 유기성분(색소, 매운 맛 성분, 당, 유기산 등)과 무기성분(Sr, Ba, Pb)의 함량을 비교하거나(36) NIR 분석을 이용하여 중국산 고춧가루와 국내산 고춧가루를 구별을 시도한 바 있다. 한편 재배 지역에 따른 국내산 고추의 캡사이신(capsaicin)과 디하이드로캡사이신(dihydrocapsaicin) 함량을 비교한 연구도 보고된 바 있으나 그 차이가 유의적이지 않아 원산지 판별에 효과적이지 못한 것으로 나타났다(37). 한편 동위원소분석법과 NMR 분석법에 의한 고춧가루의 원산지 판별에 관한 연구는 보고된 바 없다.

나) 진위여부 판별

최근 혼합조미료인 양념용 다대기를 혼합한 고춧가루, 고추씨를 분쇄하여 혼합한 고춧가루, 옥수수 속대 분말과 파프리카 색소를 혼합한 고춧가루, 탄저병에 걸린 고추(희아리)를 혼합한 고춧가루 등의 유통사례가 증가함에 따라 이러한 불량 고춧가루를 판별하는 방법을 개발하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 유전자 분석법을 활용한 다대기 혼입 고춧가루의 판별법 개발에 관한 연구와 NIR을 이용한 고춧가루 내 고추씨 혼입 여부 판별에 관한 연구가 보고된 바 있으며(38), 저자장 NMR 분석법을 활용하여 고춧가루의 함수율을 측정하는 연구(39, 40) 등이 보고된 바 있다. 하지만 동위원소분석법과 NMR 분석법에 의한 고춧가루의 진위여부 판별에 관한 선행연구는 알려진 바 없다.

3) 불량 녹차 판별법

가) 수확시기 판별

녹차를 포함한 다류의 성분 조성은 채엽시기에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다. 최근 녹차의 카테킨(catechin)류, 카페인(caffeine), 무기질 및 기

타 화학적 성분들(엽록소, 탄닌, 비타민 C)의 함량을 분석하여 녹차의 수확시기의 판별을 시도한 연구들이 보고된 바 있다(41, 42). 하지만 동위원소분석법과 NMR 분석법에 의한 녹차의 수확시기 판별에 관한 연구는 보고된 바 없다.

나) 원산지 판별

녹차를 비롯한 다류의 성분 조성은 재배환경에 의해 영향을 받기 때문에 이들 성분을 분석함으로써 원산지를 구분하는 것이 가능할 것으로 예상된다. 현재까지 금속원소 함량 분석과 NIR에 의한 녹차의 원산지 판별을 시도한 연구(43-45)와 향기성분의 조성을 비교하여 카모마일 등 국화차의 원산지를 구별하고자 한 연구(46)가 보고되어 있다. 하지만 동위원소분석법과 NMR 분석법에 의한 녹차의 원산지 판별에 관한 선행연구는 알려진 바 없다.

마. 동위원소 질량분석법과 NMR 분석법에 의한 불량 식품 판별 원리

1) 동위원소 질량분석법

동위원소(isotope)는 원자 번호가 같지만 원자량이 다른 원소를 말한다. 원소의 화학적 성질은 양성자와 전자의 수에 의해 결정되므로 동위원소의 화학적 성질은 원래 원소와 같지만 중성자의 수가 달라서 질량이 다르므로 물리적 성질에는 차이가 존재한다. 그 중 안정동위원소(stable isotope)는 방사성 붕괴를 하지 않아 원소의 질량이 줄어들지 않는 동위원소를 의미한다. 자연계에 존재하는 안정동위원소들은 물리적, 화학적 및 생물학적 과정에서 일어나는 분별작용에 의해 그들 간에 상대적인 비율이 변하게 되는데 이러한 현상을 이용하여 물질의 기원과 생성 과정 등을 밝힐 수 있다. 식물체를 구성하는 주요 원소인 탄소(C), 수소(H), 산소(O) 중 탄소의 기원은 공기 중의 이산화탄소(CO₂)이고 수소와 산소는 토양의 물(H₂O)로부터 유래한다. 따라서 대기 중의 이산화탄소의 농도

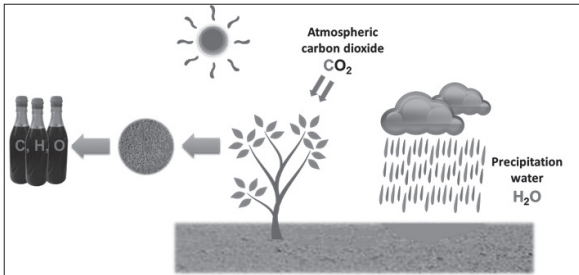


그림 2. 식물 구성성분의 탄소, 수소 및 산소 안정동위원소 비율에 영향을 미치는 환경 요인

등은 식물체의 탄소 안정동위원소 비율($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)에 영향을 주고 물의 수소($^2\text{H}/^1\text{H}$)와 산소($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) 안정동위원소 비율은 식물체의 구성성분에 반영된다(그림 2).

2) 탄소 안정동위원소 분석법

탄소 동위원소의 분별 정도는 식물체가 탄소를 고정하는 경로에 따라 다르게 나타난다. 식물은 광합성에 의해 공기 중의 탄소를 고정하는 방법의 차이에 따라 C_3 , C_4 및 CAM(crassulacean acid metabolism)의 3개 군으로 분류된다. C_3 식물은 탄소고정이 Calvin 회로에 의해서만 일어나는 식물로 참깨를 비롯한 지구상의 대부분의 식물이 여기에 속한다. 반면에 C_4 식물은 Calvin 회로 외에 Hatch-Slack 경로라고 불리는 4탄당 화합물이 관여하는 추가적인 경로를 이용하여 열대 또는 아열대 지역과 같은 이산화탄소가 부족한 환경에서도 탄소고정을 할 수 있는 식물군으로 옥수수가 대표적인 C_4 식물에 해당한다. 이와 같은 C_3 와 C_4 식물의 탄소고정 경로에 따라 식물체에 고정되는 탄소 안정동위원소 비율에 서로 차이가 존재하여 이를 분석하면 식물군의 판별이 가능하다. 식물체 내에서의 탄소 동위원소의 분별 정도는 탄소고정 경로 외에도 식물체의 이산화탄소 확산에 영향을 주는 대기 중의 이산화탄소 분압(농도), 온도, 수분이용효율, 빛, 습도 등 다양한 환경적 요인에 의해 결정된다. 이산화탄소의 확산은 기공(stoma)을 통해 식물체 내로 이산화탄소가

들어가는 과정과 호흡(respiration)을 통해 배출되는 과정으로 나뉘어진다. 보통 식물이 광합성을 위해 흡수하는 이산화탄소의 대부분은 탄소 동위원소 중 상대적으로 질량이 작은 ^{12}C 로 구성되어 있다. 따라서 대기 중의 이산화탄소 분압이 높은 경우에는 ^{12}C 를 많이 흡수하는 경향이 나타난다. 이에 반해 주변 환경이 건조한 경우에는 식물의 수분이용 효율이 낮아 기공이 주로 닫혀있기 때문에 가벼운 ^{12}C 와 함께 ^{13}C 를 흡수하게 된다. 식물은 호흡을 통해 이산화탄소를 배출하는데 호흡에는 광합성이 완전히 정지하는 암흑조건에서 발생하는 암호흡(dark respiration)과 빛에 의해 발생하는 광호흡(photorespiration)이 존재한다. 암호흡은 빛의 세기에 영향을 받지 않지만 광호흡의 경우 빛이 강하거나 대기 중의 이산화탄소 농도가 낮을 때 잘 일어난다. 식물체는 탄수화물로부터 지방을 합성할 때 주로 ^{12}C 를 이용하기 때문에 탄수화물과 단백질에 비해 탄소 안정동위원소 비율이 낮은 지방이 합성되며 이러한 과정에서 배출되는 이산화탄소는 주로 ^{13}C 로 구성되어 있다(47). 따라서 동일한 종의 식물체에서도 호흡량에 따라 탄소 안정동위원소 비율이 다르므로 이러한 차이를 분석하면 식물체의 환경적 요인에 영향을 주는 수확시기, 원산지 등의 판별이 가능할 것이다.

3) 수소 및 산소 안정동위원소 분석법

식물체가 흡수하는 물의 수소 및 산소 안정동위원소의 비율은 지표수, 지하수 그리고 강수의 수소 및 산소 안정동위원소 비율을 반영하며 이들은 대기의 순환과 밀접한 관련이 있다(그림 3). 대기의 순환은 수증기의 증발과 응축에 의해 발생하는데 증발은 상대적으로 질량이 작은 물 분자에서 발생하기 쉬운 반면, 응축은 질량이 큰 물 분자에서 발생하기 쉽다. 이러한 대기의 순환은 온도, 해안과의 거리, 강수량, 위도, 고도, 계절 등의 영향을 받는다(47). 첫 번째로 온도는 수증기의 증발과 응축의 분별작용에 영향을 주는데 온

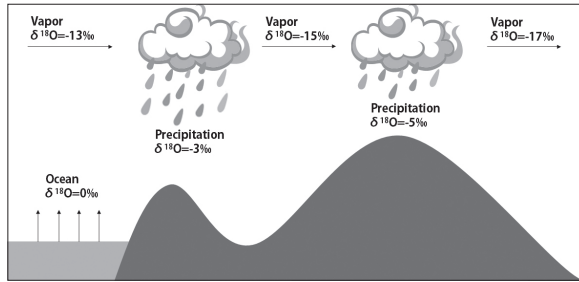


그림 3. 대기 순환에 따른 산소 안정동위원소 비율 변화

도가 감소함에 따라 안정동위원소 비율이 감소하는 경향을 나타낸다. 두 번째로 해안과의 거리가 멀수록 안정동위원소 비율이 감소하는데 이를 내륙효과(distance effect 또는 continentality effect)라 하며, 이러한 현상은 수증기가 이동함에 따라 더 많은 대기 순환을 겪으면서 상대적으로 무거운 ^{18}O 와 ^2H 가 감소하기 때문에 발생한다. 세 번째로 강수량이 증가함에 따라 안정동위원소 비율이 감소하는데 이를 우량효과(amount effect)라고 한다. 우량효과는 열대 지역에서 잘 나타나는 반면 위도가 증가할수록 그 효과가 감소하는 것으로 알려져 있다. 네 번째로 위도와 고도가 증가함에 따라 안정동위원소 비율은 감소하는 경향이 나타나는데 이를 각각 위도효과(latitude effect)와 고도효과(altitude effect)라고 한다. 이는 위도와 고도가 증가함에 따라 온도가 감소하고 이에 따라 수증기의 분별작용이 증가하기 때문이다. 마지막으로 계절효과(seasonal effect)가 있는데 이는 계절에 따라 온도, 강수량 등 다양한 환경적 요인이 변하기 때문에 안정동위원소 비율에 차이가 발생하는 현상을 말한다. 따라서 동일한 종의 식물체라도 생육지역이나 수확시기에 따라 수소 및 산소 안정동위원소 비율에 차이가 발생하기 때문에 이를 분석하면 식물체의 원산지 판별이 가능할 것이다.

