

연구과제 최종보고서

과 제 명	HR-ICP-MS를 이용한 고춧가루 원산지판별 지표물질 발굴 연구						
총연구기간	2018년 1월 ~ 2018년 12월	당해연도 연구기간	2018년 1월 ~ 2018년 12월				
수행부서/ 세부수행부서	시험연구소 원산지검정과 (자체)	연구 책임자	구분	직위(급)	성명		
			정	과장	한국탁		
			부	팀장	신병곤		
		참여 연구원	직위(급)		성명		
			주무관		강동진		
			주무관		김현정		
			주무관		장은희		
			주무관		이지혜		
주무관		김정현					
주무관		진다혜					
참여부서							
사업구분	단년도 (√) 다년도 ()	총 (1)개년 중 (1)차 연도					
연구결과 요약	○ 시료분석: 성분(무기성분) 및 점수(국산 28점, 외국산 21점)						
	○ 고춧가루에 대한 분석 장비별 무기원소 검출 성분						
	① ICP-OES(11개), ② ICP-MS(9개), ③ HR-ICP-MS(19개)						
	○ 분석결과 검출된 무기성분의 지표물질 발굴 선정 기준						
	① 국산/외국산 분석결과 평균 차이가 3배 이상 수준, ② 범위는 상호 겹치지 않음, ③ 상대표준편차가 100 이하 선정						
	○ 선정 기준을 만족하는 지표물질(장비: HR-ICP-MS, 5종)						
	국가	기준 항목	V (바나듐)	Ga (갈리움)	Ge (게르마늄)	Cd (카드뮴)	Cs (세슘)
	국산	평균	0.615	2.700	0.196	0.819	0.617
		표준편차	0.056	2.518	0.065	0.264	0.045
		상대표준편차	9.151	93.287	33.245	32.210	7.245
외국산	평균	1.876	23.212	0.587	3.672	1.792	
	표준편차	0.855	9.130	0.060	2.636	0.795	
	상대표준편차	45.572	39.334	10.247	71.792	44.368	
○ 고춧가루 지표물질(5종)로 활용 가능성이 있을 것으로 판단 됨							

HR-ICP-MS를 이용한 고춧가루 원산지판별

지표물질 발굴 연구

1. 연구배경 및 목표

가. 연구배경

- 고춧가루는 국민 다소비 양념으로서 국내산과 외국산의 가격 차이가 크므로 국내 생산량에 비하여 수입 물량이 많은 품목임
 - * 1인당 연간 소비량 3.7kg 이며 국내 자급율은 50% 이하로 낮음
 - * 건고추 생산량(톤): ('14년) 85,100 → ('15년) 97,700 → ('16년) 85,500
 - * 건고추 수입량(톤): ('14년) 105,707 → ('15년) 104,251 → ('16년) 108,855
 - * 고춧가루 도매 가격('17. 10.): 국내산 12,766원/kg, 외국산 7,500원/kg(1.7배 차이)
- 현재 고춧가루에 대한 원산지 검정은 근적외선분광분석기(NIRS) 및 X선형광 분석기(XRF)를 이용한 방법을 개발하여 이들 분석값을 통계 처리하여 원산지 검정결과를 통보하고 있는 상황임
 - * 검정 의뢰 건수: ('15년) 309(1위) → ('16년) 266(2위) → ('17년) 267(1위)
- 그러나, 고춧가루는 주요 원산지 검정 품목으로 기존 장비로 개발된 원산지검정법은 검정불가 판정 비율이 높아 신규 첨단 분석기기 활용, 전처리법 개선 및 지표 물질 발굴 등 분석법 개선 필요
 - * 고춧가루 품목의 검정 불가 판정 비율: ('17년) 19.1%

나. 연구목표

- 무기성분 분석 장비인 HR-ICP-MS를 이용하여 고춧가루에 대한 국산과 외국산 원산지검정 지표물질 발굴
- 신규 첨단 분석기기를 이용하여 고춧가루 원산지검정법 개발
- 고춧가루 원산지 부정유통 방지를 위한 단속 업무에 활용하여 유통질서 확립과 생산자 및 소비자 보호

2. 연구내용 및 방법

가. 표준 시료수집

- 1) 국내산 28점: 생산 농가 방문, 농협, 로컬푸드 등을 통하여 시료수집
- 2) 외국산 21점: 농산물유통공사, 현지 출장 등을 통하여 시료수집

