국 · 내외 불량식품의 판별기술 동향

State-of-the-art Technologies to Detect Food Fraud, Economically Motivated Adulteration of Food, in Domestic and Foreign Countries

전향숙[1*], 박정민[2], 김병희[1], 박미경[3], 권기성[4], 최장덕[4]

Hyang Sook Chun[1*], Jung Min Park[2], Byung Hee Kim[1], Mi-Kyung Park[3], Kisung Kwon[4], Jang Duck Choi[4]

[1]중앙대학교 식품공학부, [2]한국식품연구원, [3]경북대학교 식품공학부, [4]식품의약품안전평가원

[1]School of Food Science and Technology, Chung-Ang University, [2]Korea Food Research Institute,
[3]Department of Food Science and Biotechnology, KyungPook University, [4]National Institute of Food and Drug Safety Evaluation

I. 서 론

식품 안전에 대한 우려는 예로부터 끊임없이 지속되어 오고 있다. 1900년대 초에는 식품산업에서 비위생적 환경이나 부정행위가 문제시되다가 그 이후 유해 화학 물질이나 식품첨가물에 대한 이슈에 주로 관심이 집중되어 왔다. 이에 대해 여러 나라에서 정부와 업계는 다양한 안전 문제에 대처하고 식품 공급망을 보호하는 조치들을 취해왔다. 실제로, 규제 당국과의 긴밀한 협력 속에서 산업 안전 체계가 지속적으로 개선됨에 따라 오늘날 소비자들은 예전에 비해 안전한 식품을 공급받고 있다.

그러나 오늘날 식품 공급망이 세계화되고 복잡해짐에 따라 새로운 위험요소가 등장하고 있다. 최근 들어, 각국 정부, 식품 기업, 표준화 기구 등에서 주목하는 식품 위험요소는 경제적 위변조(economically motivated adulteration)이다. 이는 식품 생산자, 제조사, 가공업체, 유통업체, 판매자들이 경제적 이익을 취하기 위해 의도적으로 원료를 바꾸거나 부정물질을 식품에 첨가하는 것을 말한다. 최근 한국 정부는 국민의 '행복추구' 권리를 보호하기 위하여 생활 속 불안을 초래하는 위험요인인 '먹을거리 관리'를 핵심가치로 인식하고 있다. 이에 경제적 위변조를 포함하여 식품의 생산 · 제조 · 유통 · 판매 등 전(全) 단계에서 발생할 수 있는 모든 법을 위반한 제품을 '불량식품'으로 정의하고 불량식품 근절을 반드시 해결돼야 할 국정과제로 삼고 있다.

불량식품의 근절을 위해서는 식품 공급망 내에서 식품 원료나 중간 또는 최종 식품의 품질 및/또는 안전성을 보증할 수 있는 신뢰할 만한 판별방법의 확보가 우선되어야 한다. 따라서 본고에서는 불량식품의 과학적 관리방안 마련에 도움이 되고자 학술논문에 보고된 불량식품 판별 방법들을 살펴보고자 하였다.

* Correspondence to: Hyang Sook Chun.
School of Food Science and Technology, Chung-Ang University
#4726 Seodong-daero, Ansung, Kyonggi 456-756, South Korea
Tel: 82-31-670-3290 (office) Fax: 82-31-675-3108 E-mail: hschun@cau.ac.kr

II. 본 론

1. 논문 키워드 검색에 의한 불량식품 판별법 동향

불량식품과 관련된 연구동향을 정량적으로 분석하기 위해 Web of Science(WoS)의 논문데이터를 검색하여 분석하였다. 검색은 1995년 1월 이후 2014년 7월까지 WoS에 등록된 논문으로 검색식은 [(food*) AND (fraud* or adultera* or misbrand* or authentic* or nonauthentic* or "non authenic*" or "food crime" or forensic* or "geographical*origin*")]을 사용하였다. 검색 결과 확보된 총 2,153편의 논문을 대상으로 최근 20년간 불량식품 판별법 관련 연구동향을 분석하였다.

불량식품 판별법이 보고된 대상 식품을 카테고리별로 분류해보면 Fig. 1과 같다. 대상 식품 중에서 유제품(dairy product)이 15.2%로 가장 많았고, 다음은 육가공품(meat, meat product)이 12.3%, 오일(oil, fat) 12.0% 순이었다. 불량식품 판별 분석에 사용한 기기는 중합효소연쇄반응(polymerase chain reaction, PCR)이 25.6%로 가장 많았으며 다음은 고성능액체크로마토그래피(high-performance liquid chromatography, HPLC)가 22.2%였다. 식품 카테고리별로 불량식품 판별에 사용된 기기를 살펴본 것은 Table 1과 같다. PCR은 주로 육제품 분석에 가장 많이 사용되었고, 다음으로는 어류 및 해조류를 분석하였다. 이에 비해 유지류 분석에는 HPLC와 GC 또는 MS 검출기 결합 분석기법이 많이 사용되고 있었고, 과일 주스 분석에도 HPLC가 주로 사용되고 있었다. 적외선(infrared, IR) 분광분석(spectrscopy)은 다른 방법에 비해 비교적 적게 사용된 것으로 나타났다.