4) NMR 분석법

NMR 분석법은 핵의 자성을 이용하여 물질의 구조를 분석하는 방법을 말한다. 주로 측정대상이

되는 핵종은 원자량이 홀수이고 유기물질을 구성하는 주요원소인 ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P 등이다. NMR 스펙트럼은 자기장 안에 놓인 물질의 구성 원자핵이 고유 주파수의 라디오파(radio wave)에 공명하여 낮은 에너지의 핵스핀 상태에서 높은 에너지의 핵스핀 상태로 전이함에 따라 라디오파를 흡수하는 현상을 이용하여 얻어진 스펙트럼을 말한다. 이 때, 자기 쌍극자 모멘트를 지닌 원자핵 스핀은 자기장 속에서 α 상태와 β 상태의 에너지 준위를 가지게 되는데 흡수된 라디오파에 의하여 스핀의 방향이 바뀌는 전이가 일어나고 이러한 핵스핀이 완화(relaxation) 과정을 거쳐서 평형상태로 돌아가는 과정에서 방출되는 에너지를 검출하는 것이 NMR 스펙트럼으로 나타나게 된다. 또한 화학적 이동(chemical shift, δ)은 분자가 자기장 내에 있을 때 분자내의 전자가 핵을 외부 자기장으로부터 차폐(shielding)하는 정도에 따라 핵의 공명 주파수가 다르게 되어 개개의 신호가 측정되는 위치를 말한다. NMR 스펙트럼은 다른 분광학적 분석법과 비교하여 다양한 장점을 가지고 있다. 첫째, 분해능과 재현성 그리고 정량성이 월등히 뛰어나며 다양한 시료에 적용이 가능하다. 둘째, NMR 신호의 정량성과 분해능은 혼합물의 검출과 상대적 함량을 정량적으로 분석하는 것이 가능하다. 셋째, 혼합물에 포함된 분자의 특성에 따라 NMR 스펙트럼에 나타나는 신호가 달라지고 신호의 세기에 대한 적분 값은 해당 성분의 몰수와 직접적으로 비례하므로 혼합물의 구성성분의 개별적인 함량을 쉽게 결정할 수 있다. 마지막으로, 기준 물질 자체가 매우 복잡한 혼합물로 구성되어 있는 녹차와 같은 식품의 경우에도 다변량 통계 기법을 사용하는 chemometrics를 활용하여 분석이 가능하다. 따라서 NMR 분석법은 다양한 식품의 원산지나 이종원료의 혼입 여부 판별에 적용이 가능한 분석법이다.

가) 1D(one-dimensional)-NMR 분석법

1D-NMR 분석법은 가장 일반적으로 사용되는



분석법으로 원자들이 분자를 구성하면서 주로 전자 밀도의 차이와 같은 서로 다른 화학적 환경에 의해 흡수하는 주파수에 차이가 생기는 화학적 이동현상과 동일한 환경에 있는 원자의 개수에 직접 비례하는 NMR 신호의 세기를 이용하여 분자의 구조를 결정하고 상대적인 함량 등을 결정한다.

나) 2D(two-dimensional)-NMR 분석법

분자량이 커지고 분자의 구조가 복잡해지면 1D-NMR 스펙트럼만으로는 분석이 어려워진다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 화학결합으로 연결되었거나 공간적으로 가까이 존재하는 핵들 간의 coupling을 이용한 2D-NMR이 개발되었다. 이 분석법에는 ^1H 핵 사이의 화학결합 정보를 제공하는 COSY, ^1H 와 결합한 ^{13}C 사이의 정보를 확인할 수 있는 HMQC와 HMBC, 공간적으로 가까이 존재하는 ^1H 사이의 정보를 제공하는 2D-NOESY 등이 있다.

다) TD(time domain)-NMR 분석법

NMR FID(free induction decay) 신호의 완화특성이 화학적 이동과 함께 분자의 구조와 특성에 따라 달라지는 현상을 이용하는 분석법이다. 저자장 NMR 분석법에서도 많이 활용되는 방법으로 고춧가루와 같은 고체 또는 분말시료를 분리, 추출 등의 전처리 없이 측정할 수 있는 장점이 있지만 정밀도 측면에서는 미흡한 문제가 있다.

라) NMR chemometrics

여러 가지 물질의 혼합물의 NMR 신호는 모든 신호에 대한 정확한 분석과 해석이 어려워져서 시료의 특성을 이해하는데 어려운 점이 있는데 이러한 문제를 해결하기 위해 적용하는 통계적 처리 방법을 말한다. 이 분석법은 녹차와 같이 다양한 성분의 혼합물이나 주성분이 동일하여 미량성분의 분석이 필요한 식품에 적용 가능하다. 이 분석법이 적용되기 위해서는 통계적인 처리가 가능하도록 많은 결과를 얻는 것이 필요하며 이에 따라 측정의 재현성(reproducibility) 또한 중요하다.

3. 식품원료별 지표물질 탐색 및 DB 구축 연구

가. 연구의 배경 및 필요성

불량식품이란 식품 제조, 유통과정에서 경제적 이득을 취하기 위하여 고의적으로 값싼 원료 사용 및 사용이 허가되어 있지 않은 원료를 첨가하여 소비자를 속이고 유통, 판매하고 있는 식품으로 크게 두 가지로 분류할 수 있다.

첫째, 제조공정 단계에서 원재료의 원산지를 속이거나 식품 원료로 사용이 불가능한 원료를 혼합하는 등 값싼 원재료를 사용하여 소비자를 속여 판매하고 있다. 국내산 홍삼진액이라 판매하였으나 도라지액을 섞은 홍삼음료를 홍삼진액인 것처럼 속여 판매한 사례, 중국산 재료를 국내산으로 둔갑하여 제조해 판매한 사례 등이 있다.

둘째, 생산 환경, 지역 및 제조 공정 정보를 정확히 전달하지 않고 유통시키는 식품으로, 주로 중국이나 동남아 등지에서 제조되어 밀수 또는 위장 수입되어 국내에서 비정상적인 유통구조를 통하여 판매되고 있는 식품을 말한다. 이러한 식품을 유통시키는 제조업자들이 유통 규정을 교묘히 피해 나감으로써 유통질서의 혼란을 야기시키고 있으며 그 종류 또한 다양해지고 있다.

이 같은 불량식품은 세계적 장기적 불황 및 기후변화 등의 요인으로 인하여 식품 원자재의 가격이 폭등함에 따라 제조 및 유통 중 발생하는 사례가 증가하고 있다. 최근 국내에서는 제품 성분 조작 및 허위표기 등의 불량식품 유형이 많이 발생되었으며 특히, 식품의 본래 원료가 아닌 다른 원료를 사용하여 제조한 부정식품의 비율이 높아지고 있다. 특히, 식품에 사용이 금지된 물질을 첨가한 제품의 경우 성분의 안전성과 유효성이 입증되지 않아 부작용이 심각하여 사회적 문제가 지속적으로 발생되고 있다. 식품 제조 및 유통구조는 점차 복잡해지고 있으며, 그 제조 수입 또한 다양하고 지능적으로 변모되고 있으므로 불량식품에 대한 지표 정보를 제시 및 공개하여 부정식품을 사

전에 차단하고 이를 통해 정당한 방법으로 제조·유통시키는 제조업체를 보호해야 할 필요가 있다.

국내뿐만 아니라 국외에서도 불량식품의 사례가 점차 늘어나는 추세로써 수입식품 중 불량식품 근절을 위한 과학적 근거마련이 절실하다. 선행 자료 수집 및 검토와 이화학적 분석법 확립을 통해 식품 원료 지표물질 데이터베이스를 구축하여 소비자를 식품위해로부터 보호할 필요가 있다.

본 연구과제에서 시료로 선정한 인삼은 사포닌, 이눌린, 플라보노이드 등의 유용성분이 다량 함유되어 있어 면역력 증가 및 항산화 효과 등에 탁월한 효능을 보이며, 고려인삼이라 불리는 우리나라 인삼의 효능에 관한 많은 연구로 각국에서의 소비량이 늘고 있는 추세이다. 이에 따라 상대적으로 값이 저렴한 더덕, 도라지 등이 인삼과 생김새와 약효가 비슷해 식품에 혼용하여 사용하는 경우가 있으나 그 출처를 명확히 확인하기 어려움이 있어 이를 구별할 수 있는 판별방법이 필요하다.

식품의 이화학적 분석은 식품을 화학적인 방법을 통하여 분석함으로써 해당 시료의 고유 성분을 분리, 동정하여 타 식품과의 차별성을 과학적으로 확인하는 방법이다. 부정·불량식품 구분을 위한 이화학적 분석법으로 가장 널리 사용되고 있다. 유기성분 분석으로 휘발성 유기성분 분석은 Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC-MS), 비휘발성 유기성분 분석은 Liquid Chromatography-Mass Spectrometry(LC-MS), 무기성분 분석은 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry(ICP-MS)와 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry(ICP-OES) 기기를 활용하여 질량분석을 통한 시료의 이화학적 분석으로 식품원료별 지표물질 분석법 개발이 가능할 것으로 기대된다.

이화학적 분석법 개발의 선행연구 사례로 2004년에 보고한 '참기름의 진위판별법 및 유통구조 개선에 관한 연구(48)'를 들 수 있다. 중국산 참깨로 참기름을 추출해 옥수수기름을 섞어 참기름으로 속여 판매하는 등의 사건이 다수 발행 되면서 이슈가 되고 있으나, 이 같은 불량식품의 경우 그 여부를

쉽게 평가할 수 없기 때문에 다양한 측면에서의 분석법 검토가 필요하였다. 연구 결과, GC-MS를 이용한 지방산 분석을 통해 indicator를 linolenic acid($C_{18:3}$)로 선정하였다. 기타 식용유와 참기름의 지방산 조성을 비교한 결과, linolenic acid 함량에 차이가 있었으며 참기름에는 $0.38 \pm 0.05\%$ 함유되어 있었고, 옥배유에서는 $1.02 \pm 0.01\%$ 였으며, 반면에 대두유와 채종유에는 6.27 ± 0.03 및 $6.78 \pm 0.14\%$ 로 많은 양이 함유되어 있었다. 따라서 참기름의 지방산 분석 결과 linolenic acid가 0.4% 이상 함유하였을 경우 타 식용유지 혼입된 것으로 판단하였다.

