

총 설

식품의 원산지 판별분석

최진영¹ · 방경환² · 한기영 · 노봉수*
서울여자대학교 식품공학과, ¹한북대학교 식품영양학과,
²농촌진흥청 국립원예특작과학원 인삼특작부

Discrimination Analysis of the Geographical Origin of Foods

Jin-Young Choi¹, Kyong-Hwan Bang², Kee-Young Han, and Bong-Soo Noh*

Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University

¹Department of Food and Nutritional Sciences, Hanbuk University

²Ginseng Research Division, National Institute of Horticultural and Herbal Science, Rural Development Administration

Abstract Consumers are increasingly concerned about the origin of foods, so the geographical origin of foods has been a major topic of debate and extensive research. Various instrumental methods (e.g. high performance liquid chromatography (HPLC), gas chromatography (GC), capillary electrophoresis (CE), electronic nose, near-infrared spectroscopy (NIRS), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), DNA analysis, multi-isotope analysis) in conjunction with statistical analysis, were developed and applied in attempt to provide reliable answers to their geographical origin. This study reviews current developments in the application of various methods for a clear geographical origin of foods. The limitation of discrimination analysis for geographical origin was also discussed.

Keywords: Foods, Geographical origin, Instrumental analysis, Statistical analysis, Discrimination

서 론

식품의 원산지 표기는 자신이 제조, 생산, 판매한 제품의 품질이 우수하고 독특한 맛을 가졌거나 또는 안전하다는 것을 소비자들에게 믿게 하기 위하여 이를 마케팅의 목적으로 활용하는 데에서 시작하였다. 한 지역의 특산물에는 그 지역의 기후나 토양 조건으로 인한 특성, 제조방법뿐만 아니라 문화나 역사적으로 의미 있는 사실이 연관되어져 있어 전통성을 가지게 되는데, 이처럼 지역의 특산물이라고만 알아 왔던 식품들이 국가 간의 물량이 확대 교환되면서 외국산 농산물뿐만 아니라 가공제조품의 원산지도 경쟁시장에서 각축을 벌이고 있다. 각 나라마다 제품에 대한 우수성을 알리기 위한 전략의 하나로 원산지 표시제를 활발히 활용하고 있는 실정이다.

원산지 표기가 특정 제품을 선택할 수도 있고 거부할 수도 있는 방법으로 활용가능하기 때문에 원산지 표기를 정확하게 하는 것이 매우 중요한 일이 되었고, 식품에 따라서 여러 국가의 원료가 혼합되어 있는 경우 수입산이라고 표시하고 있으나 보다 구체적으로 해당 국가나 지역을 표시하여 소비자의 알 권리를 보호해 줄 수 있는 정확한 원산지 표시제를 실시하기에 이르렀다. 명확한 원산지 표시를 한 좋은 품질의 식품들에 대한 소비자들

의 관심이 급격하게 증가하고 있다.

유럽연합에서는 PDO(Protected Designation of Origin, 원산지 표시 보호제), PGI(Protected Geographical Indication, 지리적 표시 보호제), TSG(Traditional Speciality Guaranteed, 전통 특산물 인증제)와 같은 식품 표시 보호제에 대한 참여를 장려하고 있다. 이것은 식품의 원산지를 판별하는 적절한 기술이 매우 많이 필요하다는 것을 의미한다.

원산지간 차이를 유발하는 요인들은 Fig. 1과 같이 크게 5가지로 구분해서 생각해 볼 수 있다. 어떤 품종을 선택을 하느냐에 따라서 달라질 수 있는데, 쌀의 경우 우리나라에서 200여 가지로 생산되고 있어서 품종 간에 차이가 많기 때문에 국내산 쌀과 수입산 쌀 간의 원산지를 판정하는 데에 어려움이 많다. 기후조건에 따라 식물체가 영양섭취를 하는 정도 즉 대사작용의 차이에 의해서도 원료 및 제품의 품질이 다르게 나타날 수 있다. 예를 들어 가뭄이 든 시기에 생산된 포도주와 그렇지 않은 경우 포도 맛의 급격한 차이를 가져와 원산지 판별에도 큰 영향을 미친다. 토양 또한 중요한 요인이 되는데 오랫동안 농사를 지어 지력이 약화되어 각종 영양소가 공급되는 정도가 다를 수 있기 때문이다. 이외에도 재배조건이 다르기 때문에 같은 포도주라도 어떤 과수원에서 수확하였느냐에 따라 다소 차이가 나며 이러한 차이가 제품 품질의 차별화를 가져오는 요인이 되기도 한다. 재배조건뿐만 아니라 어떻게 가공 처리하는가의 문제 또한 중요하다. 치즈생산의 경우 숙성시 사용되는 미생물의 종류에 따라 각기 독특한 향기를 갖는 제품을 생산할 수 있다. 이러한 문제들이 한 가지 요인에 의해서만 이루어지는 것이 아니라 복합적으로 작용하여 이루어지기 때문에 분석에 의해 한 가지 성분만을 대상으로 하기보다는 여러 가지 성분의 복합적 양상인 패턴을 바탕으로 판별하기에 이르렀고 이런 패턴을 잘 표현할 수 있는 분석방

*Corresponding author: Bong-Soo Noh, Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, Seoul 139-774, Korea

Tel: 82-2-970-5636

Fax: 82-2-970-9937

E-mail: bsnoh@swu.ac.kr

Received July 23, 2012; revised September 11, 2012;

accepted September 20, 2012

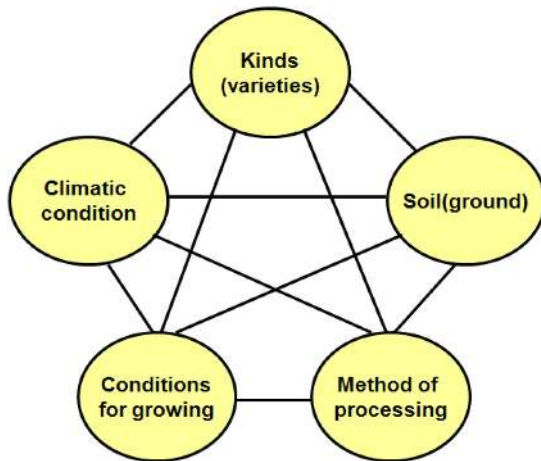


Fig. 1. Five factors induced to the differences in the geographical origin of food products.

법 등이 활용되고 있다.

국내 유통 중인 식품 원료 중 선정한 식물성 원료 16종 139품목에 대한 농약 잔류량을 분석한 결과 19품목에서 농약이 검출되었다. 인삼(건삼, 수삼, 분말, 농축액)은 6품목에서 chlorpyrifos, quitozene, BHC(benzene hexachloride)가, 홍삼의 경우 1품목에서 quitozene, BHC가, 운지버섯은 3품목에서 chlorpyrifos가, 구기자 3품목에서 chlorpyrifos와 α -endosulfan이, 쑥 1품목과 오미자 2품목에서 검출된 농약은 chlorpyrifos이었고, 천궁은 3품목에서 chlorpyrifos, aldrin, α -endosulfan, tecnazene이 검출되었다(1). 나라마다 허용된 농약과 잔존량에 차이가 있어 이를 이용하여 원산지를 판별할 수도 있다. 중국에서는 현재 대한민국에서 사용이 금지된 농약들을 사용하고 있어 이들 농약 성분 검출로 쉽게 판별이 가능하기도 하다.

원산지 판별 방법은 최근 관심을 갖기 시작한 분야로 기존의 이화학적인 성분분석에 의한 판별방법은 분석소요시간과 비용의 손실이 크고 실험오류가 발생하기 쉬운 단점이 있어 근래에는 식품의 원산지판별에 근적외선 분광분석법, 전자코 등 전처리 과정 없이 분석이 가능한 다양한 비파괴 기술이 도입되고 있다(2).

여기서는 그동안 원산지 판별에 활용되었던 분석방법을 토대로 살펴보고, 식품별로 원산지를 판별한 연구가 어떻게 진행되었는지 그리고 각 분석기술들이 무엇이 문제였는지 또한 원산지를 판별하는데 한계점으로 대두되는 문제들에 대하여 살펴보고자 한다.

분석방법

원산지 판별에 많이 활용된 분석기기로는 mass spectrometry를 원리로 한 isotope ratio mass spectrometry(IRMS), inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS), gas chromatography mass spectrometry(GC-MS) 등이 있으며 spectroscopy 원리를 토대로 한 nuclear magnetic resonance(NMR), infrared spectroscopy(IR), 형광물질을 분석하는 fluorescence spectroscopy 등이 있으며, 무기염류 및 중금속을 측정 분석하는 atomic absorption spectroscopy(AAS) 등이 있다. 한편 특정 성분을 분리하여 분리된 성분을 토대로 원산지를 판별하는 방법으로 high performance liquid chromatography(HPLC), 미량의 대사산물이나 휘발성분을 분석하여 측정할 수 있는 gas chromatography(GC), 전기영동 방법을 이용하여 분리하는 capillary electrophoresis(CE) 등이 분리기술을 바

Table 1. Overview of analytical techniques which can be used for determination of the geographical origin of food products

Principle	Specific forms of the technique
Spectroscopy	Low resolution NMR
	High resolution NMR
	Fourier transform IR (FTIR)
	Mid-infrared IR (MIR)
	Near-infrared IR (NIR)
	Front-face fluorescence spectroscopy
	Atomic absorption spectroscopy (AAS)
Mass spectrometry	Atomic emission spectroscopy (AES)
	Continuous flow IRMS (CF-IRMS)
	Dual inlet IRMS (DI-IRMS)
Separation	Gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)
	High performance liquid chromatography (HPLC)
	Gas chromatography (GC)
Others	Capillary electrophoresis (CE)
	Electronic nose
	Polymerase chain reaction (PCR)
	Sensory analysis

탕으로 하고 있다(3). 이외에도 센서기술을 이용하여 패턴분석을 활용한 전자코, polymerase chain reaction을 적용하여 DNA 구조를 밝힘으로써 식품의 원료 및 제품의 원산지를 판별하는 방법이 있으며 미네랄이나 중금속의 분포 패턴을 토대로 판별할 수 있는 X-ray fluorescence(XRF)방법이 있다(Table 1). 이들 기기는 방법이 간단하고 분석시간이 적게 걸리며 감응도가 좋은 장점 등을 가진 방법들이 있는 반면에 가격이 높거나 적용 가능한 시료가 적은 단점들이 있어서(Table 2) 원산지 판별을 하고자 하는 시료와 각 분석기기의 장단점을 잘 파악하고 선택하는 것이 무엇보다도 중요하다.

일반성분 분석

원산지에 가장 많이 미치는 요소는 토양이며 토양에 따라 원산지를 판별하고자 하면 우선 먼저 금속성분의 차이를 살펴보아야 한다. 금속 성분 이외에도 황산화 물질로 대변할 수 있는 총 폐쇄함량이라든가(4) 지방산의 조성 및 분포상태라든가 아미노산의 함량 패턴 등이 수입산과 국내산을 구별하는 데에 도움을 제공하기도 한다(5).

꿀 제품의 원산지를 판별하는데 활용된 방법으로 단백질의 패턴이 다른 것을 활용할 수 있으며 플라보노이드와 같은 특수성분의 함량이나 전기 전도도와 같은 물리화학적 요소를 바탕으로 꿀의 원산지를 판별할 수가 있다(6).

이러한 방법들은 원산지 판정에 대한 욕구가 형성되기 시작한 초기에 주로 많이 활용된 방법이었으며 전반적으로 분석 방법에 소요되는 시간이 길어 신속하지가 못하며 시약이나 전처리 과정을 요하고 있어 현장에서 바로 판정하는 데에는 한계를 안고 있다. 최근에는 비파괴적인 분석 방법으로 가능한 전처리가 생략된 방법으로 신속하게 분석하는 방법들이 많이 활용되고 있으며 특별한 경우 정밀분석을 요하는 경우 별도의 분석기기를 활용하여 산지별 차이를 파악하는데 활용하고 있다.

GC/MS

GC/MS 등에 의한 기기 분석 방법은 대체로 휘발성 향기성분에 관여하는 여러 성분의 종류와 농도를 밝힐 수 있도록 물리적

Table 2. Overview of several characteristics of the analytical techniques which can be used for determination of the geographical origin of food products

Techniques	Sensitivity	Simplicity	Time analysis	Compounds	Identification/profiling
<i>Spectroscopy</i>					
NMR	-	+/-	+/-	Various	i+p
IR	+/-	+	+	Various	p
Fluorescence	+	+	+	Various	p
Atomic	+/-	+/-	+/-	Elements	i+p
<i>MS</i>					
IRMS	+	+/-	+/-	Various	i+p
ICP-MS	+	+/-	+	Elements	i+p
GC-MS	+	+	+/-	volatile	i+p
<i>Separation</i>					
HPLC	+/-	+	+/-	Various	p
GC	+	+	+/-	volatile	p
CE	-	+	+/-	Various	p
<i>Other</i>					
Sensor technol.	-	+	+	Volatile	p
PCR	+	+/-	+/-	DNA	i+p
Sensor analysis	+/-	+/-	-	Various	p

The characteristics include the sensitivity and simplicity of the analytical tool, time of the analysis, instrumental costs, number of reported applications for determining the geographical origin, types of compounds which are analysed and possibility of identifying (i) and/or profiling (p) (including chemometrics) these compounds. Favourable (+), moderate (+/-), unfavourable (-).

으로 의미 있는 절대값을 재현성 있게 얻을 수 있고, 관능검사와는 달리 측정자의 기분이나 주위환경에 영향을 받지 않는다. 다만 얻어진 peak의 수나 성분이 많은 경우 판별상의 어려움이 따른다. 특히 커피와 같은 경우 1,000여개의 peak를 얻게 되는 경우도 있는데 가장 영향력이 큰 성분들을 대상으로 다변량 통계 분석 방법을 활용하거나 또는 VaporPrint™와 같은 소프트웨어를 활용하면 그 판별이 비교적 용이하여 비전문가들도 쉽게 판별을 할 수가 있다.

GC/MS 등에 의한 기기 분석 방법은 향의 종류와 농도를 구할 수 있고 재현성이 있으나, 고가의 장비가 요구되며, 사람이 인식하는 식품 내에서의 각 성분들의 상호 작용에 의한 향 특성을 표현해 낼 수 없을 뿐 아니라 한 성분의 피크 면적이 크다고 하여 사람도 그 향을 강하게 느낄 수 있는 것은 아니라는 단점이 있어 항상 그 타당성을 관능검사를 통해 비교 확인하여야 하며 높은 상관관계가 인정될 때에만 비로소 사용가치가 있다(7-9). 사람의 관능검사와 GC를 병행하는 GC와 연결된 olfactometry(GCO) 방법(10)이 개발되었는데, 이 방법도 GC, GCO 모두 복잡한 전처리 과정을 거쳐야 하므로 많은 시간과 노동력이 필요하고 아울러 숙련된 작업자가 요구되어 중소기업 형태의 작업장이나 공장에서는 손쉽게 사용하기가 어려운 문제점을 안고 있다.

ICP-AES

유도결합플라즈마 질량분석기(inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS)에 의한 검정은 시료가 가지고 있는 극미량의 무기원소 성분함량을 분석하여 각 원소별 농도를 데이터베이스화하여 이를 그룹별로 통계처리하여 판별식을 작성하고 이와 비교하여 검정시료의 원산지를 판별한다. 식품의 원료가 성장 환경에 따라 특이적인 무기 원소들을 함유하게 되는데 해당지역의 지질학적 특성을 이용하여 여러 측정원소를 분석하고 이를 이용하여 판별할 수 있다. 특히 여러 가지 원소를 동시에 분석할 수 있을 뿐만 아니라 검출한계도 낮고 재현성이 뛰어나며 정밀

도가 높아 생산지역의 차이에 의한 분석이 용이하다.

문제가 되었던 점은 원하는 원소만 정확히 측정되는 것이 아니고 원치 않는 동일한 질량의 다른 분자이온도 측정함으로써 간섭을 일으킬 수 있다는 점이다. 그런가하면 제품 속의 중금속 함량과 더불어 원산지를 동시에 알 수도 있는데 고정밀 극미량 무기원소 분석기인 ICP-AES(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy)를 이용하면 무기질 성분과 중금속 함량을 측정할 수 있어 원산지도 동시에 알 수 있다(11).

Capillary electrophoresis(CE)

외형적 특성만으로는 원산지 파악이 어려운 곡류의 품질이나 품종 판별을 위하여 주로 전기영동, 크로마토그래피 등을 이용한 분석에 이용되어져 왔다. 그러나 이러한 분석법은 분석시간이나 비용이 많이 드는 단점이 있다. 최근 기존의 분석방법보다 속도와 분리도가 뛰어나고 분석에 필요한 시료량을 최소화 할 수 있으며 정량적인 분석이 가능한 새로운 분리법으로 CE가 적용되기 시작하고 있다. CE는 전기영동과 같이 기본적으로 전기장에서 시차이동(differential migration)에 따라 분석이 이루어지나 gel이 없는 free solution 상태에서 분석하는 것으로 전하를 띤 이온이 반대의 전극으로 이동하는 전기적인 이동과 capillary내벽의 표면 전하로 인해 생기는 액체의 흐름에 의해 이동하는 electro-osmotic 이동에 의해 분리되는 방법으로 결과적으로 전기력에 따라 분석하고자 하는 성분이 이동하면서 concentration-sensitive detector 위치를 지날 때 전기적인 신호가 생겨 이를 검출하는 방법이다. 이 방법은 SDS-전기영동이나 HPLC로 분리 가능한 물질들에 모두 적용할 수 있으며 전처리가 까다로운 시료도 쉽게 분석 할 수 있어 최근 여러 방면에서 신속한 분리법으로 개발 응용되고 있다(12,13). 하지만 CE의 데이터 해석이 쉽지 않은 점 등의 문제점이 있다.

근적외선 분광분석기(Near-Infrared Spectroscopy: NIRS)

원산지 규명은 기존의 NIR과 FT-IR 등 분자구조 등을 이용하

여 통계적으로 처리하는 방법을 사용하여 원산지 규명을 한다. 근적외선 스펙트럼은 중간적외선과 가시광선 사이에 해당되며, 780-2500 nm의 영역이다. 근적외선 스펙트럼은 기본적으로 분자 진동 운동에 기인하며 C-H, N-H, O-H 등의 작용기의 분자 이동 에너지의 결합(combination)과 배음(overtone band)에 의해 나타난다. 스펙트럼이 명확하지 않고 복잡한 형태로 나타나기 때문에 각 피크에 대한 해석이 어렵다. 최근에는 컴퓨터의 발전과 더불어 개발된 계량화학(chemometric)을 통해 정량 및 정성 분석에 이용되는데 1960년대 초부터 이를 활용한 분석 방법으로 농산물의 원산지 검사에 주로 이용되어 왔다.

NIR의 발전 초기에는 필터(filter)방식의 기기가 주류를 이루었으며, 근대에는 분산형(dispersive)방식의 기기를 사용하였다. 하지만 필터 방식의 기기는 파장의 선택 한계로 인하여 충분한 데이터를 확보하지 못하는 단점이 있었다. 분산형 NIR은 단색광 장치에 들어있는 grating의 기계적인 회전과 슬릿의 움직임으로 인하여 파장의 정확성 및 분해능이 떨어지고 장비의 낮은 안정성으로 시료의 성상이 복잡하거나 정밀한 분석을 원하는 경우에는 사용이 부적합한 문제점이 있다.

푸리에 변환 근적외선 분광 분석기(Fourier Transform Near-Infrared Spectrometer: FT-NIR)는 간섭계를 사용하면 이러한 단점을 해결하였으며, 여기서 얻은 신호를 컴퓨터가 푸리에 변환을 함으로써 스펙트럼을 획득하는 발전된 방식을 채택하였다. He-Ne 레이저를 장착하여 파장의 위치를 언제나 정확하게 조절함으로써 기기의 정확도와 안정성을 분산형에 비해 10-100배까지 획기적으로 개선하였다. FT 방식의 이러한 이점은 기존의 필터와 분산형 방식의 NIR에서는 접근이 어려웠던, 복잡한 구조를 가지는 물질과 미량 성분 정량이 가능하게 되었다.

NIR에 적용 가능한 시료의 농도는 고체의 경우 약 0.1% 이상, 액체의 경우 500 ppm 이상이며 유기 수용액 중의 수분 농도와 같은 경우 기준 분석법에 따라 다르지만 일반적으로 50 ppm의 낮은 농도도 측정이 가능하다. NIR 기술에서 정확성은 습식 분석을 기준으로 하기 때문에 습식분석법 보다 정확하지는 않지만 정밀성은 10배 이상 뛰어나다.

NIR은 비파괴 분석법으로 화학 약품을 이용한 전처리가 필요 없어 시료의 화학적 조성 변화가 없으며 분석 시간은 1분 이내로 빠른 편이다. 여러 성분을 동시에 분석하는 것이 가능하며 고체, 분말, 액체 등의 모든 상태의 시료에 대하여 측정이 가능하다. 기기 운영 유지비가 저가라는 장점을 갖고 있다. 그러나 상대정량 분석법이므로 보정과 검증에 사용할 시료의 습식 분석이 반드시 수행되어야 하며 사용되는 시료는 물론, 전체 시료에 대하여 대표성을 가지고 있어야 한다. 아울러 전 농도에 걸쳐서 골고루 채취하는 것이 바람직하며 예측 모델을 개발하기 위해서는 상당히 많은 시료에 대한 사전 분석이 필요하다. 검정 대상 품목별, 산지별로 수집된 표준시료에 근적외선을 조사하여 시료에 함유된 유기성분에서 발생하는 흡광에너지값(spectrum data)을 구해 데이터베이스를 작성한 다음 통계분석을 이용하여 원산지별 판별검량식을 작성하고 검정대상 시료의 분석결과를 원산지별 검량식에 대비하여 원산지를 판별한다(13).