나. 연구 방법

《ICP-OES》

1) 분석 과정

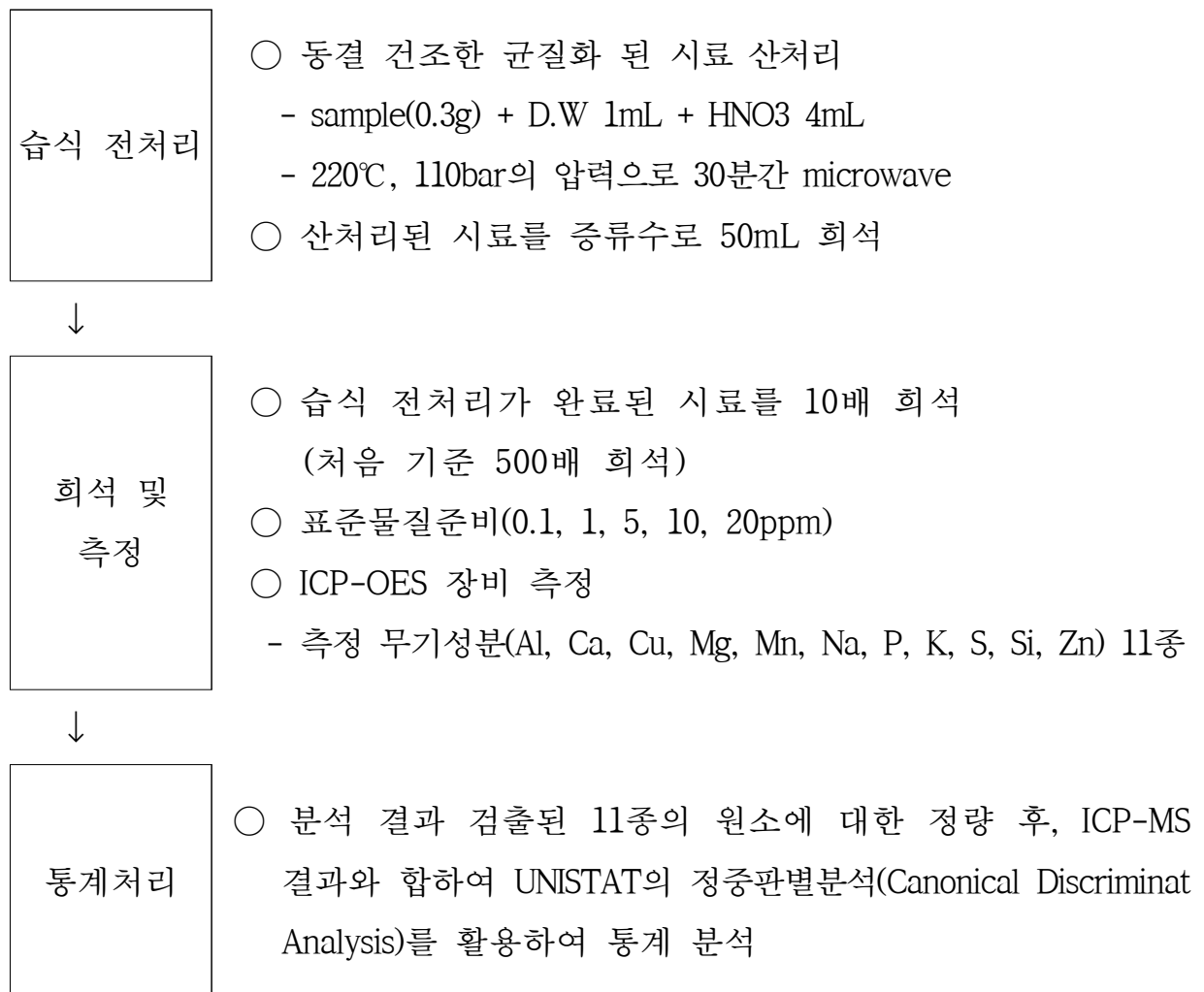


Figure 1. ICP-OES를 이용한 분석 과정

2) 시료 전처리

가) 시료 200g(점당)을 40℃에서 4시간 열풍건조

나) 고춧가루 조제용 Roller Mixer 로 5회 이상 20mesh로 분쇄

다) 시료 수분 함량은 9% 이하 유지

라) 시료 약 1g을 테플론 재질의 베셀에 칭량한 후 질산 4mL 넣고 핫플레이트 85 ~ 90℃에서 1시간 예비 가열

마) 마이크로웨이브(Ultrawave, Milestone, Italy) 오븐에 30분 가열한 후 냉각하고 베셀에 있는 용액을 50mL 메스플라스크에 옮겨 담아 증류수로 표선을 맞추어 기기분석

3) 기기 분석

가) 분석 원리

시료에 함유되어 있는 무기원소를 고온의 플라즈마로 이온화시켜 전자를 들뜬 상태로 만든 후 전자가 다시 안정화 상태로 되면서 방출하는 빛을 측정하여 무기원소 함량을 분석하며 다량(ppm 수준)의 성분 이용

나) 분석 장비

유도결합플라즈마 분광분석기(ICP-OES)

(5100, Agilent Technologies, US)

다) 기기 조건

Table 1. ICP-OES의 무기성분 분석 조건

기기 조건	세부 내용
ICP-OES	<div>- RF power: 1.20 kW - View mode: SVDV</div> <div>- Pump speed: 12.0 rpm - Read time: 5.0 sec</div> <div>- Gas flow: Nebulizer(0.70), Auxiliary(1.0), Plasma(12.0)</div>

라) 검량식 작성(Calibration)

표준물질은 AccuStandard사의 10~100ppm 원액 농도를 0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 20ppm 수준의 농도가 되도록 희석하여 검량선을 작성하였으며 무기성분별 0.995 이상으로 양호하게 나타남

마) 무기성분 분석 파장

Table 2. ICP-OES의 무기성분 분석 파장

성분명	파장(nm)	성분명	파장(nm)
Al	396.152	P	213.618
Ca	317.933	K	766.491
Si	250.690	S	181.972
Mg	285.213	Zn	206.200
Cu	327.395	Mn	294.921
Na	589.592		

4) 시료 분석

고춧가루 분석 점수: 국산(28점) 및 외국산(21점)

