

발 간 등 록 번 호

11-1541000-001222-01

배추 원산지 판별 기술 개발

(Development of analytical technologies for tracing the geographical origin of Chinese cabbage)

한국기초과학지원연구원

농 립 수 산 식 품 부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “배추 원산지 판별법 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2011년 12월 19일

주관연구기관명 : 한국기초과학지원연구원

주관연구책임자 : 이광식

연 구 원 : 봉연식

연 구 원 : 황금숙

연 구 원 : 신우진

연 구 원 : 최민석

연 구 원 : 나미란

연 구 원 : 이신우

협동연구기관명 : 충남대학교

협동연구책임자 : 박종태

협동연구기관명 : 한국종묘

협동연구책임자 : 장창순

요 약 문

I. 제 목

배추 원산지 판별 기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

국내 시장에서 수입 중국산 배추가 한국산 배추로 위조되어 유통되는 일들이 일어나고 있다. 이 연구에서는 동위원소, 미량원소, 대사체, 전자코 분석자료를 활용하여 중국산과 한국산 배추와 김치의 판별법을 개발하는 것을 목적으로 한다.

III. 연구개발 내용 및 범위

이 연구에서는 아래와 같은 연구를 수행하였다.

1. 다중원소와 스트론튬 동위원소를 이용하여 배추와 김치의 원산지를 판별할 수 있는 분석법 개발
2. ^1H NMR 자료를 이용하여 배추와 김치의 원산지를 판별할 수 있는 분석법 개발
3. 전자코질량분석법을 이용하여 배추와 김치의 원산지를 판별할 수 있는 분석법 개발

IV. 연구개발결과

한국과 중국에서 채취한 360여개의 배추 시료에 대하여 다중원소와 스트론튬 동위원소 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 분석을 수행하였다. 한국과 중국에서 재배된 배추는 재배지역의 토양에 영향을 받아 스트론튬 동위원소와 원소의 조성에서 지역별 특징을 보여주었다. 특히, Sr, Ti, Ca, Mg 등을 조합하여 이용하면 중국산과 한국산을 잘 구분할 수 있었다. 다중원소와 Sr 동위원소를 함께 통계분석하는 것이 중국산과 한국산을 구분하는데 매우 효과적인 방법이었다.

두 가지 배추 품종인 춘정과 춘명에 대하여 ^1H NMR 데이터를 통계분석법을 이용하여 처리하면 한국산과 중국산을 판별할 수 있었다. 직교부분최소자승법(OPLS)을 이용하면 춘정과 춘명 추출물에 대하여 중국산과 한국산을 뚜렷하게 구분할 수 있었다.

전자코 질량분석법으로 중국산 배추/김치와 한국산 배추/김치를 통계적으로 Discriminant Function Analysis (DFA)와 Principal Components Analysis (PCA) 이용하여 구분하여 보았다. 배추에 대해서는 완벽한 구분이 불가능 하였지만 김치는 매우 구분이 잘 되었다. 김치의 경우 부재료를 제거한 경우보다 제거하지 않고 전자코 분석을 하는 경우 더 뚜렷이 중국산과 한국산을 구분할 수 있었다.

SUMMARY

I. Title

Development of a method for tracing the geographical origin of Chinese cabbage

II. Purposes

This study aims to establish a comprehensive method of distinguishing the geographical origin of Chinese cabbage as recently, the Korean market has seen many cases of Chinese cabbage (*Brassica rapas* sp. *pekinensis*) that have been imported from China, yet are sold as a Korean product to illegally benefit from the price difference between the two products.

III. Contents and Scope

This study includes the contents bellow:

1. Development of analytical methods for determining the geographical origin of Chinese cabbage and Kimchi using trace elements and Sr isotopes
2. Development of analytical methods for determining the geographical origin of Chinese cabbage and Kimchi using ^1H NMR data
3. Development and application of electronic nose system to authenticity assessments of chinese cabbage and kimchi

IV. Results

In this study, approximately 360 Chinese cabbage heads collected from Korea China were subjected to multielement composition and strontium isotope ratio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) analyses. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio differed, based on the geological characteristics of their district of production. In addition, the content of many elements differed between cabbages from Korea and China. In particular, the difference in the content of Sr and Ti alone and the combination of Sr, Ca, and Mg allowed us to distinguish relatively well between Korea and China as the country of origin. Statistical analyses of multiple elements were found to be very effective in distinguishing the geographical origin of Chinese cabbages.

In this study, metabolomic analysis was performed to distinguish two cultivars of cabbage grown in different geographical areas, Korea and China, using ^1H NMR spectroscopy coupled with multivariate statistical analysis. Orthogonal partial least square (OPLS) analysis showed clear discrimination between extracts of cabbage grown in Korea and China for two different cultivars (Chunmyeong and Chunjung).

To develop authenticity assessment systems for Chinese cabbages and kimchi, EN-MS analyses were conducted. The MS profiles of Chinese cabbages and kimchi were statistically analyzed using Discriminant Function Analysis (DFA) and Principal Components Analysis (PCA). When Chinese cabbages were analyzed, they were completely separated into two different groups according to their origins, Korea or China. For authenticity assessment of kimchi, two different approaches for the sample preparation were chosen. Kimchi was analyzed using EN-MS without pre-treatment or after cleaning and isolating chinese cabbage from kimchi. Kimchi with no pre-treatment were classified and grouped as their origins 100% accurate. Kimchi with pre-treatment, however, showed slightly decreased percentage of grouping accuracy. The results imply that profiles of metabolites of Chinese cabbages that were detected by EN-MS were greatly influenced by culture conditions such as soil, rainfall, temperature, fertilizers, microorganisms, and bugs rather than genetic backgrounds. The VOC profiles of chinese cabbages detected by EN-MS are statistically significant to develop authenticity assessment system of chinese cabbage.

CONTENTS

Chapter 1	Overview	1
Chapter 2	Development Status of Technologies	5
Chapter 3	Development of Analytical Methods for Determining the Geological Origin of Chinese Cabbage	8
Chapter 4	Development of Analytical Methods for Determining the Geological Origin of Kimchi	66
Chapter 5	Goal Attainment and Contribution to the Related Fields	93
Chapter 6	Research and Utilization Plans	94
Chapter 7	International Scientific and Technical Information Collected during the Process of Research	96
Chapter 8	References	98

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	1
제 2 장 국내외 기술개발 현황	5
제 3 장 배추 원산지 판별기술 개발의 내용 및 결과	8
제 4 장 김치 원산지 판별기술 개발의 내용 및 결과	66
제 5 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	93
제 6 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획	94
제 7 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	96
제 8 장 참고문헌	98

제 1 장 연구개발과제의 개요

연구개발의 필요성

값싼 중국산 배추/김치가 국내산으로 둔갑되어 유통됨으로써 발생하는 국내 생산농가와 소비자의 피해 예방과 유통질서 확립을 위하여 원산지 판별 기술 개발이 시급함

전 세계적인 자유무역협정 (FTA)의 확대로 가공 또는 비가공 식품이 예전보다 훨씬 자유롭게 각국의 국경을 넘나들게 되었다. 각 국가들 사이에서 식품 판매에 의한 가격 차이로 이윤을 남기기 위해 식품의 원산지가 위조되어 판매되는 경우가 많아서 시장 질서를 교란시키고 있다. 이에 따라 식품의 원산지를 과학적으로 판별하는 것은 국가적으로 중요한 사회문제가 되었으며 원산지 판별을 위한 분석 기술은 날로 그 중요성을 더해 가고 있다 (Barbaste et al., 2002; Kelly et al., 2005). 원산지 판별 기술은 원산지를 속여 부당한 이득을 취하는 행위를 감별해 낼 수 있는 중요한 도구가 되며, 식품의 안전과 질적인 평가를 위하여 꼭 필요하다. 건강에 대한 관심이 높아짐에 따라 특정 지역에서 유기농법으로 재배된 농산물은 질적인 측면에서 우수성을 인정받을 뿐만 아니라 고가로 거래되고 있기 때문에 식품의 원산지 판별 기술은 이들의 가치를 보호할 수 있는 중요한 수단이며 소비자들에게 식품에 대한 신뢰를 제공한다.

최근 미국산 쇠고기 전면 수입이 사회문제로 이슈화되었고, 이에 대하여 정부에서는 시중에서 유통되는 모든 농축산물에 대한 원산지 표시를 의무화하고 단속을 강화하는 일련의 조치를 강력히 시행하고 있지만, 상표를 제거한 농축산물의 원산지를 단속하는 것은 현실적으로 매우 어려운 문제이다. 이에 농축산물을 재배하는 농가의 피해를 최소화하고, 원산지를 속여 파는 상행위를 근절하기 위해서는 국민적 관심이 높은 농축산물의 원산지를 과학적으로 판별할 수 있는 방법을 개발하는 것이 무엇보다도 시급하다. 그러나 농축산물의 원산지 판별은 자국의 수출입물품에 대한 통제에 보다 객관적인 기준인 "과학적 판별 방법의 확보"가 필수적임에도 아직 국내에서는 이에 대한 체계적인 연구가 거의 수행되지 못하였다. 무엇보다도 국제적으로 인정될 수 있는 표준화된 과학적인 원산지 판별법의 확립이 필요하며 이는 국가의 과학적 위상을 나타낼 수 있는 중요한 수단이다.

정확하고 객관적인 원산지 판별방법을 확립하고 있지 못하면 우리 농축산물에 대한 국제적인 보호망을 확보할 수 없고 경제적으로도 큰 타격을 입게 된다. 국제적으로 인정되는 원산지 판별법의 확보는 경제적으로 보다 좋은 품질의 제품을 확보할 수 있으며 통상에 따른 잡음을 없앨 수 있다. 우리나라와 FTA가 성립되지 않은 인접국가에서 생산된 물품이 위장 수입되는 것을 막지 못하면 우리나라의 수출기업은 보호되지 못하고, 외국의 불법 수출회사는 적발하지 못하므로 대무역 손실이 크게 되며 FTA의 경제적 이익을 취할 수 없다. 원산지 판별법을 완성할 경우 FTA 상대국과의 기술적 논쟁에서도 앞설 수 있으며 차후 협상이 진행될 일본, 중국 등 최대 교역국간의 FTA협상에서도 우위를 확보할 수 있게 된다.

미량원소와 동위원소 분석 기술은 농산물이 재배된 지역의 토양과 기후 조건을 농산물이 잘 반영하는 현상을 이용하여 식품의 미량원소와 동위원소를 분석하고 이를 통계 분석하여 원산지를 판별하는 것이다 (Anderson et al., 1999; Kelly et al., 2005). 식품의 원산지 및 진위 감별에 이용되고 있는 분석법과 분석장비의 종류는 매우 다양하며, 이런 방법들의 장단점을 표 1-1에 종합적으로 정리하였다.

【표 1-1】 식품의 원산지 판별에 이용되고 있는 다양한 분석법과 분석장비의 종류

분석법	분석장비	감도	간편성	분석시간	비용
질량분석법	IRMS	높음	보통	보통	높음
	(HR)-ICP-MS	높음	보통	빠름	높음
	PTR-MS	높음	간편	빠름	높음
	GC-MS	높음	간편	보통	높음
분광분석법	NMR	낮음	보통	보통	높음
	IR	보통	간편	빠름	낮음
	Fluorescence	높음	간편	빠름	낮음
	AAS	보통	보통	보통	보통
분리법	HPLC	보통	간편	보통	낮음
	GC	높음	간편	보통	낮음
	CE	낮음	간편	보통	낮음
기타	전자코분석	낮음	간편	빠름	보통
	PCR	높음	보통	보통	낮음
	Sensory analysis	보통	보통	느림	높음

IRMS : 안정동위원소질량분석법

ICP-MS : 유도결합플라즈마질량분석법

PTR-MS : 양성자전이 질량분석법 (Proton transfer reaction mass spectrometry)

GC-MS : 가스크로마토-질량분석법

NMR : 핵자기공명분광분석법

IR : 적외선분광법

Fluorescence spectroscopy : 형광분광법

AAS : 원자흡광분석기

HPLC : 액체크로마토그래피

GC : 가스크로마토그래피

CE : 모세관전기영동법 (Capillary electrophoresis)

PCR : 유전자증폭분석기

Sensory analysis : 감각분석법-외형, 냄새, 색 등에 의한 사람의 반응을 감지하여 식품의 품질을 정하는 방법

※ 본 연구과제에서는 질량분석법 (IRMS, (HR)-ICP-MS), 분광분석법 (NMR, IR) 및 기타 (전자코분석) 방법을 이용하여 중국산 배추/김치와 한국산 배추/김치의 원산지 판별법을 연구하였음

○ 기술적 측면

- ▶ 국산 배추와 동일한 품종의 배추가 중국 현지에서 재배되어 한국으로 반입되기 때문에, 유전자 마커로 원산지를 감별하는 것은 이제 불가능하게 되었음
- ▶ 배추 농사를 짓는 국내 농가의 피해를 최소화하고, 원산지를 속여 파는 상행위를 근절하기 위해서는 국민적 관심이 높은 주요 농산물의 원산지를 과학적으로 판별할 수 있는 방법을 개발하는 것이 무엇보다도 시급함
- ▶ 농산물의 원산지 판별은 자국의 수출입물품에 대한 통제에 보다 객관적인 기준인 “과학적 판별 방법의 확보”가 필수적임에도 아직 국내에서는 이에 대한 연구가 거의 수행되지 못하고 있음
- ▶ 식품에 대한 동위원소/미량원소 분석 기술의 격차는 선진국과 비교하여 크지 않지만 국내에서 유통되는 식품에 대한 자료 구축은 거의 되어 있지 않음
- ▶ 무엇보다도 국제적으로 인정될 수 있는 표준화된 과학적인 원산지 판별법의 확립이 필요하며 국가의 과학적 위상을 나타낼 수 있는 중요한 수단임
- ▶ 차세대 MC-ICP-MS를 이용한 전이금속과 희토류원소의 동위원소에 대한 분석은 아직 국내에서 미개척분야이지만 기초연에 설치되어 2009년부터 이용 가능한 MC-ICP-MS장비를 이용하면 세계 최고 수준의 분석결과 산출이 가능하기 때문에 국내 식품 원산지 추적 연구에 큰 역할을 할 수 있을 거라 판단됨

○ 경제·산업적 측면

- ▶ 국제적으로 인정되는 원산지 판별법의 확보는 경제적으로 보다 좋은 품질의 제품을 확보할 수 있으며 통상에 따른 잡음을 없앨 수 있음
- ▶ 정확하고 객관적인 원산지 판별방법을 확립하지 못하면 우리 농축산물에 대한 국제적인 보호망을 확보할 수 없고 국제 경쟁력을 잃어 경제적으로도 큰 타격을 입게 됨
- ▶ 대한민국은 수출입이 왕성한 나라이기 때문에 수출입에 대한 무역상의 마찰을 최소화하고 국제무역상에서의 비교우위에 선점할 수 있음
- ▶ 우리나라와 FTA가 성립되지 않은 인접국가에서 생산된 농축산물이 위장 수입되는 것을 막지 못하면 우리나라의 수출기업은 보호하지 못하고 외국의 불법 수출회사를 적발하지 못하므로 대무역 손실이 크게 되며, FTA의 경제적 이익을 취할 수 없음

○ 사회·문화적 측면

- ▶ 미국산 쇠고기의 전면 수입조치와 광우병 우려에서 촉발된 촛불시위에서 볼 수 있듯이 먹거리와 검역 주권에 대한 국민적 관심이 매우 큼
- ▶ 국민들이 농축산물의 원산지가 잘못되었는지를 확인할 수 없는 상태에서는 쇠고기 사태에서와 같은 사회문화적 문제가 다시 발생할 수 있으며, 배추와 같이 모든 국민이 식품으로 소비하는 농산물은 국내생산자와 소비자의 피해가 크기 때문에 원산지에 대한 검증은 반드시 과학적으로 이루어져야 함
- ▶ 최근에 관심이 집중되고 있는 식품의 원산지 판별 문제는 원산지의 과학적 검증법 개발만이 다변화 사회에서 유통에 대한 투명성을 확보할 수 있는 지름길을 알려주고 있으며, 배추 원산지 판별의 기법 도입으로 국민의 신뢰를 확보할 수 있음
- ▶ 정밀한 원산지 판별법의 표준화를 통한 관련 연구장비 및 분석키트의 개발로 산업화에도 기여할 수 있음
- ▶ 원산지판별 분석 인력을 양성하여 전문 일자리 창출에도 기여할 수 있음

제 2 장 국내외 기술개발 현황

□ 배추시장의 국내외 현황 및 문제점

▶ 중국 배추시장 현황

- 중국은 세계에서 세번째로 크고, 세계인구의 1/5 이상이며, 우리나라의 약 100배에 이르는 면적을 갖고 있음
- 배추 재배면적 : 전체 채소 재배면적 20,308 ha의 13.3%인 2,699천 ha에 해당되며 채소 중에서 가장 많은 면적을 차지함
- 생산량: 10,197만톤, 전체 생산량의 16.7% (2003년 통계)
- 주로 데침이나 국을 끓일 때 이용하기 때문에 결구배추가 아닌 반결구 품종이 많음
- 봄배추는 金峰, 春夏王 등 한국 품종이, 가을배추는 北京新3号 등 중국 품종이 많이 재배되고 있음
- 주 재배지 : 산둥성, 하북성, 하남성, 광서성, 광둥성 순이며 이들 5개 성의 면적비율은 전체 면적의 약 40%에 달함, 운남성은 2000년대 초부터 미니배추(와와채)가 년중 재배되고 있음.
- 최근 중국내 수요는 감소 추세이나 한국이나 일본 등지에 김치수출이 급격히 증가하면서 재배지역의 단지화가 이루어지고 있고 가공공장이 늘어나고 있는 추세임

▶ 2007년 국내 배추시장 현황

- 김치 총 수입량 : 2000년 473t, 2003년 5,210t, 2004년 1만1,701t, 2005년 11만1,459t 2006년 17만7,958t 으로 가파르게 증가하고 있음
- 수출량은 2005년 3만2,307t, 2006년 2만5,609t으로 6,098t 감소
- 2006년의 경우 수입량이 수출량보다 약 7배 정도 많음

▶ 한국과 중국의 재배면적, 생산량을 고려해 볼 때 그리고 차후로 궁극적으로는 FTA를 통하여 시장이 개방된다고 가정하면 더욱더 원산지 표시를 통한 국내 농가의 보호는 필수적

▶ 전 세계적인 FTA 확대에 따라 우리나라와 FTA가 타결된 국가들로부터 수입되는 농축수산물들의 건수 증가가 매우 급격하며, 신토불이 국내산을 선호하는 국민의 정서를 이용하여 값싼 수입산이 비싼 국내산으로 원산지 표시가 바뀌어 유통되어 국내 생산농가와 소비자에게 동시적인 피해를 주고 있으므로 원산지 감별의 중요성은 아무리 강조해도 지나치지 않음

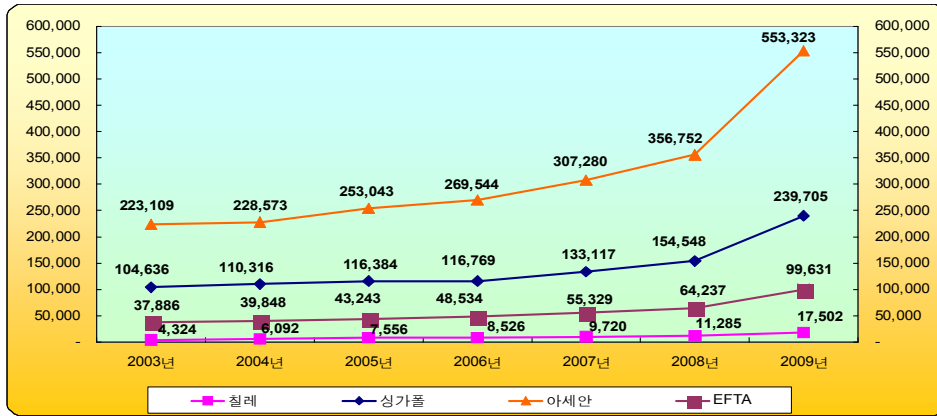


그림 2-1. 2003년 이후 FTA 체결국의 수입건수 증가 추이 (관세청 자료)

- ▶ 특히 기생충이 발견되어 신뢰성이 떨어진 중국산 김치가 국산으로 둔갑되어 유통되고 있어서 생산농가와 소비자에게 동시에 피해를 주고 있어서 유통관리업체의 허실이 드러나고 있음
- ▶ 국내 식당에서 국산 김치라고 제공되는 것들의 상당수가 중국산이라고 의심받고 있음
- ▶ 현재 DNA를 통한 원산지 감별이 불가능하기 때문에 원산지 표시가 뒤바뀐 배추나 김치에 대한 원산지 단속이 현실적으로 매우 어려운 상태임

□ 원산지 판별 국내외 기술 동향

- ▶ FTA 전 세계적인 확대와 더불어 농산물의 원산지 추적에 대한 연구가 최근 들어 많이 발표되고 있는데, 개발되어온 방법으로는 동위원소, 미량원소, 유전자분석법, 전자코 기술을 이용하는 방법이 있음
- ▶ 문헌 검색결과 아직까지 배추의 원산지를 판별하는 연구 결과는 발표된 것이 없음
- ▶ 농산물의 원산지 판별을 위해서는 원산지가 확인된 식품들에 대한 원산지 감별을 위한 분석자료 구축이 우선 선행되어야하며, 방대한 분석결과로부터 여러 요인들 중 핵심요인을 선별하기 위한 통계처리 기법이 중요시되고 있음
- ▶ 현재 동위원소가 원산지 연구의 가장 핵심적인 기술로 자리 잡고 있으며, 동위원소를 이용하면 농축산물의 원산지 판별이 가능함을 보여주고 있음 (예, 독일산, 아르헨티나산, 칠레산, 미국산, 호주산, 일본산 쇠고기에 판별이 가능함)
- ▶ 음료, 곡류, 와인 등의 원산지 감별에 동위원소/미량원소를 이용한 다중추적기법이 이용되고 있으며, 식품의 생산국과 인위적으로 첨가된 성분의 함량까지 판별해 낼 수 있는 기술이 개발되고 있음 (예, 쌀, 인삼, 와인 등과 같은 농산물에서 동위원소를 활용하여 원산지 구분

이 가능함이 밝혀지고 있으며, 이것은 농산물의 구성성분이 뿌리로부터 공급받은 토양의 무기염성분을 그대로 반영하기 때문에 일어나는 현상임)

【표 2-1】 식품의 원산지 연구에 활용되고 있는 동위원소 종류 및 이를 통해 얻을 수 있는 정보 (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

- ▶ 당귀, 물, 포도주, 올리브 등 주로 유럽 위주로 전자코질량분석기(eNose-MS)를 이용한 원산지 분석에 쓰이며, 이들 성분과 동위원소의 비교를 이용한 복합적 분석은 사용되지 않고 있음
- ▶ 일본에서는 쌀과 재배지 토양의 스트론튬(Sr) 동위원소 조성을 MC-ICP-MS로 분석하여 쌀 재배지에 대한 감별이 가능함을 보여주는 연구가 발표되었음 (Kawasaki et al., 2002)
- ▶ 중국삼과 한국삼의 Sr 동위원소 조성을 분석하여 원산지 감별이 가능한 연구결과도 2008년에 발표되었음 (Choi et al., 2008)

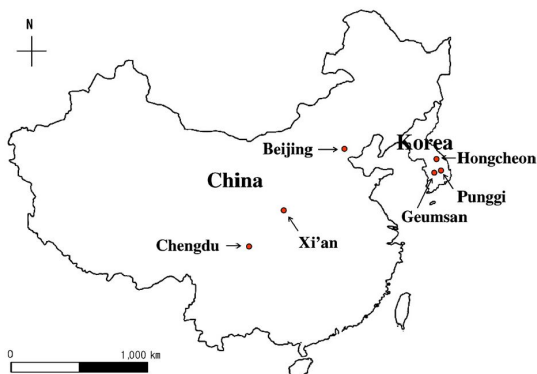


그림 2-2. 인삼시료 채취 위치

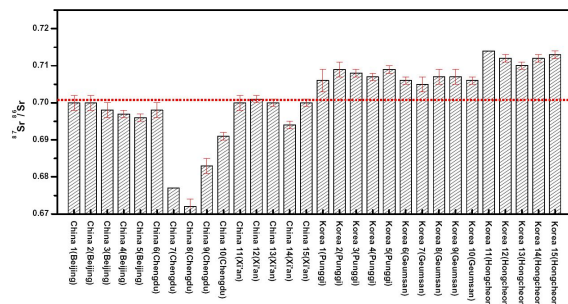


그림 2-3. 중국삼과 한국삼의 Sr 동위원소 조성 비교

제 3 장 배추 원산지 판별 연구 결과

연구 목표

본 연구에서는 동위원소, 미량원소, 대사체, 전자코, 적외선 분석법을 이용하여 중국산 배추와 한국산 배추를 서로 구분할 수 있는 방법을 연구하였음

제 1 절 배추와 토양 시료 확보

1. 배추시료

- ▶ 식품의 원산지 판별법 연구에서는 원산지가 확인된 시료에 대한 분석이 무엇보다 중요하기 때문에 2009~2011년에 한국과 중국에서 배추가 대량 재배되는 지역을 직접 방문하여 수확기에 맞추어 배추를 채취하였음
- ▶ 한국에서는 배추 대량 재배 지역이 없는 제주도와 충청북도를 제외한 모든 도에서 재배된 배추를 채취하였고, 중국에서는 한국으로 배추와 김치가 수출되고 있는 산둥성과 요녕성 및 이곳으로 고랭지 배추가 공급되고 있는 하북성과 운남성에서 재배된 배추를 채취하였음 (그림 3-1-1)
- ▶ 한국에서는 경기도 (안성, 평택), 강원도 (강릉, 정선, 태백, 영월), 경상북도 (영양, 영덕, 문경, 상주), 경상남도 (양산, 부산), 전라남도 (해남, 함평, 무안, 나주, 강진), 충청남도 (당진, 서산, 아산, 홍성, 청양), 충청북도 (청원)에서 재배된 배추를 채취 => 약 250 시료
- ▶ 중국에서는 한국으로 배추와 김치가 주로 수출되고 있는 5개의 지역 (항주, 상해, 칭주, 평도, 연태, 단둥, 장가구) 에서 재배된 배추를 채취하였음: 약 200 시료.

2. 토양시료

- ▶ 토양시료 채취: 한국과 중국의 배추밭으로부터 토양시료를 채취, 토양시료는 플라스틱 삽을 이용하여, 표면으로부터 약 15~20cm 깊이의 흙을 채취함. 실험실 후드 안에서 완전히 건조시킨 후, 체를 이용하여 <2mm의 입자를 선별하여 막자사발을 이용해 곱게 갈아서 준비하였음
- ▶ 토양시료의 주원소 분석 (Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 , K_2O , MgO, MnO, Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2)는 기초(연) 서울센터에 있는 파장분산형 X-선 분광기 (WD-XRF; wavelength dispersive X-ray

spectrometer, PW2404, Phillips, Netherlands)를 이용하여 분석을 하였음

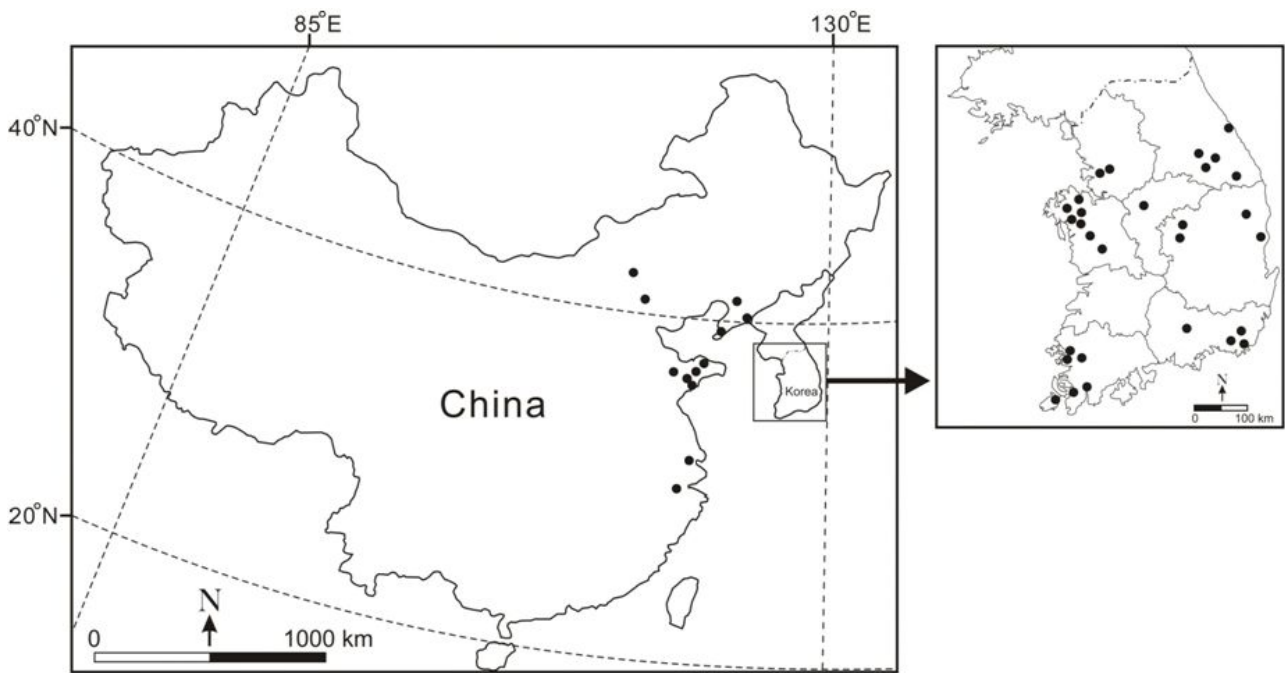


그림 3-1-1. 한국과 중국에서 배추 시료를 채취한 지역의 위치



그림 3-1-2. 국내 겨울배추 시료 채취 사진 (한국의 해남, 진도)



그림 3-1-3. 국내 봄배추 시료 채취 사진(평택, 안성, 예산 등)



그림 3-1-4. 중국 봄배추 시료 채취 사진 (청도, 선양 등)

제 2 절 다중원소와 Sr 동위원소를 이용한 배추의 원산지 판별법

1. 서 언

배추는 주로 동북아시아에 있는 한국, 중국 및 일본에서 주요 식품으로 이용되고 있으며 가공식품인 김치의 주재료로 사용된다. 한국인의 식탁에서 김치는 없어서는 안 될 중요한 식품 중의 하나이다. 그러나 최근 들어 한국 시장으로 값싼 중국산 배추와 김치가 다량 수입되고 있으며, 이들은 상대적으로 고가인 한국산으로 둔갑되어 유통되는 경우가 빈번하다. 이러한 이유로 김치의 주재료인 배추의 원산지에 대한 한국 소비자들의 관심이 더욱 증가되어 왔다. 중국에서 한국으로 수출되고 있는 배추와 김치는 중국에서 재배되더라도 한국품종인 경우가 대부분이어서 유전자 분석을 통한 원산지 판별은 무의미하며, 품종과 무관한 인자인 미량원소와 동위원소 자료를 이용한 원산지 판별법이 효과적이므로 이러한 분석법 개발이 시급하다.

동위원소를 이용한 식품의 원산지 연구는 탄소, 질소, 수소, 산소, 황과 같은 경동위원소 (light isotope)를 이용한 것에서부터 스트론튬 (Sr)과 같은 중동위원소 (heavy isotope)를 이용한 것까지 많은 연구 사례들이 있다 (예, Rossmann, 2001; Kelly et al., 2005; Ghidini et al., 2006; Bong et al., 2009). 재배지역의 토양에 함유된 있는 스트론튬 동위원소 조성을 식물이 그대로 반영하기 때문에 중동위원소인 스트론튬 동위원소 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)는 식품의 원산지 연구에 효과적인 추적자로서 활용되어 왔다 (Kelly et al., 2005; Voerkelius et al., 2010). 원산지 연구의 추적자로서 스트론튬 동위원소를 활용한 식품에 대한 연구의 예로는 쌀 (Oda et al., 2001; Kawasaki et al., 2002), 인삼 (Choi et al., 2008), 사과 (García-Ruiz et al., 2007), 아스파라거스 (Swoboda et al., 2008), 생수 (Montgomery et al., 2006; Voerkelius et al., 2010), 와인 (Baxter et al., 1996; Almeida and Vasconcelos, 2001; Barbaste et al., 2002), 과일주스 (Rummel et al., 2010) 등이 있다.

최근에는 MC-ICP-MS (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)의 급격한 발전으로 극미량원소와 전이금속의 동위원소 분석이 예전보다 훨씬 수월해 짐에 따라 다양한 미량원소와 동위원소를 이용한 식품의 원산지 연구가 점차 활발해지고 있다 (Aggarwal et al., 2008). 특히 다중원소와 동위원소 분석 결과를 결합한 연구가 식품의 원산지 판별에 매우 효과적인 것으로 알려져 있으며 (Kelly et al., 2005), 단순히 분석 결과만을 이용하는 것보다는 통계분석을 통하여 원산지 판별에 대한 신뢰도를 높이고 있다 (Baxter et al., 1996; Marcos et al., 1998; Anderson et al., 1999; Rivero et al., 2003; Kment et al., 2005; Giacomo et al., 2007). 최근까지는 안정동위원소와 다중원소를 결합하여 수행된 연구들이 주류를 이루며 (예, Branch et al., 2003; Heaton et al., 2008), 스트론튬 동위원소와 다중원소를 결합한 연구 사례는 상대적으로 드물다 (예, García-Ruiz et al., 2007).

이 연구에서는 한국에서 재배된 배추와 중국에서 재배된 배추의 원산지 판별법을 개발하기 위하여 한국과 중국의 배추 재배지역에서 직접 채취한 시료에 대해 스트론튬 동위원소와 다중원소 분석을 실시하였다. 이들 분석 자료들로부터 원산지 판별에 효과적인 요인을 알아보

기 위해서 통계처리 기법을 이용하였다. 이 연구에서 제시된 한국산 배추와 중국산 배추의 원산지 판별 연구 기법은 현재 한국 시장에서 원산지 위조로 문제가 되고 있는 한약재나 다른 농산물에 대해서도 적용될 수 있을 것이다.

2. 미량원소 및 동위원소 분석용 시료 준비 절차

가. 건조 및 분쇄

- (1) 되도록 흙과 같은 이물질이 묻어 있지 않은 배추잎을 선별 채취
- (2) 채취한 배추잎을 수돗물로 세척한 후 3차 증류수로 3번 이상 다시 세척
- (3) 눈에 보이지는 않지만 배추잎 표면에 묻어 있을 수 있는 불순물을 추가적으로 제거하기 위하여 유리 비커에 1%의 질산 용액과 배추잎을 넣고 초음파세척기로 30분 이상 세척
- (4) 이렇게 세척한 배추잎은 3차 증류수로 3차례 이상 충분히 세척한 후 80℃ 오븐에서 완전히 건조
- (5) 완전히 건조된 배추시료를 잘게 파쇄 (이때 손으로 만지지 않도록 반드시 poly-glove를 착용하고 작업하며, 시료 간 오염을 줄이기 위해 각 시료마다 poly-glove를 교체)



그림 3-2-1. 배추 시료 건조 및 분쇄 과정

나. 원소분석용 전처리

- (1) 건조된 배추시료 약 1g 정도를 정확히 취하여 60mL Teflon digestion vessel (Saville, USA)에 넣음
- (2) 배추시료의 용해를 위해 비등점 이하정제장치 (BERGHOF BSB-939-IR, Germany)를 이용하여 정제된 nitric acid를 5 - 10 mL를 첨가하여, 약 250 °C에서 시료가 건고상태가 될 때까지 가열
- (3) 시료를 상온으로 식힌 후 건고된 시료에 질산 4 mL와 과염소산 (perchloric acid) 1mL를 첨가한 후 Teflon vessel의 뚜껑을 잠그고, 배추시료의 완전분해를 위하여 약 150 °C가열판 위에서 24시간동안 가열하여 시료를 분해시킴
- (4) 시료의 용액이 흰색으로 투명해질 때까지 (3)의 과정을 반복, 이때 (3) 과정을 반복하여도 시료에 잔여물이 남아있을 경우, 희석한 시료를 원심분리하거나 0.45µm 여과지를 이용해 분리
- (5) 최종 시료용액의 부피가 0.1mL이하가 되면, 1% 질산을 이용해 최종 무게가 약 20 g 정도가 되도록 시료 용액을 만들며, 화학전처리가 마무리된 배추시료는 측정 원소의 종류와 예상

되는 함량 및 측정 간섭을 배제할 수 있는 기기에 따라 ICP-MS와 ICP-AES로 구분하여 측정

- (6) Microwave system(UltraCLAVE model)을 이용하여 고온, 고압에 의한 시료의 완전 용해 - 유기물 시료를 초순수 질산 (HNO_3)과 과염소산 (HClO_4)를 이용하여 마이크로웨이브 분해장치에서 완전 분해

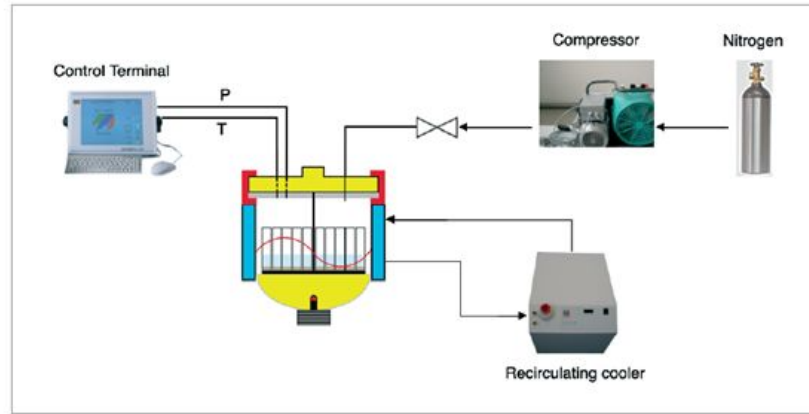


그림 3-2-2. UltraCLAVE 모델 작동 원리 및 시료 용해 과정

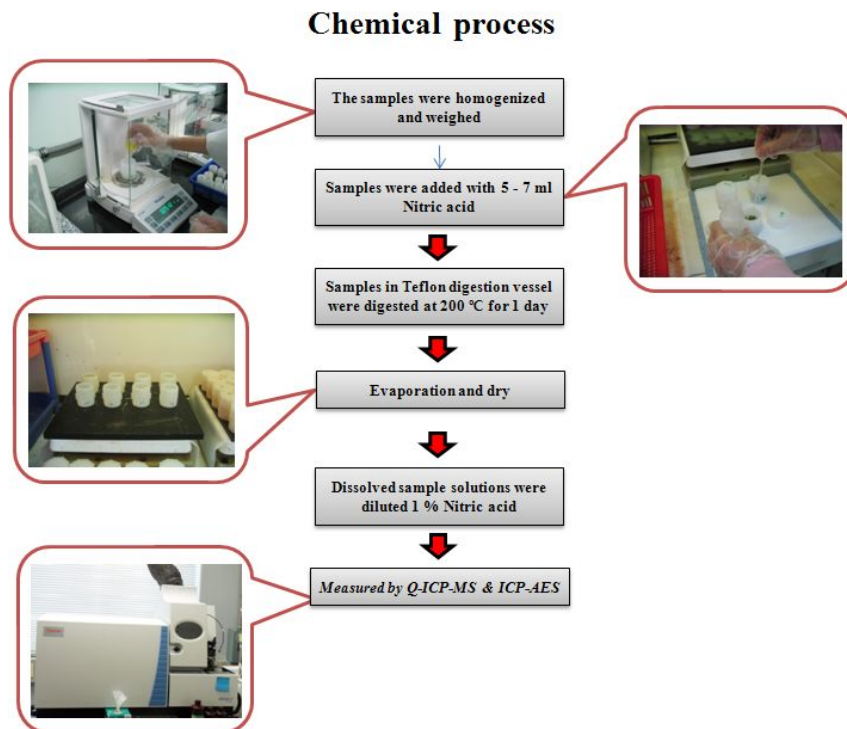


그림 3-2-3. 배추시료 화학전처리과정

다. 원소의 농도 측정 및 분석

- (1) 배추시료 중 주(major) 원소들인 Ca, K, Mg, Na, Fe 등은 미국 PerKinElmer사의 ICP-AES

(model : OPTIMA 4300DV)를 이용하여 측정 하였으며, 그 이외의 극미량 원소 및 희토류 (Rare Earth Element) 원소분석은 영국 Thermo scientific사의 Q-ICP-MS (model 명 : X7)를 이용하여 측정하였음

- (2) ICP-AES 는 원액 시료를 다시 50배로 희석하여 1 μ g/mL, 10 μ g/mL 표준용액으로 검정곡선법을 사용하여 정량 하였으며, 그 측정 조건은 표 3-2-1에 나타내었음
- (3) ICP-MS 분석은 AccuStandard (USA)사의 10 μ g/mL ICP-MS Multi-Element Standard 표준용액을 0.1 ~ 10 μ g/L 농도 범위로 희석하여 검정곡선법을 사용하여 정량하였으며, 기기의 drift를 보정하기 위해 1.0 μ g/L 내부표준물 (¹⁰³Rh, ¹¹⁵In, ²⁰⁵Tl)을 사용하였다. ICP-MS의 측정 조건은 표 3-2-2에 요약하였음
- (4) ICP-MS의 측정감도는 ⁵⁹Co, ¹¹⁵In, ²³⁸U 원소의 counts (cps)가 22,000 ~ 38,000cps가 되도록 조절하였으며, background 경우 1% nitric acid의 counts (cps)를 기준으로 하였음
- (5) 고온의 플라즈마에 이온화된 시료를 사중극자의 ICP-MS를 이용하여 낮은 검출한계를 갖는 미량원소를 분석

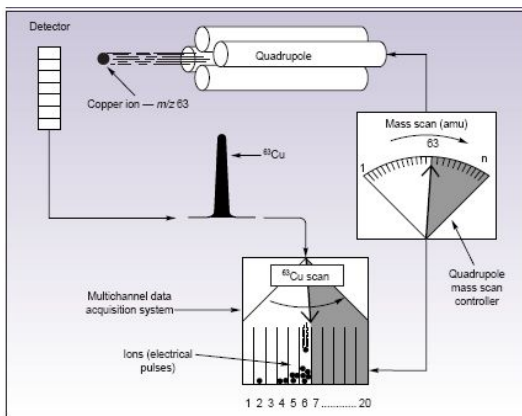


그림 3-2-4. ICP-MS를 이용한 분석

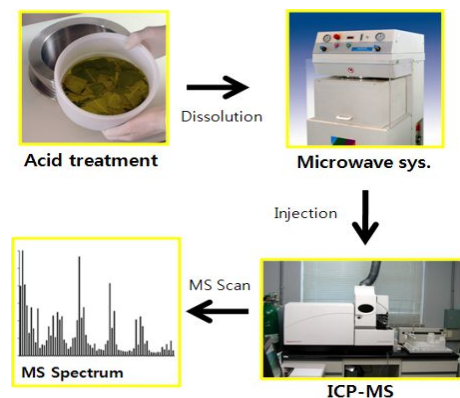


그림 3-2-5. 총괄 미량원소 분석 모식도

【표 3-2-1】 ICP-AES의 측정조건

R.F.Frequency	40.68 MHz
R.F. Power	1300 W
CoolantGasFlow	15 L/min
Auxiliary Gas Flow	0.2 L/min
Nebulizer Gas Flow	0.7 L/min
Nebulizer	Burgener Micro-3
Spray Chamber	Scott Type

【표 3-2-2】 ICP-MS의 측정조건

R.F.Frequency	27.12 MHz
R.F. Power	1200 W
Coolant Gas Flow	13 L/min
Auxiliary Gas Flow	0.9 L/min
Nebulizer Gas Flow	0.92 L/min
Sampler Cone	Ni
Skimmer Cone	Ni
Nebulizer	Concentric
Spray Chamber	Cooled Cyclonic

▶ 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS)를 이용한 원소 분석

- MC-ICP-MS : 스트론튬과 전이금속의 농도 및 동위원소 분석 : 분리된 시료를 고온의 플라즈마를 이용 이온화하여 다검출기질량분석기를 이용하여 동위원소 비율을 분석

