

에너지분산형 X-선 형광분석기를 이용한 한약재의 무기질 분석 및 이에 의한 원산지 판별

정명실* · 이수복¹

*국립농산물품질관리원 시험연구소, 연세대학교 식품영양학과

Discrimination of Geographical Origin for Herbal Medicine by Mineral Content Analysis with Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer

Myeong Sil Jeong* and Soo Bok Lee¹

*Experiment Research Institute of National Agricultural Products Quality Management Service

¹Department of Food and Nutrition, Yonsei University

Abstract In this study, the macromineral content ratios of four herbal medicine samples(*Saposhnikovia Radix*, *Bupleuri Radix*, *Cnidii Rhizoma*, and *Astragali Radix*) were analyzed to discriminate their geographical origins using an energy-dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) technique. EDXRF is a rapid, non-destructive, and multi-elemental analysis technique. Initially, samples of both domestic and imported herbal medicines were pulverized, and then their macromineral contents, including P, S, K, and Ca, were analyzed using EDXRF. For the discrimination of their geographical origins, canonical discriminant analysis was carried out based on the estimated macromineral relative content ratios of the samples. According to the results, the discrimination accuracies were as follows: 93.3% for *Saposhnikovia Radix*, 95.7% for *Bupleuri Radix*, 98.8% for *Cnidii Rhizoma*, and 87.5% for *Astragali Radix*. Overall, the results imply that this technique could be used as a standard method, to discriminate their geographical origins between domestic and imported herbal medicines.

Key words: EDXRF, herbal medicine, geographical origin, macromineral, discrimination accuracy

서 론

사회 경제적 발달과 함께 평균수명이 길어지면서 질적으로 향상된 삶을 누리기 위해 현대인들은 건강에 대해 관심이 많고, 세계적으로 보아도 대체의학 등 자연요법과 기능성식품에 관한 관심이 증가하고 있어 한약재의 소비가 증가하고 있다. 한약재란 한의학적인 이론에 의해 질병을 진단, 치료 및 예방하기 위해 사용하는 약물로서, 한약재 품질 및 유통관리 규정 제2조에는 “한약 또는 한약제제를 제조하기 위하여 사용하는 원료약재”라고 정의하며 약사법 제2조 5항에는 한약을 “동물, 식물 또는 광물에서 채취된 것으로서 주로 원형대로 건조, 절단 또는 정제된 생약”이라 말한다. 최근에는 무역자유화에 따른 수입개방 등 시대적인 흐름과 맞물려 한약재의 수입량이 해마다 증가하고 있고, 수입개방이 확대됨에 따라 값싸고 품질관리가 제대로 이루어지지 않은 수입산 한약재의 범람으로 국내 한약재 생산기반을 위태롭게 하고 있다.

한약재는 유통과정에서 원산지를 반드시 밝히도록 되어 있으

나 국산한약재의 가격이 수입산 한약재에 비해 고가이므로 시세 차익을 노려 수입산 한약재를 국산으로 둔갑시켜 판매하는 경우가 늘고 있다. 한약재는 관능검사만으로 정확한 원산지를 판단하기 어렵고 전문가가 아닌 일반인이 육안으로 원산지를 정확히 파악하기는 더욱 어렵다. 그런 연유로 인하여 의도적으로 원산지를 속여 국산으로 허위 표시하여 판매하기가 쉽다. 그러므로 점점 증가하는 수입 한약재가 국산한약재로 불법 유통됨을 방지하고 원산지나 제배조건에 따라 발생하는 성분차이를 효율적으로 구분할 수 있는 신속 정확하고 과학적인 원산지 판별방법 개발이 필요하다.

원산지란 어떤 물품이 성장하거나 생산, 제조 또는 가공된 지역을 말하며 농산물품질관리법 제2조 6항에는 “농산물이 생산 또는 채취된 국가 또는 지역”으로 정의하고 있다. 원산지 판별 방법은 최근에 연구가 시작된 분야로 이화학적인 성분분석에 의한 판별방법은 분석소요시간과 비용의 손실이 크고 실험오류가 발생하기 쉬운 단점이 있어 근래에는 농산물의 품질 검사 및 원산지판별에 근적외선분광분석법, 전자코 등 다양한 비파괴 기술이 도입되고 있다.

비파괴 분석법 중 근적외선분광분석법(near infrared spectroscopy, NIRS)은 시료를 700-2500 nm 근적외선 영역에서 C-H, O-H, N-H, S-H 작용기의 공명에 의한 흡광에너지를 통해 스펙트럼을 얻은 후 통계 분석하여 원산지를 판별하는 방법으로써 고춧가루의 원산지 및 고추씨 혼합판별(1), 당귀(2), 참깨(3)의 원산지 판별 가능성을 제시하였다. 또한, 전자코를 이용하여 영지, 참깨, 칡의 향

*Corresponding author: Myeong Sil Jeong, 560, 3-ga, Dongsandong, Youngdeungpo-gu, Seoul 150-804, Korea
Tel: 82-2-2165-6061
Fax: 82-2-2165-6005
E-mail: violist1@hanmail.net
Received November 27, 2007; accepted February 22, 2008

기성분을 측정하여 국산과 수입산의 판별을 검토한 바 있다(4). 그 밖의 원산지 판별방법으로는 모세관전기영동(capillary electrophoresis, CE)을 이용한 한국산과 중국산 고사리에 대한 원산지 판별(5), 유도결합플라즈마 원자방출분광법(inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy, ICP-AES)을 이용한 황기 속의 함유된 원소 성분 분석과 Chemometrics를 이용한 한약재의 원산지 규명 연구(6)가 있다.