혼입된 식용유지의 원료 확인을 위해 이화학적 실험을 진행하였다. Hatch & Slack 회로를 거쳐 광합성이 일어나는 C_4 의 대표적인 식물인 옥수수과 Calvin 회로를 거쳐 광합성하는 C_3 식물 참기름의 탄소동위원소비율을 이용하여 혼입여부를 확인할 수 있었다. 옥배유는 참기름과 탄소동위원소비가 다르므로 IR-MS를 이용하여 참기름에 혼입된 옥배유의 검출법을 검토하였다. 옥배유의 C^{13} isotope ratio value(δ -value, ‰)는 참기름보다 높게 나타나 함량차이에 따라 판별 가능성을 확인하였다. 각 식용유지의 휘발성 유기성분을 분석하였다. 콩기름에는 참기름에서 확인되지 않는 화합물이 나타났으며, 이는 추출용매로부터 검출된 hydrocarbon 성분으로 확인되어 참기름 중 콩기름의 진위판별에 활용하였다. 유채유는 erucic acid라는 특유성분이 함유되어 있어 이를 분석함으로써 혼입여부를 알 수 있었다. 이처럼 식품 원료의 지표물질을 선정하는 이화학적 분석법은 다양한 성분과 방법으로 연구가 가능하며, 최적의 분석법을 설정할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 국내 제조·유통식품 및 해외 수입식품을 대상으로 부정식품 유통 실태조사 및 부정식품 분석을 위한 식품 중 사용가능한 원료와 사용할 수 없는 원료의 지표물질 관련 선행 자료 수집 및 검토와 지표물질 분석법 수립을 통해 식품 원료 지표물질 데이터베이스를 구축하여 국민들의 식품에 대한 불안과 불신을 해소하며, 불량식



표 4. 식용유지관련 선행연구 현황(49)

	관련 식품	연구기간	분석 방법
국내	- 혼합 참기름의 판별	2003	전자스핀공명분석
	- 수입참깨로 착유된 혼합 참기름의 판별	2005	전자스핀공명분석
	- 들기름이 혼합된 참기름의 판별	2009	MS e-Nose
	- 참기름의 진위판별	2004	NIR, IR-MS, GC-MS
국외	- 올리브 오일 속 다른 유지의 혼입 판별	2002	e-Nose
	- 올리브 오일의 진위 판별	2010	e-Nose coupled to GC

품 판별에 대한 과학적인 근거를 마련하고자 한다.

나. 연구 시료별 연구현황

1) 인삼, 도라지 및 더덕

기존의 인삼에 관한 국내 연구방향의 경우 대부분 잔류농약 및 동위원소 측정에 의한 국내·외 원산지 감별법에 관하여 주로 이루어졌다(50-53). 상위 10개 품목이 90% 이상을 차지하는 기능성식품에서 홍삼 및 인삼은 2011년 55%를 차지하였고, 2012년에는 약 50%를 차지하며 가장 큰 시장을 형성하고 있다(5). 유사품목보다 상대적으로 높은 가격과 인삼과 생김새와 약효가 비슷한 이유로 혼용하여 사용하는 경우가 늘고 있으나 그 출처를 명확히 확인하기 어려움이 있어 이에 대해 판별하는 분석법이 필요하다. 동일한 원료 내에서의 이화학적 연구는 많이 되고 있으나, 인삼 및 도라지, 더덕 등의 유사원료를 서로 비교할만한 공통적인 연구는 찾기 힘들었다. 현재 인삼 및 홍삼의 구별은 TLC 방법으로 지표성분인 사포닌의 ginsenoside Rg1과 Rb2를 정성하여 HPLC로 정량하는 방법을 사용하고 있다(54).

2) 식용유지

유지를 조성하는 지방산의 함량 및 분포 특성은 국내·외에서 다양하게 연구되고 있으며, 식용유지

는 전자스핀공명분석, e-Nose법을 주로 사용하여 분석되었다. 식용유지 중 불량식품 적발사례가 많았던 참기름의 진위판별을 위해 많은 방법들이 연구되고 있으나 지방산 중 linolenic acid 함량을 측정하는 방법(55) 이외에는 널리 활용되지 않고 있으며(56), 특히 참기름이 아닌 서로 다른 종류의 식용유지가 혼합되어 있을 때 이를 구별하는 분석법은 아직 미약한 상태이다.

다. 식품원료의 지표물질 분류

최근 불량식품의 근절을 위한 운동이 전국으로 확산되고 있는 가운데, 과거부터 현재까지 우리나라에서 발생했던 불량식품 사건·사고와 해당 원료에 대한 위해를 방지하기 위한 지표물질 수립 관련된 정보를 수집 및 검토를 위해 국내·외에서 발생했던 불량식품 사건·사고의 사례와 함께 그에 대한 해결책으로 연구되었던 연구 사례를 수집하여 각각을 정리하여 데이터화해야 한다. 이를 위해서 식품원료별 지표물질 분류 및 선정이 필요하며, 크게 2가지로 나눌 수 있다.

첫째, 고유물질 즉, 특정 식품 원료에는 고유하게 함유하고 있는 고유물질로 그 원료에 대한 지표물질이라 말할 수 있으며, 특정성분 중에는 그 물질의 생리활성 특징에 따라 기능성이 밝혀진 물질로 기능성 식품의 원료로 사용되는 경우와 기능성분은 아니지만 인체에 무해한 물질로 일반식품 함유되어 있는 경우를 들 수 있다.

둘째, 높은 함량을 보이는 물질로, 식품에 사용가능한 원료 중 함유되어 있는 성분 및 영양성분 중 다른 식품의 원료에 비해 특이적으로 높은 함량으로 분석되는 물질을 해당 원료의 지표물질이라 말할 수 있다.


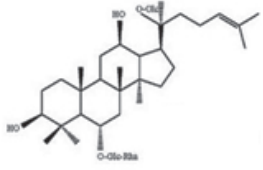

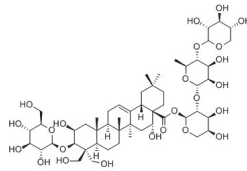

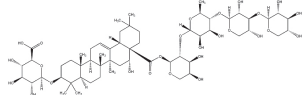
이 기준을 바탕으로 하여 식품원료별 지표물질 판별법 개발 후 DB 구축이 진행될 것으로 기대된다.

라. 인삼, 더덕 및 도라지의 이화학적 분석

1) 시료의 처리

국내산 인삼, 더덕 및 도라지를 구입하여 생시

표 5. 인삼, 도라지, 더덕의 지표물질 및 구조

이름	학명	모양	지표물질	구조
인삼	<i>Panax ginseng</i>		Ginsenoside Rg1, Rg2, Rh3, Rh4 등 32종으로 밝혀짐	
도라지	<i>Platycodon grandiflorus</i>		Platicoside Platicodin D 등	
더덕	<i>Codonopsis lanceolata</i>		Lancemaside A Lancemaside B	

료와 가공식품에서의 차이를 확인하기 위하여 진액을 직접 제조하여 분석할 예정이다. 먼저, 원료별 생시료를 분석하여 특정성분을 확인한 후, 생시료를 가공하여 지표물질의 변화 유무를 확인해 최종적으로 혼입된 시료에서 지표물질이 측정된다면 이화학적 분석법을 수립할 수 있을 것으로 예상된다. 수립된 분석법을 시중 유통·판매되고 있는 제품을 구매하여 분석한 후 타 기관에서도 쉽고 간편하게 분석가능하도록 분석법을 보완할 예정이다.

2) 무기물질 분석

인삼, 더덕, 도라지 등에 대해 다량원소(Ca, Mg, N, P 등), 미량원소(St, Mn, Fe, Cu, Zn, Br 등) 및 희귀원소를 비교 분석하고자 한다. 무기물질은 지역적 조건에 의해 함량차이를 보이는 것으로 알려져 있다. 따라서 재배 지역에 따른 시료의 무기질 함량차이를 통하여 원산지 판별에 중요한 요소로 확인 가능할 것으로 사료된다.

식품과 같은 유기물 함량이 많은 시료에서 미량성분의 함량분석을 위한 전처리를 위해서는 유기

물을 완전히 분해하여야 한다. 이러한 유기물의 제거에는 주로 건식분해법과 습식분해법을 이용한 분해방법 등이 주로 이용된다. 이 중 microwave digestion법은 건조하여 균질화한 시료를 시료의 특성에 맞는 양을 용기에 넣고 질산을 분해용매로 과산화수소를 첨가하여 유기물을 분해하는 방법이다. 유기물을 완전히 분해 할 뿐 아니라, 전처리시 오염도 최소화 된다. Microwave digestion 법은 closed system으로 전처리 효율을 극대화 시키는 방법으로서 많이 사용하고 있는 방법이다.

측정기기로 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry(ICP-MS), Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry(ICP-OES)가 사용되고 있다. ICP-MS에서 측정이 어려운 고농도의 무기질의 경우 ICP-OES로 분석을 실시할 예정이다.

3) 유기물질 분석

가) 비휘발성 물질 분석

다수의 식품에 사포닌이 함유되어 있으며, 고유하게 인삼에 존재하는 사포닌을 총칭으로 진세노

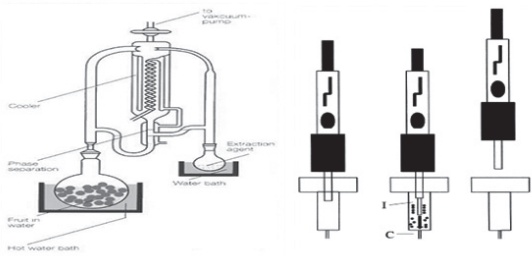


그림 4. SDE(왼쪽)와 SPME(오른쪽)에 의한 향기성분 추출

사이드로 명칭하고 있다. 이는 인삼의 지표물질 및 기능성 성분으로 알려져 있으며, 많은 연구를 통해 분석법이 개발되어 있다. 더덕과 도라지 역시 사포닌을 함유하고 있으며, 형태상 차이를 보인다. 따라서 인삼의 진세노사이드와 더덕, 도라지의 사포닌 성분 분석으로 원재료 확인이 가능할 것으로 예상된다. 현재까지 연구된 사포닌 분석법은 전처리가 복잡하다는 단점을 가지고 있어 전처리가 간단하며 분석시간이 짧은 분석법 개발과 동시에 여러 종류의 사포닌을 동시에 분석할 수 있는 분석법의 개발이 필요하다.

대부분의 휘발성 성분은 물에 대한 친화력이 높다는 점을 이용하여 액액분배 단계에서 수용성 성질을 가지는 성분들 위주로 분리 분석하게 된다. 따라서 사포닌은 LC 및 LC-MS를 이용하여 수행되며, 현장적용성을 고려하여 주로 HPLC를 이용하여 수행하고자 한다.

나) 휘발성유기성분 분석

연속수증기증류추출법(SDE; Simultaneous steam distillation and extraction)은 연속적으로 용매와 시료를 장시간 접촉시킴으로써 농축효과를 기대할 수 있는 휘발성 유기성분 추출방법이다. 추출 용매로는 n-pentane : diethyl ether 혼합용매(1:1, v/v)를 사용하며 상압 하에서 2시간 동안 추출한다. 이 때 추출용매는 재증류한 용매를 사용하여 base line의 영향을 최소화하여야 한다. 분리된 성분은 vigreux column을 사용하여 약 3-5 mL까지 농축한 후 질소가스 기류 하에서 약

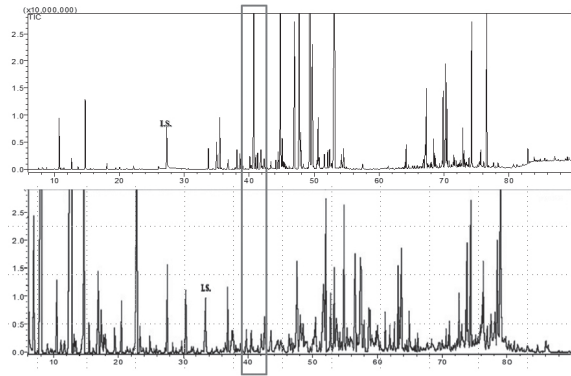


그림 5. 인삼과 당귀의 휘발성 향기성분 크로마토그램

0.5 mL로 농축하여 분석시료로 사용한다.