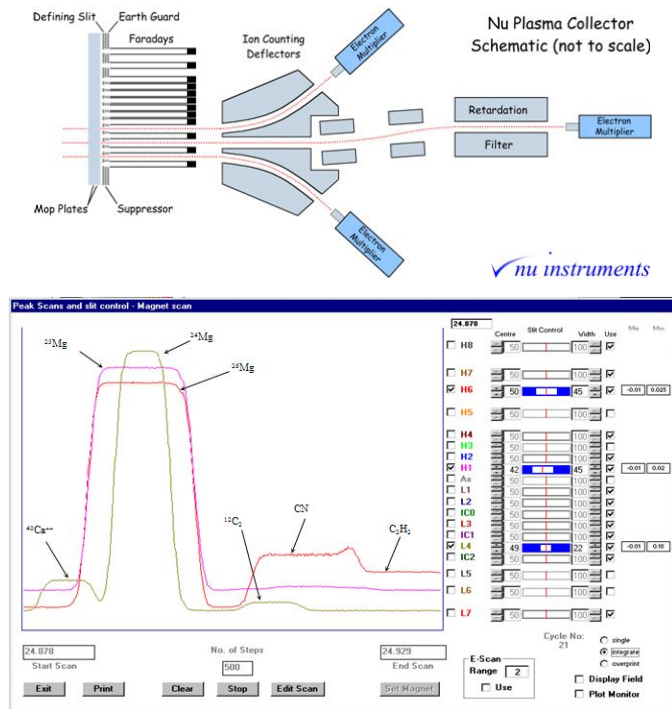


그림 3-2-6. MC-ICP-MS의 검출기 구조와 피크 모양

라. 스트론튬 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 동위원소 측정용 시료 준비

(1) 방사기원 동위원소 분석을 위한 청정시설

- 방사기원 동위원소 분석을 위한 시료의 전처리 및 컬럼화학은 청정실험실에서 이루어짐
- 한국기초과학지원연구원의 청정실험실은 약 200 class 이하의 수준을 유지하고 있으며, 실험

에 이용되는 청정부스는 약 20 class 이하임

- 실험실에서 사용하는 증류수는 3차 증류장치를 통해 얻은 18M Ω 이상의 초순수 3차 증류수를 사용하고 있음
- 시약의 경우 GR급 시약을 비등점 하에서 테플론 병을 연결하여 만든 장치를 사용하여 증류(subboiling)시켜 불순물을 제거한 후 사용하고 있음



그림 3-2-7. 청정실험실 내부 사진

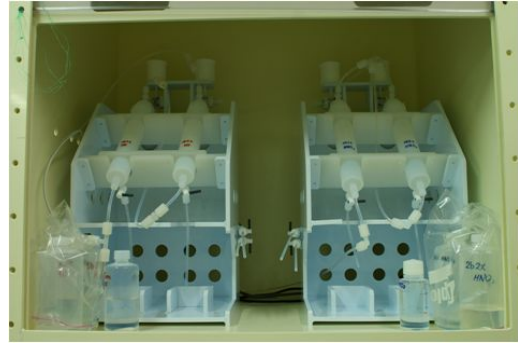


그림 3-2-8. 초순수 시약 정제장치



그림 3-2-9. 3차 증류수 정제장치

(2) 배추시료 및 토양시료의 전처리

- 시료 자체의 오염은 실험과정에서 극복할 수 없는 문제이므로 세심하게 시료 준비
- 약 80°C의 dryoven에서 완전 건조된 배추시료 중 Sr 동위원소 분석을 위해 약 0.5g을 저울로 재서 테플론 병에 담음
- 토양시료 또한 dryoven에서 건조한 후 약 50mg의 시료를 테플론 병에 담음
- 시료를 담은 테플론 병에 HNO₃, HF 그리고 HClO₄의 시약을 2 : 1 : 1의 비율로 5 mL을 담음
- 시약을 더한 시료는 병의 뚜껑을 꼭 닫고 hot plate위(약 150°C정도)에서 overnight 시킴
- 다음날 시료가 완전히 녹은 지를 확인해야 하는데, 이는 완전히 녹이지 않았을 때 녹은 부분과 안 녹은 부분 사이의 Sr 동위원소가 다를 수 있기 때문임
- 완전히 녹은 시료는 건조시킨 후 이온교환수지를 이용한 컬럼 화학을 위해 매질을 바꾸어 줌
- 건조된 시료에 6N HCl 2-3 mL 정도를 사용하여 건조시킨 후, 2.5N HCl mL로 최종 건조 시킴

- 이온교환수지에 이용하기 위해 2.5N HCl 0.5 mL 정도를 사용하여 시료를 용액화 하여 컬럼화학에 사용



그림 3-2-10. 배추/ 토양시료를 무게 측정

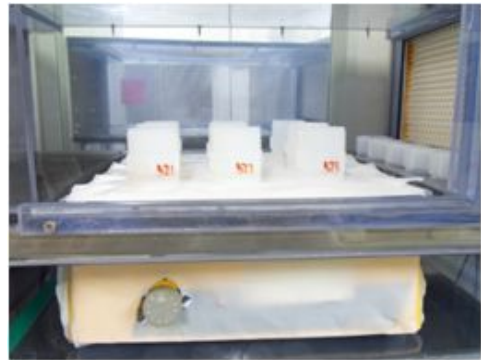


그림 3-2-11. Hot plate에서 시료를 용해시키는 작업

(3) 양이온 컬럼을 이용한 Sr 분리

- 양이온 분리를 위한 컬럼은 내경 5mm의 석영유리를 이용하여 제작
- 폴리에틸렌 frit를 이용하여 컬럼의 끝부분을 막음
- 컬럼에 양이온 교환수지(cation resin)(AG 50W-X8, hydrogen form, 200~400#) 2.7g을 채움
- 이온교환수지는 6N HCl로 컬럼을 가득 채워 3회 이상 씻어내는 방식으로 세척
- 세척된 컬럼은 2.5N HCl을 주사기 등으로 컬럼의 위쪽방향으로 뽑아 올려 수지의 매질을 바꾸어 줌
- 위와 같은 방법을 backwashing이라 하는데, 이 같은 방법은 수지의 팽창에 따른 컬럼의 파괴를 방지하고 수지내부에 있을 수 있는 기포 등을 제거하기 위해 사용
- 양이온 분리에 사용하는 매질인 2.5N HCl을 10 mL 정도 통과시킴
- 시료는 유리관으로 제작된 피펫을 이용하여 수지 바로 윗 부분에 엷음
- 이후 2.5N HCl 16 mL를 버린 후 Sr 추출구간인 8 mL를 취함
- 추출된 용액에는 HClO₄ 한 방울을 가한 후 건조하고, 이어 HNO₃ 두 방울을 가해 건조시키는데 이는 혹시 있을지도 모를 수지를 파괴하는데 도움이 됨
- 건조된 시료는 loader(0.01M H₃PO₄ + 1M HNO₃)를 이용하여 1M H₃PO₄와 함께 Ta single filament에 엷는 방법으로 loading
- 스트론튬 분리는 박계현과 정창식 (1993)의 방법에 따라 양이온 교환수지 (Dowex AG 50W-X8, 200-400mesh)를 이용하여 분리



그림 3-2-12. 양이온교환수지 컬럼



그림 3-2-13. 건조된 시료를 loader로 필라멘트에 얹는 작업

마. 열이온화질량분석기를 이용한 스트론튬 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 동위원소 비율 측정

- Sr 동위원소비 측정은 열이온화질량분석기 (Thermal ionization mass spectrometer; TIMS; VG54-30)를 이용
- 열이온화질량분석기는 이온원 (ion source), 전자석 (magnet), 검출기 (detector)로 이루어져 있음
- 이온원에서는 필라멘트에서 만들어진 이온들이 여러 개의 전극으로 만들어진 collimator에 의해 정렬, 가속되어 이온빔 (ion beam)으로 만들어짐
- 각 시료마다 filament에 loading된 위치나 크기 등이 다르기 때문에 시료마다 전극의 세기를 달리하는 focusing을 수행
- 가속된 이온빔은 전자석을 통과하면서 mass to charge ratio에 따라 각기 다른 반경으로 휘게 됨
- 분리된 이온빔은 페러데이컵 (faraday bucket)의 검출기에 의해 측정
- 여러 개의 검출기 (multi collector)를 이용한 동시측정방법하고, 각 검출기의 검출효율을 보정하는 방법으로 안정적인 자료를 생산
- Sr 동위원소는 질량수를 변화시켜 측정하는 dynamic mode로 측정되며, 통산 100번 정도의 run결과를 누적시킨 다음 통계적인 outlier를 빼고 평균치와 오차를 나타냄
- 같은 원소에서 무거운 동위원소에 비해 가벼운 동위원소가 더 빨리 열이온화되기 때문에 측정치는 실제 동위원소와 다르게 나타나는데, 이를 질량분별 (mass fractionation)이라 함
- 이와 같은 질량분별은 같은 원소 내에 동위원소 자연 상태에서 달라지지 않는 두 개의 동위원소 사이의 비율을 이용하여 내부보정
- Sr의 경우 $\text{Sr}^{86}/\text{Sr}^{88} = 0.1194$ 로 보정하여 질량분별을 보정
- 또한 표준물질 NBS987를 측정하므로써 추천값과의 차이를 파악하여, 기기의 상태 및 외부 보정에 사용
- 현재 KBSI의 NBS987 값은 0.710242 ± 0.000003 ($n=30, 2\sigma$ SE)이며, 배경값 (background value)은 0.1ng 이하
- 시료 준비 및 전처리 과정은 모두 클래스 200 이하의 청정도가 유지되는 청정실험실에서 이루어졌으며, 3차 증류장치를 통해 얻어진 18 M Ω 이상의 초순수 증류수가 실험에 이용되었음

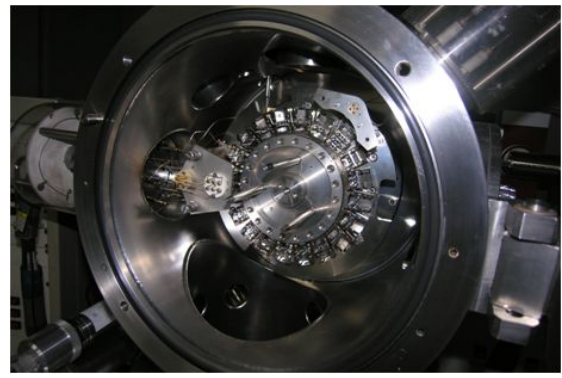
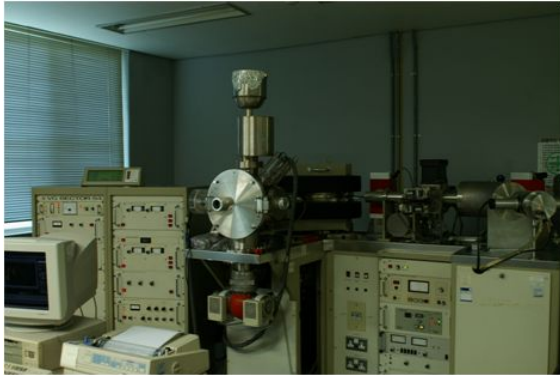


그림 3-2-14. 열이온화질량분석기(VG54-30) 그림 3-2-15. 시료를 엮은 필라멘트가 장착된 열이온화질량분석기의 이온원

3. 결과 및 해석

가. 다중원소와 동위원소를 이용한 배추의 원산지 판별

- 한국산 배추와 중국산 배추에서 측정된 스트론튬 동위원소 값의 특징
: 원산지 별로 스트론튬 동위원소 값에는 큰 차이가 없었음
- 경상남도, 경상북도: 낮은 스트론튬 동위원소 값의 범위를 보임
- 경상남도 (0.708984-0.710812, 평균 0.710071), 경상북도 (0.708135-0.712580, 평균 0.710623),
- 이들 지역은 상부 중생대층인 백악기의(Cretaceous) 경상누층군(Gyengsang Super Group)이 넓게 분포하고 있음
- 경상남도 양산과 부산 일대에는 경상누층군 최상부에 위치하는 화산암 복합체인 유천층군(Yucheon Group)이 분포함 (Geological map of Korea, 1995)

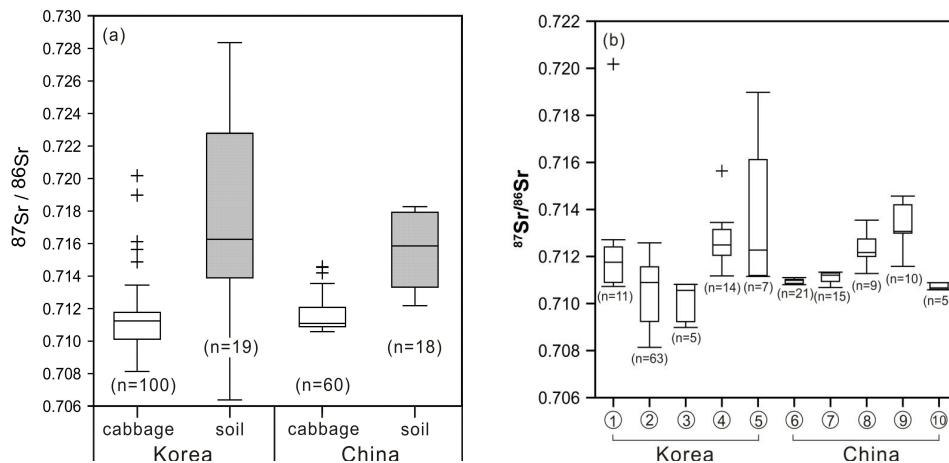


그림 3-2-16. 한국과 중국에서 재배된 배추시료의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비의 Box plot, ① Gangwon Province, ② North Gyeongsang Province, ③ South Gyeongsang Province, ④ South Jeolla Province, ⑤ South Chungcheong Province, ⑥ Qingzhou, ⑦ Pingdu, ⑧ Yantai, ⑨ Dandong, ⑩ Zhangjiakou

- 일반적으로 현무암 계열의 암석은 매우 낮은 스트론튬 동위원소 조성 (0.702-0.706)을 갖음 (Faure and Powell, 1972)
- 경상남도 지역의 배추가 낮은 스트론튬 동위원소 조성을 갖는 것은 화산암을 기반암으로 하는 이 지역의 지질학적인 영향인 것으로 보임
- 화산암류가 분포하는 경상북도 영덕지역에서 채취된 배추의 스트론튬 동위원소 값이 가장 낮음 (0.708135-0.710774, 평균 0.709065)
- 퇴적암류가 분포하는 경상북도 상주와 문경지역에서의 스트론튬 동위원소 값은 이보다 조금 더 높은 분포 (0.710009-0.712580, 평균 0.711309)를 보임
- 충청남도에서 채취한 배추가 전체적으로 볼 때 가장 높은 스트론튬 동위원소 값을 갖는 것으로 나타남 (0.711155-0.718979, 0.713714)
- 충청남도 홍성, 당진 일대는 중생대 주라기 화강암 지대라고 보고되어 있으며 주변에 규암과 편마암이 혼재된 서산층군 (Seosan Group)이 분포함 (Geological map of Korea, 1995).
- 화강암과 편마암 같은 규산염 계열의 암석이 가장 높은 스트론튬 동위원소 조성 (0.710-0.750)을 갖는 것으로 보고되어 있음 (Faure와 Powell, 1971)
- 충청남도 지역의 배추도 이 지역의 지질을 그대로 반영하여 가장 높은 스트론튬 동위원소 조성을 보이는 것으로 보임

- 단동지역은 주로 주라기 화강암이 넓게 분포하고 있는 지역이며 (Wu et al., 2005), 장가구 주변의 지질은 화산쇄설성 화강암과 제4기 퇴적물이 분포하고 있는 지역임 (Jiang et al., 2007)
- 청주와 평도는 퇴적암류가 분포하고 있는 지역임
- 중국의 청주, 평도와 장가구 지역에서 채취한 배추는 단동과 연태에서 채취한 배추보다 뚜렷이 낮은 스트론튬 동위원소 값을 보임
- 이러한 차이는 배추가 재배된 곳의 지질학적 특징을 잘 반영하는 것임

- 스트론튬 동위원소 조성을 이용한 원산지 구분에 있어서 지질학적 특성이 유사한 인접지역에서 산출된 시료의 경우 원산지 구분이 어렵다고 알려져 있음 (García-Ruiz et al., 2007).
- 또한, 스트론튬 동위원소 조성은 식물이 자란 지역의 지질학적 특징을 그대로 반영한다고 알려져 있어서 원산지 구분에 유용하게 이용됨 (Capo et al., 1998; Beard and Johnson, 2000; Taylor et al., 2003).
- 배추의 원산지 판별을 위한 조사 지역에서도 이러한 특징이 잘 나타남, 지리적으로 같은 경상북도 지역에서 산출된 배추이지만 스트론튬 동위원소 값이 차이를 보이는 것은 서로 다른 지질의 특징을 잘 반영한 것으로 해석됨.
- 이번 연구지역에서 백악기의 화산암류가 폭넓게 분포하는 (Geological map of Korea, 1995) 한국의 경상남도에서 재배된 배추는 중생대 화강암류와 편마암류가 넓게 분포하고 있는 한국의 충청남도와 전라남도 지역에서 재배된 배추보다 스트론튬 동위원소 조성이 뚜렷이 낮은 결과를 보여 주었음.
- 중국의 장가구 지역은 화산쇄설물 기원의 퇴적암 지대이므로 이곳에서 재배된 배추는 화강암 지대인 단동에서 재배된 배추보다 낮은 스트론튬 동위원소 값을 보임.

- 따라서 식물의 원소 및 스트론튬 동위원소 분석 결과는 재배지역 토양의 특성을 잘 반영하고 있음을 확인할 수 있었으며 농산물의 원산지를 구분하는 데에 매우 유용하게 활용될 수 있음.
- 배추의 스트론튬 동위원소 값은 지역의 환경적인 영향보다는 배추가 자란 지역의 지질학적인 특징을 더욱 잘 반영하는 것이라고 판단됨.
- 주기율표에서 같은 족에 속하는 원소들의 경우 화학적으로 비슷한 거동을 보이므로 이러한 특징을 이용하여 원소의 농도 차이에 의한 원산지 구분이 가능하다고 알려져 있음 (Ariyama et al., 2006).
- 알칼리 토금속류 (alkaline earth metal)인 Ca와 Mg, 그리고 Sr 원소를 이용하여 함께 도시한 그림에서 보면 한국산 배추와 중국산 배추가 비교적 잘 구분됨을 볼 수 있었음
- 친석원소류 (lithophile elements)인 Sr, Mg 그리고 Ti을 함께 이용하여 도시한 그림에서도 한국산과 중국산 배추가 잘 구분됨.

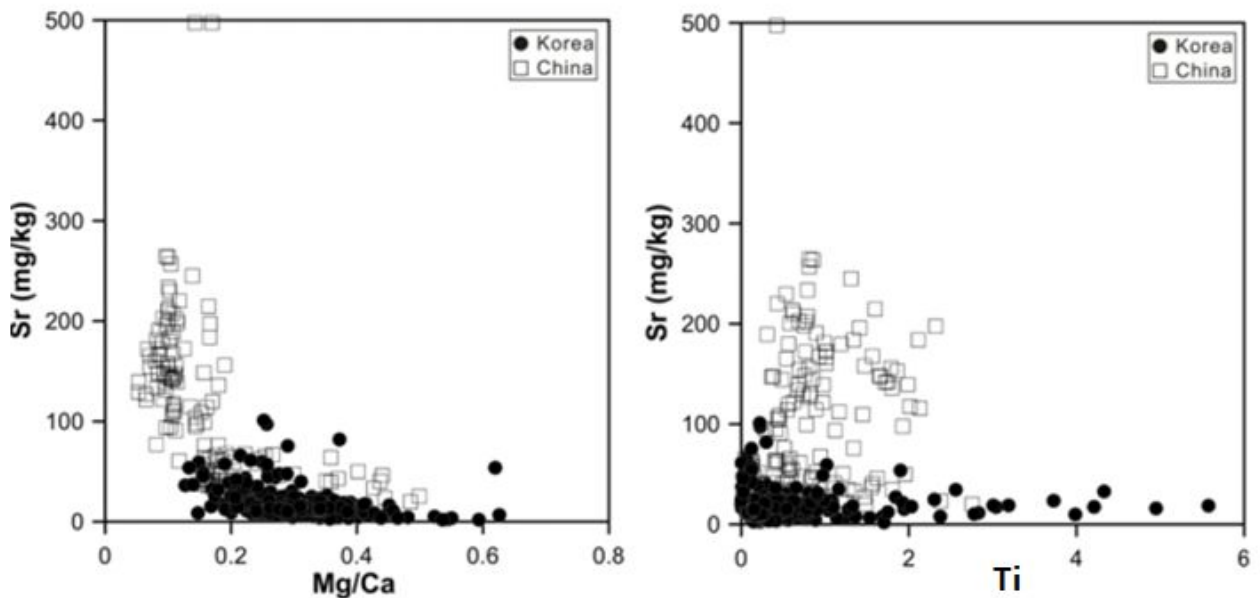
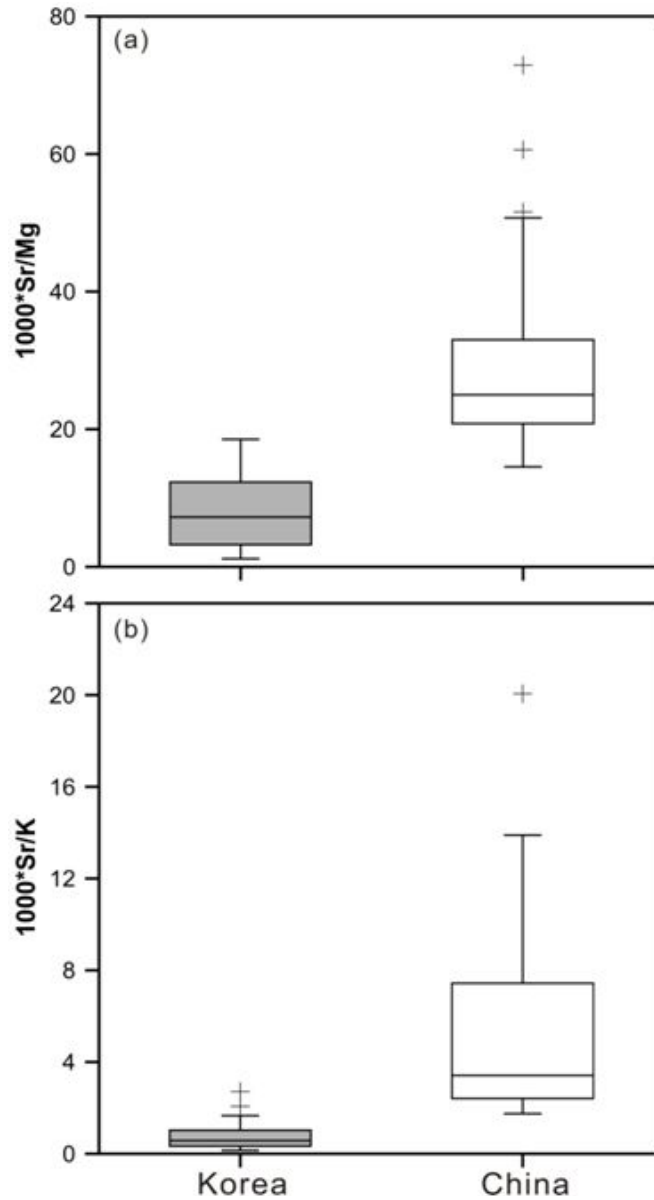
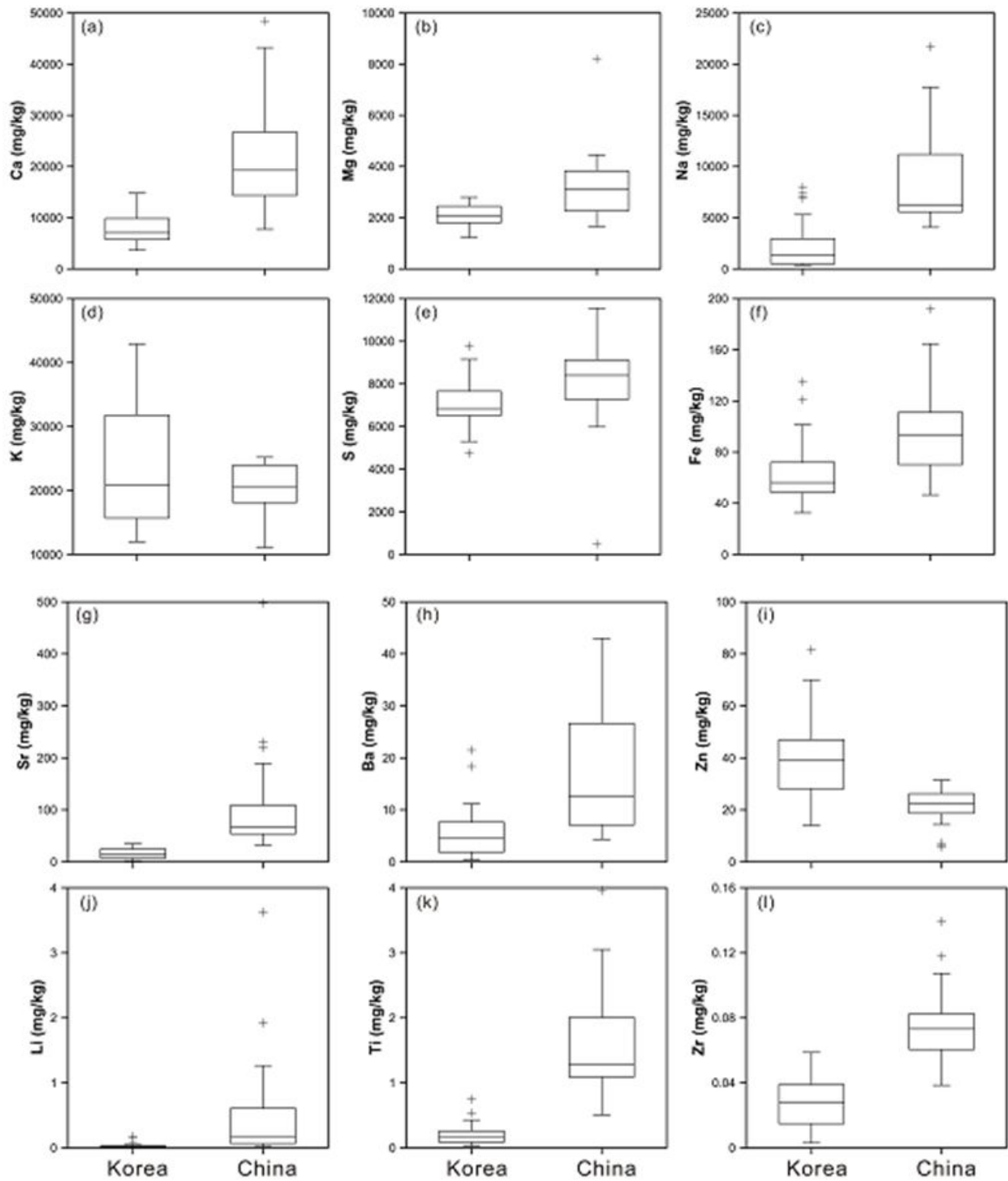


그림 3-2-17. 한국과 중국에서 채취된 배추의 Sr 함량 vs. Mg/Ca 비 (a), Sr 함량 vs. Ti 함량 (b)

- 중국산 배추가 Ca, Mg, Na, Mn, Cu, Sr, Al, Fe, Ba, S, Co, Cr, Li, Ni, Ti, V, Zr 등의 원소들에서 한국산 배추보다 더 높은 원소의 함량을 보였음.
- 특히, Ca, Mg, Na, Fe, Sr, Ba, Li, Ti, Zr은 중국산 배추에서 현저히 높은 값을 보였으며, Mn, Cu, Al, Co, Cr, Ni, V, S은 약간 더 높은 값의 분포를 보였음.
- 대부분의 원소들에서 중국산이 한국산 보다 높은 원소의 함량을 보이는 것과는 달리 K, P, Zn에서는 반대의 특징을 보임.
- K와 P는 중국산과 한국산이 비슷하거나 한국산이 약간 더 높은 분포를 보였음.
- Zn은 두 원산지 별로 뚜렷한 차이를 보임 (한국산이 높음)





- 농산물이 재배된 지역의 기후 변화, 농작물의 생육과정, 토양 오염 및 토양의 종류에 따라 농작물에 흡수되는 원소의 농집 정도가 달라지므로 원소 분석 결과로부터 농산물의 원산지를 쉽게 구별할 수 있다고 알려져 있음 (Suhaj and Koreňovská, 2005).
- 특히 식물의 원소 함량은 토양 자체로부터 주로 영향을 받는다고 알려져 있고, 몇몇 원소들은 토양의 지화학적 특징과 밀접하게 연관되어 있다고 알려져 있어 원소 분석 결과가 원산지를 구분해 내는데 아주 유용하게 이용되어져 왔음 (Kabata-Pendias and Pendias, 1984; Kment et al., 2005; Coetzee et al., 2005).

【표 3-2-3】

Independent *t*-test statistics for unequal variance for multielements of cabbage samples collected from Korea (*n*=219) and China (*n*=144). In the parenthesis are standard deviations.

Element	Korea	China	Levene's test		<i>t</i> -test		
			F	<i>p</i>	<i>t</i>	df	<i>p</i>
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.71345 (±0.0042)	0.71100 (±0.0012)	97.65	<0.0001	8.14	273.59	<0.0001
Ca	7568 (±3204)	22,554 (±15801)	443.03	<0.0001	11.23	150.77	<0.0001
Mg	2113.8 (±746.8)	2827.1 (±1311.6)	90.37	<0.0001	5.93	204.38	<0.0001
Na	1695.5 (±1762.6)	11079.0 (±9582.8)	156.54	<0.0001	11.62	149.39	<0.0001
K	32,555 (±13669)	25,140 (±11169)	24.05	<0.0001	5.66	344.31	<0.0001
Mn	30.39 (±24.24)	55.02 (±55.52)	62.04	<0.0001	5.02	179.25	<0.0001
Cu	3.99 (±1.42)	3.87 (±2.54)	3.39	0.07	0.53	361	0.60 [†]
Sr	19.71 (±16.06)	103.96 (±74.93)	282.15	<0.0001	13.29	151.68	<0.0001
Al	188.4 (±632.9)	373.8 (±1000.7)	8.61	0.004	1.98	218.22	0.049
Fe	47.92 (±23.03)	78.25 (±33.88)	45.60	<0.0001	9.41	229.25	<0.0001
Ba	5.72 (±4.90)	17.35 (±12.18)	173.98	<0.0001	10.89	173.78	<0.0001
P	6496.0 (±1201.3)	5922.2 (±1506.7)	4.71	0.03	3.84	257.97	<0.0001
S	6060.0 (±1163.0)	7306.0 (±26.6)	98.73	<0.0001	5.45	181.71	<0.0001
Co	0.14 (±0.15)	0.17 (±0.12)	0.31	0.58	1.83	361	0.07 [†]
Cr	0.26 (±1.08)	0.18 (±0.17)	7.32	0.007	1.03	232.59	0.30 [†]
Li	0.03 (±0.14)	0.59 (±0.81)	177.94	<0.0001	8.33	149.04	<0.0001
Ni	0.64 (±0.89)	0.86 (±0.56)	4.23	0.04	2.93	360.22	0.004
Ti	0.25 (±0.56)	1.38 (±1.19)	83.60	<0.0001	9.43	134.52	<0.0001
V	0.14 (±0.18)	0.32 (±0.27)	10.11	0.002	5.94	124.41	<0.0001
Zn	46.86 (±25.62)	26.45 (±8.87)	26.62	<0.0001	10.84	289.99	<0.0001
Zr	0.41 (±1.93)	0.69 (±2.95)	3.96	0.047	1.03	223.13	0.306 [†]

- 이번 연구 결과에서도 한국산 배추와 중국산 배추 사이에 차이를 보여 주었던 Ca, Mg, Sr의 원소들은 모두 알칼리토금속류 (alkaline earth metal)로서 시료를 처리하는 과정 중의 오염이나 비료사용 등의 인위적인 영향보다는 토양 자체에 의한 영향을 받은 결과라고 판단됨.

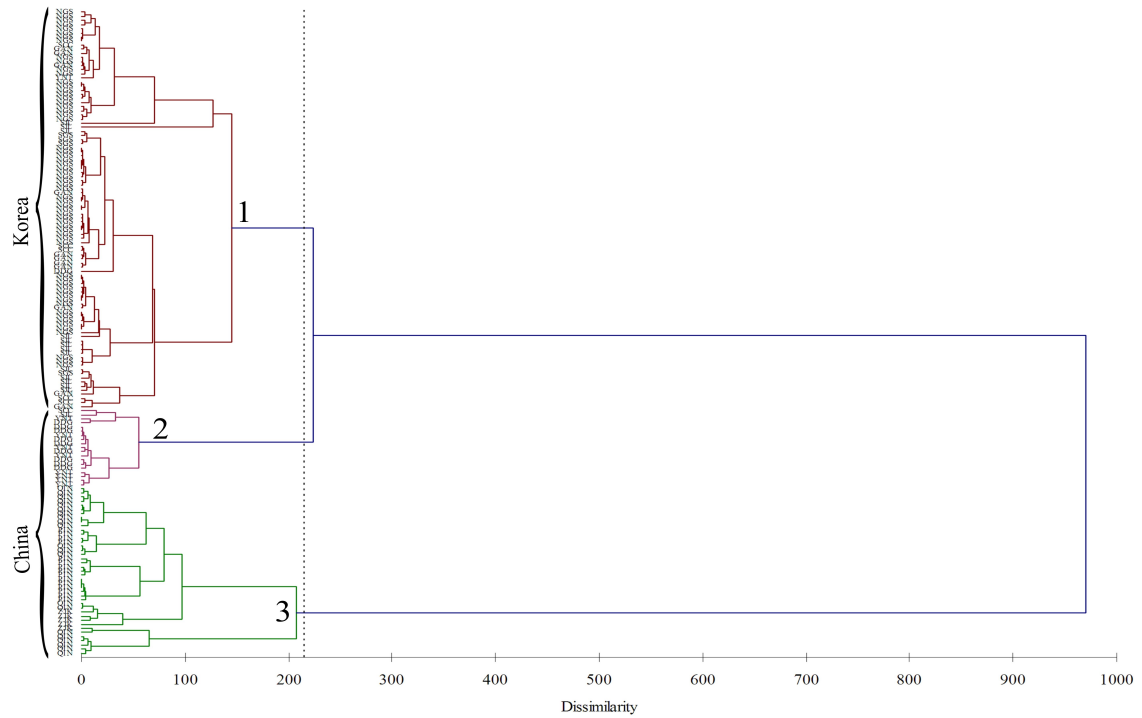


그림 3-2-18. 한국산과 중국산 배추의 Dendrogram. 약간의 중첩이 Linkage 2에서 보임

- 배추 시료에서 얻어진 스트론튬 동위원소와 다중원소 분석 결과를 이용하여 통계분석을 실시하였음.
- 통계처리는 XLSTAT-pro, version 13.2.1.0 (Addinsoft, New York, NY, USA)을 이용하였음.
- 한국과 중국에서 채취한 약 360여개의 배추 시료에 대한 응집적 계층 군집 (agglomerative hierarchical clustering)에 의한 계통도 (dendrogram)를 이용하여 한국산과 중국산의 차이를 구별하였음.
- 한국과 중국에서 채취한 배추시료에 대한 선형 판별 분석 (linear discriminant analysis)에 대한 그림을 그려 본 결과, 각 원산지별, 지역별로 구분이 잘 되는 것을 볼 수 있음.

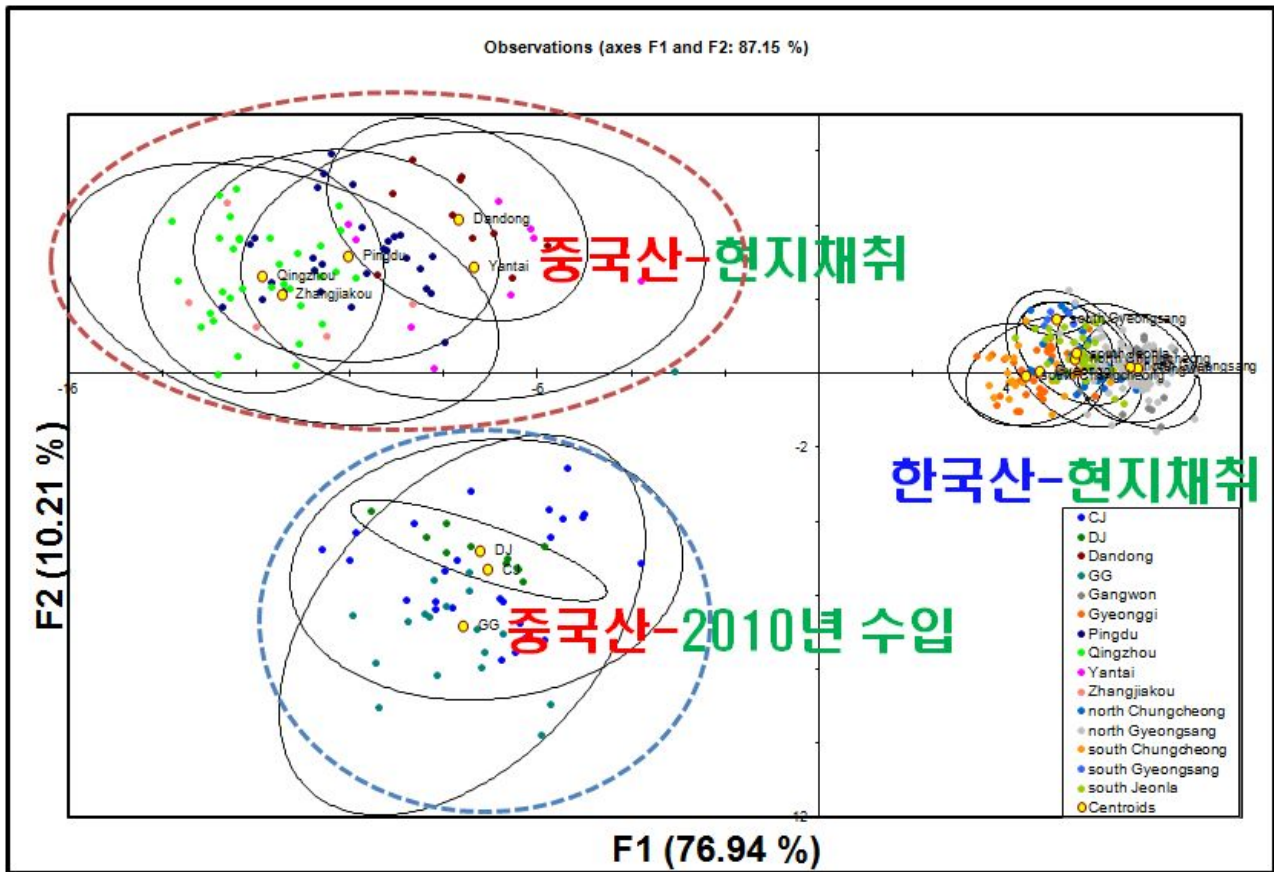
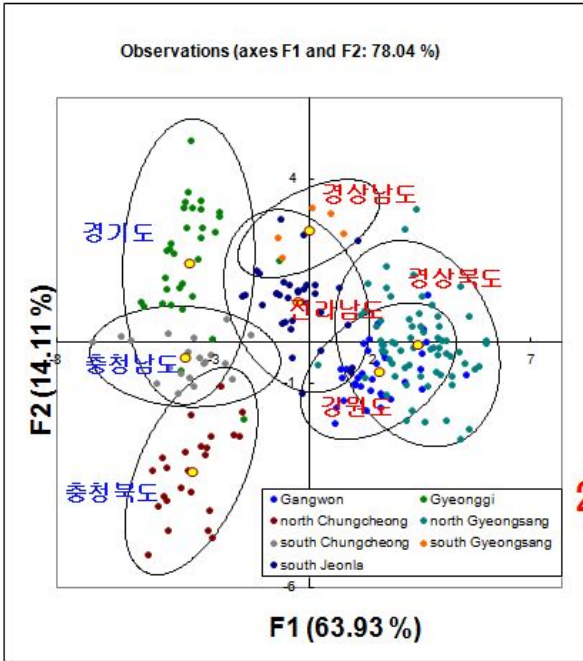


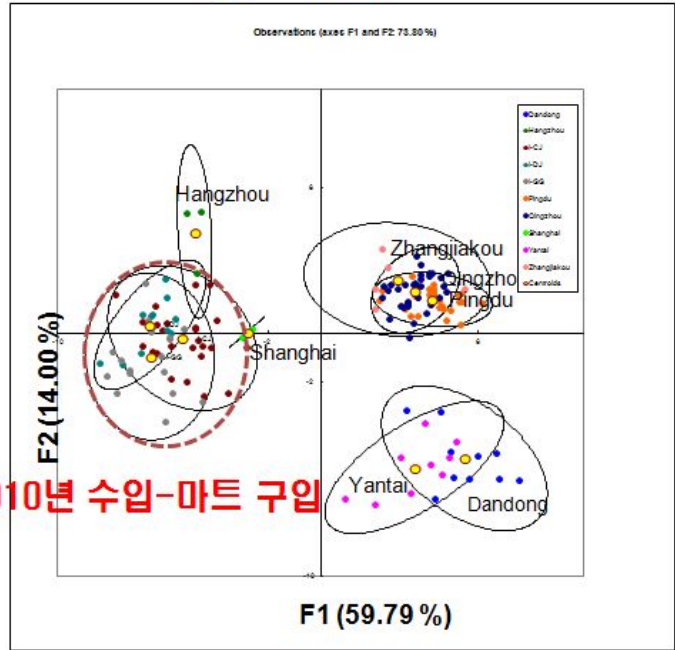
그림 3-2-19. 중국산과 한국산 배추의 선형판별분석 결과. 중국산과 한국산이 100% 구별됨. 2010년 중국에서 수입되어 판매된 배추는 상하이와 항주와 같은 남중국에서 생산되는 배추와 유사한 특징을 보여주고 있음.