《ICP-MS》

1) 분석 과정

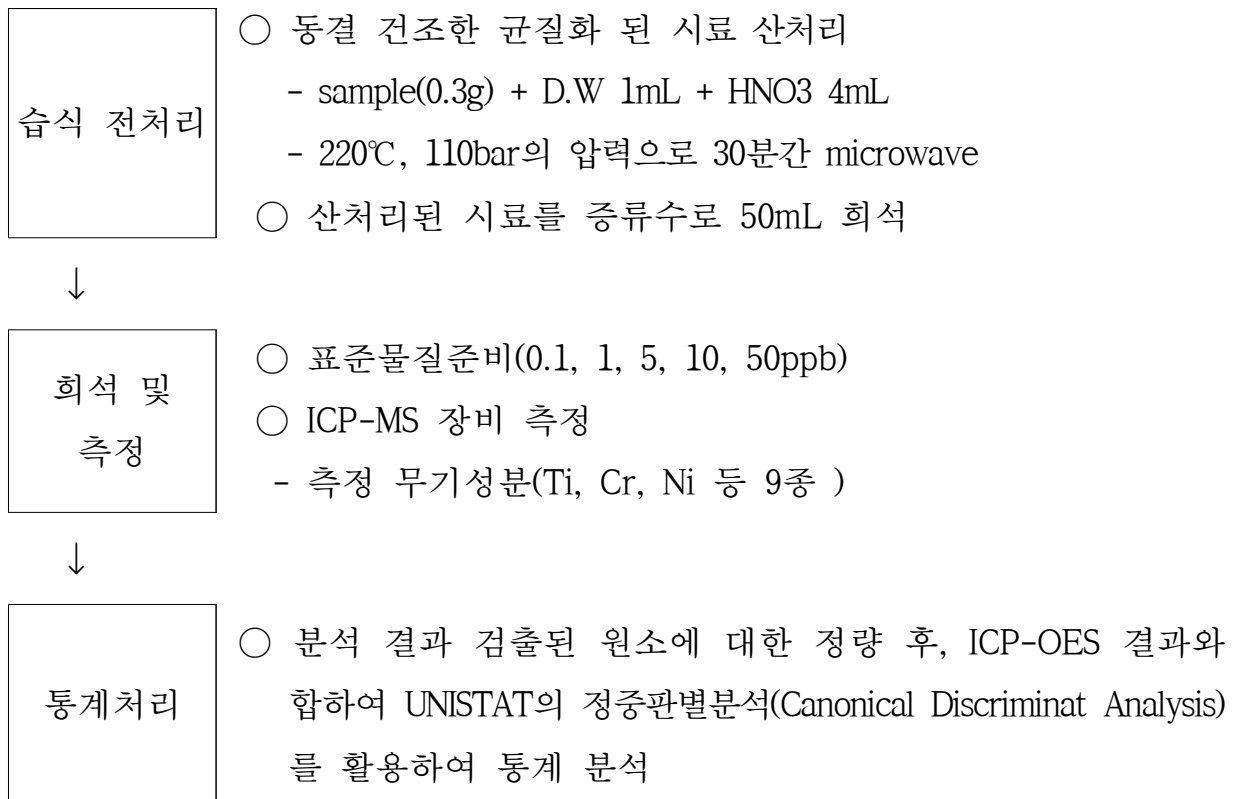


Figure 2. ICP-MS를 이용한 분석 과정

2) 시료 전처리

가) 시료 200g(점당)을 40℃에서 4시간 열풍건조

나) 고춧가루 조제용 Roller Mixer 로 5회 이상 20mesh로 분쇄

다) 시료 수분 함량은 9% 이하 유지

라) 시료 약 1g을 테플론 재질의 베셀에 칭량한 후 질산 4mL 넣고 핫플레이트 85 ~ 90℃에서 1시간 예비 가열

마) 마이크로웨이브(Ultrawave, Milestone, Italy) 오븐에 30분 가열한 후 냉각하고 베셀에 있는 용액을 50mL 메스플라스크에 옮겨 담아 증류수로 표선을 맞추어 기기분석

3) 기기 분석

가) 분석 원리

- 들뜬 상태의 전자를 사중극자 질량분석기를 통하여 각 원소의 질량을 측정하여 무기원소 함량을 분석하는 장비로 미량(ppb 수준)의 무기성분을 분석하는데 이용
- 여러 가지 원소를 동시에 분석이 가능하며, 원소를 분리하는 방식에 따라 사중극자, 마그네틱섹터 등이 있으며, 사중극자가 일반적으로 널리 사용됨
- 사중극자는 특정 질량의 물질만 통과시키고 통과된 원소는 검출기에 도달하여 전기적신호로 변환되어 무기 원소의 종류와 양을 분석함

나) 분석 장비

유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS)

(7700, Agilent Technologies, US)

다) 기기 조건

Table 3. ICP-MS의 무기성분 분석 조건

기기 조건	세부 내용
ICP-MS	<ul style="list-style-type: none">- RF power : 1.55 kW- Pump speed : 0.1 rps- Gas flow(He) : 0.043 L/min- Carrier gas: 1.05 L/min- Ar gas : 1.11 L/min

라) 검량식 작성(Calibration)

표준물질은 AccuStandard사의 10~100ppm 원액 농도를 0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 50ppb 수준의 농도가 되도록 희석하여 검량선을 작성하였으며 무기성분별 0.995이상으로 양호하게 나타남

4) 시료 분석

고춧가루 분석 점수: 국산(28점) 및 외국산(21점)

《HR-ICP-MS》

1) 분석 과정

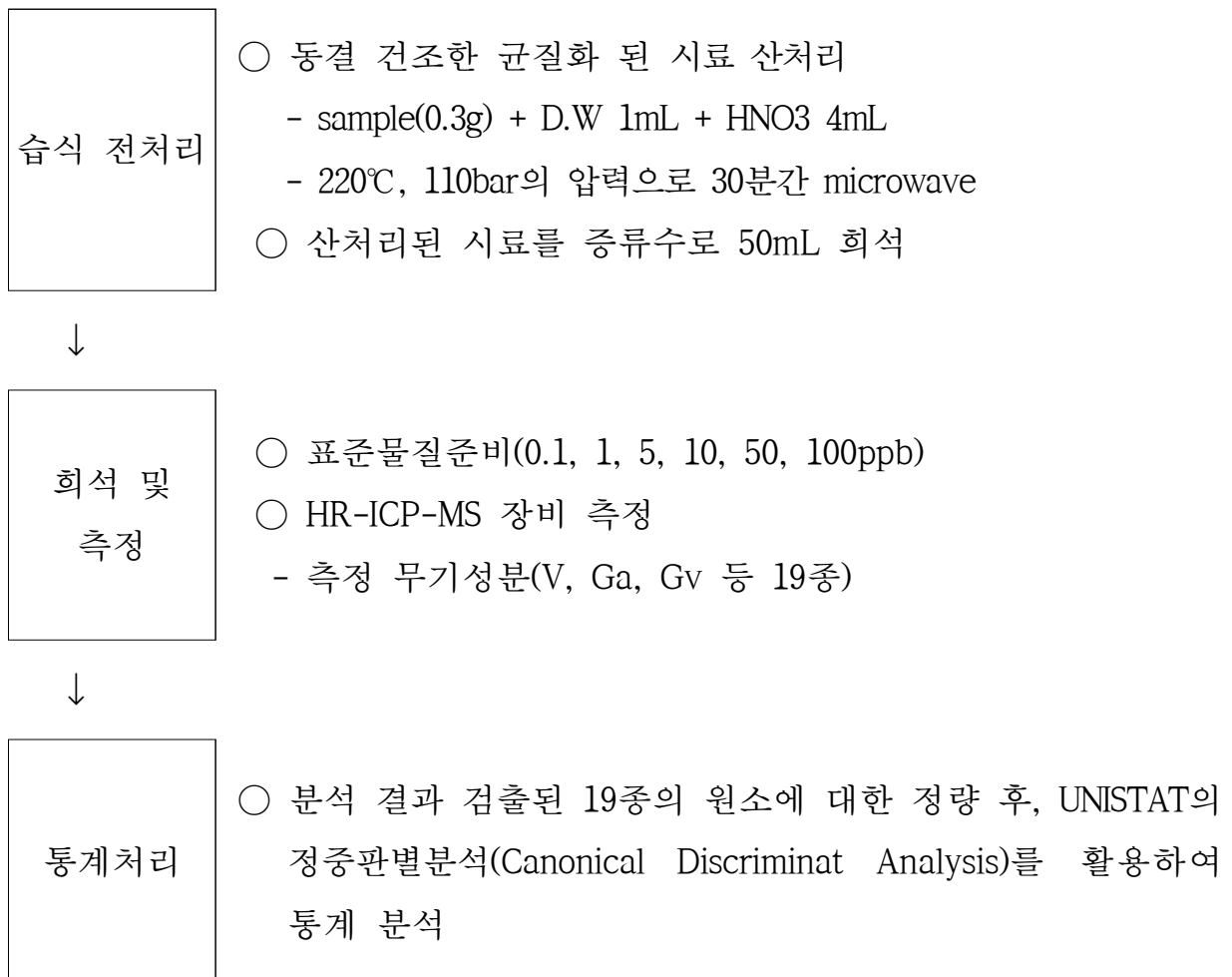


Figure 3. HR-ICP-MS를 이용한 분석 과정

2) 시료 전처리

가) 시료 200g(점당)을 40℃에서 4시간 열풍건조

나) 고춧가루 조제용 Roller Mixer 로 5회 이상 20mesh로 분쇄

다) 시료 수분 함량은 9% 이하 유지

라) 시료 약 1g을 테플론 재질의 베셀에 칭량한 후 질산 4mL 넣고 핫플레이트 85 ~ 90℃에서 1시간 예비 가열

마) 마이크로웨이브(Ultrawave, Milestone, Italy) 오븐에 30분 가열한 후 냉각하고 베셀에 있는 용액을 50mL 메스플라스크에 옮겨 담아 증류수로 표선을 맞추어 기기분석