이를 이용하면 미지 시료의 다양한 성분을 매우 짧은 시간 내에 간단하게 측정할 수 있으며, 액체시료를 NIR을 이용하여 측정할 경우 가장 큰 문제는 항상 일정한 온도로 시료를 측정해야 재현성이 있고 신뢰성 있는 스펙트럼을 획득할 수 있는 단점을 내포하고 있다.

NIRS는 종전의 외형에 대한 육안 판별방법과는 달리 농산물 중의 유기성분을 분석하여 원산지 판별에 응용하는 방법(14)으로

시료를 원형 그대로 하여 비파괴적인 분석이 가능하나 정확도를 높이기 위해서는 빛의 투과와 분산을 최소화하기 위해 미세한 입자로 분말화해야 하는 전처리 과정이 필요하다. 시료의 입자크기 및 균일성 정도에 따라 분석결과에 큰 영향을 미치기 때문에 품목에 따라 동일한 전처리 과정이 요구된다.

DNA 분석

DNA 분석방법 중에서 동식물의 종, 품종, 개체 등의 차이를 관찰하기 위해 최초로 적용된 분자기법은 제한효소 단편 다형성(Restriction Fragment Length Polymorphism: RFLP)으로써(15), 이 방법은 실험대상 DNA에 제한효소 인지부위가 있는지의 여부에 따라서 절단되는 단편의 크기가 차이가 나는 것을 관찰하는 것으로 이 기법을 이용하여 다양한 유전자 지도가 작성된 바 있다. 하지만 RFLP는 많은 양의 template DNA가 필요하고 실험에 오랜 시간이 소요되는 등 인력과 경비가 다른 기법들에 비해 많이 소요되는 단점이 있다.

한편 특정 DNA를 빠른 시간 내에 증폭할 수 있는 PCR(Polymerase Chain Reaction) 기술이 개발됨에 따라(16), 이를 바탕으로 RAPD(Random Amplified Polymorphic DNA), AFLP(Amplified Fragment Length Polymorphism), SSR(Simple Sequence Repeats) 등의 분석 방법이 개발되었으며, 특히 특정 염기서열을 직접 비교 분석할 수 있는 sequencing 기술은 게놈염기서열을 해독하는 장비인 DNA sequencer의 지속적인 개발과 더불어 최근 눈부신 성장을 이루고 있다.

RAPD는 RELP나 sequencing과는 달리 유전자 염기서열에 대한 사전정보가 없는 생물체에도 사용할 수 있으며, 분석방법이 간단하고 실험에 소요되는 비용도 저렴하기 때문에 현재까지도 동식물의 종의 판별 등 다양한 목적으로 유용하게 활용되고 있다(17). AFLP 기법은 RFLP 방법을 변형한 것으로 DNA를 제한 효소로 처리한 후 특정 primer를 이용하여 PCR을 수행하는 방법으로(18), 실험결과 상대적으로 많은 수의 DNA 단편을 확보할 수 있어 유전적인 다형성을 관찰하기에는 유리하나 PCR 산물 확인 시 silver staining을 해야 하는 등 실험방법이 상대적으로 어려운 점이 있다. 그리고 SCAR(sequence characterized amplified region)기법은 RAPD나 AFLP로부터 얻어진 특정 DNA 단편을 유전자클로닝 하여 염기서열을 분석한 다음 primer를 새롭게 제작해 PCR을 행한 후 유전양상을 확인하는 방법으로, 실험결과의 재현성이 높은 장점을 갖고 있다(19).

한편 진핵생물의 게놈에는 반복적인 DNA 염기서열이 존재한다고 알려져 있는데(20), 이 중 초위성체(Microsatellite: MS) 또는 초위성체의 다른 이름인 단순염기서열반복(Simple Sequence Repeats: SSR)은 유전체 전반에 널리 분포하는 2-6개의 단순하게 반복되는 염기서열을 대상으로 DNA 변이를 분석할 수 있는 방법이다(21,22). SSR 마커를 개발하기 위해서는 반복염기서열의 클론 확보, 염기서열 분석 및 프라이머 제작 등 초기 개발비용이 많이 소요되는 어려움이 있지만, 유전자의 위치마다 많은 대립유전자들(alleles)을 가지고 있고 다형성 지수(Polymorphic Information Content: PIC)를 높여서 유전적인 차이를 분석하는데 이상적인 공우성 마커로 알려져 있다.

DGES(degenerating gel electrophoresis scanning)방법은 DNA 고유의 melting 속도의 차이를 이용하여 전기 영동 시에 나타나는 degenerating DNA밴드의 숫자와 이동 위치 이상을 관찰하는 방법인데(23), 시험 방법이 다소 어렵지만 넓은 범위의 유전자를 동시에 검사할 수 있고 특정 유전자의 다양성을 일차적으로 조사하는데 효과적인 결과를 보이는 것으로 알려져 있다. 또한 STS

(sequence tagged site) 기법은 특정 클론들을 대상으로 염기서열을 분석한 후 다양한 primer를 제작하여 단일염기서열의 다형성 (Single Nucleotide Polymorphism: SNP) 또는 염기서열의 삽입 또는 결실 (Insertion or Deletion: InDel)을 확인하는 방법으로 최근 동식물의 품종 판별 등의 목적에 많이 활용되고 있다(24).

전자코(electronic nose)

전자코에 의한 검정은 검정하고자 하는 시료가 가지고 있는 고유의 향기 성분을 전처리를 행하지 않고 시료 그대로를 특수한 센서를 이용하여 각 시료별로 분석하고 이 때 얻어진 분석 데이터를 통계분석하여 나타난 패턴을 활용하여 검정시료의 원산지를 판별한다. 다른 분석방법은 특정성분의 분석을 위해 전처리 과정을 실시하고 있으나 전처리 과정 중에 미세하지만 휘발성분의 손실이 예상되는바 이런 문제를 극복하고자 도입된 방법이 전자코의 활용이다.

최근 유럽이나 북미 등지에서 자국 농민들을 보호하는 차원에서 이에 관련된 기술이나 관심이 높아지고 있는 실정이다. 포도주나 치즈의 경우 자국 생산품, 지역 생산품임을 강조하기 위하여 품질관리 목적으로 전자코를 활용하기에 이르렀다. 이탈리아 사람들이 즐겨먹는 살라미의 경우 각 지역 소시지 공장에서 제조되는 것을 판별하기 위하여 metal oxide semiconductor (MOS)의 전자코를 사용하여 산지는 물론 미생물관리에도 사용한 바 있다(25).

원산지 판별에 사용된 상업용 전자코는 초기에 MOS와 conducting polymer 센서로 구성된 센서 모듈이 이용되어 다변량 통계 분석에 의하여 판별되는 1세대 전자코였으나 기존의 1세대 전자코는 센서의 수나 종류에 따라서 측정할 수 있는 것에 한계가 있으며 MOS의 경우 습도에 영향을 받으며 1년에서 1년 반 정도 이후에는 센서를 교체해야 하는데 이때 baseline이 차이가 발생하여 이를 보정해 주어야 한다. 물론 소프트웨어가 이를 보정하여 주기는 하나 번거로움이 뒤따른다. 뿐만 아니라 headspace에 존재하는 휘발성분을 측정할 때 시료 중에 포함된 에탄올이 방해하므로 이 경우 purge, trap, 그리고 prevaporization 등의 과정을 거쳐 에탄올을 제거하는 과정을 거치는데 이 경우 미세한 휘발성분마저도 손실되는 경우가 있어 알코올음료의 분석시에는 전처리 과정을 거쳐야 하는 불편이 따른다(26).

제1세대 전자코의 문제들을 해결하기 위하여 GC 혹은 MS가 접목된 제2세대 전자코들이 소개되었다. GC와 surface acoustic wave(SAW) 센서를 바탕으로 한 z-nose의 경우 우선 머무름 시간에 따라 시간적 차이를 두고 SAW센서와 반응을 하기 때문에 순차적인 반응에 의하여 마치 수백 개의 센서를 사용한 것과 같은 효과를 가져 왔으며 이렇게 얻어진 휘발성분에 대한 크로마토그램을 olfactory image를 통하여 Fig. 2와 같이 뚜렷하게 제시함으로써 국내산과 수입산 농산물의 차이를 시각적으로 알기 쉽게 판별하였다(27,28). 전자코의 경우는 신속하게 향기를 측정해내는 이점이 있으나 적절한 센서의 선택과 on-line 적용시, 측정하는 목적 향기 외에 외부의 향기가 유입되어 오차를 발생시킬 수 있다는 단점이 있다. 이런 문제는 별도의 차단된 방에 분석기기를 설치하고 방내 습도, 온도, 신선한 공기 등을 조절하여 분석하면 문제는 극복될 수가 있다.

또 다른 형태로 MS를 바탕으로 한 전자코는 휘발 성분을 ion fragments로 분해하여 제시되는 mass spectrum중 차별성이 높은 30여개를 토대로 다변량통계 분석을 거쳐 패턴 분석에 의한 원산지를 판별할 수가 있다. 이 경우 MOS나 conducting polymer 센서에서 야기되는 baseline의 차이 문제를 아르곤과 같이 비활

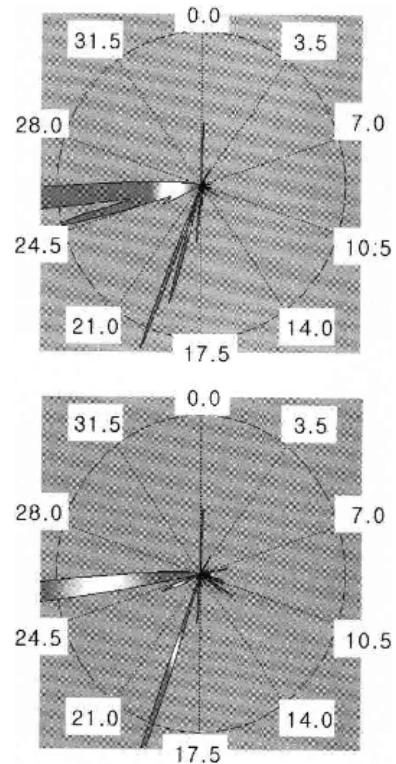


Fig. 2. Polar derivative patterns for the domestic (top) and the imported *Cnidium officinale* (bottom) using VaporPrint™ (27). Number means retention time (sec) of GC.

성물질을 기준으로 normalization을 함으로써 극복할 수가 있으며 자동 시료채취 방법을 통해 보다 많은 시료를 연속적으로 분석할 수 있는 장점을 갖고 있다(29).

에탄올이 함유되어 있는 시료의 경우 기존의 전자코 분석에서는 에탄올이 방해 요인으로 작용하는데 반하여 MS를 바탕으로 한 전자코에서는 분자량이 적은 에탄올의 ion fragments 통계 처리시 변수로서 고려하지 않고 제거해 버림으로써 이로 인한 문제를 해결할 수 있는 장점이 있다. 뿐만 아니라 시료가 매우 극소량인 경우 inside needle extraction 방법을 사용하면 휘발성분을 injection syringe 내부에 흡착시켰다가 주입할 수가 있어 어떠한 손실 없이도 손쉽게 판별이 가능하며 액체, 고체, 분체 등 다양한 시료에 대해서도 판별이 가능하다.

Energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer(EDXRF)

X선 형광분석기(XRF)에 의한 검정은 고전압을 이용하여 강한 X-선을 발생시켜 시료에 조사하면, 형광현상에 의해 시료에 포함된 무기원소별로 방출되는 고유의 형광 X-선을 검출하여 얻어진 원소의 종류와 양을 그룹별로 통계처리로 판별식을 작성하여 검정시료의 원산지를 판별한다.

EDXRF는 번거로운 산분해와 같은 전처리 과정이 필요 없어 간편하므로 전처리 과정에서 발생하는 오차가 적으며, 분석 비용이 저렴하고, 분석 소요시간이 빠르고 여러 무기원소의 동시 분석이 가능한 비파괴 분석법이다. 그러나 감응도는 ppm 수준이며 가벼운 원소는 분석이 어려운 단점을 가지고 있다(2). 이러한 단점에도 불구하고 일반적으로 수입산과 국내산 농산물간에는 토양의 차이, 관리방법, 기후 등에 따라 무기질 함량차이가 있다는 점에 착안하여 EDXRF를 이용하여 국산과 수입산 농산물 및 한

약재의 다량 무기질 함량을 분석하여 원산지 판별이 가능하다. 신속하게 분석을 하는 경우 일단 무기원소들의 분포 정도를 비교하여 판별할 수 있다. 이 경우 각각의 무기원소의 양을 정량적으로 분석하지 않아도 상대적인 분포 정도만으로도 원산지를 판별하는 것이 가능하기 때문이다. 좀 더 정밀한 무기 원소 분석이 요구되는 경우 ICP-MS를 이용할 수도 있다.

핵자기 공명(Nuclear magnetic resonance: NMR) 방법

자기장 내에서 원자핵의 자기모멘트에 특정한 외부의 에너지가 작용하여 그 에너지를 흡수하고 다른 에너지 준위로 전이하는 현상 또는 이를 이용한 분광법을 말한다. 물질의 특성분석에서 의학 분야까지 널리 이용되고 있는 핵자기공명방법은 분자를 연구하는 과학적 수단으로 화학과 고체물리 분야에서 널리 사용되며, 시료에 손상을 주지 않는 분석 방법으로서 값비싼 핵산이나 RNA, DNA, 단백질의 특성을 분석하는데 사용된다.

NMR은 시료의 전처리가 필요없는 신속한 비파괴 검사 방법으로 시료를 채취하여 분석하기까지 약 1분의 시간이 소비될 뿐 다른 처리가 필요 없기 때문에 on-line상에 도입하여 실용화하는데 어려움이 없다.

이탈리아 남부 지역과 품종을 달리한 durum wheat의 원산지를 NMR 분석으로 비교해 본 결과 80% 정도의 정확도를 나타내었고(30), 한국산, 중국산, 수단산 참깨도 각각 90-100%의 원산지 판별이 가능하여(31), NMR 방법이 전처리 없이 빠르고 정확하게 원산지를 판별할 수 있음을 보여 주었다.

HPLC

HPLC는 분리도가 높고 정확도와 정밀도가 0.5-1.0%로 높은 편이다. 자료처리 단계까지 자동화가 가능하지만 기기 및 용매 등 운영비가 고가이고 실험방법에 대하여 오랜 숙련도를 필요로 한다. 또한 만족할 만한 검출기가 없기 때문에 여러 종류의 검출기를 각각의 목적에 맞게 사용해야 하는 점과 컬럼의 선택도 성분 에 따라 각기 바꾸어 주어야 한다는 단점이 있다. 또한 분석하고자 하는 성분 이외의 다른 물질을 제거해야 하므로 전처리 과정

이 꼭 필요하여 시간과 노력이 많이 요구된다는 한계점을 갖고 있다. 원산지를 검증하는 데에는 그렇게 많이 활용되고 있지는 않으나 특정 성분을 확인하고자 하는 경우에 드물게 이용된다.

다중 기기 분석 방법

한 가지 기기분석만으로 측정이 어렵거나 원산지를 정확히 판별하기 위해 여러 가지 기기를 이용하여 산지 판별을 하는 다중 기기분석방법이 있는데 실제로 이용되는 경우의 예를 들면 Table 3과 같다(32). 어느 시료의 경우 전자코의 판별 능력이 높은 경우도 있고 또 어떤 시료는 NIRS가 그 분석능이 뛰어난 경우가 있다. 그런 경우 두 가지의 기기를 모두 활용하면 오차의 범위를 더욱 줄일 수가 있다.

한 가지 분석기기로 모든 종류의 시료를 분석하는데 다 활용할 수는 없다. 각각의 기기가 갖고 있는 한계점을 극복하여 오차를 최소화하기 위해서는 다른 분석기기를 활용하여 해당 기기가 갖는 한계점을 극복하는 것이 바람직하다. 따라서 2-3개의 분석기기로 같은 시료에 대한 분석이 이루어져야 하는 것이다. 그러한 예로 전자코와 더불어 X-ray 형광분석광도계를 이용하여 길경의 원산지 판별을 시도한 결과 97.3%의 확률을 보여 주었는데 단일 기종에 의한 분석결과 보다도 훨씬 더 좋은 결과를 얻을 수 있었고(33), GC 및 GC-TOF-MS 등으로 꿀의 휘발성분의 패턴을 분석하고 원산지를 판별하였다(6).

현재 국립농산물 품질 관리원에서는 단일 기종으로 원산지 판별이 어려운 품종에 대해서는 전자코 이외에 근적외선 분광법이나, 형광분광법, 또는 capillary electrophoresis 등의 2-3가지 분석방법을 함께 활용하여 보다 높은 판별확률로 오차를 최소화하고 있다(34).

식품 및 원료의 원산지 판별

쌀과 곡류

쌀의 경우 외관 및 일반적인 물리화학적 성질을 분석하거나 혹은 쌀을 가공하여 밥상태에서 조직감 등을 토대로 비교 분석할

Table 3. Summary of the relevant literature relating to the use of multi-isotope analysis of food commodities to the determine the geographical origin

Food	Parameters	Instrumental and pattern analysis	Reference number	
Meat				
Beef	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	IRMS	35	
Beef	Se	AAS	36	
Beef	$^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	IRMS	PCA	37
Beef	$^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	IRMS (^1H , ^2H , ^{13}C NMR)	DA	38
Lamb	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$,	IRMS	CDA	39
Dairy products				
Milk	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	IRMS		40
Milk	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	IRMS (^1H NMR)	DA	41
Milk	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	IRMS		42
Butter	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	IRMS, TIMS	DA	43
Butter	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	IRMS, TIMS	DA	44
Cheese	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	IRMS	PCA, LDA	45
Cheese	$^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ME	IRMS, Q-ICP-MS, TIMS, α -spectrometry	ANOVA, PCA	46
Cheese	$^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	IRMS, AAS (NIR, electronic nose)	PCA	47
Cheese	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	MC-ICP-MS, TIMS		48
Cheese	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	IRMS		49

Table 3. Continued

Food	Parameters	Instrumental and pattern analysis		Reference number
Beverage				
Coffee		AAS, GF-AAS, EA, INAA		50
Coffee		XRF	PCA	51
Coffee	² H/ ¹ H, ¹³ C/ ¹² C, ¹⁵ N/ ¹⁴ N	IRMS	LDA, CART	52
Tea		ICP-AES	PCA, LDA, ANN	53
Tea		ICP-AES, Q-ICP-MS	PCA, LDA	54
Tea		ICP-AES, Q-ICP-MS	PCA, LDA	55
Orange juice	¹³ C/ ¹² C	IRMS		56
Orange juice		ICP-AES, Q-ICP-MS	PCA	57
Cereal crops				
Rice		ICP-AES, Q-ICP-MS	PCA, CA	58
Rice	¹¹ B/ ¹⁰ B, ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr, Cd	Q-ICP-MS, MC-ICP-MS		59
Rice	¹³ C/ ¹² C, ¹⁸ O/ ¹⁶ O	IRMS, Q-ICP-MS	CDA	60
Rice	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	MC-ICP-MS		61
Wheat	¹³ C/ ¹² C, ¹⁵ N/ ¹⁴ N	IRMS	PCA	62, 63
Wheat	¹³ C/ ¹² C, ¹⁵ N/ ¹⁴ N, ME	Q-ICP-MS, IRMS	CDA	64
Wine				
Wine	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	TIMS		65
Wine	¹³ C/ ¹² C, ¹⁸ O/ ¹⁶ O	IRMS		66
Wine	(D/H)1, (D/H)2	AAS, NMR	ANOVA, PCA	67
Wine	(D/H)1, (D/H)2	AAS, NMR	PCA, CDA	68
Wine		Q-ICP-MS	CDA, PCA	69
Wine	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr, ¹⁸ O/ ¹⁶ O	IRMS, TIMS		70
Wine	¹³ C/ ¹² C, ¹⁸ O/ ¹⁶ O	IRMS, SNIF-NMR		71
Wine	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	MC-ICP-MS		72
Wine	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	Q-CP-MS, TOF-ICP-MS		73
Wine	¹³ C/ ¹² C, ¹⁸ O/ ¹⁶ O	IRMS, SNIF-NMR	PCA, ANN	74
Wine	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	MC-ICP-MS		75
Wine	¹³ C/ ¹² C, ¹⁸ O/ ¹⁶ O, (D/H)1, (D/H)2	IRMS, SNIF-NMR		76
Wine	¹³ C/ ¹² C, ¹⁸ O/ ¹⁶ O, (D/H)1, (D/H)2	IRMS, SNIF-NMR		77
Wine		ICP-AES, HPIC	PCA, HCA, RDA	78
Wine	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Q-ICP-MS		79
Wine	² H/ ¹ H, ¹⁸ O/ ¹⁶ O, ME	IRMS, ICP-MS	CDA	80
Other commodities				
Honey	Review			81
Potatoes		ICP-AES	PCA, CDA, ANN	82
Vegetable oils	¹⁸ O/ ¹⁶ O, ¹³ C/ ¹² C	IRMS		83
Vegetable oils	¹⁸ O/ ¹⁶ O, ¹³ C/ ¹² C	IRMS	CA, PCA	84