- 한국에서 채취된 배추는 경기도와 충청남북도에서 채취된 것과 타 지역에서 채취된 것이 잘 구분이 됨. 이는 기반암의 특징을 잘 반영하는 것이라 할 수 있음

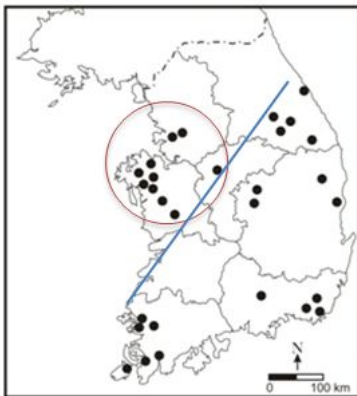
한국산

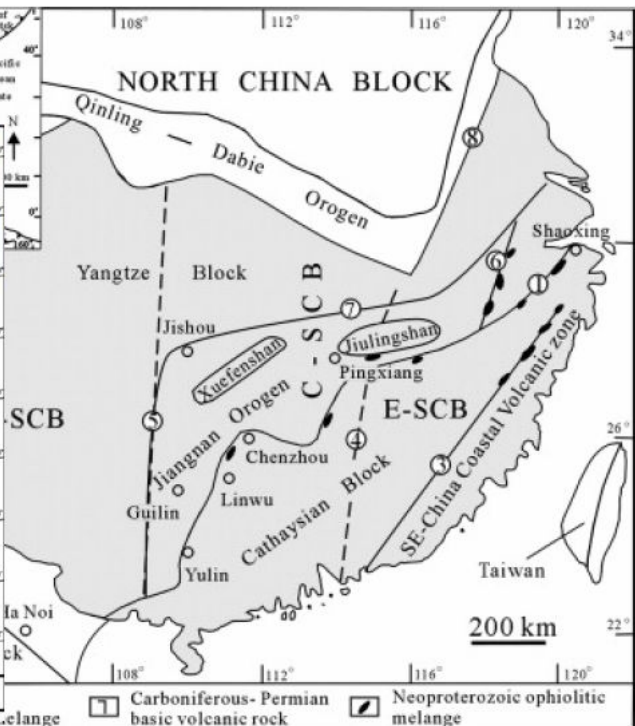
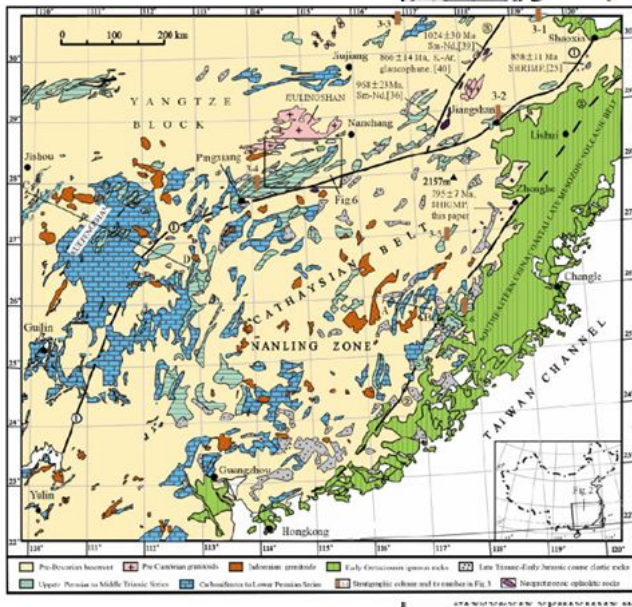
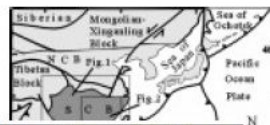
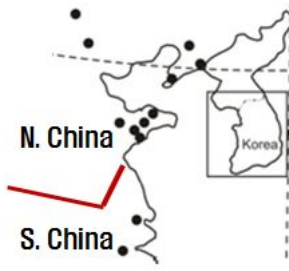


중국산



2010년 수입-마트 구입





【표 3-2-4】 한국과 중국에서 배 재배지역에서 서로 연관성을 잘 보이는 First four discriminant function axes

Country	Region	DF AXIS			
		1	2	3	4
Korea	Gangwon	Cr		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Al	
	North Gyeongsang	K., Co, Zn			
	South Chungcheong	K, Co, Zn		Al	
	South Gyeongsang	K, Cr, Zn		Al	
	South Jeonla	K, Co, Zn		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Al	
China	Yantai	Fe, Ba, S		Al	
	Zhangjiakou	Na, Fe, Li, S, Ba	Fe, Na, V	P	P, V
	Pingdu	Na, Mn, Fe, Ba, S, Cr	Fe, Na, V	P	P, V
	Qingzhou	Na, Mn, Fe, Ba, P, Cr	Fe, Na, V	P	P, V
	Dandong	K, S		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	
Eigen value		46.68	5.65	2.99	2.28
Discrimination (%)		78.92	9.55	5.05	3.82
Cumulative (%)		78.92	88.48	93.53	97.34

- 한국산 배추와 중국산 배추 시료들 중에서 각각의 원산지에 따라 가장 높은 상관관계를 보여주는 원소들을 판별함수의 요소 (1, 2, 3, 4)로서 제시하였음. 이로써 각각의 지역별로 한국산과 중국산 사이에 상관관계를 보이는 원소들을 살펴볼 수 있음.

【표 3-2-5】 한국산과 중국산 배추의 혼돈행렬(confusion matrix)을 이용한 교차검증 결과. 괄호 안의 숫자가 교차검증값(cross-validation values)임

from \ to	Korea					China					Total	% correct	Centroids position
China	58(56)					2(4)					60	96.67 (93.33)	
Korea	0(0)					100(100)					100	100 (100)	
Total	58(56)					102(104)					160	98.75 (97.50)	
	G	NG	SC	SG	SJ	P	Q	Y	Z	D			
G	8(7)	1(2)	1(1)	0(0)	1(1)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	11	72.73 (63.64)	-4.84
NG	1(1)	62(62)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	63	98.41 (98.41)	-4.36
SC	0(2)	1(2)	7(2)	0(0)	0(2)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	8	87.50 (25)	-4.16
SG	0(0)	0(1)	0(0)	4(2)	0(1)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	4	100 (50)	-3.77
SJ	3(4)	0(0)	0(4)	1(2)	10(4)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	14	71.43(28.57)	-4.33
P	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	15(15)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	15	100 (100)	13.81
Q	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	21(21)	0(0)	0(0)	0(0)	21	100 (100)	8.66
Y	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	7(6)	0(0)	2(3)	9	77.78 (66.67)	-0.55
Z	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(1)	0(0)	5(4)	0(0)	5	100 (80)	11.19
D	0(0)	0(0)	0(0)	0(1)	1(0)	0(0)	0(0)	0(1)	0(0)	9(8)	10	90 (80)	-0.31
Total	12(14)	64(67)	8(7)	5(5)	12(8)	15(0)	21(22)	7(7)	5(4)	11(11)	160	92.50 (81.88)	

NG: North Gyeongsang; SG: South Gyeongsang; SC: South Chungcheong; SJ: South Jeonla; G: Gangwon; Z: Zhangjiakou; P: Pingdu; Q: Qingzhou; Y: Yantai; D: Dandong.

- 한국산과 중국산의 각 지역별 원산지에 따라 chemometrics를 재분류 한 후, 혼돈행렬 (confusion matrix)로서 나타낸 표. 괄호 안의 값은 혼돈행렬의 교차 검증 값임.

제 3 절 대사체를 이용한 배추의 원산지 판별법

1. 연구 배경

최근 식생활의 수준이 높아가면서, 식품의 질과 정확한 원산지 표기에 대한 사회적 관심과 요구는 어느 때보다 높다. 그리고 농수산물을 포함한 다양한 식품군에서 원산지를 속여서 유통하여 정당치 못한 수익을 얻으려는 상행위들이 지속적으로 발생함에 따라 정부 또는 관련 기관들이 원산지 표시 의무화하고 단속을 강화하는 조치를 시행하고 있지만, 상표를 제거한 식품의 원산지를 규제 및 단속하는 일은 현실적으로 매우 어려운 문제이다. 따라서 이러한 행위를 근절하고, 국민들이 믿고 선택할 수 있는 식품의 원산지를 판별하기 위한 과학적인 접근 방법의 개발이 보다 시급한 실정이다. 그러나 국내 농수산물에 대한 체계적인 연구는 아직 미흡한 부분이 많고, 국제적으로 인정되고 표준화된 과학적인 원산지 판별법의 확립이 필요하다. 현재 우리 농수산물에 대한 국제적인 보호망을 구축하기 힘든 시장경제 속에서 원산지 판별법의 확보는 경제적으로 국가적으로 통상 무역에 따른 잡음을 없애는 부분에 크게 기여할 수가 있다.

대사체학은 세포 또는 조직내에서의 대사물질의 기능, 거동, 변화 등을 체계적이고 정밀하게 분석하여, 대사체군을 다양한 생리상태와 연관지어서 조직 내의 대사체 경로를 다시 해석하는 총체적인 연구이다. 대사체학은 최근에 한약재, 곡류, 쇠고기 등의 농축산물의 원산지를 판별하는 연구에도 적용이 되고 있다. 대사체 연구를 위해서는 수많은 대사체들의 변화를 검출 및 확인하기 위해서 초정밀분석기술과 식품의 생리적 상태와 연관 지어 해석하기 위한 통계분석이 바탕이 된다. 현재 대사체학에 가장 많이 이용되고 있는 Mass Spectroscopy(MS)에 비해 Nuclear Magnetic Resonance(NMR)은 감도가 상대적으로 낮다는 단점이 있지만, 짧은 시간 내에 시료 내부에 포함된 다양한 대사체에 대한 정보를 한번에 얻을 수 있다는 장점이 있어서 대사체학에서 매우 유용한 분석 장비로 사용되고 있다.

2. NMR을 이용한 식품 원산지 판별 분석 체계

대사체학을 바탕으로 한 식품의 원산지 판별 분석 방법은 단계별로 수행된다. 각 단계는 여러 실험을 통하여 확립된 방법이지만, 시료의 종류나 실험의 구체적인 목표에 따라 변화가 있을 수 있다.

(가) 시료 수집 (Sample collection)

분석하고자 하는 식품을 운반 시에 오염 또는 부패를 최소화하기 위하여 주로 냉동 보관 상태로 운반하고, 가능한 한 빠른 시일 내에 실험을 수행한다. 시료에 대한 정보는 시료를 수집한 즉시, 정확하고 세밀하게 기록해놓아야지만 결과에 대한 오류를 최대한 방지할 수 있다.

(나) 시료 전처리 (Sample preparation)

정확한 판별을 위해서 모든 시료에 대하여 동일한 전처리를 수행해야만 한다. 시험 수행자는 전처리가 동일한 조건하에 이루어지는 지 각별히 주의해야만 한다. 전처리 방법은 다양한 방법이 있으나, 주로 메탄올 추출법등과 같이 식물 및 식품을 미량 추출하는 방법이 많이 쓰인다. 시료의 종류에 따른 적절한 방법을 선택하는 것이 관건이다.

(다) ¹H NMR 실험 (¹H NMR Experiment)

초정밀분석장비인 NMR 분석 기기를 이용하지만, 실험의 종류와 목표에 따라 LC-MS 나 GC-MS 분석 기기를 함께 사용할 수 있다. NMR 실험에는 시료의 양이 매우 적게 필요하지만, 적절한 sequence와 자기장 조건(locking & shimming)을 선택하는 것이 중요하다. 전처리와 마찬가지로 모든 시료에 있어서 동일한 파라미터 값을 선택했는 지에 대하여 유의해야 한다.

(라) 대사체 프로파일링 (Metabolic profiling)

NMR로부터 얻어진 스펙트럼에서 각 대사체의 정량과 정성 분석을 위해서 첨가된 시료의 농도 내부물질의 피크 면적을 기준으로하여 대사체의 농도를 측정한다. 주로 Chenomx NMR Suite software (Chenomx Inc. Edmonton, Canada)의 library와 2D 스펙트럼 분석, spiking 분석방법 등을 통하여 보다 정밀한 정량·정성 분석을 시행한다.

(마) 통계 분석 (Multivariate statistics)

수많은 대사체의 양을 다량의 시료로 분석하기 때문에, 다변량 통계분석이 요구된다. 주로 실험군과 대조군의 대사체 변화를 살펴보기 위하여 주성분분석(PCA)과 군집분석 등이 이루어진다. 통계분석은 SIMCA-P⁺ version12.0 (UmetricsAB,Umea,Sweden) 프로그램을 통해 이루어진다.

(바) 바이오마커 발굴 (Biological conclusion)

정밀분석기와 통계분석을 통해서 확인된 주요 대사체 물질들을 이미 밝혀진 수많은 대사체 네트워크와 연관지어서 해당 식품의 원산지 판별에 가장 큰 기여를 하는 핵심 물질들의 확인과 변화들을 도출해낸다.

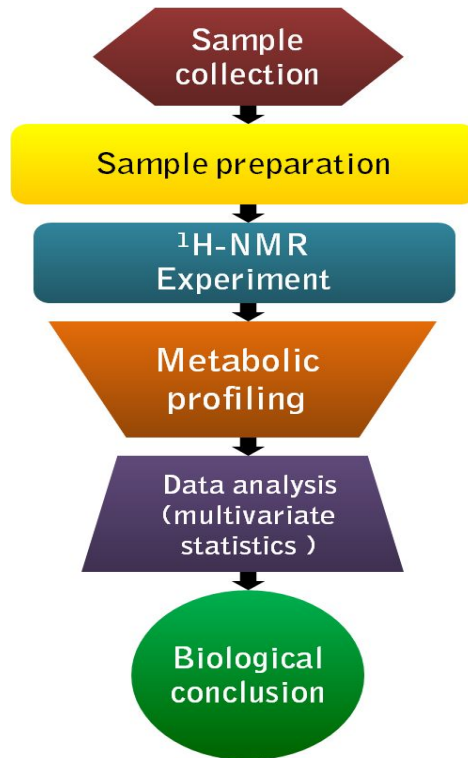


그림 3-3-1. NMR을 이용한 식품 원산지 판별 분석 체계도

3. 분석 방법

- ① 배추 시료의 50mg을 1.5ml EP tube에 옮긴다.
- ② 균질기(homogenizer)로 시료들을 파쇄시킨다.
- ③ 중수소로 치환된 methanol-D4와 0.2M phosphate buffer (D₂O containing 0.05% DSS)를 1:1의 비율로 넣어준다.
- ③ 배추의 성분이 충분히 추출될 수 있도록 초음파를 20분 해준다.
- ④ 13000rpm, 10분간 원심분리를 하여 상층액 600 μ l을 취해 5mm NMR tube에 옮겨 NMR 분석을 한다.

【표 3-3-1】 배추 시료 및 원산지 정보

지역	품종		고도 (m)	연평균 온도(°C)	연간 강수량 (mm)
	춘명 (n)	춘정 (n)			
장가구, 중국	10	10	1325	8.7	576
평창, 한국	10	10	559	11.2	1340

4. 결과 및 해석

배추의 각 품종에 따른 원산지별 배추의 NMR 스펙트럼을 통해 위와 같은 결과를 얻었다. 대부분의 스펙트럼에서 3-4ppm의 탄수화물 부분이 가장 많았고, 그룹별로 상대적인 차

이를 보였다. 한국산의 두 품종 모두에서 방향족 구간은 중국산에 비하여 낮게 나타났다. Chenomx NMR Suite 6.0, 600MHz (pH6.0-8.0)에 구축되어있는 280개 이상의 라이브러리를 이용하여 ^1H NMR 스펙트럼의 물질들 약 26개를 확인하였다. 그 중, Sugar 종류인 sucrose (δ 3.40, 3.50, 3.60, 3.70, 3.80, 4.00, 4.20 and 5.40 ppm), glucose (δ 3.20, 3.40, 3.50, 4.70 and 5.20 ppm), fructose(δ 3.51, 3.55, 3.66, 3.68, 3.7, 3.82, 3.85, 3.94, 4.02, 4.07 ppm)를 확인하였다. 또한, phenylacetate (δ 3.54, 7.33, 7.39 ppm), phenylalanine (δ 3.08, 3.28, 3.99, 7.33, 7.39 ppm)과 같은 페닐류도 확인되었다. 그 밖에 isoleucine (δ 1.02, 1.25, 1.46, 1.97, 3.95 ppm), leucine (δ 0.97, 1.72, 1.74, 1.77, 3.73 ppm), valine (δ 1.0, 1.05, 2.27, 3.6 ppm)과 같은 amino acid도 검출되었다. guanosine, (δ 5.95, 8.39 ppm), inosine (δ 6.09, 8.22, 8.36 ppm), tryptophan (δ 7.19, 7.27, 7.54, 7.72 ppm) 등은 스파이킹 (스탠다드 물질을 시료에 넣어 해당되는 물질의 피크를 확인하는 방법)을 통하여 피크를 찾아내었다.

① ^1H NMR spectrum

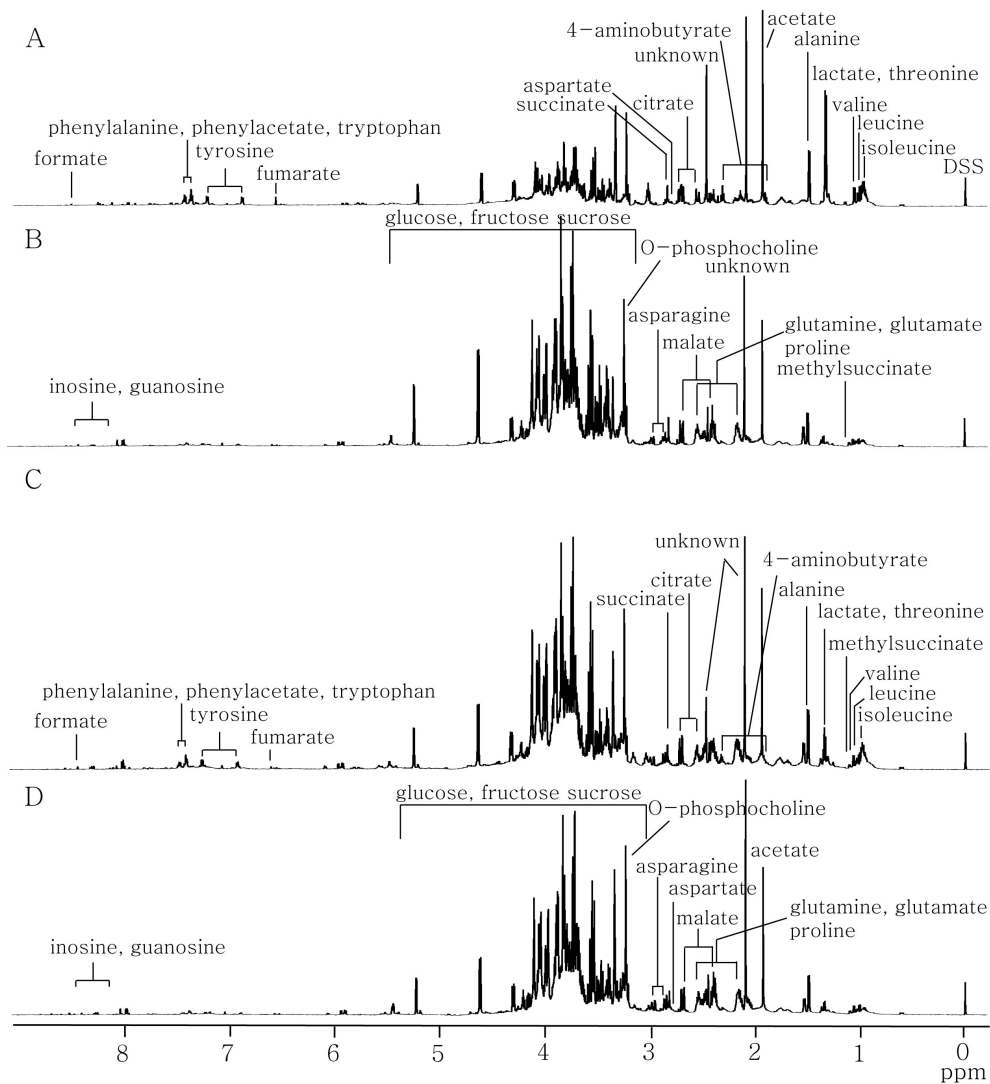


그림 3-3-2. 배추 NMR 스펙트럼비교 A:중국산 춘명, B:한국산 춘명, C:중국산 춘정, D:한국산 춘정

② 배추의 4그룹별 PCA, PLS-DA, OPLS-DA score plot

배추의 NMR 스펙트럼을 SIMCA P+12를 이용하여 PCA (Principle Component Analysis), PLS-DA(Partial Least Square Discriminant Analysis), OPLS-DA(Orthogonal PLS-DA) score plot들을 확인하였다. PCA score plot에서 PC1축으로 중국산과 한국산이 나누어지는 것을 볼 수 있고, PLS-DA와 OPLS-DA에서 더 명확하게 구분이 된다. PLS-DA score plot에서도 PC1축을 중심으로 중국산 춘정 몇 개의 샘플을 제외하고 구분이 되었다. 중국산, 특히 중국산 춘명은 한국산에 비하여 샘플들의 편차가 심하게 나타났다. 반면에 한국산은 중국산에 비하여 군집이 더 잘 형성되는 것이 확인되었다. 대체로 품종보다는 원산지에 따라서 더 잘 나누어지는 경향이 나타난다.

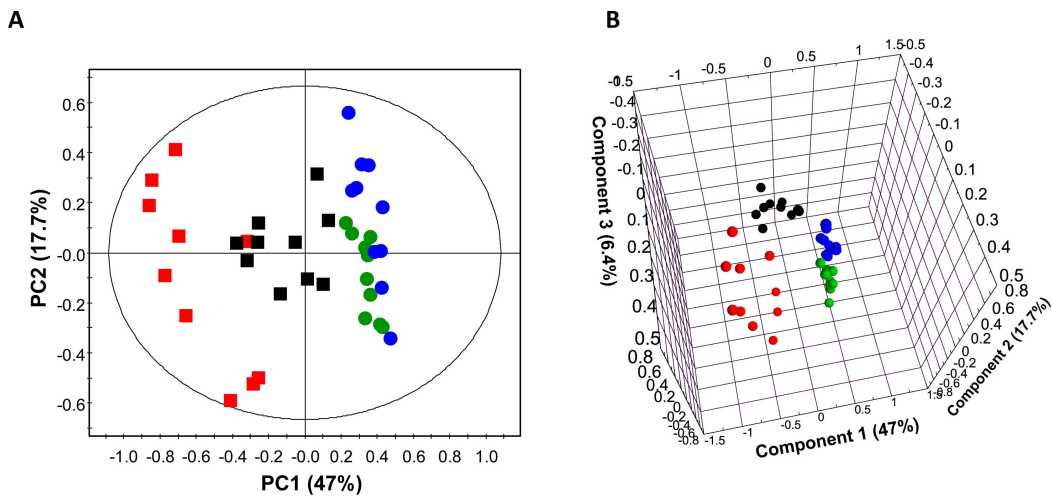


그림 3-3-3. 배추 품종에 따른 원산지별 PCA 2D (A), 3D (B) score plot. red: 중국산 춘명, black:중국산 춘정, green: 한국산 춘명 blue: 한국산 춘정

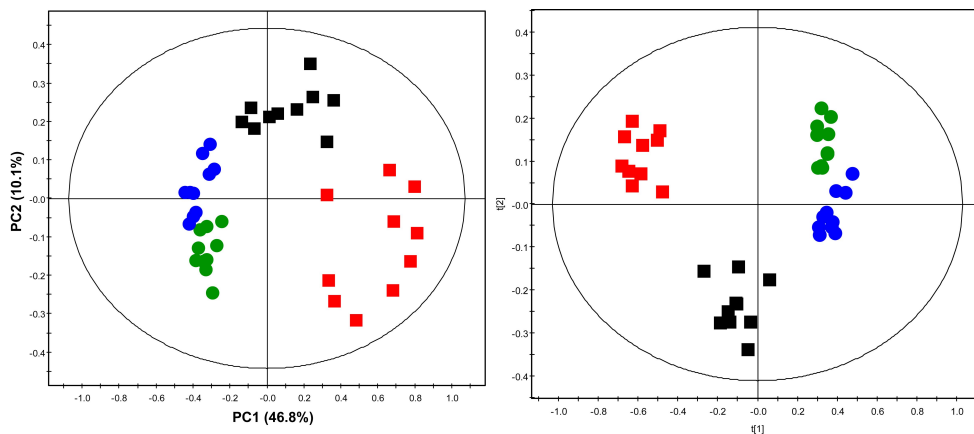


그림 3-3-4. 배추 품종에 따른 원산지별 PLS-DA(좌), OPLS-DA(우). red: 중국산 춘명, black:중국산 춘정, green: 한국산 춘명 blue: 한국산 춘정

③ 배추 4그룹의 NMR 스펙트럼 군집 분석

NMR로부터 얻어진 배추 4 그룹의 각 스펙트럼을 heatmap으로 나타내었고, 군집분석을 함께 수행하여 다음과 같은 결과를 보였다. 그림의 좌측에서 크게 두 가지 갈래로 군집이

나누어지는 것을 볼 수 있다. 우측의 시료 정보를 통하여 품종보다는 원산지로 구분이 되는 것이 확인된다. 스펙트럼들의 패턴으로도 원산지 구별이 가능하다. 스펙트럼의 빨간색 부분은 농도가 상대적으로 높은 구간을 의미하고, 초록색 부분은 상대적으로 낮은 구간을 의미한다. 중국산은 7-8ppm 구간, 1-2ppm구간이 한국산에 비하여 피크의 강도가 높았고, 한국산은 당 부분(3-4ppm)에서 상대적으로 높았다. 좌측의 군집 정보에서 한국산이 중국산에 비하여 더 군집 형성이 잘되어 시료들 간의 유사성이 높은 것을 알 수 있고, 이것은 위의 PCA, PLS-DA, OPLS-DA 결과와 일치하다. 따라서, 품종보다는 원산지에 의하여 더 잘 분별이 되고, 원산지별 스펙트럼의 특징이 확인되었다.

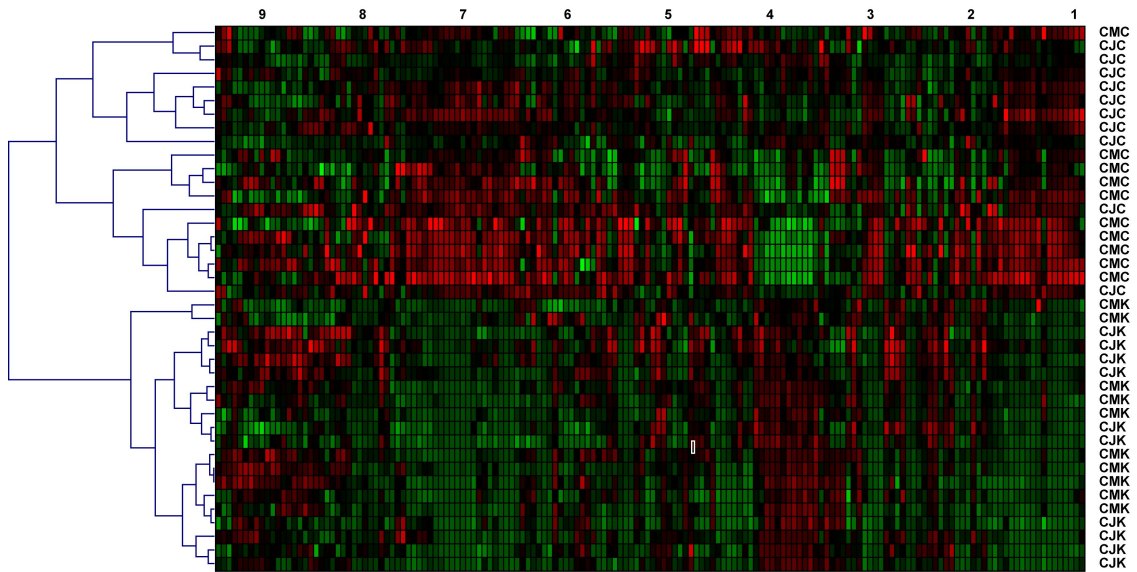


그림 3-3-5. 배추 4그룹의 NMR 스펙트럼을 통한 군집분석과 heatmap (x축은 ppm, CMC:중국산 춘명, CJC:중국산 춘정, CMK:한국산 춘명, CJK:한국산 춘정)

④ 배추 품종별 원산지 판별 PCA 분석

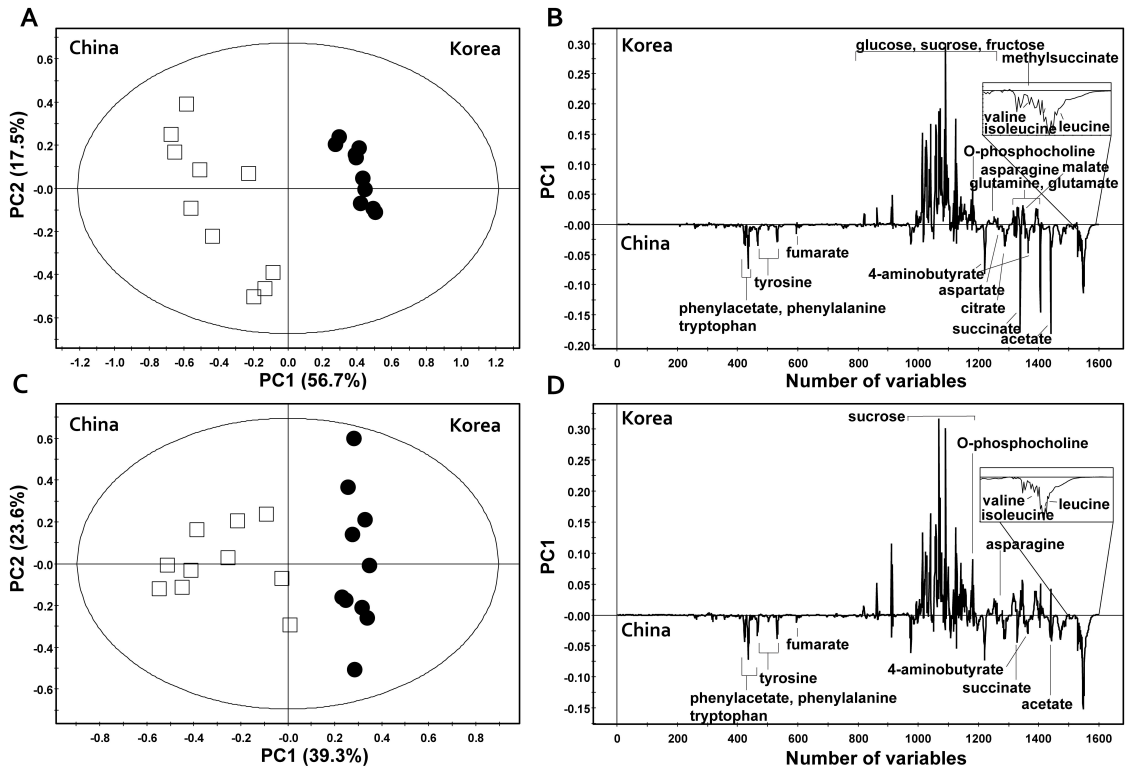


그림 3-3-6. 배추 품종별 원산지 PCA score plot (A,C)과 loading line plot (B, D) (A,B:춘명, C,D:춘정)

배추의 원산지에 따른 특징을 살펴보기 위하여, 품종별로 나누어서 분석을 하였다. PCA분석이 각 품종에 따라 NMR 스펙트럼에 수행되었다. 두 품종 모두 PC1 축을 중심으로 매우 잘 구분되는 것이 확인되었다. 춘명 PCA 모델은 R^2 값이 0.79, Q^2 값이 0.69로 높은 통계적 유의성을 보였고, 마찬가지로 춘정 PCA 모델도 R^2 값이 0.69, Q^2 값이 0.51로 춘명보다 조금 낮은 수치를 보였지만, 통계적 유의성을 띄었다. 춘정이 춘명에 비하여 한국산의 편차가 크게 나타났고, 반면에 춘명은 한국산의 편차는 작았지만, 중국산의 편차가 크게 나타났다. 우측의 loading plot에서 원산지에 따른 스펙트럼의 특징과 검출이 확인된 물질들이 보인다. 한국산은 glucose, sucrose, fructose와 같은 당류가 높았고, 중국산은 phenylacetate, phenylalanine, tryptophan과 같은 페닐류와 4-aminobutyrate, citrate, acetate등이 높았다. 춘정도 마찬가지로, 한국산에서 sucrose가 높았고, 중국산에서 페닐류가 높았다. valine, isoleucine, leucine과 같은 아미노산처럼 상대적으로 중국산에서 높은 물질들이 많이 나타났다.

⑤ 배추 시료내에 확인된 대사체 물질들의 정량분석

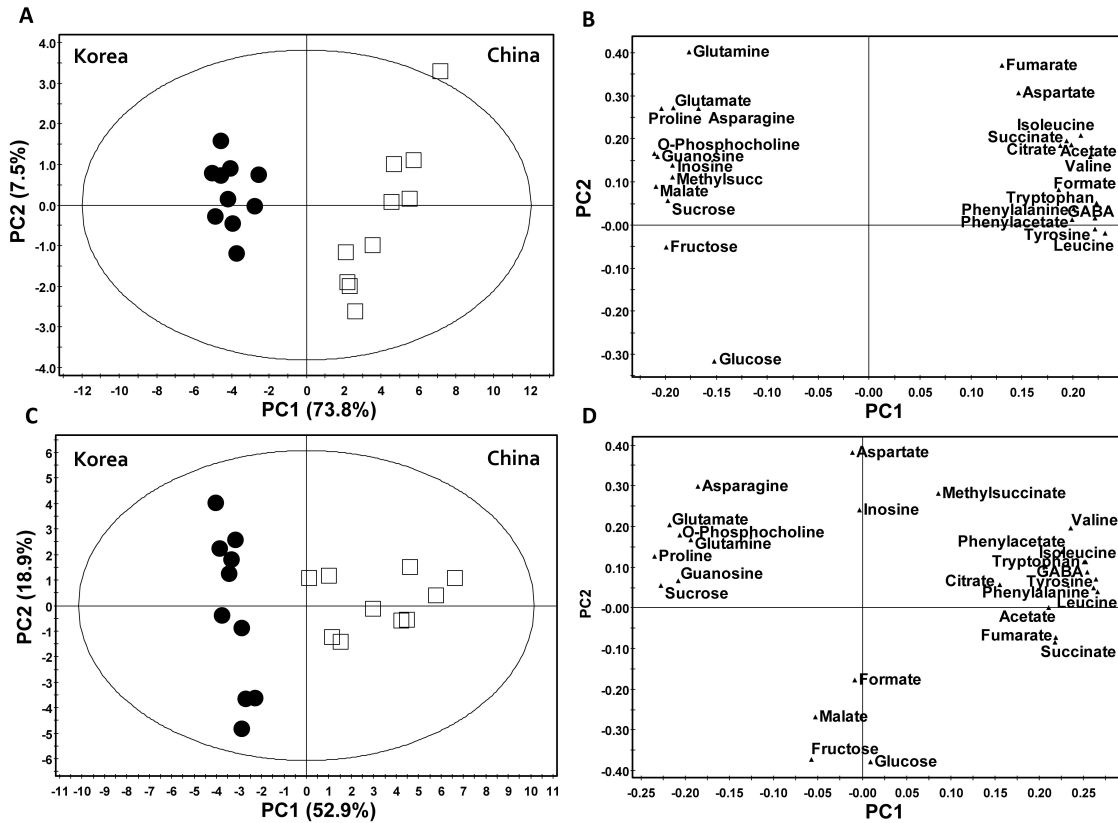


그림 3-3-7. 배추 내에 확인된 대사체 물질들의 정량 분석 PCA score plot (A,C)과 loading plot (B, D) (A,B:춘명, C,D:춘정)

배추의 원산지 판별이 구분되는 더 확실한 물질들의 분포를 보기 위하여 Chemomx 프로그램을 통하여 확인 및 정량 분석이 된 약 26가지 물질들의 농도값으로 PCA분석을 하였다. 정량분석 PCA 모델은 춘명의 R^2 값이0.86, Q^2 값이0.64, 춘정의 R^2 값이0.79, Q^2 값이0.57로 위의 전체 스펙트럼 PCA모델보다 조금 나은 통계값을 나타내었다. 이 모델에서 마찬가지로 PC1축을 중심으로 매우 구분이 잘 되었다. loading score plot에서 각 물질들의 경향성을 알 수 있는데, 춘명이 춘정에 비하여 더 확연히 나누어졌다. 앞서 loading line plot에서 확인된 것처럼, 당류와 glutamate, glutamine, guanosine, inosine 등은 한국산에서 높고, 페닐류 및 아미노산 등은 중국산에서 높았다. 춘정 PCA 모델에서는 조금 다른 결과가 나타났는데, formate, glucose, inosine, aspartate, malate, fuctose가 구분이 잘 안되는 물질들로 드러났다. sucrose나 페닐류와 같은 물질들은 각 원산지에 따라 특징적으로 높게 나타났다.

⑥ 통계적 유의성을 띄는 대사체 물질들의 정량 분석

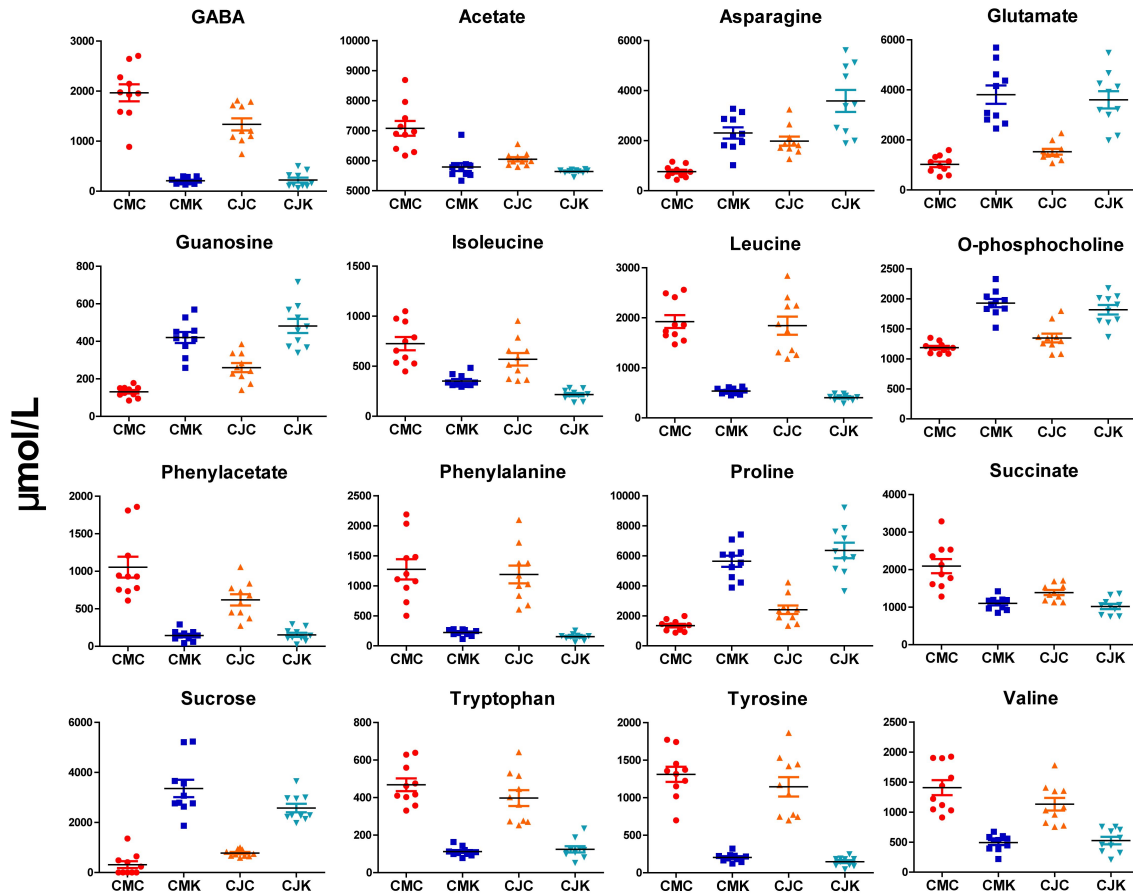


그림 3-3-8. 배추의 원산지별 통계적 유의성을 나타내는 물질들의 정량 비교 (CMC:중국산 춘명, CJC:중국산 춘정, CMK:한국산 춘명, CJK:한국산 춘정)

배추 시료 내에 확인 대사체 물질들 중 각 원산지에 따른 정량 농도 비교가 통계적 유의성을 띄는 물질들만 나타내었다. 각 물질들은 Mann-Whitney 테스트를 통하여 p값이 모두 0.05아래로 결과가 도출되었다. GABA, acetate, isoleucine, leucine, phenylacetate, phenylalanine, succinate, tryptophan, tyrosine, valine은 중국산에서 높았고, asparagine, glutamate, guanosine, proline, sucrose는 한국산에서 높았다. 각 물질들은 품종에 따라 원산지의 농도 차가 다른 것들도 있고, 대체로 춘명이 춘정에 비하여 물질들의 농도 차이가 컸다.

(라) 배추 원산지 판별 확인 추가 실험

선행 연구 결과의 유의성을 검증하기 위해서 더 많은 배추 시료를 추가 분석하였다. 배추 원산지 판별 확인 실험에 사용된 시료는 한국산은 241개, 중국산은 121개로 총 362개이다. 한국산은 12곳 중 경기도와 충청도에 5곳에서 가장 많이 재배되었고, 중국산은 주로 서해 바다에 맞물려 있는 산둥성, 허베이성, 장쑤성, 랴오닝성 등에서 주로 재배되었다. 실험은 총 3 번에 나뉘어서 실험되었는데, 두 번째 실험은 한국산과 중국산은 시료 개수가 동일하지만, 다른 실험들에서는 한국산이 중국산에 비하여 시료 개수가 거의 두배 이상 많았다.

【표 3-3-2】 배추 시료 정보

실험 SET	샘플 개수		지역
	한국산	중국산	
SET 1	한국산	108	해남,안성,충남,평창,태백,나주,경남,전남,경북
	중국산	72	청도,장가구,단동,연태,평도,청주
SET 2	한국산	20	평창
	중국산	20	장가구
SET 3	한국산	113	영월,안성,해남,충북,경기,충남
	중국산	29	항주,상해,평도,청주

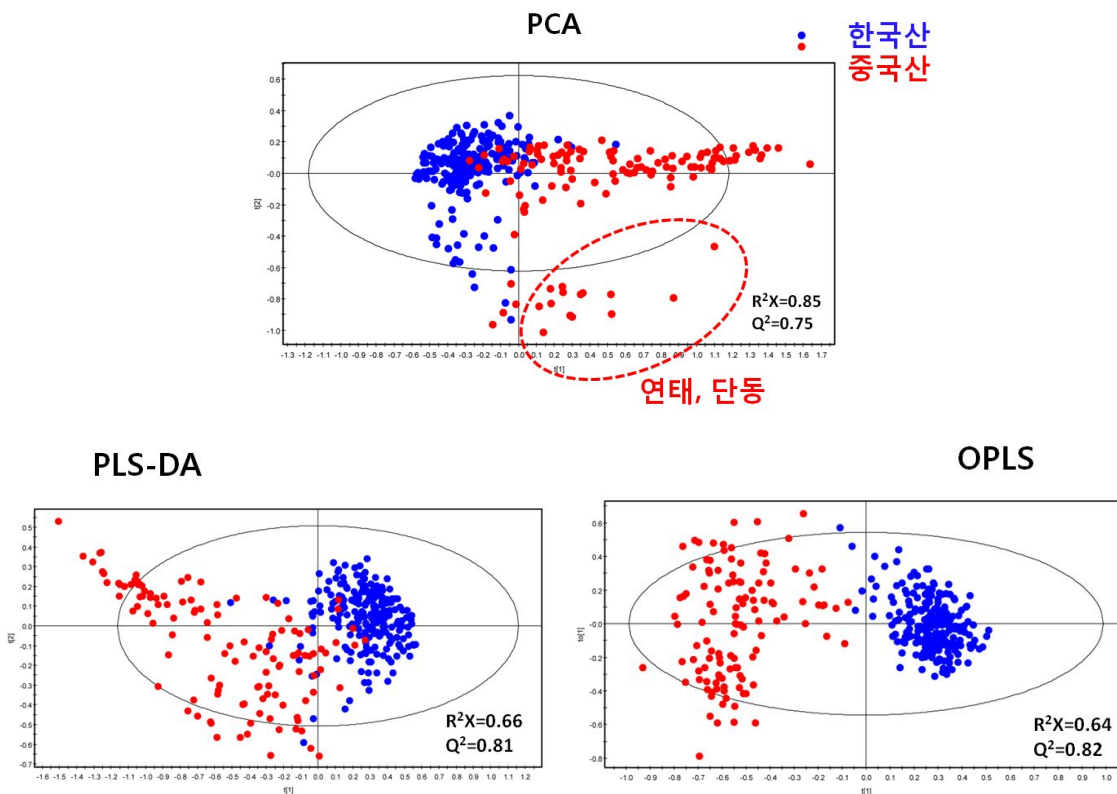


그림 3-3-9. 배추 원산지 판별 추가 실험 NMR 스펙트럼 PCA, PLS-DA, OPLS-DA score plot

총 362개의 배추 시료의 NMR 스펙트럼을 이용한 PCA, PLS-DA, OPLS-DA 분석 결과이다. 앞서 40개의 결과처럼 깨끗하진 않지만, PC1축을 중심으로 한국산과 중국산이 대체로 나누어지는 것을 알 수 있다. PCA 모델의 R^2 값이 0.85, Q^2 값이 0.75로 높은 편이고, 중국산은 편차가 심하고 몇 개의 outlier도 확인되었는데, 주로 연태와 단동에서 재배된 배추들이었다. PLS-DA와 OPLS-DA에서도 높은 중국산의 편차임에도 구분이 잘 되었다. 상대적으로 한국산은 매우 좋은 군집을 형성하였다.