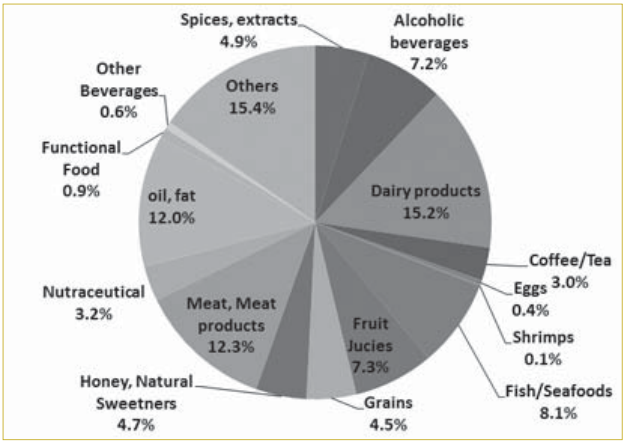


Fig. 1. Percent of publication reporting food fraud by food category

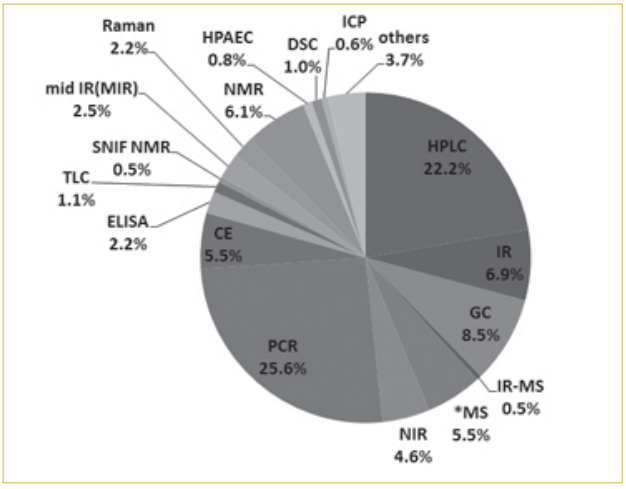


Fig. 2. Analytical detection methods to detect food fraud reported in the publication.

HPAEC: high performance anion-exchange chromatography, ICP: inductively coupled plasma, SNIF-NMR: site-specific natural isotope fractionation-nuclear magnetic resonance spectroscopy, IR-MS: isotope-ratio mass spectrometry, NIR: near-infrared spectroscopy, TLC: thin-layer chromatography, ELISA: enzyme-linked immunosorbent assay.

2. 주요 불량식품 판별법

1) PCR 기반 불량식품 판별법

PCR 방법은 식품 또는 식품원료의 DNA 또는 RNA의 특정영역을 시험관 내에 대량으로 증폭하는 기술로 불량식품의 유형 중 다른 종으로부터 유래된 식재료나 성분의 혼입을 판별하는데 많이 사용된다. DNA를 분석하는 방법 중에서 동식물의 종, 품종, 개체 등의 차이를 관찰하기 위해 최초로 적용된 분자기법은 제한효소 단편 다형성(Restriction Fragment Length Polymorphism: RFLP) 기법이다. 이 방법은 실험대상 DNA에 제한효소 인지부

위가 있는지의 여부에 따라서 절단되는 단편의 크기에 차이가 나는 것을 관찰하는 것으로 이 기법을 이용하여 다양한 유전자 지도가 작성된 바 있다. 그러나 RFLP는 많은 양의 template DNA가 필요하고 실험에 오랜 시간이 소요되는 등 인력과 경비가 다른 기법들에 비해 많이 소요되는 단점이 있다. 뿐만 아니라 PCR 기술의 발전에 따라, RAPD(Random Amplified Polymorphic DNA), AFLP(Amplified Fragment Length Polymorphism), SSR(Simple Sequence Repeats) 등의 분석 방법이 개발되었다.

Table 1. Major technologies for the detection of food fraud in the literature

Food category	Detection method						
	PCR[a]	MS[b]	NMR[c]	HPLC[d]	GC[e]	IR[f]	Total
Meat & meat products	97	12	10	7	4	2	132
Oils & fats	11	19	19	14	27	2	92
Fish & seafood	62	13	6	6	2	0	89
Alcoholic beverages	1	13	15	10	12	2	53
Dairy products	26	5	7	10	5	0	53
Fruit juice	3	5	8	11	1	3	31
Total	200	67	65	58	51	9	450

a: Polymerase chain reaction, b: Mass spectrometry including LC–MS or GC–MS, c: Nuclear magnetic resonance spectroscopy d: High–performance liquid chromatography e: Gas chromatography, f: Infrared spectroscopy including NIR(near–infrared) and FT–IR(Fourier transform–infrared)

Table 2. Detection and identification different species by PCR

Application	Reference
Detection/identification of 'common' meat species	Hird, Kaye, Conyers & Chisholm, 2012
Detection/identification of 'exotic (horse)' meats	Walker et al., 2014
Detection/identification of bushmeat	Ogden & McEwing, 2008
Detection/identification of white fish species	Dooley et al., 2005
Identification of salmon or tuna species in canned products	Dooley, Carrett, Sage, Clark & Brown, 2010
Identification of Basmati rice varieties and non–Basmati rice	Steele, Ogden, McEwing, Briggs, & Gorham, 2008
Detection of mandarin juices in orange juice	Scoott & Knight, 2009
Detecion of common wheat in durum wheat pasta	Wiseman & Burns, 2008
Identification of fruit used to make fruit pulps/purees	Clarke, Dooley, Garrett, & Brown, 2008

현재 PCR을 기반으로 하는 판별법은 육류, 가금류, 생선 종의 동정이나 혼입 여부, 감자 품종의 식별, 바스타미 쌀과 다른 장립종 쌀과 구분, 가공 육류 제품에서 부산물 포함여부 판별, 고급 차 품종의 식별, 압착 올리브 오일의 원산지 판별 등에 이용할 수 있는 것으로 보고되고 있다(Table 2). 이때 식품으로부터 DNA를 증폭할 때에는 기술적으로 몇 가지를 고려해야 한다. 첫째, 식품 시료는 가공의 정도가 심하고, 조리 또는 살균을 위해 100°C가 넘는 온도로 가열된 경우가 많다. 그러면 DNA의 분해가 일어나기 때문에 PCR 프라이머(primers)가 200 bp 또는 그 이하의 단편을 증폭하도록 설계되어야 한다. 둘째, 식품은 다양한 매트릭스로 구성되어 있어 지방, 식물성 물질, 동물 조직, 각종 첨가제와 혼합물을 많이 함유하고 있기 때문에 DNA 추출 절차를 최적화해야 한다. 특히 식품