²H/¹H, The ratio of the isotope of hydrogen with atomic mass 2 to the isotope of hydrogen with atomic mass 1; ¹³C/¹²C, The ratio of the isotope of carbon with atomic mass 13 to the isotope of carbon with atomic mass 12; ¹⁵N/¹⁴N, The ratio of the isotope of nitrogen with atomic mass 15 to the isotope of nitrogen with atomic mass 14; ¹⁸O/¹⁶O, The ratio of the isotope of oxygen with atomic mass 18 to the isotope of oxygen with atomic mass 16; ³⁴S/³²S, The ratio of the isotope of sulfur with atomic mass 34 to the isotope of sulfur with atomic mass 32; ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr The ratio of the isotope of strontium with atomic mass 87 to the isotope of strontium with atomic mass 86; ME, Multielement Analysis; ANOVA, Analysis of Variance; ANN, Artificial Neural Network; CA, Cluster Analysis; CART, Classification and Regression Tree Analysis; CDA, Canonical Discriminant Analysis; HCA, Hierarchical Cluster Analysis; LDA, Linear Discriminant Analysis; PCA, Principal Component Analysis; ASS, Atomic Absorption Spectrometry; EA, Elemental Analysis (Dumas Combustion); GF, Graphite Furnace; HPLC, High Performance Liquid Chromatography; HPIC, High Performance Ion Chromatography; ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-OES, Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, INAA, Instrumental Neutron Activation Analysis; IRMS, Isotope Ratio Mass Spectrometry; MC-ICP-MS, Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; NMR, Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry; Q-ICP-MS, Quadrupole-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; RDA, Regularized Discriminant Analysis, TIMS, Thermal Ionization Mass Spectrometry; TOF, Time-Of-Flight; SINIF-NMR, Site-specific Natural Isotope Fractionation-Nuclear Magnetic Resonance; XRF, total reflection X-Ray Fluorescence analysis

수 있다. 수입된 찐쌀 및 중국에서 시판되고 있는 브랜드 쌀의 품질, 아밀로그래프 및 물리적 특성 등을 분석하여 국내산 브랜드 쌀과의 미질을 비교한 결과 완전미 비율은 94.1%였고, 중국 브랜드 쌀인 소참도가 86.5%로 상대적으로 낮았는데 이것은 찐

기 함량이 10.5%로 상당히 높았기 때문이었다. 특히 중국산 찐쌀에서는 금이 간 쌀이 83%로 대부분을 차지하였고, 찐쌀이 함유 또한 12.5%로 나타나 완전미는 전혀 찾아 볼 수 없었다. 아밀로즈 함량은 국내산 일품쌀과 중국산 개관 및 소참도 등에서

18.6-19.9% 정도였으나 일차적으로 찌서 말린 가공된 중국산 찐 쌀의 경우 46.6%로 매우 높게 조사되었다(85). 중국산 브랜드 객관은 수분함량이 낮았으며, 중국산 찐쌀은 모든 조사항목에서 밥맛과 관련하여 밥맛을 떨어뜨리는 쪽으로 수치가 높게 나타나 식용으로 사용하기에는 부적절한 정도로 식미치가 낮았다. 실제로 일품벼로 밥을 지으면 형체가 뚜렷이 보이지만 중국찐쌀로 밥을 지었을 경우 쌀알의 모양을 유지하고 있는 밥을 찾아보기가 어려웠다. 뿐만 아니라 고체상태의 시료를 삼킬 수 있는 상태로 만드는 성질로 점탄성에 탄성을 곁하여 구한 저작성도 일품벼가 중국찐쌀에 비해 높았다. 이처럼 중국산의 경우 보관, 저장 상태가 균일하지 못하고 저장기술이 떨어져 쉽게 관정이 이루어지나 미국산의 경우 품질관리가 잘 이루어져 정밀한 분석을 요구하고 있다.

쌀은 품종이 다양하고 보관에 따른 수분함량의 차이가 있으며, 수확시기상의 차이와 낱알크기상의 문제로 인하여 원산지를 판별하는데 한계가 있다. 이러한 한계점을 극복하기 위한 방법으로 Yasui와 Shindoh(58)는 ICP-AES와 ICP-MS를 사용하여 현미 34종류의 벼에서 27개 지역의 차이를 구별하였고, Kelly 등(60)은 IRMS와 ICP-MS를 사용하여 쌀에서 ^{13}C , ^{18}O , 붕소, 홀륨, 가돌리늄, 마그네슘, 루비듐, 셀레늄, 텅스텐의 9개의 요소를 이용하여 미국, 유럽, 인도 및 파키스탄 지역 원산지 판별을 하였다. 이처럼 해당지역의 토질 성분의 차이로 인하여 무기물의 섭취 정도가 다른 것을 이용하여 분석하는 방법도 있다.

일반적으로 원산지간의 차이가 나는 것은 바로 토양의 무기성분들이 중요한 요소가 되며 이러한 무기성분에 대해서는 ICP-MS, XRF 등에 의해 이루어질 수도 있으나 토양과 비료 등을 구성하는 요소인 수소, 탄소, 질소, 산소와 스트론튬, 납 성분 등이 중요한 요소가 된다. 이들의 비율, 특히 동위원소의 비율은 바다로부터의 거리, 고도, 위도, 습도 등 지역적 특성을 잘 대변하여 주는 것으로 알려져 있어 최근 원산지 판별을 위해 많이 이용되고 있다.

Ariyama 등(86)은 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 납의 동위원소(^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb)의 비율을 토대로 보리와 밀의 원산지가 호주산인 것과 다른 국가로부터 생산된 것을 판별하였고 Zhao 등(87)은 밀의 원산지를 여러 금속성분을 분석하여 다변량 방법에 의해 판별하였다. 그러나 이런 방법을 사용할 때 중요한 것은 방대한 양의 데이터베이스를 사전에 확보해야한다는 점이다. 특히 기후 조건에 따른 차이를 고려하였을 때 최소 3년 정도의 시료에 대한 데이터를 확보하고 있어야 올바른 판별을 내릴 수 있다.

CE를 곡류 품종판별에 이용한 Bietz와 Schmalzried가 글리아딘 분석을 통한 밀의 품종판별을 시도한 것을 시작으로 귀리와 쌀, 옥수수, 보리 및 수수 등에 적용되어 왔고 우리나라에서는 국내산 쌀의 품종판별 및 재배지역에 따른 차이식별을 CE를 이용하여 수행한 바 있다(12).

NMR의 신호응답과 분자구조간의 관계는 통계알고리즘이 필요한데 이러한 방식을 통해 이탈리아 남부 지역과 품종을 달리한 durum wheat의 원산지를 비교해 본 결과 80% 정도의 정확도를 보여주어(30) 다른 원산지 판별 분석 방법에 비하여 다소 정확도가 떨어지는 것으로 나타났다. 그렇다고 모든 시료에 대하여 정확도가 떨어지는 것은 아니며 구성하고 있는 성분에 따라 다소 차이가 날 수 있는데 특히 durum wheat의 경우 정확도가 낮게 나타난 것이다.

감자

동위원소를 이용하는 방법은 주로 이산화탄소, 물, 암모니아, 이산화질소 등으로부터 얻어지는 원소들의 비율로 예상을 하는

데 탄소는 주로 식물체로부터 기인되고, 질소는 땅으로부터, 산소는 해당지역의 물로부터 유래가 되므로 이들의 동위원소 비율을 예측해 패턴으로 관찰해 보면 대체로 해당지역의 농축산물의 원산지를 판별하는 것이 가능하다. 이탈리아 지역의 여러 곳으로부터 생산된 감자의 원산지를 판별하고자 동위원소를 사용한 결과 91.7%의 판별력을 보였는데(88) 이들 동위원소와 더불어 휘발성분을 다변량 통계 프로그램에 활용하여 분석한 결과 원산지 판별을 100% 정확하게 구분할 수가 있었다. 이처럼 두 가지 방법을 혼용하는 경우 정확도가 매우 개선이 되는 경우도 있다.

콩

황색콩과 검은콩의 원산지를 판별하기 위하여 일반성분을 분석한 결과 황색콩은 조지방 함량 만이 원산지별 차이를 나타내었고, 검은콩의 경우에는 수분과 단백질 함량이 원산지별 차이를 보였다. 20 MHz pulsed NMR을 이용하여 자기완화시간 및 고형지방함량을 측정된 결과 황색콩은 고형지방함량과 T-CPMG(spinalattice relaxation time-Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 측정시 원산지에 따라 유의적인 차이를 나타내었으며, 검은콩은 T-SR(spinal-spin relaxation time-saturation recovery)을 제외한 모든 측정항목에서 원산지별 차이를 나타내었다. 황색콩과 검은콩의 원산지 판별 분석시 일반성분만으로 정준판별분석을 시행한 결과 70-91.7%의 정확도를 나타내었으나, NMR이 자기완화시간 및 고형지방함량을 이용한 경우 100%의 정확도로 원산지를 판별해낼 수 있었다(89).

일반적인 성분으로 원산지를 판별하기는 쉽지 않다. 그것은 수많은 성분을 모두 다 비교를 해보아야 하기 때문이다. 그러나 특정 성분의 경우 해당지역에서만 검출되는 경우가 있는데 콩의 경우 품종에 따라서 특정지역에서 산출된 것 중 이소플라본의 특정 성분만 검출이 되어 이를 토대로 원산지를 판별할 수 있으며(90), 나아가 열처리나 다양한 가공처리를 거친 식품이라 할지라도 이러한 특정 성분의 검출을 확인할 수 있다면 가공식품의 원산지를 판별하는 열쇠가 될 수 있다.

울무

2000년 및 2001년의 국산 및 수입산 울무 총 240점을 capillary electrophoresis(CE)로 분석한 결과 국산 및 수입산 울무의 판별율은 2000년 시료에서는 국산이 총 47점 중 39점(판별율 약 83%), 수입산은 총 48점 중 39점(판별율 약 81%), 2001년 시료는 국산 총 74점 중 60점(판별율 약 81%), 수입산은 총 71점 중 59점(판별율 약 83%)이었으며 전체적으로 약 82%의 판별율을 나타내었다(12). 울무처럼 수입하여 보관중인 원료와 약재를 판매하는 경우가 있다. 이런 경우 냉장고에서 일정기간을 거친 것은 상대적으로 향기성분이 차이가 있기 마련이다. 그러나 울무의 원산지 판별을 위하여 2000년, 2001년의 국산 및 수입산 울무를 대상으로 관찰한 결과 수입년도에 따른 큰 차이를 보이지 않는 시료도 존재하는 것을 알 수 있다.

참깨

참깨의 원산지를 판별하기 위하여 일반성분 및 low field NMR을 이용하여 relaxation time을 측정하였다. 일반성분으로는 한국산, 중국산 및 수단산 간의 NMR 데이터 중 T-CPMG(spinalattice relaxation time-Carr-Purcell-Meiboom-Gill)를 제외한 나머지 측정항목인 T_1 -IR(inverse recovery), T_1 -SR(saturation recovery), T_1 -SE(spin echo), SFC(solid fat content)는 원산지별 유의적인 차이를 보였다. 가장 유의적인 차이가 높았던 SFC, IR, SR을 이용하여 정준 판별분석을 시행한 결과 수단산은 100% 판별이 가능하였

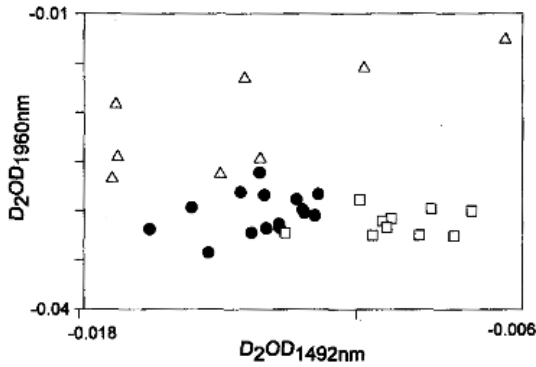


Fig. 3. Result of discriminant analysis for geographical origin using second derivative NIR spectra data of the Korean (●) Chinese (□) and Japanese (△) sesame seeds (91).

고, 한국산 및 중국산은 각각 80, 90%의 정확성을 나타내었으며, 위의 5가지 NMR 측정항목을 모두 사용하여 판별한 결과 한국산, 중국산, 수단산이 각각 95, 90, 100%의 원산지 판별이 가능하였다(31).

3개국 간의 원산지 판별에서 먼저 일본산 참깨 판별을 수행한 뒤, 한국산 참깨와 중국산 참깨의 판별식을 이용하므로 3개국간 원산지가 100% 판별 가능함을 알 수 있었다. 일본산과 한국산은 거의 겹쳐지지 않았으나 한국산과 중국산에 있어 다소 중첩되는 것을 볼 수 있다(Fig. 3). 필터형 근적외 분석장치로도 유사한 정확도로 참깨의 원산지 판별이 가능함을 알 수 있었다. 원산지가 다른 참깨가 서로 혼합된 경우, 원산지를 판별해야 하므로 당연히 정확도는 낮아질 수 있으나 판별율 100%인 검량식으로 원산지를 감정하여 판별율이 낮게 나오면 의당 혼합된 것으로 의심해 볼 수 있다(91). 수입산의 일부가 혼합된 정도를 알아본 연구들도 있는데 원산지가 다른 원료를 일부만 국내산 원료와 바꾸어 혼합함으로써 유사제품을 만들어 팔고 있는 실정이다.

일반적으로 향이 강한 참깨 제품의 경우 기름함량에 따라, 또한 수입년도에 따라 차이가 날 수 있으며 이런 경우 전자코 등에 의해 미세한 변화를 구분하는 것이 가능하다. 전자코 장치를 이용하여 한국산 및 중국산 참깨로 제조한 참기름의 판별여부를 다변량 분산분석과 판별분석의 통계기법을 사용한 결과 Table 4와 같이 국산과 중국산간의 품종간의 냄새차가 뚜렷하게 나타나 품종간 flavor 판별능력이 우수함을 보여주었고, 재배지역간에도 유의적 차이가 있으나 종자간의 차이보다 그 크기가 상대적으로 다소 적은 것으로 해석되었다. 따라서 한국품종이 중국에서 재배될 경우에도 한국품종의 특성을 유지하는 경향이 강한 것으로 추측되었고 재배지 보다는 품종의 영향이 더 강하게 나타난다고 본다면 보다 다양한 시료에 대한 분석이 뒷받침되어야 한다(92).

도토리

국내산 및 중국산 도토리 가루의 일반성분을 분석한 결과 국내산 도토리 가루의 조단백질이 6.85%로 가장 많이 함유되어 있었으며 도토리 가루의 지방산 조성에 대한 결과는 다소 많은 차이를 보였다. 중국산 도토리 가루의 경우 국내산에 비해 모든 아미노산의 함량이 매우 낮은 특징을 나타내었고, 국내산 도토리에 가장 많이 함유되어 있는 글루타민산은 총 아미노산 중 약 15.58%를 차지하며, 중국산의 경우 14.4%로 국내산 보다 적게 함유되어 있는 것을 알 수 있다. Proline 함량은 국내산 도토리 가루가

Table 4. Volatile components of Korean and Chinese sesame oils

Peck No.	Volatile components	Sesame oil (area %)
1	pyridine	1.1
2	pyrazine	+ ¹⁾
3	2-pentyl furan	+
4	1-pentanol	+
5	2-methyl pyrazine	13.3
6	4-methyl thiazole	1.5
7	2,4-dimethyl thiazole	+
8	methyl pyridine	-
9	2,5-dimethyl pyrazine	10.4
10	2,6-dimethyl pyrazine	7.9
11	ethyl pyrazine	2.3
12	2,3-dimethyl pyrazine	1.9
13	methyl ethyl pyrazine	2.7
14	2-ethyl-5-methyl pyrazine	4.1
15	trimethyl pyrazine	4.8
16	3-ethyl-2,5-dimethyl pyrazine	4.4
17	2-ethyl-3,5-dimethyl pyrazine	+
18	1-(acetyloxy)-propanone	1.4
19	acetic acid	-
20	furfural	2.1
21	2-ethenyl-5-methyl pyrazine	+
22	1-(2-furanyl)-ethanone	1.2
23	pyrole	+
24	benzaldehyde	+
25	furfuryl acetate	+
26	2-pentyl pyridine	+
27	5-methyl-2-furfural	1.5
28	2-propionyl furan	+
29	2-methoxy pyridine	+
30	furfuryl propionate	+
31	acetyl pyrazine	1.1
32	dehydro-2(3H)-furanone	13.1
33	furfuryl alcohol	7.4
34	2-acetyl-6-methyl pyrazine	+
35	2-acetyl-5-methyl pyrazine	1.0
36	2-acetyl-4-methyl thiazole	+
37	methyl nicotinate	+
38	guaiacol	1.2
39	acetyl pyrol	+
40	phenol	+
41	1h-phrol-2-carboxaldehyde	+
42	2-methyl-2-pyrol carboxaldehyde	+
43	eugenol	+

¹⁾: 1.0% ²⁾: not detected

중국산 도토리 가루보다 높게 나타났는데, 이러한 결과로 볼 때 국내산 도토리 가루가 중국산에 비해 탄력성이 뛰어날 뿐만 아니라 빵이나 소면 등의 제품 개발에도 유익하다. 그리고 총 페놀 함량은 국내산 도토리 가루가 20 mg/g으로 높은 함량을 나타낸 반면에, 중국산은 3 mg/g으로 매우 낮아 국내산 도토리의 페놀성 물질들이 상대적으로 항산화, 항균, 항암 등의 생리기능을 더 많이 가지고 있다(5).

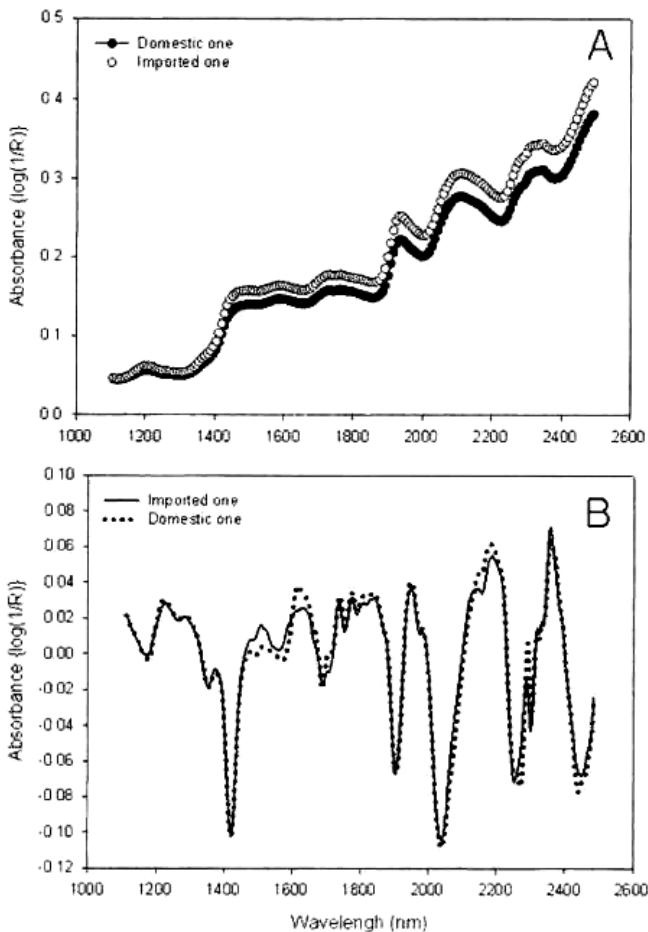


Fig. 4. A (top): The raw NIR spectra of domestic *Tricholoma matsutake* and the imported one. Domestic *Tricholoma matsutake*; (●), the imported one; (○). B (bottom): The first derivative NIR spectra of domestic *Tricholoma matsutake* and the imported one. Domestic *Tricholoma matsutake*; (●), the imported one; (○) (95).

송이버섯

송이버섯의 원산지 판별은 주로 외관상 특성으로 구별하는 주관적인 방법에 의해 이루어지고 있어 사법처리 및 국제교역의 원활화를 위하여 객관적인 방법에 의한 판별이 요청되고 있다. 객관적인 방법으로 GC-MS를 이용하여 분석한 결과 국내산 송이버섯 성분을 바탕으로 주성분분석에 의해 가열처리 전후과정에서 송이버섯의 등급화한 연구결과를 제시한 바 있고(93), 이런 접근 방법과는 달리 산림 속에 있는 다양한 외생균근균 혹은 목재 부식균들에 대한 계통 분류적 연구를 바탕으로 국내산 송이의 18S rDNA의 염기서열을 밝힌 바 있어(94) 수입산 송이버섯과의 차별 가능성을 모색하기도 하였다. 그러나 이러한 방법들은 여러 단계의 전처리 과정을 요구하고 있으며 신속한 분석을 요하는 현장에서는 사용상의 한계가 있어 Fig. 4와 같이 NIR을 이용하기도 한다. 259개의 국내산 시료중 256개는 국내산으로 판별하였고(98.84%) 수입산 81개 중 60개는 수입산으로 판별하였으나(74.07%) 21개의 북한산은 판별하기가 모호하여 잘못 판정한 것으로 간주할 때 시료 판별의 전체 정확도는 92.94%로 나타났다. Modified partial least square(MPLS)에 따른 분석의 경우 상관계수는 0.84, 검량선의 표준오차는 15.10%, 예측 표준오차는 18.30%이었다(95). 질량분석기를 바탕으로 한 전자코 시스템을 이용하여 송이버

섯의 원산지를 판별한 결과 139개의 국내산 시료 중 131개는 국내산으로 판별하였고 수입산 75개 중 74개는 수입산으로 판별하여 전체 정확도는 95.8%로 나타났다(29). 한편 NIR에 의한 원산지 판별에서 신선도의 영향이 고려되지 못하여 북한산 시료가 수입산으로 판별하기에는 모호하였으나 MS를 바탕으로 한 전자코로 분석한 경우 그러한 문제점들이 나타나지 않아 수입산으로 판정되어 상대적으로 높은 정확도를 보여 주었다. 원산지 판별에서 예상되는 수확시기에 따른 영향을 알아보는 실험에서 국내산 시료 일부가 보관상태에 따른 영향으로 수입산으로 판정되기도 하였다. 실험실에서는 시료가 일정하게 관리 보관될 수 있으나 현장에서는 보관상태에 따른 향의 변화로 원산지 판별의 정확도를 떨어뜨리는 문제점이 있을 수 있다.