대부분 한약재에 대한 연구는 한약재의 화학성분, 기능성 및 질량과 관련된 약리작용에 관한 연구가 주를 이루고 있으며 신체 조직구성 및 기능을 조절하는 필수 영양소로서 결핍과 과잉시 건강에 위대한 영향을 주는 무기질에 대한 연구는 국산 한약재 85종의 무기질 함량에 관한 연구(7-8), 약초중의 일반성분 및 무기질 함량조사에 관한 연구(9)가 있지만 모두 국산 한약재를 대상으로 한 것이고, 수입산 한약재와 무기질 함량을 비교해 원산지 판별을 시도한 연구는 미미한 실정이다. 단지, 수입산 한약재의 유통량이 증가하면서 잔류농약분석(10)이나 중금속분석과 같은 유해성분 분석에 관한 연구(11)가 있을 뿐이다.

본 연구에 사용된 EDXRF(energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer)는 주로 중금속분석(12), 금속재료분석(13), 지질시료 조성분석(14), 보석류, 유리, 요업재료 등의 품질보증을 위한 분석 등에 주로 사용되어 왔으며, 최근에는 특정유해물질 사용 제한지침(RoHS: restriction of the use of certain hazardous substances) 시행과 관련하여 환경 유해 물질 분석에도 많이 사용되고 있다. 뿐만 아니라 감자 전분에서 인 함량 측정(15), 제빵 개량제 조성원소 I와 Ca 분석(16), 시판되는 포도주에서 V, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb 같은 다원소의 분석(17), 우유를 재료로 사용한 제품에서 P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn의 신속 분석을 통한 품질관리(18), *Urticae dioico* L. *Spinacia oleracea* L.에서 K, Ca, Cl의 측정(19) 등 다양한 분야에서 EDXRF를 사용한 연구가 활발하다.

X-선 형광분석법은 고전압을 이용해 발생시킨 X-선을 시료에 조사하여 발생하는 형광 X-선을 이용하는 방법으로 정량분석을 위해서는 matrix가 유사한 다수의 정확한 표준물질이 필요하나 그 표준물질이 다양하게 존재하지 않는 단점이 있다. 하지만, 무기성분을 분석할 수 있는 다른 분석법과 비교하면 이 분석법은 원자흡수흡광법이나 유도결합플라즈마 분석법에 비하여 번거로운 산분해와 같은 전처리 과정이 필요 없어 간편하므로 전처리 과정에서 발생하는 오차가 적으며, 분석 비용이 저렴하고, 분석 소요시간이 빠르고 여러 무기원소의 동시 분석이 가능한 비파괴 분석법이다. 그러나, 아직까지 EDXRF를 이용해서 국산과 수입산 한약재의 무기질 함량비를 비교해 원산지 판별 방법을 연구한 사례는 없었다. 그러므로 본 연구는 식물성 한약재가 건조 및 절단되어 유통되어도 재배지 토양, 관리방법, 기후 등에 따라 무기질 함량에도 차이가 있다는 점에 착안하여 EDXRF를 이용하여 국산과 수입산 한약재의 다량 무기질(macromineral) 함량비를

을 분석하여 한약재의 원산지 판별 가능성을 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

시료 준비

국내에 유통되는 한약재의 국내 생산량과 수입량을 비교하여 그 중 유통량이 많은 품목 중 방풍(*Saposhnikovia divaricata* Schiskin), 시호(*Bupleurum falcatum* Linne), 천궁(*Cnidium officinale* Makino), 황기(*Astragalus membranaceus* Bunge) 4품목을 대상으로 하였다. 시료는 전국 주요 한약재 생산지와 유통시장을 중심으로 2006년도 9-11월에 수집한 국산과 수입산 시료로써 국립농산물품질관리원 시험연구소에서 제공받았고 그 수집지역은 가평, 강진, 무주, 서산 등 76개 지역에서 총 307점을 수집하였다. 수입산 시료 중 일부는 중국 현지에서 수집하였고 대부분은 국내에 수입되어 약재상 및 한약시장에서 유통되는 시료를 수집하고, 그 수집지역명을 기록하였다.

수집한 시료는 건조상태가 불완전한 경우 45°C 열풍건조기에서 24시간동안 건조하였고, 작두를 사용하여 잘게 썬 뒤, food mixer(FM-681C, Han-il Co, Seoul, Korea)로 1차 분쇄, cyclone sample mill(UDYCo, Fort Collins, Colorado, USA)로 2차 분쇄하여 균질화한 후 100 mesh 이하의 분말로 만들고, 이 분말 시료를 sample cup(double open-ended 30.9×24 mm, Chemplex Industries INC, Palm City, Florida, USA)에 품목마다 1회 분석 시 3 g을 칭량(Balance-E1D120, Ohaus Co., Pine Brook, New Jersey, USA)하여 X-선 측정을 위한 시료로 만들었다.

EDXRF 분석

본 실험에서 사용한 EDXRF는 EX-3500 model(Jordan Valley Applied Radiation Inc., Austin, Texas, USA)이고 실험에 사용한 1차 X-선은 Rh target tube로부터 얻었으며 Si-Li detector를 사용하였고 측정에 사용한 원소의 특정 X-선은 K- α 선을 선택했다. 품목별 EDXRF의 분석조건은 Table 1과 같다.