2) 기기 분석

가) 분석 원리

시료에 함유되어 있는 무기원소를 고온의 플라즈마로 이온화시켜 들뜬 상태로 만든 후 고성능질량분석기를 이용해 무기원소를 분석

나) 분석 장비

고분해능 유도결합플라즈마 질량분석기(HR-ICP-MS)

(Attom Es, Nu Instruments, UK)

다) 기기 조건

Table 4. HR-ICP-MS의 무기성분 분석 조건

기기 조건	세부 내용
HR-ICP-MS	<div>- RF power : 1.3 kW - Dwell /time : 6ms</div> <div>- Number of Sweeps : 200 - Ar gas : 14 L/min</div> <div>- Instrument Resolution : 4,000</div>

라) 검량식 작성(Calibration)

표준물질은 AccuStandard사의 10~100ppm 원액 농도를 0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 50, 100ppb 수준의 농도가 되도록 희석하여 검량선을 작성하였으며 무기성분별 0.995 이상으로 양호하게 나타남

마) 무기성분 분석 분자량

Table 5. 질량분석 장비를 이용한 무기성분 분석 분자량

성분명	Mass	성분명	Mass	성분명	Mass
Be	9	Rh	103	Ho	165
Ti	47	Pd	105	Er	166
V	51	Ag	107	Tm	169
Cr	52	Cd	111	Yb	172
Mn	55	Sn	118	Lu	175
Co	59	Sb	121	Hf	178
Ni	60	Te	125	Ta	181
Cu	63	Cs	133	W	182
Ga	71	Ba	137	Re	185
Ge	72	La	139	Os	189
As	75	Ce	140	Ir	193
Se	78	Pr	141	Pt	195
Sr	88	Nd	146	Au	197
Zr	90	Sm	147	Tl	205
Nb	93	Eu	153	Pb	208
Mo	95	Gd	157	Th	232
Ru	101	Dy	163	U	238

4) 시료 분석

고춧가루 분석 점수: 국산(28점) 및 외국산(21점)

3. 결과 및 고찰

가. ICP-OES를 이용한 고춧가루 연구 결과

1) 분석 결과

무기성분 11종이 검출되었으며 평균 농도값이 국산(8.5~35,922.1ppm) 및 외국산 (11.1~33,901.3ppm) 수준으로 국산/외국산 유의성 있는 큰 차이는 없었음

2) 분석 장비별 무기원소 검출성분

- ICP-OES(11개): Al, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Zn

Table 6. ICP-OES 이용 국산 고춧가루 분석 결과

시료	Al	Ca	Cu	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Zn
1	89.0	1115.6	10.1	32683.5	2271.6	37.6	262.0	1676.8	2110.2	610.2	41.2
2	94.1	1019.9	9.7	29710.7	2057.8	34.4	238.3	1894.3	1943.2	603.8	36.4
3	121.2	942.4	4.8	34455.4	2199.5	12.1	346.5	1672.6	1923.3	669.0	27.9
4	86.3	1058.3	11.1	38927.3	2353.3	13.6	305.4	2235.3	2106.7	566.6	33.6
5	74.3	766.5	8.8	32849.7	1947.6	32.2	220.3	1557.3	1933.1	503.2	27.8
6	89.7	1175.5	8.1	36890.4	2042.6	14.2	279.0	1819.7	2245.1	594.4	35.9
7	90.4	870.9	9.2	36001.4	2010.6	21.2	315.5	1738.3	1977.7	621.8	27.2
8	66.6	783.4	11.7	35620.4	2084.1	29.0	221.8	1577.5	2026.0	461.8	29.3
9	85.0	913.1	6.5	29722.8	2082.0	14.5	309.0	947.4	1755.5	577.0	24.0
10	105.3	927.7	5.1	35557.7	1923.3	12.0	395.4	1807.6	1983.9	733.5	31.4
11	82.3	930.9	13.3	32223.4	1691.9	21.9	230.8	1566.6	1855.2	544.5	41.3
12	74.3	732.2	9.1	36224.2	1896.7	13.1	271.9	2255.1	1997.3	485.2	37.2
13	79.5	1203.1	12.8	37969.7	1567.7	92.6	268.1	584.5	2303.1	517.0	40.1
14	88.9	657.3	9.7	32544.7	1757.1	31.8	296.5	2682.3	1817.8	580.1	38.2
15	88.9	799.9	3.5	35225.1	1998.3	17.4	245.4	2385.5	2016.2	576.4	35.9
16	98.4	584.3	10.4	34803.5	1654.0	47.4	322.7	1359.9	1978.2	665.9	27.0
17	114.6	1471.1	6.5	35152.6	2109.5	25.5	394.3	1956.2	2218.1	748.1	46.7
18	97.3	832.2	4.0	34265.5	2200.1	17.6	270.5	1964.7	2095.2	652.1	36.6
19	83.7	855.0	5.5	29618.5	1617.0	13.1	341.3	1747.8	1649.4	534.0	23.4
20	98.2	999.9	9.8	38486.7	2099.0	13.8	354.2	2089.9	2206.1	627.8	39.2
21	86.8	683.8	8.7	37410.0	1689.7	12.7	524.1	2034.3	2182.6	595.6	30.4
22	79.6	879.8	9.5	42056.7	1822.2	11.7	268.1	2033.0	2452.0	447.2	34.6
23	67.2	674.0	6.4	41709.3	1693.5	14.0	254.9	976.5	1911.3	440.7	19.9
24	95.2	900.7	8.5	39661.8	1868.7	20.5	327.4	1870.8	2141.8	566.3	36.7
25	85.1	520.3	8.8	34034.9	1620.9	10.9	234.5	1259.3	1962.2	541.9	24.6
26	71.3	1133.9	10.7	42690.5	1925.4	17.1	380.0	1101.8	2467.0	469.7	23.9
27	84.4	782.8	7.8	39342.7	1843.5	19.6	316.5	1440.4	2106.8	495.9	30.9
28	74.6	1181.1	8.2	39980.7	1758.3	14.7	265.7	1517.4	2106.0	514.0	32.1
평균	87.6	907.0	8.5	35922.1	1920.9	22.7	302.1	1705.4	2052.5	569.4	32.6

