

『2022년 식품분석과 연구사업』 최종 보고서

안정동위원소 비율 분석을 통한 원산지 판별 조사



2023. 1. 3.

 인천광역시
<http://www.incheon.go.kr>

[보건환경연구원 식약연구부]

요 약

관내 유통되고 있는 고춧가루의 원산지를 판별하기 위해 3가지 방법을 교차 분석하여 원산지 판별 오류를 방지하고, 고춧가루의 원산지 정보를 보다 명확하게 제공하고자 함.

❖ 조사 개요

- ▶ 조사기간 : 2022. 1. ~ 2022. 10.
- ▶ 조사대상 : 국내산 및 수입산 고춧가루 100건

목표

유통시장의 신뢰 확보, 다양한 분석방법을 통한 원산지 판별

배경

변화된 유통환경에 원산지 표시 위반 증가로
과학적인 원산지 판별법 필요



결과

- ▶ IR-MS를 이용하여 질소($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)와 탄소($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) 동위원소 비율을 분석한 결과 국내산 5.99%, 중국산 1.58% 및 베트남산 3.49%로 질소 동위원소 비율에서 차이가 나타나 국내산과 수입산의 구별이 가능함을 확인
- ▶ 광학현미경 관찰을 통해 국내산과 중국산 냉동 고춧가루의 세포벽 형태 차이 확인
- ▶ FT-IR을 이용한 스펙트럼 측정은 국내산-베트남산 판별이 가능함

※ IR-MS: 안정동위원소 질량분석기, FT-IR: 푸리에변환 근적외선 분광분석기

❖ 기대 효과

- ▶ 고춧가루 안정동위원소 비율 정보 데이터베이스 구축
- ▶ 생산자와 소비자를 모두 보호하는 건전한 유통환경 조성에 기여

1. 조사 배경

- 고춧가루는 전 세계적으로 널리 소비되는 대표적인 향신료이며 특히 김치, 고추장과 같은 한국 음식의 기본 식재료이지만 국산과 수입산의 품질 및 가격 차이가 상당하여 원산지를 속여 판매하거나 산지가 분명하지 않은 고춧가루가 유통되는 경우가 많음.
- 고추는 관세율이 높은 건고추나 고춧가루(270%)보다 관세율이 낮은 냉동고추(27%), 다대기(기타소스, 45%) 등의 형태로 수입됨. 2020년 기준 고추 수입량은 24만 8000톤 중 97.6%인 24만 2000톤이 중국산 냉동고추로 확인 → 중국산 냉동고추가 국내 고추 생산지에서 건조되어 유통되다보니 국산으로 둔갑될 가능성이 높은 상황임.
- 원산지 위조 문제로부터 소비자와 국내산 고추 생산자를 모두 보호하고 유통시장의 신뢰 확보를 위하여 과학적인 원산지 판별 방안이 필요함.
- 온·오프라인에 유통되고 있는 고춧가루를 다양한 방법으로 분석하여 고춧가루 원산지에 대한 정보를 제공하고, 원산지 표시를 속여 부당한 이익을 취하는 행위를 방지하기 위한 과학적 수단으로 활용하고자 함.

◆ 관련 보도 자료

- 중국산 고추로 만든 김치, 국산 둔갑 판매 현미경에 "딱 걸려"(2019. 8. 5. 노컷뉴스)
- 신고없이 수입한 중국산 '냉동고추' 회수 조치, 식품의약품안전처(2019)
- 중국산을 100% 국내산 고춧가루로 속여...4만명이 사 먹었다(2021. 6. 30. KBS뉴스)
- 코로나로 늘어난 비대면 판매..'원산지 속임'도 기승(2021. 9. 10. MBC뉴스)
- 인천시 추석 성수식품 원산지 표시 위반 20곳 적발(2021. 9. 29. 인천투데이)
- "관세 덜 내려고".. 중국산 고춧가루 다진 양념으로 위장 수입(2021. 12. 29. 경향신문)
- 인천시 설 성수식품 원산지 표시 위반 등 30곳 적발(2022. 2. 4. 연합뉴스)
- 원산지 표시 위반 25% 김치·고춧가루...중국산 여전히 맹위(2022. 4. 1. 농민신문)

2. 조사 내용

- 조사기간 : 2022. 1. ~ 2022. 10.
- 조사대상 : 고춧가루 총 100건
(국내산 50건, 중국산 25건, 베트남산 25건)
- 분석 장비 및 원리

분석 장비	분석 원리
<p style="text-align: center;">안정동위원소 질량분석기 (IR-MS)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 동위원소란 원자들의 원자번호가 같지만 구성 질량수가 다른 원소를 의미하며, 같은 수의 양성자를 가지고 중성자의 수만 다른 원자핵으로 이루어진 원소임. - 동위원소 중 방사성 붕괴를 하지 않는 원소, 방사성을 띄지 않는 동위원소를 안정동위원소라고 함. - 대상 물질의 질량과 전하간의 비율(m/z)을 바탕으로 가스를 이온화하고 편자장내를 통과시켜 안정동위원소비 측정.
<p style="text-align: center;">광학현미경</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 관세율이 저렴한 냉동고추의 형태로 수입된 고추는 국내에서 건조 후 고춧가루로 유통되는데, 냉동과정에서 세포벽 파괴현상이 일어나는 것을 이용. - 세포벽이 파괴된 고추(수입산)의 단면 관찰을 통하여 원산지 판별. * 국립농산물품질관리원 전남지원에서 특허출원(직무발명신고)한 '광학 현미경을 이용한 냉동고추의 고춧가루 판별방법' 활용
<p style="text-align: center;">퓨리에 변환 근적외선 분광분석기 (FT-IR)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 시료에 적외선을 조사하여 분자 골격의 진동이나 회전에 대응하는 공명에너지를 흡수하고 이를 퓨리에 변환을 통해 데이터화하여 물질의 고유한 스펙트럼을 얻음. - 국내산과 수입산의 스펙트럼 차이를 이용하여 원산지 판별.

II 재료 및 방법

1. 조사 대상 선정

- 본 연구과제의 수행을 위해 고춧가루 검체는 관내 마트 및 온라인 쇼핑몰에서 직접 100건을 수거하여 시험함.
- 국내산 50건, 중국산 25건, 베트남산 25건

[고춧가루 검체 구입 현황]