분석 원소

식물의 생육에 필요한 필수원소(essential elements)는 다량 원소인 C, H, O, N, S, P, K, Ca, Mg와 미량원소인 Fe, Cl, B, Mn, Zn, Cu, Mo로 구성되어 있다. 이 중에서 정성분석을 통해 국산과 수입산 한약재에 공통으로 검출된 다량원소를 분석원소로 선택했다. 그 이유는 한약재는 토양, 수질 등에서 생장을 위해 필수원소를 비롯해 다양한 무기화합물을 흡수하므로 원산지 별 재배지 토양과 한약재의 무기원소 함유량과는 연계성이 있고 비료나 기후, 수확시기 등 재배 환경에 따라 한약재에 흡수되는 무기영양 성분에 차이가 있기 때문이다(20-23). 따라서, 그 중에서 함량이 많은 다량무기질을 분석하는 것이 실험 시 발생하는

Table 1. Summary of the conditions of EDXRF about each herbal medicines

| Parameters | Analytical conditions |
|-------------------|---|
| X-ray tube | Rh - target |
| Beam path | Vacuum |
| Detector | Si(Li) |
| Spectrum analysis | MCA(2048 channel) |
| Resolution | 140±10 eV at 5.9 keV |
| Acquisition time | 100 sec |
| Voltage, Current | <i>Saposhnikovia</i> Radix 9 kV-300 μ A, <i>Bupleuri</i> Radix 7 kV-600 μ A, <i>Cnidii</i> Rhizoma 8 kV-500 μ A, <i>Astragali</i> Radix, 9 kV-350 μ A |

오차의 영향을 적게 받고 원산지에 따른 함량차이가 있을 경우 확연하게 구별할 수 있을 것이라고 생각했다.

본 실험에 사용한 방풍, 시호, 천궁, 황기의 국산과 수입산 시료에서 공통으로 검출된 원소는 P, S, K, Ca 4종이며 이를 분석 원소로 선택하였다.

함량비 계산

분석시료의 다량 무기질 농도를 정량하기 위해서는 분석시료와 matrix가 같은 표준물질을 사용하여 검량선을 작성하는 표준 검정곡선법을 이용하는 것이 일반적이나 분석 한약재와 동일한 matrix 조성을 갖는 표준물질이 없으므로 본 실험에서는 ExWin 4.7(Jordan Valley Applied Radiation Inc., Austin, TX, USA)의 standardless fundamental parameters(SLFP) program에 의해서 함량비율을 구하는 방법을 사용했다. SLFP법은 이용할 수 있는 표준물질이 없을 때 식물과 암석 등 시료에서 구성원소의 정성 및 정량을 위해 활용되고 있다(24-25).

본 실험에서는 방풍, 시호, 천궁, 황기의 국산과 수입산 시료를 정성 분석하여 원산지별로 함유된 다량 무기질을 분석하고 이 결과 국산과 수입산 시료 모두에 공통으로 존재하는 다량 무기질의 양을 상대적 비교개념에 따라 백분비를 구하였다. 즉, 원산지별 각 시료에서 선택한 다량 무기질의 형광 X-선 강도(intensity)를 기준으로 분석원소의 함량이 많고 적음을 상대적인 비율로 나타내어 함량구성비를 산출하였다.

통계 분석

SLFP program을 이용하여 한약재 품목별 다량 무기질의 함량 구성비를 계산한 후, 이자료를 database화하여 다시 통계패키지 프로그램 UNISTAT 4.5(Unistat Ltd., London, UK)의 multivariate analysis중 canonical discriminant analysis를 이용하여 통계분석을 수행하였다. 통계분석 결과 국산과 수입산 전체 분석 점수에 대하여 국산을 국산으로 수입산을 수입산으로 정확히 판별한 시료의 비율을 계산하여 판별정확도를 산출하고 원산지 판별 가능성을 검토하였다.

결과 및 고찰

다량 무기질 함량

국산 방풍의 P 함량은 6.17-16.27% 범위에서 평균 12.67(±2.07)%, S는 4.53-12.74% 범위에서 평균 7.51(±1.95)%, K는 54.48-

67.82% 범위에서 평균 60.21(±3.15)%, Ca는 17.92-23.83% 범위에서 평균 19.61(±1.22)%를 나타내 K>Ca>P>S 순으로 함량이 높았다. 수입산 방풍은 P 함량이 4.00-13.80% 범위에서 평균 9.72(±1.86)%였으며, S는 7.35-29.55% 범위에서 평균 20.66(±5.91)%이었고, K는 39.12-58.28% 범위에서 평균 50.29(±5.16)%, Ca는 14.55-43.81% 범위에서 평균 19.33(±6.07)% 함량을 나타내 K>S>Ca>P 순서로 분포함을 알 수 있었다. 국산 방풍에는 P, K 함량이 수입산에 비하여 높게 존재하였고 S는 수입산에서 많았으며 Ca의 평균함량은 국산과 수입산이 거의 유사하였다.

시호를 분석한 결과 국산은 P가 5.05-14.12% 범위에서 평균 8.91(±2.61)%, S는 3.74-12.68% 범위에서 평균 6.42(±2.13)%, K는 40.79-59.81%범위에서 평균 50.18(±4.32)%로 가장 높은 함량을 보였으며, Ca는 24.25-41.42%범위에 평균 34.48(±5.38)% 이었다. 국산 시호에서는 K>Ca>P>S 순서로 함량이 나타났다. 수입산 시호에서는 P가 2.18-6.49%에서 평균 4.35(±1.11)%, S함량은 4.80-30.86% 범위에서 평균 12.16(±6.16)%, K는 31.68-48.66% 범위에서 평균 43.40(±4.72)%였고 Ca는 29.63-52.91% 범위에서 평균 함량이 40.09(±4.95)%로 국산 시호에 비해 K와 Ca 사이의 함량차가 작았고 K>Ca>S>P 순서로 높은 함량을 나타냈다. 국산 시호에는 P, K 함량이 수입산보다 높았으며 S와 Ca는 수입산에서 국산보다 높은 함량을 보였다.

