안정동위원소비를 활용한 고춧가루와 콩의 원산지 판별 분석

오현정 · 고경아 · 양민영 · 김언주

제주특별자치도 보건환경연구원

Stable Isotope Ratio Analysis for Origin Authentication of Red Pepper Powders and Soybeans

Hyun-Jeong Oh, Gyeong-a Ko, Min-Young Yang, and Yun-Ju Kim

Institute of Health and Environment, Jeju Special Self-Governing Province

ABSTRACT This study measured the $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{18}\text{O}$ ratios of red pepper powder and soybeans using IR-MS, to investigate the possibility of identifying the country of origin. For red pepper powder (n=43), the $\delta^{15}\text{N}$ ratio obtained of the domestic (n=15) red pepper powder was 6.48‰, whereas product sourced from China (n=15) was 2.67‰. The differences between the red pepper powders were attributed to the fertilizer composition and soil in the cultivation area. Similar studies for soybeans (n=23) and chickpeas (n=12) revealed the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ ratios of domestic soybeans (n=13) to be -27.90‰ and 21.50‰, respectively, and of Egyptian chickpeas (n=12) was -24.50‰, and 27.79‰, respectively. These results determined a substantial difference in the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ ratios of domestic soybeans and imported (Egyptian) chickpeas, attributable to differences in the cultivation latitude. Taken together, our results indicate that analyzing the $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$ ratios of local and outsourced red pepper powder and soybeans is useful data not only to determine the authenticity of domestic and imported products, but also to identify the country of origin.

Key words: stable isotope ratio, origin authentication, IR-MS, red pepper, soybean

서 론

국민 생활 수준의 질적 향상으로 천연식품에 대한 가치와 선호도가 높아짐에 따라 세계 시장에서의 자유무역협정(FTA) 때문에 수입되는 식품의 원산지에 대한 소비자들의 관심이 증가해 왔다(Bong 등, 2009). 특히, 최근 원산지 위조 문제로부터 생산자와 소비자를 동시에 보호하기 위해 식품의 원산지를 과학적으로 판별할 수 있는 기술 및 연구가 절실히 요구되고 있다.

식품의 원산지 및 진위 판별 분석법은 근적외선 분광광도법(Infrared Spectroscopy, IR), 핵자기공명법(Nuclear Magnetic Resonance, NMR), 유도결합 플라즈마 질량분석기법(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS), 유전자 분석 및 동위원소 분석 등에 관한 연구들이 보고되어 왔는데(Peterson과 Fry, 1987; Kang 등, 2001; Choi 등, 2004; Lee 등, 2006; Kim 등, 2009), 이 중 식품 원재료의 주요 성분에 대한 동위원소를 측정하여 상대적인 비율의 차이를 통해 판별하는 방법인 동위원소비 질량분석

기(Isotope Ratio Mass Spectrometer, IR-MS)를 활용한 방법이 유럽연합 등 각국에서 활용되고 있다(Rossmann, 2001; Kelly 등, 2005).

동위원소를 활용한 식품의 진위 판별 및 원산지 추적에 관한 최근 연구 동향은 국외에서 급속하게 발전하고 있으며, 탄소동위원소비를 활용한 꿀의 진위판별(Peck 등, 2018), 스트론튬을 이용한 일본산과 중국산 채소의 진위판별 등이 있다(Aoyama 등, 2017). 국내에서는 탄소동위원소비를 활용한 꿀과 위스크의 진위판별(Cho와 Lee, 2012; Cho 등, 2012), 탄소, 질소동위원소를 이용한 국내산과 수입산 돼지고기의 원산지 판별(Kim 등, 2013), 스트론튬을 이용한 국내산과 중국산 인삼을 감별한 연구 등이 있다(Choi 등, 2008). 또한 다중추적자(산소, 수소, 탄소동위원소)를 통계기법과 연계한 국내산과 수입산 생수 판별 등이 보고(Bong 등, 2009) 되고 있으나 동위원소 분석 기술을 활용한 식품의 원산지 판별에 관한 연구 자료는 매우 적은 실정이다.

최근 국립농산물품질관리원은 농축수산물 원산지 표시에 관한 법률을 위반한 품목 중 2019년 배추김치가 1위,

Received 16 March 2021; Revised 8 April 2021; Accepted 8 April 2021

Corresponding author: Hyun Jeong Oh, Department of Food Analysis Division, Institute of Health and Environment, Jeju Special Self-Governing Province, 41, Samdong-gil, Jeju-si, Jeju 63142, Korea, E-mail: ohj1009@korea.kr

Copyright © 2021 by The Korean Society of Food Science and Nutrition. All rights Reserved.