꿀

XRF와 같은 일반적인 성분을 분석시 꿀의 점도가 높기 때문에 희석하여 측정해야하는 불편이 뒤따르며 벌들마다 침 속의 단백질 패턴 차이를 SDS 전기영동을 통해 판별하는 방법들이 알려져 있으나(96) 꿀을 어떤 식물체로부터 채취한 것인지와 더불어 어느 나라에서 생산된 것인지 여부도 확인하여야 하는 경우도 있다. 이탈리아산 *Robina*로부터 14종, *Rhododendron* spp.로부터 30종, *Citrus* spp.로부터 20종, 헝가리산 *Robina*로부터 6종 등 70종류의 꿀을 확보하여 3개의 MOS로 구성된 전자코로 분석하여 주성분 분석을 시행한 결과, 제 1, 2 주성분 값에 의하여 4 그룹으로 구분이 뚜렷하게 이루어졌으며 이러한 자료를 인공신경망에 반복 학습시킨 시스템을 이용하여 미지의 17종류의 꿀에 대하여 원산지 및 식물체의 종(spp.)을 100% 정확히 맞출 수 있다(97). 한편 Lammertyn 등(98)은 6개의 다른 품종으로부터 채취한 꿀들과 사탕무와 사탕수수로부터 각각 만든 설탕용액을 제조하여 함께 비교 분석한 결과 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코에서 얻어진 크로마토그램과 향기 스펙트럼을 이용하여 주성분분석과 정준판별분석을 실시하여 94%의 확률로 구분됨을 보여준 바 있다. 이처럼 높은 확률로 원산지 및 각각 다른 식물체로부터 얻어진 꿀 제품을 관리할 수 있게 되었고 현재 유럽 연합에서는 2003년부터 원산지를 표시하게 되어 있어 꿀 제조품의 산지 진위여부를 판단하는데 활용되고 있다.

꿀의 경우 일반성분이나 점도 또는 화분을 분석하거나 화분속의 단백질의 패턴을 보거나, 휘발성분, 무기질이나 미량의 원소를 분석하여 원산지를 판별하기도 하나 Stanimirova 등(6)은 휘발성분의 패턴인식기술을 달리하여 원산지를 판별하고자 하였다. 선형판별식분석, discriminant partial least squares, soft independent modeling of class analogy(SIMCA), support vector machines 등을 활용하여 분석한 결과 감응도와 선택성 측면에서 SIMCA를 제외하고는 모두 꿀의 지리적 원산지를 구별해 내었으며 그 중에서도 support vector machines 방법이 보다 더 잘 구별하였다.

각기 다른 꽃에서 채취한 것과 다른 지역에서 채취한 아카시아 꿀을 분석하기 위하여 rheometer를 사용하였고(99) 아울러 다양한 패턴인식 프로그램을 적용하였는데 주성분분석, 군집분석, 부분최소제곱법, support vector machine을 활용하여 분석한 결과 support vector machine이 가장 효율적으로 판별해 주었다.

꿀은 사실 꽃과 같이 서로 다른 식물체로부터 얻어진 경우 쉽게 판별이 되나 같은 식물체로부터 얻은 꿀의 지역적 특성을 밝히는 데에는 여러 가지 방법들이 동원되어야 한다. 무기질과 보편적인 일반 품질요소를 토대로 원산지를 판별할 수도 있고(100), 많은 시료를 신속하고 경제적으로 측정할 수 있는 방법에 하나로 각광을 받기 시작한 TXRF(total reflection X-ray spectrometry)

방법도 있다(101). 슬로베니아의 비교적 좁은 지역에서 생산된 꿀을 물리화학적 요소와 TXRF를 이용하여 원소들을 분석하고 탄소와 질소의 동위원소를 분석한 후 통계방법을 접목하여 다양한 꿀의 원산지를 판별하였는데 꿀의 종류에 따라 정확도에 다소 차이가 있었다. Lime꿀의 경우 100%, 밤꿀은 94.6%, 아카시아꿀은 98.2%의 높은 정확도를 보여 주었다(102). 이처럼 다양한 분석방법들을 활용하여 얻어진 데이터를 함께 통계처리에 적용한다면 보다 정확도를 높일 수 있다.

한편 다른 밀원에서 기원한 꿀의 혼합 여부를 전자코를 이용하여 판별 분석한 바 있는데 사양꿀을 첨가한 양까지도 예측이 가능한 방법으로 미루어 볼 때(103) 꿀의 원산지 판별에서도 충분히 활용이 가능할 것으로 여겨진다. 이와 같은 방법은 꿀과 함께 활용되는 프로폴리스의 경우도 마찬가지로 원산지 판별이 가능하다(104).

한우

전 세계적으로 소품종은 백여 종류가 넘고 있으며 소품종간의 유전적 연관관계에 관한 국내의 많은 연구가 혈액 단백질이나 DNA의 구조차이를 기초로 해서 이루어졌는데 이들의 품종 구별은 외형적 차이인 털색, 체형 등의 표현형에 의존하는 방법을 사용하여 왔다(105). 하지만 이런 방법으로 구별되는 소품종이라 할 지라도 쇠고기 상태로 가공처리되어 변하게 되면 구별이 불가능하게 된다. 한편 고기의 검사와 식품 위생학적인 측면에서 주로 고기 단백질을 전기영동법과 면역법을 이용하여 종의 특이적인 단백질을 검출함으로써 축종을 구별할 수 있는데 이는 단백질 성분 중에 같은 종내에는 균일하지만 종간에는 서로 다른 사실을 이용한 것이다. 최근 DNA염기 배열이 개발되어 동물의 발육시기나 영양상태 등의 외부환경의 변화에 구애 없이 구조간의 구별이 DNA 분석법으로도 가능하게 되었다. 한우와 외국산 쇠고기의 수입개방화와 생물 다양성 협약의 발효로 한국 고유의 유전차원인 한우 특성개발의 중요성이 그 어느 때보다 높아지고 있다. 한우의 유전차원은 다른 재래가축들과 비교해 외래품종의 오염없이 잘 보존되어 왔으나, 한때 외래 우품종의 정액이 농가에 보관된 관계로 일부 한우에 외래품종의 유전적 요소가 섞이게 되었다. 이렇게 해서 도입된 유전형질 중에는 표현형으로 나타나지 않는 특성에 대해서는 파악하기가 불가능하며, 원하지 않는 유전인자의 오염에 대해서도 방지할 수 있는 대책이 없다. 또한 한우 육과 수입육사이에 판매가격의 큰 차이로 인해 수입육 및 젓소육이 한우육으로 바꾸어 판매할 수가 있기 때문에 한우육을 판별하고자 하는 여러 연구가 시도되고 있으며 현재로는 과학적으로 판별할 수 있는 증명방법이 부족한 실정이다.

축산물에서 가장 큰 비중을 차지하고 있는 한우육의 경우 수입육과의 가격차가 매우 커서 소비자에게 원산지가 명확하지 않는 수입육 및 국내산 육우(젓소 비육우)로 바꾸어 판매하는 현상은 심각한 상황이며 이에 따라 일부 유통단계에서 한우 및 젓소 구분을 위한 유전자 표지가 제한적으로 활용되고 있으나(106), 본질적으로 원산지의 이력정보를 완벽하게 제공하기에는 현실적으로 많은 한계를 가지고 있다. 일반적으로 국내외의 경우 쇠고기의 원산지 추적은 광우병, 구제역 등의 악성 질병의 전파를 사전에 차단하거나 사람으로의 전이를 원칙적으로 차단하기 위해 매우 중요하게 추진되고 있다. 유럽의 경우 원산지로부터 개체 식별이 확인된 소만이 도축되거나 이동될 수 있다. 또 도축 후에는 생축에서 확인된 바코드 번호가 연계되어 상품에 부착됨으로써 이로 인해 유통단계에서도 쇠고기의 원산지가 확인되는 시스템을 채택하고 있다(107). 그러나 일본과 한국 등에서는 외국산 쇠

Table 5. DNA amplification primers used for application of DNA test to individual traceability in Hanwoo (Korean cattle) (108)

Primers	Primer sequence	Location on chromosome
BM6438	TTGAGCACAGACACAGACTGG ACTGAATGCCTCCTTTGTGC	1
BMS711	AGCTTCTTATGGCAACACCTG TGAAATCGCAGAGTTGIACATG	1
MCM130	AAACTTTGTGCTGTGGGTGTATC CTCACCTCTGCCTTCTATCTCTCT	1
BMS4032	CGGACACAACACTGAGCAACTC AGATGGCCAACAAACACATG	1
BMC4049	GATCAAGTTGCAACACACACAC TCTCATTTCTCTCCCTGTGC	1
BMS2263	AACCCAGTCAACCAGCAAAG CACCCAGCCATCACTTC	1
URB014	CATTGGTAGGTGGGTCTTTCC GCAACCTAAGTGTCCATCAACAG	1
BM1508	CAGGTGTACAGCAAACACTGAATC CGTCAAAACATTCTGTTTCAGG	1
BMS1747	TCTAAGCTCCTGAAGACAGGC GGCTTTGTATTCCCCTCTCC	1
ILSTS011	GCTTGCTACAGGAAAGTGC CTAAAATGCAGAGCCCTACC	14
RM180	TGGCCAAGACATATGCCATTC GGAGTCTGGTGGGTACAGTCC	14
BL1009	TCTGTGTCAAAGTCTGAGGG CCTGGCATTCTGCAGTCC	14
BL1029	CAAATCAGCCTCTCCTCTTCC GTGCTTCCAGAGACAATAAAGG	14
BM4305	CCAAGACATGAAAGCAATCTG CTCTAGGTACATCCATGTTGCA	14
BMS2055	ATGCTAAGTGAAGAACAATCATT CTGGCAACTCTTCTTAATACATT	14
BM6425	AGTTGAACCTGGGTCTCCTG TGCAATGGCAGTGAAAAAG	14

기와 국내산 쇠고기의 가격차이가 매우 높아 도축 후에 원산지의 정보가 차단되는 문제점을 갖고 있으며 유럽 등에서 조차 의도적이지 않는 경우에도 소의 개체 식별체계(귀표)가 틀리는 경우가 발생하여 보다 완벽한 원산지 정보를 제공하고자 유전자 감식 기법을 통한 원산지 정보의 진위 여부 확인을 위한 제도적 추진을 마련하고자 하였다.

유전자 표지 방법은 소의 품종에 따라 매우 다양하게 발현되어 개체 확인 정확도를 높이기 위해 한우 집단에서 대상 유전자 표지의 유전자형 발현 양상을 Table 5처럼 분석하여 최적의 표지 유전자를 설정하는 것이 필요하다. 따라서 한우의 원산지 추적 및 개체식별 검증 시스템에서 적절히 사용할 수 있도록 생체 유전자 감식기법에 소요되는 유전자 표지(marker)로 6개의 유전자 표지를 설정하여 개체 확인을 실시할 경우 100%에 가까운 정확도가 나타난 것으로 추정되었다(108).

여러 소품종의 DNA 변이차이를 DNA 증폭을 이용한 RAPD (random amplified polymorphic DNAs) 분석법으로 조사하였는데 임의의 primer로 증폭된 DNA 산물의 전기영동 양상은 한우, 홀스타인, 헤어포드와 앵거스 품종 모두에서 재현성 높게 나타났다. 외래 소품종간의 밴드 검출 양상은 거의 동일하였으며 한우

품종에서 검출되는 주된 밴드들은 외래 소품종 모두에서 관찰되었지만 외래 소품종들에 공통으로 검출되는 밴드들 중에 한우 품종에서는 관찰되지 않는 것이 있어 이 밴드를 외래 소품종과 한우의 품종판별에 DNA 표시인자로 이용가능하다(109).

포유동물 모색 관련 유전자의 하나인 melancortin receptor 1 (MC1R) 유전자의 DNA marker를 이용하여 한우를 모색이 다른 국내 Holstein 종 젖소와 구별 가능한 기술을 개발하여 실제 한우육 판별에 활용하고 있다. MC1R, MGF(mast cell growth factor) 및 3종류의 모색유전자에 대해 PCR-RFLP 기법을 이용하여 DNA marker를 분석하고 한우육 및 쇠고기 품종 판별에 이용 가능성을 알아본 결과 한우 및 젖소 그리고 3품종의 수입육우는 특정 제한 효소의 염기서열상의 인지부위 차이를 가져와 한우와 홀슈타인젖소 및 앵거스 육우 품종간의 RFLP 양상에 확실한 차이가 인정되었고 한우 품종에 특이적인 MC1R 유전자의 RFLP marker를 이용한 한우육 판별이 가능하였다(109).

Renou 등(41)은 프랑스의 3곳에서 확보한 쇠고기를 분석하였는데 일반적으로 기름부위가 균질하게 분포되어 있지 않아 시료 채취상의 문제가 있음을 극복하기 위해 비교적 골고루 분포되어 있는 조직내 수분을 이용하였는데 수분에 들어있는 ^{18}O 의 함량을 IRMS로 측정하였고 지방함량은 ^1H , ^2H , ^{13}C NMR로 측정하여 지역에 따라 산소와 수소 그리고 수소 등의 동위원소의 차이를 구별하였다. 우유나 고기와 같은 경우 전자코와 NIR 등을 활용할 수도 있으나 이와 더불어 기후와 지역에 따른 탄소와 질소의 동위원소 차이를 IRMS와 열이온질량분석기(TIMMS; thermal ion mass spectrometer)를 이용하여 구별할 수 있다. 실제로 바다에 가까운 지역에서 생산되는 쇠고기와 산맥에 근처에서 자란 쇠고기의 물분자를 보면 물분자를 구성하는 산소가 자기 다른 동위 원소를 많이 포함하고 있다는 사실을 이용하여 분석을 실시하는데, 바다쪽으로 갈수록 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 의 작아지고 산악지역으로 갈수록 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 의 비율은 커지는 것으로 나타난다. 일반적인 분석방법이외에 동위원소의 비율을 고려하여 측정하게 되면 보다 더 확실하게 원산지를 판별할 수가 있다.

또 다른 접근 방법으로 Kim 등(110)은 호주산, 미국산, 한우 쇠고기 간의 휘발 성분간의 패턴차이를 바탕으로 원산지를 판별하였는데 휘발성분의 분석을 위해 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코를 사용하여 활용가능성을 제시하였다. 또한 MS를 바탕으로 한 전자코로도 호주산, 뉴질랜드산, 국내산 한우의 판별을 시도하였다(111). 각 나라별로 사용된 사료가 달라 특히 뉴질랜드산은 뚜렷하게 구분이 되었으나 호주산 일부와 국내산 일부는 중첩되어 완벽하게 구별이 되지 못하였다. 이는 국내산 중에는 호주산 송아지를 국내에서 6개월간 사육시킨 것들도 포함되어 있어 구별에 어려움이 뒤따르는 것으로 고찰되기도 하였다. 유전자 분석의 경우에도 이런 경우에는 판별이 제대로 이루어지지 못하는 단점이 있다.

원산지 판별문제 중 가장 관심을 갖는 것 중에 하나가 소고기의 원산지 판별인데 이는 다른 농축산물의 경우 대부분이 수입산인지 아니면 국내산인지를 판별하는데 반하여 구체적인 국가를 명시해야 하는 문제가 다르다. 호주, 뉴질랜드, 미국, 대한민국 등의 소고기가 과연 어느 나라에서 생산되었는지를 판단하기는 쉽지 않다. Jung 등(112)은 ^1H NMR를 사용하여 대사과정 중에 생성된 succinate와 아미노산들을 biomarker로 사용하여 이를 판별하고자 하였다. 또, 소들이 먹는 사료 성분에 초점을 두어 이들 사료의 차이를 알아보기 위하여 동위원소를 이용하였는데(113) 한 가지 동위 원소를 사용하는 경우 원산지로 판별되는 그룹이 중첩이 되어 정확도가 떨어지므로 산소와 탄소 두 가지의 동위 원소를 사용하여 정확도를 높여 원산지를 판별하였다.

양고기

동물조직 내에 축적된 원소들에 의해 판별하고자 Sun 등(114)은 양고기 내 21가지의 원소를 분석하여 이를 선형판별함수식에 적용하여 중국 내에서 자기 다른 지역으로부터 도축된 양고기의 원산지를 판별한 결과 93.3%의 정확도를 보여주었다. 그러나 21개의 원소를 동시에 분석을 할 수 있다면 큰 문제는 아니지만 만일 각각의 전처리 과정이 다르다면 이러한 분석작업은 번거로운 작업이 될 수도 있다.

닭고기

닭다리 근육의 육색특성에서 명도값은 국내산과 수입육간의 차이를 보이지 않았으나 적색도 a값은 국내산 신선육이 6.99로서 수입냉동육 9.72 및 국내산 냉동 11.31보다 훨씬 낮게 나타났다. 황색도 b값에서도 국내산 신선육이 12.76으로 낮았다. 수입 닭고기는 일반적으로 냉동상태로 수입 및 유통되기 때문에 장시간 냉동에 의해 약간 검붉은 빛깔을 띠며, 광택이 없지만, 국내산 닭고기는 신선냉장상태로 유통되기 때문에 육색이 밝고 광택이 있어 보인다. 특히, 수입닭고기 중 미국산 다리부위는 정육이 아닌 주로 뼈가 포함된 닭다리 형태로 비닐에 싸서 종이박스로 포장되어 수입되는 실정으로 장기간 냉동으로 건조가 될 뿐만 아니라, 냉동과정 중, 뼈 속에 잔류하는 혈액성분이 남아있어 일반적으로 수입 닭고기는 검붉게 보이는 특성이 있다. 이러한 뼈와 근육 및 가죽에 의한 색도의 차이에 따른 특성으로 국내산과 수입산의 외형상의 차이가 있는 것으로 나타났다(115).

해산물

최근 양식 기술의 발달로 많은 양의 양식 넙치가 공급되고 있으며 북한으로부터 자연산 넙치가 수입되고 있어 한국산과 북한산, 그리고 양식산과 자연산을 구분할 수 있는 방법이 요구되고 있다. 또한 조기 역시 중국으로부터 많은 양이 수입되고 있기 때문에 원산지 판별의 중요성이 높아지고 있다. 이들은 대개 외형이 매우 유사하여 형태적으로 이들을 구분하는 것은 어려운 일이며, 따라서 분자 수준에서 정확하게 판정할 수 있는 방법을 개발하는 것이 중요하다.

넙치와 조기의 원산지를 판별하기 위한 도구로 RAPD PCR 방법의 가능성을 확인하였는데 넙치는 한국의 주문진 자연산, 통영 양식산 그리고 북한 자연산을 대상으로, 조기는 한국산과 중국산을 대상으로 관찰한 결과 넙치의 RAPD 패턴에서는 일관성이 있는 진단용 띠를 찾기 어려웠지만 각 원산지별로 얻은 RAPD 패턴에서는 가능성이 있는 진단용 띠들을 찾을 수 있었다. 조기의 경우 멸치를 먹이로 선택하는 것과 새우를 선택하는 것 간에는 품질 차이가 뚜렷한데 이런 요인까지 고려하여 판별하여야 하므로 매우 어렵다(116).

넙치는 식용으로 많이 사용되므로 양식 산업이 잘 발달되어 있고, 넙치의 전체 mtDNA 염기서열이 GenBank에 이미 기록되어 있으며 넙치의 계통발생학적 연구가 활발히 진행되고 있으므로 원산지 판별을 효과적으로 수행할 수 있다. 주문진 근해의 동해산 넙치, 통영과 거제의 양식산 넙치, 그리고 북한 해역의 동해산 넙치를 이용하여 넙치 ND-4와 cytochrome b 유전자의 다양성을 관찰하기 위하여 DGES(degenerating gel electrophoresis scanning)와 DNA 염기서열 검색을 병행하여 분석한 결과, 각각의 다른 지역에서 얻은 넙치들은 ND-4-2와 ND-4-3 영역에서 특징적인 DNA 다양성이 있었으나 넙치의 cytochrome b 유전자에서는 지역간의 차이를 보이는 유전자 변이가 발견되지 않았다. 넙치의 지역별 차이를 구별하는 원산지 판별에는 DGES와 DNA 염기서

열 검색 방법이 효과적이며, 낱치의 유전자에서는 개체간의 변이가 ND-4-2와 ND-4-3 영역에서 구별되는 유전자 다양성이 관찰되므로, 낱치의 원산지 판정을 위한 유전자 검사에는 ND-4-2와 ND-4-3 영역의 검색이 필요하다(117).

국내산 감오징어 및 수입산 감오징어의 수율, 일반성분, 중금속 및 무기질 함량에 있어 큰 차이가 없는 결과도 있어서 원산지 판별에 있어서 일반성분에 의한 판단이 어렵다는 것을 알 수 있다(118).