천궁은 국산의 경우 P 함량은 6.56-11.75% 범위에서 평균 8.71(±0.86)%였고 S는 5.43-18.47% 범위에서 평균 7.04(±1.90)%, K 함량은 44.8-71.46% 범위에서 평균 65.91(±3.85)%였으며 Ca는 16.23-24.90% 범위에서 평균 18.33(±1.58)%를 나타내 K>Ca>P>S 순서로 높은 함량을 보였다. 반면에 수입산 천궁의 P함량은 9.34-13.39%범위에서 평균 11.05(±0.91)%, S는 10.33-16.47% 범위에서 평균 13.79(±1.38)%, K는 46.52-55.75% 범위에서 평균 51.48(±2.99)%, Ca는 19.02-30.35% 범위에서 평균 23.69(±3.25)% 함량을 나타내 K>Ca>S>P 순서를 보였다. 천궁 분석결과 K 함량은 국산에서 높게 나타났으며 P, S, Ca는 수입산에서 국산보다 높은 함량을 나타냈다. 황기 분석결과 국산에서 P는 11.88-21.17% 범위에서 평균 15.52(±2.23)%이었고 S는 8.20-39.00% 범위에서 평균 17.38(±4.45)%, K는 38.53-60.62% 범위에서 평균 54.74(±4.02)%, Ca는 8.40-20.28% 범위에서 평균 12.36(±2.69)%를 나타내 K>S>P>Ca 순서로 높은 함량을 나타냈다. 수입산 황기는 P 함량이 10.15-19.09% 범위에서 평균 14.20(±2.98)%, S는 14.20-41.97% 범위에서 평균 25.59(±10.24)%를, K는 34.02-55.52% 범위에서 평균 45.16(±5.84)%, Ca는 9.24-26.57% 범위에

Table 2. Summary of analytical results for herbal medicines

(%, dry base)

| Name of herbal medicines | Geographical origin (n) ¹⁾ | Content of analytical elements ²⁾ | | | | | | | |
|----------------------------|---------------------------------------|--|-------------|---------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| | | P | Range | S | Range | K | Range | Ca | Range |
| <i>Saposhnikovia Radix</i> | Domestic(39) | 12.67(±2.07) | 6.17-16.27 | 7.51(±1.95) | 4.53-12.74 | 60.21(±3.15) | 54.48-67.82 | 19.61(±1.22) | 17.92-23.83 |
| | Imported(36) | 9.72(±1.86) | 4.00-13.80 | 20.66(±5.91) | 7.35-29.55 | 50.29(±5.16) | 39.12-58.28 | 19.33(±6.07) | 14.55-43.81 |
| <i>Bupleuri Radix</i> | Domestic(28) | 8.91(±2.61) | 5.05-14.12 | 6.42(±2.13) | 3.74-12.68 | 50.18(±4.32) | 40.79-59.81 | 34.48(±5.38) | 24.25-41.42 |
| | Imported(42) | 4.35(±1.11) | 2.18-6.49 | 12.16(±6.16) | 4.80-30.86 | 43.40(±4.72) | 31.68-48.66 | 40.09(±4.95) | 29.63-52.91 |
| <i>Cnidii Rhizoma</i> | Domestic(42) | 8.71(±0.86) | 6.56-11.75 | 7.04(±1.90) | 5.43-18.47 | 65.91(±3.85) | 44.87-71.46 | 18.33(±1.58) | 16.23-24.90 |
| | Imported(40) | 11.05(±0.91) | 9.34-13.39 | 13.79(±1.38) | 10.33-16.47 | 51.48(±2.99) | 46.52-55.75 | 23.69(±3.25) | 19.02-30.35 |
| <i>Astragali Radix</i> | Domestic(40) | 15.52(±2.23) | 11.88-21.17 | 17.38(±4.45) | 8.20-39.00 | 54.74(±4.02) | 38.53-60.62 | 12.36(±2.69) | 8.40-20.28 |
| | Imported(40) | 14.20(±2.98) | 10.15-19.09 | 25.59(±10.24) | 14.20-41.97 | 45.16(±5.84) | 34.02-55.52 | 15.05(±4.29) | 9.24-26.57 |

¹⁾Number of samples.

²⁾Mean(Standard Deviation).

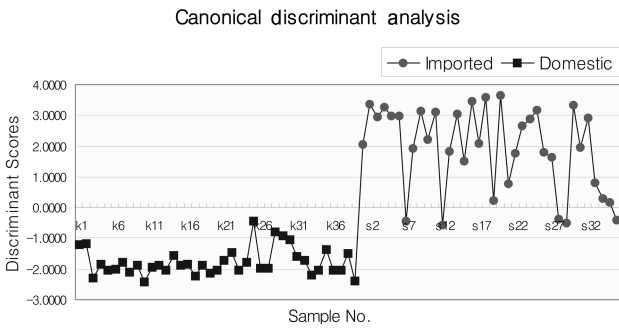


Fig. 1. Comparison of discriminant scores between domestic and imported *Saposhnikovia Radix*.