This is Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

콩이 3위로 상위를 차지했다고 발표하였고, 농식품 원산지 표시기준 위반은 2018년 3,917개소에서 2019년 4,004개소로 매년 조금씩 증가하는 추세라고 발표한 바 있다(Lee 등, 2020; NAQS, 2020). 값싼 수입 제품을 섞어 원산지를 속이거나 식품 진위여부가 입증되지 않은 유사품이 시중에 유통되어도 그 원산지 진위를 판별하기 어려운 것이 현재의 실정으로 수입 식품 증가 추세에 따라 과학적인 원산지 판별법의 중요성이 높아지고 있다.

김치의 부원료로 사용되는 고추(*Capsicum annuum* L.)는 건조한 후 김치 제조에 들어가는 필수 조미식품으로 가장 많이 소비되는 향신료 중 하나이며 대부분 고춧가루 형태로 가공되고 있다(Ku 등, 2001; Lim 등, 2012). 하지만 고춧가루는 수입되는 유사품이 등장하여 그 진위판별에 논란이 일고 있다(Kwon 등, 1999). 최근 값싼 중국산 냉동 고추와 국내산 건고추를 혼합하여 국내산 100%로 원산지를 허위 표기한 사례들이 보고되고 있는데, 고춧가루 원산지 진위 여부를 파악하기 위하여 근적외선 분광 분석기(Kwon 등, 1999) 또는 현미경을 활용한 냉동 고춧가루 판별법으로 원산지를 파악하고 있지만, 이는 육안 판별 및 신뢰도가 낮은 단점이 있다.

콩(*Glycine max*(L.) Merril)은 곡류에서 부족한 양질의 단백질, 지방, 비타민 B, 무기질의 공급원으로, 주로 두부, 콩가루, 콩기름, 된장, 간장, 청국장 등 다양한 형태로 가공되어 식량 자원 및 우리의 식생활에 오랫동안 이용되어 왔다(Rho 등, 2003). 국내 콩 수요량을 대부분 외국산에 의존하고 있을 뿐만 아니라 외국산 콩 가격이 국내산 콩에 비해 낮기 때문에 외국산을 국내산으로 속여 판매하는 부정행위가 끊이지 않고 있다. 콩은 대부분 중국산 콩이 유통되고 있으며, 국내산 콩과 육안으로는 구별하기가 매우 힘들어 수입산 콩에 대한 소비자들의 우려가 크다. 콩 원산지 판별을 위해 적외선 분광법(Hur 등, 2015), NMR법(Kim 등, 2009), X-선 형광분석법(Lee 등, 2020) 등이 보고되어 있다.

식품의 원산지를 판별하기 위해 수입되는 다양한 농산물 및 식품을 대상으로 한 동위원소 분석 자료가 필요하다. 하지만 식품의 원산지 판별을 위한 동위원소 연구 자료는 대부분 국외 연구 자료에 의존하고 있어 우리나라의 기후 및 지질학적인 특징은 외국의 사례와는 차이가 있다. 따라서 본 연구에서는 육안으로 알아내기 어려운 제품의 원산지 진위 여부를 IR-MS를 이용하여 식품의 적합 가능성 및 농산물 중 국내 시판 제품뿐만 아니라 국내에 수입·유통되는 고춧가루와 콩의 원산지 판별 가능성을 조사하였다.

재료 및 방법

실험 재료

본 실험에 사용된 고춧가루는 3~8월경 제주지역 유통 마켓 및 재래시장에서 판매하는 국내산 15점, 중국산 15점, 베트남산(맹초 고춧가루) 13점을 구입하였다. 콩은 국내산

대두콩(*Glycine max* L. Merr) 13점, 중국산 대두콩(*Glycine max* L. Merr) 10점, 이집트산 병아리콩(*Cicer arietinum*) 12점을 유통마켓 및 재래시장에서 구입하였다. 본 연구에서 구입한 시료는 더 미세하게 분말화하기 위해 믹서기(Blixer3, Robot-coupe Co., Ltd., Vincennes, France)로 분쇄하여 분말화한 후 -20°C에 보관하며 실험에 사용하였다. 분석 전에 데시케이터(Sanplatec Co., Ltd., Osaka, Japan)에서 3일 정도 보관 후 분석에 사용하였다.