소금

천일염, 암염 등 수입소금의 유입이 급증하고 있는데, 이들 수입소금은 국내산 소금과 그 성분 및 기능성에 차이가 있으며, 이들 차이는 식품에 영향을 줄 수 있다. 특히 새우젓과 같이 다량의 식염이 함유되는 식품에서는 더욱 중요하다. 또한 소금 및 새우젓은 해수에 함유된 중금속이 잔류될 수 있으며, 안정성을 고려하여 소금의 무기질 및 중금속 함량의 차이를 평가하는 것이 필요하다. 국내산 소금과 수입산 소금의 무기질 및 중금속 함량의 차이를 보기 위하여 현재 시판되고 있는 새우젓을 산지별로 구입하여 무기질 및 중금속 함량을 분석한 결과, 국산 천일염과 그것으로 제조한 새우젓은 중국산에 비해 구리, 칼륨, 마그네슘의 함량이 많았으며, 중국산 천일염과 그것으로 제조한 새우젓은 망간, 나트륨 함량이 높은 것으로 나타났다(119).

또한 국내산 소금과 수입산 소금의 무기질 및 중금속 함량을 측정된 결과 소금 중의 불용성분은 국내산 천일염이 0.01-1.24%, 수입산 천일염이 0.06-0.89%를 나타냈고, 국내산 천일염의 황산이온함량은 0.21-0.55%, 수입산 천일염은 0.18-0.31%를 나타내 국내산 천일염에 비해 수입산 천일염의 수분함량이 낮게 나타난 것과 밀접한 관계가 있는 것으로 추측할 수 있다. 국내산 천일염 중 수입산에 비해 상대적으로 높게 함유된 무기질은 칼륨과 마그네슘이었고, 국내산과 수입산에 비슷한 수준으로 존재하는 것은 칼슘이었다. 망간은 극미량 검출되었고 구리는 수입산에서 상대적으로 높게 검출되었으며, 게르마늄은 국내산에서 대체적으로 높게 나타났다. 그러나 이러한 결과로 소금의 원산지를 판별하기는 쉽지 않다는 것을 알 수 있다(120).

올리브유

국내 유통되는 국산 및 수입산 압착올리브유들을 GC/MS를 이용하여거나 이들의 향기 성분패턴을 전자코로 측정하고, 올리브유의 총지방산 및 위치별 지방산 조성, 색도분석 함량 조사를 한 결과 원산지별에 따라 다소 증가 혹은 감소되는 peak의 차이를 나타내어 이들 압착 올리브유 간에 향 성분으로 인한 구별이 어려웠다(4). 국내 및 수입 brand보다는 주로 원산지에 따라 압착올리브유의 비슷한 향기패턴을 보임을 알 수 있었다. MOS 전자코를 이용하여 향기성분패턴을 분석한 결과, 올리브원유의 원산지에 따라 각기 다른 향기패턴을 보였고, 국내 유통되는 국산 및 수입산 압착올리브유들을 구분하기 위하여 페놀함량을 조사한 결과 국내 브랜드 압착올리브유에서는 수입 브랜드 압착올리브유보다 총 페놀함량이 높게 나타났다. 이것은 페놀농도가 올리브 품종에 기여하기 때문으로 보고 있다.

이탈리아 북부의 Garda 호수지역에서 생산되는 엑스트라 버진 올리브유의 원산지와 특징을 판별하기 위해서 먼저 화학적 변수와 센서의 신호로 분별하고 다시 전자 혀 센서로 구분한 후 마지막으로 전자코를 이용하여 분석하였다. 이러한 데이터를 인공신경망을 이용하여 분석한 결과 인공신경망과 결합된 전자코가 엑스트라 버진 올리브유의 원산지와 특징을 구별해 주는 가장 신

속하고 경제적이고 기능적인 방법으로 제시하였다(121).

Angerosa 등(84)은 IRMS(¹⁸O-pyrolysis continuous flow)을 이용하여 그리스, 이탈리아, 모로코, 스페인, 튀니지, 터어키의 올리브에서 ¹³C, ¹⁸O, 스테롤류, aliphatic 알코올을 분리하여 올리브유의 원산지를 판별하였다.

일반적으로 특이한 성분을 함유하고 있거나 혹은 아주 흔하지 않은 귀한 성분을 함유하고 있는 시료라면 원산지 판별이 매우 쉽게 이루어질 수 있다. 호박씨기름의 경우 동위원소를 이용하여 판별을 하여 보았으나 뚜렷한 차이를 발견하기 어려웠는데(122), cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, prosium 등과 같은 희귀금속 성분을 함유하고 있는 경우 쉽게 판별이 가능하다. 그것은 이러한 희귀 금속들의 분포가 매우 제한된 지역에서만 발견이 되기 때문이다. 올리브유의 경우도 이러한 희귀금속 성분을 지표로 활용할 수 있다면 보다 쉽게 구별이 가능할 것이다.

참기름

경남 도내에서 유통 중인 국내산 참기름과 중국산 참기름 각각 30건과 콩기름 및 옥수수기름 등의 식용유지를 첨가하여 변조한 참기름 12건에 대한 지방산 함량을 GC로 분석한 결과 국내산 참기름은 포화지방산인 팔미틴산과 스테아린산이 중국산 참기름보다 적게 함유되어 있었고 불포화 지방산인 리놀레산은 반대로 많이 함유되었다(123). 참기름의 산지별 확인과 식용유지를 첨가한 변조 참기름에 대해서는 각각의 지방산 함량에서 특이성을 보이고 있으나 일부지역에서 구입한 국내산과 중국산 참기름에서 유사한 결과치를 보여 앞으로 국내에서 유통되는 참깨나 참기름에 대하여 더 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Kim 등(124)의 연구 결과에서는 국산 참기름과 외국산 참기름이 근적외 분광법으로 판별 가능할 것으로 추정하였으나 검광식을 작성한 뒤, 미지 시료를 사용한 검정처리가 따르지 않았기 때문에 참기름의 원산지 판별 실용성이 불확실한 상태로 남아 있다.

전자코를 이용하여 한국산 및 중국산 참깨로 제조한 참기름의 냄새 차이 판별여부를 다변량 분산분석과 판별분석의 통계기법을 사용한 결과 국산과 중국산간의 품종간의 냄새차가 뚜렷하게 나타나 품종간 flavor 판별능력이 우수함을 보여주었고, 재배지간에도 유의적 차이가 있으나 종자간의 차이보다 그 크기가 상대적으로 다소 작은 것으로 해석되었다. 한국품종은 중국에서 재배될 시에도 한국품종의 특성을 유지하는 경향이 강한 것으로 추측되었고 재배지 보다는 품종의 영향이 더 강하게 나타난다고 보아 더 많고 다양한 시료에 의한 분석이 뒷받침되어야 한다(92).

전자코를 이용하여 유통중인 브랜드별 참기름 중 원료가 수입산으로 표기된 제품들에 대하여 제품들간의 향 구분을 분석하고, 이들을 사용한 혼합참기름의 판별을 실시한 결과 시중에서 유통 중인 6개사 참기름의 향기패턴이 구분되었고 이들 6개 시료를 이용하여 옥수수유를 혼합하였을 때 어떠한 원료 참기름이 사용되더라도 5% 옥수수유를 함유한 혼합참기름까지도 구분됨을 확인하여 전자코를 사용하여 간편하고 신속하게 혼합참기름의 판별을 유용하게 할 수 있음을 확인하였다(125).

참기름의 경우 참깨를 어떤 온도조건에서 얼마동안 볶은 후 착즙을 하느냐에 따라 차이가 있으며 볶는 과정에서 원산지가 다른 참깨를 혼합하는 경우 그 판별이 쉽지 않다. 또 다른 기름을 일부만 혼합하여 그 차이가 판별하기 어려울 정도로 혼합한 경우에도 판별할 수 있는 방법들이 향후 더 연구 검토 되어야 하는 부분이기도 하다.

한약재

한약재는 관능검사만으로 정확한 원산지를 판단하기 어렵고, 전문가가 아닌 일반인이 육안으로 원산지를 정확히 파악하기는 더더욱 어렵다. 그런 연유로 인하여 의도적으로 원산지를 속여 국산으로 허위 표시하여 판매하기가 쉽다. 수입 한약재가 국산한약재로 불법 유통됨을 방지하고 원산지나 재배조건에 따라 발생하는 성분차이를 효율적으로 구분할 수 있는 과학적인 원산지 판별방법 개발이 필요하다(2).

방풍, 시호, 천궁, 황기, 한약재 국산과 수입산 307점을 대상으로 분석과정에서 특별한 전처리 과정이 필요없는 간편하고 신속한 비파괴 분석법을 사용하여 식물 생장에 필수 원소인 다량 무기질 인, 황, 칼륨, 칼슘의 함량을 EDXRF(energy dispersive X-ray fluorescence)로 측정하고 정준판별분석을 실시한 후 원산지 판별 가능성을 검토한 결과 이들 한약재의 국산과 수입산 간에 높은 판별 정확도를 나타내 원산지 판별이 가능하였다(2).

국내 유통중인 식품 원료 중 선정된 식물성 원료 16종 139품목에 대한 농약 잔류량을 ECD로 분석가능한 농약 26종, NPD로 분석 가능한 농약 10종에 대하여 분석하여 19품목에서 농약이 검출되었다(1). 인삼(건삼, 수삼, 분말, 농축액)에서 검출된 농약은 chlorpyrifos, quitozene, BHC였고 홍삼에서 검출된 농약은 quitozene, BHC였으며 운지버섯에서는 chlorpyrifos이 검출되었고, 구기자에서 검출된 농약은 chlorpyrifos와 a-endosulfan이었다. 쑥에서도 chlorpyrifos 이 검출되었고 천궁에서는 chlorpyrifos, aldrin, a-endosulfan tecnazene이 검출되었다. Cho 등(126)은 국내산 구기자에서 chlorpyrifos, chlorothalonil이 검출되었으며, 국내산 천궁에서는 pendimethalin이 검출되었다고 보고한 바 있다. 또한 국내산 원료와 수입원료의 각각의 품목에 대한 검출품목 수와 검출율을 비교해 보았을 때, 수입 생약 97품목 중 1품목만이 농약이 검출되었고 국내산 생약에서는 154품목 중 8품목에서 잔류농약이 검출되어 국내산 생약에서 잔류농약 검출율이 높으며, 운지버섯과 인삼, 홍삼 및 쑥에 대한 분석은 아직 미흡한 실정인 것으로 앞으로 지속적인 연구가 필요하다. 이처럼 각 나라마다 사용이 승인된 잔류 농약성분을 바탕으로 원산지 판별에 활용되기도 한다.

길초근

길초근은 *Valeriana officinalis*에는 valeric acid가 함유되어 있고 *Valeriana wallichii*에는 valeric acid가 함유되어 있지 않은 특성을 고려하여 길초근의 다른 변종뿐만 아니라 이들의 원산지까지 구분하고 나아가 수확연도까지 뚜렷하게 구분할 수 있다. 그러나 양쪽 모두가 valepotriates의 농도가 다른데 이것은 한약재를 취급함에 있어 매우 중요한 약효 성분으로 치료효과가 다른 것이 특징이기 때문에 다른 두 변종을 구분해 사용하여야 하는 과정에서 전자코는 보다 신속하게 그리고 효율적으로 이들 두 변종의 차이까지 구분할 수 있어 길초근 판별에 적당한 분석방법이다(127).

길경

길경에 대한 원산지 식별을 전자코 및 X선 형광분석기로 분석하여 두 기기로부터 얻어진 결과를 종합하여 통계처리하였을 때 단일 기기로 분석하였을 때보다도 훨씬 정확도가 높아 97.3%의 원산지 판별을 수행할 수 있었다(33).

당귀

당귀는 우리나라 당귀를 참당귀, 중국에서는 중국당귀, 일본에서는 일당귀를 정품으로 사용하고 있다. 당귀의 품종과 수집종의 구분을 위한 유용한 방법으로 활용하고자 RAPD based primer를

탐색한 결과, OPC02 primer는 참당귀내에서 내추대성과 추대성 4집단 모든 시료에서 똑같은 밴드패턴을 보였던 primer로써 이 primer를 사용하여 국내산 참당귀를 중국당귀, 일당귀와 판별할 수 있었고, OPD11과 OPD09 및 URP04 primer는 참당귀내에서 내추대성과 추대성을 구분 할 수 있었던 primer들로써 이들 primer로도 참당귀를 중국당귀, 일당귀와 판별할 수 있었다(128).

한편, 아무런 전처리 과정없이 질량분석기가 연결된 전자코를 사용하여 약효가 있는 24종의 한국산 당귀와 약효가 부족한 86종의 외국산 당귀를 측정하여 주성분 분석을 한 결과 한국산은 100%, 외국산은 95.3%의 확률로 판단하여 97%의 확률로 길경의 원산지를 구별할 수 있었다(129). GC-SAW를 바탕으로 한 전자코의 경우 우선 머무름 시간에 따라 시간적 차이를 두고 SAW센서와 반응을 하기 때문에 순차적인 반응에 의하여 마치 수백 개의 센서를 사용한 것과 같은 효과를 가져 왔으며 이렇게 얻어진 휘발성분에 대한 크로마토그램을 olfactory image를 통하여 뚜렷하게 제시함으로써 국내산 당귀와 수입산 당귀의 차이를 시각적으로 알기 쉽게 판별하였다(28).

천궁

수입 급증 품목 중 하나인 천궁을 CE를 이용하여 원산지 판별에 적용가능성을 검토한 결과 시중에 유통되는 국내산(62점)과 수입산(51점) 천궁을 분석하여 전체 peak에 대한 구성비율이 서로 차이를 나타내는 peak LW-1과 peak LW-5(용출시간 약 11분, 14분)를 원산지 판별에 적용할 수 있는 peak로 도출하였다. 이 peak를 이용한 국산 및 수입산 천궁의 원산지 판별율은 국산이 약 65%(총 62점 중 40점을 바르게 판별), 수입산은 약 63%(총 51점 중 32점을 바르게 판별)로 나타나 판별 비율은 낮은 편이었다(130).

SAW센서가 내장된 GC로 구축된 시스템을 이용하여 휘발성 성분을 분석한 결과 사용된 국내산과 수입산 천궁은 별도의 전처리 과정 없이 분석되었고, 30초 이내에 얻어진 크로마토그램을 Vaporprint™ 이미지 소프트웨어를 사용하여 패턴화하였으며 패턴 인식을 통하여 비교한 결과, 수입과 천궁과 국내산 천궁의 패턴이 뚜렷하게 차이를 나타냄으로서 원산지를 판별할 수 있었다(27).

복령

복령의 경우 2001년도 국내산과 수입산 간에는 구별이 되지 않았으나 2002년도 국내산의 경우 수입산과 차이가 뚜렷하게 구분되었다. 이것은 2001년도 산의 경우 보관 중 휘발 성분이 휘발되어 전자코에 의해 감지될 수 있는 휘발 성분이 거의 없는 상태일 가능성이 높는데 비하여 2002년산의 경우, 수확한지 얼마 되지 않아 휘발 성분을 많이 포함하고 있는 것으로 수입산과의 판별이 용이한 것으로 보인다(131). 그러나 이와는 달리 생산한지 1-2년이 경과한 대추의 경우 83% 내의 판별력과 더불어 커다란 차이를 보여주지는 않았다(132). 이처럼 농산물이나 임산물의 경우 시료에 따라서 차이가 발생할 수도 있으므로 이러한 것을 해결하는 방법으로 다른 기기분석법과 함께 분석하는 방법을 검용해 이런 문제에 대비해야 할 것이다.

황기

황기와 재배지 토양의 무기물 성분을 자료로 주성분분석과 패턴인식 분석법을 토대로 하여 분석한 결과 산지별 황기의 상관관계와 거리를 바탕으로 국내산 황기의 원산지 규명이 가능하였으며 중국산 황기와는 구분은 훨씬 더 용이하였다(11). ICP-AES로 살펴본 재배지 토양과 황기 속의 원소량을 비교분석해 보

면 식물이 토양에 존재하는 금속 원소의 농도에 비례하여 모두 흡수하며 성장하는 것은 아니라는 것을 알 수 있으며 아연과 같은 경우 다른 금속 원소의 토양에 존재하는 농도에 비해 낮은 함유량을 보이나 황기에서 검출된 양은 상대적으로 높다. 이는 재배지에서 채취한 잡초 뿌리에서는 볼 수 없었던 결과이므로 아연에 대해서 황기가 선택적으로 흡수하는 것으로 사료되어 진다.

황기는 중국뿐만 아니라 한국에서도 한약재로 많이 사용되는 재료 중의 하나인데 지역에 따라 성분 함량의 차이가 커서 약효에까지 영향을 미치기도 한다. 이런 황기 시료에 대하여 원산지를 판별하기 위하여 IR을 사용하기도 하였으나 분석능을 더욱 높이기 위하여 FTIR을 사용하였으며(133), 용매를 어떤 종류를 선택하느냐에 따라라도 정확도에 많은 영향을 미친다. 이와 더불어 FTIR 분석과 더불어 주성분분석에서 얻어지는 Mahalanobis distance를 조합하였을 때 보다 더 정확도를 높일 수 있다.

치즈

유제품의 원산지를 판별을 위해 Balling과 Rossmann(44)은 ¹³C/¹²C, ¹⁵N/¹⁴N, ¹⁸O/¹⁶O, ³⁴S/³²S, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr로 우유에서 기후와 지역적인 차이를, Renou 등(41)은 우유에서 polyunsaturated(PUFA), monounsaturated(MUFA)와 saturated fatty acids (SFA)의 조성을 IRMS와 ²H, ¹⁸O를 NMR로 측정하여 사료와 지역적인 차이를 구별하였다. Manca 등(45)은 치즈에서 카제인의 ¹³C/¹²C와 ¹⁵N/¹⁴N 동위원소를 isotope ratio mass spectrometry(IRMS)로 측정하고, 유리아미노산 중의 His/Pro, Ile/Pro, Met/Pro, 그리고 Thr/Pro의 비율을 HPLC로 측정하여 치즈의 숙성시간과 지역적인 차이를 구별하였고, Pillonel 등(46)은 IRMS, TIMS, AAS, ICP-MS and alpha-spectrometry를 이용하여 유럽의 Allgu(D), Bretagne(F), Vorarlberg(A), Savoie(F), 스위스와 핀란드의 치즈 원산지를 판별하였다.

해당지역의 가축들이 마시는 물의 수소, 산소의 동위원소 비율과 가축의 털이나 근육 속의 수분의 동위원소 비율이 같을 것이라고 가정하면 이를 토대로 미국내 우유의 산지를 구별할 수 있으며(134), ²H, ¹⁸O의 비율을 토대로 우유의 원산지 예측이 가능하다.

이탈리아 지역 내에서 7가지의 치즈제품에 대하여 탄소, 질소, 산소, 황 및 스트론튬과 49가지의 무기질을 토대로 분석하고 바륨, 칼슘, 칼륨, 마그네슘, 루비듐, ¹³C_{casein}, ¹⁵N_{casein}, ¹⁸O_{glycerol}을 토대로 다변량 분석을 실행하여 원산지를 판별하였다(135). 이처럼 국가간의 원산지가 아니라 어느 특정 지역에 대한 원산지를 판별하는 것으로 이런 방법은 원산지 표시 보호제(PDO)와 같은 특별규정을 수행하는 데 용이할 것으로 여겨진다.

과일

식물체의 경우 위도가 어떤 곳이나에 따라 일조량이 달라지고 광합성의 정도가 차이가 나서 안토시아닌과 같은 생리활성물질의 농도가 달라질 수 있는데 이를 이용하여 bilberries의 원산지를 판별하기도 하였다(136).

허브 및 차류

허브나 차류의 지리적 원산국을 판별하는 것은 매우 어렵지만, 다수의 연구가 수행되어 왔다. 홍차는 phenolic 화합물들의 조성의 차이와 flavanol glycoside 조성 차이를 기존의 화학적 분석법으로 실시하여 지리적 원산지 판별이 가능하였고(137) 인도, 중국 및 일본에서 재배되는 대표적인 차 품종의 탄닌과 카페인 함량의 변이가 크다고 하였다. 한국차와 일본차의 시료 스펙트럼을

분석하여 지리적 원산국의 정확한 판별 가능성을 본 결과 한국산과 일본산 녹차 제품을 판별하기 위하여 MPLS 분석법을 이용한 검량시의 결정계수가 0.99로 나와 극히 양호한 판별식임을 알 수 있었다. 식품의 지리적 출처를 판별하기 위해서 미량원소 분석법, 동위원소 분석법, 분광분석법 등 다양한 분석이 응용되었는데 NIRS 분광분석법은 상대적으로 분석이 간편, 신속하고 저렴한 비용으로 분석이 가능하며, 특히 진위성의 확인이 가능하므로 녹차 제품의 원산지 판별 방법에 적합하다.

질소 함량의 변이계수는 중국산이 38.3%로 한국산보다 매우 높아 찾아낼 수확시기가 다양함을 알 수가 있으며 탄닌, 카페인 함량도 중국산이 높았다. 면역기능성과 관련 있는 카테킨(EGC, EC, EGCG) 함량의 평균값은 한국산이 중국산에 비하여 높다. 한국산과 중국산 녹차 제품의 근적외선 흡광치의 차이가 품종, 기후적인 차이뿐만 아니라 제다방법 등의 차이에 기인된 것으로 결국 중합적인 차이에 기인됨으로서 한국산 녹차제품과 중국산 녹차제품의 식별을 용이하게 할 수가 있다고 생각된다. 한국산 녹차제품의 총질소, 중성 섬유소, 총유리아미노산, 테아닌, 카테킨 및 면역기능성 등이 중국산 보다 약간 높았으며, 이들 성분에 대한 중국산 제품의 성분 변이가 큰 편으로 제품의 다양성을 보여 준다(137).