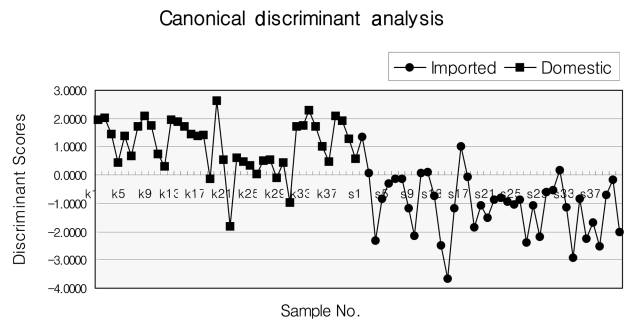


Fig. 4. Comparison of discriminant scores between domestic and imported *Astragal Radix*.

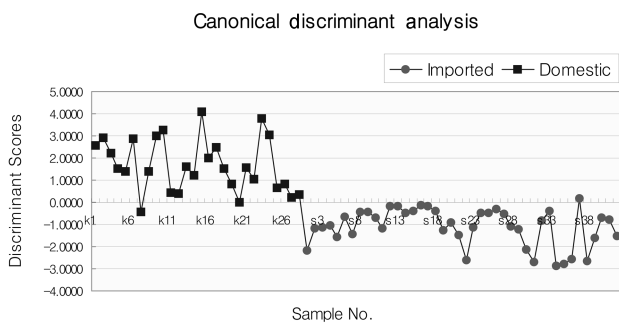


Fig. 2. Comparison of discriminant scores between domestic and imported *Bupleuri Radix*.

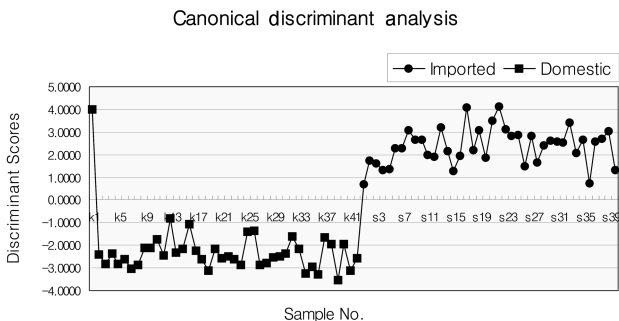


Fig. 3. Comparison of discriminant scores between domestic and imported *Cnidii Rhizoma*.

서 평균 15.05(±4.29)% 나타내 K>S>Ca>P 순서로 함량이 높았다. K 함량은 국산에서 수입산보다 높았으며 S, Ca는 수입산에서 높은 함량을 나타냈고 특히 S는 함량의 변이 폭이 다른 원소에 비해 크게 나타났으며 P는 원산지별 큰 차이 없이 유사한 값을 보였다.

이 분석 결과는 시료별 3회 반복 측정된 평균치이고 선택한 각 무기질의 함량을 백분비로 나타낸 결과이다(Table 2).

다변량 판별분석을 통한 한약재의 원산지 판별

UNISTAT를 이용한 multivariate analysis중 canonical discriminant analysis를 실시하여 원산지 판별 가능성을 검토하기 위해 품목별 다량 무기질의 함량분석 결과값을 독립변수(판별변수)로 사용하고 국산은 1 group 수입산은 2 group의 숫자형 집단변수로 변환하였다. 그리고 판별분석 후 본래의 집단을 어느 정도 정확

히 추정하는지의 결과를 원산지 판별정확도(정확분류비율 또는 분류정확도)로 나타내고 판별정확도 산출에 사용하지 않은 국산과 수입산 시료 10점을 -1로 변수를 부여하고 원산지를 모르는 미지의 시료(unknown sample)로 가정하여 검증 시험하였다. 분석 결과 개개의 변수값을 판별하는데 중요한 역할을 하는 독립변수들의 선형결합을 판별함수라고 하며, 이 판별함수를 이용하여 얻어진 원산지별 각 품목의 정준판별점수를 Fig. 1-4에 그래프로 나타내었다.

방풍 국산의 정준판별점수 평균값은 -1.7739이고 수입산은 1.9217로 국산은 음의 방향으로 높은 점수를 보이는 반면 수입산은 양의 방향으로 높은 점수를 보였고, 두 집단의 평균값을 나타내는 집단 중심치(centroid) 사이의 거리는 3.6957로 원산지별 분류가 잘 되었음을 알 수 있었다. 시호 국산의 정준판별점수 평균값은 1.6706으로 양의 값을 나타내었고 수입산은 -1.137로 음의 값을 나타내어, 두 집단 사이의 중심치 간의 거리는 2.7843으로 역시 원산지별 분류가 가능함을 알 수 있었다. 천궁의 국산 정준판별점수 평균값은 -2.2449로 음의 방향으로 높은 점수를 보였고 수입산은 2.3572로 양의 방향으로 높은 점수를 보여, 두 집단 간의 중심치 간의 거리는 4.6021로 국산과 수입산의 분류가 잘 되어 있음을 보여주고 있다. 황기 국산은 정준판별점수 평균값이 1.0577이고 수입산은 -1.0577로 두 집단 간의 중심치 사이의 거리는 2.1154로 집단 간 분류가 가능함을 보여주고 있으나 방풍, 시호, 천궁과 비교해 상대적으로 낮은 수치를 보였다.