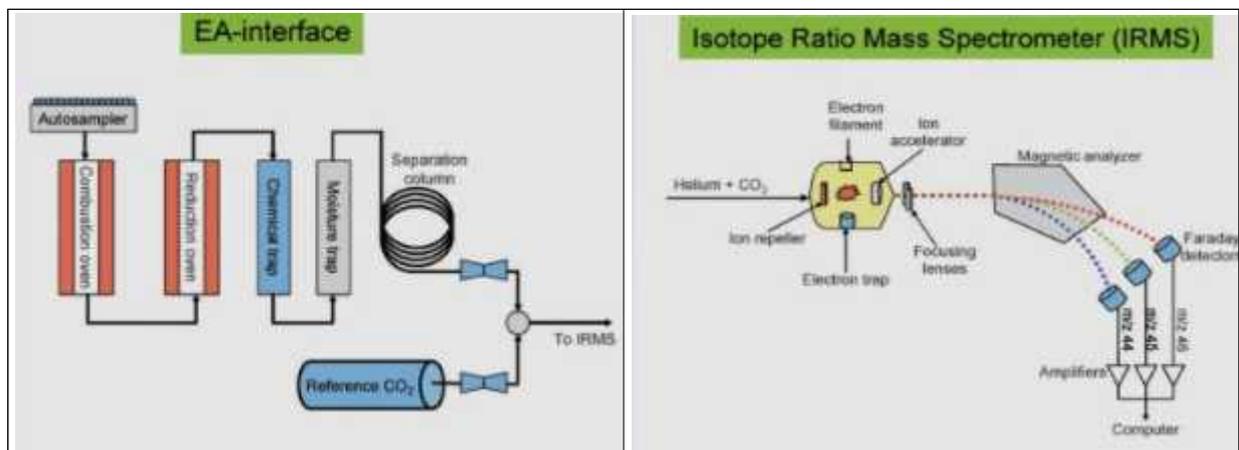
수거장소	원산지별	수거 비율(%)
온라인 쇼핑몰	국내산 40건, 수입산 49건	89
관내 마트 등	국내산 10건, 수입산 1건	11

2. 조사 방법

: 3가지 분석 장비를 이용하여 원산지 판별 시험 교차 검증

(1) 동위원소 질량분석기(IR-MS)를 이용한 안정동위원소 비율 분석

- 안정동위원소 질량분석기(IR-MS)를 활용하여 고춧가루에 대한 질소($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)와 탄소($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)의 안정동위원소를 측정하고, 원소별 특성과 원산지별 비율 범위를 탐색함.
- 안정동위원소 질량분석기는 원소분석기와 질량분석기로 구성되어 있으며, 이온화된 원자나 분자를 질량별로 분리시켜 원소들의 동위원소를 측정함.



[Isotope-Ratio Mass Spectrometry(IR-MS)]

○ 안정동위원소 비율 측정

- 각 시료에 존재하는 안정동위원소는 시료당 3회 이상 반복하여 분석함.
- 시료를 소량 채취하여 주석캡슐에 넣고 고온으로 유지된 원소분석기의 연소로와 환원로의 컬럼을 거쳐 완전하게 연소시켜 얻어진 가스를 He을 운반 기체로 하여 표준기체와 함께 동위원소 질량 분석기에 주입하여 자동으로 측정함.
- 모든 실험은 3회 이상 반복 측정하여 얻은 결과를 평균과 표준편차로 나타냄.
- 각 동위원소 비율 분포를 확인하고, 산점도(Scatter plot)를 통해 동위원소 비율 관계를 분석함.

○ 동위원소 비율 값의 계산

- 동위원소 비율은 relative delta per mil($\delta\%$)을 단위로 하여 표준물질인 Pee Dee Belemnite(PDB)의 동위원소 비율에 대한 시료의 동위원소 비율을 환산하여 아래의 계산식에 의해 산출함.
- $\delta^{15}\text{N}(\%) = [(R\text{시료} / R\text{표준물질}) - 1] \times 1,000$
- $\delta^{13}\text{C}(\%) = [(R\text{시료} / R\text{표준물질}) - 1] \times 1,000$

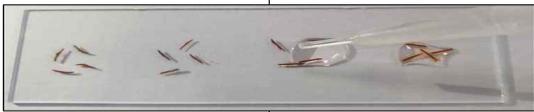
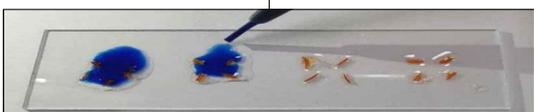
[동위원소 표준물질]

표준물질		Analyte	Value	Unit	SD
IAEA-600	Caffeine	$\delta^{13}\text{C}$	-27.771	‰_{VPDB}	0.043
		$\delta^{15}\text{N}$	+1.0	$\text{‰}_{\text{air N}^2}$	0.2
IAEA-N-2	Ammonium Sulfate	$\delta^{15}\text{N}$	+20.3	$\text{‰}_{\text{air N}^2}$	0.2

(2) 광학 현미경 관찰을 통한 원산지 판별

- 중국산 고춧가루는 270% 관세 부과하는 반면 냉동고추는 관세 27%를 부과하여 수입업자는 냉동고추를 선호함.
- 고추를 원물로 들여오는 것은 부패하기 쉬우므로 중국산 고추는 대개 수확하자마자 급냉하여 국내로 유입됨.

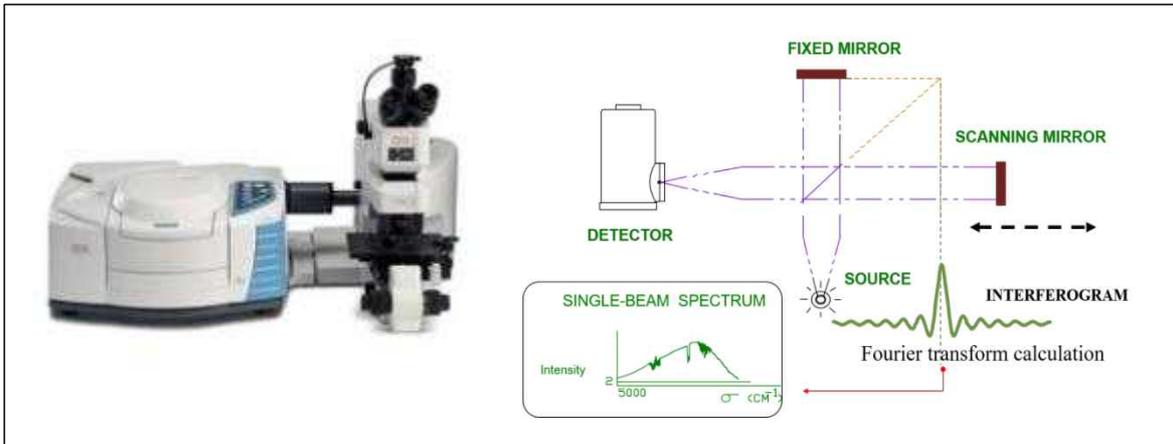
- 중국산 고추는 급냉하는 과정에서 세포벽이 터져서 현미경 관찰시 세포벽 파괴 현상이 관찰된다는 보고가 있음.
- 국립농산물품질관리원 전남지원에서 특허출원(직무발명신고)한 ‘광학현미경을 이용한 냉동고추의 고춧가루 판별방법(메뉴얼)’ 활용함.
- 현미경 관찰 결과를 활용한 원산지 판별 기준 설정
 - 검체 1건당 최소 10개 이상의 절편을 관찰하여 세포벽의 파괴유무 확인
 - * 수입산 냉동고추에서 결빙에 따른 물의 부피팽창에 의해 세포벽이 파괴되기 때문
 - 5개 이상의 절편에서 세포벽 형태가 잘 유지된 경우, 국내산으로 판정
 - 5개 이상의 절편에서 세포벽 파괴 현상 관찰 시, 중국산으로 판정
 - 그 외의 경우, 판정 불가함.
 - * 고춧가루 입자가 매우 작거나 표피층이 붙어 있지 않은 경우, 조직이 팽윤되지 않아 세포벽 관찰을 할 수 없으므로 판정 불가함.