제 4 절 전자코를 이용한 배추의 원산지 판별법

1. 원리 및 배경

향기성분 분석의 경우 미량의 성분까지 포함하여 상당히 많은 종류의 향이 생성되고, 정량하기가 쉽지 않으며 사용하는 원료, 방법, 조건, 미생물 등에 따라 각기 다른 발효과정을 거쳐 각기 다른 향을 생성하므로 이들을 관리하기 매우 어려운 실정이다. 뿐만 아니라 향기성분들은 HPLC, GC, GC/MS 등의 고가 장비를 이용하여야 하며 전처리 과정을 거쳐야 하고, 성분에 따라 컬럼을 교체하여야 할 뿐만 아니라 수십 가지 이상의 peak 중 기준 물질을 설정하기가 쉽지 않다 (Rock 외 2인, 2008).

이러한 문제를 해결할 수 있는 방법의 하나로 전자코의 이용을 생각 할 수 있다. 이것은 사람의 기능을 100% 따라갈 수는 없지만, 사용하고자하는 센서의 주의 깊은 선택에 의해 인간 유사하게 향기물질에 반응할 수 있다. 전자코는 측정용기 내의 headspace안의 향기물질에 반응하는 일련의 화학적 센서들을 통합하는 센서기술에 기초하고 있으며, 인간이 맡는 냄새의 똑같은 향기물질에 대해 반응할 뿐만 아니라 인간이 맡을 수 없는 화학물질에도 반응한다. 이러한 전자코는 적용범위가 다양하며, 얻어진 자료의 객관적인 자료화가 가능하여 재현성이 보장되는 장점이 있다 (Wilson & Baietto, 2009).

제 1세대 전자코는 주로 특정 물질과 결합하는 감지기나 전류의 변화 등을 검출하는 제한적인 방식이었다면 요즘에는 Mass spectrometer와 결합하여 각종 성분을 정량적으로 측정할 수 있는 시스템이 개발되었다. 이러한 전자코-MS 시스템의 장점은 시료의 정성적 프로파일은 물론이고 통계적으로 처리하기에 좋은 정량적 자료를 비교적 정확하고도 신속하게 얻을 수 있다는 점이다 (Perez Pavon 외 5인, 2006; Peris & Escuder-Gilbert, 2009). 표 3-4-1에 전자코-MS 시스템을 이용한 기존의 연구들을 정리하였다.

【표 3-4-1】 전자코-MS 시스템 정량적 분석능을 활용한 주요 이용 분야

연도	시료	연구 방향	시스템	분석법	참고문헌
2000	우유	유통기한 예측을 위한 분석 방법 구축	SPME-MS	PLS, PCA	Marsili, 2000
2002	우유	TMA 분석	SHS-MS	PCA, Univariate calibration	Ampuero 외 4인 2002
2003	포도주	2,4,6-Trichloroanisole 분석	SHS-MS	PLS	Marti 외 5인, 2003
2004	가솔린	MTBE 정량 분석	SHS-MS	Univariate calibration	Perez Pavon 외 4인 2004
2004	사과	사과의 유통기한 예측	SPME-MS	PCA, PLS	Sevels 외 5인, 2004
2005	알코올 음료	주류의 숙성 정도 예측	SHS-MS	PLS	Marti 외 4인, 2005
2005	해변 모래	탄화수소 오염도 측정	SHS-MS	PLS	Sanchez 외 4인 2005

본 연구에서는 스위스 SMart Nose SA 사의 전자코 질량분석시스템 (Electronic

Nose-Mass Spectrometry)을 이용하여 배추와 김치의 원산지 판별법을 개발하고자 하였다. 아래 그림 3-4-1은 본 연구에서 사용한 전자코 질량분석시스템의 원리를 개략적으로 설명하고 있다.

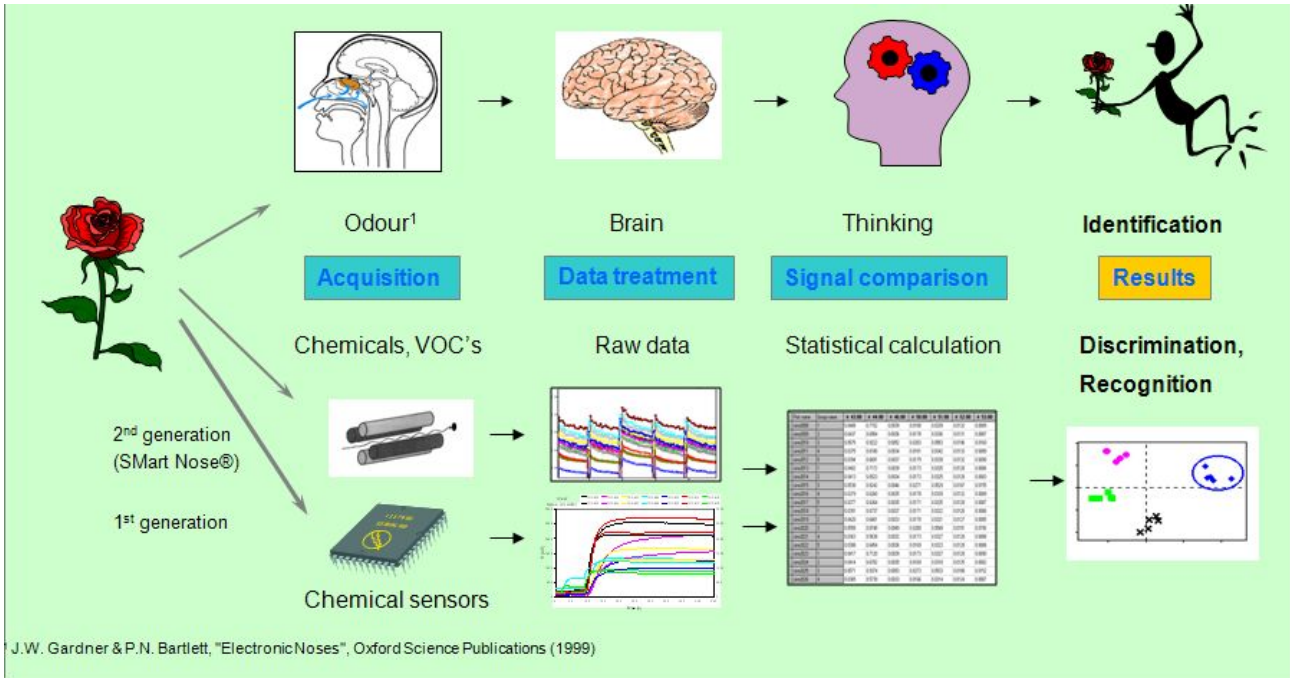


그림 3-4-1. 전자코 질량분석시스템의 원리. 인체가 특정 냄새를 인지하는 과정과 유사하게 전자코가 휘발성 물질의 분자량 분포 프로파일을 작성하여 통계적인 분석을 통해 분석대상의 특성을 분류. 제 1세대에 해당하는 화학센서는 특정 종류의 물질만 감지 가능하고 그 감도가 대체로 낮은 것이 특징.

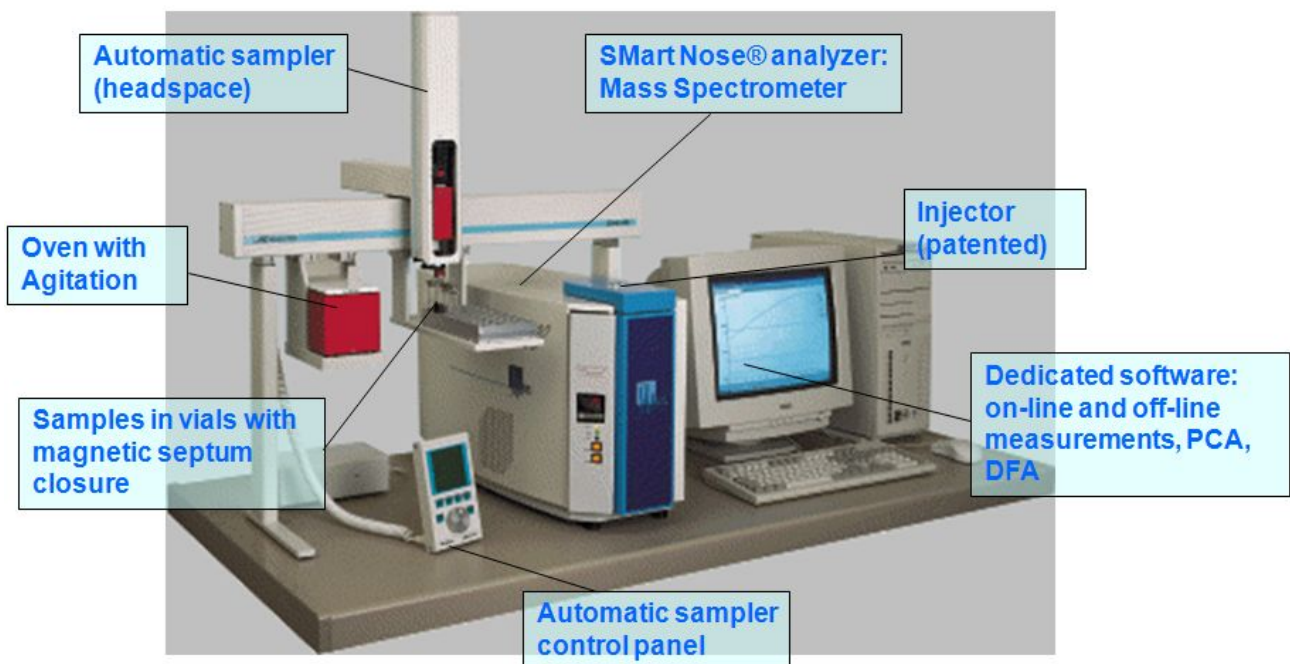


그림 3-4-2. SMart Nose analyzer의 구조. 비교적 소규모의 간단한 장치로 구성되어 있음.

그림 3-4-2와 같이 SMart Nose 전자코 시스템은 비교적 간단하게 구성되어 있다. 샘플의 준비도 매우 간단하며 분석 시간도 비교적 짧아 20분 이하의 시간이 소요된다. 배추와 같은 샘플의 경우에는 생시료를 이용하므로 시료 전처리가 필요 없어 매우 간편하다. 향기성분은 분자량 10-160 amu 범위에서 측정하여 아래 그림 3-4-3과 같이 이온 강도의 형태로 표현된다.

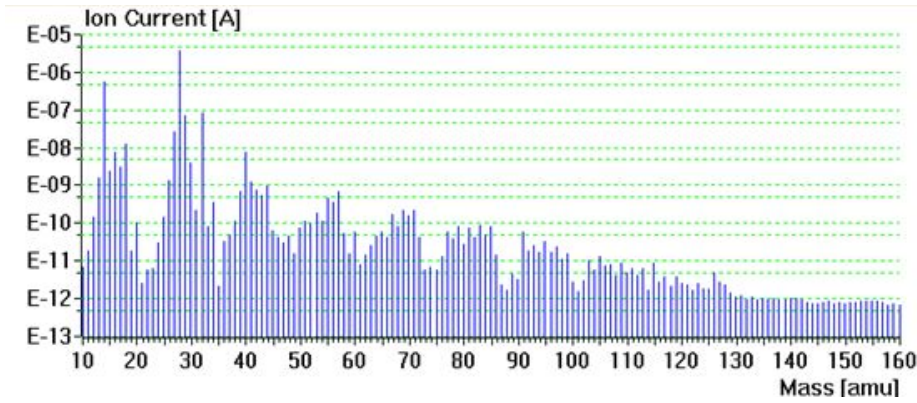


그림 3-4-3. 전자코 시스템을 이용한 향기 성분의 측정 예 (중국산 배추).

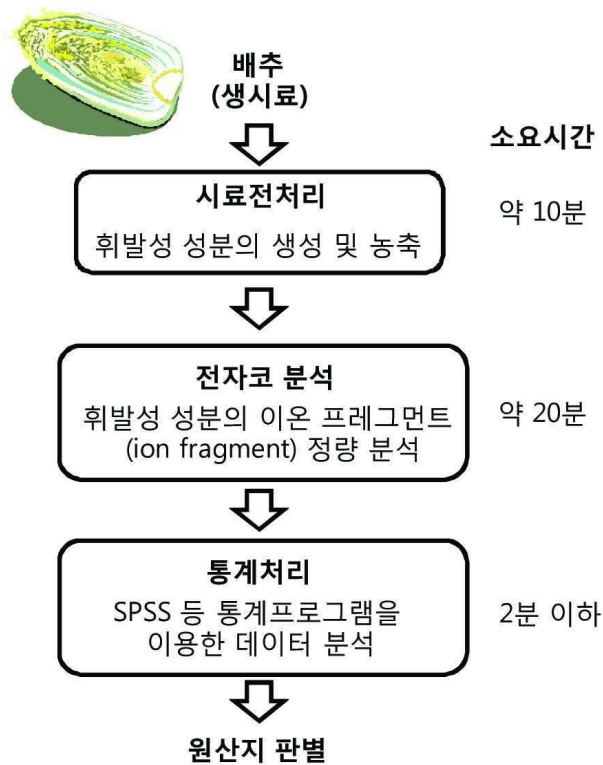


그림 3-4-4. 전자코 질량분석기를 이용한 배추의 휘발성 성분 분석 방법 및 원산지 판별법의 개요.

전체적인 분석법의 개요는 위의 그림 3-4-4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 전체적인 분석법에서 시료의 전처리에 소요되는 시간이 매우 짧으므로 분석 소요시간이 상당히 짧은 것이 특징이며, 번거로운 작업들이 대폭 감소하였다. 본 연구에서는 SMart Nose가 제공하

는 분석 프로그램을 이용하여 통계분석을 하였고, 좀 더 자세한 통계분석을 위하여 SPSS를 이용하여 데이터 분석을 따로 시행하였다.

2. 시료의 준비 및 실험 방법

각각의 시료를 10 mL의 vial에 넣은 다음 PTFE/Silicone Magnetic cap으로 crimping 하여 준비하여 90°C에서 350 rpm으로 10분간 교반, 가열하면서 휘발성 유기화합물(VOC, Volatile Organic Compounds)이 잘 발생할 수 있도록 유도하였다. INDEx(Inside Needle Dynamic Extraction) needle을 vial 내부에 넣은 후 10회 syringe의 plunger를 왕복시켜 강제로 농축 및 흡착시켰다. 200°C의 주입구 온도를 유지한 가운데 주입하였고, 이때 사용한 가스는 질소(99.999%)였으며 분당 150 mL의 유속으로 흘러보냈다. Syringe purge는 3분을 유지하였으며 주입구에 주입된 VOC가 탈착되기 시작하면 전자코의 질량분석기(VOC Analyzer Mass Spectrometer, Switzerland)에서 특정 범위(10-160 amu)에 속하는 물질을 정수 단위로 측정하여 channel 수로 사용하였다. 실험분석 초기에 공기 시료를 대조구로 사용하여 3회 반복하여 시행하였으며 각각의 시료는 3번 반복을 실시하였다. 대강의 개요는 아래 그림으로 나타내었다. 샘플 분석을 위해 샘플 농축 및 탈착, 주입 시 휘발성 향기성분에 의한 오차를 가능한 한 최소화 하기 위하여 syringe에 질소를 충전함으로써 zero index를 유지하여 사용하였다.

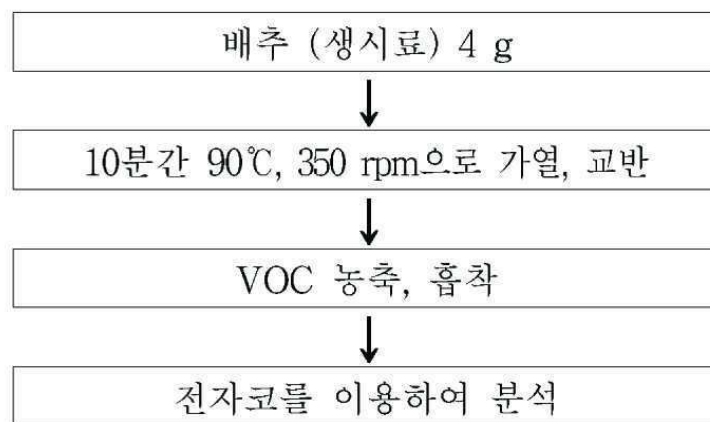


그림 3-4-5. 전자코 질량분석기를 이용한 배추의 휘발성 성분 분석법. 분석법의 대강을 간단하게 표시 함.

3. 결과 및 해석

전자코 질량분석기를 이용한 분석에는 1-2차년도 합계 한국산 배추 66샘플과 중국산 배추 57 샘플을 이용하였다. 3차년도에는 한국산 총 42종과 중국산 총 87종 샘플을 분석하였다. 시료는 주관연구기관과 공유하였으므로 동일한 시료를 사용하였고 독자적인 시료는 사용하지 않았다. 전술한 바와 같이 배추 생시료를 전자코 질량분석기로 분석하여 휘발성 성분의 프

로파일을 만들고 이것을 통계적으로 처리하여 각각의 원산지분석을 시행하였다. 먼저 Discriminant Function Analysis (DFA) 방법을 이용하여 분자량 10-160 amu 값들의 분포에 따라 통계분석을 수행하였다. 이 후 SPSS를 이용하여 Discriminant 분석을 실시하였다.

가. 1-2차년도 배추 원산지 분석 결과

그림 3-4-6과 같이 DFA 분석결과 중국산과 한국산은 거의 100% 분리가 되는 것을 확인할 수 있었다. 중국산의 경우 지역적 특징이 크지 않게 나타났으나 한국산의 경우 지역에 따라 그 특징이 조금씩 다른 것을 알 수 있다. 전자코 질량분석기는 휘발성 물질을 측정하는 것이므로 품종은 물론 재배환경, 그 중에서도 날씨 등에 크게 영향을 받을 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 아래 그림에서 지역별로 샘플들이 분류되는 것은 각 지역의 재배환경을 반영한 것으로 예상할 수 있다. 흥미롭게도 중국은 비교적 넓은 지역에서 시료를 채취하였으나 한국 배추와 겹치는 시료는 나타나지 않았다.

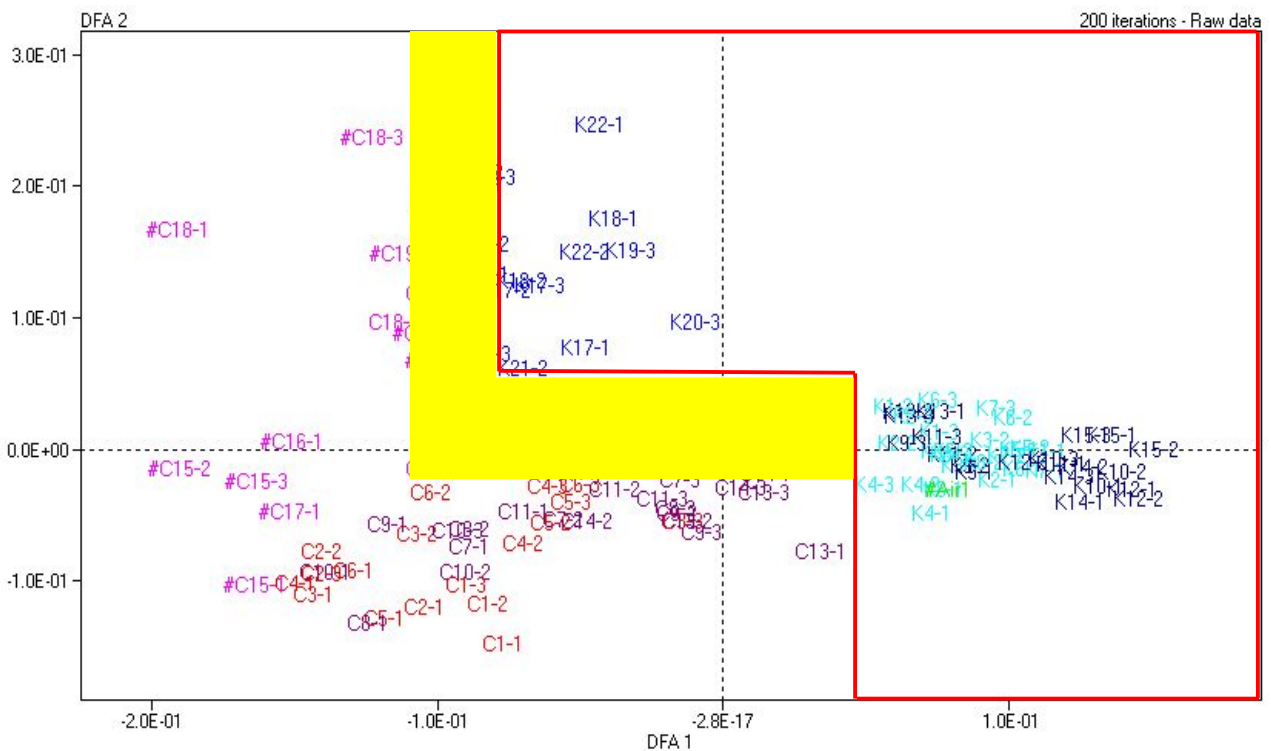


그림 3-4-6. Discriminant function analysis를 이용한 2차원적 배추시료의 원산지 판별.

동일한 결과를 이용하여 SPSS 18.0 통계 패키지를 이용하여 분석을 수행하였다. 10-160 amu에 속하는 물질을 정수단위로 측정하여 얻어진 스펙트럼의 세기와 분포양상을 SPSS 통계 프로그램으로 통계처리하여 판별분석법으로 분석하였다 (표 3-4-2).

【표 3-4-2】 각 배추 샘플의 전자코 분석 결과의 SPSS를 이용한 원산지 판별분석 결과.
Actual group 1은 한국산을, 0은 중국산을 의미함

Case Number	Actual Group	Highest Group		Second Highest Group		Discriminant Scores
		predicted group	P(G=g D=d)	Group	P(G=g D=d)	Function 1
1	0	0	1.000	1	.000	3.781
2	0	0	1.000	1	.000	3.597
3	0	0	1.000	1	.000	3.763
4	0	0	1.000	1	.000	3.389
5	0	0	1.000	1	.000	3.381
6	0	0	1.000	1	.000	4.004
7	0	0	1.000	1	.000	4.362
8	0	0	1.000	1	.000	3.308
9	0	0	1.000	1	.000	2.040
10	0	0	1.000	1	.000	3.191
11	0	0	1.000	1	.000	3.334
12	0	0	1.000	1	.000	2.255
13	0	0	1.000	1	.000	2.337
14	0	0	1.000	1	.000	1.911
15	0	0	1.000	1	.000	3.325
16	0	0	.999	1	.001	1.839
17	0	0	.998	1	.002	1.576
18	0	0	.966	1	.034	.911
19	0	0	1.000	1	.000	3.605
20	0	0	1.000	1	.000	3.229
21	0	0	1.000	1	.000	2.316
22	0	0	1.000	1	.000	4.675
23	0	0	.999	1	.001	1.660
24	0	0	1.000	1	.000	2.023
25	0	0	1.000	1	.000	2.086
26	0	0	.976	1	.024	.995
27	0	0	.999	1	.001	1.853
28	0	0	1.000	1	.000	3.710
29	0	0	1.000	1	.000	2.797
30	0	0	1.000	1	.000	3.558
31	0	0	1.000	1	.000	2.890
32	0	0	.990	1	.010	1.188
33	0	0	1.000	1	.000	3.368
34	0	0	.959	1	.041	.871
35	0	0	.534	1	.466	.194
36	0	0	.994	1	.006	1.309
37	0	0	1.000	1	.000	2.098
38	0	0	1.000	1	.000	2.009
39	0	0	.998	1	.002	1.567
40	0	0	.859	1	.141	.568
41	0	0	.997	1	.003	1.450
42	0	0	.994	1	.006	1.324
43	0	0	1.000	1	.000	4.004
44	0	0	1.000	1	.000	3.242
45	0	0	1.000	1	.000	3.346

【표 3-4-2】 계속

Case Number	Actual Group	Highest Group		Second Highest Group		Discriminant Scores
		predicted group	P(G=g D=d)	Group	P(G=g D=d)	Function 1
46	0	0	.995	1	.005	1.356
47	0	0	1.000	1	.000	1.876
48	0	0	.998	1	.002	1.529
49	0	0	1.000	1	.000	3.236
50	0	0	.989	1	.011	1.178
51	0	0	1.000	1	.000	2.118
52	0	0	1.000	1	.000	3.029
53	0	0	.865	1	.135	.578
54	0	0	.999	1	.001	1.669
55	0	0	1.000	1	.000	2.781
56	0	0	.999	1	.001	1.789
57	0	0	.998	1	.002	1.520
58	1	1	1.000	0	.000	-2.712
59	1	1	1.000	0	.000	-2.031
60	1	1	1.000	0	.000	-1.900
61	1	1	1.000	0	.000	-3.415
62	1	1	1.000	0	.000	-1.993
63	1	1	1.000	0	.000	-2.108
64	1	1	1.000	0	.000	-2.434
65	1	1	1.000	0	.000	-2.157
66	1	1	1.000	0	.000	-2.179
67	1	1	.999	0	.001	-1.503
68	1	1	.998	0	.002	-1.194
69	1	1	.980	0	.020	-.701
70	1	1	1.000	0	.000	-3.705
71	1	1	1.000	0	.000	-2.389
72	1	1	1.000	0	.000	-1.986
73	1	1	1.000	0	.000	-2.438
74	1	1	1.000	0	.000	-3.155
75	1	1	1.000	0	.000	-2.878
76	1	1	1.000	0	.000	-3.263
77	1	1	1.000	0	.000	-3.221
78	1	1	1.000	0	.000	-3.925
79	1	1	.999	0	.001	-1.376
80	1	1	1.000	0	.000	-2.302
81	1	1	1.000	0	.000	-1.586
82	1	1	.998	0	.002	-1.204
83	1	1	.988	0	.012	-.821
84	1	1	.993	0	.007	-.931
85	1	1	1.000	0	.000	-3.162
86	1	1	1.000	0	.000	-2.918
87	1	1	1.000	0	.000	-1.562
88	1	1	1.000	0	.000	-1.815
89	1	1	1.000	0	.000	-2.005
90	1	1	.948	0	.052	-.485

【표 3-4-2】 계속

Case Number	Actual Group	Highest Group		Second Highest Group		Discriminant Scores
		predicted group	P(G=g D=d)	Group	P(G=g D=d)	Function 1
91	1	1	1.000	0	.000	-2.586
92	1	1	1.000	0	.000	-3.320
93	1	1	1.000	0	.000	-1.896
94	1	1	1.000	0	.000	-2.124
95	1	1	.998	0	.002	-1.241
96	1	1	1.000	0	.000	-2.805
97	1	1	1.000	0	.000	-3.038
98	1	1	1.000	0	.000	-2.307
99	1	1	1.000	0	.000	-2.412
100	1	1	1.000	0	.000	-4.497
101	1	1	1.000	0	.000	-3.591
102	1	1	1.000	0	.000	-3.077
103	1	1	.978	0	.022	-.687
104	1	1	.988	0	.012	-.822
105	1	1	.998	0	.002	-1.196
106	1	1	.991	0	.009	-.880
107	1	1	1.000	0	.000	-2.162
108	1	1	1.000	0	.000	-2.285
109	1	1	1.000	0	.000	-2.070
110	1	1	1.000	0	.000	-2.027
111	1	1	1.000	0	.000	-2.455
112	1	1	.999	0	.001	-1.432
113	1	1	1.000	0	.000	-2.290
114	1	1	1.000	0	.000	-2.010
115	1	1	1.000	0	.000	-1.775
116	1	1	1.000	0	.000	-1.632
117	1	1	1.000	0	.000	-2.185
118	1	1	.996	0	.004	-1.076
119	1	1	.861	0	.139	-.243
120	1	1	.984	0	.016	-.758
121	1	1	1.000	0	.000	-2.924
122	1	1	.997	0	.003	-1.115
123	1	1	.956	0	.044	-.524

분석을 통해 중국산 배추는 한국산과 명확히 떨어진 그룹과 일정부분 중복되는 그룹으로 분리되었으며 한국산 배추는 중국산과 명확히 분리되어 넓은 범위의 그룹과 중국산과 일정부분 중복되는 그룹으로 분리되었다. 한국과 중국의 배추 정준판별함수 계수(Z)는 $30 \text{amu} * 1.961 * e^9 + (-2.262)$ 이었다. 한국배추의 함수 중심값은 0.875이며 중국배추는 -1.492였다. 이를 이용하여 한국과 중국의 원산지를 판별하였다. 이 판별 분석으로 한국산 배추 66종 모두 (100%) 한국산으로 판별하였으며 중국산 배추 57종 중 56종을 (98.2%) 중국산으로 판별하였다. 따라서 전자코를 이용한 중국 동북부 지역에서 생산된 배추와 한국에서 생산된 배추를 판별하는데 99% 이상의 정확도를 나타낸다 (표 3-4-3).

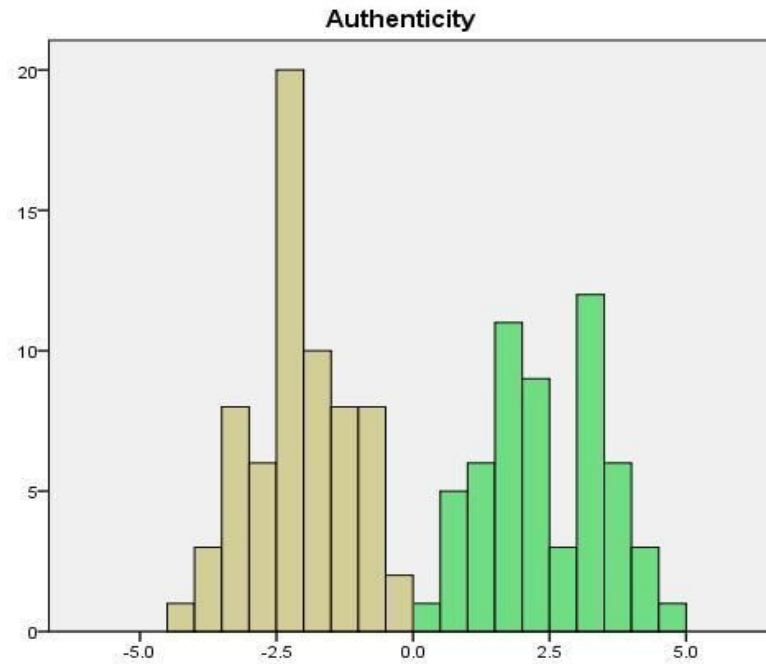


그림 3-4-7. 한국산 및 중국산 배추의 전자코 질량분석 결과의 통계분석을 이용한 Discrimination function 그래프. (왼쪽 황색) 한국산 배추의 분류 분포도; (오른쪽 녹색) 중국산 배추의 분류 분포도. 한국산과 중국산은 완전히 분리되는 모습을 나타냄. 한국산에 비하여 중국산이 조금 더 완만히 퍼져 있음을 알 수 있음. 중국산은 지역적으로 상당히 넓게 분포되어 있으므로 그러한 영향이 있는 것으로 보임. 세로축은 샘플의 수.

【표 3-4-3】 전자코 질량분석 결과의 SPSS 판별분석을 통한 배추의 원산지 분석 결과. 총 123개의 샘플 중 중국산 배추 57개와 한국산 배추 66개를 분석하였음. 예측소속집단은 중국산 한국산 모두 100% 정확히 분류되었으며 교차 검증의 경우에도 거의 100% 가까운 분류 정확도를 나타냄을 알 수 있음.

Authenticity			예측 소속집단		전체
			China	Korea	
원래값	빈도	China	57	0	57
		Korea	0	66	66
	%	China	100	0	100
		Korea	0	100	100
교차 유효값	빈도	China	56	1	57
		Korea	0	66	66
	%	China	98.2	1.8	100
		Korea	0	100	100

나. 3차년도 분석 결과

3차년도에는 한국산 배추 42개와 중국산 배추 29 종류를 시료로 하여 전자코 질량분석기를 이용하여 분석을 수행하였다. 아래 그림 3-4-8과 같이 SMart Nose에서 제공하는 분석 프로그램을 이용한 배추 원산지 분석결과, 한국산과 중국산 모두 100% 정확히 분류 되는 것으로 나타났다. 한국산 시료는 충청남북도의 배추 주산지인 청원, 아산, 홍성 등지에서 시료채취를 하였고 중국산은 평도, 청주, 항주, 상해 등지에서 시료를 확보하였다. 지역적으로 봤을 때 한국산의 경우가 더욱 좁은 지역에서 선택되었으나 예상외로 중국산보다 더욱 분산되어 나타남을 알 수 있다. 중국산의 경우 평도지역의 2번 시료 (pd-2)외에는 대부분의 시료들이 매우 좁은 구역에 분포되는 것으로 나타났다.

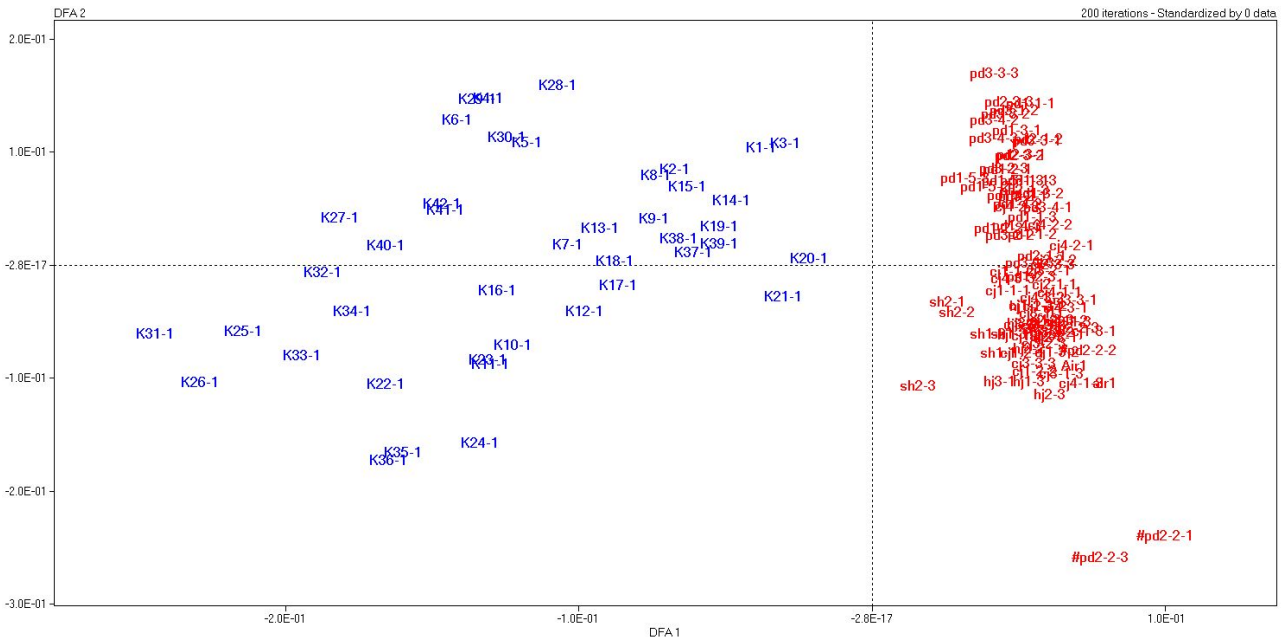
분석결과 한국산과 중국산 배추의 집단 분류에서 중요한 휘발성 성분의 분자량은 134.00, 132.00, 136.00 amu 등 인 것으로 나타났다 (표 3-4-4). 주로 120-140 amu 사이의 값들이 각각의 분류에서 높은 집합도를 나타내는 것을 알 수 있었다. DFA의 R2 값과 F 값도 표 3-4-3에 표시 하였다. 각 분자량에 해당하는 물질의 구조는 그 경우의 수가 너무 많으므로 따로 표시하지 않았다.

【표 3-4-4】 분석에 이용된 변수값과 DFA의 R2 값과 F 값

Variable name (amu)	R ²	F	DFA	R ²	F
134.00 ^a	0.974	234.22	DFA1	0.985	425.64
132.00	0.9724	223.50	DFA2	0.835	31.97
136.00	0.970	201.67	DFA3	0.778	22.23
131.00	0.966	178.09	DFA4	0.759	19.98
128.00	0.958	145.89	DFA5	0.645	11.49

^a 상위 5개의 값만 표시하였음.

(가)



(나)

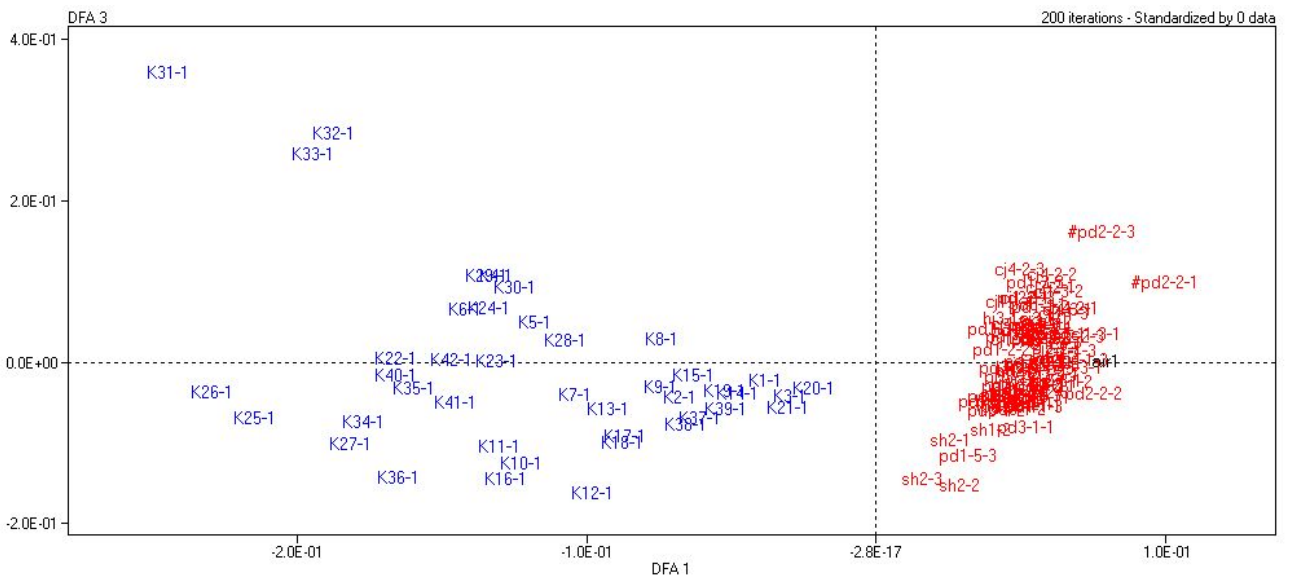


그림 3-4-8. Discrimination Function Analysis (DFA)를 이용한 한국산과 중국산 배추의 분류. (가) DFA1과 DFA2를 이용하여 2차원적으로 표현하였고 (나)는 DFA1과 DFA3를 이용하였음. 본 그래프에서는 중국산 시료는 3반복 값이 각각 표현되어 모두 87개의 스팟이 표시되었으나 전체 샘플의 수는 29개 임.

1-2차년도와 마찬가지로 DFA 분석과 동일한 결과를 이용하여 SPSS 18.0 통계 패키지를 이용하여 판별 분석을 수행하였다. 10-160 amu에 속하는 물질을 정수단위로 측정하여 얻어진 스펙트럼의 세기와 분포양상을 SPSS 통계 프로그램으로 통계 처리하여 판별분석법으로 분석하였다. 각 시료에 대한 판별분석 결과는 아래 표 3-4-5에 자세히 나타내었다. 한국산 배추 42 시료와 중국산 배추 29 시료 모두 정확히 원래 속한 그룹으로 예측이 되어 100%의 정확도로 예측이 됨을 알 수 있었다.

그림 3-4-9는 각 그룹의 Discriminant function score 1에 따른 시료의 분포도를 나타내는데 한국산뿐만이 아니라 중국산 배추도 매우 좁은 범위에 치밀하게 몰려 있는 것을 볼 수 있다. 중국 내 비교적 넓은 지역에서 배추를 채취하였으므로 토양 등 지역적인 차이나 재배환경 등의 차이가 분명히 존재할 것으로 생각되지만, 본 연구의 분석 결과에서는 중국 배추는 매우 일관된 특성을 나타내었다. 오히려 한국산 배추의 경우에서 좀 더 넓은 분포도를 나타내었다. 이 같은 양상은 배추의 품종, 강수량, 햇빛의 조사량, 온도는 물론이고 토양조건 등에도 영향을 받을 수 있으므로, 원인 검증을 위해서는 좀 더 폭넓은 조사와 통계적 기법이 필요할 것으로 예상된다.

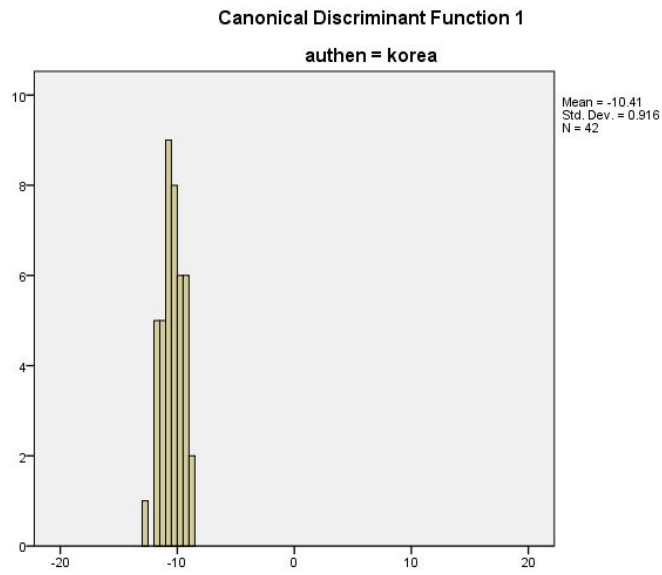
【표 3-4-5】 각 배추 샘플의 전자코 분석 결과의 SPSS를 이용한 원산지 판별분석 결과. Actual group 1은 한국산을, 2는 중국산을 의미함

Case Number	Actual Group	Highest Group				
		Predicted Group	P(D>d G=g)		P(G=g D=d)	Squared Mahalanobis Distance to Centroid
			p	df		
1	1	1	0.26	1	1	1.269
2	1	1	0.895	1	1	0.017
3	1	1	0.916	1	1	0.011
4	1	1	0.862	1	1	0.03
5	1	1	0.116	1	1	2.477
6	1	1	0.777	1	1	0.08
7	1	1	0.317	1	1	1
8	1	1	0.776	1	1	0.081
9	1	1	0.506	1	1	0.442
10	1	1	0.904	1	1	0.015
11	1	1	0.813	1	1	0.056
12	1	1	0.299	1	1	1.079
13	1	1	0.266	1	1	1.237
14	1	1	0.573	1	1	0.317
15	1	1	0.244	1	1	1.36
16	1	1	0.257	1	1	1.287
17	1	1	0.236	1	1	1.405
18	1	1	0.649	1	1	0.207
19	1	1	0.775	1	1	0.082
20	1	1	0.035	1	1	4.426
21	1	1	0.488	1	1	0.48
22	1	1	0.45	1	1	0.569
23	1	1	0.304	1	1	1.057
24	1	1	0.935	1	1	0.007
25	1	1	0.764	1	1	0.09

【표 3-4-5】 계속

Case Number	Actual Group	Highest Group				
		Predicted Group	P(D>d G=g)		P(G=g D=d)	Squared Mahalanobis Distance to Centroid
			p	df		
26	1	1	0.751	1	1	0.101
27	1	1	0.196	1	1	1.669
28	1	1	0.089	1	1	2.885
29	1	1	0.071	1	1	3.258
30	1	1	0.789	1	1	0.071
31	1	1	0.892	1	1	0.019
32	1	1	0.549	1	1	0.359
33	1	1	0.209	1	1	1.581
34	1	1	0.29	1	1	1.122
35	1	1	0.952	1	1	0.004
36	1	1	0.553	1	1	0.352
37	1	1	0.851	1	1	0.035
38	1	1	0.675	1	1	0.176
39	1	1	0.176	1	1	1.831
40	1	1	0.292	1	1	1.111
41	1	1	0.416	1	1	0.661
42	1	1	0.769	1	1	0.086
43	2	2	0.334	1	1	0.933
44	2	2	0.327	1	1	0.962
45	2	2	0.775	1	1	0.082
46	2	2	0.042	1	1	4.125
47	2	2	0.768	1	1	0.087
48	2	2	0.35	1	1	0.873
49	2	2	0.758	1	1	0.095
50	2	2	0.092	1	1	2.837
51	2	2	0.55	1	1	0.358
52	2	2	0.949	1	1	0.004
53	2	2	0.064	1	1	3.421
54	2	2	0.804	1	1	0.062
55	2	2	0.056	1	1	3.665
56	2	2	0.139	1	1	2.189
57	2	2	0.034	1	1	4.49
58	2	2	0.944	1	1	0.005
59	2	2	0.2	1	1	1.641
60	2	2	0.599	1	1	0.277
61	2	2	0.234	1	1	1.413
62	2	2	0.882	1	1	0.022
63	2	2	0.51	1	1	0.434
64	2	2	0.066	1	1	3.377
65	2	2	0.856	1	1	0.033
66	2	2	0.196	1	1	1.673
67	2	2	0.549	1	1	0.359
68	2	2	0.933	1	1	0.007
69	2	2	0.563	1	1	0.335
70	2	2	0.41	1	1	0.679
71	2	2	0.691	1	1	0.158

(가)



(나)

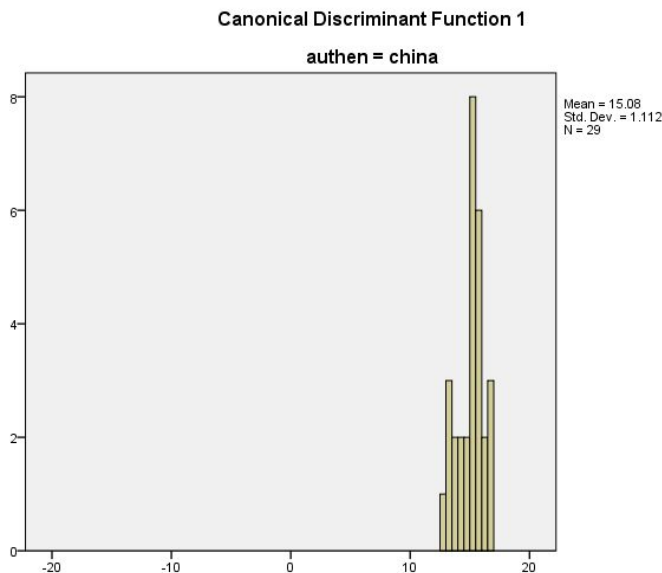


그림 3-4-9. 한국산 및 중국산 배추의 전자코 질량분석 결과의 통계분석을 이용한 Discrimination function 그래프. (가) 한국산 배추의 분류 분포도; (나) 중국산 배추의 분류 분포도. 한국산과 중국산이 완전히 분리되는 모습을 나타냄. 3차년도인 경우 중국산 샘플의 수가 29개로, 한국산과 마찬가지로 비교적 좁은 구역에 몰리는 분포를 나타냄. 세로축은 샘플의 수.