SDE 장치를 통하여 휘발성 유기성분을 분석하여 시료간의 차이를 확인 한 후 현장적용성과 간편성을 고려하여 SPME(solid phase microextraction)법으로 지표물질을 확인할 수 있도록 실험할 예정이다. SPME법은 실리콘 마개가 달린 vial병에 분석하고자 하는 시료를 담고 열을 가하여 휘발성 유기성분 및 향기성분을 흡착하는 fiber를 이용하여 흡착과 동시에 농축하는 방법이다. 식품의 향기성분 분석의 전처리 방법으로 분석시간이 빠르고, 용매를 사용하지 않는다는 편의성 때문에 널리 사용되고 있다. SPME를 이용한 전처리 기술은 물과 같은 수용액이나, 음료, 향료, 식품 등의 다양한 매질로부터 향료성분을 얻는데 매우 유용하다.

추출된 휘발성분은 GC-MS의 최적 기기분석 조건에서 분석한 후 각 원료에 존재하는 특정성분을 확인하여 indicator를 찾고자 한다. 지표물질을 확립을 통해 인삼에 유사원료를 혼합하였을 경우 인삼 가공품 중 타원료의 검출은 용이해질 것이다. 이러한 목적으로 인삼과 타원료에 함유된 휘발성 유기성분을 분석하여 성분의 차이를 확인하고자 한다. 그림 5는 인삼과 당귀의 휘발성 크로마토그램을 나타낸 것으로 특징적으로 높게 나타났거나 각 시료별 고유하게 분석된 화합물을 지표물질이라 칭할 수 있다. 따라서 인삼, 더덕, 및 도라지를 분석하여 지표물질을 확인한 후 진액을 함량별로 조제하여

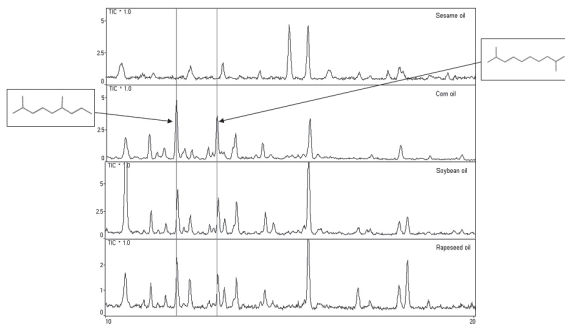


그림 6. 식용유지별 휘발성 유기성분 GC/MS 크로마토그램

가공 후에도 인삼, 더덕, 도라지의 사용 원료를 구별가능 하도록 판별법을 개발하고자 한다.

마. 식용유지별 고유성분 분포도 조사

대상 식용유지는 대두유, 카놀라유, 옥수수유, 올리브유, 들기름, 참기름 등이다. 채종유의 경우 특이적으로 erusic acid ($C_{22:1(9)}$)를 함유하고 있으나, 이는 인체에 독성을 가지고 있어 식품 원료로써 사용하지 못하는 지표물질이다. 채종유의 원료인 유채의 종자 개량으로 카놀라유를 생산 중이며, 이는 erusic acid가 1% 미만인 유지이다. 이처럼 식용유지별 고유성분을 모색하여 각각의 분포도를 조사할 계획이다.

가) 지방산 분석

유지는 분자 중 탄소원자가 많아 LC보다 GC의 검출감도가 높으며, 일반적으로 휘발성이 강한 유도체, 즉 methyl ester화하여 분석한다. BF₃에 의한 지방산의 methyl ester화는 지방산의 카르복실기에 methyl기를 도입시키기 위해 methanol에 BF₃를 용해한 것을 지방산에 가하고 가열하여 ester화한 후 GC-FID를 이용하여 분석하여 지방산 조성을 확인 할 예정이다.

나) 휘발성 유기성분 분석

식용유지의 본 원료로부터 전해지는 특정 휘발

성분의 유·무 및 함량차이가 있을 수 있기 때문에 서로 다른 유지의 혼입 시 이를 판별할 수 있도록 휘발성 유기성분을 GC/MS로 분석한 결과로 각 유지별 특정성분을 지표물질로 선정하여 판별법을 수립하고자 한다.

그림 6은 참기름, 옥수수유, 대두유, 채종유의 식용유지별 휘발성 유기성분 크로마토그램을 나타낸 것이다. 분석시간 초반에 참기름에서 확인되지 않은 화합물이 다른 식용유지에서 검출된 것을 볼 수 있다. mass spectrum 비교결과 2,6-dimethylnonanone과 2,9-dimethyldecane으로 확인되었으며 두 화합물의 유용성 확인을 위해 참기름과 다른 식용유지를 혼합하여 휘발성 유기성분을 분석한 결과 혼입 여부를 판별할 수 있었다.

4. 주류별 지표물질 탐색 및 DB 구축 연구

가. 연구의 배경 및 필요성

술(주류)의 역사는 인류의 역사와 함께 한다고 말해도 과언이 아닐 만큼 오래되었다. 인류가 문명생활을 시작하기 훨씬 이전부터 과실주로 시작하는 술의 역사를 추정해볼 수 있다. 알콜 발효의 원료인 당이 포함된 과실, 꿀 등이 자연적 발효에 의하여 알콜로 발효된 것이 술의 기원으로 추측된다. 역사적으로는 이집트 신화, 그리스 신화, 로마 신화를 비롯하여 성서 등에서도 모두 그 기원을 찾아볼 수 있으며 중국에서는 술을 빚기 시작한 시기로 지금으로부터 약 8000년 전 황하문명 때로 추정하고 있으나, 중국 고서 여씨춘추에 술에 대한 기록이 있는 것을 감안하면 기원전 2000년경에 이미 중국에 술이 있었다는 사실이 인정되고 있다. 우리나라는 제왕운기의 동명성왕 건국담에 술에 얽힌 이야기가 고삼국사에 인용된 것이 가장 오래된 기록으로 추정되고 있다(57).

국내 주류의 출고량은 2011년 약 369만 리터로서 2000년 대비 약 20% 이상 상승한 수준으로 출고량의 높낮이는 경제 상황에 따라 많은 영향을

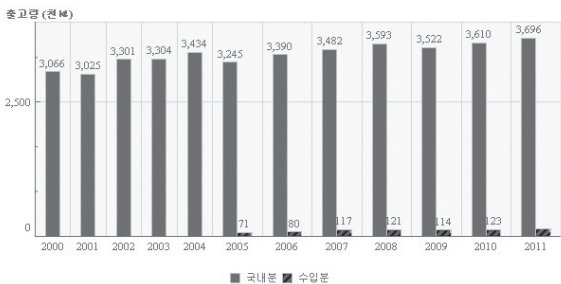


그림 7. 국내 주류 출고 및 수입 현황(출고량 천 ℓ) (58)

* 2004년까지는 출고량을 신고한 연도기준임, 2005년 이후는 주류를 출고한 연도기준임
 ** 2005년 이후부터 수입분 기재

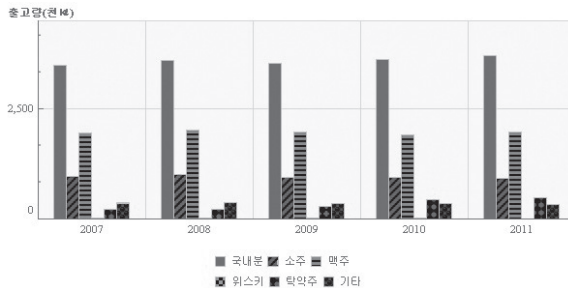


그림 8. 국내 주요 주류 출고 현황(출고량 천 ℓ) (59)

* 2004년까지는 출고량을 신고한 연도기준임, 2005년 이후는 주류를 출고한 연도기준임, 2005년 이후부터 수입분 기재
 ** 기타는 청주, 과실주, 브랜드, 일반증류주, 리큐르, 기타주류 및 주정임

받는데, 2005년, 2009년 등 경제상황이 좋지 않았던 시기에 감소한 출고량이 이를 증명하고 있다.

현재 국내에 유통되는 주류제품의 안전 규격은 식품 공전에 명기하고 있고, 희석식 소주의 원료로 사용되는 주정(95% 에탄올)은 국세청 주세사무처리 규정에서 품질 규격을 명기, 관리하고 있다. 주류는 탁주 등 11종으로 식품공전에서 구분하고 있는데, 주류의 규격은 아래 표와 같으며 휘발성 성분은 현재는 메탄올과 알데히드만 일부 주류에서 규격으로 제한하고 있다. 또한 소주의 원

료로 사용하는 95% 에탄올인 주정은 주세사무처리규정에서 규격으로 특별 관리하고 있는데 휘발성 성분은 퓨젤유가 포함되어 있다(표 6. 참조).

주류의 규격과는 별개로 불량식품으로서의 주류는 소비자를 속이는 가짜 술을 그 대표적인 사례로 들 수 있다. 즉, 금전적 이익을 얻기 위해, 사회적인 통념상 부적절한 방법을 적용하여 고의적으로 불량한 주류를 생산, 유통하는 것을 의미한다. 불량주류의 대표적 사례는 비교적 가격대가

표 6. 국내 주류의 규격

주종	규격	에탄올(v/v%)	총산(w/v%)	메탄올(mg/mL)	알데히드	진균수	보존료	기타
1. 탁주	주세법 규정	-	0.5이하 (초산으로서)	0.5 이하	-	음성	불검출	-
2. 약주	주세법 규정	-	0.7 이하	0.5 이하	-	음성	불검출	-
3. 청주	주세법 규정	-	0.3 이하	0.5 이하	-	-	-	-
4. 맥주	주세법 규정	-	-	0.5 이하	-	-	-	-
5. 과실주	주세법 규정	-	-	1.0 이하	-	-	0.2 이하 (소르빈산으로서)	포도주:납(mg/kg) : 0.2 이하
6. 소주	주세법 규정	-	-	0.5 이하	70.0 이하	-	-	-
7. 위스키	주세법 규정	-	-	0.5 이하	70.0 이하	-	-	-
8. 브랜드	주세법 규정	-	-	1.0 이하	70.0 이하	-	-	-
9. 일반증류주	주세법 규정	-	-	0.5 이하	70.0 이하	-	-	-
10. 리큐르	주세법 규정	-	-	1.0 이하	-	-	-	-
11. 기타주류	주세법 규정	-	-	1.0 이하	-	-	-	-

표 7. 95% 주정(무수주정과 합성주정) 규격

번호	성분	규격 (주세사무처리규정)	분석법 (주류분석규정)
1	성상	무색투명, 부유물, 이취, 이미 없을것	1. 일반분석
2	에틸알콜	에탄올 95%(v/v)	1. 일반분석(주정계) ※ 약주 등은 제1방법(부칭법), 주정분이 2도이하인 경우에는 제2방법(산화법) 또는 제3방법(GC법) 이용
3	증발잔분	25ppm(w/v)이하	1. 일반분석
4	유리산	식초산으로 0.002%(w/v)이하	1. 일반분석
5	알데히드(aldehyde)	아세트알데히드 10ppm(w/v)이하 단, 공업용 합성주정 : 50ppm(w/v)이하	1. 일반분석 2. GC
6	메틸알콜	500ppm(w/v)이하	1. 일반분석(아황산폭시법) 2. GC
7	퓨젤유	0.01%(v/v)이하	1. 일반분석(바닐린황산법) 2. GC
8	디아세틸(diacetyl)	2ppm(w/v)이하	1. 일반분석
9	황산정색물	불검출	1. 일반분석
10	염화물	불검출	1. 일반분석
11	수산화나트륨정색물	불검출	1. 일반분석
12	중금속	불검출	1. 일반분석
13	유기불순물	5분 이내에 표준액보다 퇴색하지 않을것	1. 일반분석

높은 위스키 등 고급 주류를 물로 희석하여 증량하는 행위 등, 원 제품에 비하여 품미 등의 품질이 매우 열악한 제품 등을 들 수 있다. 또한 국외에서는 주로 불량한 재료 혹은 부적절한 공정으로 인하여 치사 수준으로 포함된 메탄올 함유 증류주로 인한 사망 사고도 빈번히 발생하고 있어, 이 또한 불량주류로 구분할 수 있다. 특히 위스키, 브랜디와 같은 고급 주류는 고가의 제품으로 불법 유통업자들은 소비자를 기만하여 경제적 이익을 취하기 위해 불법 제조를 통한 폭리와 탈세가 빈번히 일어나고 있다. 2012년 10월경 조세일보 보도 자료에 따르면 지난 10년에 걸쳐 200억 원 규모의 가짜양주 등 불량주류를 제조해 유통시킨 일당이 검찰에 적발됨으로써 여전히 광범위한 불량주류의 시중 유통이 확인된 바 있다. 또한 국내 유통 불법 불량 주류뿐만 아니라 해외(말레이시아, 인도네시아, 태국, 중국 등 아시아)에서 불법으로 수입

되는 다양한 주종의 주류들 또한 불량주류의 범주에 포함될 수 있는 가능성은 상존하고 있다. 불량(위조) 주류의 유형은 그림과 같이 약 다섯 가지 이상으로 나눌 수 있어 매우 다양하다.