안정동위원소 분석

각 시료에 존재하는 안정동위원소 중 질소, 탄소, 산소동위원소를 시료당 3회 반복하여 분석하였다. 질소와 탄소동위원소 분석은 각 시료를 소량 채취(1~2 mg)하여 주석 캡슐(5×8 mm)에 넣고 원소분석기(elemental analyzer)가 연결된 동위원소 질량분석기 IR-MS(Delta V, Thermo Fisher Scientific Inc., Bremen, Germany)로 분석하였으며, 산화관과 환원관의 온도는 각각 1,020°C, 650°C로 하였고 오븐의 온도는 50°C로 하였다.

산소동위원소 분석은 각 시료를 소량(0.1~0.3 mg) 채취하여 은 캡슐(3.3×5 mm)에 넣고 IR-MS(Delta V, Thermo Fisher Scientific Inc.)로 분석하였으며, 온도는 1,400°C에서 연소하였고 오븐의 온도는 45°C로 하였다. 동위원소 분석을 위한 표준 가스로는 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 질소(N₂), 헬륨(He)을 이용하였다.

탄소, 질소 및 산소동위원소 비율의 측정을 위한 질량분석기 조건으로 electron voltage는 80 eV, emission은 1.50 mA로 하였다. 동위원소 비율의 측정 방법은 표준물질 Pee Dee Belemnite(PDB)의 동위원소 비율에 대한 시료의 동위원소 비율을 다음과 같은 식에 의해 계산된 값으로 표시하였고(Werner와 Brand, 2001), 각 샘플이 나타내는 안정동위원소비 값은 다음의 식에 의해 천분율(‰)로 나타내었다.

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] \times 10^3$$

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] \times 10^3$$

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] \times 10^3$$

표준물질로는 glucose($\delta^{13}\text{C}$ -10.76±0.04‰, BCR657, European Commission, Brussels, Belgium), L-glutamic acid($\delta^{13}\text{C}$ -26.3±0.04‰, $\delta^{15}\text{N}$ -4.52±0.1‰, USGS40, USGS, Reston, VA, USA), urea($\delta^{15}\text{N}$ -0.85±0.16‰, IVA Analysenechnik GmbH & Co., KG, Meerbusch, Germany), benzoic acid($\delta^{18}\text{O}$ 23.14±0.19‰, IAEA-601, IAEA, Vienna, Austria)를 사용하여 분석하였다.

통계분석

모든 실험은 3회 이상 반복 측정하여 결과를 평균과 표준편차로 나타내었고, 각 실험 결과에 대한 통계분석은 SPSS (Ver 21.0, IBM, Chicago, IL, USA) 프로그램을 이용하여

분산분석(ANOVA)으로 분석하였다. 각 실험군 간의 유의적 차이는 Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)로 검증하였고, 그룹 간의 상관분석은 scatter plot 그래프를 통해 검증하였다.

결과 및 고찰

고춧가루의 안정동위원소

국내산, 수입산 고춧가루 시료의 질소, 탄소, 산소동위원소비를 분석한 결과는 Table 1, Fig. 1과 같다. 국내산 고춧가루의 질소동위원소비는 4.90~7.88‰, 중국산은 1.72~3.70‰, 베트남산은 2.53~5.17‰ 범위를 보였다($P < 0.05$). 국내에서 유통되는 고춧가루의 탄소동위원소비는 국내산이 -29.44~-27.81‰, 중국산은 -29.46~-27.52‰로 베트남산 고춧가루는 -28.51~-27.31‰ 범위를 보였고, 산소동위원소비는 국내산 17.60~24.08‰, 중국산 20.35~26.20‰, 베트남산 22.17~26.35‰을 보였다(Table 1, Fig. 1)

식물 체내 질소동위원소 조성은 뿌리에 공생하는 박테리아에 의해 영향을 받아 질소의 암모니아화, 질산화, 탈질화 과정을 거치므로 대기 중의 질소동위원소에 비해 낮은 동위