그림 3-4-10은 SPSS 18.0 통계패키지의 REGR factor score를 이용한 판별분석의 2차원적 결과이다. 회귀분석 따른 경향성을 보면 한국산 배추는 95% 신뢰수준에서 대부분의 시료가 신뢰수준 안쪽에 존재하는 것으로 나타났고 중국산 배추도 거의 대부분의 시료가 신뢰수준 내에 존재하였다. 표 3-4-6에서 볼 수 있듯이 판별 분석결과 한국산과 중국산 모두 100% 정확도로 판별 분석이 이루어 졌으며 교차 검증에서도 두 그룹 모두 100% 정확도를 나타내었다. 이를 바탕으로 볼 때 본 전자코 질량분석 결과를 이용한 본 통계분석 방법은 중국산 배추와 한

국산 배추의 원산지 판별에 매우 유용할 것으로 사료된다.

배추의 대사체 중 분자량 10-160 amu 사이의 저분자 물질의 분포 특성을 측정하는 전자코 질량분석법은 짧은 시간에 많은 시료를 분석할 수 있는 유용한 방법이나, 작물의 대사체 특성이 작물의 유전적 특성에 많이 영향을 받으므로 이를 원산지 판별 활용하기에는 무리가 따를 것이라는 우려가 있을 수 있다. 중국에서 재배되어 한국에서 수출되는 배추의 대부분은 한국 품종과 동일한 것으로 알려져 있기 때문이다. 하지만 본 연구 결과에 따르면, 전자코 질량분석법을 통한 휘발성 성분의 프로파일은 지역적 재배 특성 (토양, 미생물, 강우량, 온도 등)을 충분히 반영하고 있는 것으로 판단된다. 실제로 동일한 품종의 배추도 재배 환경에 따라 그 대사체 특성이 크게 달라질 수 있음을 본 연구팀에서 확인한 바 있다.

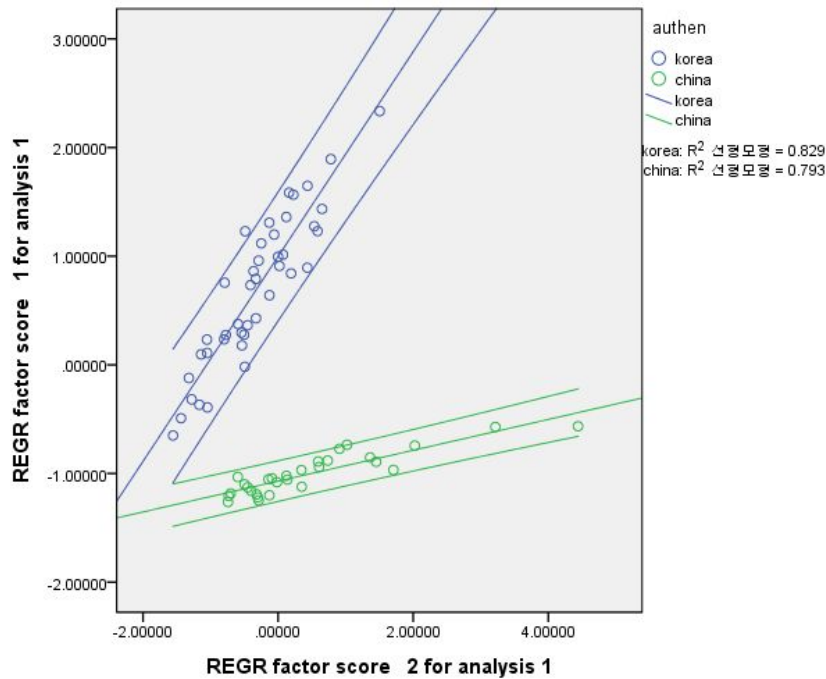


그림 3-4-10. REGR factor score를 이용한 배추 시료의 2차원 분류 그래프. 파란색 원은 한국산 배추시료를 의미하고 녹색 원은 중국산 배추시료를 의미함. 그림에서 보는 것처럼 중국산과 한국산이 명확히 분리됨을 알 수 있음. 95% 신뢰수준.

【표 3-4-6】 전자코 질량분석 결과의 SPSS 판별분석을 통한 배추의 원산지 분석 결과. 총 123개의 샘플 중 중국산 배추 29개와 한국산 배추 42개를 분석하였음. 예측소속집단은 중국산 한국산 모두 100% 정확히 분류되었으며 교차 검증의 경우에도 100% 분류 정확도를 나타내었음.

Classification Results^{b,c}

Authenticity		Predicted Group Membership		Total	
		Korea	China		
Original	Count	Korea	42	0	42
		China	0	29	29
	%	Korea	100.0	.0	100.0
		China	.0	100.0	100.0
Cross-validated ^a	Count	Korea	42	0	42
		China	0	29	29
	%	Korea	100.0	.0	100.0
		China	.0	100.0	100.0

- a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.
- b. 100.0% of original grouped cases correctly classified.
- c. 100.0% of cross-validated grouped cases correctly classified.

전자코 질량분석법은 배추의 대사체 중 분자량 10-160 amu 범위의 휘발성 물질을 분석하는 것이므로 작물 조직 전체의 특성을 잡아내지 못할 수도 있다. 작물의 대사체는 유전적 특징 (품종)에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있기도 하다. 그러나 160 amu 이하의 저분자량 대사체는 해당 작물의 대사특성을 가장 잘 반영할 수 있으며, 대사체의 형성은 토양 성분, 강수량, 온도는 물론 미생물, 해충 등 지역적 특성과 투입 비료에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 그러므로 본 연구에서의 결과와 같이 한국산 배추와 중국산 배추의 전자코 질량분석 결과가 정확히 분리 될 수 있는 것이다. 물론 각 해마다 기후 특성과 같은 영향 요인들이 달라질 수 있으므로 재배년도가 다른 시료들의 데이터가 장기적으로 서로 호환될 수 있는지는 확실하지 않은 것으로 보인다. 앞으로 지속적으로 데이터를 확충해 나간다면 전자코 질량분석법은 배추는 물론 각종 작물의 원산지 및 특성 분석의 주요한 방법이 될 수 있을 것으로 사료된다.

제 5 절 무기염을 이용한 배추의 원산지 판별법

1. 시료분석 및 통계처리법

시료는 열풍건조한 배추 한국산 43종과 중국산 29종을 이용하였다. ICP-AES 분석을 위한 시료준비 방법은 ICP-MS와 동일하게 하였다. 분석된 무기염은 Ca, Mg, B, Zn, Fe 등이며 각 시료의 Ca 농도를 기준으로 하여 다른 무기염의 농도의 비를 구하여 통계분석을 실시하였다. 먼저 두 가지 무기염들을 기준으로 하여 각 배추들의 분포도를 작성하였다. 아래 그림에서 볼 수 있듯이, 한국산 배추와 중국산 배추는 일부 구역에서 겹치는 모습이 나타나기도 했지만 대체로 서로 분리가 되는 양상을 나타내었다. 특히 Mg과 Zn의 비를 이용하여 나타낸 그래프에서는 중국산 배추와 한국산 배추가 중국산 시료 1개와 한국산 시료 2개가 겹치는 것을 제외하고 분리되는 것을 확인할 수 있다. 특이한 점은 중국산 배추의 경우 한국산이 비교적 넓은 범위로 흩어지는데 반해 상당히 좁은 범위에 그 값들이 분포한다는 것이다.

이 같은 자료를 바탕으로 SPSS 18.0 통계 패키지를 이용하여 판별 분석을 수행하였다. 그림 3-5-2에서 볼 수 있듯이, 한국산 배추와 중국산 배추의 분포도는 상당부분 겹치는 것으로 나타났다. 판별 분석 결과를 살펴보면, 한국산은 84%, 중국산은 90% 가량의 정확도 판별 분석되었다. 이는 ICP-MS를 활용한 분석 결과보다 향상된 값을 나타냈으나 전자코 질량분석법에 비해서는 낮은 수치를 보였다.

결론적으로 ICP-MS와 ICP-AES 방법은 그것을 단독으로 이용하여 배추나 김치의 원산지를 분석할 경우 정확도가 충분하지 못함을 나타내었다. 따라서 전자코 질량분석 등의 방법과 병행하여 분석을 수행하는 것이 배추나 김치 등 농산물의 원산지 분석의 정확도를 높이는데 있어 도움이 될 것으로 사료된다.

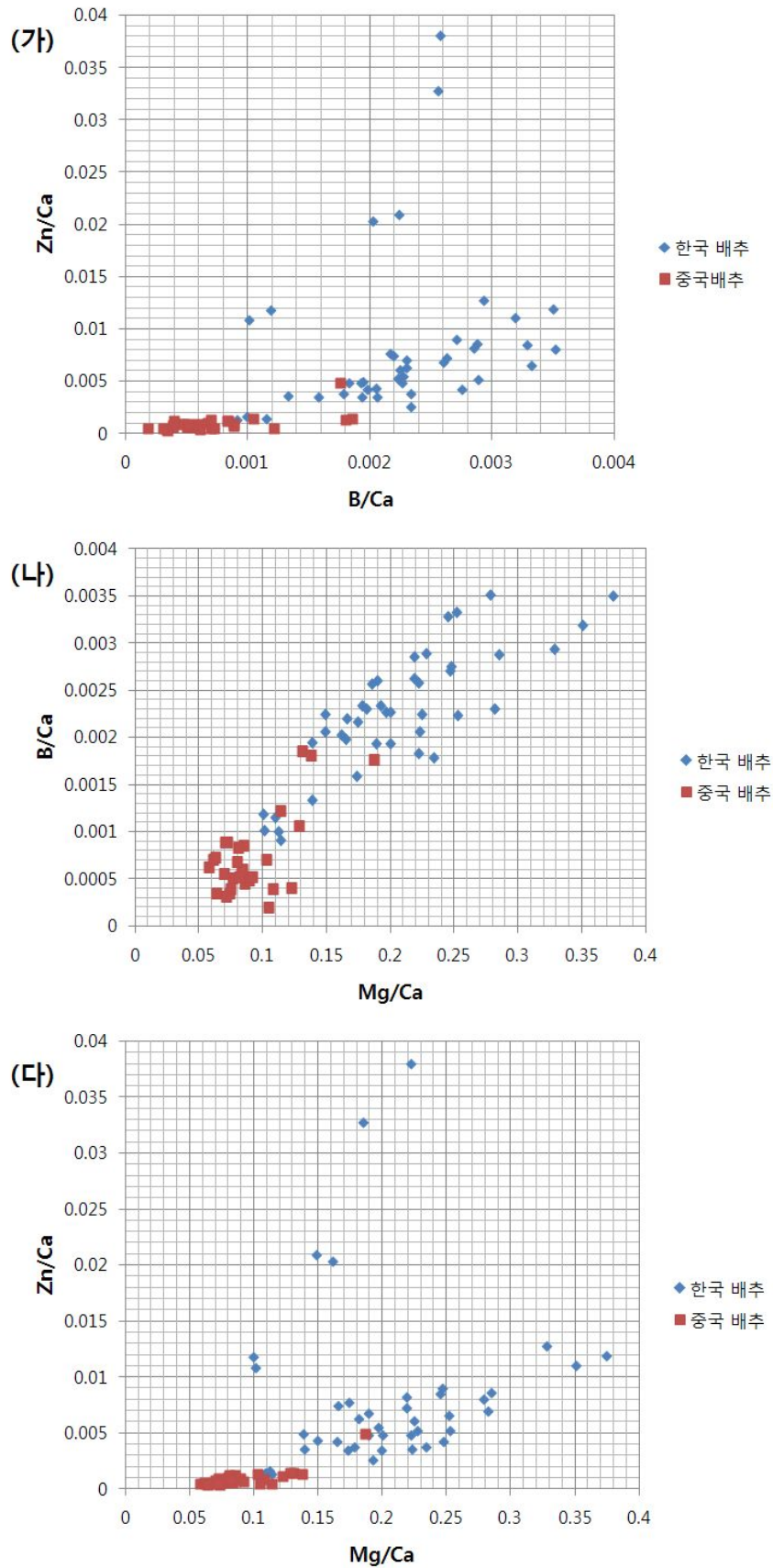


그림 3-5-1. 한국산과 중국산 배추의 무기염 비율에 따른 2차원적 분포도. (가), Mg과 B의 Ca에 대한 상대적인 비; (나) B과 Zn의 Ca에 대한 상대적인 비; (다), Mg과 Zn의 Ca에 대한 상대적인 비.

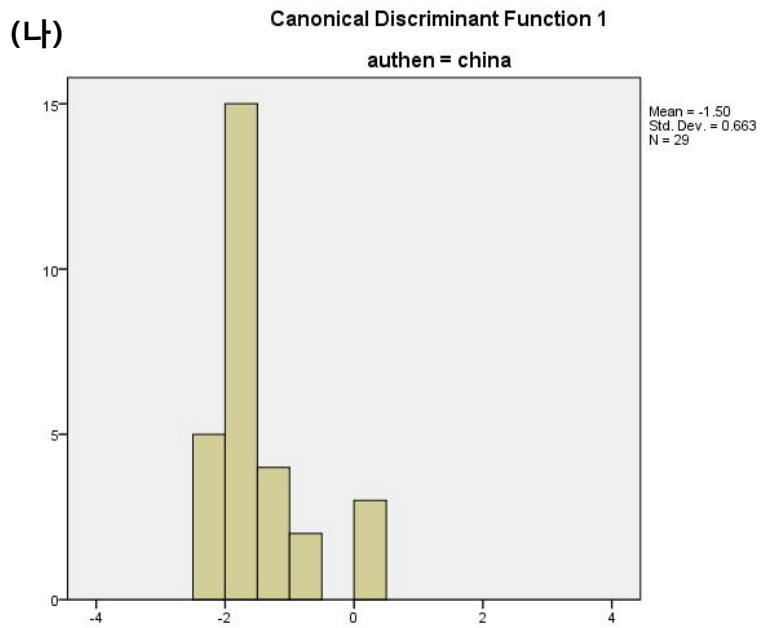
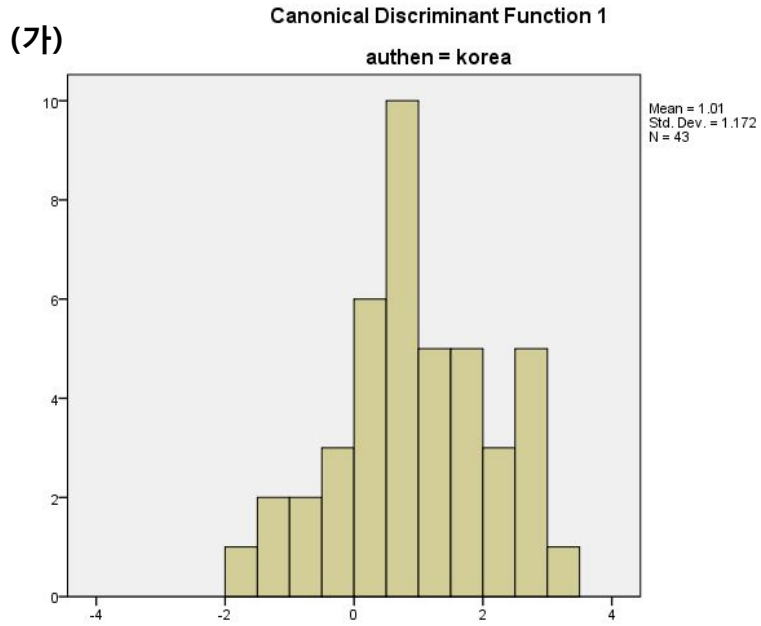


그림 3-5-2. 한국산 및 중국산 배추의 ICP-AES 이용 동위원소 비율 이용한 통계분석 결과의 Discrimination function 그래프. (가), 한국산 배치의 분류 분포도; (나) 중국산 배추의 분류 분포도. 한국산과 중국산의 결과가 상당부분 겹치는 것을 볼 수 있음. 세로 축은 샘플의 수.

표 3-5-1. ICP-AES 무기염 분석 결과를 이용한 배추의 원산지 판별 분석 결과. 중국산 배추 29 종류와 한국산 배추 43 종류를 분석하였음.

Classification Results^{b,c}

Authenticity			Predicted Group Membership		Total
			Korea	China	
Original	Count	Korea	36	7	43
		China	3	26	29
	%	Korea	83.7	16.3	100.0
		China	10.3	89.7	100.0
Cross-validated ^a	Count	Korea	36	7	43
		China	3	26	29
	%	Korea	83.7	16.3	100.0
		China	10.3	89.7	100.0

a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.

b. 86.1% of original grouped cases correctly classified.

c. 86.1% of cross-validated grouped cases correctly classified.

제 6 절 퓨리에-변환 적외선분광광도계(FT-IR)을 이용한 배추의 원산지 판별법 개발

1. 연구배경 및 원리

적외선 분광법은 가시광선보다 긴 파장의 적외선 파장에서 분자의 특정 결합이 흡수하는 파장의 패턴을 측정하여 시료의 특성을 분석하는 기기이다. 적외선 분광법은 순수한 물질의 구조 확인, 특정 화학반응 혹은 효소 반응의 반응속도 및 반응 과정을 연구, 수소결합의 검증 및 정량, 각종 물질의 정량분석 및 순도 측정 등에 이용 될 수 있다 (그림 1).

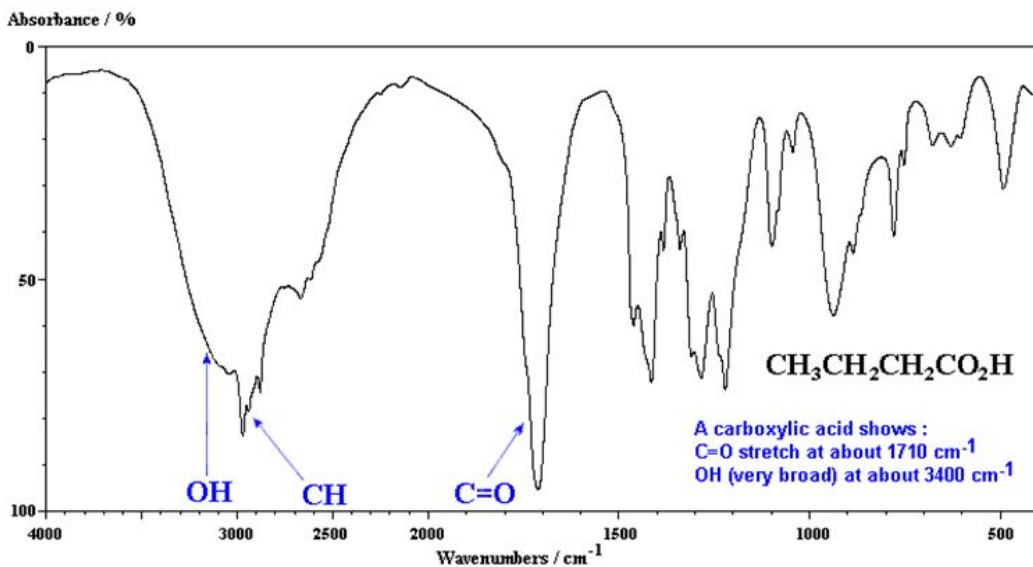


그림 3-6-1. 적외선 분광광도 분석의 예 (<http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350>).

퓨리에-변환 적외선 분광법(FT-IR)은 1950년대에 별에서 발광되는 약한 스펙트럼을 증폭하기 위한 수단으로 개발된 것으로 이를 적외선 분광법에 응용하여 짧은 시간 내에 정확하고 예민한 적외선 스펙트럼을 얻을 수 있게 되었다. 이 방법의 특징은 측정시간이 짧아 단시간 내에 여러번 반복 측정이 가능하므로 짧은 단위의 화학반응 속도 측정 등에 이용이 가능하다는 점이다. 또 낮은 농도의 시료도 높은 파수의 정밀도로 측정이 가능하고 시료의 열처리 등이 필요 없으므로 열분해나 변질 등의 우려가 없다. 마지막으로 고체, 액체 등 어떤 성상의 시료라도 측정이 가능하므로 다양한 종류의 시료에 적용이 가능하다는 점이 큰 장점이다.

현재 FT-IR은 NMR 등과 함께 물질의 구조 분석이나 분포 분석 등에 활발히 이용되고 있다. 순수한 물질의 구조나 화학결합의 특성 연구는 물론이고, 최근에는 FT-IR을 이용하여 작물의 대사체 연구 (Metabolomics)에 활용하거나, 각종 식품의 품질 검사 등에도 이용하려는 연구가 진행되고 있다 (Shuaev et al., 2008; Goodacre et al. 2007). 작물의 대사체를 종합적이고 간단한 방법으로 프로파일링 하는 것은 육종으로 확보한 다양한 변이주들의 표현형을 비교하는데 매우 유용한 방법이 될 수 있으므로 (그림 3-6-2), 이를 위해 대사체학이 주목받고 있는데 주요한 방법으로 FT-IR, NMR 등이 사용 될 수 있다 (Shepherd et al., 2011). 이 밖에도 FT-IR

은 유기 폐기물의 관리에도 이용될 수 있으며 (Smidt & Meissl, 2007), 바이오매스의 변환 측정 등에도 이용될 수 있다 (Grube et al., 2006).

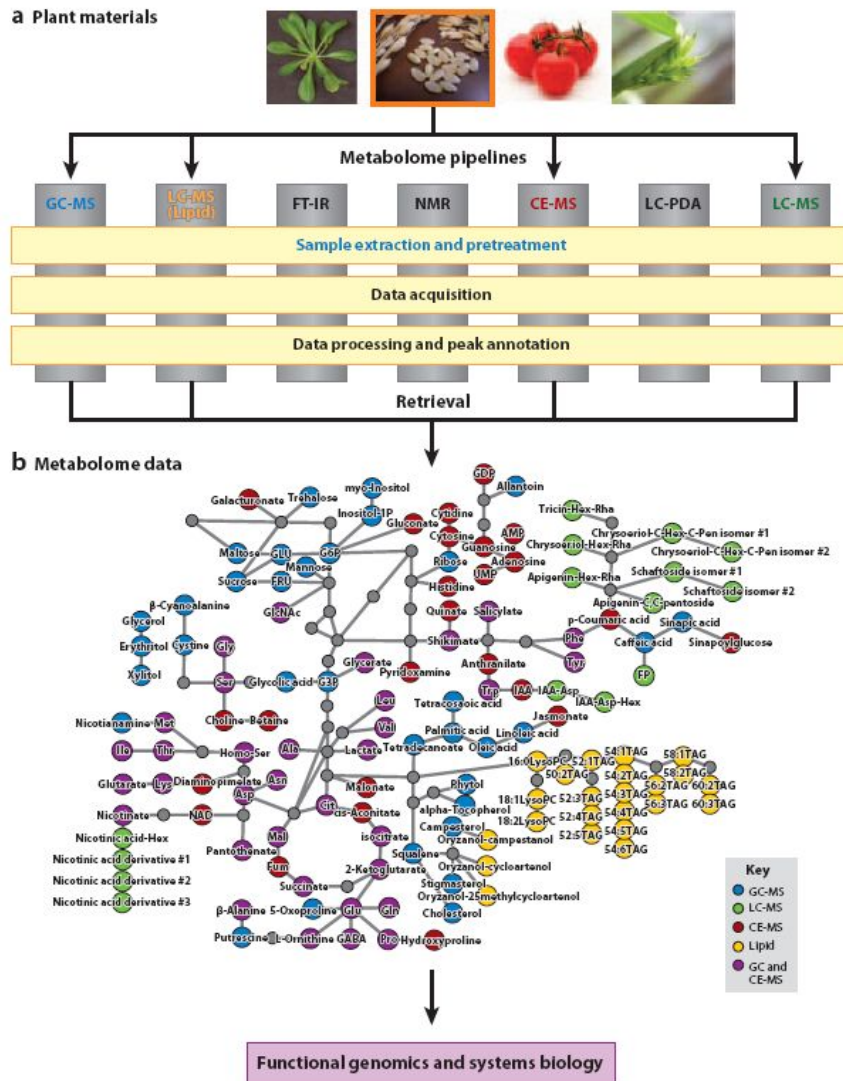


그림 3-6-2. 기능유전체학, 시스템 생물학 등의 가장 중요한 방법인 대사체학은 FT-IR, NMR, LC-MS, GC-MS 등을 이용하여 연구를 수행함. 그 중 대량의 시료를 이용하여 작물의 조직을 전체적으로 조망할 수 있는 FT-IR은 매우 유용한 분석 방법 임 (그림출처: Saito & Matsuda, 2010).

전자코를 이용한 휘발성 물질의 질량분석은 다양한 장점을 가지고 있지만, 작물이 가진 모든 구성물질들이 한 번에 측정될 수 없다는 단점이 있다. 다시 말하자면, 세포벽 구성 성분, 단백질, 핵산 등 고분자 물질은 측정되지 않는다는 것이다. 하지만 FT-IR은 시료를 특별한 전처리 없이 사용하므로 시료의 전(全) 성분이 흠광 파장에 영향을 주므로, 분리되지 않은 고분자 물질일지라도 검출이 가능하다는 장점이 있다. 본 연구에서는 전자코 질량분석기를 이용한 원산지 분석의 단점을 보강할 수 있는 분석법을 찾고자 FT-IR을 이용하여 배추와 김치의 원산지 분류를 시도하였다. 전체적인 연구 흐름은 아래 그림 3-6-3에 나타내었다.

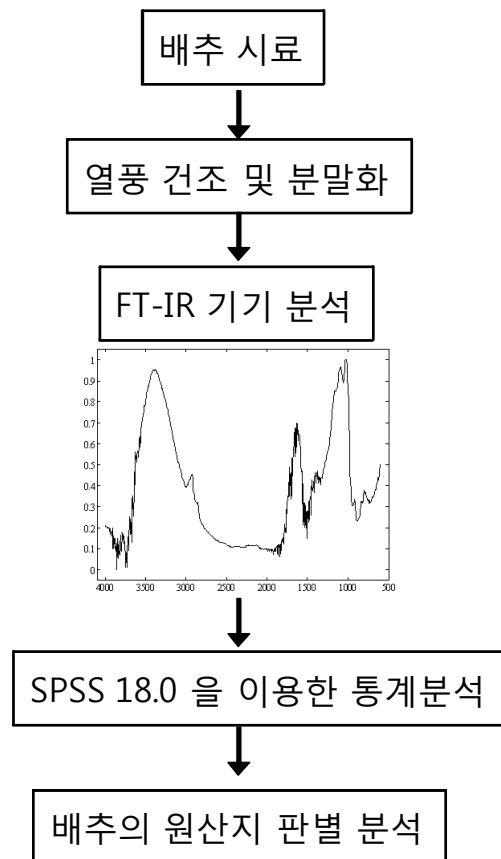


그림 3-6-3. FT-IR을 이용한 배추의 원산지 분석 연구의 간단 흐름도.

2. 실험 재료 및 방법

청원, 아산, 홍성 등에서 수집한 한국산 배추 43종과 중국의 평도, 청주, 항주, 상해에서 수집한 29종의 중국 배추를 시료로 사용하였다. 배추의 바깥쪽 잎을 적당량 채취하여 열풍 건조를 하여 수분을 수% 이하로 제거하였다. 이 후 전동 믹서를 이용하여 가루의 형태로 만들었다. 가루로 제조된 시료는 가로×세로 각 850 μm 크기의 mesh로 쳐서 일정크기 이하의 가루만 선별하여 분석에 이용하였다. 시료의 분석은 가루의 형태로 이루어졌으며 특별한 전처리는 하지 않았다. FT-IR 기기는 미국 Bio-Rad 사의 FTS-175C를 이용하여 측정하였다. FT-IR 스펙트럼의 통계 분석은 SPSS 18.0 통계 패키지를 이용하였다.

3. 결과 및 해석

각각의 시료는 2회 씩 독립적으로 준비하여 분석을 실시하였으며 동일 시료의 두 그래프를 통합하여 분석에 이용하였다. 먼저 FT-IR 스펙트럼을 아래 그림 3-6-4에 나타내었다. 배추 시료들은 한국산 중국산에 관계 없이 전체적으로 유사한 파형을 나타내었다. 한국산 내에서는 전체적인 파형이 매우 유사하였으나 파의 강도는 동일한 시료에서도 편차를 나타내었는데, 이

는 하나의 시료를 독립적으로 2번 준비하여 측정하였으므로 오차가 생길 수 있을 것으로 사료된다. 중국산 시료의 경우에는 몇몇 시료는 모집단에서 많이 벗어난 파형 패턴을 나타내었으나 육안으로 그 유의도를 파악하기란 매우 곤란하였다. 그림 3-6-4(다)와 같이 한국산과 중국산을 겹쳐 그렸을 때, wavenumber 1,000 cm⁻¹ 이상에서 패턴의 차이를 확인 할 수 있다. 이 같은 차이의 유의성을 알아보기 위하여 통계 분석을 실시하였다.

SPSS 18.0 통계 패키지를 이용한 통계 분석 결과는 그림 3-6-5와 표 3-6-1에 나타내었다. 한국산 배추와 중국산 배추의 분포도는 각 그룹이 일정부분 겹치는 양상을 나타내었으며, 중국산의 분포가 좀 더 분산된 형태로 나타났다. 판별 분석 결과, 한국산은 약 93% 가량, 중국산은 90% 가량의 정확도로 판별되어 한국산의 분포가 조금 더 좋은 일관성을 나타냄을 알 수 있었다. 중국산의 경우에는 교차 검증의 경우 판별 정확도가 72% 가량에 불과하였다.

식물의 대사체는 그것의 유전적 특성은 물론이고 토양, 미생물, 해충, 강수량, 온도, 재배 시설 및 비료 등 다양한 요소에 의하여 영향을 받는다. 이러한 대사체 특성은 우리나라와 같이 주요 농작물의 수입국이 물리적으로 분리되어 있는 경우에는 비록 작물이 유전적으로 매우 유사하더라도 재배 환경적 차이가 대사체 특성에 반영되므로 원산지 추적의 좋은 지표가 될 수 있을 것이다. FT-IR을 이용한 분석법은 손쉽게 시료를 준비하고 짧은 시간에 많은 시료를 분석할 수 있으나, 가루의 형태로 시료를 준비하여 사람의 손으로 시료를 적재하므로 그로 인한 오차가 있을 수 있다. 반복된 실험을 통해 단순한 실험적 오차를 줄이고 샘플의 숫자를 충분히 확보한다면 전자코나 ICP-MS 법을 보완할 수 있는 분석법이 될 수 있을 것으로 기대한다.

표 3-6-1. FT-IR을 이용한 한국산 배추와 중국산 배추의

Classification Results^{b,c}

Authenticity		Predicted Group Membership		Total	
		Korea	China		
Original	Count	Korea	40	3	43
		China	3	26	29
	%	Korea	93.0	7.0	100.0
		China	10.3	89.7	100.0
Cross-validated ^a	Count	Korea	40	3	43
		china	8	21	29
	%	Korea	93.0	7.0	100.0
		China	27.6	72.4	100.0

- 통계분석
- a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.
 - b. **91.7%** of original grouped cases correctly classified.
 - c. **84.7%** of cross-validated grouped cases correctly classified.

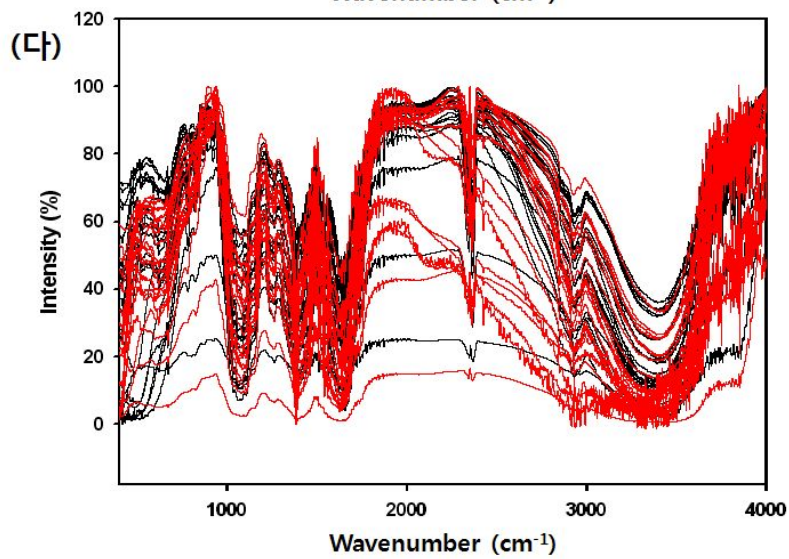
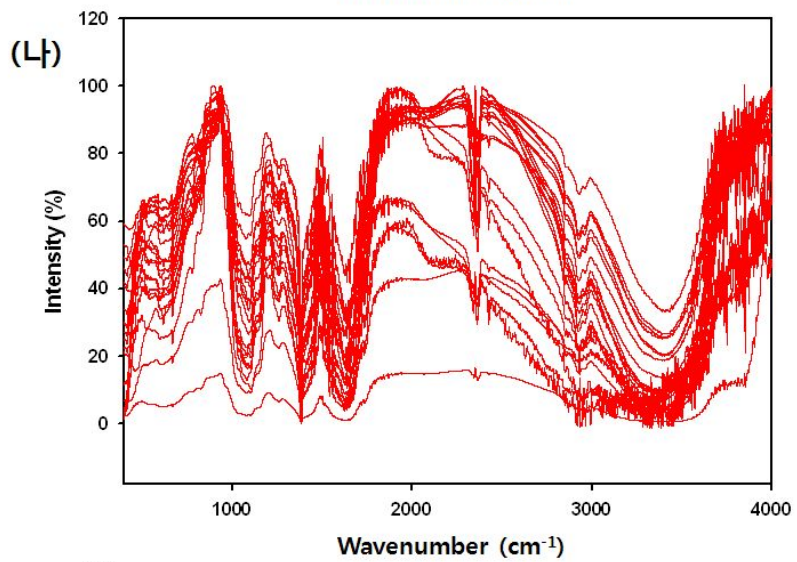
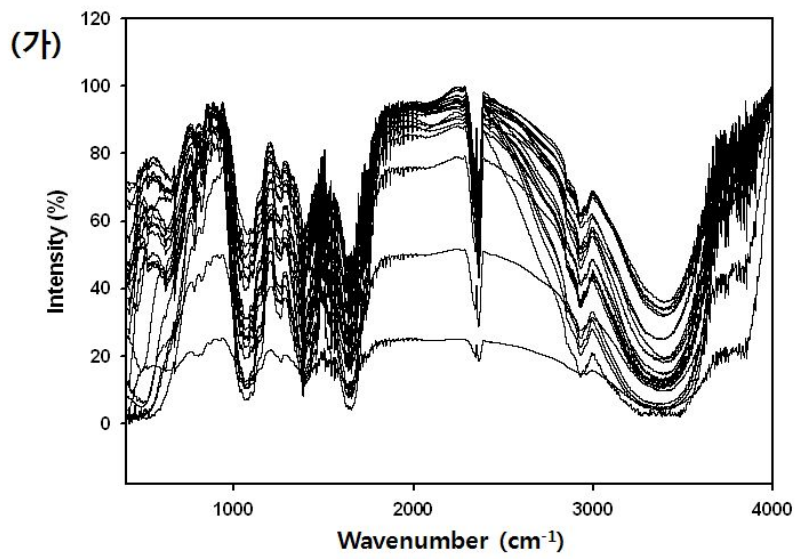
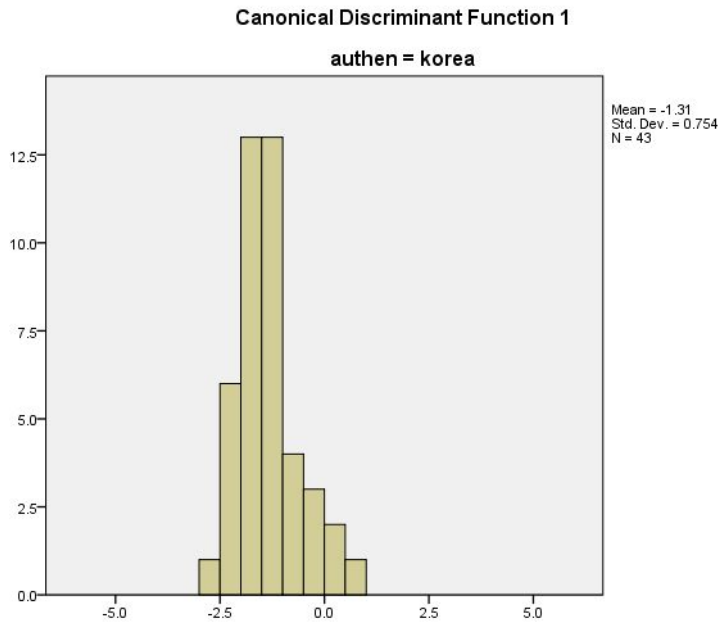


그림 3-6-4. 한국산 (가) 및 중국산 (나) 배추의 FT-IR 스펙트럼. (다)는 (가)와 (나)를 겹친 그림.

(가)



(나)

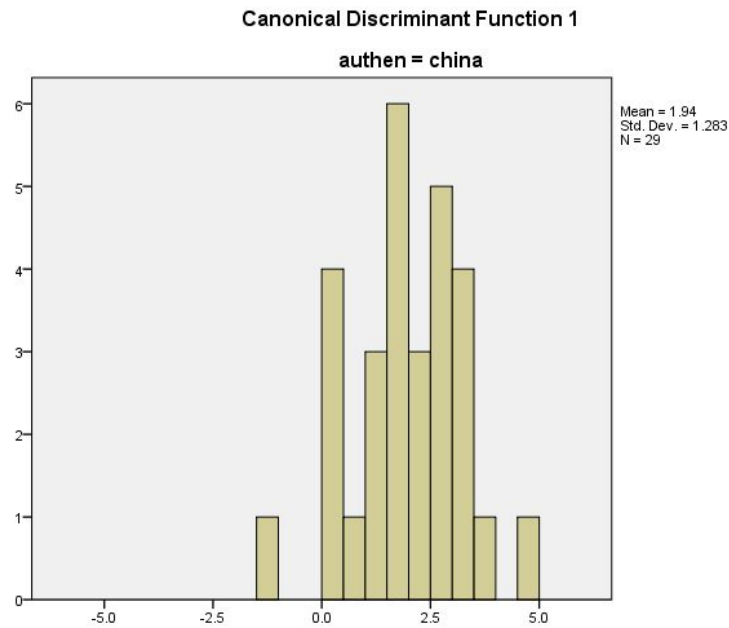


그림 3-6-5. 한국산 및 중국산 배추의 FT-IR 스펙트럼의 통계분석을 이용한 분류 그래프. (가) 한국산 배추의 분류 분포도; (나) 중국산 배추의 분류 분포도. 두 분포가 일부 겹치는 모습을 나타냄. 세로축은 샘플의 수.

제 4 장 김치 원산지 판별 연구 결과

연구 목표

본 연구에서는 동위원소, 미량원소, 대사체, 전자코, 적외선 분석법을 이용하여 중국산 김치와 한국산 김치를 서로 구분할 수 있는 방법을 연구하였음

제 1 절 다중원소와 Sr 동위원소를 이용한 김치의 원산지 판별

1. 서론

김치는 한국의 대표적인 발효 음식 중 하나이며 그 중에서도 배추를 이용해 만든 김치가 가장 보편적이다. 김치는 비타민과 무기질이 풍부하고 다양한 기능을 가진 건강식품으로서 세계적으로 많은 주목을 받고 있다. 그러나 최근 들어 값싼 외국산 김치를 한국산 김치로 속여 파는 경우가 흔해 많은 소비자들이 김치의 원산지를 구분하는데 어려움을 겪고 있다. 특히 2010년 가을 한국에서는 배추 값 폭등으로 인해 중국산 배추와 김치가 다량 수입되었으며, 상대적으로 값이 싼 중국산을 한국산으로 속여 많은 이익을 취하는 불법행위가 성행하고 있는 실정이다.

대부분의 소비자들은 김치의 외형적인 특징이나 유전자적 요인으로 판단되는 원산지 구분에 있어서 많은 어려움을 갖고 있다. 다른 식품과 비교하여 김치는 여러 가지 많은 부재료(소금, 무, 마늘, 양파, 고춧가루, 생강, 젓갈류 등)가 혼합되어 있어 그 원산지를 구분해 내기가 더욱 어렵다. 또한 김치를 만드는 과정이 복잡하므로 공정과정에 따른 2차적인 오염 가능성 등으로 인해 원산지 구별이 더욱 어려우며, 정확한 원산지 판별을 위해서는 2차적인 요인들을 배제하는 기술이 필요하다. 이미 세계적인 건강식품으로 인정을 받고 있는 김치의 원산지를 구분할 수 있는 분석기술의 개발은 매우 중요한 문제로 대두되었다 (Zhang and Park, 2009).

