

## 에너지 분산형 X-선 형광분석기를 이용한 황금의 원산지 판별

문지영<sup>1,2\*</sup> · 이예지<sup>1</sup> · 강정미<sup>1</sup> · 조순준<sup>1</sup> · 노봉수<sup>2</sup>

<sup>1</sup>국립농산물품질관리원 시험연구소, <sup>2</sup>서울여자대학교 식품공학과

### Discrimination of Geographical Origin for *Scutellaria baicalensis* Using Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer

Ji Young Moon<sup>1,2\*</sup>, Ye Ji Lee<sup>1</sup>, Jung Mi Kang<sup>1</sup>, Soon Jun Cho<sup>1</sup>, and Bong Soo Noh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Experiment Research Institute of National Agricultural Products Quality Management Service

<sup>2</sup>Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University

**Abstract** A discrimination technique for domestic and imported *Scutellaria baicalensis* was developed using an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (ED-XRF). Mineral content ratios, of a total of 43 species, including P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, and Zn, were measured among 204 samples. Macro element content ratios and trace element content ratios were determined using the standardless fundamental parameters (SLFP) analysis. Inorganic element ratios of P, S, K, Ca, Cl, Mn, and Fe were significantly different between domestic and imported samples. The result from the canonical discriminant analysis showed that the accuracy of geographical origin discrimination was 95.15%; the correlation coefficient was 0.888. It was concluded that this technique could be used as a useful method in discriminating the geographical origins between domestic and imported *Scutellaria baicalensis*.

**Keywords:** *Scutellaria baicalensis*, energy dispersive x-ray fluorescence, standardless fundamental parameters, canonical discriminant analysis, geographical origin

## 서 론

황금(黃芩)의 기원 식물은 꿀풀과에 속하는 속썩은풀(*Scutellaria baicalensis* Georgi)의 뿌리로서 그대로 또는 주피를 제거하여 건조한 것을 말하며, 대한약전, 중국약전, 일본약국방 등 여러 국가의 공정서에 모두 수재되어 있는 상용약재이다(1). 황금은 우리나라를 비롯 중국, 몽골 및 시베리아 동부 등지에 분포하고 있으며, 중국의 산서성에서 가장 많이 생산되고 있다.

최근 중국산 한약재가 한약재용 또는 식품용으로 수입되어 원산지를 국산으로 허위 표시하여 판매하는 일이 자주 발생하여 유통질서를 어지럽히고 있다. 국립농산물품질관리원에서는 농산물의 부정유통을 방지하고 국내 재배농가와 소비자 보호를 위하여 1994년부터 원산지표시제도에 의한 원산지 단속업무를 해오고 있으며, 농수산물의 원산지 표시에 관한 법률이 제정되어 2010년 8월부터 시행되고 있다.

황금은 원산지 단속을 위한 육안식별 방법이 개발되어 있다. 황금의 육안에 의한 형태적 특성을 비교해 보면 국내산 황금은 대부분 표면이 녹색을 띤 황갈색이고 단면은 황색이나, 중국산 황금은 표면이 어두운 적갈색이고 내부는 코르크질화 되어 암갈

색 또는 흑갈색이다(1). 이러한 형태적 특성에 의한 원산지 판별은 그 기준이 모호하고 주관적인 방법으로 사법처리를 위한 자료로 활용하기에는 어려움이 있어 객관적인 방법에 의한 원산지 판별방법이 요구되고 있다.

황금의 원산지 판별을 위해 근적외선분광분석기(near-infrared spectroscopy, NIRS), 모세관전기영동(capillary electrophoresis, CE), 고성능액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC), 핵자기공명분광법(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR), 열분해질량분석기(pyrolysis mass spectra) 등 다양한 이화학적 분석법을 이용한 연구가 수행되어 왔다(2-5). 이러한 방법들은 황금의 유기성분 차이에 의한 원산지 판별을 시도하였으나, 황금의 무기성분 차이에 의한 원산지 판별은 시도되지 않았다. 다만, 재배 토양의 토성 및 시비(施肥)조건이 황금의 생육, 수량 및 품질에 미치는 영향에 대한 연구에서 뿌리의 질소와 칼륨 함량을 분석한 사례는 보고된 바 있다(6).

유도결합플라즈마 원자방출분광법(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, ICP-AES)으로 황금의 미량 금속성분 10종을 분석하여 원산지 판별이 가능함을 확인한 바 있다(7). 하지만, ICP-AES를 이용한 무기성분 분석법은 X-선 형광분석기를 이용한 분석법에 비해 산분해에 의한 전처리 작업이 복잡하고, 유해가스 발생 및 시간이 많이 소요되는 단점이 있다. X-선 형광분석기는 시료에 함유된 무기성분들이 방출하는 고유의 형광 X-선 정보를 바탕으로 신속하게 분석할 수 있다.