정준판별분석 결과 원산지 판별의 정확도를 살펴보면 방풍은 국산 39점을 분석하여 39점을 국산으로 판별하여 100%의 정확도를, 수입산 36점 중 31점을 수입산으로 5점을 국산으로 판별하여 86.1%의 정확도를 나타내었기에 전체 방풍 시료는 93.3%의 판별 정확도를 나타냈다. 국산 방풍 5점과 수입산 5점을 검증용으로 분석한 결과에서는 10점 모두 원산지를 정확히 판별하였다. 시호는 국산 28점 중 25점을 국산으로 3점을 수입산으로 분류하여 89.3%를 국산으로 판별하였고 수입산 42점 중 42점 모두를 수입산으로 판별하여 100%의 정확도를 나타내어 국산 시호에 비해 높은 판별정확도를 보였다. 따라서, 전체 시호 시료는 95.7%의 판별정확도를 나타냈다. 검증용 시료로 확인한 결과 국산 시호 5점 중 4점을 국산으로 1점은 수입산으로 판별하였고, 수입산 시료 5점은 모두 수입산으로 판별하였다.

천궁은 국산 42점 중 41점을 국산으로 1점을 수입산으로 판별하여 국산은 97.6%의 높은 정확도를 나타내었고 수입산도 40점 모두를 수입산으로 판별하여 100%의 정확도를 나타냈다. 따라서, 천궁 전체 시료는 98.8%의 매우 높은 원산지 판별정확도를 나타냈다. 검증 시료로 분석한 결과도 국산과 수입산 10점의 원산지

Table 3. Summary of analytical results for discriminant analyses

| Sample | Geographical origin | No. of sample | Discriminant results | | Correctly classified(%) |
|-----------------------------|---------------------|---------------|----------------------|----------|-------------------------|
| | | | Domestic | Imported | |
| <i>Saposhnikoviae Radix</i> | Domestic | 39 | 39 | 0 | 93.3 |
| | Imported | 36 | 5 | 31 | |
| <i>Bupleuri Radix</i> | Domestic | 28 | 25 | 3 | 95.7 |
| | Imported | 42 | 0 | 42 | |
| <i>Cnidii Rhizoma</i> | Domestic | 42 | 41 | 1 | 98.8 |
| | Imported | 40 | 0 | 40 | |
| <i>Astragali Radix</i> | Domestic | 40 | 36 | 4 | 87.5 |
| | Imported | 40 | 6 | 34 | |

를 모두 정확히 판별하였다.

황기는 국산 40점 중 36점을 국산으로 4점을 수입산으로 판별하여 90%의 정확도를, 수입산 40점 중 34점을 수입산으로 6점을 국산으로 판별하여 85%의 정확도를 나타내, 전체 황기 시료는 상대적으로 다소 낮은 87.5%의 판별 정확도를 보였다. 하지만 검증용 시료로 분석한 결과는 국산 시료 1점만 국산으로 판별하지 못했고 9점은 원산지를 정확히 판별하였다.

요약하면, 원산지 판별결과 국산과 수입산 모두에서 정확도가 높은 천궁이 98.8%로 가장 높은 판별 정확도를 나타내었고 다음으로 수입산에서 정확도가 높은 시호가 95.7%, 국산에서 정확도가 높은 방풍이 93.3%의 높은 판별정확도를 보였으며 황기는 국산과 수입산 시료 모두에서 정확도가 높지 않아 판별 정확도가 다른 품목에 비하여 다소 떨어졌다. Table 3에 위의 결과를 종합해서 나타내었다.

방풍, 시호, 천궁, 황기 한약재에 대한 국산과 수입산의 다량무기질 P, S, K, Ca의 평균 함량을 한약재의 무기질 함량 분석에 대한 다른 연구들(7-9)과 비교했을 때 같은 품목일지라도 각 원소의 농도분포가 달라서 많고 적음의 순서를 비교하기에 어려움이 있었으나 모든 분석 결과에서 무기질 함량 중 K와 Ca가 다른 무기 성분보다 상대적으로 높을 수 있었고 이것은 본 연구 결과와도 일치하였다. 본 연구에서 국산 방풍, 시호가 $K > Ca > P$ 함량 순서를 보인 결과와 국산 황기에서 $K > P > Ca$ 순서의 함량 결과는 약초종의 무기질 분석 연구(9)와 같은 결과를 보였다. 국산 천궁의 경우도 식품원료 약용식물의 무기질 분석연구(26)에서 천궁의 K와 Ca 함량 분석결과, $K > Ca$ 함량이 높았던 것과 일치하였다.

수입산 한약재에 대한 무기질 함량은 국산과 비교한 연구결과가 거의 없어 본 연구결과를 다양하게 비교 할 수는 없었으나 황기의 K는 Lee(27)의 연구결과에서 국산이 수입산보다 다소 높은 농도를 보인 점과 시호에서 Ca가 수입산에서 국산보다 높은 농도를 나타냈고 K 함량이 국산에서 더 높았던 것은 본 연구의 함량 비교 결과와 일치하였다.

무기질 함량에 대한 분석 결과들이 일관적이지 않고 연구 결과별로 차이를 보이는 것은 전처리, 분석기기 등 분석방법에 차이가 있고 대부분의 연구결과가 한약재의 다수 품목을 대상으로 하였으나 한 품목에 대한 분석점수가 적기 때문인 것으로 추측된다.

본 연구에서 시호와 천궁이 95.7%, 98.8%의 높은 원산지 판별 정확도를 나타낸 결과는 근적외선 분광분석법을 이용한 산형과 생약의 판별 연구(28)에서 시호, 천궁이 95% 이상의 높은 판별 정확도를 나타낸 결과와 일치하였다. CE를 이용해 천궁의 원산지를 판별한 결과(29)는 60%대의 비교적 낮은 정확도를 보였다. 황기는 본 연구에서는 87.5%의 판별률을 나타내 원산지 판별이

가능하였고 ICP-AES를 이용하여 황기의 미량성분을 분석하여 principal component analysis(PCA) 방법(6)으로 통계 분석한 결과도 원산지 판별이 가능하였다. CE 및 NIRS를 이용한 황기 원산지 판별(30)에서 CE는 80%의 판별률을 NIRS는 97%의 판별정확도를 나타낸 결과가 보고되었다.