식품의 원산지 추적과 진위 감별에 대한 연구는 지난 10여 년 동안 많은 관심이 집중되었다 (Kelly et al., 2005). 특히 다양한 식품에 대한 보다 확실한 원산지 판별을 위해서는 이들을 정확히 구분해 낼 수 있는 효과적인 분석기술의 선택이 매우 중요하다. 이들 중에서 특히 미량원소 분석법은 원산지 구분을 위한 아주 유용한 도구로서 활용될 수 있는데 그 이유는 서로 다른 환경에서 자란 농산물은 각각의 원산지에 따라 지역적인 특징을 반영하는 원소들의 조성이 서로 다르게 나타나므로 이로써 이들 농산물의 원산지를 쉽게 구별할 수 있다고 알려져 있다 (Schwägele, 2005). 원소의 함량(미량원소 함량)을 이용한 원산지 추적 연구는 대부분 원소 분석 결과를 단일 원소로써 활용하기 보다는 여러 자료를 종합하거나 다양한 통계기법을 이용하여 원산지를 더욱 잘 구분하였다 (Moreda-Piñeiro et al., 2003, Taylor et al., 2003; Gómez et al., 2004; Zhao et al., 2011). 이러한 다변수 통계 방법 (multivariate statistical methods)은 원산지를 추적하는데 보다 유용하게 활용되고 있다 (Suhaj and Koreňovská, 2005).

스트론튬 동위원소는 식품과 음료의 기원을 유추하는 지시자 (tracer)로서 아주 유용하다 (García-Ruiz et al., 2007). 스트론튬 동위원소 조성은 모암의 Rb/Sr 비에 따라 달라지며 이러한 특징은 주로 지질학적인 양상에 따라 다르게 나타난다 (Faure, 1986). 지난 10년 동안 스트론튬 동위원소 비를 이용한 식품의 원산지 추적에 대한 연구는 꾸준히 증가되어 왔다 (Almeida and Vasconcelos, 2001; Kawasaki et al., 2002; Fortunato et al., 2004; Kelly et al., 2005; Swoboda et al., 2008; Rummel et al., 2010; Susanne et al., 2010).

많은 원소들 중에서 특히 원산지 구분에 유용한 원소와 이들 원소들이 각각의 원산지에 따라 구분되는 이유를 식물 조직 내에서의 원소 거동과 관련하여 알아본다면 원산지 구분을 위한 매우 유용한 도구로 활용될 수 있을 것이다. 또한 두 가지 이상의 분석기술을 결합하는 것이 원산지를 추적하는데 훨씬 유용하다 (García-Ruiz et al., 2007; Rodushkin et al., 2007; Brunner et al., 2010). 따라서 우리의 연구에서도 스트론튬 동위원소와 원소 분석 결과를 함께 이용하여 김치의 원산지를 판별해 보았다. 다중원소와 스트론튬 동위원소를 결합하여 김치의 원산지를 판별한 연구는 이제까지 단 한 번도 발표된 적이 없었다. 이들 결과들로 부터 김치의 원산지 판별에 유용한 분석 방법을 제시하고, 김치와 같이 부재료가 많이 포함된 식품의 경우 원산지 판별을 위한 가장 효과적인 분석 방법이 무엇인 가를 알아보하고자 하였다.

농산물의 원산지를 판별할 수 있는 분석 기술들 중에서 특히 미량원소 분석은 농산물 내에 이들이 자란 지역에 대한 토양의 특징과 환경적인 영향을 그대로 반영하기 때문에 원산지 분석에 효과적이라고 알려져 있다 (Anderson et al., 1999; Schwägele, 2005). 이러한 이유로 미량원소 분석법은 원산지를 판별하는데 매우 유용하게 이용되고 있다 (García-Ruiz et al., 2007). 이 외에도 미량원소는 농산물의 경작에 따른 오염 (예를 들어 비료나 살충제 사용)과 같은 환경 등의 영향을 받는다고 보고되어 있다 (Almeida and Vasconcelos, 2001; García-Ruiz et al., 2007).

분석결과 원산지 별로 차이를 보이는 원소들의 대부분은 친석원소들로서 이는 암석으로 부터 기인한 토양의 특징을 그대로 반영하는 결과라고 볼 수 있다. 이러한 특징은 알칼리 토금소 원소들 (Mg, Ca, Sr)에서 더욱 뚜렷하다. Taylor et al. (2003)의 연구에서는 와인의 기원을 판별하는데 있어서 스트론튬이 기원지 추적에 좋은 지시자가 됨을 보여 주었다. 이러한 친석원소들은 위에서 제시된 영향들로 인해 그 값이 쉽게 변하지 않으므로 원산지 추적에 충분히 이용될 수 있다.

농산물의 원산지를 판별하는데 있어서 연구 목적에 맞는 원소의 선택이 무엇보다 중요하다 (García-Ruiz et al., 2007). 이러한 특징을 이용하여 와인의 종류와 산출 지역에 따른 기원을 판별할 수 있는 다양한 원소들이 제시되었다 (Gomez et al., 2004). 실제 농산물이 자라고 있는 지역들이 지질학적으로 매우 유사하거나 인접지역일 경우 각 지역별로 다양성을 보이지 않고 오히려 서로 유사한 특징을 보일 수 있으며 시료를 처리하는 과정중의 2차적인 오염에 의한 영향도 배제할 수 없으므로 단순히 하나의 원소만을 이용하여 원산지를 구별하는 것보다는 다중원소나 통계기법을 결합하여 원산지를 구분하는 것이 더욱 효과적이다 (Gomez et al., 2004).

특히, 가공식품의 경우 1차적인 요인들은 주로 지질화학적 특징에 의해 영향을 받는 반면, 2차적인 요인들은 이런 지질화학적 영향보다는 공정과정 중의 다른 2차적인 오염 인자들에 의해 더 많은 영향을 받는다고 알려져 있다 (Pillonel et al., 2005). 또한 원소들은 생산과정, 보존상태, 저장기간, 시료준비 등의 과정 중에서 쉽게 변할 수 있으므로 (Brunner et al., 2010) 이런 과정에서의 영향을 덜 받는 원소들을 선택하는 것이 식품의 원산지를 판별하는데 있어 매우 중요하다.

2. 분석방법 및 절차

가. 시료준비

정확한 원산지에 대한 신뢰성 확보를 위해서 한국산 김치 (n=12)는 대기업에서 제조한 제품을 대형마트를 통해 구입하거나 국산배추를 이용하여 직접 담근 김치를 이용하였다 (n=3). 중국산 김치 (n=15)는 관세청의 중앙관세분석소로부터 제공받은 원산지가 보장된 중국산 김치를 이용하였으며, 중국산 배추의 원산지는 청도 (10점), 위해 (2점), 번시 (1점), 문등 (1점), 안구 (1점)이다. 중국산 김치가 국내 시장에 공급된 후에는 원산지위조 가능성이 있기 때문에 중앙관세분석소를 통하여 김치가 통관되기 전에 채취하였다. 2009년과 2010년에 요녕성과 산둥성에서 수입되는 김치 시료 확보하였다.

김치의 부재료가 원산지 판별에 미치는 영향을 파악하기 위해 시료를 두 단계로 나누어 준비하였다. 첫 번째는 우리가 먹는 김치의 상태 그대로 준비하였고, 또 다른 방법은 김치의 부산물이 충분히 씻겨 나가도록 흐르는 물에 약 5분 이상 행군 다음 증류수 (>18M Ω)를 이용하여 5차례 이상 씻어 주었다. 충분히 씻어 준비한 김치를 500 ml 비커에 담고 시료가 잠기도록 증류수를 부은 후, 배추 내에 있는 염도가 충분히 제거되도록 24시간 동안 실험실에 두었다 (약 25°C). 이와 같이 준비된 시료는 오븐에서 마를 때까지 충분히 건조시켰다. 완전히 건조된 시료를 잘게 부수어 지퍼백에 담아 분석 전까지 진공 오븐에서 보관하였다 (약 3g).

나. 주원소 및 미량원소 분석

위와 같이 준비된 김치 시료의 무게를 정확히 측정하여 (약 0.5g) 60mL의 테플론 용기 (Savillex, Minnetonka, MN, USA)에 넣은 후, 정제 질산 6mL를 첨가하여 만든 용액상태의 시료를 가열판 위에서 가열하였다 (약 200°C). 시료의 대부분이 증발되면 상온으로 식힌 뒤, 질산 4mL와 과염소산 1mL를 첨가하여 다시 가열판 위에서 가열하였다 (약 150°C). 용액의 대부분이 증발되고 남은 투명한 건고 상태의 시료에 1% 질산을 첨가하여 최종 용액이 약 20g이 되도록 준비하였다. 이와 같이 준비된 시료는 측정 원소의 함량에 따라 유도결합플라즈마-원자방출분광분석기 (ICP-AES; Optima 4300DU, Perkin Elmer, USA)와 유도결합플라즈마-질량분석기 (ICP-MS; X7, ThermoElectron, UK)를 이용하여 각각의 원소들을 측정하였으며 측정 장비는 모두 한국기초과학지원연구원 (KBSI)에 설치된 장비를 이용하였다.

이온 교환 수지방법은 루비듐을 효과적으로 제거하고 스트론튬만을 분리하여 정확한

스트론튬 동위원소 비를 측정할 수 있는 방법이다 (Barbaste et al., 2002). 모든 준비된 시료는 다중검출기-유도결합플라즈마-질량분석기 (MC-ICP-MS; Neptune, Thermo Finnigan, Bremen, Germany)를 이용하여 스트론튬 동위원소 비를 측정하였다. 질량분별 (mass fractionation)은 $86\text{Sr}/88\text{Sr}=0.1194$ 로 보정하였다. NBS 987 (U.S. National Bureau of Standards)의 측정값은 0.710242 ± 0.000003 (N=30, $2\sigma\text{SE}$)이며, 배경값 (background value)은 0.1ng 이하이다.

3. 결과 및 토의

가. 다중원소를 이용한 김치의 원산지 판별

김치의 원소 분석과 스트론튬 동위원소 비의 분석 결과를 표 1에 제시하였다. 분석결과 한국산과 중국산 김치에서 각각의 원산지 별로 차이가 있음을 알 수 있었다. 이들 원소들 중에서 특히 한국산과 중국산 김치 사이에 뚜렷한 차이를 보이는 원소들을 선별하여 각 원산지 별로 box-and-whisker 그림으로서 나타내었다 (Fig. 4-1-1).

원소 분석 결과, K, Na, Ca, Ba, Sr, Zn, Li, Sc, Cs 등의 원소들에서 한국산과 중국산 사이에 뚜렷한 차이가 있음을 볼 수 있었다 (Fig. 1). 이들 원소들 외에도 Mg, Fe, Mn, As, Rb, Cd, Pb의 원소들에서도 원산지 별로 미미한 차이를 보였으나 그림으로 제시하지는 않았다. 이러한 차이는 씻은 김치와 씻지 않은 김치에서 원소의 종류에 따라 서로 다른 특징을 보여 주었다. 즉, 씻지 않은 김치에서는 K, Zn에서 한국산이 중국산 보다 뚜렷이 높은 값을 보였고, 나머지 원소들 (Ca, Sr, Li, Sc, Cs)에서는 반대의 경향을 보였다. 특히, 대부분의 원소들에서 한국산과 중국산 모두 씻은 김치가 씻지 않은 김치에 비해 원소의 함량이 낮아지는 특징과는 반대로 Ca, Ba, Sr, Zn에서는 씻은 김치에서의 원소의 함량이 더욱 높아지는 특징을 보여 주었다.

또한 Sr의 함량이 두 원산지 사이에 뚜렷한 차이를 보여 주었으며, 주기율표에서 같은 IIA족 (알칼리토류 금속)에 속하는 Mg, Ca, Sr과 같은 원소들이 두 원산지 사이에 비교적 구분이 잘 되는 것을 볼 수 있었다. 김치는 복잡한 과정을 거쳐서 만들어 지는 식품이므로 2차적인 요인을 배제하는 기술이 반드시 필요하다. 다행히 우리의 분석 결과에서 보면, 토양과 관련된 친석원소들에서 각 원산지 별로 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 이러한 친석원소들 중에서 특히 주기율표의 IA족에 속하는 K와 Li, 그리고 IIA족에 속하는 Ca와 Sr을 이용해 도시한 그림에서 한국산과 중국산 김치가 더욱 뚜렷하게 구분이 되는 것을 볼 수 있었다 (Fig. 4-1-2).

나. 스트론튬 동위원소 비를 이용한 김치의 원산지 판별

일반적으로 스트론튬 동위원소 비는 식물이 자란 지역의 지질학적인 특징을 그대로 반영하므로 농산물의 원산지 구분에 유용하게 이용되고 있다 (Beard and Johnson, 2000; Taylor et al., 2003). 그러나 지질학적 특징이 유사한 지역에서 산출된 시료들의 경우 스트론튬 동위원소 비를 이용한 원산지 구분은 매우 어렵다고 알려져 있다 (García-Ruiz et al., 2007). 우리의 스트론튬 동위원소 비 분석 결과에서 한국산과 중국산 김치 사이에 뚜렷한 차이를 발견할 수는 없었다 (Fig. 4-1-3).

또한 씻은 김치와 씻지 않은 김치 사이의 스트론튬 동위원소 비에서도 거의 차이가 없음을 알 수 있었다. 중국산 김치가 한국산 김치에 비해 스트론튬 동위원소 비가 좀 더 낮은 범위의 분포를 보이거나 김치의 원산지에 따라서 크게 구별이 되지는 않았다. 이러한 결과는 이전의 배추에 대한 스트론튬 동위원소 비의 분석 결과에서도 비슷한 양상을 보여 주었다 (Bong et al., 2011).

일반적으로 스트론튬 동위원소 비는 식생이 분포하고 있는 지역의 기반암에 대한 지질학적인 특징을 그대로 반영한다고 알려져 있어 다양한 식품의 원산지 구분에 많이 이용되고 있다 (Almeida and Vasconcelos, 2001; Barbaste et al., 2002; Kawasaki et al., 2002; Fortunato et al., 2004; Swoboda et al., 2008; Rummenl et al., 2010; Susanne et al., 2010). 우리의 김치에 대한 스트론튬 동위원소 비의 결과는 Faure (1986)가 제시한 암석의 종류들 중에서 규산염암에 해당하는 스트론튬 동위원소 값의 분포를 보인다. 뿐만 아니라, Oda et al. (2001)과 Kawasaki et al. (2002)이 제시한 중국의 현미에서와 유사한 값을 보이며, Nakano et al. (1993)이 제시한 한국의 화강암에 대한 스트론튬 동위원소 비와도 비슷한 범위의 값을 보였다. 또한 Barbaste et al. (2002)에서 제시한 화강암 지역에서의 와인에 대한 스트론튬 동위원소 비와도 비슷한 값을 보여 주었다. 이러한 결과들로부터 한국산과 중국산 배추가 산출된 지역의 지질학적 특징은 화강암류가 분포하는 지역일 것이라고 판단되며, 각 원산지 별로 스트론튬 동위원소 구분이 안 되는 이유도 이러한 암석의 종류에 의한 영향일 것으로 생각된다. 지질학적으로 비슷한 특징을 보이는 지역에서 산출된 배추가 김치의 주된 재료로 이용되어 각 원산지 별로 뚜렷이 구분이 안 되고 한국산과 중국산 김치 모두 비슷한 스트론튬 동위원소 값을 보이는 것으로 판단된다.

또한, 스트론튬 동위원소 결과로부터 씻어 부산물을 제거한 김치와 씻지 않고 그대로 분석한 김치 사이에 거의 차이가 없음을 알 수 있었는데 (Fig. 4-1-3), 이로써 김치와 같이 많은 부산물이 포함된 가공 식품의 경우 이러한 부산물들은 스트론튬 동위원소의 비에 특별히 영향을 주지 않으며 식품의 주재료인 배추의 스트론튬 동위원소 비에 의해 가장 큰 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 이러한 특징은 Brunner et al. (2010)의 연구에서도 비슷한 특징을 보여 주었는데 스트론튬 동위원소 조성은 생산과정에 의해 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, 에멘탈 치즈에서도 카제인과 추출과정을 거치지 않은 치즈 자체에 대한 스트론튬 동위원소 사이에는 차이가 없었다 (Fortunato et al., 2004). 이로써 우리의 분석 결과는 스트론튬 동위원소 비를 이용한 원산지 구별에 있어서 첨가된 부재료로 인한 영향을 배제시키기 위해 번거롭게 이들을 제거하지 않고 그대로 이용할 수 있는 가능성을 보여 주는 결과라고 할 수 있다.

다. PCA 통계기법을 이용한 김치의 원산지 판별

다중원소를 이용한 통계 분석 기법은 이미 많은 연구들에서 식품의 원산지를 판별하는데 유용하게 제시되어 왔다 (Kmet et al., 2005; Ariyama et al., 2007; Giacomo et al., 2007; González et al., 2009; Fabani et al., 2010). 각 원산지 사이에 상이한 차이를 보이는 (p value < 0.05) 원소들을 선별하여 통계분석을 하였다. 자세한 분석 결과와 내용은 다음과 같다.

세척하지 않은 한국산과 중국산 김치 사이에 차이를 보이는 13개 원소들 (K, Ca, Mg, Fe, Mn, Sr, Zn, Ti, Li, Sc, As, Cd, Pb)과 씻은 김치에서 각 원산지 사이에 차이를 보이는 원

소 15개 (K, Ca, Mg, Fe, Mn, Sr, Zn, Li, Sc, Ni, Ge, As, Rb, Cd, Pb)를 이용하여 각각 주성분 통계 분석을 하였다. 통계 분석 결과 요인 1과 요인 2에 의해 그리고 요인 1과 요인 3에 의해 각각 한국산과 중국산 김치가 원산지 별로 구분이 되는 것으로 나타났다 (Fig. 4-1-4). 각 변수와 주요 요인에 대한 상관 값은 표 4-1-2에 정리하였다.

씻지 않고 그대로 이용한 김치의 경우, 요인 1과 요인 2에 의한 구분에 있어 원산지 별로 구분이 잘 되는 것을 볼 수 있다 (단, 하나의 시료를 제외한다면). 또한 요인 1과 요인 3에 의한 구분도 한국산이 산포되어 나타나기는 하나 원산지 별로 비교적 뚜렷하게 구별이 되었다. 씻은 김치에서는 요인 1과 요인 2에 의해서 구별이 더욱 잘 되었으며 요인 1과 요인 3에 의해서는 다소 중첩된 결과를 보여주었다. 우리의 결과는 김치와 같은 다양한 부재료를 포함한 식품들의 원산지 판별을 위해 다중원소와 통계 분석을 결합한 방법이 매우 효과적임을 보여주는 결과이다. 보다 정확한 원산지 판별을 위해서는 더욱 많은 지역과 다양한 지질에서 산출된 김치에 대한 결과가 선행 되어져야 할 것이며, 이들 김치의 재료로 이용된 다른 부재료에 대한 정확한 분석 결과 또한 고려되어야 할 것으로 생각된다. 이러한 정보는 김치와 같은 가공 식품류의 원산지를 판별하는데 많은 도움이 될 것으로 생각된다.

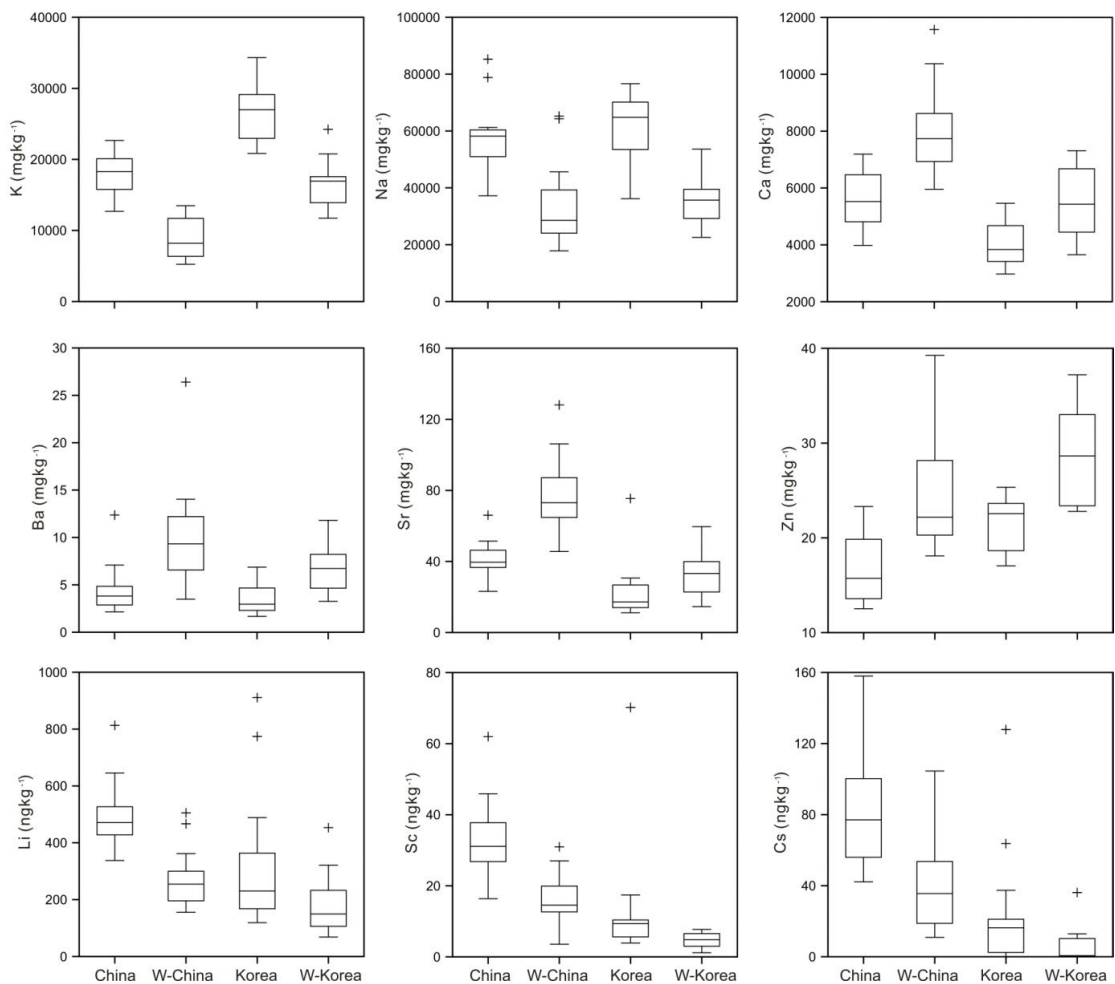


그림 4-1-1. 한국산 김치와 중국산 김치의 세척전후의 원소 함량 비교 그림 (China와 Korea : unwashed Kimchi, W-China와 W-Korea: washed Kimchi).

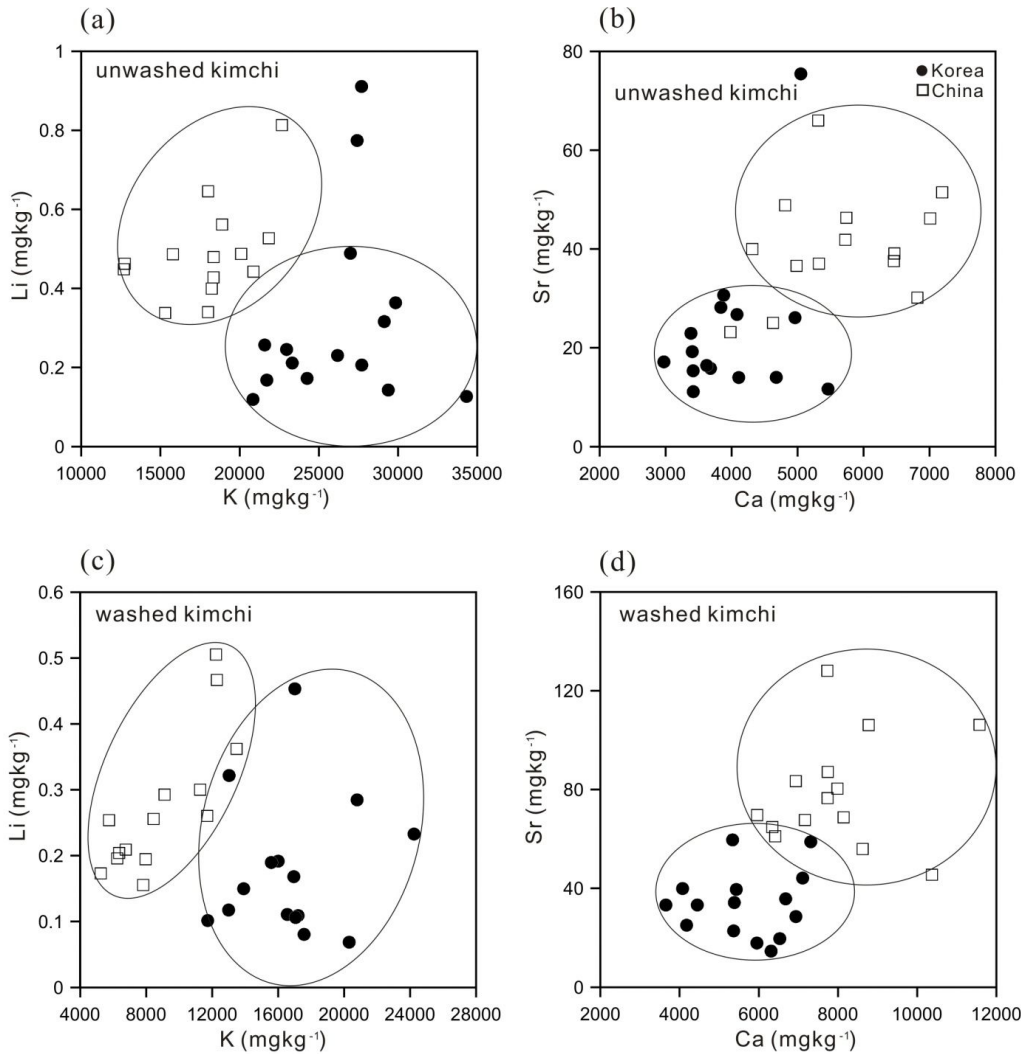


그림 4-1-2. IA족(K and Li) and IIA (Ca and Sr)에 속하는 lithophile elements를 이용한 원산지 구분

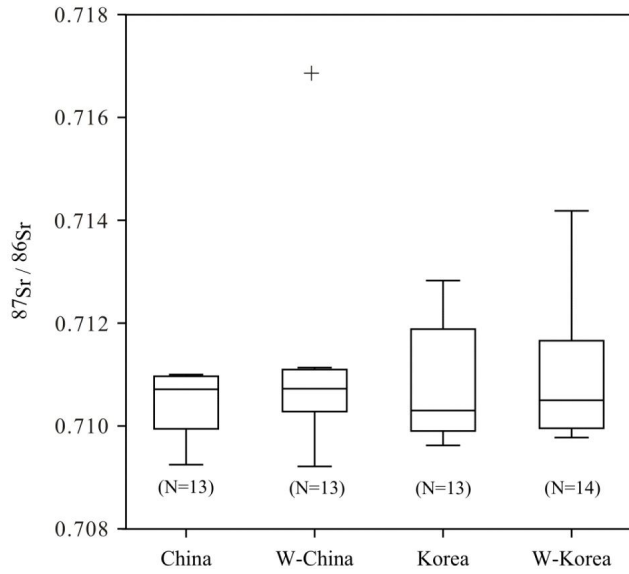


그림 4-1-3. 중국산과 한국산 김치의 Sr 동위원소 분석 결과. 부재료를 제거한 것과 그렇지 않은 시료를 비교 분석하였음.

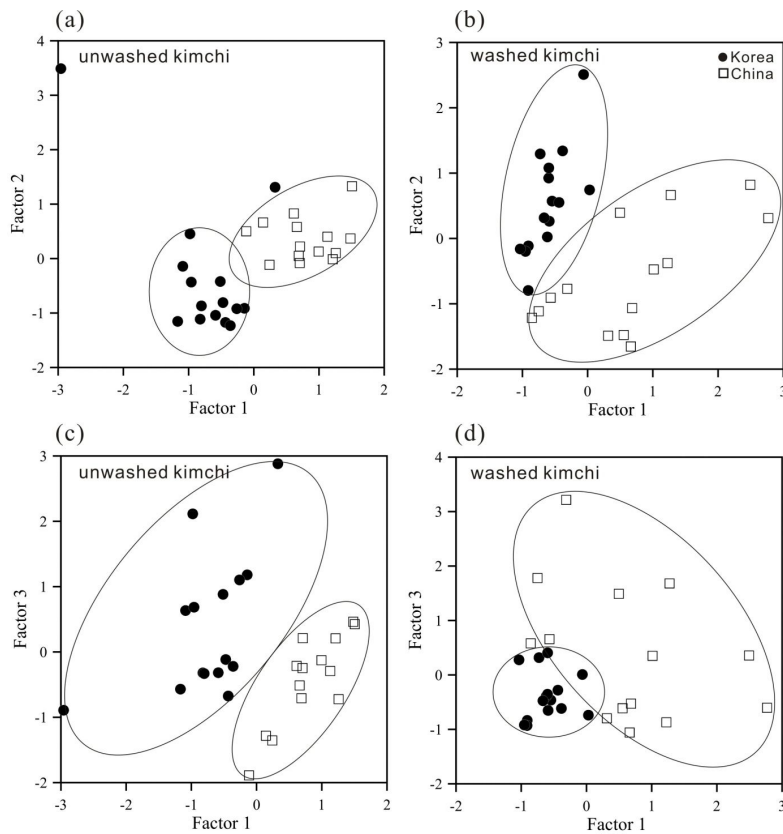


그림 4-1-4. 한국산 김치와 중국산 김치의 통계분석 결과. 부재료를 제거한 것과 그렇지 않은 시료를 비교 분석하였음

표 4-1-1. 한국산 김치와 중국산 김치의 세척 전과 세척 후의 원소 분석 결과 (dry weight basis).

Elements (mgkg ⁻¹)	Korea (n=15)				China (n=14)			
	Min	Max	Ave	SD	Min	Max	Ave	SD
<i>unwashed kimchi</i>								
K	20840	34321	26223	3754	12686	22667	17988	3017
Ca	2974	5461	3997	726	3982	7191	5626	1034
Mg	1568	3281	2182	542	1361	2113	1723	251
Fe	315	619	408	76	512	1200	683	166
Mn	8.02	14.7	11.1	2.36	9.47	32.7	15.8	7.77
Sr	11.1	75.4	23.0	15.8	23.2	66.0	40.7	11.1
Zn	17.0	25.3	21.4	2.89	12.5	23.3	16.8	3.48
Li	0.119	0.911	0.316	0.236	0.338	0.813	0.490	0.123
Sc	0.004	0.070	0.013	0.016	0.016	0.062	0.033	0.012
As	0.279	2.08	0.618	0.450	0.033	0.752	0.325	0.179
Cd	0.047	0.358	0.083	0.077	0.073	0.410	0.170	0.093
Pb	0.003	0.113	0.032	0.028	0.060	0.177	0.102	0.034
Ti	0.056	1.11	0.35	0.35	0.912	3.93	1.98	1.02
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.70962	0.71283	0.71069	0.00101	0.70924	0.71100	0.71051	0.00056
<i>washed kimchi</i>								
K	11730	24234	16729	3264	5244	13479	8905	2783
Ca	3654	7312	5646	1173	5957	11573	7963	1541
Mg	1573	3668	2170	575	1418	2078	1622	181
Fe	402	1016	566	160	349	2166	1047	479
Mn	3.95	14.3	8.03	3.15	4.74	44.9	18.9	12.5
Sr	14.6	59.6	33.8	13.4	45.5	128	78.7	22.3
Zn	22.8	37.2	28.8	4.57	18.1	39.3	24.3	5.81
Li	0.069	0.453	0.179	0.106	0.156	0.505	0.273	0.106
Sc	0.001	0.008	0.005	0.002	0.004	0.031	0.015	0.008
As	0.147	0.538	0.309	0.129	0.092	0.344	0.177	0.071
Cd	0.038	0.084	0.056	0.014	0.081	0.529	0.237	0.137
Pb	0.017	0.123	0.060	0.036	0.063	0.614	0.236	0.146
Ni	0.256	1.16	0.629	0.285	0.379	1.73	1.22	0.462
Ge	0.001	0.008	0.004	0.002	0.009	0.398	0.070	0.103
Rb	3.62	21.8	8.66	4.26	5.94	29.0	13.2	6.63
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.70977	0.71418	0.71097	0.00127	0.70921	0.71693	0.71100	0.00187

n=number of sample analysed

SD represents standard deviation

All the elements are presented only p -value<0.05.

p -value represents correlation analysis between Korea and China samples using t-test.

표 4-1-2. 김치의 PCA 분석에 이용된 variables.

Variables	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Variables	Factor 1	Factor 2	Factor 3
<i>unwashed kimchi</i>				<i>washed kimchi</i>			
K	-0.68	-0.12	0.43	K	-0.70	0.58	-0.02
Ca	0.58	0.32	-0.27	Ca	0.45	-0.36	0.29
Mg	-0.22	0.13	0.89	Mg	-0.21	0.72	-0.16
Fe	0.70	0.40	-0.20	Fe	0.90	-0.16	-0.20
Mn	0.11	0.18	-0.49	Mn	0.65	0.03	0.35
Sr	0.65	0.46	0.29	Sr	0.66	-0.40	0.08
Zn	-0.71	0.03	0.10	Zn	0.19	0.81	-0.05
Li	0.19	0.81	0.08	Li	0.09	-0.01	0.79
Sc	0.25	0.83	-0.28	Sc	0.82	-0.22	0.29
As	-0.68	0.55	0.06	As	-0.30	0.65	-0.04
Cd	-0.01	0.62	-0.56	Cd	0.49	-0.48	0.22
Pb	0.57	0.64	-0.22	Pb	0.87	-0.17	-0.04
Ti	0.75	0.36	-0.16	Ni	0.59	-0.07	0.55
				Ge	0.80	0.02	-0.01
				Rb	-0.13	-0.33	0.82
Eigenvalue	5.36	1.98	1.41	Eigenvalue	6.36	2.06	1.47
Proportion (%)	41.2	15.2	10.8	Proportion (%)	42.4	13.7	9.8
Accumulative proportion(%)	41.2	56.4	67.3	Accumulative proportion(%)	42.4	56.1	65.9

Bold represents significant higher than 0.70.

제 2 절 대사체를 이용한 김치의 원산지 판별

1. 시료 및 분석

한국김치 46개와 중국 김치 49개를 액체질소를 사용하여 양념이 묻어 있는 상태 인 김치와 양념을 씻어낸 김치를 분쇄하였다. 분쇄된 가루는 500mg씩 e-tube에 담은 후 0.2M phosphate buffer in D2O(containing 0.05%DSS)와 methanol-d4를 1:1 비율로 넣는다. Vortex하여 잘 섞은 후 초음파를 20분 동안 처리한다. 그리고 13000rpm에서 10분 동안 원심 분리한다. 상층액을 NMR tube에 600uL 옮긴 후 600 MHz Varian NMR를 이용하여 분석하였다.

2. 자료 처리

Chenomx NMR Suite 5.1 software 를 사용하여 baseline distortions과 phase를 corrected 하였다. Spectra는 DSS(0.5mM)를 표준물질로 하였으며, methanol 3.28-3.334δ를 peak 4.75-5.10δ를 제하고 0.0018 크기로 binning을 하였다. binning 한 data는 MATLAB(R2008a, The Mathworks, Inc., Natick, MA)을 사용하여 모든 스펙트럼을 align 하였다. SIMCA P+12.0(Umertrics AB, Umeå, Sweden)을 이용하여 PCA를 하여 각 그룹 간의 차이 나는 대사체를 찾았다.

3. 분석 결과

가. 양념 묻은 김치

1) 양념 김치 NMR spectrum

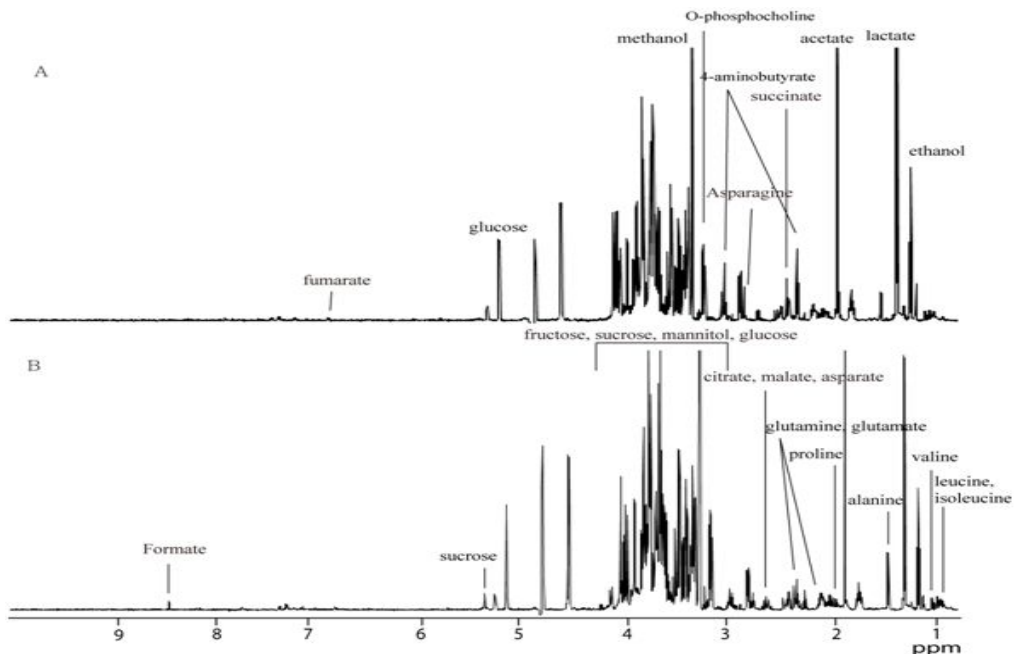


그림 4-2-1. 양념 김치의 1H NMR 스펙트럼 (A:중국산, B:한국산)

그림 4-2-1은 양념이 묻어 있는 김치에 대한 스펙트럼이다. Chenomx를 이용하여 metabolite를 targeted profiling 수행한 결과 유기산(6개), 아미노산(9개), 당(3개) 그 밖의 여러 물질(6개)을 찾았다. 유기산은 비 휘발성인 lactate(1.32δ, 4.04δ), acetate(1.9δ), malate(2.35δ, 2.66 δ 4.26δ), succinate(2.39δ)와 휘발성인 mannitol(3.66δ, 3.72δ, 3.79δ, 3.84δ), citrate(2.48δ, 2.68δ)가 나타났다. 아미노산은 valine(1.0δ, 1.05δ, 2.28δ, 3.61δ), leucine(0.97δ, 1.7δ, 3.73δ), isoleucine(0.95 δ, 1.02 δ, 1.24 δ, 1.46 δ, 1.97δ, 3.66δ), alanine(1.47δ, 3.8δ), glutamine(2.12δ, 2.44δ, 3.73δ, 3.41δ, 4.08δ), glutamate(2.37δ, 2.13δ, 3.73δ), proline(2.0δ, 2.34δ, 3.33δ, 3.41δ, 4.08 δ), aspartate(2.63δ, 2.8δ, 3.89δ), asparagines(2.80δ, 2.92δ, 4.0δ, 6.9δ, 7.6δ)이 나타났다. 당은 Glucose(3.2δ, 3.37δ, 3.47δ, 3.7δ, 3.8δ, 3.87δ, 4.58δ, 5.18δ), sucrose(3.43δ, 3.53δ, 3.65δ, 3.8δ, 3.88δ, 4.02δ, 4.17δ, 5.4δ), fructose(3.52δ, 3.69δ, 3.8δ, 3.94δ, 4.02δ, 4.08δ)를 찾았고, 그 밖에 ethanol(1.18δ, 3.63δ), 4-aminobutyrate(1.9δ, 2.29δ, 3.0δ), O-phosphocholine(3.2δ, 3.59δ, 4.16δ), methanol(3.35δ), fumarate(6.51δ), formate(8.46δ)을 찾았다.

2) 중국 · 한국 김치의 주성분 분석

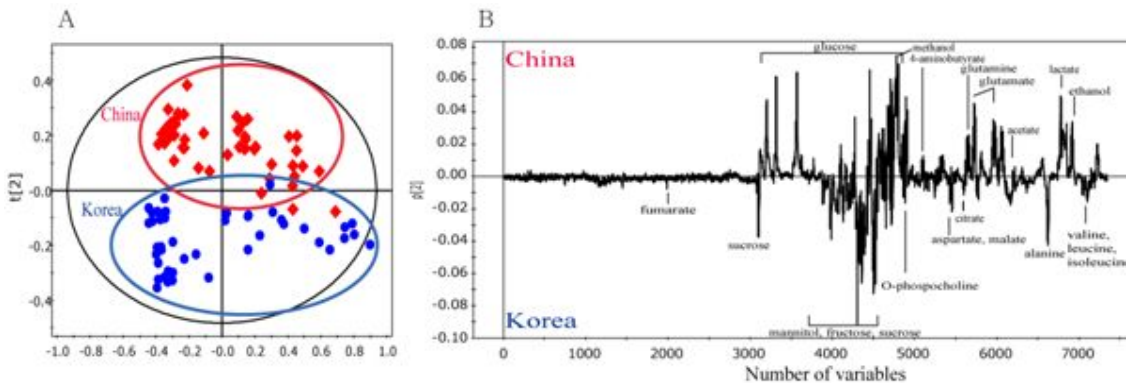


그림 4-2-2. 양념 김치 원산지별 PCA score plot(a)과 loading line plot(b)

그림 4-2-2는 NMR 스펙트럼으로부터 spectral binning한 값을 이용하여 주성분분석(PCA:principle component analysis)을 한 것이다. 통계기법을 통하여 outlier(C8(1차),C8(2차),KR19,KR22)를 검출하고 제외시켰다. 좌측의 그림은 각 그룹의 특성을 한눈에 보기 쉽게 나타내기 위해 score plot을 수행한 것으로, t[2]축을 기준으로 중국 김치와 한국김치 그룹이 나누어지는 것을 확인하였다. 이는 중국 · 한국 김치 그룹 간에 차이가 나는 대사체 물질에 의해 나누어지는 것이다. 차이 나는 대사체를 확인하기 위해 loading plot을 수행하였다.

유기산 중 lactate, acetate는 한국 김치보다 중국 김치에서 높은 함량으로 나타났으며, 다른 유기산 citrate, mannitol, malate는 중국 김치보다 한국김치에서 높은 함량으로 나타났다. 당은 glucose가 한국 김치보다 중국김치에서 높은 함량으로 나타났고, sucrose, fructose은 중국 김치보다 한국 김치에서 높은 함량으로 나타났다. 아미노산은 glutamate, glutamine이 한국 김치 보다 중국 김치에서 높은 함량을 보였고, valine, leucine, isoleucine, alanine, aspartate은 한국 김치에서 높은 함량을 나타냈다.

Ethanol, 4-aminobutyrate, methanol는 한국 김치 보다 중국 김치에서 높은 함량을 보였으며, O-phosphocholine, fumarate는 중국 김치보다 한국 김치에서 높은 함량으로 나타났다.