중국에서도 차의 원산지를 밝히기 위한 방법으로 일반적인 성분이나 무기질 등을 분석하여 판별을 시도하기도 하였으며, 혹은 FT-NIR, 전자혀와 전자코 등을 이용하거나 CE나 GC, HPLC 등을 사용하여 중국내의 타지역간의 원산지를 판별하였다. Ye 등(138)은 분석방법이외에도 선형판별식분석과 주성분분석, 군집분석 등 패턴인식을 위한 소프트웨어를 활용하여 원산지를 판별할 수 있었다.

유럽의 허브요법을 대표하는 캐모마일차와 국내산 국화차에 속하는 감국차를 GC 및 GC-MS로 분석, 동정하여 비교한 결과 Table 6처럼 캐모마일차는 cubebene(14.59%)를 포함한 총 46종류의 화합물이, 국내산 국화차는 santalol(6.25%) 등 총 45종류의 화합물이 동정되어 비교할 수 있었다(139).

말레이시아 일대에서 생산되는 허브에 일종인 *Orthosiphon stamineus*의 경우 GC-SAW를 바탕으로 한 전자코로 얻어진 크로마토그램을 olfactory image를 통하여 5종의 허브를 구별할 수 있었는데, 그 중 두 종류의 패턴이 유사하여 이를 다시 주성분분석, 선형판별분석, 집락분석방법을 통하여 보다 확실하게 원산지를 구분할 수 있었다. 이처럼 olfactory image와 더불어 다변량통계 분석을 함께 실시한다면 미세한 차이로 인한 허브의 원산지까지도 구별할 수가 있다(140).

상당히 오랜 역사를 갖고 있고 가격이 비싼 샤프론은 이란, 인도, 그리스, 모로코, 스페인, 이탈리아 등지에서 생산되고 활용되고 있는 허브다. 각 지역에서 생산된 샤프론의 16개의 핵심이 되는 품질 요소를 UV-Vis, HPLC, GC분석을 통하여 얻은 후 화학적 성분을 다변량 통계를 실시하였을 때 60.7% 정도 밖에는 구별하지 못하였으나(141) 이 데이터와 동위원소(수소, 탄소, 질소)의 비율분석을 실시하여 얻은 결과를 함께 통계처리를 하였더니 100%에 가까운 판별을 보여주었는데 이처럼 한 가지 방법보다는 두 가지 이상의 방법을 실시하는 것이 보다 효과적이다. 대부분의 연구에서도 마찬가지로 단순하게 한계 생산된 시료를 가지고 분석한 결과를 토대로 모델화하기에는 한계가 있다고 본다. 따라서 생산이 많은 국가 간의 비교, 뿐만 아니라 몇 년에 걸쳐 생산된 시료를 바탕으로 기후 조건에 의한 영향으로 나타난 생산 년도에 따른 차이도 구분해 낼 수 있는지를 파악하는 연구가 필요하다.

커피

Krivan 등(50)은 neutron activation analysis, 원자흡광광도기와 일반성분 분석 등을 이용하여 그린 커피에서 20개의 원소의 농도를 결정하여 콜롬비아, 코스타리카, 쿠바, 엘살바도르, 멕시코, 니카라과, 파나마와 파푸아뉴기니에서 생산된 그린 커피의 원산지를 판별하였다.

원산지 분류를 위해 브라질산, 인도네시아산, 에디오피아산, 예멘산 커피생두를 사용하여 동일한 커피볶음과 동일한 분쇄조건으로 수행한 후 전자코로 분석하여 원산지를 판별하였는데(142), 커피의 향기패턴을 이미지화하여 나타낼 수 있으므로 원산지가 다른 커피간의 차이를 통계에 대한 지식이 없는 비숙련자도 용이하게 구분할 수 있다는 장점을 전자코 분석이 가지고 있다.

주스

북미, 남미, 아프리카, 유럽 등지에서 생산된 약 150여개의 오렌지 주스를 동위원소 분석을 통해 원산지를 파악하기 위해 ^2H , ^{13}C , ^{15}N 과 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 를 바탕으로 분석한 결과 오렌지 주스의 수용성 성분과 불용성 성분에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 의 차이를 토대로 원산지를 파악할 수 있었다(143). 매우 광범위한 지역에 걸쳐 생산된 오렌지 주스의 특성이 해당지역의 기후나 지질학적인 특성에 따라 차이가 있음을 이용한 방법이라고 말할 수 있으며 한 가지 방법보다는 여러 가지 성분을 동시에 측정하는 다중분석 방법을 함께 병용하였을 때 보다 신뢰할 수 있는 결과를 얻을 수 있다.

포도주

포도나 포도주의 원산지 판별을 위해서 Horn 등(65)은 TIMS (thermal ionisation-mass spectrometry)을 이용하여 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 의 비율로 포도주의 원산지를 결정하였고, deuterium magnetic resonance spectroscopy를 이용하여 에탄올의 메틸기와 메틸렌기의 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 비율을 이용하여 원산지를 판별하였는데, 이러한 기술은 포도가 발효시 나오는 발효액에서 SNIF-NMR을 이용하여 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 비율을 이용한 것이다(144). 또한 Day 등(68)은 프랑스의 165개 포도를 이용하여 AAS와 SNIF-NMR를 이용하여 Alsace, Burgundy, Beaujolais, Loire 계곡의 포도주의 원산지를 판별하였고, Baxter 등(69)은 ICP-MS를 이용하여 48개의 원소의 농도를 95%까지 정확히 구별하여 스페인과 영국산의 원산지를 구별하였다.

한편 아르헨티나 지역의 포도주 원산지를 판별하기 위해서 K, Fe, Ca, Cr, Mg, Zn, Mn 등의 무기물 원소를 이용하였을 때 100% 구분을 하였으나, Ca, Cr, K, Fe, Cu, Zn, Mg를 이용하여 판별을 하였을 때는 92%로 다소 떨어지는 경향을 보여 주었다(145). 이처럼 어떤 무기질원소를 대상으로 선택하느냐에 따라 원산지 판별의 정확도가 달라질 수도 있으며 원산지 판별이 토지 성분에 따라 판별되는 경향을 보여주기도 한다.

칠레의 카사블랑카 계곡의 두 지역에서 생산되는 포도의 안토시아닌류의 성분들과 패턴인식 기술을 적용하여 Pinot Noir 포도주의 산지를 구분해 낼 수 있었다(146). 국가간의 경계가 아닌 지역적인 차이지만 기후조건이 차이가 있기 때문에 나타날 수 있는 제품의 품질 차이를 엿볼 수 있는 예이다.

포도의 종류에 따라, 국가에 따라 그리고 과수원에 따라 각기 다른 플라보노이드를 함유한 포도들이 생산되며 이들이 만들어 내는 포도주 또한 독특한 특성을 갖는데 이는 발효에 관여하는 곰팡이들의 종류가 각기 다르기 때문이다. 이로 인해 포도주를 구성하는 다양한 페놀성분들이 만들어지고 이 또한 포도주 품질에 많은 영향을 미치기도 한다. 뿐만 아니라 나무통에 어떻게 보관하고 안정화 시키느냐에 따라 갈릭탄닌이 생성되기도 한다.

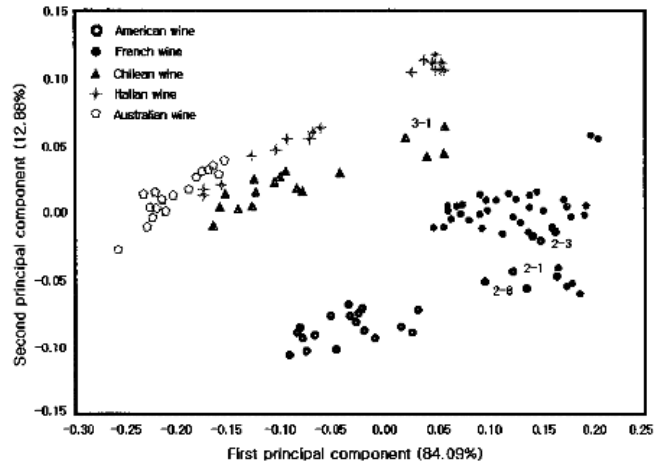


Fig. 5. Principal component analysis (PCA) plot of flavors from the all imported wines using the electronic nose (149).

그리고 여러 종류의 유기산들이 당류와 만나 에스테르화 되는데 이 또한 매우 다양하게 반응이 일어나 포도주의 원산지나 품질을 보증하고자 할 때 유리된 형태의 여러 화합물을 통해 알 수 있다. 최근 다양하게 생성된 페놀 성분의 분석을 통해 품종, 원산지, 유사여부 등을 판별하는 연구가 있는데(147) 카테킨/에피카테킨, cis-/trans-레스베라톨, cis-/trans-p-coumaric acid를 동시에 분석할 수 있는 LC-MS/MS를 이용하여 분석한 후 정준판별분석을 통해 원산지를 구분하였다. 포도의 품종뿐만 아니라 포도주의 종류 및 원산지까지를 구분할 수 있었다(148). 또한 전자코를 이용하여 포도주의 향기를 분석하고 주성분 분석을 한 결과, Fig. 5 처럼 제1주성분 값과 제2주성분 값의 차이에 따라 각 나라별 군을 이루어 서로 다른 위치를 점하고 있어 포도주의 각 나라별 향기 패턴의 차이가 있음을 알 수 있어 미국, 프랑스, 칠레, 이탈리아, 호주산 포도주를 구별할 수 있었다(149).

광천수

광천수의 경우 화학적 성질을 결정하는 요인들 예를 들면 무기질, 탄산가스, 온도, 산화환원전위 등의 요소들을 바탕으로 원산지를 판별하여 왔으나 분석방법 못지않게 중요한 것이 이를 판정하는 소프트웨어로서 인공지능망을 통해 많은 데이터의 사전에 학습시킨 효과를 이용하는 경우(150) 원산지 판별이 보다 정확하게 증명을 할 수 있는 것이다.

여러 가지 분석 방법 중에서 가장 신속하고 간단한 방법 중에 하나가 MS-전자코에 의한 분석인데 이 경우 어떤 특정 성분인지를 동정하지 않으며 어떤 전처리 과정을 거치지 않기 때문에 빠르게 선별할 수 있어 널리 활용되고 있는 방법이다. 물론 얻어진 데이터를 이용하여 다양한 통계프로그램으로 패턴인식을 하여 원산지를 판별할 수가 있다(151). 이 방법에서는 어떤 특정성분에 대하여 얼마만큼 함유되어 있는지 정량을 하지 않고도 원산지 판별이 가능하다.

통계분석방법

향 분석은 일종의 비교기술이라 할 수 있기 때문에 적절한 데이터 처리방식이 무엇보다 중요하다. 데이터 분석기술을 선택할 때에는 데이터의 유용성과 요구하는 데이터의 종류에 따라 결정하는데 일반적으로 그래프 분석(graphical analysis)과, 주성분 분

석(principal component analysis), 판별 분석(discriminant analysis), 요인 분석(factor analysis)등의 다변량 분석(multivariate analysis), 그리고 신경회로망 분석(neural network analysis)의 기술이 많이 이용되고 있다(152-154).

그래프 분석은 데이터 분석에서 가장 보편적인 형태로써 센서의 저항값을 나타내는 방법이다. 센서의 저항값이 크면 그만큼 항기성분이나 이취성분의 양이 많다는 것을 의미한다. 그러나 센서가 비특정센서인 경우 어느 특정 성분만을 선택적으로 측정하는 것이 아니라 유서 성분에 대하여 각기 다른 응답정도를 보여 주기 때문에 상대적인 비교 보다는 패턴형식으로 판별하는 것이 오히려 바람직하다. 이런 패턴형식의 방법으로 많이 활용되는 방법이 다변량분석법이다.

다변량 분석은 시료 사이의 차이점과 유사점을 인식하는데 유용하게 쓰이는 데이터 처리 기술이다(9). 다변량 분석 중에서 주 성분분석은 측정변량의 데이터를 보다 작은 수의 상관관계가 전혀 없는 새로운 변량의 데이터로 전환하는 통계처리방법으로 새로운 변량은 측정 변량의 데이터가 갖는 정보를 최대한 수용한다. 즉 주 성분분석은 변량을 하나하나씩 독립적으로 파악하는 것이 아니라 종합적으로 파악하려는 거시적 방법이며 많은 변량의 값을 될 수 있는 한 정보의 손실 없이, 하나 또는 소수개의 총괄적 지표인 주성분으로 축소해서 해석하려는 통계학적 기법인 것이다(155). 주 성분분석으로 오렌지향이나(156), 생산지와 생산년도가 다른 포도주(157), 다른 종류의 맥주(158), 산패정도가 다른 오렌지 오일(159)을 구별하는 등 식품의 품질을 평가하는 데 많이 사용되어졌다.

관능검사와는 달리 좋은 것과 나쁜 것으로 구분하는 것이 아니라 단순히 차이가 있는 것을 구별할 뿐이다. 이 때 신선한 공기를 대조구로 사용하면 신선한 것이나 좋은 품질의 방향을 파악할 수 있고 반대편이 이취가 나거나 품질의 떨어지는 쪽을 말한다. 원산지 판별의 경우 국내산과 수입산으로 구분하여 판별을 하게 되므로 좋고 나쁘고를 떠나 얼마큼 차별성이 있는지를 구분할 수만 있으면 된다. 따라서 대사 조건이나 기후, 토양, 농약 사용 등에 따라 각기 다른 휘발성분을 내는 시료간의 차이를 다변량 통계분석에 의해서 판별하게 되는 것이며 원산지 판별 등에 가장 많이 활용되고 있다.

신경 회로망(neural network)은 생물의 뇌신경조직을 수학적인 모델로 대체한 것으로 많은 선형 또는 비선형 신경모델들이 병렬적으로 연결되어 있어서 정보의 처리속도가 빠르며 자기연상에 의해 학습(learning)이 가능하다는 장점을 가졌다. 자기 연상에 의해 신경회로망은 데이터의 변화에 적용할 수 있으며 입력과 출력간의 관계를 매핑(mapping)을 통해 학습을 수행한다(160). 신경망은 그것이 경험하는 환경에 따라 자신의 내적 상태를 매우 간단한 규칙에 의해 변화시킴으로써 스스로 내적 지식을 만들어 나간다. 일단 학습이 이루어진 후, 신경망은 자신이 경험했던 것들과는 다른 형태의 입력에 대해서도 적당히 반응할 수 있다. 즉, 경험을 통해 축적된 내적 지식을 새로운 형태의 입력에까지 일반화시켜 적용할 수 있는 것이다. 신경망의 이러한 일반화 능력은 입력에 섞인 잡음이나, 왜곡, 부분적인 파손에도 불구하고 그것에 대응할 수 있도록 해준다. 일반화 능력과 반대로 신경망은 자신이 경험한 것들로부터 공통적인 특징들, 즉 이상적인 형태를 추출해 낼 수 있다. 예를 들어 원산지가 A인 시료의 성분차이에 따라 각기 변형된 많은 입력 데이터들을 학습한 신경망은 이러한 변형된 입력들로부터 원산지가 A라는 이상적인 형태를 추출해 낼 수 있다. 신경망은 두개의 정보를 서로 연관시키는 능력을 가지고 있다. 신경망에 어떤 입력이 주어지면, 신경망은 그것과

연관된 출력을 내게 된다. 신경망의 이러한 연관 능력은 부분적인 입력에 대해서도 적절히 동작하며, 적은 입력 자료로부터 그것과 연관된 많은 자료들을 얻을 수 있게 해준다. 신경망은 자신에게 주어진 많은 자료들로부터 특징을 찾아내어 그것에 따라 자료를 분류하는 능력을 가지고 있다(161).

신경망의 구조는 뇌의 신경세포를 단순화 시켜 수학적으로 모델링한 인공신경세포와 그것들의 연결로 구성되어 있다. 이러한 신경세포들은 신경망 내에서는 층을 이루고 있으며 주변의 신경세포들과 연결되어 있다. 인공신경세포란 뇌의 신경세포를 모델링한 것이며, 옆으로 늘어선 한 무리의 신경세포들의 모임을 층(layer)이라 한다. 시스템의 외부로부터 입력을 받아들이는 층을 입력층(input layer), 시스템의 외부로 출력을 내보내는 층을 출력층(output layer), 입력층과 출력층 사이에 있는 층을 은닉층(hidden layer)이라고 한다. 같은 층 내의 신경세포들은 기능적으로 같은 작업을 수행하며, 신경망의 동시 동작과 병렬 동작의 기본 단위가 된다. 즉, 같은 층 내에 있는 인공 신경세포들은 동시에 병렬적으로 동작하게 된다. 신경망의 동작은 입력 혹은 다른 신경세포로부터 전달된 출력값은 그것과 연결된 연결 가중치가 각각 곱해져 인공 신경세포에 전달된다. 이때, 연결 가중치는 시냅스와 마찬가지로 인공 신경세포들 간의 정보 전달 정도를 결정하는 역할을 하게 된다. 즉, 연결 가중치가 큰 경우, 그것을 통해 전달되는 신호에는 큰 값이 곱해지므로 신호가 커지고 반대로 연결 가중치가 작은 경우 그것을 통해 전달되는 신호에는 작은 값이 곱해지므로 신호는 작아진다. 연결 가중치가 곱해져 전달된 각각의 값들은 단순히 서술적 합산에 의해 합해진다. 이렇게 연결 가중치가 곱해지고 더해진 값을 가중합(weighted sum)이라고 부른다. 신경세포는 최종적으로 이 가중합에 자신의 특성을 나타내는 활성함수를 취한 값을 다른 인공 신경세포들로 출력하게 된다. 이때, 인공 신경세포의 출력이 0보다 크면 그 인공 신경세포는 활성화되었다고 하며, 그 때 출력된 값을 활성값이라고 한다. 이때, 우리가 신경망에 존재하는 모든 연결 가중치의 값을 조절할 수 있다면, 신경망에서의 정보 전달 과정을 완벽하게 제어할 수 있을 것이다. 한편 신경망 스스로가 외부로 주어지는 정보에 대하여 어떤 일정한 규칙에 의해 자신의 연결 가중치를 조절할 수 있다면, 신경망은 주어지는 정보에 따라 자신의 정보처리 상태를 변경시켜 갈 수 있을 것이다. 이것이 신경망의 학습 원리이며, 연결 가중치를 조절하는 일정한 규칙이 바로 신경망의 학습 규칙이다(161). 학습된 신경망을 가지고 실험을 한 경우는 불순물을 섞은 올리브유를 GC/MS로 분석하여 그 데이터를 인공지능망으로 학습시킨 다음 불순물의 농도를 성공적으로 구별하였으며(162), 인공지능망을 전자코의 데이터로 학습시켜서 12개의 가스 시료를 100% 구별하거나(163), 바나나의 숙성정도(164)를 분석하는 등 인공지능망을 식품의 품질을 예상할 때 많이 사용하고 있다(165,166). 얻어진 전자코의 데이터는 처리 방식에 의해 객관적인 자료화가 가능하며 재현성이 비교적 우수하고 일정 기간이 지난 후에도 이미 분석한 향 분석 자료를 기준자료로 활용할 수 있다는 장점이 있다(167). 이러한 원리를 이용한다면 축적된 원산지 판별 데이터베이스를 바탕으로 하여 원산지 판별을 더욱 더 정확하게 할 수 있을 것이다.

원산지 판별의 한계점

원산지 판별에 대한 연구는 그리 오래되지는 않았으나 최근 많은 국가들의 관심을 갖는 분야이기도 하다. 그러나 다양한 방법들에 효율적으로 활용되고 있음에도 불구하고 몇 가지 한계점들

내포하고 있어 원산지를 판별할 때 특별히 주의하지 않으면 안 된다. 그러한 요소로는 다음과 같은 것들이 있다.

현재 소고기의 경우 국내에서 키우는 소의 DNA를 확보하여 이를 바탕으로 원산지를 판별하게 되는데 외국에서 수입한 어린 소를 6개월 동안 국내에서 키운 후에는 국내산으로 인정하는 경우 DNA 검사를 통한 판별이 혼동이 된다. 뿐만 아니라 국산 품종을 외국 국가에서 재배하여 들여오는 경우가 있다. 인삼, 고춧가루, 배추 등 국산 품종을 우리나라와 기후나 토양 조건이 유사한 곳에서 재배하여 들여오는 경우 DNA 분석뿐만 아니라 다른 분석 방법으로도 쉽게 판별하기가 어렵다.

수입산으로 판정이 되는 것과는 달리 구체적으로 생산국을 표기하도록 요구하는 경우 예를 들어 벨기에산, 네델란드산, 프랑스산 삼겹살인지를 판별하는 것은 여간 어려운 일이 아닐 것이다. 일반적인 수입 농산물의 경우는 국내산인지 수입산인지만을 판별하나 소고기나 돼지고기 등의 경우 특정 국가까지를 지칭하는 경우가 있는데 이런 경우 해당 국가까지 맞추는 것은 여간 힘든 작업이 아닐 수 없다. 이런 판별이 가능하게 되기 위해서 수년간의 데이터를 축적하여야 하는 업무가 선행되어야 한다.

포도주나 치즈의 경우 유럽에서는 해당국가는 물론 과수원별로 특징이 되는 marker 또는 패턴을 이용하여 판별 방법을 확립하여 대응하고 있을 정도이다. 그것은 자신의 과수원이나 지방에서 생산된 제품에 대한 자부심이 강하고 이를 위조한 제품들이 많이 유통되는 것을 방지하기 위한 노력의 일환이기도 하다.