Noh와 Kim(8)은 X-선 형광분석기를 이용하여 길경의 원산지 판별을 하였고, Jeong 등(9)은 방풍, 시호, 천궁, 황기 등의 한약재에서 무기성분을 분석하여 원산지 판별 연구를 수행한 바 있다.

본 연구에서는 객관적인 이화학적 분석법에 의한 신속한 원산지

\*Corresponding author: Ji Young Moon, Experiment Research Institute of National Agricultural Products Quality Management Service, Seoul 150-043, Korea  
Tel: 82-2-2165-6062  
Fax: 82-2-2165-6043  
E-mail: jymoon76@korea.kr  
Received March 12, 2011; revised May 16, 2012;  
accepted May 19, 2012

**Table 1. Analysis conditions of ED-XRF<sup>1)</sup>**

Voltage	Current	Beam filter	Live time	Limit
20 kV	250 $\mu$ A	None	100 s	50 kCps <sup>2)</sup>
50 kV	250 $\mu$ A	Cu 250 $\mu$ m	100 s	50 kCps
40 kV	250 $\mu$ A	Al 500 $\mu$ m	100 s	50 kCps

<sup>1)</sup>Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer.

<sup>2)</sup>kCps (Kilo count per second): Unit of intensity, the number of photo-electrons.

지 판별을 위하여 에너지 분산형 X-선 형광분석기를 이용하여 황금의 무기성분을 분석하여 국산과 중국산 황금의 원산지를 판별하고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 시료

국산 황금(108점)은 국립농산물품질관리원의 전국 9개 지원 및 현지 출장소의 도움을 받아 산지에서 수집 또는 경동시장에 유통 중인 시료를 구입하였고, 중국산 황금(98점)은 국내 유통시장에서 주로 구입하였고 시료 일부는 중국 현지출장을 통하여 확보하였다.

황금 100 g을 수분함량 10% 이하로 열풍건조기에서 건조하여 Food Mixer(FM-681, Hanil, Seoul, Korea)로 1분 정도 조분쇄, Cyclone-Mill(UDY corporation, Fort Collins, CO, USA)로 미분쇄한 후, 20 mesh 이하의 분말을 분석시료로 사용하였다.

#### ED-XRF에 의한 분석

분말시료 5.0 g을 칭량하여 내경이 33 mm인 일회용 알루미늄 시료 용기에 담아 시편제작기(35T Automated X-Press, SPEX Sampleprep, Metuchen, NJ, USA)를 이용하여 20톤의 압력으로 0.3분 간 압착하여 펠렛(pellet)을 만들어 에너지 분산형 X-선 형광분석기(S2 Ranger, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany)로 분석하였다. X-선 형광분석기 분석조건은 Table 1과 같다.

국산과 중국산 시료의 정성분석으로 원산지별 공통으로 함유하고 있는 분석원소 43종을 선택하여 S2 Ranger의 분석용 소프트웨어인 Spectra EDX(Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany)의 반정량법인 standardless fundamental parameters (SLFP)방법을 이용하여 각 무기질의 상대적 함량비를 산출하였다. SFLP법은 분석 시료와 동일한 matrix 조성을 갖는 표준물질이 없을 경우 식물과 암석 등 시료에서 구성원소의 정성 및 정량분석을 위해 이용되고 있다(10-11).

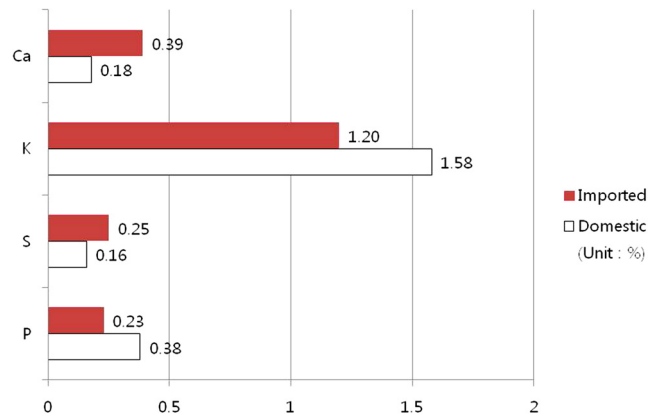
#### 통계분석

SLFP방법으로 국산과 중국산 시료에서 검출된 총 원소의 합이 100%라고 가정하고 얻은 각 원소별 상대함량을 UNISTAT(Ver 5.6., Unistat Ltd., London, UK)를 이용하여 정준판별분석(canonical discriminant analysis)으로 통계 처리하였다. 이 방법은 두 개의 이상의 모집단에서 추출된 다변량 관측치들의 정보를 이용하여 다변량 관측치들이 어느 모집단에서 추출된 것인가를 결정해 줄 수 있는 기준(판별함수)을 만들고, 이것을 새로운 개체가 유입되었을 때 적용하여 판별이나 예측에 활용하는 통계분석 방법이다.