원소 조성을 나타내며(Gremaud와 Hilkert, 2008), 식물 생산에 사용되는 비료의 종류나 재배지의 토양 내에 분포하는 동위원소 조성에 따라 각기 다른 값을 보여주기 때문에 재배지의 식물이 화학비료를 사용하여 재배되었는지 또는 유기질비료를 사용했는지에 대한 정보를 준다고 보고된 바 있다(Bahar 등, 2008). Lim 등(2007)은 화학비료를 사용한 토양에 비해 유기질 비료를 사용한 토양의 질소동위원소 조성이 높고, 가축분뇨를 비료로 사용하는 경우 가장 높은 질소동위원소 특성을 보였다고 보고하였다. 기존 선행 연구와 유사하게 Kraub와 Vetter(2019)도 0‰ 이하 질소동위원소를 보이는 것은 관행적인 화학비료 시비와 연관이 있고, >10‰은 유기질 동물성 유래 비료 사용과 관련 있음을 보고하였다. Bateman과 Kelly(2007) 또한 화학비료 사용 시 0‰, 퇴비 및 가축분뇨 유기질 비료는 4~16‰의 질소동위원소비를 보인다고 보고하였다. 본 연구 결과에서는 이러한 재배 환경 특성에 의해 원산지에 따라 국내산, 중국산, 베트남산 고춧가루의 질소동위원소비 차이가 나타나는 것이라 보이며, 특히 국내산 고춧가루의 질소동위원소비(6.48‰)는 중국산(2.67‰)과 유의적인 차이가 있음을 보였는데($P < 0.05$), 이는 재배지의 토양 및 토양에 시비된 비료 성분의 차이로

Table 1. The stable isotope ratio of nitrogen, carbon, and oxygen of the red pepper powders originated from South Korea, China, and Vietnam

Country	Number of samples	Statistical index	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
South Korea	15	Min	4.90	-29.44	17.60
		Max	7.88	-27.81	24.08
		Average	6.48±0.96 ^b	-28.29±0.43 ^a	22.18±2.02 ^a
China	15	Min	1.72	-29.46	20.35
		Max	3.70	-27.52	26.20
		Average	2.67±0.70 ^a	-28.50±0.49 ^a	22.92±1.75 ^a
Vietnam	13	Min	2.53	-28.51	22.17
		Max	5.17	-27.31	26.35
		Average	3.84±0.91 ^a	-27.93±0.44 ^a	24.65±1.39 ^a

The data were expressed as mean±SD of three independent determinations. Same letters (a,b) in each row are not significantly different at the 5% level using Duncan's multiple range in ANOVA test.

Fig. 1. Scatter plot of $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$ values of red pepper powders from different countries. A: $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values, B: $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values.

국내산 고추는 퇴비 및 유기질 비료를 사용하여 재배되었고, 중국산 고추는 화학비료를 사용하여 재배된 것으로 사료된다.

식물의 주요 구성성분인 탄수화물은 식물체의 종류에 따라 두 가지의 서로 다른 광합성 경로에 의해 만들어지며 광합성 되는 경로에 따라 축적되는 탄소동위원소의 비율이 다르다(Gremaud와 Hilker, 2008). 탄소동위원소는 식물의 광합성 작용에 따라 Kelvin cycle 신진대사를 하는 C3 식물의 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 값이 $-30\sim-24\text{‰}$ 이며, 해치-슬랙 신진대사를 하는 C4 식물의 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 값은 약 $-10\sim-12\text{‰}$ 로 식물군에 따라 다른 탄소동위원소비 값을 가진다(Gremaud와 Hilker, 2008). 고추는 Kelvin cycle에 의해 광합성을 하는 식물로 C3 식물군에 속하는데, 국내에서 유통되는 고춧가루의 탄소동위원소비는 국내산이 $-29.44\sim-27.81\text{‰}$, 중국산이 $-29.46\sim-27.52\text{‰}$ 로 국내산(-28.29‰)과 중국산(-28.50‰)이 차이를 보이지 않았고, 베트남산 고춧가루가 $-28.51\sim-27.31\text{‰}$ 로 국내산보다 베트남산(-27.93‰) 고춧가루의 탄소동위원소비가 약간 높음을 알 수 있었으나 유의적인 차이는 없었다(Table 1, Fig. 1). Marincas 등(2018)의 모로코, 스페인, 터키의 고춧가루 탄소동위원소비가 $-29.2\sim-28.0\text{‰}$ 이라는 보고는 본 결과와 유사함을 보였다. Kraub와 Vetter (2019)의 독일에서 재배된 파프리카의 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 가 $-38.4\sim-28.5\text{‰}$ 을 나타낸다는 보고는 기존에 보고된 C3 식물보다 낮은 탄소동위원소 값을 보였는데 이는 온실재배 효과에 기인한다고 하였다. 이러한 탄소동위원소 조성은 생화학적 과정 중에서 나타나는 동위원소의 분별 정도를 반영하며, 동위원소 조성의 차이는 성장 환경보다 식물 자체의 대사활동에 의해서만 영향을 받는다고 알려져 있다(Gremaud와 Hilker, 2008). 본 결과로부터 탄소동위원소비는 농산물의 품종 및 시비 방법 등 재배 환경의 차이보다는 광합성 작용에 의한 차이로, 온대기후인 우리나라와 중국산 고춧가루의 탄소동위원소비는 차이가 없는 것으로 사료된다.