결과적으로 4 품목의 한약재 무기질 함량을 비교했을 때 원산지에 따라 함량에 차이가 있음을 알 수 있었고 이 자료들을 database화하여 통계 분석한 결과 90%대의 높은 판별정확도를 나타내 원산지 판별이 가능하였다. 또한, 본 연구방법의 신뢰성 검증을 위해 원산지가 정확한 국산과 수입산 시료를 선별하여 검증시료로 분석한 결과도 90% 이상의 높은 원산지 적중률을 나타내었다. 기존의 한약재 무기질 성분 분석에 관한 연구가 주로 ICP-AES, atomic absorption spectrometer(AAS)로 분석한 결과이고 건식법 또는 습식법 같은 별도의 전처리 과정이 필요하여 전처리 소요시간이 길고 실험 중 오차가 개입될 가능성이 높았지만 본 연구는 분석을 위해 이와 같은 전처리 과정이 필요없는 X-선 형광분석에 의한 비파괴분석법을 선택하여 분석의 신속성, 간편성 및 효율성을 기하였다. 또한, 일부 한약재 무기질함량 연구들이 원산지에 따라 한약재의 무기질 함유량에 차이가 있다는 점은 시사했었지만 본 연구처럼 이 무기질 함량을 이용해서 원산지 판별이 어느 정도 가능한지를 구별하는 정확도와 원산지를 모르는 미지의 시료에 대해 원산지를 판별하는 방법에 대해서는 거의 연구되지 않았다. 다만 항성분과 근적외선을 이용한 유기성분의 스펙트럼으로 원산지를 판별한 연구 사례가 있을 뿐이다. 그러므로 본 연구에서 사용한 정준판별분석의 통계학적 분석은 다른 원산지 판별연구에서와 같이 원산지 판별에 유용하게 활용될 수 있고 미지의 시료에 대해 원산지 판별이 가능하다는 점도 확인할 수 있었다.

요 약

방풍, 시호, 천궁, 황기, 한약재 국산과 수입산 307점을 대상으로 분석과정에서 특별한 전처리 과정이 필요없는 간편하고 신속한 비파괴 분석법을 사용하여 식물 생장에 필수 원소인 다량 무기질 P, S, K, Ca의 함량을 EDXRF로 측정하고 정준판별분석을 실시한 후 원산지 판별 가능성을 검토하였다.

국산 방풍의 P, S, K, Ca 함량은 평균 12.67%, 7.51%, 60.21%, 19.61%이었고 수입산은 평균 9.72%, 20.66%, 50.29%, 19.33%였으며 국산 방풍에는 P, K 함량이 수입산에 비하여 높게 존재하였고 S는 수입산에 많았으며 Ca는 유사하였고 전체 75점의 시료 중 70점의 원산지를 정확히 판별하여 93.3%의 매우 높은 판별정확도를 나타냈다.

국산 시호의 P, S, K, Ca 함량은 평균 8.91%, 6.42%, 50.18%, 34.48%였고 수입산 시호는 평균 4.35%, 12.16%, 43.40%, 40.09%이었다. 국산 시호에는 P, K 함량이 수입산보다 높았으며 S와 Ca는 수입산에서 더 높은 함량을 보였다. 국산과 수입산의 판별 정확도는 전체 70점의 분석 시료 중 67점의 원산지를 정확히 판별하여 95.7%의 높은 정확도를 나타냈다.

국산 천궁 P, S, K, Ca 함량은 평균 8.71%, 7.04%, 65.91%, 18.33%이었고 수입산 천궁은 평균 11.05%, 13.79%, 51.48%, 23.69%의 함량을 나타내었다. K 함량은 국산 천궁에서 수입산보다 높은 함량을 나타냈고 P, S, Ca는 수입산에서 더 높은 함량을 보여 전체 82점의 시료 중 81점의 원산지를 정확히 판별하여 98.8%의 가장 높은 판별정확도를 나타냈다.

국산 황기의 P, S, K, Ca 함량은 평균 15.52%, 17.38%, 54.74%, 12.36%이고 수입산은 14.20%, 25.59%, 45.16%, 15.05%이었다. 국산에서 K함량이 수입산보다 높은 함량을 보였으며 S, Ca는 수입산에서 국산보다 높은 함량을 나타내었고 P는 큰 차이가 없이 유사하였다. 전체 80점의 황기를 분석하여 70점의 원산지를 정확하게 판별하여 87.5%의 판별정확도를 보였다.