2011년 11월 경화시보(京華時報)에 따르면 상



그림 9. 불량(위조) 주류의 형태



하이 유통경제연구소가 6개월에 걸쳐 중국 전역에서 시장조사를 벌인 결과 유통되는 고급위스키의 50%가 불법으로 위조 제조된 불량주류로 확인된 바 있다고 보도했다. 충칭(重慶)의 유통업소들은 가짜 12년산 시바스리갈을 병당 50-70위안(9천~1만 2천 원)에 공급받아 손님들에게 수백 위안에 판매, 10배 가까운 폭리를 취하고 있다고 지적하였다(59). 베트남에서 술시장으로 불리는 항봄시장(Hang Buom Market)을 단속한 결과 13개 업체에서 100여명의 술을 압수했으며, 인근창고를 단속한 결과 4000-5000명의 불량고급주류가 보관되어 있다고 보도된 바 있다. 2008년 베트남 하노이 공안에 의하면 유통되는 양주를 단속한 결과 60%가 불량주류인 가짜양주로 밝혀졌으며, 수입인지를 싼 가격에 구입해서 미리 준비된 술병에 부착 후 알콜과 가짜 양주액을 섞어 판매하고 있다고 보도하였다(60).

따라서 주류 제조업체들은 가짜양주의 유통 방지를 위해 위조방지 커버를 씌우고 자체 단속에 나서고 있으며, 국제청은 2008년부터 무선주파수 인식기술(RFID, Radio Frequency Identification)을 이용하여 주류유통정보 시스템구축 사업을 추진하고 있으나 가짜양주 제조기술은 나날이 진화되어 실효성을 거둘지는 의문이다. 때문에 사용금지원료, 소비자기만행위 등의 불량주류를 근절할 수 있는 과학적 확인, 평가 등을 위한 지원연구 및 식품안전에 과도한 불안감으로 과학적 근거를 왜곡하지 않도록 신뢰성 있는 자료를 제공할 필요가 있다.

나. 국내외 연구현황

일반적으로 알려진 위조 주류 제조방법은 합성 에탄올에 색소, 향료 등을 첨가하여 외관상 진품과 구별하기 힘들 정도로 정교하게 제조한다. 이들 불법 위조주류는 시중에 유통되어 소비자가 음용하였을 경우 저질의 허가되지 않은 원료를 사용함으로써 원료 중의 메탄올 등 유해 휘발성분 등에 의해 두통, 복통 등의 증상을 유발하며, 심하면 급성 메탄올 중독 등의 치명적 증상으로 사망

에 이르게 되는 국내외 사건사례가 발생하기도 하였다. 이에 주류 제조업체와 주류관련 관공서 등은 과학적인 접근 방법에 의하여 불법 불량주류를 진품과 판별할 수 있는 과학적 분석방법에 대해 연구를 수행하여왔다. 그 한 예로 2009년 국제청 기술연구소 발표자료 “가짜양주 적발법에 대한 기기를 이용한 과학적 접근”에서는 다양한 기기분석법을 소개하고 있으나 각 분석기기의 단점(전처리과정 문제, 방해물질 존재, peak 겹침 현상, 재현성, 정확성 문제 등)을 보완하여 현장에서 사용가능한 방법에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다. 또한 위스키와 브랜디의 품질평가 기준 마련 및 주류 유형 평가의 지표로 고급알콜 조성비와 향기성분 패턴 분석을 활용한 논문이 국내에 발표되기도 하였으나(61, 62) 실질적인 위조주류 등, 불량 주류의 정확한 판별기준은 미약한 편이다. 국내에 등록된 특허도 주로 위조 방지를 위한 마개관련 특허가 대부분을 차지하고 있으며 주류 내용물에 대한 특허는 전무한 편이다.

국내 뿐 아니라 해외, 특히 위스키와 브랜디 생산의 본 고장인 유럽에서도 이와 같이 위조된 불량 주류 판별에 대한 연구가 진행되어 왔다. 1994년 Aylott 등(63)에 의하면 분광광도계를 이용하여 진품과 위조품의 판별에 대한 연구가 보고되었으나 약 9%의 오류가 나타나는 등 흡광도만으로는 진품 판별에 한계가 있어 주요 휘발성분을 비롯한 congener들의 농도와 비율을 gas chromatograph-mass spectrometer(GC-MS) 및 high performance liquid chromatograph(HPLC) 등으로 분석한 결과 methanol, n-propanol, isobutanol 및 2-methyl butanol 및 3-methyl butanol이 스카치위스키의 진품 여부 판정에 중요한 요인임을 확인한 바 있다(64).

1998년 Parker 등(65)에 의하면 위스키의 탄소동위원소 비율로 진품판정을 하는 연구가 보고되었으나 동위원소 분석기기의 고가, 분석 결과의 전문적인 해석능력 요구, 단순하지 않은 복잡한 분석과정 등의 문제점이 지적되었다. 2008년 Lachenmeier 등의 연구에 의하면 위조 보드카와 진품 보드카를

표 8. 국내외 위조(불량)주류 판별법의 특징(67)

방법	특징	문제점
분광광도계(색도분석)	진짜양주 대비 가짜양주의 흡광도 측정으로 캐라멜 색소 등 비색분석	- 시료 자체의 색이 흡광도에 영향을 줌. - 가짜양주 중 첨가된 위조유발 물질의 정확한 판별은 힘들.
액체섬광계수기	바이오에탄올과 화석원료에탄올 사이의 C-14 방사성동위원소 비율을 비교 판별	- 공업용 에탄올을 섞은 경우에만 구분 가능 - 고가의 별도 장비 필요. - 백그라운드가 높음.
표면플라즈몬 공명(SPR) 센서	술이 아니라 물과 에탄올의 함량을 달리하여 섞은 것을 분석	술에 함유된 고형물의 종류, 양 등에 따라 다른 결과 산출
향기패턴분석기(전자코)	향기성분패턴을 분석	- 재현성, 정확성이 다소 떨어짐 - 정량분석에 한계

구분하기 위한 방법으로 전기전도도 측정법을 제안하였는데, 간단하게 현장에서 직접 적용이 가능하나 전기전도도 측정만으로 진품을 판정하는 것은 불충분하여 이온크로마토그래피 분석과 같은 추가적인 분석법이 요구되는 문제점이 있었다(66).

다. 증류주 별 특성 및 휘발성분 프로필

일반 식품과 구분되는 주류의 고유성분은 에틸알콜과 불순물인 메탄올 그리고 기타 성분으로는 대부분 휘발성의 향기 관련 성분들이 주류의 주요 고유성분들이다. 때문에 주류 별 휘발성분 위주의 프로파일을 분석하고 해당 성분들로 구성된 DB를 구축하여 차이점을 분석하는 과정이 필요하다. 주류별 휘발성분은 해당 주류의 원료에서 유래되며 증류주에 속하는 주류별 특성은 아래와 같다.

1) 위스키

EU REGULATION(68)에 따르면 위스키는 식용 맥아곡물(malted cereal)을 당화시키고 효모를 사용하여 발효시킨 것으로 700리터를 넘지 않는 나무통에 최소 3년간 숙성시킨 것이라고 명기하고 있으나, 우리나라의 경우는 숙성 기간 등은 강제하고 있지 않다. 또한 EU REGULATION에서는 위스키의 도수를 부피비로 최소 40%를 규정하고 있다. 위스키는 사용하는 원료에 따라 Malt whisky,

Grain whisky, blended whisky, corn whisky, rye whisky 등으로 나눌 수 있다. 몰트 위스키(Malt whisky)는 순수한 100% 보리(맥아)만 가지고 발효시킨 후 증류 목통 저장하여 숙성 제조하며 그레인 위스키(Grain Whisky)는 보리, 옥수수, 귀리 등의 잡곡을 당화시키고 발효 증류시켜 목통에 저장 숙성시킨다. 블렌디드 위스키(Blended Whisky)는 몰트 위스키와 그레인위스키를 서로 혼합하여 블랜딩하여 제조한 주류를 말한다. 옥수수 위스키(Corn Whisky)는 옥수수(80%)와 호밀(rye)과 맥아(malt) 등의 알곡을 혼합하여 제조하는데, 특히 American Whisky의 주원료로 이를 Bourbon whisky라고도 부른다. 마지막으로 호밀 위스키(Rye Whisky)는 51%의 호밀(rye)에 다른 알곡을 섞어 만든 주류로 호밀은 Canadian whisky의 주원료이다.

몇 가지 국내 유통 중인 고급 위스키의 휘발성분을 GC로 분석한 결과를 그림 10과 같이 비교해 보았다. 주로 알콜성 휘발성분들이 공통적으로 주요 피크로 검출되며, iso-amyl alcohol과 iso-butyl alcohol 등의 비율이 서로 상이함을 알 수 있었다.