	<p>고춧가루 선별, 입자가 고운 고춧가루보다 굵은 고춧가루가 절편 관찰이 용이함.</p>
	<p>슬라이드글라스에 고춧가루 절편 만들기 (두께 0.1mm이하로 절단)</p>
	<p>세포벽 관찰을 위해 Triethanolamine 으로 절편 부풀리기</p>
	<p>Triethanolamine 제거</p>
	<p>메틸렌블루 수용액으로 염색</p>
	<p>염색 작업 마무리 후 현미경 관찰</p>

[현미경 관찰을 위한 고춧가루 절편 생성 및 염색과정]

(3) 푸리에 변환 근적외선 분광분석기(FT-IR) 스펙트럼 측정

- 푸리에 변환 근적외선 분광분석기(FT-IR)을 활용하여 국내산과 수입산 고춧가루의 스펙트럼 차이를 원산지 판별에 활용하고자 함.



[Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR)]

- 원산지별 고춧가루의 FT-IR ATR(반사모드) 스펙트럼 측정
 - 검체당 10회 이상 측정하여 신뢰성 있는 데이터 선별
 - 안정적인 스펙트럼 측정을 확보하기 위하여 냉장 보관한 시료 분석
- 확보된 스펙트럼 데이터로 2차미분 및 판별분석 실시
 - Thermo TQ Analyst 프로그램 사용하여 분석
 - 원산지별 판별 분석 결과 ‘next distance’ (그룹간 유의한 차이를 나타내는 지표)를 확인하여 원산지 판별시험의 교차 검증
 - * next distance가 3 이상이어야 유의미한 결과로 판단
- 스펙트럼 선별 및 2차 미분 비교구간 선정
 - 스펙트럼 선별: 국내산 29건, 중국산 12건, 베트남산 15건
 - * 원산지별 대표성 있는 스펙트럼을 선정하여 비교 분석
 - 2차 미분 비교구간 선정하여 TQ Analyst 판별분석 실시

[2차 미분 비교구간]

Wave number (cm ⁻¹)	Fuctional Group	Mode of Vibration	Range (cm ⁻¹)
1745	-C=O(ester)	Stretching	1744-1747
1456	-C-H(CH ₂)	Bending	1455-1459
1439	-C-H(CH ₂)	Bending	1428-1432
1415	=C-H(cis-)	Bending(rocking)	1413-1420
1410	Aromatic ring	-	1407-1411
1317	AmideIII(α-helix) CH ₃ CH ₂	Stretching, bending Bending(wagging)	1308-1318
1238	-C-O -C-H(CH ₂)	Stretching Bending	1235-1243
1142	-C-N	Stretching	1142-1148
1078	-C-O PO ₂ ⁻	Stretching Stretching(sym)	1077-1081
1015	Aromatic ring	-	1013-1020

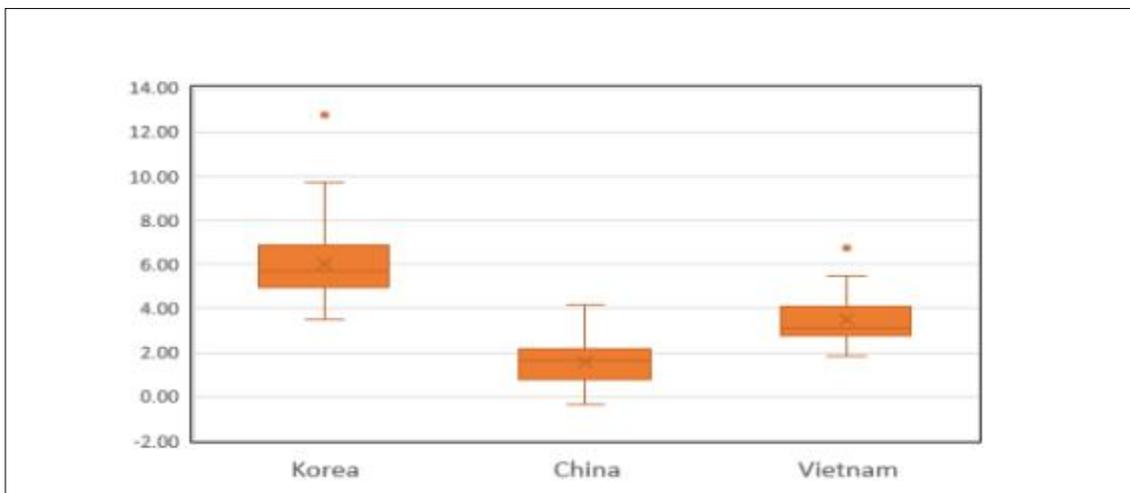
III 결과 및 고찰

1. 안정동위원소 비율 분석 결과

- 고춧가루의 질소($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) 동위원소 비율 양상
 - 국내산, 중국산, 베트남산 고춧가루의 질소 동위원소비를 분석한 결과 국내산 고춧가루의 질소 동위원소비는 5.99 ± 1.66 %, 중국산은 1.58 ± 1.07 %, 베트남산은 3.49 ± 1.14 % 범위를 보임.
 - 식물 체내의 질소 동위원소 조성은 비료의 종류나 재배지의 토양 내에 분포하는 동위원소 조성과의 관련이 있어 재배 환경특성에 의해 차이를 나타내는 것으로 보이며, 국내산 고춧가루의 질소 동위원소비(5.99%)와 중국산(1.58%), 베트남산(3.49%) 간의 유의적인 차이가 있음.

[원산지별 질소 동위원소 비율]

원산지	시료 건수	Statistical index	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
국내산	50	Min	3.49
		Max	12.77
		Average	5.99 ± 1.66
중국산	25	Min	-0.32
		Max	4.19
		Average	1.58 ± 1.07
베트남산	25	Min	1.84
		Max	6.76
		Average	3.49 ± 1.14



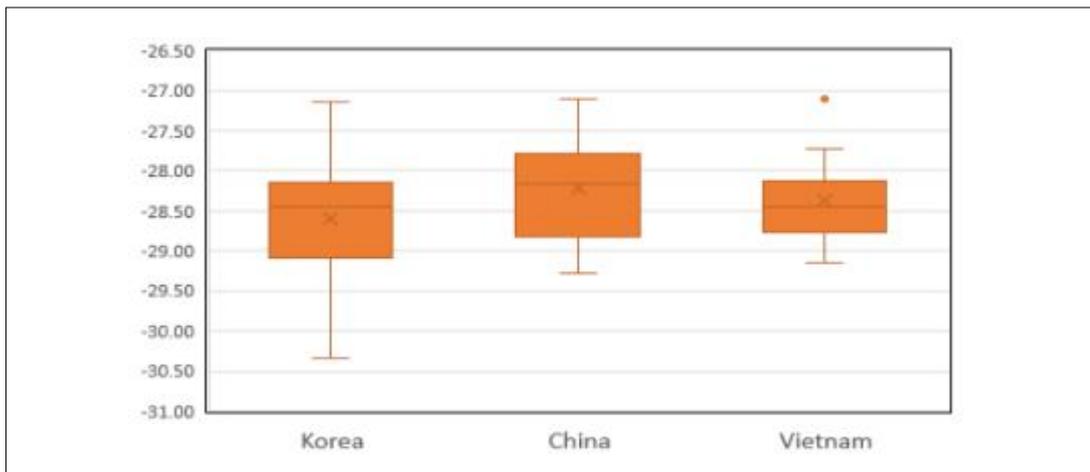
[원산지별 질소 동위원소 비율 분포]

○ 고춧가루의 탄소($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) 동위원소 비율 양상

- 국내산, 중국산, 베트남산 고춧가루의 탄소 동위원소비를 분석한 결과 국내산 고춧가루의 탄소 동위원소비는 -28.59 ± 0.77 ‰, 중국산은 -28.21 ± 0.63 ‰ 베트남산은 -28.36 ± 0.52 ‰ 범위를 보임.
- 국내산 고춧가루의 탄소 동위원소비(-28.59%)와 중국산(-28.21%), 베트남산(-28.36%)의 유의적 차이는 없었음.