결론적으로 방풍, 시호, 천궁, 황기 모두에서 국산과 수입산 간에 높은 판별정확도를 나타내 원산지 판별이 가능함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 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. Am. Oil Chem. Soc. 16: 155-161 (1999)
2. Cho CH, Kim SJ, Kim HJ. Comparative studies on the discrimination of *Angelicae gigantis* radix by near-infrared spectroscopy, electronic nose and x-ray fluorescence spectrometry. Yakhak Hoeji 46: 161-167 (2002)
3. Kwon HS. Discrimination of oil seeds according to geographical origin using near infrared reflectance spectroscopy. J. Am. Oil Chem. Soc. 16: 21-24 (1999)
4. Noh BS, Ko JW, Kim SY, Kim SJ. Application of electronic nose in discrimination of the habitat for special agricultural products. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 1051-1057 (1998)
5. Kim EY, Kim JH, Chung KS, Rhyu MR. Development of the discrimination methods for geographical origin of bracken (*Pteridium aquilinum*) by capillary electrophoresis. Anal. Sci. Technol. 17: 192-197 (2004)
6. Kang MR, Lee IH, Jun H, Kim YS, Lee SC. Elemental analysis in Astragali radix by using ICP - AES and determination of the original agricultural place of oriental medicine by using a chemometrics. Anal. Sci. Technol. 14: 316-321 (2001)
7. Lee SR, Yoon ES, Shin SC. The mineral content of medical wild plant resources in Korea(I). J. Oriental Bot. Res. 3: 107-114 (1990)
8. Lee SR, Yoon ES, Shin SC. The mineral content of medical wild plant resources in Korea(II). J. Oriental Bot. Res. 3: 115-121 (1990)
9. Hwang JB, Yang MO, Shin HK. Survey for approximate composition and mineral content of medicinal herbs. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 671-679 (1997)
10. Lee SH, Kim HS, Kim YM, Kim WS, Won YJ, Chae GY, Kim OH, Park HJ, Jeong SW. Monitoring of pesticide residues in herbal medicines. J. Environ. Sci. 15: 811-817 (2006)
11. Park HM, Choi KH, Jung JY, Lee SD. Metal exposure through consumption of herbal medicine, and estimation of health risk among Korean population. Korean J. Env. Hlth. 32: 186-191 (2006)
12. Park SH, Jeong JY, Ryoo JJ, Lee NR, Yu IJ, Song KS, Lee YH, Han JH, Kim SJ, Park JS, Jung HK. The non - destructive determination of heavy metals in welding fume by EDXRF. J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg. 11: 229-234 (2001)
13. Kim YM. X-ray fluorescence spectrometry. J. Korean Inst. Metals 25: 218-222 (1987)
14. Laursen J, Vestergaard BT, Pind N, Karlsen K, Hansen HCB. Rapid method for EDXRF analysis of clayey and sandy soil. X-Ray Spectrom. 30: 186-189 (2001)
15. Noda T, Tsuda S, Mori M, Takigawa S, Matsuura-Endo C, Kim S-J, Hashimoto N, Yamauchi H. Determination of the phosphorus content in potato starch using an energy-dispersive x-ray fluorescence method. Food Chem. 95: 632-637 (2006)
16. Ekinci N, Ekinci R, Sahin Y. Determination of iodine and calcium concentrations in the bread improver using EDXRF. J. Quant. Spectrosc. Ra. 74: 783-787 (2002)
17. Anjos MJ, Barroso RC, Lopes RT, De Jesus EFO, Simabuco SM, Castro CRF. EDXRF analysis of red and white wines from Brazil. X-Ray Spectrom. 33: 407-409 (2004)
18. Perring L, Andrey D. ED-XRF as a tool for rapid minerals control in milk-based products. J. Agr. Food Chem. 51: 4207-4212 (2003)
19. Dogan O, Tirasoglu E. Determination of potassium, calcium and chlorine in some vegetables by EDXRF. J. Quant. Spectrosc. Ra. 101: 141-145 (2006)
20. Park MK, Lee HJ, Kim KJ, Moon YS. The correlation of heavy metal contents in herbal medicines and their soils at north Gyeongbuk area. J. Environ. Sci. 14: 185-192 (2005)
21. KIOM. Studies on Security of Quality Control and Safety in Traditional Medicine Herbs. Korean Institute of Oriental Medicine, Daejeon, Korea. pp.121-137 (1998)
22. Shin MK, Rhu SK, Rhu HY. Research on the survey of district characteristic production of medical using for oriental medical treatment. Theses Wonkwang University, Korea. 14: 151-185 (1980)
23. Kim NJ, Sim SB, Ryu JW, Kim JW, Hong ND. Studies on contents and elution of metals from crude drugs. J. Kyung Hee Univ. Med. Cent. 12: 105-113 (1996)
24. Pereira AMT, Brandao PRG. Statistical validation of standardless and standard-based analysis by X-ray fluorescence spectrometry in iron ores characterisation. Miner. Eng. 14: 1659-1670 (2001)
25. Omote J, Kohno H, Toda K. X-ray fluorescence analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of the elemental composition in plant samples. X-ray Fluorescence Spectrom. 307: 117-126 (1995)
26. Yu IS. Analysis of minerals and pesticide residue in medicinal plants. PhD thesis, Graduate School Dankook University, Seoul, Korea (2006)
27. Lee SS. The study on trace elemental distribution in hair based on inhalation and ingestion environment. MS thesis, Graduate School Yonsei University, Seoul, Korea (2001)
28. Cho CH. Discrimination of umbelliferous herbal medicines by near-infrared spectrometry and pattern recognition method. PhD thesis, Graduate School Dongduk Women's University, Seoul, Korea (2003)
29. Kim JH, Kim EY, Jeong KS, Rhyu MR. Discrimination of geographical origin for *Ligusticum* root (*Ligusticum wallichii*) by capillary electrophoresis. J. Korean Agric. Chem. Soc. 46: 380-384 (2003)
30. Kim EY, Kim JH, Lee NY, Kim SJ, Lyu ML. Discrimination of geographical origin for *Astragalus* root (*Astragalus membranaceus*) by capillary electrophoresis and near-infrared spectroscopy. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 818-824 (2003)