Table 3. Typical phenolic compounds for fruit juice

Fruit juice	Phenolic compounds
Apple	Phloretin 2'-xyloslyglycoside
	Phloretin 2'-glycoside
Citrus fruit	Eriocitrin
	Neoeriocitrin
	Narirutin
	Naringin
	Hesperidin
	Neohesperidin
Pear	Arbutin
Quince	3-O-caffeoylquinic acid
	4-O-caffeoylquinic acid
	5-O-caffeoylquinic acid
	Rutin 3-O-galactoside
	Quercetin 3-O-galactoside
	Quercetin 3-O-xyloside
	Quercetin 3-O-rhamnoside

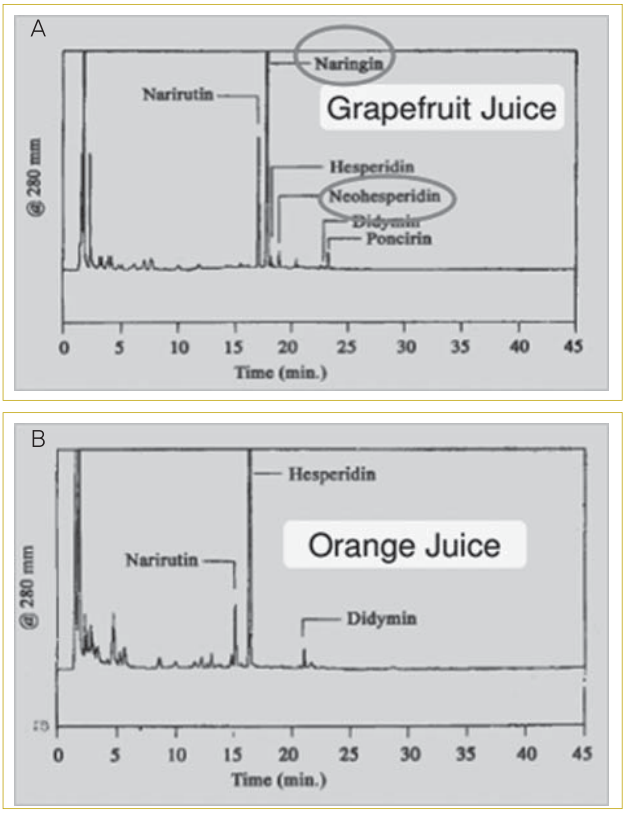


Fig. 3. Discrimination by HPLC of typical phenolic compounds in grapefruit juice(A) and orange juice(B)

성분 중에는 PCR 억제제(inhibitors)가 포함되어 있을 수 있으므로 이를 감소 또는 제거할 수 있는 추출방법의 확립이 필요하다. 그러나 현재까지 어떤 식품 매트릭스에나 유용하다고 검증된 단일 추출기법은 없는 실정이다.

2) HPLC, GC 등 크로마토그래피 기반 불량식품 판별법

불량식품의 발견 및 방지를 위한 가장 기본적인 판별법은 HPLC, GC 또는 이들 기기와 질량검출기를 결합한 크로마토그래피 기반 방법이다. 특히 HPLC 및 GC방법은 변 · 위조된 특성 성분을 알고 있는 경우 이미 대부분의 회사나 규제기관에서 흔히 사용하고 있는 도구적 플랫폼으로 앞으로도 지속적으로 활용될 것이다. 크로마토그래피 기반 판별법은 우유 중 멜라민이나 난황 중 수단 색소 분석이나 과일 쥬스의 폴리페놀 분석 및 올리브유의 지방산 분석을 통한 진위판별 등에 이용되는 것으로 보고되고 있다. 일례로 과일은 과일 특유의 다양한 페놀성 화합물을 가지고 있는데(Table 3), 오렌지 주스는 naringin이나 neohesperidin을 함유하고 있지 않으나 자몽은 둘 다 함유하므로 이들 페놀성 화합물 분석에 의해 혼입여부를 알 수 있다(Fig. 3). 또 다른 예는 세계보건기구(WHO)가 'UN의 보건 기구가 최근 몇 년 동안 대처해야 했던 최대의 식품 안전 사건 중 하나'라고 평한 멜라민(melamine) 우유 파동이다. 멜라민은 플라스틱 제조에 주로 쓰이는 질소가 풍부한 유기 염기로 단백질 함량에 대한 질소 기반 시험에서 점수를 높이기 위해 우유 등의 식품에 이를 부정적으로 첨가하여 문제화 되었다. 현재 식품에 혼입된 멜라민 분석은 (U)HPLC, LC-MS/MS, GC/MSD 등에 의해 이루어진다(Fig. 4).

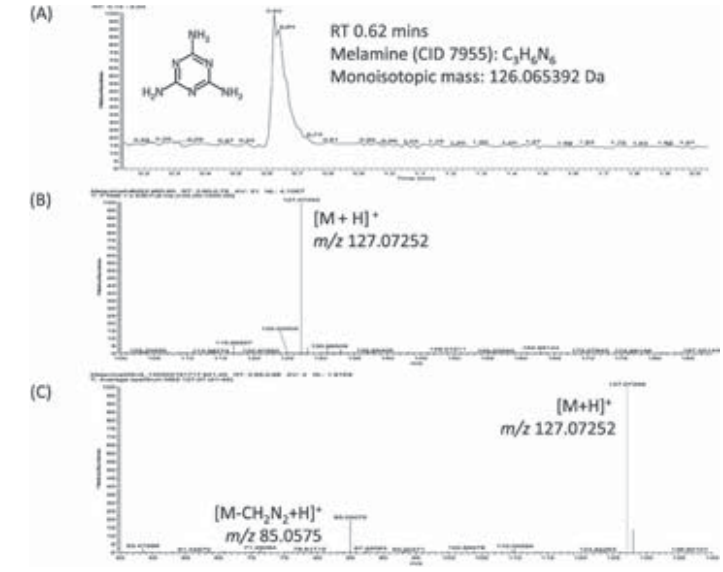


Fig. 4 Reverse phase C18 ultra high performance liquid chromatography (UHPLC) mass spectrometry system analysis of melamine: (A) UHPLC chromatogram showing melamine eluting at 0.62 min; (B) ESI+/LTQ–Orbitrap XL MS full scan mass spectra of melamine in positive ion mode; (C) ESI+/LTQ–Orbitrap XL MS collision induced dissociation (CID) fragmentation mass spectra.