2) 브랜디

EU REGULATION에 따르면 브랜디(Brandy)는 독일어 Weinbrand와 함께 정의되어 있는데, 와인 증류액으로부터 만들어지며, 1000리터가 넘지 않는 오크통에서 최소 6개월 이상 숙성하도록 규정

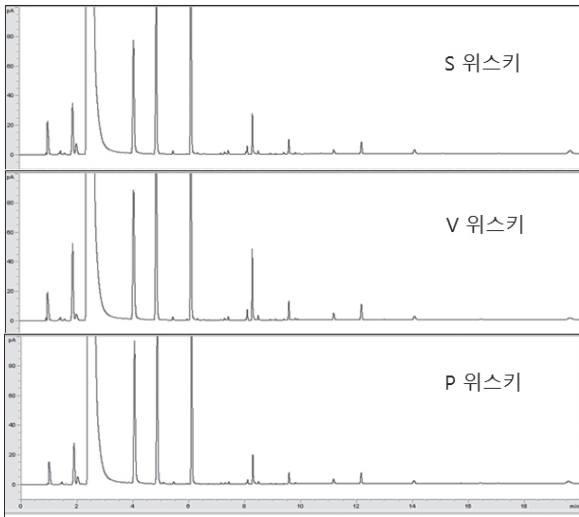


그림 10. 국내 유통 위스키 중 휘발성분의 GC chromatograms

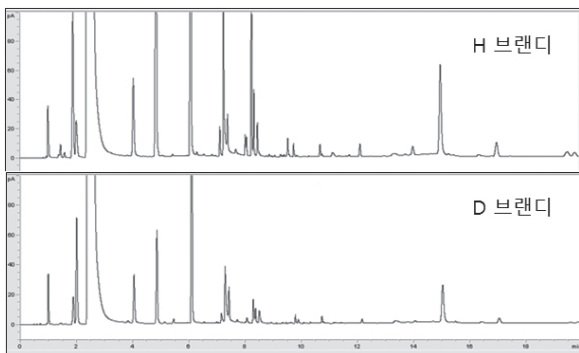


그림 11. 국내 유통 브랜디 중 휘발성분의 GC chromatograms

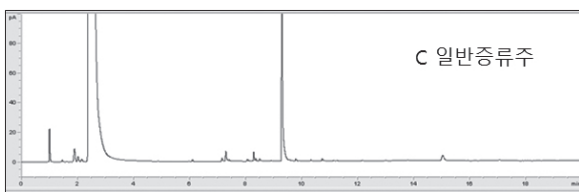


그림 12. 국내 유통 일반증류주 1종 중 휘발성분의 GC chromatograms

하고 있다. 이 규정에 따르면 pomace brandy, fruit brandy 및 심지어는 숙성시키지 않은 grape brandy는 브랜디에서 제외되어 별도로 grape marc spirit, fruit spirit 및 wine spirit 등으로 구분된다. EU에서

규정하는 브랜디의 다른 이름인 Weinbrand는 영어로 brandy를 말하지만, 독일이나 오스트리아를 제외한 외국에서 Weinbrand는 독일과 오스트리아에서 생산된 것만을 지칭한다. 예를 들어 폴란드 브랜디(Poland brandy)는 때때로 Winiak이라는 이름으로 따로 부른다(69). 국내 규정에는 특별히 오크통이라고 명시하지는 않고 나무통이라고 명기하며 숙성 기간도 정하고 있지 않다.

2종의 국내 유통 브랜디 중 휘발성분을 GC로 분석한 결과는 그림 11과 같다. 위스키에 비하여 iso-propyl alcohol의 함량이 적고, iso-amyl alcohol과 iso-butyl alcohol 등의 비율이 위스키보다 더 크게 차이가 나는 특징을 확인할 수 있었다.

3) 일반증류주

식품 공전 상 일반증류주의 정의는 전분질 또는 당분질을 주원료로 하여 발효, 증류 한 것 또는 증류주를 혼합한 것으로서 소주, 위스키, 브랜디 이외의 주류를 말한다. 위스키, 브랜디 및 리큐르를 제외하고도 무려 43가지의 개별 주류들로 세분화하여 각 규격을 규정하고 있는 EU REGULATION과는 달리 국내에서는 위스키, 브랜디 및 리큐르 이외의 모든 증류주가 이 범주에 포함된다.

그림 12는 국내에서 유통 중인 유명 일반증류주의 휘발성분 GC chromatogram이다. 해당 주류는 많은 소비자들이 위스키로 알고 있으나, 국내 주세법상 분류로는 일반증류주로서 크로마토그램 상에서 볼 수 있듯이 위스키와는 달리 휴젤유에서 기인한 휘발성 알콜 성분들이 거의 검출되지 않는 특징을 확인할 수 있었다.

4) 리큐르

곡류나 과일을 발효시켜 증류시킨 증류주에 약초, 향료, 과일, 종자류 등 주로 식물성 향미성분과 색을 가한 다음 설탕이나 벌꿀을 첨가하여 만든 혼성주의 일종이다. EU REGULATION에서는 32. Liqueur로 편재되어 있는데, 최소 알콜 함량은 15%로 규정하며, 특징적인 것은 설탕 혹은 전화

당의 최소 비율을 100g/L로 규정하고 있다는 점이다 (70g/L for cherry liqueurs, 80g/L for gentian liqueurs). 또한 천연 향성분 등의 사용을 대부분 허용하고 있으나, 표 9와 같이 별도로 규정한 리큐르들에 대해서는 천연향을 사용하지 못하도록 규정하고 있다.

EU REGULATION의 약 43가지의 주류들의 상당 부분은 우리나라 규정에 의하면 리큐르에 해당한다고 볼 수 있다. 때문에 너무도 다양한 식물성 및 동물성 성분에서 기인하는 향기 성분 등은 그 진위 여부를 판단하는 것을 매우 힘들게 할 것으로 예상된다.

라. 지표물질 탐색 및 불량(위조) 주류 판별 가능성

상기에서 언급한 바와 같이 주류는 매우 다양한 원료로부터 매우 다양한 제조 및 숙성 방법을 포함하므로 모든 증류주를 통틀어 한가지 방법으로 진위 여부를 판별하는 것은 불가능하다. 때문에 아래와 같이 진위 판별 대상 주류 범위를 최대한 좁히고 해당 범주 내에서 위품의 특성을 판별해 낼 수 있는 방법의 개발이 필요하다.

1) 위품을 통해 최대의 이익을 창출할 수 있는 주류 파악: 대부분 고가이며 국내 소비자들에게 인지도가 높은 증류주가 대상이 될 수 있다. 또한 대부분의 증류주가 수입품 혹은 수입 원액을 이용하여 제조된다는 것을 감안할 때 외국의 위조 주류 사례등도 참조하여 연구를 진행할 필요가 있다.

2) 주류의 개봉 후 혹은 장기간 보관 중에도 변화가 적은 지표성분의 탐색: 주류의 진위 여부를 판별하기 위하여 가장 가능성 있는 지표성분은 휘

발성 방향성분이 매우 유력하다. 증류주의 주성분인 에탄올(ethyl alcohol)은 모두 동일하나, 특히 고가의 주류들에서 특징적인 향기성분의 유무 혹은 서로 다른 비율 등은 진위여부를 구분할 수 있는 유일한 단서일 가능성이 매우 높다. 다만, 향기성분의 경우 고유의 휘발성으로 인하여 개봉 후 혹은 보관 중 함량의 변화가 있을 수 있는 가능성이 있으므로 가능한 변화가 적은 지표들을 선정할 필요가 있다.

3) 통계적 방법을 이용한 패턴 분석의 응용: 상기 2)에서 언급한 지표의 경우 한성분 혹은 몇 개 성분의 비율 등으로 구분될 수 있는 가능성은 그리 크지 않을 수도 있다. 때문에 전체적 휘발성분 프로파일의 통계적 분석을 통한 지표 탐색이 이뤄질 필요가 있다.

4) 가능한 범용적 기기를 통한 분석: 개발된 분석법은 식품위생검사기관 등에서 기존에 모두 보유한 기기를 사용하여 진행될 수 있는 보편적 방법이 되어야 한다. 이를 위하여 가장 가능성이 높은 것은 GC를 사용하는 방법이며, 이에 대한 기술적 부분은 “마. 휘발성분 지표 분석방법”에서 다루기로 한다.

마. 휘발성분 지표 분석방법

상기에서 언급된 바와 같이 위조 주류를 판별하기 위한 지표로서 가능한 지표 성분들 중 휘발성분의 분석은 GC 혹은 GC-MS를 사용하여 분석 가능하다. 휘발성분의 분석은 시료의 전처리 방법에 따라 아래와 같이 두가지 방법의 비교가 가능하다.

① 액액추출법에 의한 분획: 에탄올 함량에 따라 직접 분획 혹은 별도의 용매를 사용하여 분획하고 GC에 액상을 주입하여 분석 가능하다. 이 경우 주로 휘발성 성분인 고급 알콜 계통 성분 위주로 분석될 가능성이 높다.

② 헤드스페이스법에 의한 휘발성분 채취: Solid phase micro-extraction(SPME)와 같은 동적헤드스페이스 법을 이용하여 전처리하는 방법이 가능

표 9. EU에서 천연 향첨가물 등의 사용이 제한된 리큐르

Group	Origin of liqueur
Fruit liqueurs	blackcurrant, cherry, raspberry, mulberry, bilberry, citrus fruit, cloudberry, arctic bramble, cranberry, lingonberry, sea buckthorn, pineappl
Plant liqueurs	mint, gentian, aniseed, g�n�pi, vulnerary.

For Isothermal Conditions

$$I = 100y + 100(z - y) \left[\frac{\log t_r'(x) - \log t_r'(y)}{\log t_r'(z) - \log t_r'(y)} \right]$$

For Linear Temperature Program Conditions

$$I_r = 100y + 100 \left[\frac{t_r(x) - t_r(y)}{t_r(z) - t_r(y)} \right]$$

t' = adjusted retention time
t = retention time
x = compound of interest
y = normal alkane with *y* carbon atoms eluting before compound *x*
z = normal alkane with *z* carbon atoms eluting after compound *x*

그림 13. GC 등온 및 온도구배 조건에서 retention index 계산법

하다. 이 경우 정밀한 분석법 최적화가 필요하며, 주종에 따라 매우 다양한 에스터 위주의 휘발성분 채취가 가능하다.

성분의 분석은 최초 성분 확인을 위하여 GC-MS 등을 이용한 확인이 필요하며, 성분이 확인된 후에는 GC-flame ionization detector(FID)를 사용하여 정량적 분석을 수행할 수 있다. GC-FID를 사용할 경우 기기조건 변동 등에 의한 머무름시간(Retention time; RT)를 고정시키기 위한 방법으로 Retention Index(RI)를 사용하는 것이 바람직하다. RI는 normal hydrocarbon mixture 등 homologue series 화합물을 지표로 해당 지표 성분의 탄소 숫

자에 100을 곱한 숫자를 일종의 상대적 머무름 시간차림 사용하는 방법이다(그림 14. 참조). RI 값을 일종의 지표로 사용하여 GC-MS와 같은 고가 기기가 없더라도 위조 주류를 판별해낼 수 있는 방법의 확립이 가능할 것이다.