[원산지별 탄소 동위원소 비율]

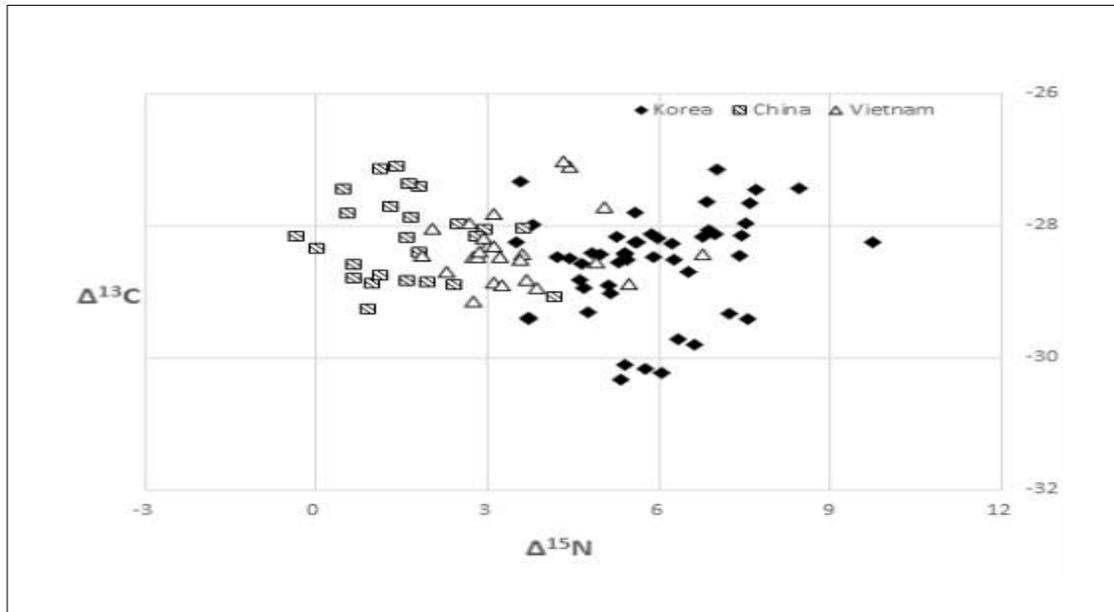
원산지	시료 건수	Statistical index	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
국내산	50	Min	-30.34
		Max	-27.15
		Average	-28.59 ± 0.77
중국산	25	Min	-29.28
		Max	-27.10
		Average	-28.21 ± 0.63
베트남산	25	Min	-29.14
		Max	-27.04
		Average	-28.36 ± 0.52



[원산지별 탄소 동위원소비율 분포]

○ 고춧가루의 질소($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)와 탄소($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) 동위원소 비율 상관관계

- 국내산, 중국산, 베트남산 고춧가루의 질소 동위원소비와 탄소 동위원소비의 상관관계를 분석한 결과 탄소 동위원소비 보다는 질소 동위원소비에 따라 원산지의 분류가 가능한 것을 확인할 수 있으며, 국내산과 중국산의 원산지 구별이 가능함을 보임.



[질소와 탄소 동위원소비율 산점도* (Scatter plot) 분석]

* 산점도(Scatter diagram): 직교 좌표계(도표)를 이용해 좌표상의 점을 표시하여 두 변수 간의 관계를 나타내는 그래프 방법

2. 광학현미경 관찰 결과

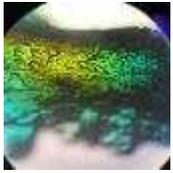
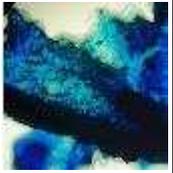
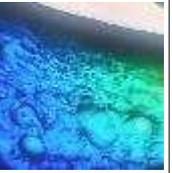
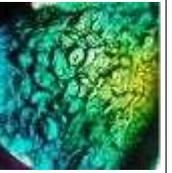
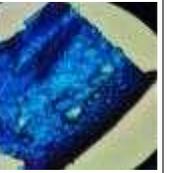
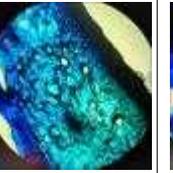
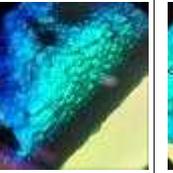
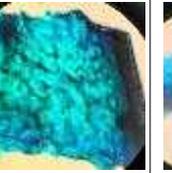
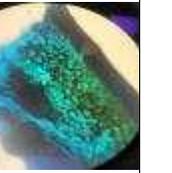
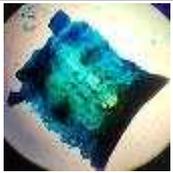
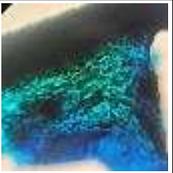
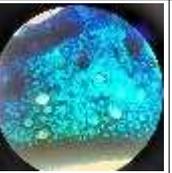
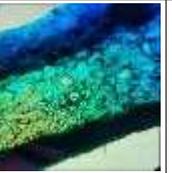
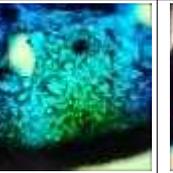
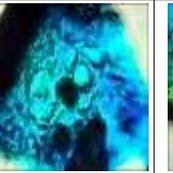
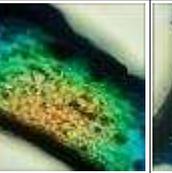
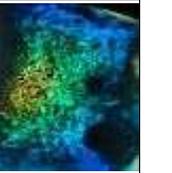
○ 대상 시료 판별