상기 멜라민 분석과 같이 검출하고자 하는 특정 위변조 성분을 알고 있는 경우 사용하고 있는 또 다른 강력한 분석 기법으로는 질량 분석법(mass spectrometry)이 있다(Fig. 4). 질량분석에서는 음전하 또는 양전하를 가진 분석물질(이온)을 형성한 후 이들 이온의 질량 대 전하비(mass to charge ratio)를 측정하고 검출한다. 질량분석법을 이용한 정량분석은 주로 삼중 사극자 질량 분석기에 연결된 액체 크래마토그래피(LC–MS/MS)에 의해 이루어지며 특이성(specificity)이 높고 민감도(sensitivity)가 양호한 편이다. GC–MS 플랫폼 역시 정량분석에 많이 이용되고 있다. 그러나 이러한 방법들은 광범위한 시료 전처리를 요구하기 때문에 FT–IR, NIR, Raman, NMR 등의 다른 기법에 비해 시료 채취에서 결과 획득까지 상당한 시간이 걸린다. 여타 질량 분석 기법들은 시료 조제가 간단하거나(예. MALDI) 없기 때문에(예. DESI) 신속하게 분석할 수 있지만 특정 성분을 정량분석하는 표적 기법들(target methods)에 비해 민감도와 특이도는 더 낮은 것으로 알려져 있다.

3) 진동 분광법(vibrational spectroscopy) 기반 불량식품 판별법

(1) 적외선(IR) 및 푸리에변환(FT–IR) 분광법

진동 분광법에는 적외선(infrared) 또는 푸리에변환 적외선(Fourier transform infrared, FT–IR) 분광법, 라만(Raman) 분광법 등이 있다. 적외선 분광법은 시료를 적외선으로(주로 4000 – 400 cm^{-1}의 중적외선 또는 14000 – 4000 cm^{-1}의 근적외선) 검사할 때 시료 안에 존재하는 성분의 관능기(functional groups)가 이 방사선을 흡수하여 진동하면(예–신축 또는 굴곡 진동), 이 진동/흡수로부터 화학종(chemical species)을 파악할 수 있다는 원리에 기초한다. 최종 얻어지는 적외선 흡수 스펙트럼(infrared absorbance spectrum)은 분석 중인 시료의 특성을 나타내기 때문에 일종의 '화학적 지문(chemical fingerprint)'이라 할 수 있다.

적외선 분광법은 식품의 위변조를 판별하는데 적용되어 왔다. 예컨대 과일 주스의 위변조 검출(Fig. 5), 식용유의 특성 규명과 변조 연구, 식품의 총 트랜스 지방 함량의 신속한 판정 등이 포함된다. FT–IR 방법은 간섭계를 사용하여 위상 변조한 진동 분광학의 한 종류로서, 기존 IR 분석법에 비해 매우 신속하게 분석한다는 장점이 있다. FT–IR 분석법은 수분 흡수가 강하다는 단점이 있으나 수분 흡수 신호를 보정하거나 측적용 표본의 탈수 등 여러 가지 방법으로 극복할 수 있으며, 유사한 진동 분광기법인 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 대신 이용할 수도 있다. FT–IR의 응용 분야로는 유제품의 품질 측정과 변위조 판별, 변성 전분의 식별, 설육(offal)이 섞인 소고기의 검출 등을 포함한다. 불량식품의 판별에 IR, FT–IR 또는 다른 분석법을 이용하는 경우, 다변량 데이터 분석도

구(multivariate data analysis tool)인 chemometrics를 병용하는 경우가 대부분이다. 불량식품의 판별과 관련하여 계량분석화학은 유사한 특징을 가진 미확인 표본을 질적으로 그룹화하거나 분류하고, 표본 내 부정불량성분을 양적으로 파악하기 위해 사용하는 강력한 데이터 분석도구(data reduction tool)이다(13). Fig. 5에 나타낸 바와 같이, 순수한 오렌지 주스와(빨강) 순수한 포도 주스(파랑)의 FT-IR 스펙트럼 특성(플라보노이드 성분의 C=O 신축에서 유래되는 1730 cm^{-1} 피크)에 의해 두 가지 주스가 구분가능 하였다.

(2) 근적외선(NIR) 분광법

근적외선(NIR) 스펙트럼은 중간적외선과 가시광선 사이에 해당되며, 780-2500 cm^{-1}의 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 어려워 chemometrics기법을 적용하여 정성 및 정량 분석에 이용되어 왔다. 근적외선 분광법은 중적외선에 비해 식품 시료에 훨씬 더 깊이 침투할 수 있고(〉10 mm), 수분 흡수가 적다는 장점이 있다. 특히 기기 조작의 단순함, 정확성, 효율성과 이동성 때문에 식품 산업 분야로의 응용에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그러나 NIR의 측정 감도는 비교적 낮아 적용 가능한 시료의 농도는 고체의 경우 약 0.1% 이상, 액체