Table 7. ICP-OES 이용 외국산 고춧가루 분석 결과

시료	Al	Ca	Cu	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Zn
1	94.7	1892.9	13.4	33055.5	2647.9	17.0	153.9	3254.8	2521.1	398.2	20.9
2	99.1	1437.3	11.6	34740.0	2623.2	15.1	267.1	2206.8	2416.0	437.4	26.7
3	120.8	686.2	8.4	39041.8	2054.8	12.9	306.8	1925.1	2012.4	485.3	16.1
4	101.7	744.8	10.7	33473.2	1916.5	14.0	301.3	1382.0	2221.6	509.0	17.6
5	84.5	969.5	9.3	30169.6	1759.2	15.6	162.2	1715.8	2198.8	415.1	17.8
6	123.6	983.4	9.8	35906.3	2402.9	16.6	307.6	2587.0	2248.6	513.9	21.4
7	75.9	735.7	12.2	33023.2	2096.3	28.0	197.8	1757.0	2230.4	442.2	24.1
8	53.8	844.9	14.4	37897.2	2290.6	48.1	96.0	1838.7	2623.4	302.7	22.4
9	64.2	1022.3	11.9	34394.1	2092.2	13.9	279.4	1811.2	2165.7	345.2	21.6
10	68.7	881.5	11.0	33060.9	2127.3	14.3	345.3	2288.5	2102.3	418.3	24.7
11	60.8	524.6	11.2	36736.9	2133.2	14.5	404.8	1976.6	2143.9	352.7	22.1
12	120.8	1095.0	10.2	34814.6	2489.9	19.0	310.4	2462.0	2748.6	364.8	22.1
13	115.6	1284.8	10.0	31242.4	2428.1	15.5	378.1	2051.9	2586.3	391.0	29.3
14	85.3	1060.1	10.8	28774.7	2255.1	39.5	299.5	1637.4	2240.4	407.3	29.2
15	88.6	1015.8	9.5	31056.4	2115.7	30.9	301.7	988.5	2216.4	513.6	23.3
16	107.9	1265.9	10.4	32367.3	2457.7	18.1	529.1	1880.2	2259.3	572.8	24.5
17	144.1	1154.6	12.5	34039.3	2227.4	19.4	383.9	1909.7	2281.8	630.5	23.5
18	106.6	846.0	12.9	33856.8	2035.6	16.0	306.9	1953.8	2300.1	552.6	20.6
19	103.3	1144.7	11.1	35259.6	2235.3	16.8	371.7	1542.9	2304.0	535.1	20.6
20	108.3	995.1	9.8	32124.4	1996.2	16.0	247.5	2029.8	2120.6	502.9	19.8
21	117.7	1109.3	11.9	36893.1	2591.4	18.2	451.8	2926.3	2279.4	549.5	22.7
평균	97.4	1033.1	11.1	33901.3	2237.0	20.0	304.9	2006.0	2296.2	459.0	22.4

나. ICP-MS를 이용한 고춧가루 연구 결과

1) 분석 결과

무기성분 9종이 검출되었으며 평균 농도값이 국산(67.0~6,349.9ppb) 및 외국산 (175.1~3,731.7ppb) 수준으로 국산/외국산 유의성 있는 큰 차이는 없었음

2) 분석 장비별 무기원소 검출성분

- ICP-MS(9개): Ti, Cr, Ni, Cu, Sr, Mo, Cd, Sn, Ba

Table 8. ICP-MS 이용 국산 고춧가루 분석 결과

시료	Ti	Cr	Ni	Cu	Sr	Mo	Cd	Sn	Ba
1	801.8	1501.9	1068.9	7124.0	809.1	323.7	30.4	117.6	720.9
2	828.7	257.7	410.8	7322.3	892.9	288.1	44.0	126.7	772.5
3	972.1	235.9	197.6	3584.5	1572.5	197.7	28.7	86.7	415.4
4	734.5	174.2	120.9	8420.0	1312.1	401.8	121.0	109.8	863.1
5	697.5	120.7	470.6	6892.2	1051.4	309.2	36.7	111.4	575.1
6	886.3	232.4	233.5	5945.0	1211.5	158.7	56.2	82.6	1356.9
7	788.0	244.3	262.6	6989.6	1107.0	313.2	84.9	116.7	934.7
8	535.4	195.0	1265.6	8429.6	1226.9	276.9	105.6	88.4	839.0
9	751.2	155.7	215.5	4930.5	1710.6	290.1	63.8	117.3	670.9
10	830.4	2067.2	321.2	3913.2	1371.3	583.0	42.4	450.6	315.7
11	826.8	1695.9	329.5	9834.0	3343.6	147.6	66.1	419.4	776.8
12	701.5	2338.6	499.1	7250.2	679.6	440.3	43.3	414.5	535.8
13	822.4	1687.8	1041.8	8182.7	1410.3	82.7	80.4	512.4	2183.8
14	1048.8	815.8	243.3	6225.9	1081.9	502.8	18.4	525.9	433.7
15	1018.4	1376.2	209.9	3653.6	608.6	756.9	21.6	450.7	253.5
16	877.7	1653.4	5028.1	7703.7	896.6	35.2	148.9	327.7	768.2
17	1295.9	955.6	407.5	5144.4	1393.8	494.9	44.2	432.9	607.0
18	918.7	828.7	99.7	3302.2	652.2	808.4	21.5	307.8	238.6
19	568.1	931.1	34.7	4619.1	2453.4	447.1	13.0	311.7	285.1
20	742.0	779.8	797.3	7046.3	1221.0	399.9	99.4	360.1	328.3
21	1094.7	680.9	1104.1	6032.7	1224.1	226.7	43.8	301.5	873.6
22	1449.2	895.9	338.1	7119.0	1222.4	243.8	25.9	257.5	853.1
23	391.7	747.6	452.8	4949.3	1225.1	65.1	82.8	426.4	409.8
24	942.4	975.5	751.6	6101.5	1211.3	253.4	94.1	286.4	785.7
25	662.7	841.5	436.5	6228.6	814.7	350.7	251.3	199.3	340.3
26	1173.9	594.9	329.5	7845.8	1025.4	301.8	70.9	173.4	606.9
27	1017.5	670.2	550.3	5896.9	981.0	209.3	72.2	235.9	656.1
28	664.8	630.2	176.3	7110.4	1691.8	628.8	63.3	473.5	757.0
평균	858.7	867.3	621.3	6349.9	1264.4	340.6	67.0	279.5	684.2