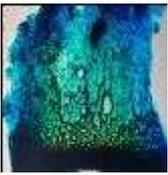
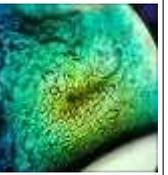
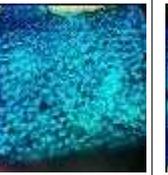
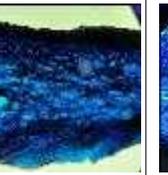
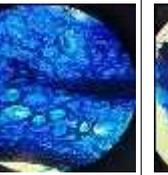
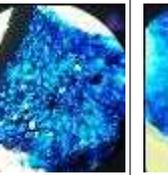
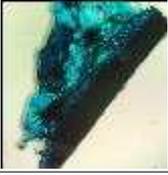
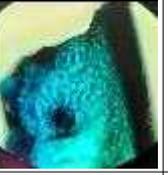
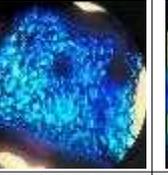
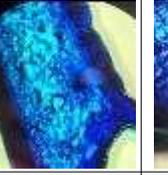
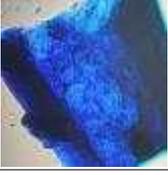
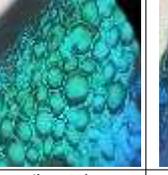
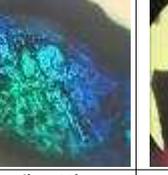
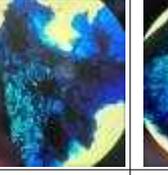
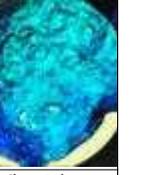
- 국내산 고춧가루 50건 중 39건 국내산 판정, 11건 판정 불가함.
- 중국산 고춧가루 25건 중 23건 중국산 판정, 2건 판정 불가함.
- 베트남산 고춧가루 25건 중 8건 판정, 17건 판정 불가함.
- 원산지 판별율: 70 %

(국내산 및 중국산 고춧가루 원산지 판별율: 82.7 %)

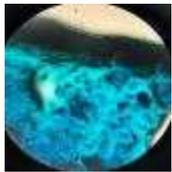
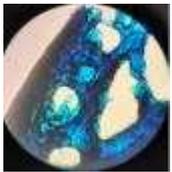
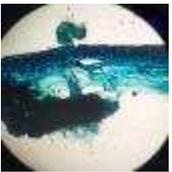
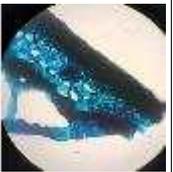
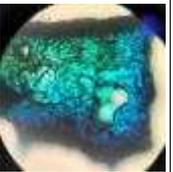
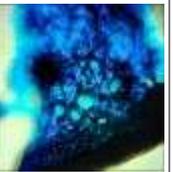
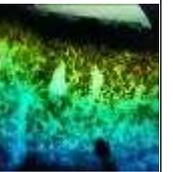
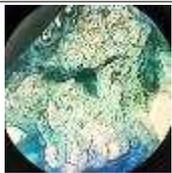
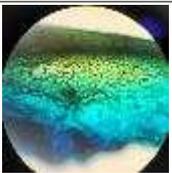
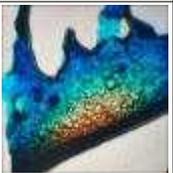
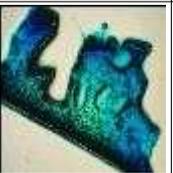
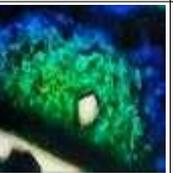
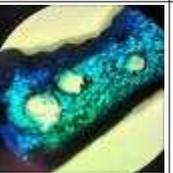
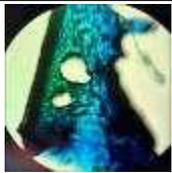
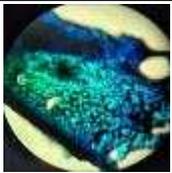
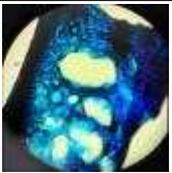
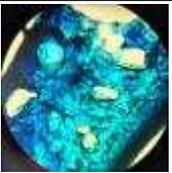
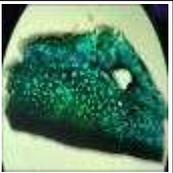
- 현미경 관찰을 통한 원산지 판별은 입자가 고운 고춧가루의 관찰이 불가능하다는 한계가 있었으며, 국내산 고춧가루와 수입 냉동 고춧가루의 판별 방법으로 적합하다고 판단됨.

○ 국내산 고춧가루 단면 사진 ⇒ 50건 중 39건 국내산 고춧가루로 추정됨.

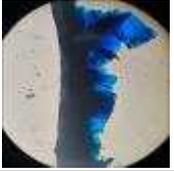
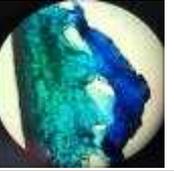
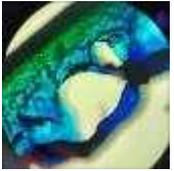
검체번호	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
사진										
결과	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 내부형태가 유지됨.
판정	판정불가	판정불가	국내산으로 추정됨.						판정불가	국내산
검체번호	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17	F18	F19	F20
사진										
결과	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.
판정	판정불가	국내산으로 추정됨.								

검체번호	F21	F22	F23	F24	F25	F26	F27	F28	F29	F30
사진										
결과	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 내부형태가 유지됨.					
판정	국내산으로 추정됨.			판정불가	국내산으로 추정됨.					
검체번호	F31	F32	F33	F34	F35	F36	F37	F38	F39	F40
사진										
결과	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 내부형태가 유지됨.					
판정	판정불가	국내산	판정불가	판정불가	국내산으로 추정됨.					
검체번호	F41	F42	F43	F44	F45	F46	F47	F48	F49	F50
사진										
결과	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 내부형태가 유지됨.	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 내부형태가 유지됨.
판정	판정불가	판정불가	국내산으로 추정됨.						판정불가	국내산

○ 중국산 고춧가루 단면 사진 ⇒ 25건 중 23건은 수입산 냉동 고춧가루로 추정됨.

검체번호	F51	F52	F53	F54	F55	F56	F57	F58	F59	F60
사진										
결과	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.
판정	판정불가	수입산 냉동 고춧가루로 추정됨.								
검체번호	F61	F62	F63	F64	F65	F66	F67	F68	F69	F70
사진										
결과	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.
판정	수입산 냉동고추로 추정됨.		판정불가	수입산 냉동고추로 추정됨.						
검체번호	F71	F72	F73	F74	F75					
사진										
결과	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.					
판정	수입산 냉동고추로 추정됨.									

○ 베트남산 고춧가루 단면 사진 ⇒ 25건 중 8건 수입산 냉동 고춧가루 판정, 17건 판정 불가

검체번호	F76	F77	F78	F79	F81	F82	F89	F91
사진								
결과	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.
판정	판정불가	수입산으로 추정	판정불가	판정불가	수입산 냉동고추로 추정됨.			
검체번호	F92	F95	F98	* 나머지 시료는 입자가 너무 미세한 고춧가루로 절편 생성이 어려움, 판정불가				
사진								
결과	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.	세포벽 파괴현상 관찰됨.					
판정	수입산 냉동고추로 추정됨.							