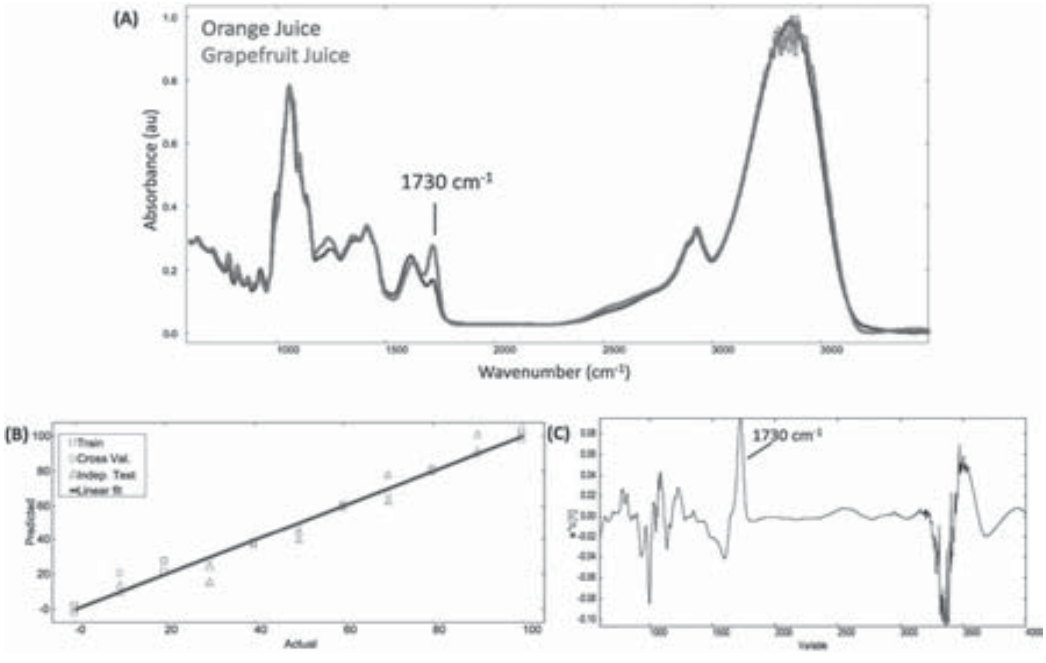
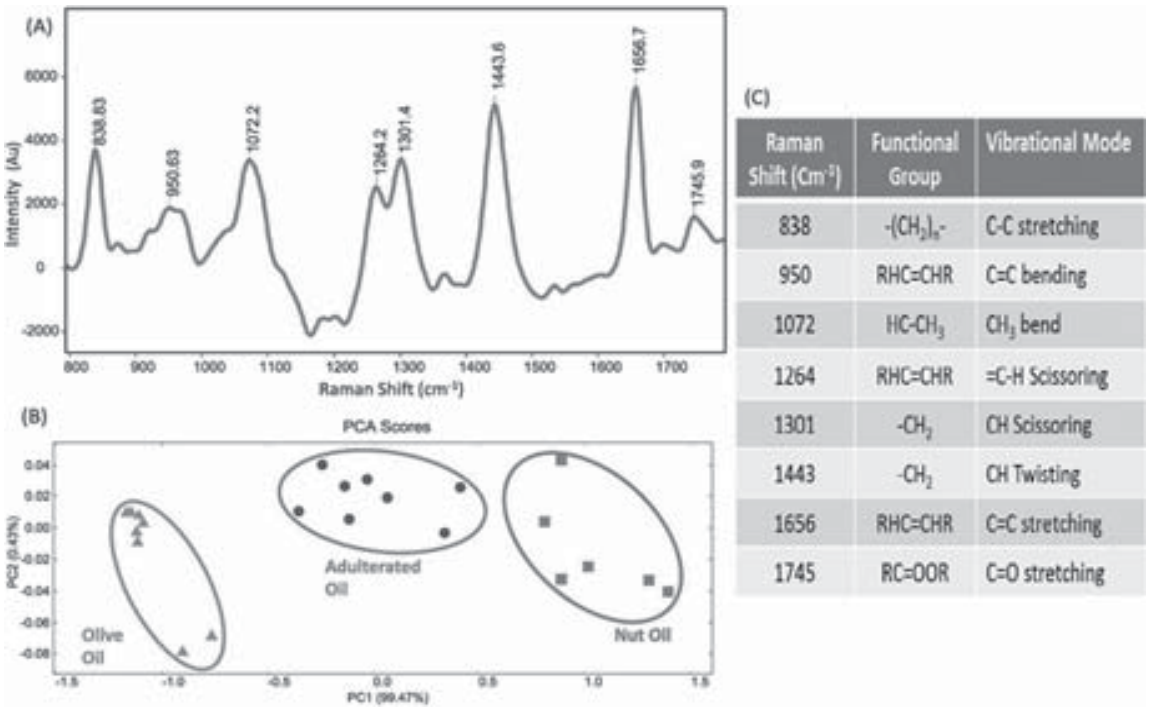


Fig. 5. (A) FT-IR spectra of pure orange juice(red) and pure grapefruit juice (blue).

This demonstrates that the two juices can be discriminated between based on spectral features, the most prominent of which is the highlighted band at 1730 cm^{-1}, which can be assigned to the C=O stretching in the flavonoid component of the grapefruit juice. (B) PLS predictions from FT-IR data of orange juice adulterated with grapefruit juice (0-100% in 10% steps). (C) PLS loadings from the 1st latent variable (w*c[1]), highlighting the vibrational modes on which the PLSR model was based.



(C)

Raman Shift (Cm^{-1})	Functional Group	Vibrational Mode
838	$-(CH_2)_n-$	C-C stretching
950	RHC=CHR	C=C bending
1072	$HC-CH_3$	CH_3 bend
1264	RHC=CHR	=C-H Scissoring
1301	$-CH_2$	CH Scissoring
1443	$-CH_2$	CH Twisting
1656	RHC=CHR	C=C stretching
1745	RC=OOR	C=O stretching

Fig. 6. (A) Raman difference spectrum of olive oil subtracted from olive oil adulterated with 10% unrefined hazelnut oil for the region 800 – 1800 cm^{-1} (obtained at 785 nm). (B) PCA scores plot (PC1 vs. PC2) of the Raman spectra from pure olive oil, pure (hazel)nut oil, and olive oil adulterated with 10% nut oil. (C) Band assignments from oils.
Major bands correlate well with those reported in the literature. Raman data were collected using an Ocean Optics portable Raman probe, operating with a 532 nm excitation wavelength. Spectra were collected over 200 – 2000 wavenumbers with 30 s exposure time.