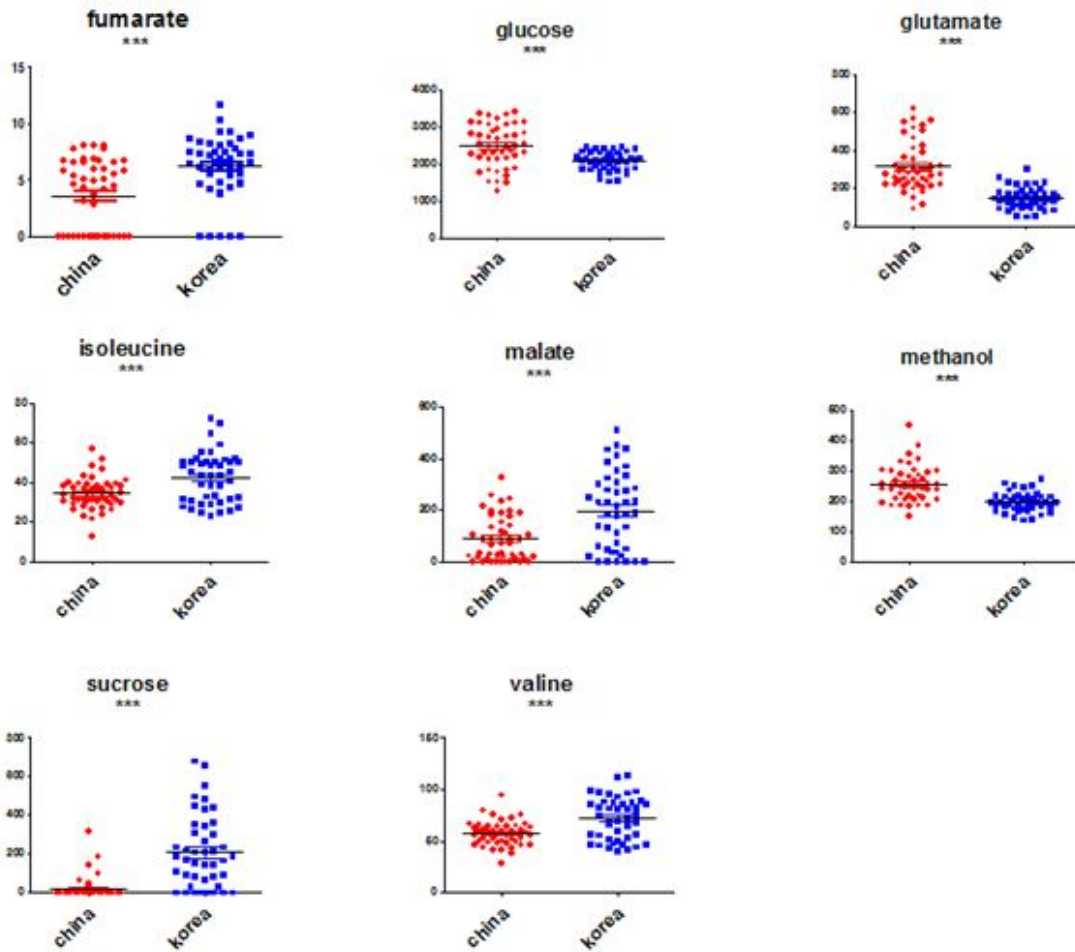


그림 4-2-3. 양념 김치 시료의 대사체 물질의 정량 분석

3) 중국·한국 양념 물은 김치의 차이나는 대사체 물질의 정량 분석

Loading plot에서 그룹 간 차이나는 대사체를 선별하여 Two-sample T-test를 하여 신뢰성을 확인하였다. 유기산 물질 중에서 malate(P value<0.0005)만 중국 김치보다 한국김치가 함유량이 높은 것에 대해 유의하였다. 그리고 당 물질에서는 glucose(P value<0.0001)와 sucrose(P value<0.0001) 만이 유의성이 있는 것으로 나타났다. glucose는 한국김치보다 중국 김치에서 더 높게 함유하고 있는 것으로 나타났고, sucrose는 한국 김치에서 더 높게 함유하고 있는 것으로 나타났다.

아미노산에서는 valine(P value<0.0001), isoleucine(P value<0.0001), glutamate(P value<0.0001)가 한국 김치가 중국 김치보다 높게 함유하고 있음을 확인 하였다. 그 밖에 methanol(P value<0.0001)는 중국 김치가 더 함유가 높았으며, Fumarate(P value<0.0001)는 한국 김치가 더 함유가 높았다.

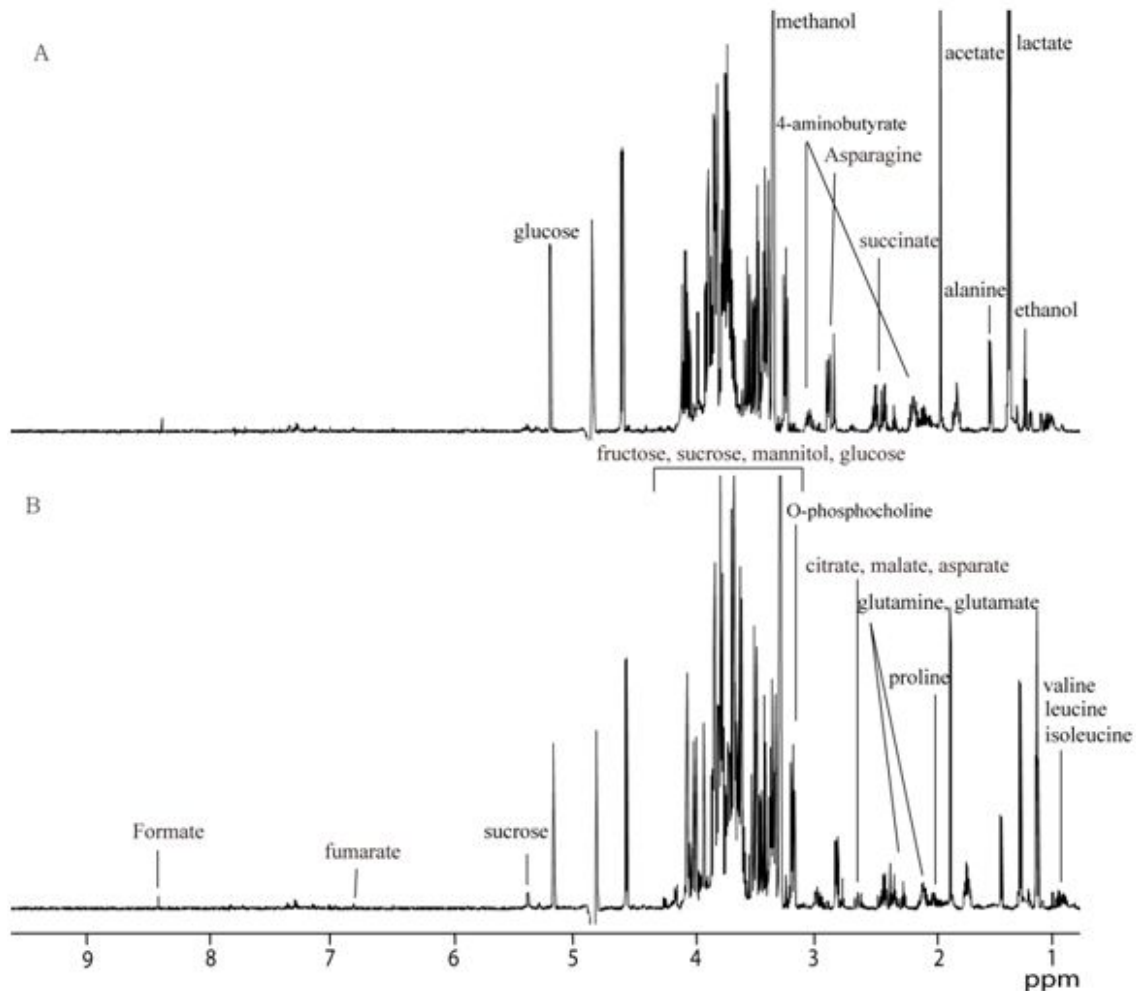


그림 4-2-4. 양념 제거한 김치의 1H NMR 스펙트럼 (A:중국산, B:한국산)

나. 양념을 제거한 김치

1) 양념 제거한 김치 NMR 스펙트럼

위 결과는 양념을 씻어낸 김치에 대한 스펙트럼이며, Chenomx를 이용하여 대사체를 찾은 결과 양념이 묻어 있는 김치를 분석한 결과와 유사하게 나타났다. 6개의 유기산, lactate(1.32 δ , 4.04 δ), acetate(1.9 δ), malate(2.35 δ , 2.66 δ , 4.26 δ), succinate(2.39 δ), mannitol(3.66 δ , 3.72 δ , 3.79 δ , 3.84 δ), citrate(2.48 δ , 2.68 δ)가 나타났다. 아미노산은 총 9개를 찾았으며, valine(1.0 δ , 1.05 δ , 2.28 δ , 3.61 δ), leucine(0.97 δ , 1.7 δ , 3.73 δ), isoleucine(0.95 δ , 1.02 δ , 1.24 δ , 1.46 δ , 1.97 δ , 3.66 δ), alanine(1.47 δ , 3.8 δ), glutamine(2.12 δ , 2.44 δ , 3.73 δ , 3.41 δ , 4.08 δ), glutamate(2.37 δ , 2.13 δ , 3.73 δ), proline(2.0 δ , 2.34 δ , 3.33 δ , 3.41 δ , 4.08 δ), aspartate(2.63 δ , 2.8 δ , 3.89 δ), asparagines(2.80 δ , 2.92 δ , 4.0 δ , 6.9 δ , 7.6 δ)이다.

당은 Glucose(3.2 δ , 3.37 δ , 3.47 δ , 3.7 δ , 3.8 δ , 3.87 δ , 4.58 δ , 5.18 δ), sucrose(3.43 δ , 3.53 δ , 3.65 δ , 3.8 δ , 3.88 δ , 4.02 δ , 4.17 δ , 5.4 δ), fructose(3.52 δ , 3.69 δ , 3.8 δ , 3.94 δ , 4.02 δ , 4.08 δ)을 찾았다. 이외에도 밖에 ethanol(1.18 δ , 3.63 δ), 4-aminobutyrate(1.9 δ , 2.29 δ , 3.0 δ), O-phosphocholine(3.2 δ , 3.59 δ , 4.16 δ), methanol(3.35 δ), fumarate(6.51 δ), formate(8.46 δ)를 찾았다.

2) 중국 · 한국 김치의 주성분 분석

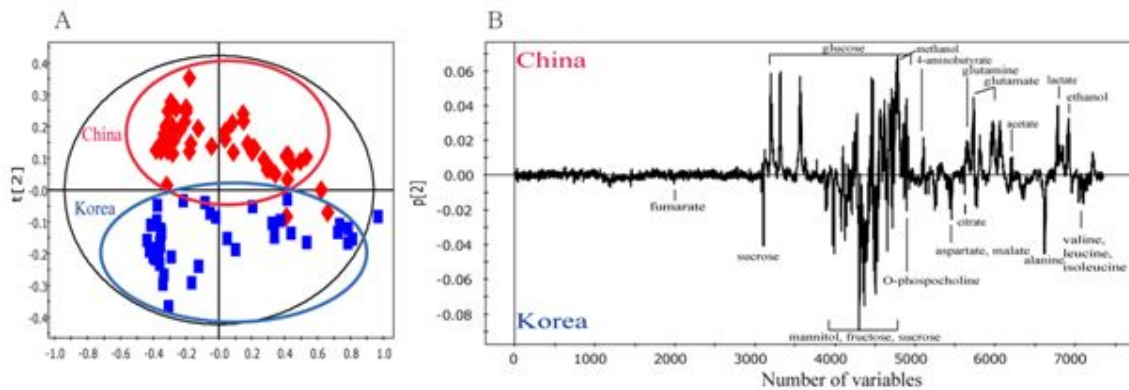


그림 4-2-5. 양념 제거한 김치 원산지별 PCA score plot(a)과 loading line plot(b)

양념 묻은 김치와 같은 방법으로 binning한 데이터를 이용하여 주성분 분석을 하였다. 양념이 묻은 김치에서 outlier이었던 샘플이 양념을 제거한 김치에서도 outlier(C8(1),C8(2),KR19,KR22)인 것을 확인하였으며, 그 샘플을 제외하고 PCA분석을 하였다. score plot는 t[2]축을 기준으로 중국 김치와 한국김치 그룹끼리 멩치는 것을 확인하였다. Score plot에서 두 그룹이 나누어지게 하는 물질을 확인하기 위해 loading plot을 수행하였다. loading plot 결과는 양념 묻은 김치와 유사하게 나타났다.

유기산 중에서도 lactate, acetate는 중국김치가 한국 김치보다 더 많이 함유하고 있고, citrate, mannitol, malate는 한국김치가 중국 김치보다 더 많이 함유하고 있었다. 당의 경우 sucrose와 fructose는 한국김치가 중국김치보다 더 많이 함유하고 있었으나, glucose는 중국김치가 한국김치보다 더 많이 함유하고 있었다.

아미노산의 경우 glutamate와 glutamine는 중국김치가 한국김치보다 함량이 높은 것으로 나타났으며, valine, leucine, isoleucine, alanine, aspartate는 중국김치보다 한국김치가 더 함량이 높은 것으로 나타났다. 그 밖의 Ethanol, 4-aminobutyrate, methanol는 한국 김치보다 중국김치가 더 많이 함유하고 있었으며, O-phosphocholine와 fumarate는 중국 김치보다 한국김치가 더 함량이 높은 것으로 나타났다.

3) 중국·한국 양념 제거한 김치의 차이나는 대사체 물질의 정량 분석

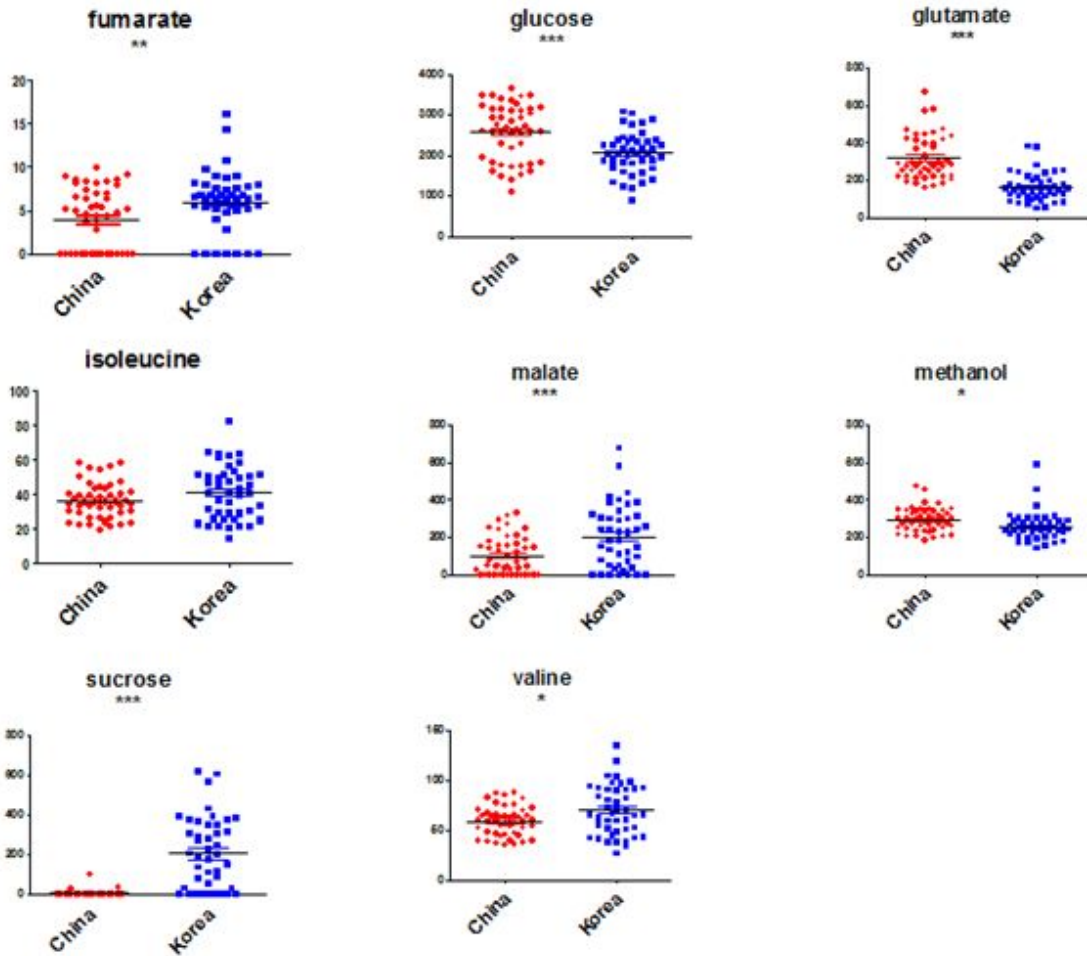


그림 4-2-6. 양념 제거한 김치 시료의 대사체 물질의 정량 분석

Loading plot에서 그룹 간 차이나는 대사체를 선별하여 Two-sample T-test를 하여 신뢰성을 확인하였다. loading plot에서 5개의 유기산이 차이가 있다고 나타났으나 t-test한 결과 실제로 malate(P value<0.0006)만이 유의성이 있다고 나타났다.

당은 Glucose (P value<0.0001)와 sucrose(P value<0.0001)으로 유의성이 나타났다. Glucose가 한국김치보다 중국김치에서 더 높게 함유하고 있는 결과에 신뢰도가 높게 나타났다. 그리고 sucrose는 중국 김치보다 한국 김치에서 더 높게 함유하고 있는 결과에 신뢰도가 있었다. 아미노산 중 valine의 유의 수준은 P value<0.0113로 나타났으며, 한국김치가 중국 김치 보다 더 높게 함유하고 있음을 알 수 있었다. Glutamate는 유의 수준이 P value<0.0001으로 한국 김치보다 중국 김치가 함량이 높음을 확인하였다. Isoleucine는 양념 묻은 것과는 달리 양념은 제거한 것에는 한국김치와 중국 김치 간에 유의성이 없었다.

그 밖에 methanol의 유의 수준은 (P value<0.012)로 한국김치보다 중국 김치가 더 함유가 높았고, Fumarate의 유의 수준은 (P value<0.0055)으로 중국김치보다 한국 김치가 더 함유가 높았다.

제 3 절 전자코를 이용한 김치의 원산지 판별

1. 서론

전자코를 이용한 김치의 원산지 분석법의 원리는 배추의 그것과 동일하므로 자세한 실험 원리의 설명은 생략한다. 일반적으로 배추가 생배추의 형태로 수입되는 경우는 드문 것으로 알려져 있다. 대개의 경우 중국산 배추는 김치로 1차 가공되어 수입된다. 또한 배추의 형태로 수입된다고 하더라도, 국내 김치 공장에서 김치로 가공되어 유통되므로, 김치의 원산지를 판별하는 것은 생배추의 원산지를 판별하는 것보다 유통질서 확립에 매우 중요한 것으로 평가 받고 있다.

생배추의 분석은 비록 유통 중 일부 불순물들이 혼입된다고 하더라도 그 정도가 매우 미약하므로 전자코를 이용하여 분석하는데 있어 큰 어려움이 없다. 그러나 김치는 소금과 다양한 양념들 (고추, 파, 마늘 등)이 혼입되므로 배추의 휘발성 성분과 외래성분들이 충분히 섞일 수 있어 전자코를 이용한 분석에 어려움이 예상 되었다. 하지만 시료 준비의 용이성과 신속성 등이 중요하므로, 본 연구에서는 1차적으로 양념을 제거하지 않은 김치를 그대로 시료로 사용하여 분석을 하였다. 다음으로는 김치의 주재료인 배추만을 남기고 양념을 모두 제거한 후 분석을 진행하였다. 김치 원산지 판별법의 전체적인 원리는 아래 그림 4-3-1에 나타내었다.

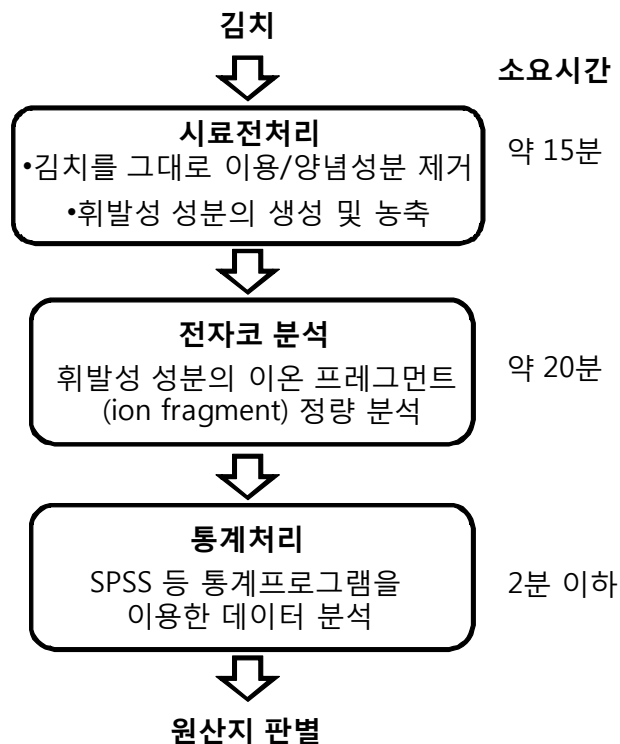


그림 4-3-1. 전자코를 이용한 김치의 원산지 판별법. 전체적으로 총 3단계로 나뉠 수 있으며 두 가지 방법 중 김치를 그대로 이용하는 방법에 비하여 김치 시료의 양념을 제거하는 방법은 시료전처리에 15분 이상의 시간이 더 소요 됨.

2. 실험 재료 및 방법

가. 재료

본 실험에 사용한 김치는 중국 동북부 지역에 위치한 김치 공장에서 생산된 중국산 김치 30종과 한국의 배추 산지에서 배추를 채취하여 직접 만든 김치 19종, 대형할인마트와 소규모 공장에서 생산되는 한국산 김치 20종, 총 69종의 김치를 사용하였다. 중국에서 생산되는 김치는 중앙관세분석소를 통하여 샘플을 구할 수 있었으며 생산된 지역은 중국 동북부의 위해(5종), 유산(4종), 번시(2종), 안구(1종), 연태(1종), 문등(1종), 산둥성의 청도(16종)이다. 한국에서 생산된 김치는 대형할인마트에서 원산지가 국산으로 표기된 김치(20종)와 강원도(6), 당진(6), 해남(7)에서 생산된 배추를 채취하여 만든 김치를 사용하였다. 한국과 중국에서 생산된 김치는 각각 polybag에 넣어 -20℃에서 보관하며 실험에 사용하였다.

나. 실험 방법

각각의 시료를 10 mL의 vial에 넣은 다음 PTFE/Silicone Magnetic cap으로 crimping 하여 준비하여 90℃에서 350 rpm으로 10분간 교반, 가열하면서 휘발성 유기화합물(VOC, Volatile Organic Compounds)이 잘 발생할 수 있도록 유도하였다. INDEx(Inside Needle Dynamic Extraction) needle을 vial 내부에 넣은 후 10회 syringe의 plunger를 왕복시켜 강제로 농축 및 흡착시켰다. 200℃의 주입구 온도를 유지한 가운데 주입하였고, 이때 사용한 가스는 질소(99.999%)였으며 분당 150 mL의 유속으로 흘러보냈다. Syringe purge는 3분을 유지하였으며 주입구에 주입된 VOC가 탈착되기 시작하면 전자코의 질량분석기(VOC Analyzer Mass Spectrometer, Switzerland)에서 특정 범위(10-160 amu)에 속하는 물질을 정수 단위로 측정하여 channel 수로 사용하였다. 실험분석 초기에 공기 시료를 대조구로 사용하여 3회 반복하여 시행하였으며 각각의 시료는 3번 반복을 실시하였다. 개략적인 방법은 아래 그림 4-3-2에 표시하였다.

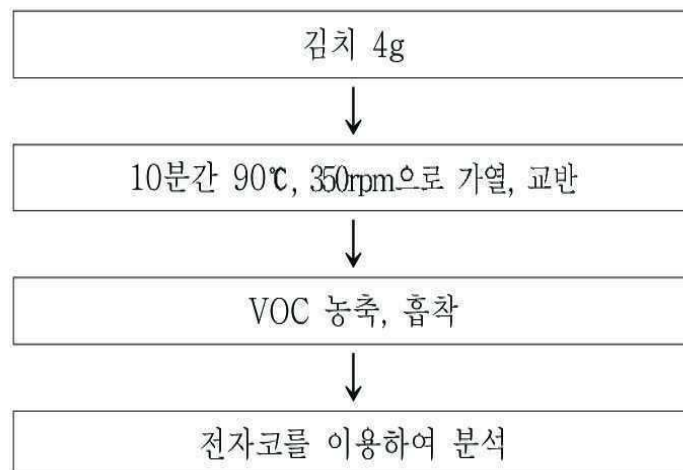


그림 4-3-2. 실험방법의 개요. 총 69종을 김치를 두 가지 방법으로 각각 시료를 준비하였음. 즉 양념을 제거하지 않은 방식과 양념을 제거한 김치 (배추) 를 시료로 이용하는 방식을 따로 시행하여 그 결과를 비교 하였다. 준비한 시료는 10분간 고온에서 교반하며 가열하여 휘발성 성분(VOC)을 농축하였음.

3. 결과 및 해석

가. 김치를 부재료 제거 없이 분석한 경우

아래 그림 4-3-3에서 볼 수 있듯이 전자코 질량분석기를 이용하여 69종의 김치 시료를 양념이 있는 그대로 분석한 결과 한국산과 중국산 모두 100% 정확히 분류되는 것으로 나타났다. 본 실험에서 이용한 중국산 시료는 모두 중국에서 김치로 가공되어 수입된 시료들이다. 따라서 양념에 이용되는 소금, 파, 마늘, 고추 등도 모두 중국산을 사용하였을 가능성이 높으며 이러한 양념에 의한 휘발성 성분들이 분류 결과에 영향을 미쳤을 것으로 예상된다. 한국산의 경우 DFA1과 DFA2를 이용한 2차원 그래프 {4-3-3-(가)}에서 보듯이 매우 좁은 구간 내에 조밀하게 분포하는 것으로 나타났다. 한국산 김치의 경우 양념 성분들이 100% 국산은 아닌 것이 보편적이거나 본 연구결과에 의하면 한국산 김치들은 배추의 경우보다 오히려 서로 매우 유사한 휘발성 성분 프로파일을 나타내는 것으로 보인다.

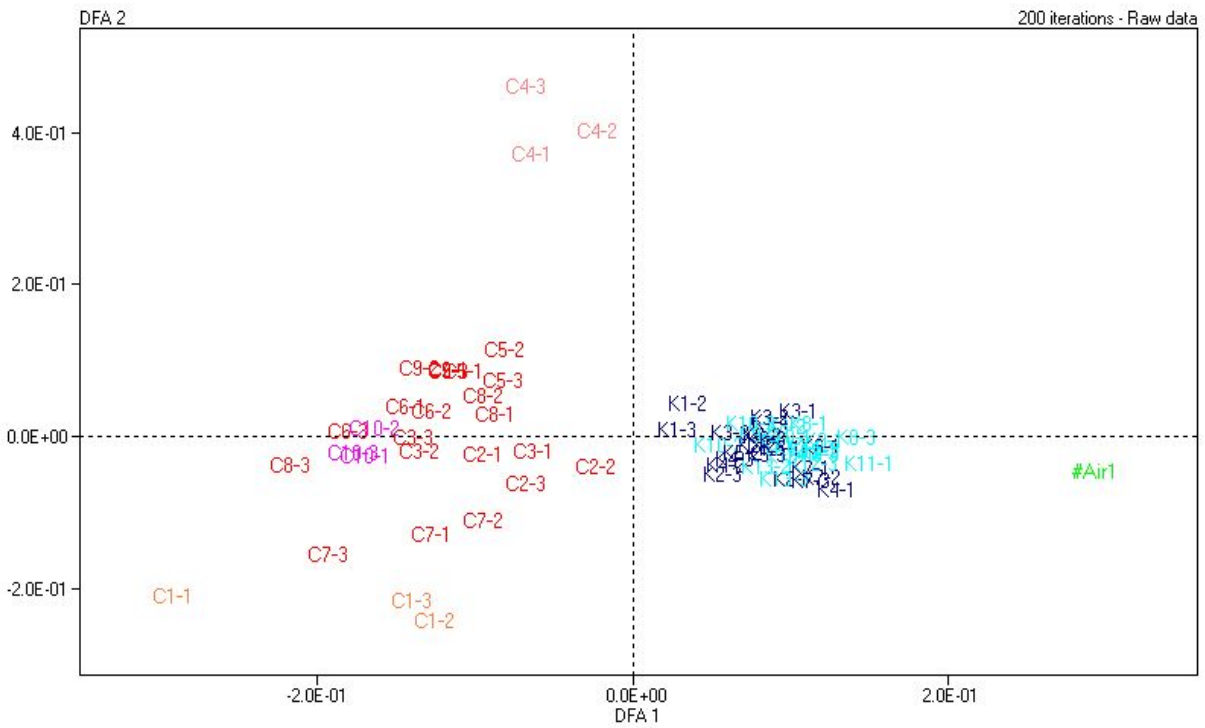
김치의 휘발성 성분 프로파일에 따른 분류에 있어 지표성분은 120.00, 88.00, 48.00, 94.00, 47.00, 73.00, 115.00, 45.00, 146.00 amu 등이다. 이 값들은 배추의 그것과 매우 다른 것으로 나타났으며 특징적으로 R2 값도 모두 0.73이하로 비교적 낮게 나타났다.

배추와 달리 김치의 경우에는 숙성상태에 따라 달라질 수 있으나 발효에 따른 성분 변화가 휘발성 성분 프로파일에 적지 않은 영향을 끼칠 수 있을 것으로 사료된다. 본 연구에서는 김치의 신선도에 따른 변화 패턴은 정확히 분석하지 못했으나 기회가 있다면 이 부분에 있어서도 연구가 필요할 것으로 사료된다.

SPSS 18.0 통계 패키지를 이용한 분석은 다음과 같이 진행하였다. 각각의 샘플을 분석하여 각기 다른 channel의 intensity는 matrix 형태로 기록되었으며 이온화되어 얻어진 분자들의 질량 (10-160 amu)을 통계적 분석을 위해 사용하였다. 한국산과 중국산 김치의 원산지를 판별하기 위하여 Discriminant 분석을 수행하였다. 이 같은 분석과정은 배추의 그것과 동일하다.

그림 4-3-4와 같이 한국 김치와 중국 김치는 완전히 두 개의 그룹으로 분리되었으며 그 분포양상은 큰 차이를 보이지 않았다. 이 같은 결과는 표 4-3-1에 정리하였다. 한국산 배추 39종과 중국산 배추 30종은 모두 100% 정확도로 분류가 되었으며 교차 검증에 있어서도 모두 100% 정확히 분류되는 것으로 나타났다. 이 같은 결과는 배추의 전자코 질량분석의 통계분석과 별다른 차이가 없었으나 휘발성 성분 기준 값들이 많이 다른 것으로 보아 양념성분과 미생물에 의한 발효 등이 일정 수준 이상 영향을 미쳐 주재료인 배추의 향기 성분과 섞여 나타난 것으로 사료된다.

(가)



(나)

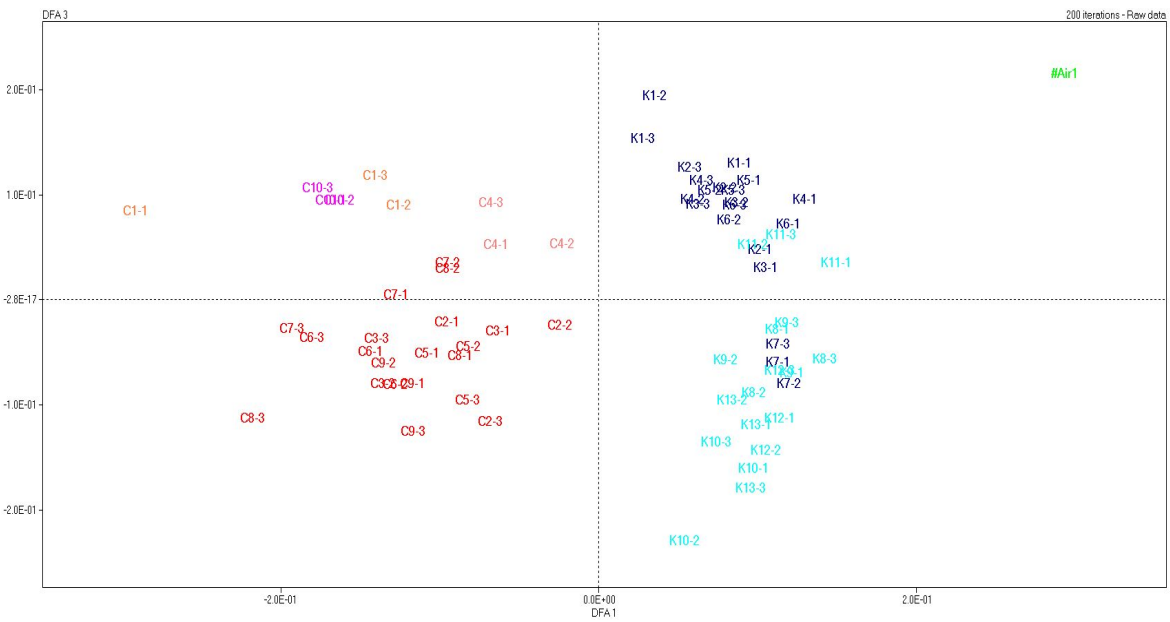


그림 4-3-3. Discrimination Function Analysis (DFA)를 이용한 한국산 김치 39종류와 중국산 김치 30종류의 분류 (부재료를 제거하지 않은 김치). (가)는 DFA1과 DFA2를 이용하여 2차원적으로 표현하였고 (나)는 DFA1과 DFA3를 이용하였음.

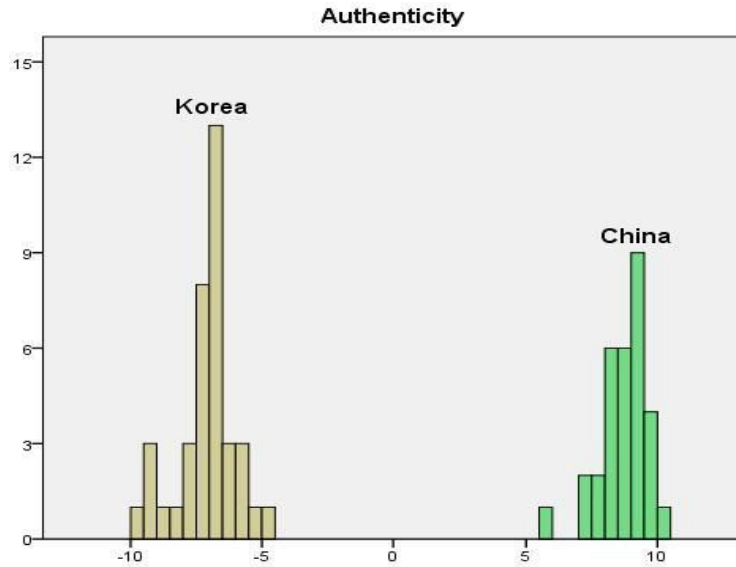


그림 4-3-4. 한국산 및 중국산 김치의 전자코 질량분석 결과의 통계분석을 이용한 Discrimination function 그래프 (부재료를 제거하지 않은 김치). (왼쪽 황색) 한국산 김치의 분류 분포도; (오른쪽 녹색) 중국산 김치의 분류 분포도. 한국산과 중국산은 완전히 분리되는 모습을 나타냄. 세로축은 샘플의 수.

표 4-3-1. 전자코 질량분석 결과의 SPSS 판별분석을 통한 김치의 원산지 분석 결과 (부재료를 제거하지 않은 김치). 총 123개의 샘플 중 중국산 김치 30개와 한국산 김치 39개를 분석하였음. 예측소속집단은 중국산 한국산 모두 100% 정확히 분류되었으며 교차 검증의 경우에도 100% 분류 정확도를 나타내었음.

Authenticity			예측 소속집단		전체
			China	Korea	
원래값	빈도	China	30	0	30
		Korea	0	39	39
	%	China	100	0	100
		Korea	0	100	100
교차 유효값	빈도	China	30	0	30
		Korea	0	39	39
	%	China	100	0	100
		Korea	0	100	100

나. 김치의 부재료를 제거하고 주재료인 배추만을 분석한 경우

전처리 (3차 증류수로 3번 씻어 줌)를 통하여 김치에서 양념을 모두 제거한 후, 전자코 질량분석기를 이용하여 휘발성 물질의 분포 프로파일을 측정하였다. 이 후, 양념을 제거하지 않은 김치와 동일한 통계 분석을 실시하였다.

DFA 방법을 이용한 분석에서는 그림 2-5에서 볼 수 있듯이 한국산 김치와 중국산 김치의 분포가 상당부분 겹치는 양상을 나타내었다. 그 중 중국산 김치 2 종류는 한국산과 완전히 겹치는 것으로 나타났다. 이는 양념을 제거하지 않은 김치의 분석 결과와는 판이하게 다른 것으로, 3차 증류수를 이용하여 3번 양념을 씻어 주면서 배추 고유의 향기 성분들이 많이 희석되거나 유출 된 것으로 추측된다. 양념을 제거한 김치, 즉 배추는 그 분포 양상이 뚜렷한 경향성을 나타내지 못하는 것으로 보인다. 이 같은 이유는 김치로 가공된 배추는 오랜 시간동안 양념류와 미생물 발효에 의해 향기성분의 변화가 일어나, 배추 고유의 향기 성분 특성을 유지하지 못하게 되기 때문인 것으로 사료된다.

SPSS 18.0 통계 패키지를 이용한 판별분석의 결과는 그림 2-6과 표 2-2에 나타내었다. 분석결과 각 집단은 양념을 제거하지 않은 배추의 결과에 비하여 상당히 폭넓은 분포도를 나타냈으며 표 2-1에서 볼 수 있듯이 한국산 배추 중 하나는 중국산으로 분류되었다. 교차 검증에 경우 한국산과 중국산 모두 90% 이하의 정확도를 보였다.

종합적으로 볼 때, 김치의 원산지 판별에 있어서는 양념을 제거하지 않고 김치를 그대로 시료로하여 전자코 질량분석을 수행하는 것이 분석시간과 노동력은 물론 정확도 면에서 이익이라는 것을 알 수 있다. 또한 김치 원산지 판별에 있어 전자코 질량분석법은 최대 100%에 가까운 정확도를 나타내었으므로 매우 유용한 분석법이 될 것으로 사료된다.

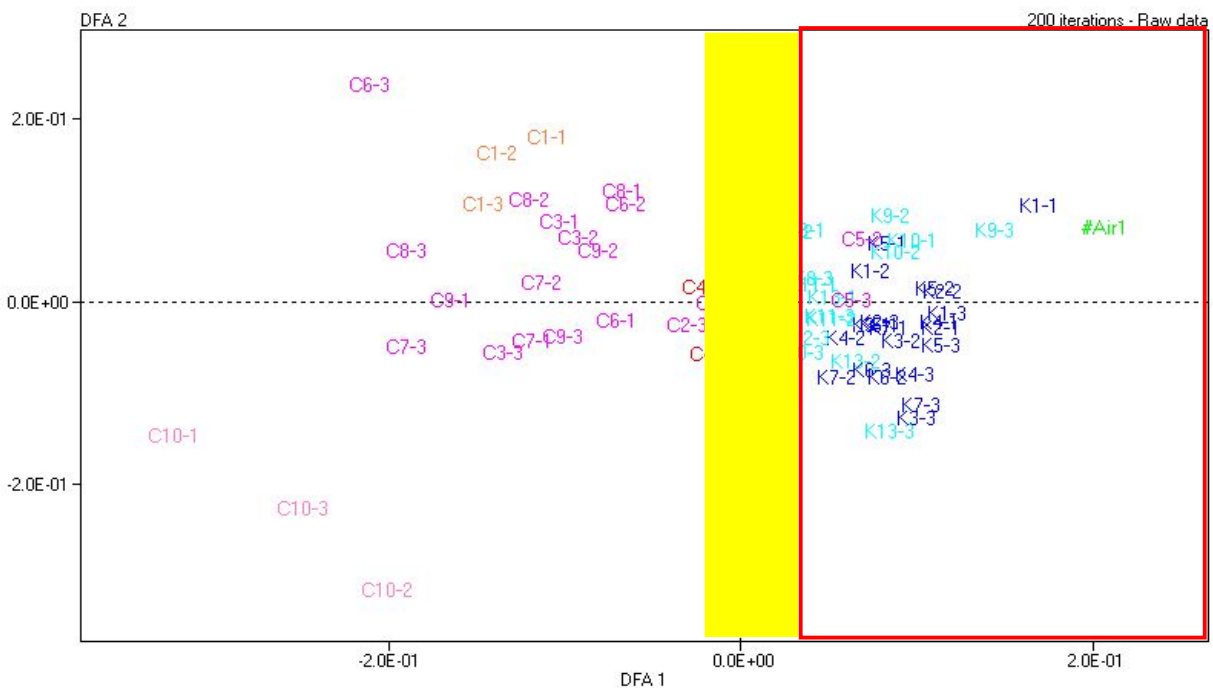


그림 4-3-5. Discrimination Function Analysis (DFA)를 이용한 한국산 김치 39종류와 중국산 김치 30종류의 분류 (양념을 제거한 김치). 중국산과 한국산의 일부가 겹치는 분포를 나타냄.

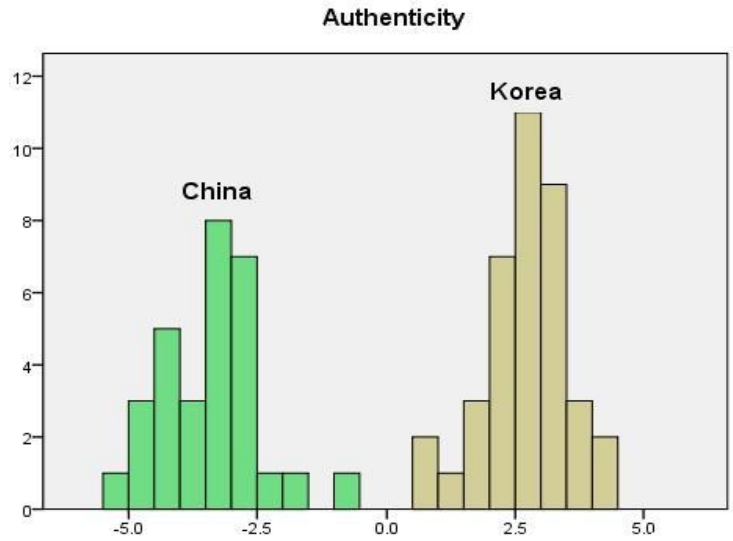


그림 4-3-6. 한국산 및 중국산 김치의 전자코 질량분석 결과의 통계분석을 이용한 Discrimination function 그래프 (양념을 제거한 김치). (왼쪽 황색) 중국산 김치의 분류 분포도; (오른쪽 녹색) 한국산 김치의 분류 분포도. 한국산과 중국산은 분리되는 것처럼 보임. 세로축은 샘플의 수.

표 4-3-2. 전자코 질량분석 결과의 SPSS 판별분석을 통한 김치의 원산지 분석 결과. 총 69개의 샘플 중 중국산 김치 30개와 한국산 김치 39개를 분석하였음. 예측소속집단은 중국산 한국산 모두 100% 정확히 분류되었으며 교차 검증의 경우에도 100% 분류 정확도를 나타내었음.

Authenticity			예측 소속집단		전체
			China	Korea	
원래값	빈도	China	30	0	30
		Korea	1	38	39
	%	China	100	0	100
		Korea	2.6	97.4	100
교차 유효값	빈도	China	27	3	30
		Korea	5	34	39
	%	China	90.0	10.0	100
		Korea	12.8	87.2	100

다. 결론

전자코 질량분석법은 많은 시료의 휘발성 성분을 단시간 내에 분석할 수 있는 매우 유효한 방법이다. 기존의 화학적 감지기를 채택한 1세대 전자코 분석기에 비하여 측정 범위가 매

우 넓어 다양한 종류의 분석에 이용이 가능하다. 또한 각 분자량 값에 해당하는 성분의 이온 강도가 정확히 정량적으로 측정되므로 데이터의 통계적 이용이 매우 자유로울 수 있다.

본 연구에서 전자코 질량분석기를 이용하여 배추와 김치의 원산지 분석을 수행한 결과, 배추와 김치 모두 100% 가까운 정확도로 판별 분석이 이루어졌다. 특기할 만한 사항은 김치의 경우 양념을 제거하지 않고 그대로 분석한 경우에 판별 정확도가 100%로 나왔으나 김치 양념을 제거하고 주재료인 배추만을 분석한 경우에는 판별 정확도가 감소하였다. 우리나라는 현재 배추의 형태보다는 김치의 형태로 중국으로부터 수입하는 물량이 압도적이므로 이 같은 결과는 더욱 중요한 의미를 가지는 것으로 사료된다.

제 4 절 무기염을 이용한 김치의 원산지 판별

1. 연구배경 및 원리

연구배경 및 원리에 대한 내용은 앞서 언급되었으므로 자세한 내용은 생략한다. ICP-MS 분석을 통한 배추와 김치의 원산지 분석 연구의 전체적인 흐름도를 그림 4-4-1에 나타내었다. 주관연구기관과는 달리 본 연구에서는 간섭현상을 배제하기 위한 전처리 없이 통계적으로 유의적인 동위원소 값만을 이용하여 배추와 김치의 원산지 판별을 하고자 하였다.