3. FT-IR 스펙트럼 측정 결과

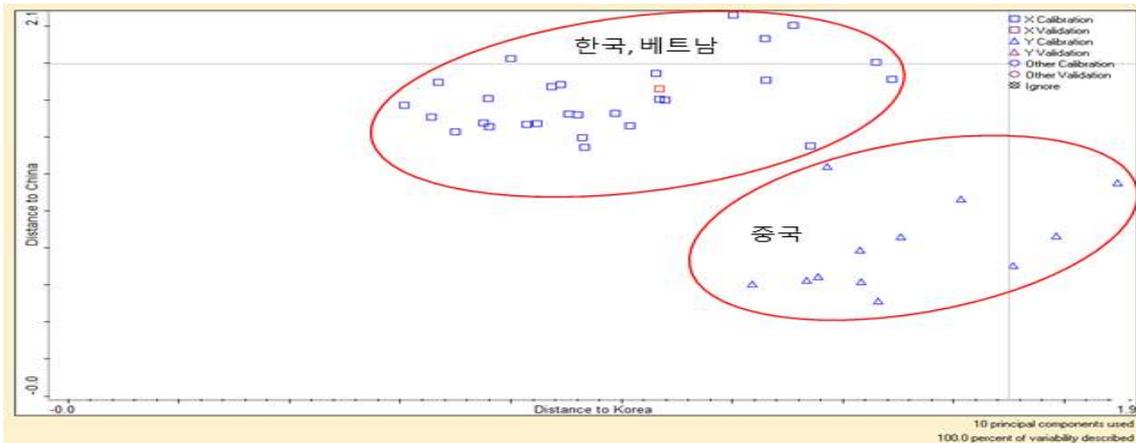
- 각 비교군의 Distance 값을 비교한 결과, 국내산-중국산 사이의 원산지 판별은 어려웠으나 국내산-베트남산, 중국산-베트남산 사이의 판별은 가능함.

[FT-IR 결과 해석(Next distance)]

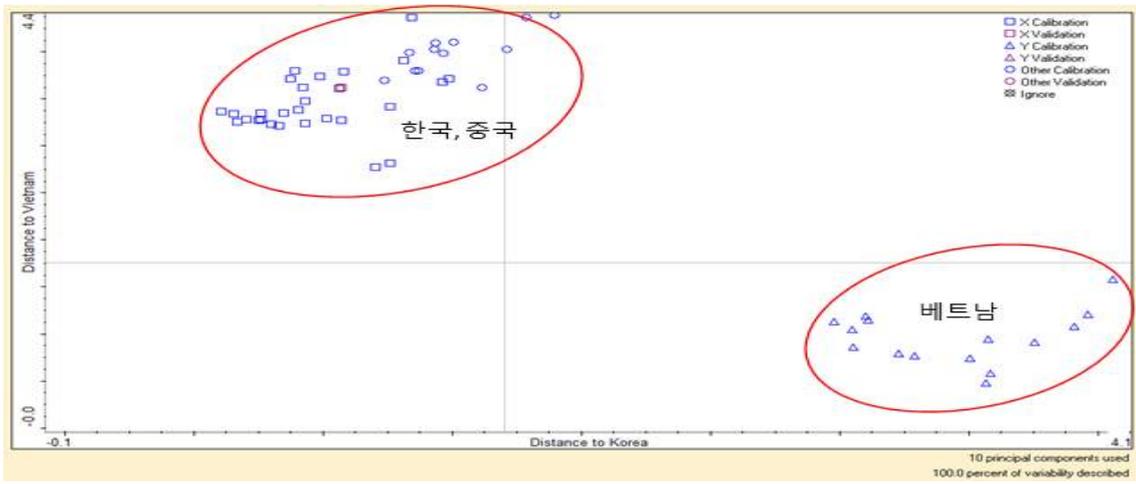
Next distance	의미	비교 대상	Next distance
1 미만	해당 물질과 차이 없음	국내-중국	1.3454 ~ 1.9305
1 이상 3 미만	서로 유사한 물질	국내-베트남	2.9795 ~ 4.0592
3 이상	서로 다른 물질	중국-베트남	3.4480 ~ 4.5395

- 따라서, 본 조사사업에서 FT-IR은 국내산-중국산 고춧가루보다는 국내산-베트남산 고춧가루의 원산지 판별 방법으로 적합하다고 판단됨.

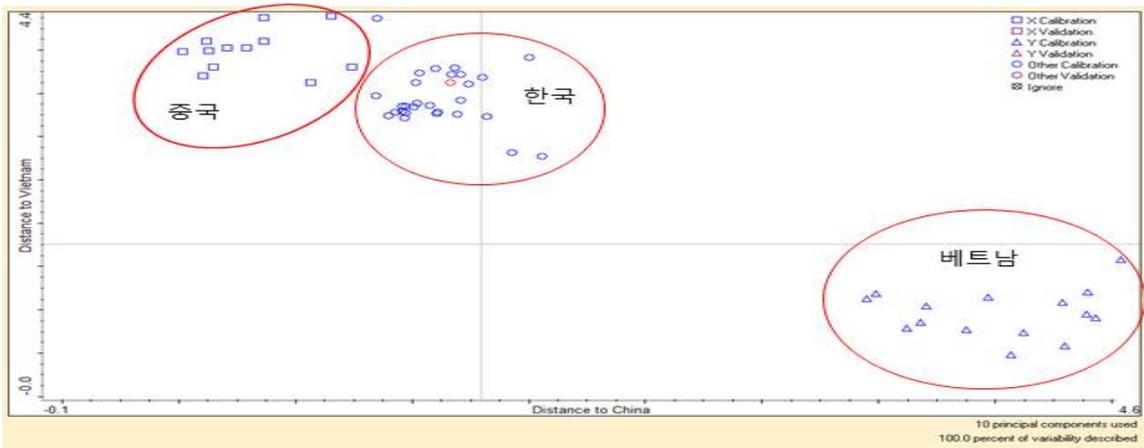
[국내, 중국을 기준으로 비교]



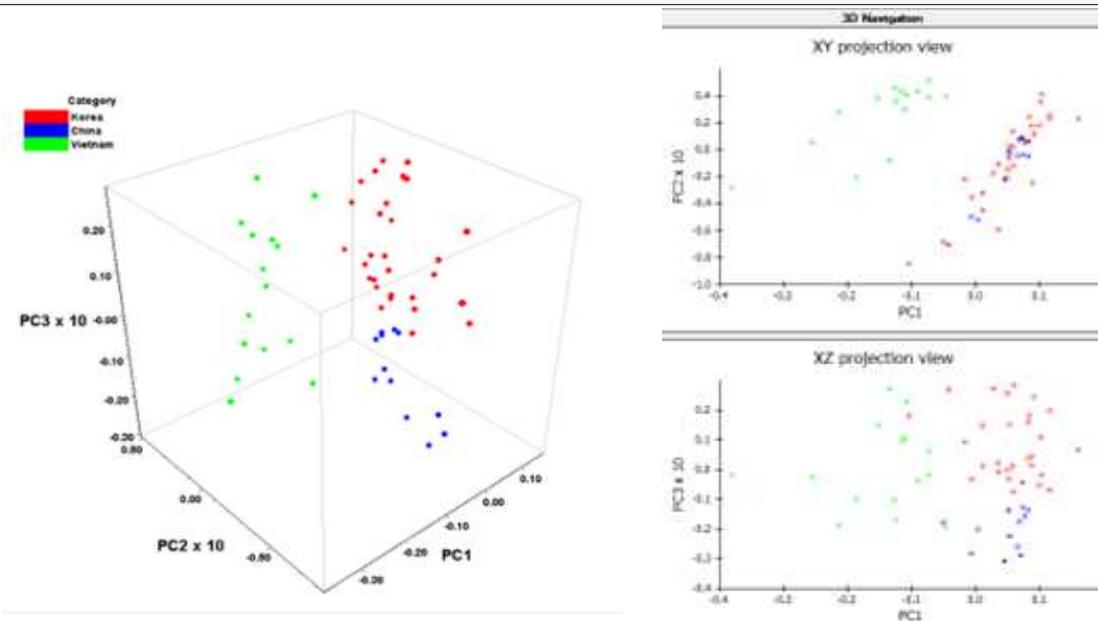
[국내, 베트남을 기준으로 비교]