의 경우 500 ppm 이상으로 보고되고 있다.

일반적인 근적외선 분석의 경우 측정 대상 시료에 근적외선을 조사하여 시료에 함유된 유기성분에서 발생되는 스펙트럼을 측정하고 이를 데이터베이스화 한 다음 통계분석을 이용하여 측정하고자하는 인자별 판별식을 작성한다. 그런 다음 검정대상 시료의 분석결과를 판별식에 대입하여 원산지 또는 진위여부를 판별한다. NIR의 응용분야로는 유제품 중 멜라민 신속 검출(검출 시간 1–2분, 1ppm의 멜라닌을 함유한 샘플 구분), 육류의 가공 동물성 단백질의 변조, 물이나 유장(whey)이 혼입된 우유 판별 등이 있다.

(4) 라만(Raman) 분광법

라만 분광법은 IR 분광법과 마찬가지로, 여러 시료의 고유 스펙트럼 지문을 제공하는 비파괴 분석 기법이다. 라만과 IR 분광법은 모두 진동 분광법이지만 IR 분광법은 에너지의 흡수를 측정하는 반면 라만 분광법은 전자기 방사선(EM radiation)과의 에너지 교환을 측정한다. 라만 분광법에서는 레이저에서 나온 빛으로 시료를 조사하면, 시료 안의 분자가 전자기 방사선에서 나온 광자(photons)와 상호작용하면서 일련의 분자 진동(molecular vibrations)이 일어난다. 라만 분광법의 응용 분야로 최근 식용유의 진위 검증 가능성을 살펴보는 연구가 이루어졌다. 식용유의 진위를 검증하는 크로마토그래피 기법들은 주요 화학 성분이 매우 유사하여 농도가 낮은 위변조 성분은(5 – 20%)

검출이 어려운 것으로 보고되고 있다. NMR 분광법이나 질량분석법을 이용하여 어느 정도 판별이 가능하다고 보고되었으나 라만 분광법처럼 단순하고 신속하지 못하다. Baeten 등은 FT-Raman 또는 FT-IR 분광법과 데이터 분석도구의 일종인 SLDA(stepwise linear discrminant analysis)를 사용하여 올리브 오일과 헤즐넛 오일을 구분할 수 있다고 보고하였다. 이러한 구분은 1670 - 1660 cm^{-1}으로부터 C=C 대역에서의 이동(shift)에 주로 기초한다(Fig. 6).

4) 기타 불량식품 판별법

(1) 핵자기공명(NMR) 분광분석법 기반 불량식품 판별법

NMR 분석법은 자기장 내에서 원자핵의 자기모멘트에 특정한 외부의 에너지가 작용하여 그 에너지를 흡수하고 다른 에너지 준위로 전이하는 현상 또는 이를 이용한 분광법을 말한다. NMR은 시료의 전처리가 필요없는 신속한 비파괴 검사 방법으로 1D(one-dimensional)-NMR, 2D(two-dimensional)-NMR, TD(time domain)-NMR 분석법 등으로 구분된다. 또한 2D-NMR 분석법은 ^{1}H 핵 사이의 화학결합 정보를 제공하는 COSY, ^{1}H와 결합한 ^{13}C 사이의 정보를 확인할 수 있는 HMQC(heteronuclear multiple quantum coherence)와 HMBC(heteronuclear multiple bond coherence), 공간적으로 가까이 존재하는 ^{1}H 사이의 정보를 제공하는 2D-NOESY(nuclear overhauser effect spectroscopy) 등으로 세분화된다. NMR 스펙트럼은 다른 분광학적 분석법과 비교하여 다양한 장점을 가지고 있다. 즉, 1) 분해능과 재현성 그리고 정량성이 월등히 뛰어나며 다양한 시료에 적용이 가능하며, 2) NMR 신호의 정량성과 분해능은 혼합물의 검출과 상대적 함량을 정량적으로 분석하는 것이 가능하고, 3) 혼합물에 포함된 분자의 특성에 따라 NMR 스펙트럼에 나타나는 신호가 달라지고 신호의 세기에 대한 적분 값은 해당 성분의 몰수와 직접적으로 비례하므로 혼합물의 구성성분의 개별적인 함량을 쉽게 결정할 수 있고, 4) 기준 물질 자체가 매우 복잡한 혼합물로 구성되어 있는 식품의 경우에도 다변량 통계 기법을 사용하는 chemometrics를 활용하여 분석이 가능하다. 따라서 NMR 분석법은 다양한 식품의 원산지나 이종원료의 혼입 여부 판별에 적용이 가능한 분석법으로 인식되고 있다.

NMR 분광법은 와인, 맥주, 알코올, 과일 주스 등 다양한 음료의 위변조 물질 분석에 응용되었다. 특히 식품 대사체학(food metabolomics) 분야에서, 상당한 수의 연구들이 NMR을 이용하며 진행되었다. 예컨대 $^{1}HNMR$과 LC - MS를 사용하여 일부 음료의(맥주, 포도주스, 와인, 우유, 커피 등) 다양한 성분을 분석하였다(Fig. 7). 그러나 식품에 있는 주요 성분에 기인된 강한 시그날이 소량 성분으로부터 나온 시그날을 가릴 수 있어 미량 성분의 판별을 다소 어렵게 한다(일반적으로 50-100 μM 보다 작은 미량 화학종은 식별이 쉽지 않음). 또한 SNIF-NMR(site-specific natural isotope fractionation - NMR)은 한 분자 안에서 상대적 중수소 및 특정 중수소 부위의 위치를 측정하여, 어떤 식품 시료의 화학 반응 경로 형성(chemical pathway formation)이나 출처 내지 지리적 기원에 관한 정보를 파악할 수 있다. 예를 들어 포도 발효 시 나오는 발효액에서 SNIF-NMR을 이용하여 2H/1H 비율을 측정하여 원산지를 판별하였다.