이러한 결과를 토대로 국내산, 중국산, 베트남산 고춧가루의 명확한 원산지 구별 가능성을 알아보기 위해 질소동위원소비와 탄소동위원소비에 대해 다중 분석한 결과 질소동

위원소비 차이로 인해 국내산과 중국산 시료 간 원산지 구별이 가능함을 보였다(Fig. 1).

국내에서 유통되는 국내산과 수입산 고춧가루의 산소동위원소비는 국내산 $17.60\sim24.08\text{‰}$, 중국산 $20.35\sim26.20\text{‰}$, 베트남산 $22.17\sim26.35\text{‰}$ 을 보여(Table 1, Fig. 1) 국내산과 수입산 고춧가루의 탄소동위원소비와 산소동위원소비를 다중분석 비교한 결과(Fig. 1), 국내산과 중국산의 산소동위원소비는 차이가 없고 베트남산과 약간의 차이를 보였다. 본 연구 결과 국내산(22.18‰)과 중국산(22.92‰)의 산소동위원소비는 위도가 유사하여 원산지 구별은 되지 않으나, 위도가 다른 베트남산(24.65‰) 고춧가루와는 차이가 나는 경향을 보였다. Marincas 등(2018)이 보고한 유럽지역인 모로코, 스페인, 헝가리, 터키의 고춧가루 산소동위원소비는 $-1.8\sim3.7\text{‰}$ 로 본 결과와 확연한 차이가 있음을 보임으로써 산소동위원소비는 지역의 기후, 위도별 차이에 의한 것으로 보인다. Marincas 등(2018)은 유럽지역의 생산지역별 고춧가루의 탄소 및 산소동위원소, 플라보노이드, 캡사이신 등을 비교하여 원산지 판별 및 성숙도 결과를 보고하였는데, 원산지 판별은 동위원소뿐만 아니라 고춧가루의 경우 스트론튬 동위원소비와 매운맛 등의 지표 성분을 추가 연구하면 원산지 판별에 도움이 될 것으로 기대된다.

콩의 안정동위원소

원산지별 콩의 질소, 탄소, 산소동위원소비를 분석한 결과는 Table 2, Fig. 2와 같다. 콩의 질소동위원소비는 국내산 콩이 $1.62\sim10.74\text{‰}$, 중국산 콩이 $0.17\sim2.64\text{‰}$, 이집트산 콩이 $1.70\sim5.26\text{‰}$ 의 범위를 보였다. 국내에서 유통되는 콩의 탄소동위원소비는 국내산 콩 $-29.62\sim-26.73\text{‰}$, 중국산 콩 $-28.16\sim-26.69\text{‰}$, 이집트산 콩 $-25.63\sim-23.55\text{‰}$ 의 범위를 보였고 산소동위원소비는 국내산 콩 $18.69\sim24.39\text{‰}$, 중국산 콩 $17.24\sim22.03\text{‰}$, 이집트산 콩 $24.15\sim29.20\text{‰}$ 의 범위를 보였다.

국내산과 중국산 콩의 질소동위원소비는 약간 차이를 보였으나 유의성은 보이지 않았고, 국내산과 이집트산 콩은 차이를 보이지 않았다($P>0.05$). 시판되는 콩의 경우 원산지

Table 2. The stable isotope ratio of nitrogen, carbon, and oxygen of the soybeans and chickpeas originated from South Korea, China, and Egypt

Country	Number of samples	Statistical index	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
South Korea	13	Min	1.62	-29.62	18.69
		Max	10.74	-26.73	24.39
		Average	3.95 ± 2.71^a	-27.90 ± 0.73^a	21.50 ± 1.85^a
China	10	Min	0.17	-28.16	17.24
		Max	2.64	-26.69	22.03
		Average	1.39 ± 0.82^a	-27.33 ± 0.54^a	19.88 ± 1.50^a
Egypt	12	Min	1.70	-25.63	24.15
		Max	5.26	-23.55	29.20
		Average	3.61 ± 1.10^a	-24.50 ± 0.70^b	27.79 ± 1.67^b

The data were expressed as mean $\pm$ SD of three independent determinations. Same letters (a,b) in each row are not significantly different at the 5% level using Duncan's multiple range in ANOVA test.