바. 통계적 분석법에 의한 지표 산출

휘발성분을 이용하여 기원을 구분하거나, 종류를 구분하는 등의 연구에서 도출되는 결과들은 특정성분의 유무로 쉽게 진위가 구분되는 경우는 흔치 않다. 때문에 다양하게 산출되는 성분의 정체성뿐만 아니라, 해당 성분들의 정량적 비율을 비롯하여 휘발성분들의 전체적 프로파일 또한 중요한 요인이 될 수 있다. 때문에 통계적 방법을 적용하는 것은 진위판별 분석법 개발의 중요한 과정이다. Piao 등(71)은 *Angelica gigas*(Korean origin), *A. sinensis*(Chinese origin) 및 *A. acutiloba*(Japanese origin)가 포함되어있는 57개의 당귀(Angelicae radix) 시료 중 휘발성분을 GC-MS로 분석하고 Principal Component Analysis(PCA) 방법을 사용하여 10개의

Alcohols

Compound	DB-XLB, I _r	DB-1, I _r	I _r Difference	Functional Groups
1-pentanol	771.7	744.1	27.6	OH
1-hexanol	877.0	847.9	29.0	OH
1-heptanol	981.4	951.8	29.6	OH
1-octanol	1083.1	1053.2	29.9	OH
1-nonanol	1184.3	1154.5	29.8	OH
1-decanol	1285.1	1255.2	29.9	OH
1-undecanol	1386.1	1356.0	30.1	OH
1-dodecanol	1487.6	1457.1	30.5	OH
2-hexanol	809.1	781.0	28.1	OH
2-heptanol	911.6	882.5	29.1	OH
citronellol	1240.3	1209.0	31.3	OH, =
(+/-)linalool	1111.1	1081.8	29.3	OH, =(2)
geraniol	1267.0	1232.9	34.1	OH, =(2)
(+)-menthol	1199.5	1150.2	49.3	OH, Cy
(-)-menthol	1199.1	1150.4	48.7	OH, Cy
DL-isoborneol	1167.1	1130.7	36.4	OH, Cy>
terpinen-4-ol	1197.4	1153.0	44.4	OH, Cy, =
alpha-terpineol	1215.5	1164.4	51.2	OH, Cy, =
(+/-)1,2-butanediol	849.3	812.8	36.5	OH(2)
2,3-butanediol	793.2	747.5	45.7	OH(2)
1,4-butanediol	961.4	912.4	48.9	OH(2)
2,4-dimethylphenol	1165.1	1123.0	42.1	Ar, OH
o-cresol	1064.0	1031.1	32.9	Ar, OH
m-cresol	1090.8	1053.1	37.7	Ar, OH
p-cresol	1088.1	1051.8	36.3	Ar, OH
phenol	988.6	959.6	29.0	Ar, OH
sec-phenethyl alcohol	1078.7	1027.7	51.0	Ar, OH
phenethyl alcohol	1131.3	1076.2	55.1	Ar, OH

그림 14. Retention index list of the common volatile alcohols(70)

▶ Analysis I - PCA

• Data Structure



Compound	<i>A. gigas</i>	<i>A. sinensis</i>	<i>A. acutiloba</i>
4-Ethylene-2-methoxyphenol	0.068 ± 0.014	0.083 ± 0.018	0.022 ± 0.004
Hexadecane	0.029 ± 0.004	0.011 ± 0.002	0.013 ± 0.003
Butylphthalide	0.228 ± 0.039	0.041 ± 0.022	0.007 ± 0.002
Butylidenephthalide	0.020 ± 0.006	0.105 ± 0.029	0.037 ± 0.009
Z-ligustilide	0.030 ± 0.006	0.720 ± 0.196	0.145 ± 0.052
E-ligustilide	0.001 ± 0.0004	0.131 ± 0.029	0.014 ± 0.005
Palmitic acid	0.006 ± 0.003	0.037 ± 0.022	0.058 ± 0.032
Linoleic acids	0.026 ± 0.014	0.139 ± 0.062	0.262 ± 0.098
Decursin	5.613 ± 0.814	0.030 ± 0.008	0.013 ± 0.003
Decursinol angelate	8.679 ± 1.003	0.043 ± 0.015	0.023 ± 0.009

is mean ± S.D. (n = 18 for *A. gigas*, n = 23 for *A. sinensis*, and n = 16 for *A. acutiloba*).

• output

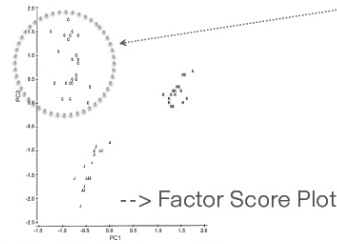


Fig. 2. PC score plot for *A. gigas*, *A. sinensis* and *A. acutiloba* samples. Capital letters, K, C and J, represent *A. gigas*, *A. sinensis* and *A. acutiloba* samples, respectively.

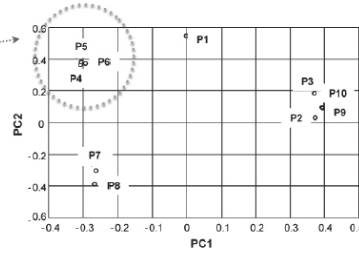


Fig. 3. PC loading plot for the 10 common peaks of the *Angelica radix* samples. The information for each peak is summarized in Table 1.

--> component plot

그림 15. GC-MS 분석과 PCA 통계방법을 활용한 당귀의 원산지 구분(71)

공통피크들을 선정한 후 각 시료를 PC score에 따라 plotting하여 cluster화하였다. 해당 방법을 통해 Piao 등은 한국산 당귀를 중국 및 일본산 시료로부터 구분해 낼 수 있었다.

또한 Gonzalez-Ariona D. 등(72)은 시중에서 구할 수 있는 52가지의 위스키(24가지의 싱글 몰트 스카치위스키, 18가지의 버번위스키 및 10가지의 아이리쉬위스키)를 dichloromethane을 이용하여 액액분배 한 후 GC-MS로 분석하고 다양한 통계적 패턴분석법을 적용하여 각 통계분석법의 유용성을 평가하였다. 비교한 통계분석법은 Multivariate data analysis includes linear discriminant analysis(LDA), k nearest neighbors(KNN), soft independent modeling of class analogy(SIMCA), procrustes discriminant analysis(PDA)를 비롯하여 multilayer perceptrons(MLP) 및 probabilistic neural networks(PNN)와 같은 artificial neural networks techniques 등이었다. PCA를 수행한 결과 모두 6개의 Principal Components(PC)가 생성되었으며, 분

산기여도는 78.6%였다. 저자는 이중 2개의 PC에서 선택되어진 12개를 suitable descriptor로 개의 통계적 분석법 모두 특히 아이리쉬위스키에 대하여 탁월한 분석 능력을 나타내어 한건의 flase positive 혹은 false negative 도 발견되지 않았다고 기술하고 있다.

이러한 통계적 분석법들은 주로 공통되는 성분을 도출하고 해당 성분들을 기반으로 대상이 되는 시료들이 어떠한 카테고리로 묶어질 수 있는가에 대한 결과들을 산출한다. 그러나 위조 주류는 그 종류 및 위조 방식에 따라 한가지의 카테고리 정리하기 불가능하다는 점 때문에 상기 PCA 분석 및 discriminant analysis(DA)를 그대로 적용하여 판별하기 어렵다는 점이 있다. 때문에 통계적 방법을 적용하는 연구의 관점은 아래와 같다.

- ① 지표성분의 선택 : 통계적 방법을 이용하기 위해서는 진품 및 위조주류 등에서 공통으로 존재하는 성분을 선정할 필요가 있다.
- ② 위조 주류 카테고리 결정 : 주류 별 혹은 주류 카테고리 별 위조주류의 카테고리를 선정하

여 패턴분석에서 구분할 수 있는 기반 구축이 필요하다. 이를 위해서는 어느 정도의 주류 범위까지를 하나의 카테고리로 정하느냐 하는 문제이다. 위스키의 경우도 싱글몰트위스키뿐만 아니라 다양한 브렌디드위스키가 존재하므로 1차적으로 휘발성 향분석을 통하여 얼마나 다양한 성분들이 공통으로 존재하며, 또 정량적 검출 재현성이 충분한가를 통계적으로 규명할 필요가 있다.

사. 논의

주류는 그 종류가 너무도 다양하며 본 연구에서 대상으로 삼고 있는 증류주만으로도 EU에서는 무려 46가지로 구분하여 관리하고 있다. 또한 증류주의 상당부분이 단일 발효 원료로부터 생산되지 않고 적절한 브랜딩을 통해 제품의 가치를 높인 결과물들이 많아 품질 혹은 관능적 지표는 너무도 다양하다. 게다가 주류를 위조하여 불량주류를 생산하는 기법 또한 매우 다양하며, 정형화된 위조 주류 제조법 또한 존재하지 않는다. 때문에 단일 성분이나, 제한된 숫자의 지표 성분만으로는 진위여부 판별이 불가능하다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 고려하여 우리 소비자들이 빈번히 노출될 수 있는 주류 위주로 진위여부 판별이 가능한 최대 폭으로 진품주류 및 위조주류를 카테고리화하고 카테고리 별 구분을 위해서는 통계적 의미를 가지는 지표성분을 도출한 후 실제 시료 분석 시 false positive 혹은 false negative 비율 측정을 통해, 구축된 시스템의 유용성을 검증할 필요가 있다.

참고문헌

1. Spyros A, Dais P. NMR Spectroscopy in Food Analysis. RSC Publishing, Cambridge, UK (2013)
2. 월간 식품저널 2013년 5월호
3. 김병희 식용유지류에 대한 동위원소비율 연구. 식품의약품 안전평가원. 최종보고서(2012)
4. FAOSTAT, <http://www.faostat.fao.org>

5. 식품의약품안전처 수입식품 정보사이트(<http://www.foodnara.go.kr>)
6. Jeon H, Kim IH, Lee C, Choi HD, Kim BH, Akoh CC. Discrimination of origin of sesame oils using fatty acid and lignan profiles in combination with canonical discriminant analysis. *J. Am Oil Chem Soc.* 90: 337-347 (2013)
7. 식약정보도자료. 저질 가짜 참기름 등 제조·유통. (2005) <http://www.kfda.go.kr/index.kfda?mid=56&seq=779&cmd=v>. Accessed July 1, 2011
8. 한국농촌경제연구원수입자유화에 대응한 농작업의 발전 방안 연구. C2002-14 (2002)
9. Beroza M, Kinman ML. Sesamin, sesamol, and sesamol content of the oil of sesame seed as affected by strain, location grown, ageing, and frost damage. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 32: 348-350 (1955)
10. Diraman H, Saygi H, Hisil Y. Geographical classification of Turkish virgin olive oils from the Aegean region for two harvest years based on their fatty acid profiles. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 88: 1905-1915 (2011)
11. Guerfel M, Ben Mansour M, Ouni Y, Guido F, Boujnah D, Zarrouk M. Triacylglycerols composition and volatile compounds of virgin olive oil from Chemlali cultivar: Comparison among different planting densities. *ScientificWorld Journal.* ID 354019 (2012)
12. Aranda F, Gomez-Alonso S, Rivera del Alamo RM, Salvador MD, Fregapane G. Triglyceride, total and 2-position fatty acid composition of Cornicabra virgin olive oil: comparison with other Spanish cultivars. *Food Chem.* 86: 485-492 (2004)
13. Camin F, Larcher R, Nicolini G, Bontempo L, Bertoldi D, Perini M, Schlicht C, Schellenberg A, Thomas F, Heinrich K, Voerkelius S, Horacek M, Ueckermann H, Froeschl H, Wimmer B, Heiss G, Baxter M, Rossmann A, Hoogewerff J. Isotopic and elemental data for tracing the origin of European olive oils. *J. Agri. Food Chem.* 58: 570-577 (2010)
14. Longobardi F, Ventrella A, Casiello G, Sacco D, Catucci L, Agostiano A, Kontominas MG. Instrumental and multivariate statistical analyses for the characterisation of the geographical origin of Apulian virgin olive oils. *Food Chem.* 133: 579-584 (2012)
15. Ollivier D, Artaud J, Pinatel C, Durbec JP, Guerere M. Differentiation of French virgin olive oil RDOs by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions and chemometrics. *Food Chem.* 97: 382-393 (2006)
16. Richter EK, Spangenberg JE, Kreuzer M, Leiber F. Characterization of rapeseed (*Brassica napus*) oils by bulk C, O, H, and fatty acid C stable isotope analyses. *J. Agri. Food Chem.* 58: 8048-8055 (2010)
17. Sacchi R, Mannina L, Fiordiponti P, Barone P, Paolillo L, Patumi M, Segre A. Characterization of Italian Extra Virgin Olive Oils Using ¹H NMR Spectroscopy. *J. Agri. Food Chem.* 46: 3947-3951 (1998)
18. Spyros A, Dais P. Application of ³¹P NMR spectroscopy in food