한약재의 경우 수입한 후 바로 유통되지 않고 1-2년 보관 후 유통이 이루어지는 경우도 있는데 이런 경우 생산년도에 따른 문제까지도 고려해야 하는 문제가 야기될 수도 있다. 국내로 수입된 특용작물, 당근, 마늘(168), 인삼(169), 영지, 참깨(170), 검정현미(171), 작약(172) 등에 대하여 국내에서 생산되는 농산물과의 향기성분상의 차이를 바탕으로 원산지를 판별분석한 결과, 대체적으로 83-97%의 판별을 보였는데 수입산 농산물의 원산지의 기후나 토양, 품종 등에 따라 차이가 예상되기도 하나 이보다는 수확시기, 보관상태 등이 오히려 보다 큰 영향을 미치기도 하였다. 보관상태를 일정하게 유지하는 노력이 필요하며 보관상태에 따른 영향을 파악할 수 있어야 할 것이며 아울러 수확시기에 따른 데이터도 축적해 좋아야 할 것이다.

국내산의 경우도 경상도, 전라도, 강원도 등의 산지에 따라 서로 토양성분과 기후에 차이를 보여 국내산 시료간에도 많은 차이를 보여 주고 있으나 수입산에 비하면 그 차이는 미미하여 뚜렷하게 국내산과 수입산의 판별이 가능하기는 하나 북한산의 경우는 매우 어려운 문제이다. 특히 휴전선과 가까운 지역의 생산품들은 그 차이가 매우 적어서 북한산을 수입산으로 판별하는 것은 결코 쉬운 일은 아니다.

원산지 문제와 더불어 유통질서를 어지럽히는 가짜 식품 혹은 유사식품의 경우 국내산 농산물의 일부를 수입산과 혼합하여 판매 유통하는 경우를 말한다. 홍삼엑기스나 버섯의 일부를 또는 고춧가루의 일부를 수입산과 혼합하여 판매하는 것을 선별하기 위해서는 별도의 판별 방법이 뒤따라야 할 것이다. 고추의 경우 부위별 혼합이나 혼합비율에 따른 차이를 구별해 낼 수 있는 방법들이 축적되어야 할 것이다.

Son 등(173)은 국내산 참기름에 들기름을 첨가한 비율에 따라 구별할 수 있었으며 아울러 인도산 참기름에 들기름을 혼합한 것과 구분지어 그 첨가량을 예측하기도 하였다. Hong 등(103)은 가격이 비싼 꿀에 가격이 싼 사탕꿀을 첨가한 비율과 팜올레인 유지에 팜스테아린이 첨가된 비율을 예측할 수 있는 모델을 제시한 바 있는데 이런 know-how가 축적된다면 이런 문제들도 충분

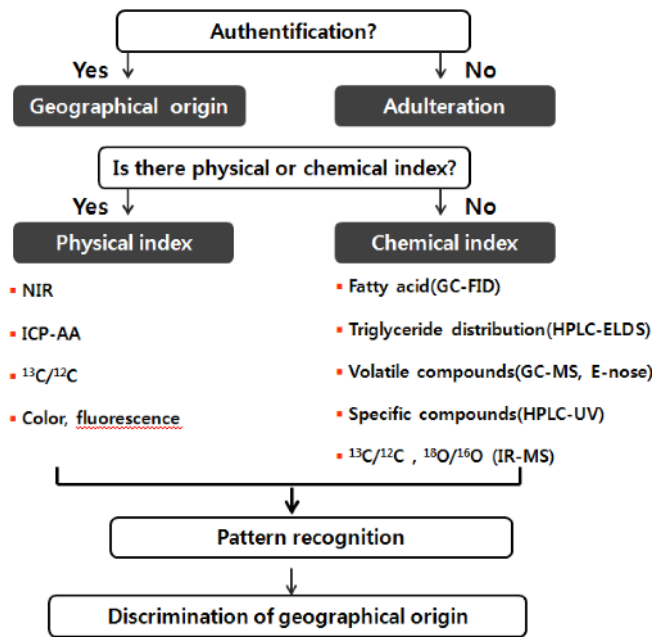


Fig. 6. Approach method for discrimination of geographical origin of foods.

히 해결이 가능하나 수많은 농산물에 대해 모두 적용하여 대비하기에는 어려움이 뒤따른다.

이런 식품원료 또는 가공제품의 일부가 원산지를 속여 유통하는 것을 찾아내기 위해서는 체계적인 방법에 따라 접근하여 해결해 나가야 할 것이다. 물리적인 방법이나 화학적인 분석방법을 동원하여 판별되 여러 단계를 거치면서 하나씩 확인하고 또 확인하여 어느 단계에 해당하는가를 파악하고 그에 해당하는 적절한 분석 방법을 도입하여 원산지 유무, 나아가 유사식품 여부까지도 판별할 수 있는 프로토콜을 적용하여 해결해야 할 것이다. Fig. 6은 각 단계별로 적용할 수 있는 방법들과 과정을 나타낸 것이다. 물리적 측정방법과 화학적 분석방법을 사용하여 한 단계씩 확인해 나감으로써 해결하는 것이다. 원산지 판별을 수행하는 업무부서에서는 이러한 프로토콜에 바탕을 두어 체계적인 분석 방법을 확립하여 적용해 나가야 할 것이다.

판별 확률이 95%를 넘지 못하면 법적인 효력을 갖지 못하므로 95%이상의 신뢰가 가능한 분석법의 개발이 요구되고 있는 실정으므로 신뢰도를 높일 수 있는 다양한 분석 방법과 다중분석을 통하여 이런 문제를 극복해 나가야 할 것이다.

가공식품의 경우 참기름과 같이 원료가 하나인 경우가 없으나, 포도주와 치즈처럼 발효과정을 통해서 독특한 미생물을 사용한다든가 하면 그 특징을 바탕으로 구별해 낼 수는 있을런지 모르나 일반적인 가공식품의 경우 여러 공정을 거치면서 성분의 변화가 일어나고 또한 원료들을 여러 국가로부터 수입하여 사용하는 경우 어느 한 특정국가의 제품이라고 말하기 어려운 문제가 있다. 따라서 가공식품에서의 원산지 판별이라는 또 다른 어려운 문제를 어떻게 해결해 나아가야 할 것인가는 향후 더 연구되어야 할 분야이기도 하다.

맺음말

식품의 원산지는 토양이나 기후, 일조량, 재배조건, 유통조건 및 가공조건에 따라 차이가 발생할 수 있으며 이러한 차이는 다

양한 분석기기들을 동원하여 분석이 되고 다변량 통계분석과 인공신경망과 같은 패턴인식 프로그램을 활용하여 원산지를 판정할 수 있을 것이다. 그러나 원산지를 정확하게 판별하는 데는 한계점들이 있다. 분석기기들이 갖고 있는 한계점 이외에도 원재료나 가공식품의 시료 채취시기나 저장기간 및 유통조건이 다르고 경우에 따라서는 일부분만을 혼합하여 판매하는 경우들도 발생하여 이를 해결하여 원산지를 판별하기 위해서는 다양한 방법들이 동원이 되어야 하고 수년간 데이터를 축적해야 하는 경우도 있다.

원산지를 판별하는데 발생하는 오차를 최소화하기 위해서 인공신경망과 같은 방법을 도입하고 많은 시료분석을 통하여 얻어진 데이터를 반복, 학습시키면 이러한 오차를 줄일 수 있다. 또한 원산지 판별의 한계점을 극복하기 위해서는 한 가지 분석방법으로 만족할 것이 아니라 2-3개 이상의 분석방법을 동시다발적으로 이용하여 통계처리하는 것이 원산지 판별을 보다 더 정확하게 할 것이다. 아울러 체계적인 프로토콜 방법에 의해 단계별로 적용해 나가는 문제해결방식의 접근 방법도 오늘날 새로워진 환경에 적응하여 원산지를 판별하는 데 일조를 다 할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ0083952012)의 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

문 헌

1. Park SY, Oh SS. Analysis of multiple pesticide residues in raw materials used in dietary supplements by GC/ECD and NPD. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36: 863-871 (2004)
2. Jeong MS, Lee SB. 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 (2008)
3. Luykx DMAM, van Ruth SM. An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products. *Food Chem.* 107: 897-911 (2008)
4. Nam HY, Lee KT. Analysis of characterization in commercial extra virgin olive oils. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 36: 866-873 (2007)
5. Jung MJ, Heo SI, Wang MH. Comparative studies for component analysis in acorn powders from Korea and China. *Korean J. Pharmacogn.* 38: 90-94 (2007)
6. Stanimirova I, Üstün B, Cajka T, Riddelova K, Hajslova J, Buydens LMC, Walczak B. Tracing the geographical origin of honeys based on volatile compounds profiles assessment using pattern recognition techniques. *Food Chem.* 118: 171-176 (2010)
7. Hodgins D, Simmonds D. Sensory technology for flavor analysis. *Cereal Food World* 40: 186-191 (1995)
8. Choi HD. Use and development of sensation sensor. *Bull. Food Technol.* 8: 122-131 (1995)
9. Kim SL. Flavor analysis of food by electronic nose. *Food Sci. Indus.* 30: 126-133 (1997)
10. Zimmermann M, Schieberle, P. Important odorants of sweet bell pepper powder (*Capsicum annuum* cv. annuum): Differences between samples of Hungarian and Moroccan origin. *Eur. Food Res. Technol.* 211: 175-180 (2000)
11. Kang MR, Lee IH, Jun H, Kim YS, Lee SC. Elemental analysis in *Astragali Radix* by using ICP-AES and determination of the original agricultural place of oriental medicine by using a chemometrics. *Anal. Sci. Technol.* 14: 316-321 (2001)
12. Rhyu MR, Kim EY, Kim SS. Identification of cultivate sites for Job's-tears (*Coix lachrymajobi* var. *mayuen*) using capillary electrophoresis. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 787-791 (2002)

13. Kim EY, Kim. JH, Lee NY, Kim SJ, Rhyu MR. Discrimination of geographical origin for astragalus root (*Astragalus membranaceus*) by capillary electrophoresis and near-infrared spectroscopy. *Korean J. Food Sci. Technol.* 35 : 818-824 (2003)
14. Kim YS, Scotter C, Voyiagis M, Hall M. Potential of NIR spectroscopy for discriminating the geographical origin of green tea from Korea and Japan. *Food Sci. Biotechnol.* 6: 74-78 (1997)
15. Botstein D, White RL, Skolnick M, Davis RW. Construction of a genetic linkage map in man using restriction fragment length polymorphisms. *Am. J. Hum. Genet.* 32: 314-331 (1980)
16. Mullis K, Faloona F, Scharf S, Saiki R, Horn G, Erlich H. Specific enzymatic amplification of Dna *in vitro*: The polymerase chain reaction. *Cold Spring Harb. Sym.* 51: 263-273 (1986)
17. Williams JGK, Kubebelik AR, Licak AJ, Ratalowski JA, Tingey SV. DNA Polymorphism amplified by arbitrary primers are useful as genetic markers. *Nucleic Acids Res.* 18: 6531-6535 (1990)
18. Vos P, Hogers R, Bleeker M, Reijans M, van de Lee T, Hornes M, Frijters A, Pot J, Peleman J, Kuiper M, Zabeau M. AFLP: A new techniques for DNA fingerprinting. *Nucleic Acids Res.* 23: 4407-4414 (1995)
19. Paran I, Michelmore W. Development of reliable PCR-based markers linked to downy mildew resistance genes in lettuce. *Theor. Appl. Genet.* 85: 985-993 (1993)
20. Britten RJ, Kohne DE. Repeated sequences in DNA. *Science* 161: 529-540 (1968)
21. Hamada SR, Petrino MG, Kakunaga T. A novel repeated element with Z-DNA-forming potential is widely found in evolutionarily diverse eukaryotic genomes. *P. Nat. Acad. Sci.* 79: 6465-6469 (1982)
22. Trautz D, Renz M. Simple sequence are ubiquitous repetitive components of eukaryotic genomes. *Nucleic Acids Res.* 12: 4127-4138 (1984)
23. Garbeva P, Overbeek LS, Vuurde JW, Elsas JD. Analysis of endophytic bacterial communities of potato by plating and denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) of 16S rDNA based PCR fragments. *Microb. Ecol.* 41: 369-383 (2001)
24. Olsen M, Hood L, Cantor C, Botstein D. A common language for physical mapping of the human genome. *Science* 245: 1434-1435 (1989)
25. Taurino A, Momaco DD, Capone S, Epifani M, Rella R, Sicilino P, Ferrara L, Mglione G, Basso A, Balzarano D. Analysis of dry salami by means of an electronic nose and correlation with microbiological methods. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 95: 123-131 (2003)
26. Cynkar W, Damberg R, Smith P, Cozzolino D. Classification of Tempranillo wines according to geographic origin: Combination of mass spectrometry based electronic nose and chemometrics. *Anal. Chim. Acta* 660: 227-231 (2010)
27. Oh SY, Noh BS. Pattern analysis of volatile components for domestic and imported *Cnidium officinale* using GC based on SAW sensor. *Korean J. Food Sci. Technol.* 35: 994-997 (2003)
28. Noh BS, Oh SY, Kim SJ. Pattern analysis of volatile components for domestic and imported *Agelica gigas* Nakai using GC based on SAW sensor. *Korean J. Food Sci. Technol.* 35: 144-148 (2003)
29. Lee NY, Bae HR, Lim CL, Noh BS. Discrimination of geographical origin of mushroom (*Tricholoma matsutake*) using electronic nose based on mass spectrometry. *Food Eng. Prog.* 10: 275-279 (2006)
30. Lamanna R, Cattivelli L, Miglietta ML, Troccoli A. Geographical origin of durum wheat studied by ¹H-NMR profiling. *Magn. Reson. Chem.* 49: 1-5 (2011)
31. Rho JH, Lee SM. Discriminating the geographical origin of sesame seeds by low field NMR. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 1062-1066 (2002)
32. Kelly S, Heaton K, Hoogewerff J. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends Food Sci. Tech.* 16: 555-567 (2005)
33. Noh BS, Kim SJ. Discrimination of the habitat *Platycodon* using electronic nose and X-ray fluorescence spectrometer. *Daesan Nonchong* 9: 145-150 (2001)
34. Cho CH, Kim SJ, Kim HJ. Comparative studies on the discrimi-

- nation of *Angelica gigantis* radix by near-infrared spectroscopy, electronic nose, and X-ray fluorescence spectrometer. *Yakhak Hoechi* 46: 161-167 (2002)
35. Hegerding L, Seidler D, Danneel HJ, Gessler A, Nowak B. Oxygen isotope-ratio-analysis for the determination of the origin of beef. *Fleischwirtschaft* 82: 95-100 (2002)
 36. Hintze KJ, Lardy GP, Marchello MJ, Finley JW. Selenium accumulation in beef: Effect of dietary selenium and geographical area of animal origin. *J. Agr. Food Chem.* 50: 3938-3942 (2002)
 37. Boner M, Förstel H. Stable isotope variation as a tool to trace the authenticity of beef. *Anal. Bioanal. Chem.* 378: 301-310 (2004)
 38. Renou JP, Bielicki G, Deponge C, Gachon P, Micol D, Ritz P. Characterization of animal products according to geographic origin and feeding diet using nuclear magnetic resonance and isotope ratio mass spectrometry. Part II: Beef meat. *Food Chem.* 86: 251-156 (2004)
 39. Piasentier E, Valusso R, Camin F, Versini G. Stable isotope ratio analysis for authentication of lamb meat. *Meat Sci.* 64: 239-247 (2003)
 40. Kornel BE, Werner T, Roßmann A, Schmidt HL. Measurement of stable isotope abundances in milk and milk ingredients - A possible tool for origin assignment and quality control. *Eur. Food Res. Technol.* 205: 19-24 (1997)
 41. Renou JP, Deponge C, Gachon P, Bonnefoy JC, Coulon JB, Garel JP, Vérité R, Ritz P. 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 (2004)
 42. Ritz P, Gachon P, Garel JP, Bonnefoy JC, Coulon JB, Renou JP. Milk characterization: Effect of the breed. *Food Chem.* 91: 521-523 (2005)
 43. Roßmann A, Haberhauer G, Hölzl S, Horn P, Pichlmayer F, Voerkelius S. The potential of multielement stable isotope analysis for regional origin assignment of butter. *Eur. Food Res. Technol.* 211: 32-40 (2000)
 44. Balling HP, Roßmann A. Countering fraud via isotope analysis-Case report. *Kriminalistik* 58: 44-47 (2004)
 45. Manca G, Camin F, Coloru GC, Del Caro A, Depentori D, Franco MA, Versini G. Characterization of the geographical origin of Pecorino Sardo cheese by casein stable isotope ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) ratios and free amino acid ratios. *J. Agr. Food Chem.* 49: 1404-1409 (2001)
 46. Pillonel L, Badertscher R, Froidevaux P, Haberhauer G, Hölzl S, Horn P, Jakob A, Pfammatter E, Piantini U, Roßmann A, Tabacchi R, Bosset JO. Stable isotope ratios, major, trace, and radioactive elements in emmental cheeses of different origins. *LWT Food Sci. Technol.* 36: 615-623 (2003)
 47. Pillonel L, Bütikofer U, Roßmann A, Tabacchi R, Bosset JO. Analytical methods for the detection of adulteration and mislabeling of Raclette Suisse® and Fontina PDO cheese. *Mitt. Lebensm. Hyg.* 95: 489-502 (2004)
 48. Fortunato G, Mumic K, Wunderli S, Pillonel L, Bosset JO, Gremaud G. Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 19: 227-234 (2004)
 49. Camin F, Wietzerbin K, Cortes AB, Haberhauer G, Lees M, Versini G. Application of multielement stable isotope ratio analysis to the characterization of French, Italian, and Spanish cheeses. *J. Agr. Food Chem.* 52: 6592-6601 (2004)
 50. Krivan V, Barth P, Morales AF. Multielement analysis of green coffee and its possible use for the determination of origin. *Microchim. Acta* 110: 217-236 (1993)
 51. Haswell SJ, Walmsley AD. Multivariate data visualisation methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 13: 131-134 (1998)
 52. Weckerle B, Richling E, Heinrich S, Schreier P. Origin assessment of green coffee (*Coffea arabica*) by multi-element stable isotope analysis of caffeine. *Anal. Bioanal. Chem.* 374: 886-890 (2002)
 53. Fernández-Cáceres PL, Martín MJ, Pablos F, González AG. Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content. *J. Agr. Food Chem.* 49: 4775-4779 (2001)
 54. Moreda-Piñeiro A, Marcos A, Fisher A, Hill SJ. Evaluation of the effect of data pre-treatment procedures on classical pattern recognition and principal components analysis: A case study for the geographical classification of tea. *J. Environ. Monitor.* 3: 352-360 (2001)
 55. Moreda-Piñeiro A, Fisher A, Hill SJ. The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data. *J. Food Compos. Anal.* 16: 195-211 (2003)
 56. Simpkins WA, Louie H, Wu M, Harrison M, Goldberg D. Trace elements in Australian orange juice and other products. *Food Chem.* 71: 423-433 (2000)
 57. Simpkins WA, Patel G, Harrison M, Goldberg D. Stable carbon isotope ratio analysis of Australian orange juices. *Food Chem.* 70: 385-390 (2000)
 58. Yasui A, Shindoh K. Determination of the geographic origin of brown-rice with trace-element composition. *Bunseki Kagaku* 49: 405-410 (2000)
 59. Oda H, Kawasaki A, Hirata T. Determining the rice provenance using binary isotope signatures along with cadmium content. pp. 2018-1 to 2018-10. In: the 17th World Congress of Soil Science, Symposium No. 59 2002. August 14-21, Thailand (2002)
 60. Kelly S, Baxter M, Chapman S, Rhodes C, Dennis J, Brereton P. The application of isotopic and elemental analysis to determine the geographical origin of premium long grain rice. *Eur. Food Res. Technol.* 214: 72-78 (2002)
 61. Kawasaki A, Oda H, Hirata T. Determination of strontium isotope ratio of brown rice for estimating its provenance. *Soil Sci. Plant Nutr.* 48: 635-640 (2002)
 62. Brescia MA, Di Martino G, Fares C, Di Fonzo N, Platani C, Ghelli S, Reniero F, Sacco A. Characterization of Italian durum wheat semolina by means of chemical analytical and spectroscopic determinations. *Cereal Chem.* 79: 238-242 (2002)
 63. Brescia MA, Di Martino G, Guillou C, Reniero F, Sacco A, Serra F. Differentiation of the geographical origin of durum wheat semolina samples on the basis of isotopic composition. *Rapid Commun. Mass Sp.* 16: 2286-2290 (2002)
 64. Branch S, Burke S, Evans P, Fairman B, Briche CSJW. 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. Atom. Spectrom.* 18: 17-22 (2003)
 65. Horn P, Schaaf P, Holbach B, Hölzl S, Eschnauer H. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rock and soil into wine and wine. *Eur. Food Res. Technol.* 196: 407-409 (1993)
 66. Bréas O, Reniero F, Serrini G, Martin GJ, Roßmann A. Isotope ratio mass spectrometry: Analysis of wines from different European countries. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 8: 967-970 (1994)
 67. Day MP, Zhang BL, Martin GJ. The use of trace element data to complement stable-isotope methods in the characterization of grape musts. *Am. J. Enol. Viticult.* 45: 79-85 (1994)
 68. Day MP, Zhang BL, Martin GJ. Determination of the geographical origin of wine using joint analysis of elemental and isotopic composition. II. Differentiation of the principal production zones in France for the 1990 vintage. *J. Sci. Food Agr.* 67: 113-123 (1995)
 69. Baxter MJ, Crews HM, Dennis MJ, Goodall I, Anderson D. The determination of the authenticity of wine from its trace element composition. *Food Chem.* 60: 443-450 (1997)
 70. Horn P, Hölzl S, Todt W, Matthies D. Isotope abundance ratios of Sr in wine provenance determinations, in a tree-root activity study, and of Pb in a pollution study on tree-rings. *Isot. Environ. Health. S.* 33: 31-42 (1997)
 71. Roßmann A, Reniero F, Moussa I, Schmidt H-L, Versini G, Merle MH. Stable oxygen isotope content of water of EU databank wines from Italy, France, and Germany. *Eur. Food Res. Technol.* 208: 400-407 (1999)
 72. Almeida CM, Vasconcelos MTSD. ICP-MS determination of strontium isotope ratio in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 16: 607-611