Fig. 2. Scatter plot of $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$ values of soybeans and chickpeas from different countries. A: $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values, B: $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values.

만 표기되어 있어 정확한 콩 재배 환경은 알 수 없었다. 그러나 국내산 콩의 질소동위원소비가 1.62~10.74%의 폭넓은 범위를 보인 것은 질소동위원소비가 낮은 경우 화학비료를 사용하여 재배되었고 높은 경우 유기질 비료를 사용하여 재배되었을 것이라 유추할 수 있었으며, 중국산 콩은 0.17~2.64%로 대부분 화학비료에 의해 재배되었음을 유추할 수 있었다(Lim 등, 2007; Kraub와 Vetter, 2019). 국내산과 수입산 원산지별 재배지의 토양 및 재배지의 식물이 어떤 비료를 사용했는지에 따른 정보가 확보된다면 질소동위원소비 차이에 의한 원산지 판별을 하는데 더 중요한 요소가 될 것이라 생각된다.

기존의 선행 연구에서 C3 식물은 -30~-24‰의 탄소동위원소 조성을 보여준다고 보고되었고(Gremaud와 Hilkert, 2008), 콩은 C3 식물로 Kaler 등(2018)은 콩 종자에서 -27.85‰임을 보고하였다. 본 연구 결과에서는 기존의 문헌(Kaler 등, 2018)과 유사하게 콩의 탄소동위원소비는 국내산 콩 -29.62~-26.73‰, 중국산 콩 -28.16~-26.69‰, 이집트산 콩 -25.63~-23.55‰의 범위를 보였다. 국내산(-27.90‰)과 중국산(-27.33‰)의 평균값은 차이를 보이지 않았으나, 이집트산 병아리콩은 -24.50‰로 국내산과 이집트산 콩의 탄소동위원소비 차이는 유의성이 인정되었다(Table 2, Fig. 2).

Kaler 등(2018)은 콩의 유전자형과 재배 환경, 식물 부위별 탄소동위원소비를 비교한 결과 환경 영향과 유전자형에 따른 콩의 탄소동위원소비는 유의적인 차이가 없었고, 콩 식물 조직 중 성숙한 잎, 중앙 잎, 성숙 콩 조직 사이에는 유의적인 차이가 있음을 보고하였다. 이는 탄소동위원소비가 품종 및 재배 환경과는 영향이 없으며 작물의 광합성 작용에 의해 차이가 나타난다는 것을 보여주는 결과였다. 본 연구에서 국내산과 중국산 콩의 비슷한 범위의 탄소동위원소비를 보이는 것은 온대기후에서의 광합성 작용에 의한 결과이며, 이집트산 콩과 차이를 보이는 것은 사막기후에서 광합성 작용을 하는 차이 때문으로 보인다. 또한 국내산과

수입산 콩의 원산지 판별 가능성을 다각적으로 알아보기 위해 질소동위원소비와 탄소동위원소비로 다중분석 비교한 결과, 국내산과 이집트산 콩의 원산지 구별이 가능함을 보였다(Fig. 2).

국내 유통되는 콩의 산소동위원소비는 국내산 21.50‰, 중국산 19.88‰로 유의성이 인정되지 않았다($P>0.05$). 그러나 이집트산은 27.79‰로 국내산과 유의성이 인정되었다($P<0.05$). 콩의 산소동위원소비 역시 지정학적 위치가 다른 지역과 유의성이 인정되었는데, Cho 등(2012)의 원산지별 산소동위원소 비율은 위도 차이에 따라 넓은 위치의 지역끼리 구분이 되었다고 보고한 결과와 유사한 결과를 보였다. 농산물 내 수액이나 조직의 산소동위원소 조성은 주로 농산물 내에서 일어나는 신진대사에 의해 주로 변화되기는 하지만, 이들이 생산된 지역 강수의 동위원소 조성과 매우 밀접한 관계를 보여주는데(Kelly 등, 2005), 국내산과 이집트산의 탄소와 산소동위원소비 다중분석 결과에서 지리적 위치, 위도 차이가 넓은 지역끼리 확연한 차이를 보이는 것은 지리적인 위도에 따른 차이로 보인다(Fig. 2).