- analysis. 1. quantitative determination of the mono- and diglyceride composition of olive oils. *J. Agri. Food Chem.* 48: 802-805. (2000)
19. Kim Y, Scotter C, Vuyiagis M, Hall M. Potential of NIR spectroscopy for discriminating the geographical origin of sesame oil. *Food Sci. Biotechnol.* 7: 18-22 (1998)
 20. Kwon YK, Cho RK. Identification of geographical origin of sesame seeds by near infrared spectroscopy. *Agric. Chem. Biotechnol.* 41: 240-246 (1998)
 21. Rho JH, Lee SM. Discriminating the geographical origin of sesame seeds by low filed NMR. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 1062-1066 (2002)
 22. Kang CH, Park JK, Park JU, Chun SS, Lee SC, Ha JU, Hwang YI. Comparative studies on the fatty acid composition of Korean and Chinese sesame oils and adulterated sesame oils with commercial edible oils. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 31: 17-20 (2002)
 23. Park FH, Kim SC, Cho SW, Kim ES, Choi GC, Kim YG, Rhim TG. Studies on quality evaluation of current sesame oils sold in markets. *Fd Hyg. Safety.* 6: 57-66 (1991)
 24. Seo HY, Ha J, Shin DB, Shim SL, No KM, Kim KS, Lee KB, Han SB. Detection of corn oil in adulterated sesame oil by chromatography and carbon isotope analysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 87: 621-626 (2010)
 25. Kim JK, Kim JC, Ko HU, Lee JB, Kim Ys, Park YB, Lee MJ, Kim MG, Kim KA, Park EM. Quantitative analysis of contents of vegetable oils in sesame oils by NIRS. *Fd. Hyg. Safety.* 22: 257-267 (2007)
 26. Lee YG. Determination of Sesame oil adulterated with other vegetable oils by spectrophotometric method. *Fd. Hyg. Safety.* 8: 151-155 (1993)
 27. Noh M, Jeong JI, Min SS, Park YS, Kim SJ. A study on the determination of adulteration of Sesame oil by near infrared spectroscopy. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36: 527-530 (2004)
 28. Shin JA, Lee KT. Discrimination of Sesame oils from imported seeds and their blended ones using electronic-nose system, *Korean J. Food Sci Technol.* 37: 856-860 (2005)
 29. Son HJ, Hong EJ, Ko S, Choi JY, Noh BS. Identification of vegetable oil-added Sesame oil by a mass spectrometer-based electronic nose. *Food Eng. Prog.* 13: 275-281 (2009)
 30. Noh IH, Lee MS. Studies on the contents of special components and estimation of purity in sesame oil. *Korean J. Nutr.* 16: 107-114 (1983)
 31. Yoo YC, Park YS, Chung HS, Jeung JI. Determination of the adulteration of sesame oils sold in markets by gas chromatography. *Fd Hyg. Safety.* 7: 29-36 (1992)
 32. Hwang KS, Nam YJ, Min BY. Quality evaluation of sesame oil by high performance liquid chromatography. *Korean J. Food Sci. Technol.* 16: 348-352 (1984)
 33. 농촌진흥청 2009년 1월 24일 보도자료 "가짜 참기름! 이젠 얼씬도 못해!!" (2009)
 34. Angerosa F, Camera L, Cumitini S, Gleixner G, Reniero F. Carbon stable isotopes and olive oil adulteration with pomace oil. *J. Agri. Food Chem.* 45: 3044-3048 (1997)
 35. Guillen MD and Ruiz A. High resolution 1H nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats, *Trends Food Sci. Tech.* 12: 328-338 (2001)
 36. Kwon HS, Lee NY, Kim SJ, Chung SS, Kim JH. Discrimination of geographical origin and seed content in red pepper powder by near infrared reflectance spectroscopic analysis. *J. Korean Oil Chemists' Soc.* 16: 155-161 (1999)
 37. Lee WM, Lee JW, Jung JW, Lee HE, Cho MC, Pae DH. Development of techniques for determination of the geographic origin of red pepper (*Capsicum annum L.*). *Kor. J. Hort. Sci. Technol.* 25: p1-3-79 (2007)
 38. Lee SE, Ham H, Kim Y, Sung J, Hwang IG, Yu SM, Jeong HS, Lee J. The content of capsaicinoids in peppers by cultivation region in Korea. *J Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 42: 129-133 (2013)
 39. Park YC, Lim JY, Kim MR, Park YE, Lim JD, Hwang CR, Kim KH, Lee JH, Cho TY, Lee HJ, Lee SJ, Han SB. Identification of faulty red pepper powder containing seasoned red-pepper sauce. *Fd Hyg. Safety.* 27: 182-187 (2012)
 40. Cho SI, Chung CH, Noh DH. Moisture content measurement of red-pepper powder using 10 MHz pulsed NMR. *Food Eng. Prog.* 1: 42-46 (1997)
 41. Yang JK, Kim JC, Lee JG, Jo JS. The changes of chemical composition of green tea by picking periods. *J. Agric. Life Sci.* 46: 49-61 (2012)
 42. Zhu H, Kim JS, Park KL, Cho CW, Kim YS, Kim JW, Ryu SY, Kang JS. Estimation of harvest period and cultivated region of commercial green tea by pattern recognition. *Yakhak Hoeji.* 53: 51-59 (2009)
 43. Pedro L. Fernandez-Caceres, Maria J. Martin, Fernando Pablos, A. Gustavo Gonzalez. Differentiation of Tea (*Camellia sinensis*) Varieties and Their Geographical Origin According to their Metal Content. *J. Agric. Food Chem.* 49: 4775-4779 (2001)
 44. Kim YS, Christopher Scotter, Margaret Vuyiagis, Martin Hall. Potential of NIR Spectroscopy for Discriminating Geographical Origin of Green Tea from Korea and Japan. *Food Sci. Biotechnol.* 6: 74-78 (1997)
 45. Antonio Moreda-Pineiro, Andrew Fisher, Steve J. Hill. The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data. *J. Food Comp. Anal.* 16: 195-211 (2003)
 46. Zachary Sharp. The hydrosphere, . In : Principles of stable isotope geochemistry, 1st ed. Pearson Prentice Hall Publishing, New Jersey,



- USA: 64-102(2007)
47. Zachary Sharp. The hydrosphere, . In : Principles of stable isotope geochemistry, 1st ed. Pearson Prentice Hall Publishing, New Jersey, USA: 64-102 (2007)
 48. 김경수 참기름진위 판별법 및 유통구조 개선에 관한 연구 (04122독관리257), 식품의약품안전청 용역연구보고서 (2004)
 49. 김동술. 국내 유통 부장·위화(EMA)식품 조사·연구(10161식품안049), 식품의약품안전평가원 자체연구보고서 (2010)
 50. 이계호. 동위원소 측정법에 의한 인삼의 원산지 감별법 연구 (05212지특화572), 식품의약품안전평가원 자체연구보고서 (2005)
 51. 장은경. 인삼 가공중 농약 감소율 산출 연구(06042잔류안108), 식품의약품안전평가원 자체연구보고서 (2006)
 52. 경기성. 가공식품중 농약잔류기준 설정 연구-인삼 및 건조농산물에 대하여(08082식품안016), 식품의약품안전평가원 자체연구보고서 (2008)
 53. 허장현. 인삼 채배, 가공 중 농약 잔류성 연구(08072식품안051), 식품의약품안전평가원 자체연구보고서 (2008)
 54. 식품의약품안전처, 생약종합정보
 55. 식품의약품안전처, 식품공전
 56. Kim JK, Kim JC, Ko HU, Lee JB, Kim YS, Park YB, Lee MJ, Kim MG, Kim KA, Park EM. Quantitative Analysis of Contents of Vegetable Oils in Sesame Oils by NIRS, J.Fd. Hyg.Safety, 22: 257-267 (2007)
 57. 술의 기원 <http://kimzzz.com.ne.kr/wine/s0003.htm>
 58. 국제청 (내부행정자료) http://www.index.go.kr/egams/stts/jsp/potal/stts/PO_STTS_IdxMain.jsp?idx_cd=2824
 59. 한국일보 “中 시중 유통 양주 50%는 가짜” 선양=연합뉴스, 박종국특파원 2011-10-25 입력 (2011)
 60. VietNam NEWS “베트남산 가짜양주, 진품으로 둔갑” <http://www.vinahanin.com/closeup/22974> (2008)
 61. 이해금, 최용순, 정의호. “국내산 증류주의 고급알콜 조성에 관하여”. Kor. J. Food. Hygiene. 4. 257-262. 1989.
 62. 이영상, 조은아, 차윤환, 윤도원, 임덕호, 최범구, 전주형. “위스키 종류 및 숙성기간에 따른 향미성분 변화의 비교”. Korean J. Food & Nutr. 24. 471-479. 2011.
 63. Aylott, R. I., Clyne, A. H., Fox, A. P. and Walker, D. A., “Analytical strategies to confirm Scotch whisky authenticity”. *Anakyst.* 119, 1741-1746. 1994.
 64. R.I.Aylott, W.M.MacKenzie. Analytical Strategies to Confirm the Generic Authenticity of Scotch Whisky, *J.Inst.Brew.* 116: 215-229 (2010)
 65. Parker, I. G., Kelly, S. D., Sharman, M, Dennis. M. J. and Howie, D., “Investigation into the use of carbon isotope ratios (13C/12C) of Scotch whisky congeners to establish brand authenticity using gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry”. *J. Food Chem.* 63: 423-428 (1998)
 66. Lachenmeier, Dirk W, Schmidt, Beke, Bretschneider, Thorsten. “Rapid and mobile brand authentication of vodka using conductivity measurement.” *Microchim Acta.* 160: 283-289. (2008)
 67. 국제청 발표 presentation 자료 “사람은 속아도 기계는 안 속는다. 가짜 양주 적발법”
 68. European Union REGULATION (EC) No 110/2008 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 15 January 2008 on the definition, description, presentation, labelling and the protection of geographical indications of spirit drinks and repealing Council Regulation (EEC) No 1576/89 (2008)
 69. <http://brandy.askdefinebeta.com/>
 70. Gay Sun & Phil Stremple, “Retention Index Characterization of Flavor, Fragrance and Many Other Compounds on DB-1 and DB-XLB”, J&W Scientific, <http://www.chem.agilent.com/cag/cabu/pdf/b-0279.pdf>
 71. Piao XL etc. Development of gas chromatographic/mass spectrometry-pattern recognition method for the quality control of Korean Angelica, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 44: 1163-1167 (2007)
 72. Gonzalez-Ariona D. etc Supervised Pattern Recognition Procedures for Discrimination of Whiskeys from Gas Chromatography/Mass Spectrometry Congener Analysis, *J. Agri. Food Chem.* 54: 1982-1989 (2006)