[중국, 베트남을 기준으로 비교]



< 3D >



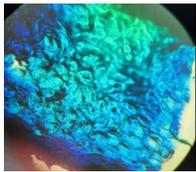
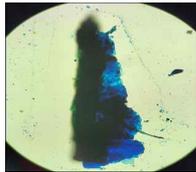
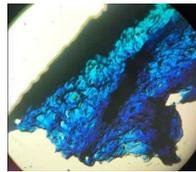
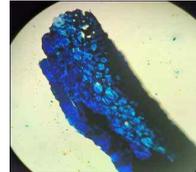
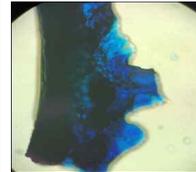
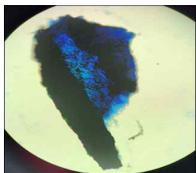
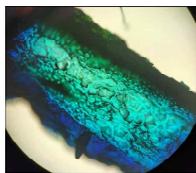
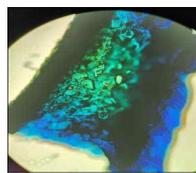
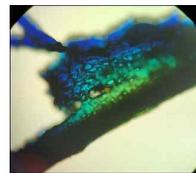
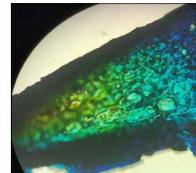
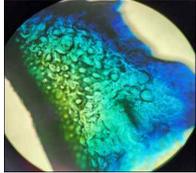
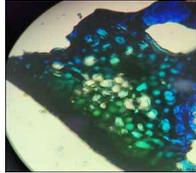
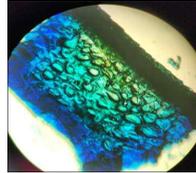
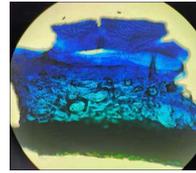
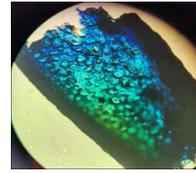
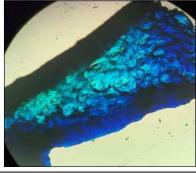
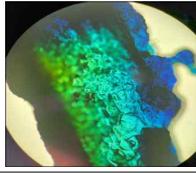
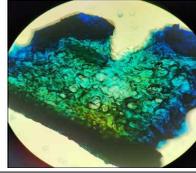
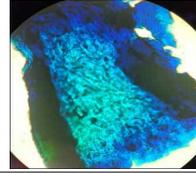
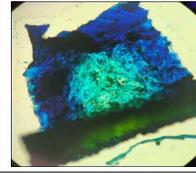
4. 고찰

- 본 조사사업은 국내산과 수입산의 품질 및 가격 차이가 상당하여 원산지를 속여 판매하거나 산지가 분명하지 않은 고춧가루가 유통되는 경우가 많은 상황에서 과학적인 원산지 판별 방안을 강구함.
- 현미경 관찰 방법은 1차적으로 국내산과 수입 냉동 고춧가루의 판별 방법으로 적용한 후, 안정동위원소 비율 분석 및 FT-IR을 이용한 스펙트럼 분석방법을 적용하여 중국산 및 베트남산 원산지 판별을 할 수 있을 것으로 기대됨.
- 국내산 및 수입산 고춧가루의 질소, 탄소 동위 원소비, 현미경 관찰 및 FT-IR 스펙트럼 분석 데이터베이스를 축적하여 기준·규격 설정 기초 자료를 확보할 계획임.

IV 김장철 고춧가루 원산지 판별 조사

- 다양한 분석 기법을 활용하여 김장철 고춧가루 원산지 진위 판별 조사 실시
- 조사내용 및 대상
 - 조사기간: 2022년 10월
 - 조사대상: 관내 유통되는 국산 고춧가루 20건
- 조사방법
 - 광학현미경과 IR-MS를 활용하여 원산지 판별
 - (1차) 광학현미경을 이용한 세포벽 관찰을 통해 국내산과 냉동고춧가루 판별
 - (2차) 1차 조사에서 국내산 고춧가루로 판정불가한 고춧가루에 한해 IR-MS를 활용하여 질소 동위원소 비율 탐색
- 조사결과
 - 1차 현미경 관찰결과: 20건 중 17건 국내산으로 추정됨, 3건 판정 불가
 - 2차 IR-MS 분석 결과: 3건의 고춧가루에서 4.17, 4.25, 6.29 % 로 측정되어 국내산으로 추정됨.
 - ※국내산 질소 동위원소 비율 5.99 ± 1.66 %

[현미경 관찰 사진]

검체번호	F101	F102	F103	F104	F105
사진					
결과	세포벽 내부형태가 유지됨.	입자가 매우 작아 세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 내부형태가 유지됨.		입자가 매우 작아 세포벽 관찰이 어려움.
판정	국산으로 추정	판정불가	국산으로 추정		판정불가
검체번호	F106	F107	F108	F109	F110
사진					
결과	입자가 매우 작아 세포벽 관찰이 어려움.	세포벽 내부형태가 유지됨.			
판정	판정불가	국산으로 추정			
검체번호	F111	F112	F113	F114	F115
사진					
결과	세포벽 내부형태가 유지됨.				
판정	국산으로 추정				
검체번호	F116	F117	F118	F119	F120
사진					
결과	세포벽 내부형태가 유지됨.				
판정	국산으로 추정				

V

보도 자료 배포 및 학술 활동

○ 관련 보도자료(배포일자: 2022년 10월 27일 목요일)

김장철 고춧가루 원산지 둔갑, 꼼짝마! ... 인천시, 판별연구 실시 - 3가지 분석 방법 활용해 교차 검증 실시 ... 원산지 속이는 행위 조사에 활용 -

인천광역시(시장 유정복)는 비대면 거래 등 변화된 유통환경에서 원산지 표시 위반이 증가함에 따라 시중 유통되는 고춧가루 국내산 50건, 중국산 25건 및 베트남산 25건을 대상으로 원산지 판별 연구를 수행했다고 밝혔다.

고춧가루는 김치, 고추장의 주원료로 한국 음식에 많이 사용되는 향신료이나 국내산과 수입산의 품질 및 가격 차이가 상당해 원산지를 속여 판매하거나 산지가 분명하지 않은 고춧가루가 유통되는 경우가 많다.

시 보건환경연구원에서는 원산지 판별 오류를 방지하고 원산지 정보를 보다 명확히 하기 위해 안정동위원소 질량분석기(IR-MS)를 활용한 동위원소 비율 분석, 광학현미경을 이용한 세포벽 관찰, 푸리에 변환 근적외선 분광분석기(FT-IR)를 활용한 스펙트럼을 측정해 교차 검증을 완료했다.

그 결과, 질소 동위원소 비율, 세포벽 유무 및 고유의 스펙트럼 비교를 통해 국내산과 수입산의 원산지 판별이 가능함을 확인했으며, 이후에도 원산지 진위 여부를 해소하기 위해 지속적인 조사를 실시할 예정이다.