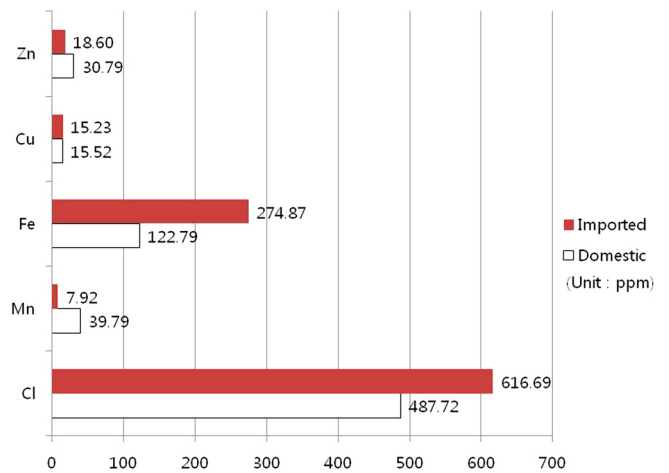
### 결과 및 고찰

#### 무기원소 함량비 분석

국산 황금 108점과 중국산 황금 98점의 무기원소를 에너지 분



**Fig. 1. Comparison of macro element contents between domestic and imported *Scutellaria baicalensis*.**



**Fig. 2. Comparison of trace element contents between domestic and imported *Scutellaria baicalensis*.**

산형 X-선 형광분석기를 이용하여 총 43종의 원소를 분석하였다. 그 중에는 식물체가 성장하기 위해 반드시 필요한 16가지 필수 원소(H, B, C, N, O, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo) 중에서 에너지 분산형 X-선 형광분석기로 측정이 가능한 다량원소 4성분(P, S, K, Ca)과 미량원소 6성분(Cl, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo)이 포함되었다. 국산과 중국산 황금에서 식물체의 다량원소 중 P의 경우 국산 0.38%이고 중국산 0.23%이었고, S은 국산 0.16%이고 중국산 0.25%였다. K는 국산 1.58%이고 중국산 1.20%였고, Ca는 국산 0.18%이고 중국산 0.39%로 함량차이가 나타났으며, 특히 K에서 함량차이가 크게 나타났다(Fig. 1). 또한 식물체 필수원소 중 미량원소의 함량차이도 검출한계 미만으로 측정된 Mo를 제외하고 Cl는 국산 487.72 ppm이고 중국산 616.69 ppm이었고, Mn은 국산 39.79 ppm이고 중국산 7.92 ppm이었으며, Fe은 국산 122.79 ppm이고 중국산 274.87 ppm으로 나타나 큰 차이를 보여주었다. Cu는 국산 15.52 ppm이고 중국산 15.23 ppm으로 함량이 비슷하여 차이가 거의 없었으며, Zn은 국산 30.79 ppm이고 중국산 18.60 ppm으로 나타났다(Fig. 2).

식물에서 무기양분의 흡수는 작물과 계절에 따라 차이가 있고, 근권온도, pH, 토양의 무기양분 조성과 농도 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(12-15). 또한 식물은 대부분 기온과 근권온도가 적은 범위를 벗어나면 양분과 수분의 흡수가 저해되는 것으로 알려져 있다(16). Seo 등(17)이 담액 수경재배시 양액

**Table 2. Results from the canonical discriminant analysis presenting the accuracy of geographical origin discrimination between domestic and imported *Scutellaria baicalensis***

Classification	No. of samples			Correctly classified (%)	
	Total	Domestic	Imported		
Total	206	108	98	95.15	
Discriminant result	Domestic	108	100	8	92.59
	Imported	98	2	96	97.96

**Table 3. Comparison of discriminant scores between domestic and imported *Scutellaria baicalensis* using results from canonical discriminant analysis**

Parameters	Score	
Distance between centroids	3.8506	
Discriminant Score	Domestic	-1.8318
	Imported	2.0188