Table 9. ICP-MS 이용 외국산 고춧가루 분석 결과

시료	Ti	Cr	Ni	Cu	Sr	Mo	Cd	Sn	Ba
1	1952.2	559.2	437.8	10365.2	6891.3	479.0	100.7	115.3	2155.7
2	1843.5	665.0	322.1	9274.2	5564.7	301.6	105.8	158.6	1461.3
3	3028.5	708.6	337.5	6944.4	2332.8	562.0	56.0	174.5	986.9
4	1685.5	522.3	831.8	8550.9	2365.9	288.3	158.8	114.7	794.2
5	1302.1	464.2	1257.0	7530.8	3182.8	353.2	222.9	122.7	880.6
6	2708.7	960.1	659.5	7636.4	3593.3	551.3	156.0	90.6	1228.8
7	850.0	295.2	3431.6	9293.1	1657.8	485.6	326.9	218.9	973.5
8	575.0	372.5	7651.9	10474.6	2066.0	312.6	711.2	405.4	821.0
9	757.5	449.8	355.7	9148.3	4764.9	303.1	89.1	208.5	811.4
10	686.2	540.6	531.1	8453.2	4748.8	322.4	89.9	124.5	897.9
11	887.3	300.2	425.6	8940.5	3194.4	291.5	124.5	190.4	774.0
12	3232.1	1324.1	2022.8	7435.5	3005.7	177.5	123.2	97.7	1274.0
13	2538.4	1381.9	2926.3	7802.0	2102.7	179.7	302.4	116.4	830.0
14	1775.7	477.6	805.5	7635.9	2789.6	131.2	198.0	119.9	2099.8
15	1046.4	334.0	702.0	7010.4	2635.6	132.9	172.0	109.7	1908.6
16	2399.4	574.9	717.3	7880.4	5516.9	137.9	66.7	93.9	1772.2
17	3974.3	1801.8	864.2	8067.2	4057.1	196.4	73.7	104.2	1811.7
18	1782.6	2189.1	1825.4	8943.4	2613.0	329.6	176.1	122.1	808.8
19	1652.1	1477.1	1273.0	8380.0	5783.9	344.9	132.9	232.4	865.7
20	2078.5	6140.6	3767.5	7296.5	3317.2	528.9	159.4	137.8	1033.4
21	2721.9	6155.4	3217.2	9150.9	6180.3	509.0	131.0	268.2	1158.8
평균	1879.9	1318.8	1636.3	8391.1	3731.7	329.5	175.1	158.4	1207.1

다. HR-ICP-MS를 이용한 고춧가루 연구 결과

1) 분석 결과

무기성분 19종이 검출되었으며 평균 농도값이 국산(0.002~10.141ppb) 및 외국산 (0.000~23.212ppb) 수준으로 나타났으며, 일부 성분은 국산/외국산 큰 차이를 보여 지표물질로 활용 가능성이 있는 것으로 판단됨(V, Ga, Ge, Cd, Cs)

2) 분석 장비별 무기원소 검출성분

- ICP-MS(9개): V, Ga, Ge, Nb, Ag, Cd, In, Sb, Cs, La, Ce, Hf, Ta, W, Au, Ti, Pb, Th, U

Table 10. HR-ICP-MS 이용 국산 고춧가루 분석 결과

시료	V	Ga	Ge	Nb	Ag	Cd	In	Sb	Cs	La	Ce	Hf	Ta	W	Au	Tl	Pb	Th	U
1	0.726	5.142	0.299	0.102	0.672	0.975	0.000	0.239	0.656	0.906	0.000	0.110	0.074	0.199	0.650	2.101	0.713	0.111	0.150
2	0.701	6.633	0.293	0.106	0.674	0.980	0.000	0.243	0.667	1.037	0.042	0.134	0.075	0.167	0.582	2.073	0.644	0.137	0.152
3	0.774	3.431	0.267	0.111	0.682	0.936	0.000	0.247	0.654	0.707	0.000	0.130	0.074	0.147	0.564	1.842	0.710	0.131	0.174
4	0.635	6.412	0.277	0.100	0.680	1.724	0.000	0.249	0.754	0.641	0.000	0.113	0.074	0.157	0.555	1.947	0.552	0.101	0.390
5	0.592	2.854	0.219	0.089	0.671	0.836	0.000	0.236	0.598	0.606	0.000	0.075	0.074	0.144	0.554	1.860	0.479	0.089	0.307
6	0.637	6.282	0.222	0.094	0.669	0.931	0.000	0.235	0.651	0.668	0.000	0.078	0.074	0.135	0.549	2.279	0.539	0.104	0.145
7	0.583	3.344	0.186	0.088	0.677	0.965	17.904	0.227	0.638	0.596	0.000	0.062	0.074	0.127	0.540	2.138	0.394	0.091	0.144
8	0.580	2.286	0.195	0.086	0.669	0.910	50.242	0.247	0.590	0.572	0.000	0.046	0.073	0.117	0.543	1.898	0.618	0.091	0.142
9	0.605	2.177	0.171	0.083	0.666	0.782	30.558	0.227	0.587	0.557	0.000	0.043	0.073	0.124	0.542	1.797	0.444	0.084	0.141
10	0.597	1.017	0.174	0.087	0.671	0.677	0.000	0.235	0.589	0.565	0.000	0.053	0.073	0.165	0.534	1.784	0.439	0.092	0.167
11	0.582	2.037	0.162	0.084	0.674	0.733	0.000	0.223	0.618	0.609	0.000	0.033	0.073	0.111	0.535	1.986	0.342	0.081	0.138
12	0.607	1.337	0.166	0.086	0.671	0.661	0.000	0.228	0.618	0.663	0.000	0.030	0.073	0.113	0.536	1.781	0.441	0.155	0.147
13	0.601	3.991	0.187	0.086	0.673	0.786	0.000	0.418	0.666	0.794	0.000	0.033	0.073	0.111	0.534	2.033	0.392	0.087	0.142
14	0.603	0.840	0.154	0.084	0.668	0.576	0.000	0.230	0.574	0.554	0.000	0.025	0.073	0.109	0.532	1.776	0.360	0.082	0.140
15	0.590	0.584	0.162	0.086	0.674	0.553	0.000	0.224	0.577	0.569	0.000	0.029	0.073	0.120	0.533	1.771	0.342	0.095	0.140