- (2001)
73. Barbaste M, Halicz L, Galy A, Medina B, Emteborg H, Adams FC, Lobinski R. Evaluation of the accuracy of the determination of lead isotope ratios in wine by ICP MS using quadrupole, multicollector magnetic sector and time-of-flight analyzers. *Talanta* 54: 307-317 (2001)
 74. Košir IJ, Kochančič M, Ogrinc N, Kidrič J. 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 (2001)
 75. Barbaste M, Robinson K, Guilfoyle S, Medina B, Lobinski R. Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS). *J. Anal. Atom. Spectrom.* 17: 135-137 (2002)
 76. Christoph N, Roßmann A, Voerkelius S. Possibilities and limitations of wine authentication using stable isotope and meteorological data, data banks, and statistical tests. Part 1: Wines from Franconia and Lake Constance 1992 to 2001. *Mitteilungen Klosterneuberg* 53: 23-40 (2003)
 77. Christoph N, Barátossy G, Kubanovic V, Kozina B, Roßmann A, Schlicht C, Voerkelius S. Possibilities and limitations of wine authentication using stable isotope ratio analysis and traceability. Part 2: Wines from Hungary, Croatia and other European countries. *Mitteilungen Klosterneuberg* 54: 144-158 (2004)
 78. Brescia MA, Košir IJ, Caldarola V, Kidrič J, Sacco A. Chemometric classification of Apulian and Slovenian wines using ¹H NMR and ICP-OES together with HPICE data. *J. Agr. Food Chem.* 51: 21-26 (2003)
 79. Almeida CMR, Vasconcelos MTSD. Does the winemaking process influence the wine ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr? A case study. *Food Chem.* 85: 7-12 (2004)
 80. Gremaud G, Quail S, Piantini U, Pfammatter E, Corvi C. Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters. *Eur. Food Res. Technol.* 219: 97-104 (2004)
 81. Anklam E. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chem.* 63: 549-562 (1998)
 82. Anderson KA, Magnuson BA, Tschirgi ML, Smith B. Determining the geographic origin of potatoes with trace metal analysis using statistical and neural network classifiers. *J. Agr. Food Chem.* 47: 1568-1575 (1999)
 83. Bréas O, Guillou C, Reniero F, Sada, E, Angerosa F. Oxygen-18 measurement by continuous flow pyrolysis/isotope ratio mass spectrometry of vegetable oils. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 12: 188-192 (1998)
 84. Angerosa F, Bréas O, Contento S, Guillou C, Reniero F, Sada E. Application of stable isotope ratio analysis to the characterization of the geographical origin of olive oils. *J. Agr. Food Chem.* 47: 1013-1017 (1999)
 85. Won JG, Ahn DJ, Kim SJ, Park SD, Choi KB, Lee SC, Son JK. Comparison of grain quality between Chinese parboiled and domestic rice. *Korean J. Crop. Sci.* 50: 19-23 (2005)
 86. Ariyama K, Shinozaki M, Kawasaki A, Ishida Y. Strontium and lead isotope analyses for determining the geographic origins of grains. *Anal. Sci.* 27: 709-713 (2011)
 87. Zhao H, Guo B, Wei Y, Zhang B, Sun S, Zhang L, Yan J. Determining the geographic origin of wheat using multielement analysis and multivariate statistics. *J. Agric. Food Chem.* 59: 4397-4402 (2011)
 88. Longobardi F, Casiello G, Sacco D, Tedone L, Sacco A. Characterisation of the geographical origin of Italian potatoes, based on stable isotope and volatile compound analyses. *Food Chem.* 124: 1708-1713 (2011)
 89. Noh JH, Lee SM, Kim YB, Lee TS. Discriminating domestic soybeans from imported soybeans by 20 MHz pulsed NMR. *Korean J. Food Sci. Technol.* 35: 653-659 (2003)
 90. Lee JH, Choung MG. Comparison of nutritional components in soybean varieties with different geographical origins. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 54: 254-263 (2011)
 91. Kwon YK, Cho RK. Identification of geographical origin of sesame seeds by near infrared spectroscopy. *Agric. Chem. Biotechnol.* 41: 240-246 (1998)
 92. Kwon YJ, Lee JG, Deng KY, Lee GH, Oh MJ. The odor discriminants analysis and flavor comparison of Korean and Chinese sesame oils. *Korean J. Postharv. Sci. Technol.* 6: 200-205 (1999)
 93. Cho IH, Choi HK, Kim YS. Difference in the volatile composition of pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.) according to their grades. *J. Agr. Food Chem.* 54: 4820-4825 (2006)
 94. Lee SS, Hong SW. The 18S rDNA sequence of the basidiocarps of *Tricholoma matsutake* in Korea. *Korean J. Mycol.* 26: 256-264 (1998)
 95. Lee NY, Bae HR, Noh BS. Discrimination of geographical origin of mushroom (*Tricholoma matsutake*) using near infrared spectroscopy. *Korean J. Food Sci. Technol.* 38: 835-837 (2006)
 96. Lee DC, Lee SY, Cha SH, Choi YS, Rhee HI. Discrimination of native bee-honey and foreign bee-honey by SDS-PAGE. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30: 1-5 (1998)
 97. Benedetti S, Mannino S, Saatini AG, Marazzan GL. Electronic nose and neural network use for the classification of honey. *Apidologie* 35: 1-6 (2004)
 98. Lammertyn J, Veraverbeke EA, Irudayaraj J. Z-nose™ technology for the classification of honey based on rapid aroma profiling. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 98: 54-53 (2004)
 99. Wei Z, Wang J, Wang Y. Classification of monofloral honeys from different floral origins and geographical origins based on rheometer. *J. Food Eng.* 96: 469-479 (2010)
 100. Paramas AMG, Barez JAG, Garcia-Villanova RJ, Pala TR, Albarjar RA, Sanchez JS. Geographical discrimination of honeys by using mineral composition and common chemical quality parameters. *J. Sci. Food Agr.* 80: 157-165 (2000)
 101. Necemer M, Kosir IJ, Kump P, Kropf U, Jamnik M, Bertoneclj J. Application of total reflection X-ray spectrometry in combination with chemometric methods for determination of the botanical origin of Slovenian honey. *J. Agr. Food Chem.* 57: 4409-4414 (2009)
 102. Kropf U, Korošec M, Bertoneclj J, Ogrinc N, Necemer M, Kump P, Golob T. Determination of the geographical origin of Slovenian black locust, lime, and chestnut honey. *Food Chem.* 121: 839-846 (2010)
 103. Hong EJ, Park SJ, Lee HJ, Lee KG, Noh BS. Analysis of various honeys from different sources using electronic nose. *Korean J. Food Sci. An. Resour.* 31: 273-279 (2011)
 104. Damiani N, Fernández NJ, Maldonado LM, Álvarez AR, Eguaras MJ, Marcangeli JA. Bioactivity of propolis from different geographical origins on *Varroa destructor* (Acari:Varroidae). *Parasitol. Res.* 107: 31-37 (2010)
 105. Lee CS, Yoo YB, Na KJ, Cho BD, Choe BK. Breed identification of Korean native cattle by DNA polymorphic analysis. *Korean J. Anim. Sci.* 36: 369-373 (1994)
 106. Kim KS, Eum JH, Choi CB. Genetic diversity of Korean cattle using microsatellite analysis. *J. Anim. Sci. Technol.* 43: 599-608 (2001)
 107. Seo KS, Cho YM, Lee HK. Development of network system for the application of HACCP in livestock production stage. *Agrolnformatics J.* 1: 1-4 (2000)
 108. Lee HK, Jeon GJ, Kong HS, Oh JD, Choi IS, Kim CD, Jo CY, Yoon DH, Shin HD, Lee JH. Application of DNA test for individual traceability in *hamwoo* (Korean cattle). *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 24: 8-14 (2004)
 109. Chung ER, Chung KY. Identification of beef breed using DNA marker of coat color genes. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 24: 355-360 (2004)
 110. Kim G, Lee KJ, Choi KH, Choi DS, Son JR, Kang, S, Chag YC. Odor analysis for beef freshness estimation with electronic nose. *J. Biosystems Eng.* 29: 317-322 (2004)
 111. Lim CL, Son HJ, Hong EJ, Noh BS. Discrimination of geographical origin of beef using electronic nose based on mass spectrometer. *Korean J. Food Sci. Technol.* 40: 717-720 (2008)
 112. Jung YA, Lee JU, Kwon J, Lee KS, Ryu DH, Hwang GS. Discrimination of the geographical origin of beef by ¹H NMR-based metabolomics. *J. Agric. Food Chem.* 58: 10458-10466 (2010)

113. Bong YS, Shin WJ, Lee AR, Kim YS, Kim K, Lee KS. Tracing the geographical origin of beefs being circulated in Korean markets based on stable isotopes. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 24: 155-159 (2010)
114. Sun S, Guo B, Wei Y, Fan M. Multi-element analysis for determining the geographical origin of mutton from different regions of China. *Food Chem.* 124: 1151-1156 (2011)
115. Yu YM, Chae HS, Park BY, Cho SH, Ahn JN, Kim DH, Lee JM. Color property of imported and domestic chicken (abstract no P-141). pp. 287-290 In: Abstracts: 33th Annual Conference of the Korean Society for Food Science of Animal Resource. June 28, New millenium hall in Konkuk University, Seoul, Korea. Korean Society for Food Science of Animal Resources, Seoul, Korea (2004)
116. Kang DJ, Lee SG, Jin DH, Choi SJ. Random amplified polymorphic DNA analysis for origin identification of olive flounder (*Paralichthys olivaceus*) and redlip croaker (*Pseudosciaena polyactis*). *J. Life Sci.* 16: 88-94 (2006)
117. Song IS, Jin DH, Choi SJ, Lee SG. Polymorphism analysis of the ND-4 gene for the origin determination of olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. *J. Life Sci.* 16: 627-635 (2004)
118. Cho ML, Heu MS, Kim JS. Food component characteristic of cuttle bone as a mineral source. *J. Korean Fish. Soc.* 34: 478-482 (2001)
119. Heo OS, Oh SH, Shin HS, Kim MR. Mineral and heavy metal contents of salt and salted-fermented shrimp. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37: 519-524 (2005)
120. Park JW, Kim SJ, Kim SH, Kim BH, Kim SG, Nam SH, Jung ST. Determination of mineral and heavy metal contents of various salts. *Korean J. Food Sci. Technol.* 32: 1442-1445 (2000)
121. Cosio MS, Ballabio D, Benedetti S, Gigliotti. Geographical origin and authentication of extra virgin olive oils by an electronic nose and in combination with artificial neural networks. *Anal. Chim. Acta* 567: 202-210 (2006)
122. Joebstl D, Bandoniene D, Meisel T, Chatzistathis S. Identification of the geographical origin of pumpkin seed oil by the use of rare earth elements and discriminant analysis. *Food Chem.* 123: 1303-1309 (2010)
123. Kang CH, Park JK, Park JW, Chun SS, Ha JW, Hwang YI. Comparative studies on the fatty acid composition of Korean and Chinese sesame oils and adulterated sesame oils with commercial edible oils. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 31: 17-20 (2002)
124. Kim YS, Scotter C, Voyiagis M, Hall M. Potential of NIR spectroscopy for discriminating the geographical origin of sesame oil. *Food Sci. Biotechnol.* 7: 18-22 (1998)
125. Shin JA, Lee KT. Discrimination of sesame oils from imported seeds and their blended ones using electronic-nose system. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37: 856-860 (2005)
126. Cho HJ, Hwang IS, Choi BH, Bae CH, Kim MH. Determination of residual pesticides in crude drugs-Gas chromatographic analysis of 18 pesticides. *Korean J. Pharmacogn.* 32: 200-211 (2001)
127. Baby R, Cabezas M, Castro E, Filip R, Walsøe de Reça NE. Quality control of medicinal plant with an electronic nose. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 106: 24-28 (2005)
128. Bang KH, Yu HS, Koo DH, Cho JH, Park HW, Park NS, Kim HS. Selection of RAPD marker to discriminate the bolting-resistant varieties and commercial dried medicinal materials of *Angelica* species. *Korean J. Medicinal Crop. Sci.* 10: 46-50 (2002)
129. Noh BS, Youn AR, Lee NY. Application of mass spectrometer-based electronic nose for discrimination of *Angelicae gigantis* radix. *Food Sci. Biotechnol.* 14: 537-539 (2005)
130. Kim JH, Kim EY, Jung KS, Rhyu MR. Discrimination of geographical origin for *Ligusticum* root (*Ligusticum wallichii*) by capillary electrophoresis. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotech.* 46: 380-384 (2003)
131. Kim NS. Development of techniques for origin discrimination and safety evaluation of the agricultural products and/or foods in the market. Final Report of Ministry of Agriculture and Forestry. GA 0403-0253, Seoul, Korea (2003)
132. Cho YS, Han KY, Kim JH, Noh BS. Application of electronic nose to discrimination of the habitat for jujubes. *J. Nat. Sci. Institute of Seoul Women's University* 15: 143-149 (2003)
133. Zhang L, Nie L. Discrimination of geographical origin and adulteration of *Radix Astragali* using Fourier transform infrared spectroscopy and chemometric methods. *Phytochem. Anal.* 21: 609-615 (2010)
134. Chesson LA, Valenzuela LO, O'Grady SP, Cerling TE, Ehleringer JR. Hydrogen and oxygen stable isotope ratios of milk in the United States. *J. Agr. Food Chem.* 58: 2358 - 2363 (2010)
135. Bontempo L, Larcher R, Camin F, Hölzl S, Roßmann A, Horn P, Nicolini G. Elemental and isotopic characterisation of typical Italian alpine cheeses. *Int. Dairy J.* 21: 441-446 (2011)
136. Akerström A, Jaakola L, Bång U, Jäderland A. Effects of latitude-related factors and geographical origin on anthocyanidin concentrations in fruits of *Vaccinium myrtillus* L. (bilberries). *J. Agr. Food Chem.* 58: 11939-11945 (2010)
137. Chun JU. Use of near-infrared spectroscopy for discriminating Korean and Chinese green tea products. *J. Korean Tea Soc.* 13: 97-110 (2007)
138. Ye N, Zhang L, Gu X. Classification of Maojian teas from different geographical origins by micellar electrokinetic chromatography and pattern recognition techniques. *Anal. Sci.* 27: 765-769 (2011)
139. Choi SH, Im SI, Bae JE. Analysis of aroma components from flower tea of German chamomile and *Chrysanthemum boreale* Makino. *Korean J. Food Cookery Sci.* 22: 768-773 (2006)
140. Sim CO, Ahmad MN, Ismail Z, Othman AR, Noor NAM, Zaihedee EM. Chemometric classification of herb-*Orthosiphon stamineus* according to its geographical origin using virtual chemical sensor based upon fast GC. *Sensors* 3: 458-471 (2003)
141. Maggi L, Carmona M, Kelly SD, Marigheto N, Alonso GL. Geographical origin differentiation of saffron spice (*Crocus sativus* L. stigmas)-Preliminary investigation using chemical and multi-element (H, C, N) stable isotope analysis. *Food Chem.* 128: 543-548 (2011)
142. Seo HS, Kang HJ, Jung EH, Hwang IK. Application of GC-SAW (surface acoustic wave) electronic nose to classification of origins and blended commercial brands in roasted ground coffee beans. *Korean J. Food Cookery Sci.* 22: 299-306 (2006)
143. Rummel S, Hoelzl S, Horn P, Roßmann A, Schlicht C. The combination of stable isotope abundance ratios of H, C, N, and S with ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr for geographical origin assignment of orange juices. *Food Chem.* 118: 890-900 (2010)
144. Commission Regulation (EEC) No 2348/91. Establishing a databank for the results of analysis of wine products by nuclear magnetic resonance of deuterium. *Official Journal L* 214: 0039-0043 (1991)
145. Fabani MP, Arrúa RC, Vázquez F, Diaz MP, Baroni MV, Wunderlin DA. Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chem.* 119: 372-379 (2010)
146. Saavedra J, Fuentealba C, Yáñez L, Bravo M, Quiroz W, Lukacsy G, Carot JM. Chemometric approaches for the zoning of Pinot Noir wines from the Casablanca valley, Chile. *Food Chem.* 127: 1842-1847 (2011)
147. Otteneder H, Marx R, Zimmer M. Analysis of the anthocyanin composition of Cabernet Sauvignon and Portugieser wines provides an objective assessment of the grape varieties. *Aust. J. Grape Wine R.* 10: 3-7 (2004)
148. Jaitz L, Siegl K, Eder R, Rak G, Abranko L, Koellensperger G, Hann S. LC-MS/MS analysis of phenols for classification of red wine according to geographic origin, grape variety, and vintage. *Food Chem.* 122: 366-372 (2010)
149. Kim JY, Jang JS, Lee JW, Lee KT. Flavor pattern analysis of imported wines using electronic nose system. *J. East Asian Soc. Dietary Life* 18: 14-21 (2008)
150. Grošelj N, Veer GVD, Tušar M, Vračko M, Novič M. Verification of the geological origin of bottled mineral water using artificial neural networks. *Food Chem.* 118: 941-947 (2010)
151. Cynkar W, Damberg R, Smith P, Cozzolino D. Classification of Tempranillo wines according to geographic origin: Combination

- of mass spectrometry based electronic nose and chemometrics. *Anal. Chim. Acta* 660: 227-231 (2010)
152. Gardner JW, Bartlett PN. A brief history of electronic nose. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 18-19: 211-220 (1994)
153. Schaller E, Bosset JO, Escher F. Electronic noses and their application to food. *LWT Food Sci. Technol.* 31: 305-316 (1998)
154. Gardner JW, Hines EL. Pattern analysis techniques. pp. 633-652. In: *Handbook of Biosensors and Electronic Noses: Medicine, Food, and the Environment.* Kress-Rogers E(ed). CRC Press Inc., Frankfurt, Germany (1997)
155. Noh BS, Lee DS. New product development by using principal component analysis. *Food Sci. Indus.* 29: 2-12 (1996)
156. Lin JCC, Nagy S, Klim M. Application of pattern recognition techniques to sensory and gas chromatographic flavor profiles of natural orange aroma. *Food Chem.* 47: 235-245 (1993)
157. Dinatale C, Davide F, D'amico A, Sberveglieri G, Nelli P, Faglia G. Metal oxide semiconductor gas sensors array as a tool for the analysis of wine vapors. *Curr. Status Future Trends.* 1: 131-134 (1995)
158. Tomlinson JB, Ormrod IH, Sharpe FR. Electronic aroma detection in the brewery. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 53: 167-173 (1995)
159. Hanrieder D, Lauer F, Hirschfelder M. Investigations on peppermint oils using electronic noses. pp. 275-286. In: *Electronic Noses and Sensor Array Based Systems.* Hurst WJ (ed). Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, PA, USA (1999)
160. Kim JH, Lee CH. Application of neural network in food and bioindustry process. *Food Sci. Indus.* 33: 27-32 (2000)
161. Lee SW. Hackseup haneun Kikae Sinkyungmang (Machine learning neural networks). Ohm Inc., Seoul, Korea. p. 236 (1995)
162. Goodacre R, Kell DB, Dianchi G. Rapid assessment of the adulteration of virgin olive oils by other seed oils using pyrolysis mass spectrometry and artificial neural networks. *J. Sci. Food Agr.* 63: 297-307 (1993)
163. Hong HK, Shin HW, Park HS, Yun DH, Kwon CH, Lee KC, Kim ST, Morizumi T. Gas identification using micro gas sensor array and neural-network pattern recognition. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 33: 68-71 (1996)
164. Llobet E, Hines EL, Gardner JW, Franco S. Non-destructive banana ripeness determination using a neural network-based electronic nose. *Meas. Sci. Technol.* 10: 538-548 (1999)
165. Moy L, Collins M. Electronic noses and artificial neural networks. *Am. Lab.* February: 22-32 (1996)
166. Ni H, Gunasekaran S. Food quality prediction with neural networks. *Food Technol.-Chicago* 52: 60-65 (1998)
167. Mielle P. Electronic nose: Towards the objective instrumental characterization of food aroma. *Trends Food Sci. Tech.* 7: 432-438 (1996)
168. Noh BS, Ko JW. Discrimination of the habitat for agricultural products by using electronic nose. *Food Eng. Prog.* 1: 103-103 (1997)
169. Noh BS, Ko JW, Kim SY. Use of conducting polymer sensor and metal oxide sensor of electronic nose on discrimination of the habitat for Ginseng. *J. Nat. Sci. Institute of Seoul Women's University* 9: 81-84 (1997)
170. Noh BS, Ko JW, Kim SY, Kim SJ. Application of electronic nose in discrimination of the habitat for special agricultural products. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30: 1051-1057 (1998)
171. Cho YS, Han KY, Kim JH, Noh BS. Application of electronic nose in discrimination of the habitat for black rice. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 136-139 (2002)
172. Noh BS, Oh SY. Discrimination of the origin through pattern analysis of volatile components for domestic and imported *Paedomia Albiflora* using the electronic nose. *J. Nat. Sci. Institute of Seoul Women's University* 15: 143-149 (2003)
173. Son HJ, Kang JH, Hong EJ, Lim CL, Choi JY, Noh BS. Authentication of sesame oil with addition of perilla oil using electronic nose based on mass spectrometry. *Korean J. Food Sci. Technol.* 41: 609-614 (2009)