농도 처리가 혼식한 싹 채소류와 허브류의 생육과 무기양분 흡수에 미치는 영향을 연구한 결과, P 함량은 계절과 작물별로 일정한 경향이 없었으며 양액의 농도가 높을수록 높아지는 경향을 보였고, K 함량은 여름철보다는 가을철에 재배된 작물에서 함량이 높았고 작물별로 흡수 차이가 크다고 하였다. 일반적으로 K의 경우 흡수 및 이동성이 좋은 원소로 생육이 양호할수록 체내 농도가 높다고 하였다(13). 따라서, 국산과 중국산 황금에서 식물체의 무기원소 함량차이가 나타난 것은 우리나라와 중국의 재배지역의 기온 및 근권온도, 토양의 무기양분 조성과 농도, 재배시기 및 재배방법의 차이 등에 의해 나타난 것이라고 사료된다.

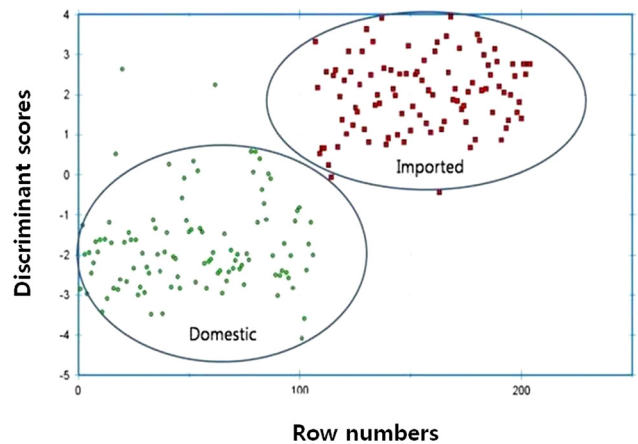
#### 정준판별분석을 통한 황금의 원산지 판별

총 43종의 원소를 분석하여 반정량분석법을 이용하여 얻은 상대함량을 통계 분석한 결과 황금의 원산지 판별정확도가 Table 2에서 보는바와 같이 국산시료 108점 중 8점을 수입산으로 판별하였고, 수입산 98점 중 2점을 국산으로 판별하여 95.15%의 판별정확도를 나타냈고 상관계수는 0.888이었다.

무기원소의 함량비 분석 결과값을 독립변수(판별변수)로 UNISTAT 소프트웨어를 이용하여 정준판별분석을 수행한 결과는 Table 3과 같다. 판별계수(discriminant score)는 두 그룹을 판별하기 위한 함수값으로 얻어지는데 판별하고자 하는 두 그룹이 가장 잘 구분될 수 있는 각 그룹의 중심값을 의미하며, 국산 황금의 판별계수(discriminant score)는 -1.8318이었고, 중국산 황금의 판별계수(discriminant score)는 2.0188이었다. 95.09%의 판별정확도로 구분된 두 그룹간의 거리는 3.8506이었으며, 보통 이 값이 2이상이면 두 그룹으로 구분이 가능한데 두 그룹간의 거리 값이 클수록 판별구분이 잘 된 것으로 판단한다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 수입산과 국산이 2개의 그룹으로 뚜렷하게 구분되고 있음을 알 수 있다.

에너지 분산형 X-선 형광분석기를 이용하여 원산지 단속을 위한 검정업무에 적용 가능할 것으로 판단되었고, 이는 Jeong(9)이 에너지 분산형 X-선 형광분석기를 이용하여 방풍, 시호, 천궁 한약재에서 얻은 원산지 판별 연구결과와 비슷한 판별정확도를 보여주었다.

Noh와 Kim(8)는 길경에서 전자코와 X-선 형광분석광도계(XRF)



**Fig. 3. Plot of canonical discriminant analysis of geographical origin for *Scutellaria baicalensis* by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer.**

를 이용한 분석 데이터를 종합적으로 통계처리 하여 정확도를 향상시킨 사례가 있고, 전자코로 영지, 참깨, 칩과 같은 특용작물의 산지판별 연구를 수행한 바 있는데(18), 황금도 타 장비에 의한 분석결과와 종합적인 통계처리 방법 등의 연구를 수행하여 판별 정확도를 보다 향상시키는 연구가 이루어져야 할 것이다.

본 연구를 통하여 에너지 분산형 X-선 형광분석기에 의한 황금의 원산지 판별 가능성을 확인하였고, 이러한 이화학적 분석법은 원산지 단속업무에 활용도가 높을 것으로 기대된다.