(2) 동위원소질량분석법(IR-MS) 기반 불량식품 판별법

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

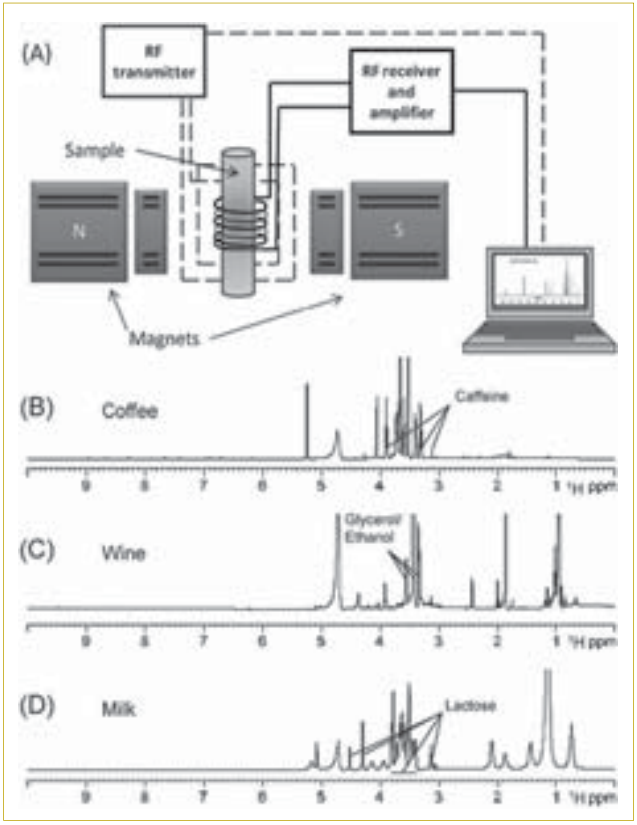


Fig. 7 (A) Generalized schematic of NMR spectroscopy. Typical one-dimensional solution 1H NMR spectra of (B) coffee, (C) wine and (D) milk.

산화탄소(CO_2)이고 수소와 산소는 토양의 물(H_2O)로부터 유래한다. 따라서 대기 중의 이산화탄소의 농도 등은 식물체의 탄소 안정동위원소비율($^{13}C/^{12}C$)에 영향을 주고 물의 수소($^{2}H/^{1}H$)와 산소($^{18}O/^{16}O$) 안정동위원소비율은 식물체의 구성성분에 반영된다.

탄소 동위원소의 분별 정도는 식물체가 탄소를 고정하는 경로에 따라 다르게 나타난다. 식물은 광합성에 의해 공기 중의 탄소를 고정하는 방법의 차이에 따라 C_3, C_4 및 CAM(crassulacean acid metabolism)의 3개 군으로 분류된다. C_3 식물은 탄소고정이 Calvin 회로에 의해서만 일어나는 식물로 지구상의 대부분 식물이 여기에 속하나 C_4 식물은 Calvin 회로 외에 Hatch-Slack 경로라고 불리는 4탄당 화합물이 관여하는 추가적인 경로를 이용하여 열대 또는 아열대 지역과 같은 이산화탄소가 부족한 환경에서도 탄소고정을 할 수 있는 식물군으로 옥수수가 대표적인 C_4 식물에 해당된다. 이와 같은 C_3와 C_4 식물의 탄소 고정 경로에 따라 식물체에 고정되는 탄소 안정동위원소 비율에 서로 차이가 존재하여 이를 분석하면 식물군의 판별이 가능하다. 일례로 C_3 식물 유래 참깨로부터 착유한 참기름에 C_4 식물 유래 옥수수유를 혼입하면 탄소동위원소 분별정도에 따라 혼입여부를 판별가능하다고 보고되었다. 또한 탄소는 주로 식물체로부터 기인되고, 질소는 땅으로부터, 산소는 해당지역의 물로부터 유래가 되므로 이들의 동위원소 비율을 예측하고 패턴을 관찰해 보면 대체로 해당지역의 식품 또는 식품원료의 원산지를 판별하는 것이 가능하다. 따라서 다양한 식품 또는 식품원료의 원산지 판별에 동위원소질량분석을 활용한 연구들이 보고되었다. 일례로 이탈리아의 여러 지역으로부터 생산된 감자의 원산지를 판별하고자 동위원소 질량분석법을 사용한 결과 91.7%의 판별력을 보였다(88). 나아가 두 가지 방법을 혼용하는 경우 정확도가 개선이 되는 경우도 있는데, 이들 동위원소분석과 더불어 휘발성분을 다변량 통계 프로그램에 활용하여 분석한 결과 원산지를 100% 정확하게 판별할 수가 있었다. 또한 원산지 판별을 위해서는 ICP-MS나 다른 원소 프로파일을 분석하는 기기를 이용하여 토양의 원소를 같이 분석하는 경우가 많다. 이외에도 탄소 및 질소($^{15}N/^{14}N$)동위원소 비율들의 변화를 이용하여 로얄 젤리의 위변조 판별이 가능한데, 이는 고과당 옥수수당과(탄소 동위 원소 비율을 이용) 단백질원으로서 효모분말을(질소 동위원소 비율을 이용) 혼합하기 때문이다. 천연 바닐라 향을 합성 바닐린으로 위변조하는 것은 수소($^{2}H/^{1}H$) 및 탄소 동위원소 비율들의 변화를 동위원소질량분석에 의해 판별할 수 있다.