따라서 국내에서 유통되는 콩의 경우 탄소 및 산소동위원소 비율의 상관관계를 통해 위도가 유사한 한국, 중국은 유의적인 차이를 보이지 않아 콩의 원산지 확인은 위도상으로 지리적 위치가 넓은 영역에서 활용이 가능한 것으로 생각된다.

따라서 국내에서 유통되는 콩의 경우 탄소 및 산소동위원소 비율의 상관관계를 통해 위도가 유사한 한국, 중국은 유의적인 차이를 보이지 않아 콩의 원산지 확인은 위도상으로 지리적 위치가 넓은 영역에서 활용이 가능한 것으로 생각된다.

요 약

본 연구에서는 안정동위원소비를 활용한 원산지 판별 가능성을 조사하고자 IR-MS를 이용하여 원산지별 고춧가루와

콩의 질소, 탄소, 산소동위원소비를 측정하였다. 동위원소 질량분석기로 국내에 유통되는 고춧가루 43개 제품의 동위원소비를 분석한 결과, 국내산(n=15) 고춧가루의 질소동위원소비는 6.48%이었고, 중국산(n=15)은 2.67%로 국내산과 수입산(중국산) 고춧가루의 질소동위원소비는 유의적인 차이를 보였는데, 이는 재배지역의 비료 성분 및 토양에 따른 차이에 의한 것으로 나타났다. 따라서 국내에서 유통되는 고춧가루 제품의 원산지 판별에 질소동위원소 비율의 활용이 가능할 것으로 보인다. 또한, 국내에 유통되는 콩 35개 제품의 동위원소비를 분석한 결과, 국내산 콩(n=13)의 탄소동위원소비는 -27.90%, 이집트산(n=12)은 -24.50%을 보였고, 산소동위원소비는 21.50%, 이집트산콩은 27.79%로 나타나 국내산과 수입산(이집트산) 콩의 탄소와 산소동위원소비는 유의적인 차이를 나타내었는데, 이는 재배되는 곳의 지리적 위도 차이에 의한 것으로 판단된다. 본 연구 결과 원산지별 고춧가루 및 콩의 질소, 탄소, 산소동위원소비 결과를 분석함으로써 원산지 구분이 가능하여 국내산과 수입산 제품의 진위를 판별하는 데 유용한 자료로 사용할 수 있을 것으로 보인다. 또한 원산지 감별 및 진위를 판별하기 위한 농산물 및 식품의 안정동위원소비 결과는 재배 농산물이 제 가치를 인정받도록 하여 먹거리에 대한 불안감을 해소하고 소비자에게 정확한 정보를 제공하여 유통시장의 질서를 바로잡는 지표 및 부정유통 단속을 위한 과학적인 근거자료로써 활용이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 논문은 제주특별자치도 보건환경연구원 연구사업의 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Aoyama K, Nakano T, Shin KC, Izawa A, Morita S. Variation of strontium stable isotope ratios and origins of strontium in Japanese vegetables and comparison with Chinese vegetables. *Food Chem.* 2017. 237:1186-1195.
- Bahar B, Schmidt O, Moloney AP, Scrimgeour CM, Begley IS, Monahan FJ. Seasonal variation in the C, N and S stable isotope composition of retail organic and conventional Irish beef. *Food Chem.* 2008. 106:1299-1305.
- Bateman AS, Kelly SD. Fertilizer nitrogen isotope signatures. *Isot Environ Health Stud.* 2007. 43:237-247.
- Bong YS, Ryu JS, Lee KS. Application of stable isotopes to tracing geographical origin of food and to determining its authenticity. *Econ Environ Geol.* 2009. 42:645-654.
- Cho EA, Lee YS. An analysis of phenolic compounds, carbon isotopes, and sugar components of whiskys based on the period of maturation. *Korean J Food Nutr.* 2012. 25:57-63.
- Cho YJ, Kim JY, Chang MI, Kang KM, Park YC, Kang I, et al. A study on stable isotope ratio of circulated honey in Korea. *Korean J Food Sci Technol.* 2012. 44:401-410.
- Choi BA, Lee H, Jeon GJ, Oh JD, Choi IS, Park MH, et al. Application of DNA test for individual traceability in the brand marketing of Korean native pig. *Korean J Org Agric.* 2004. 12:197-207.
- Choi SM, Lee HS, Lee GH, Han JK. Determination of the strontium isotope ratio by ICP-MS ginseng as a tracer of regional origin. *Food Chem.* 2008. 108:1149-1154.
- Gremaud G, Hilkert A. Isotopic-spectroscopic technique: stable isotope ratio mass spectrometry (IRMS). In: Sun DW, editor. *Modern Techniques for Food Authentication*. 1st ed. Academic Press, Cambridge, MA, USA. 2008. p 269-320.
- Hur SH, Kim SW, Min BW. Discrimination of cultivars and cultivation origins from the sepals of dry persimmon using FT-IR spectroscopy combined with multivariate analysis. *Korean J Food Sci Technol.* 2015. 47:20-26.