## 요 약

에너지 분산형 X-선 형광분석기를 이용하여 국산과 수입산 황금의 원산지 판별 기술을 개발하였다. P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn 등 총 43종의 무기성분 함량을 총 206개의 시료에서 측정하였다. 특히 국산과 수입산 시료 간에 함량비 차이가 크게 나타난 무기원소는 P, S, K, Ca, Cl, Mn, Fe 등 이었다. 다량원소에서 P의 경우 국산은 0.38%이고 중국산은 0.23%이었고, S은 국산이 0.16%이고 중국산이 0.25%였으며, K은 국산은 1.58%이고 중국산은 1.20%, Ca은 국산은 0.18%, 중국산이 0.39%로 나타나 큰 차이를 보여주었다. 미량원소에서도 Cl의 경우 국산은 487.72 ppm이고 중국산은 616.69 ppm이었고, Mn은 국산이 39.79 ppm이고 중국산이 7.92 ppm, Fe은 국산은 122.79 ppm이고 중국산은 274.87 ppm으로 나타나 국산과 중국산 황금의 미량원소 함량비 차이를 보여주었다. Spectra EDX의 반정량법인 standardless fundamental parameters (SLFP)방법을 이용하여 원소별 상대적 함량 백분비를 얻은 다음, 다변량 분석 중의 한 방법인 정준판별분석법으로 분석하여 원산지를 판별하였다. 국산 시료 108점 중 8점을 중국산으로 판별하였고, 중국산 98점 중 2점을 국산으로 판별하여 95.15%의 판별정확도를 나타냈고 상관계수는 0.888이었다. 에너지 분산형 X-선 형광분석기에 의한 원산지 판별 기술이 황금의 원산지 판별에 유용하게 사용될 수 있다고 판단된다.

## 문 헌

- Kim HS, Han HS, Lee YJ. A study on a morphological identification of *Scutellariae radix*. Korean J. Herbol. 23: 33-40 (2008)
- Rim CY. Geological discrimination of crude drugs by Near-Infrared spectroscopy and factor analysis. MS thesis, Sookmyung

- Women's University, Seoul, Korea (2000)
3. Myuonng NH, Kim HJ. Studies on the comparison of *Scutellariae radix* analysis by CE and HPLC. *Yakhak Hoeji* 43: 429-436 (1999)
  4. Rhee JS, Woo ER, Kim NH, Lee EJ, An DK, Lee JH, Park SK, Park HK. A study on qualitative and quantitative analysis of major ingredients in *Scutellariae radix*. *Anal. Sci. Technol.* 10: 91-104 (1997)
  5. Lee JG, Park MS, Lim JH, Park JH, Kwon SW. Multivariate analysis of pyrolysis mass spectra of *Scutellaria baicalensis* to identify its origin. *Korean J. Pharmacogn.* 41: 303-307 (2009)
  6. Kim MS, Park JH, Chung BJ, Park GC, Park TD, Kim SC, Shim JH. Effect of soil textures and fertilizes application conditions on the growth, yield and quality of *Scutellaria baicalensis* G. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 9: 91-98 (2001)
  7. 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)
  8. Noh BS, Kim SJ. Discrimination of habitat for platycodon using electronic nose and X-ray fluorescence spectrometer. *Daesan Report* 9: 145-150 (2001)
  9. Jeong MS, Lee SB. Discrimination of geographical origin for herbal medicine by mineral content analysis with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer. *Korean J. Food Sci. Technol.* 40: 135-140 (2008)
  10. 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)
  11. 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)
  12. Järval M, Pöldma P. Contents of plant nutrients in vegetables depending on various lime materials used for neutralizing bog peat. *Agron. Res.* 2: 39-48 (2004)
  13. Marschner H. *Mineral Nutrition of Higher Plants (2<sup>nd</sup>)*. Academic Press, London, UK. pp.18-78 (1995)
  14. Park SK, Kim KY. *Hydroponics*. Oseong Press, Seoul, Korea. pp.132-156 (1991)
  15. Yildirim E, Dursun A, Turan M. Determination of nutrition contents of the wild plants used as vegetables in upper Coruh vally. *Turk. J. Bot.* 25: 367-371 (2001)
  16. Nakano U. Response of tomato root systems to environmental stress under soilless culture. *JARQ* 41: 7-15 (2007)
  17. Seo TC, Rho MY, Gang NJ, Lee SC, Choi YH, Yun HK. Effect of Nutrient solution concentration on the growth and mineral uptake of various wrap-up vegetables and herbs grown with mixed planting in DFT hydroponics. *J. Bio-Environ. Con.* 16: 395-406 (2007)
  18. 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)