권문주 인천시 보건환경연구원장은 “본격적인 김장철을 맞아 수입산을 국내산으로 둔갑시키거나, 국내산과 혼합해 원산지를 속이는 행위가 있는지에 대해 철저히 조사할 계획이다” 라고 말했다.



○ 한국식품위생안전성학회 학술대회 참석

- 일 시: 2022.11.10.(목) ~ 11.11.(금)
- 장 소: 부산 벡스코(BEXCO) 컨벤션홀
- 내 용: 포스터 발표

* 안정동위원소 비율 분석을 통한 고춧가루의 원산지 판별 (발표자: 신민정)

A study on the identification of the origin of red pepper powder using isotope ratio mass spectrometer(IR-MS).

* 국산과 수입산 고춧가루의 세포형태학적 특성 비교 연구 (발표자: 이승리)

Evaluation of Cell morphological characteristics of Domestic and Imported Red pepper powder Using an Optical microscope.

A study on the identification of the origin of red pepper powder using isotope ratio mass spectrometer(IR-MS)
 Min-jeong Shin*, Yun-ah Jung, Sun-Hui Kim, Sung-Hyeo Kwon, Ji-Hyung Kim, Kwang-Sig Joo, Myoung-Hye Kim, Myoung-Je Ha
 Division of Food Analysis, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment
 Division of Korean Agricultural Products Inspection, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment
 Division of Nonfood Agricultural Products Inspection, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment

ABSTRACT
 In this study, in order to prepare basic data on determining the origin of red pepper powder through the analysis of the stable isotope ratio, the possibility of confirming the origin was investigated by measuring the nitrogen and carbon isotope ratios of red pepper powder using IR-MS. As a result of analyzing the nitrogen and carbon isotope ratios of 100 red pepper powder products distributed in Korea, the nitrogen isotope ratio of domestic (n=50) red pepper powder was 3.99‰, China (n=25) was 3.58‰, and Vietnam (n=25) was 3.49‰, which was due to the difference between the fertilizer composition and the soil of the cultivation area. Taken together, our results showed that analyzing the $\delta^{15}N$, $\delta^{13}C$ ratios of local and imported red pepper powder is useful data for identifying the country of origin as well as determining the authenticity of domestic.

INTRODUCTION
 • Consumer interest in the country of origin of food has increased, and scientific country of origin discrimination laws are needed to protect producers and consumers at the same time due to the problem of counterfeiting the country of origin.

MATERIALS and METHODS
 • Test samples
 50 domestic red pepper powder, 25 from China, 25 from Vietnam distributed online.
 • IR-MS
 Stable isotopes of nitrogen (^{15}N) and carbon (^{13}C) in red pepper powder were measured using IR-MS, and the characteristics of each element and the range of the ratio by country of origin were investigated.

RESULTS
 • The composition of nitrogen isotope in plants is related to the type of fertilizer or the composition of isotope distributed in the soil of the cultivation area, and there is a significant difference between the nitrogen isotope consumption of domestic red pepper powder (5.9‰), China (3.58‰) and Vietnam (3.49‰).
 • The difference in carbon isotope ratio is due to photosynthesis rather than cultivation environment, and it is considered that there is no difference in the carbon isotope ratio of red pepper powder.

CONCLUSION
 • Analysis of nitrogen isotope consumption and carbon isotope consumption of domestic (n=50), Chinese (n=25), and Vietnamese (n=25) red pepper powder shows that the country of origin can be classified according to nitrogen isotope consumption rather than carbon isotope consumption.
 • Therefore, it seems that the nitrogen isotope ratio can be used to determine the origin of red pepper powder products distributed in Korea.

Evaluation of Cell morphological characteristics of Domestic and Imported Red pepper powder Using an Optical microscope
 Seung-Ri Lee*, Eun-Yang Yoo, Sung-Hye Kwon, Ji-Hyung Kim, Kwang-Sig Joo, Myoung-Hye Kim, Myoung-Je Ha
 Division of Food Analysis, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment
 Division of Korean Agricultural Products Inspection, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment
 Division of Nonfood Agricultural Products Inspection, Incheon Metropolitan City Institute of Public Health and Environment

ABSTRACT
 This study was conducted to evaluate the distinction of cell morphology between domestic and imported red pepper powder using an optical microscope. Commercial red pepper powder products were purchased from on-line market and fifty out of 100 products were from Korea, 25 products were each from China and Vietnam. All the red pepper powder samples were made into thin sections for cell wall observation with reference to the patented method from National Agricultural Products Quality Management Service. More than 10 sections of every sample were observed to check the distinction of the cell wall structure caused by freezing and defrosting. As a result of observation, cell structures were maintained stably in 39 samples out of 50 domestic red pepper powders, whereas the lysis of cell wall was observed in 23 samples out of 25 Chinese products. Unfortunately, most of Vietnamese samples and some of Korean and Chinese samples were inappropriate for a microscope because of their tiny particles. In sum up, our results showed that there are cell morphological difference between domestic and imported red pepper powder. There was a limit to this study that it is hard to analyze a fine red pepper powder, but it could be useful data to evaluate the country of origin of the red pepper powder more precisely with other relevant studies.

OBJECTIVES
 • Verification of difference in cell wall shape between domestic and from imported red pepper powder through microscopic observation.

MATERIALS and METHODS
 • Test samples
 Red pepper powder
 50 domestic red pepper powder
 25 from China
 25 from Vietnam

Sample preparation
 Red pepper powder powder
 Making thin sections in 400 grids
 Fixation with formalin solution
 Infusion of fluid solution into
 Cell staining with toluidine blue
 Observation of cell walls with optical microscope

RESULTS
 • Cell wall morphology of red pepper powder samples
 Well-maintained cell wall Cell wall destruction Cell wall unobservable
 • 50 cases of domestic samples, well-maintained cell structures were observed in 39 cases and 11 cases were unable to observe cell walls.
 • 23 out of 25 cases of Chinese samples showed cell wall destruction, and 2 cases were not observed.
 • Out of 25 cases of Vietnamese samples showed cell wall destruction, 17 cases could not be observed due to the fine particles.

CONCLUSION
 • Through optical microscope observation, the difference in cell wall shape between domestic and imported from red pepper powder was confirmed.
 • The microscopic observation method is primarily applied as a method of determining domestic and imported from red pepper powder.
 • In the future, based on this result, we plan to provide inspection and utilization data such as crackdowns on violation of country of origin labeling.

REFERENCES
 • Republic of Korea(2011). Korean Patent No. 10-2020074000. Method of identifying origin of the pepper powder using optical microscope.

○ 2022년도 식품·의약품 분야 시·도 보건환경연구원장 회의

- 일 시: 2022.12.15.(목) ~ 12.16.(금)
- 장 소: 롯데리조트 부여
- 내 용: 보건환경연구원 시험·검사 운영사례 발표

- * 안정동위원소 비율분석을 통한 농산물 원산지 판별 (발표자: 권성희)
 - 관련 보도자료 내용을 토대로 효과적인 원산지 판별 방법 제안
 - 광학 현미경 관찰, 동위원소 질량분석기를 이용한 안정동위원소 비율 분석, 퓨리에 변환 근적외선 분광분석기 스펙트럼 측정 활용 방법 제시