- Kaler AS, Bazzzer SK, Sanz-Saez A, Ray JD, Fritsch FB, Purcell LC. Carbon isotope ratio fractionation among plant tissues of soybean. *Plant Phenome J.* 2018. 1:1-6.
- Kang MR, Lee IH, Jun H, Kim Y, 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.* 2001. 14:316-321.
- Kelly S, Heaton K, Hoogewerff J. Tracing the geographical origin of food: the application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends Food Sci Technol.* 2005. 16:555-567.
- Kim KS, Kim JS, Hwang IM, Jeong IS, Khan N, Lee SI, et al. Application of stable isotope ratio analysis for origin authentication of pork. *Korean J Food Sci An.* 2013. 33:39-44.
- Kim MH, Rho J, Lee CH. The geographical discrimination of Korean and Chinese soybeans (*Glycine max* (L.) merrill) using NMR relaxation methods. *Korean J Food Sci Technol.* 2009. 41:292-295.
- Kraub S, Vetter W. Stable carbon and nitrogen isotope ratios of red bell pepper samples from Germany, The Netherlands, and Spain. *J Agric Food Chem.* 2019. 67:4054-4063.
- Ku KH, Kim NY, Park JB, Park WS. Characteristics of color and pungency in the red pepper for Kimchi. *Korean J Food Sci Technol.* 2001. 33:231-237.
- Kwon HS, Lee NY, Kim SJ, Chung SS, Kim JH. Discrimination of geographical origin and seed content in red pepper powder by near infrared reflectance spectroscopic analysis. *J Korean Oil Chem.* 1999. 16:155-161.
- Lee JH, Kang DJ, Jang EH, Hur SH, Shin BK, Han GT, et al. Discrimination of geographical origin for soybeans using ED-XRF. *Korean J Food Sci Technol.* 2020. 52:125-129.
- Lee NY, Bae HR, Oh BS. Discrimination of geographical origin of mushroom (*Tricholoma matsutake*) using near infrared spectroscopy. *Korean J Food Sci Technol.* 2006. 38:835-837.
- Lim SS, Choi WJ, Kwak JH, Jung JW, Chang SX, Kim HY, et al. Nitrogen and carbon isotope responses of Chinese cabbage and chrysanthemum to the application of liquid pig manure. *Plant Soil.* 2007. 295:67-77.
- Lim Y, Kyung Y, Jeong HS, Kim HY, Hwang IG, Yoo SM, et al. Effects of drying methods on quality of red pepper powder. *J Korean Soc Food Sci Nutr.* 2012. 41:1315-1319.
- Marincas O, Feher I, Magdas DA, Pucas R. Optimized and validated method for simultaneous extraction, identification and quantification of flavonoids and capsaicin, along with isotopic composition, in hot peppers from different regions. *Food Chem.* 2018. 267:255-262.
- NAQS (National Agricultural Products Quality Management Service). In 2019, 4,004 companies were caught violating the country of origin labeling of agri-food. 2020 [cited 2020 Aug 28]. Available from: <https://eiec.kdi.re.kr/policy/materialView.do?num=197006&topic=>
- Peck WH, Cummings EE, Slyke EV. Carbon isotope composi-

- tion of birch syrup. *J Food Compos Anal.* 2018. 71:25-27.
- Peterson BJ, Fry B. Stable isotopes in ecosystem studies. *Annu Rev Ecol Syst.* 1987. 18:293-320.
- Rho JH, Lee SM, Kim YB, Lee TS. Discriminating domestic soybeans from imported soybeans by 20 MHz pulsed NMR. *Korean J Food Sci Technol.* 2003. 35:653-659.
- Rossmann A. Determination of stable isotope ratios in food analysis. *Food Rev Int.* 2001. 17:347-381.
- Werner RA, Brand WA. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2001. 15:501-519.