16	0.583	1.120	0.154	0.085	0.670	0.940	0.000	0.225	0.638	0.581	0.000	0.032	0.073	0.105	0.533	1.979	0.297	0.089	0.139
17	0.592	1.050	0.163	0.088	0.670	0.630	0.000	0.228	0.580	0.615	0.000	0.034	0.073	0.110	0.531	1.785	0.569	0.087	0.140
18	0.584	0.593	0.152	0.085	0.677	0.551	0.000	0.225	0.575	0.559	0.000	0.024	0.073	0.113	0.532	1.768	0.301	0.093	0.139
19	0.574	0.615	0.142	0.081	0.664	0.525	10.874	0.224	0.578	0.544	0.000	0.021	0.073	0.107	0.533	1.786	0.254	0.081	0.138
20	0.600	0.779	0.165	0.084	0.667	0.759	0.000	0.226	0.582	0.560	0.000	0.020	0.073	0.108	0.533	1.813	0.301	0.089	0.140
21	0.575	1.190	0.150	0.081	0.665	0.627	20.716	0.224	0.580	0.542	0.000	0.021	0.073	0.106	0.531	1.833	0.246	0.078	0.138
22	0.605	1.480	0.153	0.084	0.666	0.578	22.122	0.226	0.591	0.569	0.000	0.015	0.073	0.107	0.531	1.837	0.295	0.087	0.140
23	0.562	0.884	0.143	0.080	0.668	0.670	0.000	0.223	0.613	0.547	0.000	0.013	0.073	0.108	0.532	2.109	0.240	0.078	0.141
24	0.598	1.659	0.150	0.084	0.667	0.728	10.874	0.225	0.596	0.577	0.000	0.016	0.073	0.105	0.531	1.951	0.291	0.084	0.139
25	0.572	0.739	0.143	0.080	0.664	1.079	41.806	0.223	0.643	0.542	0.000	0.017	0.073	0.106	0.531	2.065	0.250	0.079	0.137
26	0.551	0.184	0.136	0.076	0.664	0.504	78.857	0.221	0.555	0.520	0.000	-0.004	0.073	0.099	0.530	1.760	0.190	0.074	0.135
27	0.747	6.949	0.316	0.109	0.674	1.043	0.000	0.241	0.696	0.656	0.000	0.065	0.074	0.119	0.549	2.168	0.430	0.098	0.145
28	0.657	9.980	0.389	0.097	0.722	1.283	0.000	0.241	0.617	0.618	0.000	0.097	0.074	0.131	0.550	1.853	0.469	0.088	0.143
평균	0.615	2.700	0.196	0.089	0.672	0.819	10.141	0.238	0.617	0.624	0.002	0.049	0.073	0.124	0.544	1.921	0.412	0.094	0.158

Table 11. HR-ICP-MS 이용 외국산 고춧가루 분석 결과

시료	V	Ga	Ge	Nb	Ag	Cd	In	Sb	Cs	La	Ce	Hf	Ta	W	Au	Tl	Pb	Th	U
1	1.852	30.989	0.516	0.172	0.689	1.927	0.000	0.298	2.599	0.931	0.517	0.096	0.073	0.212	0.555	2.490	2.288	0.152	0.159
2	1.806	23.713	0.676	0.201	0.690	1.905	0.000	0.314	1.926	0.962	0.612	0.121	0.075	0.173	0.553	2.314	4.490	0.192	0.177
3	2.501	16.331	0.569	0.279	0.692	1.313	0.000	0.329	1.232	1.315	1.733	0.132	0.074	0.226	0.546	2.070	1.363	0.293	0.176
4	1.579	12.744	0.547	0.177	0.687	3.222	0.000	0.310	1.635	0.857	0.449	0.133	0.073	0.182	0.545	2.708	1.549	0.178	0.164
5	1.576	15.913	0.580	0.172	0.697	4.401	0.000	0.294	1.988	0.934	0.548	0.121	0.073	0.151	0.542	2.297	0.778	0.190	0.175
6	2.488	21.651	0.638	0.260	0.690	3.126	0.000	0.296	1.494	1.066	0.822	0.141	0.074	0.224	0.540	2.289	1.178	0.222	0.168
7	1.038	20.487	0.541	0.118	0.731	6.608	0.000	0.243	1.981	0.714	0.000	0.118	0.074	0.141	0.548	3.358	0.602	0.111	0.148
8	0.894	16.704	0.544	0.106	0.797	13.346	0.000	0.250	1.753	0.720	0.000	0.085	0.074	0.147	0.556	3.615	0.736	0.102	0.145
9	1.019	17.330	0.519	0.120	0.681	2.344	0.000	0.258	1.271	0.676	0.000	0.104	0.074	0.137	0.547	1.994	1.017	0.118	0.158
10	0.855	18.598	0.521	0.113	0.677	1.954	0.000	0.247	1.206	0.626	0.000	0.116	0.073	0.149	0.546	2.003	0.590	0.102	0.160
11	0.893	15.192	0.541	0.117	0.677	2.355	0.000	0.252	0.852	0.646	0.000	0.104	0.074	0.156	0.546	1.909	0.766	0.115	0.158
12	4.078	24.350	0.734	0.315	0.711	2.637	0.000	1.025	1.214	1.850	2.521	0.092	0.074	0.194	0.547	2.152	2.201	0.351	0.204
13	2.654	16.196	0.688	0.298	0.733	6.392	0.000	0.317	2.436	1.592	1.791	0.112	0.074	0.158	0.539	2.096	1.637	0.377	0.177
14	1.486	43.663	0.595	0.207	0.708	4.569	0.000	0.267	3.576	1.462	1.364	0.112	0.074	0.178	0.540	1.758	0.925	0.264	0.177
15	1.258	38.694	0.567	0.201	0.702	4.104	0.000	0.254	3.923	1.250	0.620	0.141	0.074	0.132	0.544	5.587	0.759	0.206	0.169
16	2.121	38.739	0.597	0.209	0.735	1.776	0.000	0.265	0.954	1.030	0.799	0.161	0.074	0.144	0.549	2.248	1.000	0.201	0.184
17	3.561	37.659	0.618	0.270	0.801	1.924	0.000	0.249	0.972	1.556	1.851	0.162	0.123	0.161	0.556	2.335	1.035	0.417	0.195
18	1.634	16.811	0.630	0.193	0.687	3.984	0.000	0.324	1.721	1.018	0.745	0.163	0.073	0.307	0.549	2.510	1.933	0.210	0.171
19	1.663	19.576	0.587	0.182	0.720	3.033	0.000	0.311	1.716	0.909	0.452	0.142	0.074	0.184	0.544	2.176	1.368	0.173	0.180
20	2.098	20.003	0.522	0.220	0.691	3.467	0.000	0.293	1.739	1.009	0.644	0.132	0.075	0.272	0.566	2.487	1.182	0.230	0.173
21	2.342	22.117	0.604	0.223	0.788	2.719	0.000	0.309	1.450	1.139	0.987	0.157	0.075	0.285	0.546	2.261	1.655	0.227	0.182
평균	1.876	23.212	0.587	0.198	0.713	3.672	0.000	0.319	1.792	1.060	0.783	0.126	0.076	0.186	0.548	2.507	1.383	0.211	0.171

라. 고찰

농식품 원산지 거짓표시 위반단속을 과학적으로 지원하기 위하여 이화학 분석기술을 이용한 원산지검정법은 '94년부터 최근까지 NIRS(근적외선분광 분석기) 및 XRF(X선형광분석기) 등 일반적으로 정성분석 위주의 분석에 치중하여 검정결과 정확도 향상을 지속적으로 요구하는 현장의 목소리 반영에 어려운 점이 있었다.