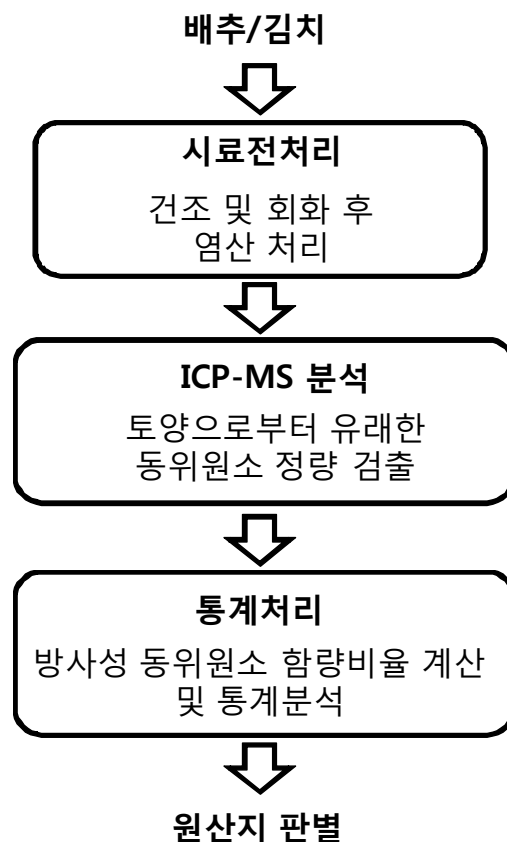


그림 4-4-1. ICP-MS 를 이용한 배추와 김치의 동위원소 함량 분석 및 이를 이용한 통계학적 원산지 판별법의 대략적 연구 흐름도.

2. 실험재료 및 방법

실험에 사용된 시료는 배추의 경우 모두 147종이며 이 중 한국산은 116종, 중국산은 31종이었다. 김치의 경우에는 중국산 41종과 한국산 69종으로 총 110종을 분석하였다. 시료의 준비는 다음과 같이 하였다. 배추의 가식부위 중 임의로 실험에 충분한 양(건조 후 50 g 이상)을 채취하여 수분을 제거하고 분말화 하였다. 분말 5 g을 105 °C에서 24시간 예비건조 후 550 °C에서 5시간 회화하였다. 회화된 시료에 12 N HCl과 3차 증류수를 1:1로 혼합한 용액을 5 ml 넣어 hot plate에서 끓여 분해하고, 3차 증류수로 25 ml로 맞추어 준비하였다. 동위원소의 함량은 ICP-MS (ELAN DTC II, Perkin-Elmer Instruments, Shelton, USA)로 분석하였다. ICP-MS 분석 조건은 아래 표와 같다.

표 4-4-1. ICP-MS의 분석 조건

RF power (W)	1400
Cooling gas flow rate (1 min ⁻¹)	15
Auxiliary gas flow rate (1 min ⁻¹)	1.5
Nebulizer gas flow rate (1 min ⁻¹)	0.1
Sampling cone	Pt
Skimmer cone	Pt
Nebulizer	Teflon concentric nebulizer
Spray chamber	Teflon scott spray chamber
Number of sweeps per reading	30
Sample delay time (s)	90
Rinse time (s)	90 (1% HNO ₃)

3. 무기염을 이용한 배추와 김치의 원산지 분석 결과

Li (Li6, Li7), Mg (Mg24, Mg25, Mg26), Ga (Ga69, Ga71), Sr (Sr84, Sr86, Sr87, Sr88), Cd (Cd106, Cd16,, Cd116, Cd111, Cd112, Cd113, Cd114, Cd116)의 함량을 측정하였다. 아래의 그래프상에서 중국토양과 한국토양간의 차이가 많이 나는 동위원소를 선별하였다. 각 동위원소의 절대 함량은 배추 품종 및 기후 등에 영향을 받기 때문에 각 원소의 총 동위원소 함량과 각각의 동위원소의 함량 비율을 이용하여 비교 분석하였다. 또한 분자량이 겹치는 경우에 (다른 동위원소와의 간섭) 분석비용을 저렴화를 위해 이들 간섭을 무시하고 결과적으로 차이가 나는 원소만을 선별하였다. 그럼에도 차이가 나는 것은 characteristic compound로 선정하였다. 최종적으로 Ga69, Ga71, Sr84, Sr86, Sr87, Sr88, Cd110, Cd111, Cd112, Cd113, Cd114을 선정하여 동위원소의 함량비를 이용하여 SPSS 18.0 통계 패키지로 분석을 수행하였다.

먼저 배추를 이용한 원산지 판별 분석 결과는 다음과 같다. SPSS 판별분석 결과, 동위원소 비율을 이용한 판별법은 전체적으로 70% 이하의 정확도를 나타내었다. 표 2에서 볼 수 있듯이 한국산의 경우에는 69%의 정확도를 나타냈으며, 중국산은 71%의 정확도 판별되었다

(표 4-4-2). ICP-MS 결과의 통계분석은 두 그룹을 완전히 분리하지 못하였으며 각 집단의 분포 또한 매우 넓게 퍼진 양상을 나타내었다 (그림 4-4-2).

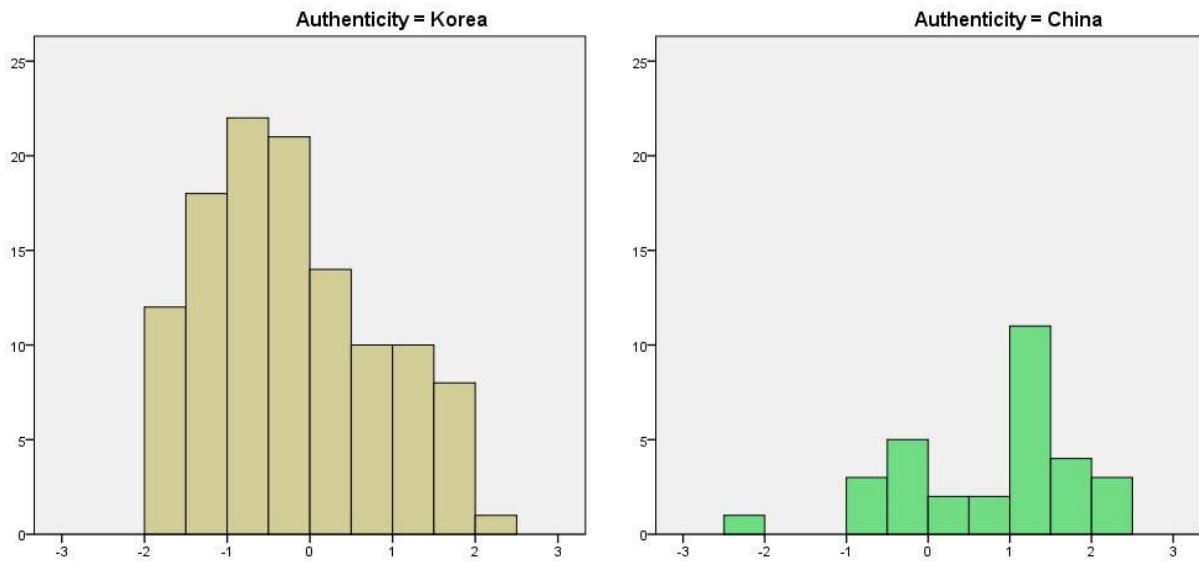


그림 4-4-2. 한국산 및 중국산 배추의 ICP-MS 이용 동위원소 비율 이용한 통계분석 결과의 Discrimination function 그래프. (왼쪽 황색) 한국산 배추의 분류 분포도; (오른쪽 녹색) 중국산 배추의 분류 분포도. 한국산과 중국산의 결과가 상당부분 겹치는 것을 볼 수 있음. 세로축은 샘플의 수.

표 4-4-2. ICP-MS 분석 결과를 이용한 판별분석을 통한 배추의 원산지 판별 결과. 총 147개의 시료 중 중국산 배추 31개와 한국산 배추 116개를 분석하였음.

Authenticity			예측 소속집단		전체
			China	Korea	
원래값	빈도	China	21	10	31
		Korea	35	81	116
	%	China	67.7	32.3	100
		Korea	30.2	69.8	100
교차 유효값	빈도	China	22	9	31
		Korea	36	80	116
	%	China	71.0	29.0	100
		Korea	31.0	69.0	100

김치의 원산지 판별 결과도 배추와 크게 다르지 않았다. 그림 4-4-3에서 볼 수 있듯이 한국산과 중국산 김치의 분포도는 상당부분 겹치는 것을 알 수 있다. 판별 분석 결과를 보면 한국산은 약 80%, 중국산은 약 71% 가량으로 판별이 일치하였다. 전체적으로는 약 76%로 배추의 경우보다는 증가하였으나 전자코 질량분석을 이용한 방법에 비해서는 많이 떨어짐을 알 수 있었다. 동위원소간의 분자량 겹침 현상에 의해 전체적으로 데이터의 정확도가 감소하지 않

았나 하는 추측을 할 수 있다.

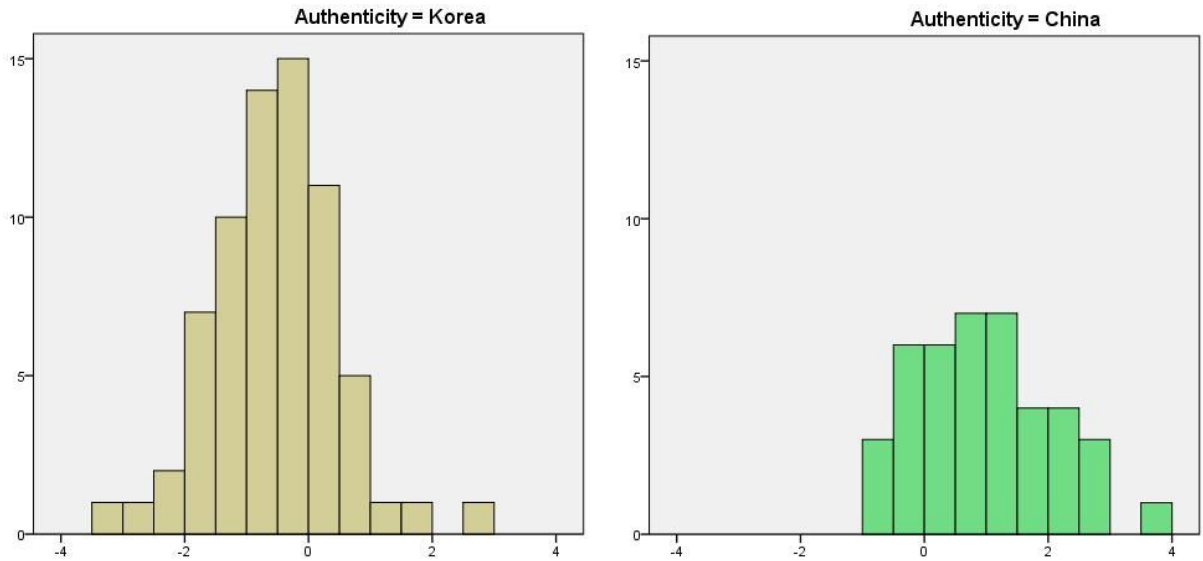


그림 4-4-3. 한국산 및 중국산 김치의 ICP-MS 이용 동위원소 비율 이용한 통계분석 결과의 Discrimination function 그래프. (왼쪽 황색) 한국산 김치의 분류 분포도; (오른쪽 녹색) 중국산 김치의 분류 분포도. 한국산과 중국산의 결과가 상당부분 겹치는 것을 볼 수 있음. 세로축은 샘플의 수.

표 4-4-3. ICP-MS 분석 결과를 이용한 김치의 원산지 판별 분석 결과. 총 147개의 시료 중 중국산 배추 41개와 한국산 배추 69개를 분석하였음.

Authenticity			예측 소속집단		전체
			China	Korea	
원래값	빈도	China	29	12	41
		Korea	14	55	69
	%	China	70.7	29.3	100
		Korea	20.3	79.7	100
교차 유효값 ^a	빈도	China	29	12	41
		Korea	14	55	69
	%	China	70.7	29.3	100
		Korea	20.3	79.7	100

제 5 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	관련분야의 기술 발전에의 기여도
동위원소기술을 이용한 배추의 원산지 판별	배추/김치의 동위원소/미량원소/대사체를 이용한 원산지 판별법 개발	100	<ul style="list-style-type: none"> -중국산과 국산 배추의 판별법으로 활용 -다중원소와 스트론튬 동위원소를 이용한 선형판별분석법을 이용하여 중국산과 한국산 배추를 95% 신뢰수준에서 판별을 하는 방법을 개발하였음
전자코기술을 이용한 배추의 원산지 판별	전자코기술을 이용한 배추/ 김치의 원산지 판별 개발	100	<ul style="list-style-type: none"> -중국산과 국산 김치의 판별법으로 활용 -전자코질량분석 자료를 이용한 선형판별분석법을 이용하여 중국산과 한국산 김치를 95% 신뢰수준에서 판별을 하는 방법을 개발하였음

제 6 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

1. 연구개발 성과

■ SCI 논문 발표 실적 및 계획

- 1) 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, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24, 155-159.
- 2) Lee, A.R., Gautam, M., Kim, J., Shin, W.J., Choi, M.S., Bong, Y.S., Hwang, G.S. and Lee, K.S., 2011, A multianalytical approach for determining the geographical origin of ginseng using strontium isotopes, multielements, and ^1H NMR analysis, *J. Agric. Food Chem.*, 59, 8560-8567.
- 3) Shin, W.J., Ryu, J.S. Park, Y., and Lee, K.S., 2011, Chemical weathering in six major rivers in South Korea, *Geomorphology* 129, 334-341.
- 4) Shin, W.J., Chung, G.S., Lee, D., Lee, K.S., 2011, Dissolved inorganic carbon export from carbonate and silicate catchments estimated from carbonate chemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 15, 2551-2560.
- 5) Kim G.E, Ryu, J.S., Shin, W.J., Bong, Y.S., Lee, K.S., Choi, M.S., 2012, Chemical and isotopic compositions of bottled waters sold in Korea: Chemical enrichment and isotopic fractionation by desalination, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26, 25-31.
- 6) Bong, Y.S., Mukesh, G.M., Lee, K.S., 2012, Origin assessment of domestic and imported beef sold in the Korean markets using stable carbon and oxygen isotopes, *Food Science and Biotechnology*, 21, 233-237.
- 7) Lee, J.E, Wang, P., Kim, G., Kim, G., Park, S., Hwang, Y.S., Lim, Y.P., Lee, E.M, Ham, I., Jo, M.H., An, G.H. 2010, Effect of soil pH on nutritional and functional components of chinese cabbage (*Brassica rapa ssp. campestris*), *Kor. J. Hort. Sci. Technol.* 28(3), 353-362.
- 8) Choi, S.H., Ryu, D.K., Park, S.H., Ahn, K.G., Lim, Y.P., An, G.H., Composition analysis between Kohlrabi (*Brassica oleracea var. gongylodes*) and radish (*Raphanus sativus*), *Kor. J. Hort. Sci. Technol.* 28(3), 469-475.
- 9) Bong, Y.S., Shin, W.J., Mukesh G., Jeong, Y.J., Lee, A.R., Jang, C.S., An, G., Lim, Y.P., Chung, G.S., Lee, K.S., Determining the geographical origin of Chinese cabbages using multielement composition and strontium isotope ratio analyses, *Food Chemistry*, in revision.
- 10) Bong Y.S. Shin W.J., Lee, K.S., Determining the Geographical Origins of Korean and Chinese Kimchi Using Multiple Elements and Strontium Isotopes, under review.

■ 비 SCI 논문 발표 실적

- 1) 봉연식, 류종식, 이광식, 2009, 안정동위원소를 이용한 식품의 원산지 추적과 진위 감별, 자원환경지질, 42, 645-654.
- 2) Kwon, Y.A., Lee, C., Lee, B.D., Choi, S.H., An, G.H., 2010, Discrimination of Astaxanthin Fed Laying Hens and Their Peroxidated Carcasses by Electronic Nose, Kor. J. Poult. Sci., 37, 215-219.
- 3) Jo, M.H., Ham, I.K., Lee, E.M., Lee, J.E., Jiang, N., Lim, Y.P., An, G.H., 2010, Components in Chinese cabbage (*Brassica rapa ssp. campestris*) as affected by soil pH: 6.9 vs. 7.6., J. Agri. Sci., 37 (1), 73-80.

■ 특허출원 실적

- 1) 황금숙, 이광식, 쇠고기 원산지 판별용 바이오마커, 출원번호: 10-2009-0130392 (국내특허출원)
- 2) 안길환, 이광식, 장창순, 류동걸, 무기염을 이용한 한국산 배추와 중국산 배추의 판별 방법, 출원번호 10-2010-0016135 (국내특허출원)
- 3) 이광식, 봉연식, 신우진, 장창순, 안길환, 윤준철, 스트론튬과 티타늄을 이용한 한국산 배추와 중국산 배추의 원산지 판별 방법, 출원번호: 10-2010-0083807 (국내특허출원)
- 4) 황금숙, 이광식, 배추원산지 판별용 바이오마커 (국내특허출원 예정)
- 5) 박종태, 안길환, 이광식, 장창순, 류종걸, 동위원소 비율을 이용한 한국산 김치와 중국산 김치의 판별 방법, 10-2011-0112000, 2011.10.31
- 6) 박종태, 안길환, 이광식, 장창순, 류종걸, 전자코를 이용한 한국산 배추와 중국산 배추의 판별 방법, 10-2011-0111997, 2011.10.31
- 7) 박종태, 안길환, 이광식, 장창순, 류종걸, 전자코를 이용한 한국산 김치와 중국산 김치의 판별 방법, 10-2011-0111999, 2011.10.31

2. 성과활용 계획

■ 기초(연)-충남대에 구축된 원산지 판별 분석용 분석장비의 공동 활용 실시

■ 기초(연)-충남대 사이에 맺어진 MoU를 정신에 맞게 원산지 연구를 위한 공동연구 계속

■ 국립농산물품질관리원시험연구소에 판별 기술 전수 예정

■ 중앙관세분석소의 직원 교육을 통하여 배추/김치 원산지 판별 기술을 전수할 예정

제 7 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

- ▶ 유럽에서 안전한 식품관리를 위하여 2005년 "Trace the origin of food (TRACE, <http://www.trace.eu.org>)"라는 프로젝트가 시작되어 2009년까지 총 5년간 19 백만유로의 연구비가 Fiskeriforskning (The Norwegian Institute of Fisheries and Aquaculture)에서 지급되어 시행중에 있음



그림 6-1. EU Framework Program VI. TRACE 홈페이지의 초기화면

- ▶ TRACE 프로그램은 영국의 Central Science Laboratory의 감독 하에 25개 유럽 국가의 50개의 연구소, 대학, 산업체 그리고 기술센터가 공동 참여하는 EU 6th Framework Program 중의 하나이며, 유럽에서 생산되는 다양한 식품의 원산지 판별 방법을 연구하고 원산지 연구에 기본이 되는 데이터베이스를 구축하는 것임
- ▶ 식품의 원산지 확인을 위하여 이력관리 표지에 geographical origin, production origin 그리고 species origin의 정보를 분석기술 방법으로 제공하여 소비자에게 식품

에 대한 신뢰성을 제공

- ▶ 프로그램에서는 식품의 재배지역과 가공지역 및 품종에 대한 정보를 얻기 위하여 미량원소 (trace element)와 동위원소 (isotope) 분석 기술, 대사체 (metabolite) 분석 기술 그리고 유전자 (DNA) 분석 기술을 주요한 연구 방법으로 채택하고 있음

How to verify the authenticity of food ?

Food Authenticity

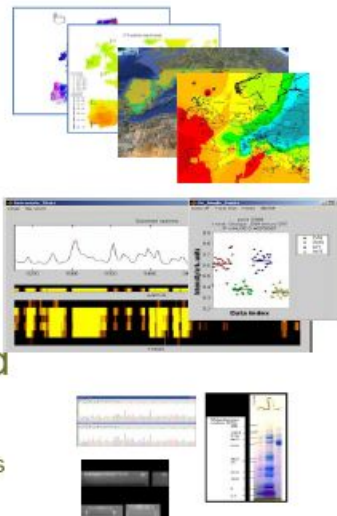
Labelling issues are of increasing concern as the European consumer becomes more discerning about food purchases. The information on a label, related to the claims made of that product, is generally limited to compositional and nutrition data. Many labelling claims that relate to perceived added value are rarely supported by analytical data, leaving regulators to rely solely on paper auditing procedures to monitor compliance. This is particularly important with the growth and promotion of "added value" regional foods such as those produced under "Organic" and "Designated Origin" labels. TRACE will address this deficiency by supplying analytical specifications for labelling issues relating to food origin, especially in areas that currently rely mainly on a written specification e.g. geographical origin and production origin. TRACE will develop generic low cost analytical tools that for use in the traceability infrastructure for verifying 3 types of origin: geographical origin, production origin and species origin.

To verify the food origin, different methods can be used:

- [Trace elements and isotopes methods](#)
- [Rapid and profiling methods](#)
- [Molecular biology methods](#)
- [Chemometrics](#)

TRACE key outputs: verifying origin

- Determining geographical origin
 - providing objective evidence on geographical origin to industry to assure the consumer
- Food assurance systems
 - Characterising foods through spectroscopic fingerprinting
- Methods for species/variety id
 - Honey, cereal, meat
 - Generic methods for plant species
 - Molecular database of methods and sequences



- ▶ 현재 2차 "Trace the origin of food (TRACE)"을 기획중임

제 8 장 참고문헌

- Aggarwal, J., Mauche-Habicht, J., Juarez, C., 2008, Application of heavy stable isotopes in forensic isotope geochemistry: a review. *Appl. Geochem.*, 23, 2658-2666.
- Angerosa, F., Bréas, O., Contento, S., Guillou, C., Reniero, F., Sada, E., 1999, Application of stable isotope ratio analysis to the characterization of the geographical origin of olive oils. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 1013-1017.
- Aramendía, M., Marinas, A., Marina, J., Moreno, J., Moalem, M., Rallo, L., Urbano, F., 2007, Oxygen-18 measurement of Andalusian olive oils by continuous flow pyrolysis/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 21, 487-496.
- Almeida, C.M., Vasconcelos, M.T.S.D., 2001, ICP-MS determination of strontium isotope ratios in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 607-611.
- Ampuero, S., Zesiger, T., Gustafsson, V., Lunden, A., Bosset, J., 2002, Determination of trimethylamine in milk using an MS based electronic nose. *European Food Research and Technology* 214, 163-167.
- Anderson, K.A., Magnuson, B.A., Tschirgi, M., Smith, B., 1999, Determining the geographic origin of potatoes with trace metal analysis using statistical and neural network classifiers, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1568-1575.
- Ariyama, K., Aoyama, Y., Mochizuki, A., Homura, Y., Kadokura, M., Yasui, A., 2007, Determination of the geographical origin of onions between three main production areas in Japan and other countries by mineral composition, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 347-354.
- Barbaste, M., Robinson, K., Guilfoyle, S., Medina, B., Lobinski, R., 2002, Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 135-137.
- Beard, B.L., Johnson, C.M., 2000, Strontium isotope composition of skeletal material can determine the birth place and geographic mobility of humans and animals, *Journal of Forensic Sciences*, 45, 1049-1061
- Bahar, B., Monahan, F.J., Moloney, A.P., O'kiely, P., Scrimgeour, C.M., 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.*, 19, 1937-1942.
- Bahar, B., Schmidt, O., Moloney, A.P., Scrimgeour, C.M., Begley, I.S., Monahan, F.J., 2008, Seasonal variation in the C, N and S stable isotope composition of retail organic and conventional Irish beef. *Food Chem.*, 106, 1299-1305.
- Boner, M., Förstel, H., 2004, Stable isotope variation as a tool to trace the authenticity of

- beef. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 301-310.
- Bong, Y.-S., Lee, K.-S., Shin, W.-J., 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.*, 22, 1-4.
- Bong, Y.-S., Ryu, J.-S., Lee, K.-S., 2009, Characterizing the origins of bottled water on the South Korean market using chemical and isotopic compositions. *Anal. Chim. Acta*, 631, 189-195.
- Bong, Y.S., Mukesh, G.M., Lee, K.S., 2012, Origin assessment of domestic and imported beef sold in the Korean markets using stable carbon and oxygen isotopes, *Food Science and Biotechnology*, 21, 233-237.
- 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.*, 19, 3442-3450.
- Branch, S., Burke, S., Evans, P., Fairman, B., Briche, C., 2003, A preliminary study in determining the geographical origin of wheat using isotope ratio inductively coupled plasma mass spectrometry with ^{13}C , ^{15}N mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 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.*, 12, 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.*, 20, 3205-3212.
- Brencic, M. and Vreca, P., 2007, Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in bottled waters on the Slovene market. *Food Chem.*, 101, 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.*, 16, 2286-2290.
- Brunner, M., Katona, R., Stefánka, Z., Prohaska, T., 2010, Determination of the geographical origin of processed spice using multielement and isotopic pattern on the example of Szegedi paprika, *European Food Research and Technology*, 231, 623-634.
- Calderone, G., Nault, N., Guillou, C., Reniero, F., Cortes, A.I.B., 2005, Analysis of the ^{13}C natural abundance of CO_2 gas from sparkling drinks by gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 19, 701-705.
- Calderone, G., Guillou, C., 2008, Analysis of isotopic ratios for the detection of illegal watering of beverages. *Food Chem.*, 106, 1399-1405.

- Camin, F., Wietzerbin, K., Blanch Cortes, A., Haberhauer, G., Lees, M., Versini, G., 2004, Application of multielement stable isotope ratio analysis to the characterization of French, Italian, and Spanish cheese. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 6592-6601.
- Camin, F., Bontempo, L., Heinrich, K., Horacek, M., Kelly, S.D., Schlicht, C., Thomas, F., Monahan, F.J., Hoogewerff, J., Rossmann, A., 2007, Multi-element (H, C, N, S) stable isotope characteristics of lamb meat from different European regions. *Anal. Bioanal. Chem.*, 389, 309-320.
- Camin, F., Perini, M., Colombari, G., Bontempo, L., Versini, G., 2008, Influence of dietary composition on the carbon, nitrogen, oxygen and hydrogen stable isotope ratio of milk. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 22, 1690-1696.
- Choi, S.-M., Lee, H.-S., Lee, G.-H., Han, J.-K., 2008, Determination of the strontium isotope ratio by ICP-MS ginseng as a tracer of regional origin. *Food Chem.*, 108, 1149-1154.
- Clark, I.D., Fritz, P., 1997, *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, 328p.
- Crittenden, R.G., Andrew, A.S., LeFournour, M., Young, M.D., Middleton, H., Stockmann, R., 2007, Determining the geographic origin of milk in Australasia using multi-element stable isotope ratio analysis. *Int. Dairy J.*, 17, 421-428.
- del Nogal Sanchez, M., Perez Pavon, J. L., Fernandez Laespada, M. E., Garcia Pinto, C., Moreno Cordero, B., 2005, Factors affecting signal intensity in headspace mass spectrometry for the determination of hydrocarbon pollution in beach sands. *Analytical and bioanalytical chemistry* 382, 372-380.
- Fabani, M.P., Arrúa, R.C., Vázquez, F., Diaz, M.P., Baroni, M.V., Wunderlin, D.A., 2010, Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines, *Food Chemistry*, 119, 372-379.
- Faure, 1986, *Principles of isotope geology* (2nd ed.), John Wiley and Sons, New York., 589pp.
- Förstel, H., 2007, The natural fingerprint of stable isotopes-use of IRMS to test food authenticity. *Anal. Bioanal. Chem.*, 388, 541-544.
- Franke, B.M., Koslitz, S., Micaux, F., Piantini, U., Maury, V., Pfammatter, E., Wunderli, S., Gremaud, G., Bosset, J.-O., Hadorn, R., Kreuzer, M., 2008, Tracing the geographic origin of poultry meat and dried beef with oxygen and strontium isotope ratios. *Eur. Food Res. Technol.*, 226, 761-769.
- Fortunato, G., Memic, K., wunderli, S., Pillonel, L., Bosset, J.O., Gremaud, G., 2004, Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 227-234.
- García-Ruiz, S., Moldovan, M., Fortunato, G., Wunderli, S., García Alonso, J.I., 2007, Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders, *Analytica Chimica Acta*, 590, 55-60.
- Giacomo, F.D., Signore, A.D., Giaccio, M., 2007, Determining the geographic origin of potatoes using mineral and trace element content, *Journal of Agricultural and Food*

- Chemistry, 55, 860-866.
- Gómez, M.M.C., Feldmann, I., Jakubowski, N., Andersson, J.T., 2004, Classification of German white wines with certified brand of origin by multielement quantitation and pattern recognition techniques, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 2962-2974.
- Gonzálvez, A., Llorens, A., Cervera, M.L., Armenta, S., Guardia, M., 2009, Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia, *Food Chemistry*, 112, 26-34.
- Goodacre, R., Roberts, L., Ellis, D. I., Thorogood, D., Reader, S. M., Ougham, H., King, I., 2007, From phenotype to genotype: whole tissue profiling for plant breeding. *Metabolomics* 3, 489-501.
- Grube, M., Lin, J. G., Lee, P. H., Kokorevicha, S., 2006, Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. *Geoderma* 130, 324-333.
- García-Ruiz, S., Moldovan, M., Fortunato, G., Wunderli, S., 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*, 590, 55-66.
- Georgi, M., Voerkeliu, S., Rossmann, A., Braßmann, J., Schnitzler, W.H., 2005, Multielement isotope ratios of vegetables from integrated and organic production. *Plant and Soil*, 275, 93-100.
- Ghidini, S., Ianieri, A., Zanardi, E., Conter, M., Boschetti, T., Iacumin, P., Bracchi, P.G., 2006, Stable isotopes determination in food authentication: a review. *Ann Fac Medic Vet di Parma*, 26, 193-204.
- Gimenez, M., Salazar, D., Solana, I., 1999, Regional origin assignment of red wines from Valencia (Spain) by ²H NMR and ¹³C IRMS stable isotope analysis of fermentative ethanol. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 2645-2652.
- González-Martin, I., González-Pérez, C., Hernández Méndez, J., Marqués-Macias, E., Sanz Poveda, F., 1999, Use of isotope analysis to characterize meat from Iberian-breed swine. *Meat Sci.*, 52, 437-441.
- Gremaud, G., Quaille, S., Piantini, U., Pfammatter, E., Corvi, C., 2004, Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters. *Eur. Food Res. Technol.*, 219, 97-104.
- Gremaud, G., Hilker, 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., 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*, 49, 329-335.
- Guo, B.L., Wei, Y.M., Pan, J.R., 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., Woolfe, M., 2008, Verifying the geographical origin of beef: The application of multi-element isotope and trace element analysis. *Food Chem.*, 107, 506-515.
- Hegerding, L., Seidler, D., Danneel, H.J., Gessler, A., Nowak, B., 2002, Oxygen isotope-ratio-analysis for the determination of the origin of beef. *Fleischwirtschaft*, 82, 95-100.
- Houerou, G., Kelly, S.D., 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.*, 13, 1257-1262.
- Jeong, M.-S., 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.*, 40, 135-140.
- Kawasaki, A., Oda, H., Hirata, T., 2002, Determination of strontium isotope ratio of brown rice for estimating its provenance, *Soil Science and Plant Nutrition*, 48, 635-640.
- Kelly, S., Heaton, K., Hoogewerff, J., 2005, Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis, *Trends in Food Science & Technology*, 16, 555-567.
- Kelly, S.D., Baxter, M., Chapman, S., Rhodes, C., Dennis, J., Brereton, P., 2002, The application of isotopic and elemental analysis to determine the geographical origin of premium long grain rice. *Eur Food Res. Technol.*, 214, 72-78.
- Kim, E.-Y., Kim, J.-H., Lee, N.-Y., Kim, S.-J., 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.*, 35, 818-824.
- Kment, P., Mihaljevič, M., Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., Rohlová, L., 2005, Differentiation of Czech wines using multielement composition-A comparison with vineyard soil, *Food Chemistry*, 91, 157-165.
- Knobbe, N., Vogl, J., Pritzkow, W., Panne, U., Fry, H., Lochotzke, H.M., Preiss-Weigert, A. 2006, C and N stable isotope variation in urine and milk of cattle depending on the diet. *Anal. Bioanal. Chem.*, 386, 104-108.
- Kornel, B.E., Werner, R., Rossmann, A., 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.* 205, 19-24.
- Košir, I.J., Kocjančič, M., Ogrinc, N., 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*, 429, 195-206.
- Lee, N.-Y., Bae, H.-R., Noh, B.S., 2006, Discrimination of geographical origin of mushroom

- (*Tricholoma matsutake*) using near infrared spectroscopy. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 38, 835-837.
- Lee, W.-M., Lee, J.-W., Jung, J.-W., Lee, H.-E., Cho, M.-C., 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., Choi, S.-M., 2007, Nitrogen and carbon isotope responses of Chinese cabbage and chrysanthemum to the application of liquid pig manure. *Plant Soil*, 295, 67-77.
- Lin, G.P., Rau, Y.H., Chen, Y.F., Chou, C.C., Fu, W.G., 2003, Measurement of δD and $\delta^{18}O$ stable isotope ratios in milk. *J. Food Sci.*, 68, 2192-2195.
- Marsili, R. T., 2000, Shelf-life prediction of processed milk by solid-phase microextraction, mass spectrometry, and multivariate analysis. *Journal of agricultural and food chemistry* 48, 3470-3475.
- Marti, M. P., Boque, R., Riu, M., Busto, O., Guasch, J., 2003, Fast screening method for determining 2, 4, 6-trichloroanisole in wines using a headspace-mass spectrometry (HS-MS) system and multivariate calibration. *Analytical and bioanalytical chemistry* 376, 497-501.
- Marti, M. P., Busto, O., Guasch, J., Boque, R., 2005a, Electronic noses in the quality control of alcoholic beverages. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24, 57-66.
- Marti, M. P., Pino, J., Boque, R., Busto, O., Guasch, J., 2005b, Determination of ageing time of spirits in oak barrels using a headspace-mass spectrometry (HS-MS) electronic nose system and multivariate calibration. *Analytical and bioanalytical chemistry* 382, 440-443.
- Manca, G., Camin, F., Coloru, G.C., Del Caro, A., Depentori, D., Franco, M.A., Versini, G., 2001, Characterization of the geographical origin of Pecorino Sardo cheese by casein stable isotope ($^{13}C/^{12}C$ and $^{15}N/^{14}N$) ratios and free amino acid ratios. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 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 CO₂ bubbles of sparkling wine: detecting C₄ sugar additions. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 2625-2631.
- Montgomery, J., Evans, J.A., Wildman, G., 2006, $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotope composition of bottled British mineral waters for environmental and forensic purposes. *Appl. Geochem.*, 21, 1626-1634.
- Moreda-Piñeiro, A., Fisher, A., Hill, S.J., 2003, The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data, *Journal of Food Composition and Analysis*, 16, 195-211.
- Nakano, T., Na, C.K., Tazawa, K., 1993, Atmospheric origin of Sr in land plants inferred from the isotopic ratio, *Annu. Rep. Inst. Geosci. Univ. Tsukuba*, 19, 83-86.
- Nakashita, R., Suzuki, Y., Akamatsu, F., Iizumi, Y., Korenaga, T., Chikaraishi, Y., 2008,

- Stable carbon, nitrogen, and oxygen isotope analysis as a potential tool for verifying geographical origin of beef. *Anal. Chim. Acta*, 617, 148-152.
- Oda, H., Kawasaki, A., Hirata, T., 2001, Determination of the geographic origin of brown-rice with isotope ratios of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, *Analytical Sciences*, 17, i1627-i1630.
- Perez Pavon, J. L., del Nogal Sanchez, M., Garcia Pinto, C., Fernandez Laespada, M. E., Moreno Cordero, B., 2004, Determination of methyl tert-butyl ether in gasoline: a comparison of three fast methods based on mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1048, 133-139.
- Perez Pavon, J. L., del Nogal Sanchez, M., Pinto, C. G., Fernandez Laespada, M. E., Cordero, B. M., Pena, A. G., 2006, Strategies for qualitative and quantitative analyses with mass spectrometry-based electronic noses. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 25, 257-266.
- Peris, M., Escuder-Gilabert, L., 2009, A 21st century technique for food control: Electronic noses. *Analytica Chimica Acta* 638, 1-15.
- Pillonel, L., Badertscher, R., Casey, M., Meyer, J., Rossmann, A., Schlichtherle-Cerny, H., Tabacchi, R., Bosset, J.O., 2005, Geographic origin of European Emmental cheese: Characterisation and descriptive statistics, *International Dairy Journal*, 15, 547-556.
- Padovan, G.J., De Jong, D., Rodrigues, L.P., Marchini, J.S., 2003, Detection of adulteration of commercial honey samples by the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratio. *Food Chem.*, 82, 633-636.
- Perez, A.L., Smith, B.W., 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.*, 54, 4506-4516.
- Piasentier, E., Valusso, R., Camin, F., Versini, G., 2003, Stable isotope ratio analysis for authentication of lamb meat. *Meat Sci.*, 64, 239-247.
- Pillonel, L., Badertscher, R., Froidevaux, P., Haberhauer, G., Hölzl, S., Horn, P., Jakob, A., Pfammatter, E., Piantini, U., Rossmann, A., Tabacchi, R., Bosset, J.O., 2003, Stable isotope ratios, major, trace and radioactive elements in emmental cheeses of different origins. *Food Sci. Technol.*, 36, 615-623.
- Pupin, A.M., Dennis, M.J., Parker, I., Kelly, S., Bigwood, T., Toledo, M.C.F., 1998, Use of isotopic analyses to determine the authenticity of Brazilian orange juice (*Citrus sinensis*). *J. Agric. Food Chem.*, 46, 1369-1373.
- Redondo, R., Yélamos, J.G., 2005, Determination of CO_2 origin (natural or industrial) in sparkling bottled waters by $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio analysis. *Food Chem.*, 92, 507-514.
- Renou, J.P., Deponge, C., Gachon, P., Bonnefoy, J.C., Coulon, J.B., Garel, J.P., Verite, R., 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.*, 85, 63-66.
- Ritz, P., Gachon, P., Garel, J.P., Bonnefoy, J.C., Coulon, J.B., Renou, J.P., 2005, Milk

- characterization: effect of the breed. *Food Chem.*, 91, 521-523.
- Roh, J.-H., Lee, S.-M., Kim, Y.-B., Lee, T.-S., 2003, Discriminating domestic soybeans from imported soybeans by 20 MHz pulsed NMR. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 35, 653-659.
- Rossmann, A., Reniero, F., Moussa, I., Schmidt, H.-L., Versini, G., Merle, M.H., 1999, Stable oxygen isotope content of water of EU data-bank wines from Italy, France and Germany. *Food Res. Technol.*, 208, 400-407.
- Rossmann, A., Haberhauer, G., Holzl, S., Horn, P., Pichlmayer, F., Voerkelius, S., 2000, The potential of multielement stable isotope analysis for regional origin assignment of butter. *Eur. Food Res. Technol.*, 211, 32-40.
- Rossmann, A., 2001. Determination of stable isotope ratios in food analysis. *Food Reviews Int.*, 17, 347-381.
- Rummel, S., Hoelzl, S., Horn, P., Rossmann, A., 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.
- Rock, F., Barsan, N., Weimar, U., 2008, Electronic nose: current status and future trends. *Chemical reviews* 108, 705-725.
- Rodushkin, I., Bergman, T., Douglas, G., Engström, E., Sörlin, D., Baxter, D.C., 2007, Authentication of Kalix (N.E. Sweden) vendace caviar using inductively coupled plasma-based analytical techniques: Evaluation of different approaches, *Analytica Chimica Acta*, 583, 310-318.
- Rummel, S., Hoelzl, S., Horn, P., Rossmann, A., Schlicht, C., 2010, The combination of stable abundance ratios of H, C, N and S with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for geographical origin assignment of orange juices, *Food Chemistry*, 118, 890-900.
- Saevels, S., Lammertyn, J., Berna, A. Z., Veraverbeke, E. A., Di Natale, C., 2004, An electronic nose and a mass spectrometry-based electronic nose for assessing apple quality during shelf life. *Postharvest biology and technology* 31, 9-19.
- Saito, K., Matsuda, F., 2010, Metabolomics for functional genomics, systems biology, and biotechnology. *Annual review of plant biology* 61, 463-489.
- Sacco, D., Brescia, M.A., Buccolieri, A., Caputi Jambrenghi, A., 2005, Geographical origin and breed discrimination of Apulian lamb meat samples by means of analytical and spectroscopic determinations. *Meat Sci.*, 71, 542-548.
- Schmidt, O., Quilter, J.M., Bahar, B., Moloney, A.P., Scrimgeour, C.M., Begley, I.S., Monahan, F.J., 2005, Inferring the origin and dietary history of beef from C, N and S stable isotope ratio analysis. *Food Chem.*, 91, 545-549.
- Serra, F., Guillou, C.G., Reniero, F., Ballarin, L., Cantagallo, M.I., Wieser, M., Iyer, S.S., Héberger, K., Vanhaecke, F., 2005, Determination of the geographical origin of ree coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 19, 2111-2115.
- Shepherd, L. V. T., Fraser, P., Stewart, D., 2011, Metabolomics: a second-generation platform

- for crop and food analysis. *Bioanalysis* 3, 1143-1159.
- Shulaev, V., Cortes, D., Miller, G., Mittler, R., 2008, Metabolomics for plant stress response. *Physiologia Plantarum* 132, 199-208.
- Smidt, E., Meissl, K., 2007, The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. *Waste management* 27, 268-276.
- Schwägele, 2005, Traceability from a European perspective, *Meat Science*, 71, 164-173.
- Simpkins, W.A., Patel, G., Harrison, M., Goldberg, D., 2000, Stable carbon isotope ratio analysis of Australian orange juices. *Food Chem.*, 70, 385-390.
- Stocker, A., Rossmann, A., Kettrup, A., Bengsch, E., 2006, Detection of royal jelly adulteration using carbon and nitrogen stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20, 181-184.
- Swoboda, S., Brunner, M., Boulyga, S.F., Galler, P., Horacek, M., Prohaska, T., 2008, Identification of Marchfeld asparagus using Sr isotope ratio measurements by MC-ICP-MS. *Anal. Bioanal. Chem.*, 390, 487-494.
- Suhaj, M., Koreňovská, M., 2005, Application of elemental analysis for identification of wine origin, A review, *Acta Alimentaria*, 34, 393-401.
- Susanne, V., Gesine, L., Susanne, R., Christophe, Q., Gerhard, H., Malcolm, B., Christophe, B.-P., Peter, D.I., Stefa, H., Jurian, H., Emmanuel, P., Marleen, V.B., Henriette, U., 2010, Strontium isotopic signatures of natural mineral waters, the reference to a simple geological map and its potential for authentication of food, *Food Chemistry*, 118, 933-940.
- Swoboda, S., Brunner, M., Boulyga, S.F., Galler, P., Horacek, M., Prohaska, T., 2008, Identification of Marchfeld asparagus using Sr isotope ratio measurements by MC-ICP-MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390, 487-494.
- Taylor, V.F., Longrich, H.P., Greenough, J.D., 2003, Multielement analysis of Canadian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and multivariate statistics, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 856-860.
- Wilson, A. D., Baietto, M., 2009, Applications and advances in electronic-nose technologies. *Sensors* 9, 5099-5148.
- van der Merwe, N.J., Lee-Thorp, J.A., Thackeray, J.F., Hall-Martin, A., Kruger, F.J., Coetzee, H., Bell, R.H.V., Lindeque, M., 1990, Source-area determination of elephant ivory by isotopic analysis. *Nature*, 346, 74-746.
- Wagner, H., 2005, Stable isotope signatures-a method for the determination of the geographic origin?. *Mitteilungsblatt det Fleischforschung Kulmbach*, 44, 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.*, 374, 886-890.
- Zhang, X.M., Park, S.I., 2009, A survey of the Chinese's preference for kimchi to expand Chinese market in Shandong province, *Korean Journal of Food & Nutrition*, 22, 526-541 (in Korean with English abstract).

Zhao, H., Guo, B., Wei, Y., Zhang, B., Sun, S., Zhang, L., Yan, J., 2011, Determining the geographic origin of wheat using multielement analysis and multivariate statistics, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 4397-4402.

주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 배추 원산지 판별 기술 개발 사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 배추 원산지 판별 기술 개발 사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다.