III. 맺음말

최근 경제적 이윤 추구를 목적으로 저품질, 저가의 원료를 사용하거나 원산지 등을 허위 표시한 불량식품의 제조

및 유통사례가 증가함에 따라, 불량식품의 관리체계 구축이 시급한 실정이다. 수많은 불량식품에 대해 모두 한 번에 대비하는 것은 현실적으로 불가능하다. 식품 원료 또는 가공식품의 특정 성분이 위변조 되거나 원산지를 속여 유통하는 것을 찾아내기 위해서는 체계적인 방법에 따라 접근하여 해결해 나가야 할 것이다. 즉 유전학적 방법이나 이화학적인 분석방법을 동원하여 단계별, 불량유형별 적용 가능한 판별방법들을 정리하고 체계화하여야 한다.

불량식품의 판별을 위해서는 먼저 알려진 특정 불량성분의 존재 여부를 살펴보아야 한다. 이 경우 주로 특정 불량성분이 알려진 경우에만 찾을 수 있으며 현실적으로 알려지지 않은 모든 불량성분을 검출할 수 없다는 것이 단점이다. 그러나 이러한 접근법의 가장 큰 장점은 일반적인 분석기기를 이용하여 극미량의 불량성분을 검출할 수 있다는 것이다. 또 다른 접근법은 비허용 성분을 조사하기보다 식재료나 식품의 정체성(identity), 진위(authenticity), 순도(purity, 즉 포함되어야 하는 성분 및 양)를 검사하는 방법이다. 후자의 경우에는 각 식품 또는 식품원료를 확인할 수 있는 각 성분별 데이터베이스나 통계적인 패턴이 필요할 것이다. 이를 위해서는 각 식품 또는 식품원료의 화학지문이나 유전자 지문을 파악할 수 있는 다양한 방법이 동원되어야 할 것이다. 따라서 불량식품의 판별을 위해서는 필수 성분, 재료나 비허용 성분의 존재 여부를 알고 검출하는 경우와 관련 정보가 없는 경우로 구분하여 전략적인 판별체계를 구축해야 할 것이다.

판별체계 구축시 각 판별법의 신뢰성이 확보되어야 할 것이다. 각 판별법의 판별한계와 판별 확률이 95%를 넘지 못하면 법적 효력을 가지기가 어렵고 또 목적에 따라 요구되는 판별법이 다르다. 그러나 각 판별법마다 단점과 장점을 가지고 있기 때문에 한 가지 판별법이 아닌 여러 가지 방법을 동시에 이용하는 것도 하나의 접근전략이 될 수 있다. 따라서 신뢰성이 높으면서 현장에서도 이용 가능한 분석법의 개발이 요구되고 있는 실정이므로 다양한 판별법을 판별 목적별로 체계화하여 이런 문제를 극복해 나가야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 식품의약품안전처의 연구개발비(14612불량식971)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Botstein D, White RL, Skolnick M, Davis RW. (1980) Construction of a genetic linkage map in man using restriction fragment length polymorphisms. Am. J. Hum. Genet. 32: 314-331.

2. DeVries J. (2009) US Pharmacopeia's Food Ingredients Intentional Adulterants Advisory Panel. Presented at USP's 2009 Food Ingredients Stakeholder Forum. http:// www.usp.org/pdf/ EN/stakeholderForums/foodAdditives/ Aug2009/2009-08-04FISFPresentationspdf.pdf (slides 80-91).

3. Ellis DI, Brewster VL, Dunn WB, Allwood JW, Golovanov AP, Goodacre R. (2012) Fingerprinting food: current technologies for the detection of food adulteration and contamination. Chem. Soc. Rev. 41: 5706-5727.

4. Food and Drug Administration (2009) Economically Motivated Adulteration; Public Meet-ing; Request for Comment. [Electronic Version]. Fed Register 74(64):15497-9. http:// edocket.access.gpo.gov/2009/ E9-7843.htm.

5. Johnson R. (2014) Food Fraud and "Economically Motivated Adulteration" of Food and Food Ingredients. CRS report 7-5700.

6. Longobardi F, Casiello G, Sacco D, Tedone L, Sacco A. (2011) Characterisation of the geographical origin of Italian potatoes, based on stable isotope and volatile compound analyses. Food Chem. 124: 1708-1713.

7. Moore JC, Spink J, Lipp M. (2012) Development and application of database of food ingredient fraud and economically motivated adulteration from 1980 to 2010. J. Food Sci. 77(4):R118-126.

8. Spink J. (2013) Defining food fraud and the chemistry of the crime for imported food prod-ucts. In: Ellefson W, Zach L, editors. Import food safety. Washington, DC: John Wiley & Sons Inc. and Inst. of Food Technologists.

9. Spink J, Moyer DC. (2011) Defining the public health threat of food fraud. J. Food Sci. 76(9):R157-163.

10. Fajardo V, Gonzalez I, Rojas M, Garcia T, Martin R. (2010) A review of current PCR-based methodologies for the authentication of meats from game animal species. Trend Food Sci. Technol. 21: 408-421.

11. Wang J, Kliks MM, Jun S, Jackson M, Li QX. (2010) Rapid analysis of glucose, fructose, sucrose, and maltose in honeys from different geographic regions using Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis. J. Food Sci. 75:C208-14.

12. Woolfe M, Primrose S. (2004) Food forensics: using DNA technology to combat misdescription and fraud. Trend Biochem. 22:222-226.

13. 법제처(2014) 찾기 쉬운 생활법령정보 "불량식품".

14. 식품의약품안전처(2013) 2013년 업무계획 자료.

15. 식품의약품안전처(2014). 불량식품 근절을 위한 분석법 개발 연구사업단 연구개발과제 계획서.

16. 전향숙, 하상도, 이헌주, 조승룡, 김건희, 강건욱(2014). 국내외 불량식품의 발생 및 대응 현황. 식품과학과 산업.

17. 최진영, 방경환, 한기영, 노봉수(2012). 식품의 원산지 판별분석. 한국식품과학회지 44(5) 503-525.