이러한 한계를 극복하기 위하여 첨단 정량분석 장비를 활용한 지표물질 발굴로 원산지검정법의 신뢰도 제고를 위한 보완 방법을 모색하고자 본 연구를 수행하였다.

농산물 품목은 검정의뢰 및 위반단속 상위 품목인 고춧가루로 선정하였고, 활용 장비는 첨단 무기성분 분석용 HR-ICP-MS(고분해능유도결합질량분석기)를 이용하였다.

또한, 고농도 분석 및 결과 비교를 위하여 ICP-OES(유도결합플라즈마분석기)와 ICP-MS(유도결합플라즈마질량분석기)를 함께 이용하였다.

수십종의 무기성분 중 지표물질로 사용하기 위하여 국산 및 외국산으로 구분이 되고 큰 차이가 날 수 있는 선정 기준을 마련하여 분석 장비별 결과 값 중 기준을 충족하는 무기성분을 선발하였다.

ICP-OES(11 성분) 및 ICP-MS(9 성분)를 이용한 시료 분석 결과에서는 선정 기준을 충족하는 성분이 없었으며, HR-ICP-MS(19 성분)를 이용한 결과 값 중 총 5성분이 기준을 만족하는 것으로 나타나 고춧가루 무기성분 지표물질로 활용 가능성이 있는 것으로 생각된다.

이러한 연구 결과는 '18년 단년도 결과이므로 향후 분석점수 추가 및 검증 등 추가 연구를 통하여 동일한 결과 값이 도출된다면 지표물질로 선정하여 원산지검정법을 보완하는 분석법으로 활용 가능할 것으로 판단된다.

1) 분석 결과

분석 시료: 국내산 28점, 외국산 21점 시료 중 무기원소 분석

2) 분석 장비별 무기원소 검출성분

- ICP-OES(11개): Al, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Zn
- ICP-MS(9개): Ti, Cr, Ni, Cu, Sr, Mo, Cd, Sn, Ba
- HR-ICP-MS(19개): V, Ga, Ge, Nb, Ag, Cd, In, Sb, Cs, La, Ce, Hf, Ta, W, Au, Ti, Pb, Th, U

3) 분석결과 검출된 무기성분의 지표물질 발굴 선정 기준

가) 국산 및 외국산 분석 결과 값의 평균이 약 3배 이상 수준

나) 국산 및 외국산 분석 결과 값의 범위가 상호 겹치지 않음

다) 국산 및 외국산 분석 결과 값의 상대표준편차(%RSD)가 100 이하 선정

* 상대표준편차(%RSD): $\left[\frac{\text{표준편차}}{\text{평균}} \right] \times 100$

4) 선정 기준을 만족하는 지표물질(장비: HR-ICP-MS)

시료 분석결과와 평균, 표준편차 및 상대표준편차 등 선정 항목의 기준에 따라 모든 조건을 만족하는 5개 무기성분을 선정

Table 12. 지표물질 선정 무기성분 및 기준 항목

국가	기준 항목	V (바나듐)	Ga (갈리움)	Ge (게르마늄)	Cd (카드뮴)	Cs (세슘)
국산	평균	0.615	2.700	0.196	0.819	0.617
	표준편차	0.056	2.518	0.065	0.264	0.045
	상대표준편차	9.151	93.287	33.245	32.210	7.245
외국산	평균	1.876	23.212	0.587	3.672	1.792
	표준편차	0.855	9.130	0.060	2.636	0.795
	상대표준편차	45.572	39.334	10.247	71.792	44.368

4. 기대성과 및 활용방안

가. 기대 성과

- 1) 고춧가루에 대한 신규 첨단 장비인 HR-ICP-MS의 무기성분 전처리 및 기기 분석 조건 확립
- 2) 신규 첨단 정량분석 장비를 활용한 원산지 지표물질 선정 및 활용 가능성 확인으로 원산지검정법 정확도 제고 기대
- 3) 고춧가루 원산지 표시 위반단속에 활용하여 부정유통 방지

나. 활용 방안

- 1) 고춧가루는 매년 검정의뢰 상위 품목으로 원산지 거짓 표시 단속 시 과학적인 수사 자료 제공
- 2) 신규 첨단 무기분석 장비인 HR-ICP-MS의 분석 조건 확립으로 돼지고기 등 기타 위반 상위 품목에도 확대 적용
- 3) 원산지 판별법에 대한 특허출원 및 연구결과 논문, 학회 등 발표

5. 참고문헌

농림축산식품부 · 한국농수산물유통공사. 2016. 2015년도 농림수산물 수출입 동향 및 통계

농식품종합정보시스템(<http://www.koreanfood.rda.go.kr>)

Beuchat LR, Komitopoulou E, Beckers H, Betts RP, BourdichonF, Fanning S, Ter Kuile BH (2013) Low-water activity foods: Increased concern as vehicles of foodborne pathogens. J Food Prot 76(1): 150~172.

Dong-Jin Kang, Ji-Young Moon, Dong-Gil Lee, and Seong-Hun Lee, Identification of the geographical origin of cheonggukjang by using fourier transform near-infrared spectroscopy and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 48, No. 5, pp. 418~423 (2016)

Hector Hernandez-Mendoza, Elena Chamizo, Antonio Delgado, Manuel Garcia-Leon, Abel Yllera, Comparison of methods and application of alpha spectrometry and mass spectrometry techniques for Pu determination in biological samples, Journal of Analytical Atomic Spectrometry. Issue 7(2011)

Ji-Yeon Kim, Young-Min Bae, Jeong-Eun Hyun, Eun-Mi Kim, Jong-Chan Kim and Sun-Young Lee(2017), Microbiological Quality of Dried and Powdered Foods Stored at Various Relative Humidities, East Asian Soc Diet Life 27(5): 576~582

Lu Yang, Ralph E. Sturgeon, Dennis Prince, Stephan Gabos, Determination of vanadium in biological fluids using HR-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. Issue 10(2002)

Misun Sung, Hye Jeong Kang, and Yoonsook Kim(2012), Relationship between Physicochemical and Sensorial Properties of Red Pepper Powder under Different Storage Conditions J Korean Soc Food Sci Nutr 41(10), 1423~1430

Tongxiang Ren, Jun Wang, Tao Zhou, Hai Lu, Yanu-jing Zhou, Measurement of the molar mass of the Si-enriched silicon crystal with HR-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. Issue 12(2015)

Wenjun Li, Sindi Jin, Bingyu Gao, Changli Wang, Lianchang Zhang, Analysis of ultra-low level rare earth elements in magnetite samples from banded iron formations using HR-ICP-MS after chemical separation. Journal of Analytical Methods. Issue 15(2014)