

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

연세대학교 생활환경대학원

기능성식품영양 전공

정 명 실

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

지도 : 이 수 복 교수

이 논문을 석사학위 논문으로 제출함

2007년 7월 일

연세대학교 생활환경대학원

기능성식품영양 전공

정 명 실

# 정명실의 석사 학위논문을 인준함

심사위원 \_\_\_\_\_ 인

심사위원 \_\_\_\_\_ 인

심사위원 \_\_\_\_\_ 인

연세대학교 생활환경대학원

2007년 7월 일

## 감사의 글

늦은 나이에 학문을 다시 시작하여 2년 6개월 동안 힘들고 어려운 시간이었지만 이렇게 논문을 완성하게 되니 그동안의 시간들이 모두 소중하고 뜻 깊었던 것 같습니다.

본 논문이 완성되기까지 언제나 격려해 주시고 세심하게 논문 지도를 해주신 이수복 교수님, 이재환 교수님, 김용노 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 뵈게 될 때마다 항상 반가이 맞아주시고 격려해주신 박태선 교수님, 전혜승 교수님, 이민준 교수님께도 감사드립니다.

직장업무와 병행하여 학업을 무사히 마칠 수 있도록 배려해 주신 김상범 소장님과 원산지 검정팀 팀장님 이하 직원 여러분들, 또한 대학원 진학을 권유하신 정태균 소장님과, 늦게 시작한 배움의 길에 용기를 주신 유평식 팀장님께 감사드립니다. 그리고 관심과 도움을 준 김선재, 정진기, 김선미, 정현정님에게 고마움을 전합니다. 논문의 교정을 꼼꼼히 도와준 친구 곽현정과 어려울 때 마다 위로해준 김현정, 전보옥에게도 고마움을 표합니다.

대학원 진학을 누구보다도 기뻐하시고 자랑스러워하신 아버지와 항상 공부 하기가 힘들진 않는지, 늘 자식걱정만 하시는 어머니에게 말로 표현할 수 없을 만큼 감사의 마음을 전합니다. 이제는 자식들의 보살핌을 받아야 할 만큼 몸도 불편하시고 연로하시지만 언제나 저에게 큰 힘이 되어 주셨습니다. 그리고 동생일이라면 조언을 아끼지 않은 혜금언니, 순영언니에게도 고마움을 전합니다.

평범하게 살아가는 것이 가장 행복한 일이고, 어렵다는 것을 깨닫는데 도움을 주시고, 이제는 내 스스로에게 만족하며 모든 일상에 감사한 마음을 갖게 해준 분들과 함께 기쁨을 나누고 싶습니다.

# 차 례

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| 차 례 .....                  | i         |
| List of Tables .....       | iii       |
| List of Figures .....      | iv        |
| 국문 요약 .....                | v         |
| <br>                       |           |
| <b>제 1 장 서 론 .....</b>     | <b>1</b>  |
| <br>                       |           |
| <b>제 2 장 재료 및 방법 .....</b> | <b>5</b>  |
| 2.1 실험 재료 .....            | 5         |
| 2.1.1 한약재 선정 .....         | 5         |
| 2.1.2 시료 수집 .....          | 7         |
| 2.1.3 분석 기기 .....          | 11        |
| 2.2 실험 방법 .....            | 13        |
| 2.2.1 시료 준비 .....          | 13        |
| 2.2.2 분석 조건 .....          | 13        |
| 2.2.3 분석 원소 .....          | 15        |
| 2.2.4 함량비 계산 .....         | 15        |
| 2.2.5 통계 분석 .....          | 16        |
| <br>                       |           |
| <b>제 3 장 결과 및 고찰 .....</b> | <b>17</b> |
| 3.1 다량 무기질 함량 .....        | 17        |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 3.2 다변량 판별분석을 통한 한약재의 원산지 판별 ..... | 26 |
| <b>제 4 장 결 론</b> .....             | 44 |
| <b>참고 문헌</b> .....                 | 46 |
| <b>ABSTRACT</b> .....              | 51 |

## List of Tables

|   |    |
|---|----|
| Table 1. Sampling localities of herbal medicines .....                  | 8  |
| Table 2. Classification by the origin of samples .....                  | 10 |
| Table 3. Instrumental parameters of EDXRF analysis .....                | 14 |
| Table 4. Macromineral contents of Saposhnikoviae Radix .....            | 19 |
| Table 5. Macromineral contents of Bupleuri Radix .....                  | 20 |
| Table 6. Macromineral contents of Cnidii Rhizoma .....                  | 21 |
| Table 7. Macromineral contents of Astragali Radix .....                 | 22 |
| Table 8. Summary of analytical results for herbal medicines .....       | 23 |
| Table 9. Discriminant analysis of Saposhnikoviae Radix .....            | 32 |
| Table 10. Discriminant analysis of Bupleuri Radix .....                 | 34 |
| Table 11. Discriminant analysis of Cnidii Rhizoma .....                 | 36 |
| Table 12. Discriminant analysis of Astragali Radix .....                | 38 |
| Table 13. Summary of analytical results for discriminant analyses ..... | 40 |

## List of Figures

|   |    |
|---|----|
| Fig. 1. X-ray fluorescence process of atom .....  | 12 |
| Fig. 2. X-ray fluorescence spectrum of Saposhnikoviae Radix .....                                     | 24 |
| Fig. 3. X-ray fluorescence spectrum of Bupleuri Radix .....   | 24 |
| Fig. 4. X-ray fluorescence spectrum of Cnidii Rhizoma .....   | 25 |
| Fig. 5. X-ray fluorescence spectrum of Astragali Radix .....  | 25 |
| Fig. 6. Comparison of discriminant scores between domestic and imported<br>Saposhnikoviae Radix ..... | 28 |
| Fig. 7. Comparison of discriminant scores between domestic and imported<br>Bupleuri Radix .....       | 28 |
| Fig. 8. Comparison of discriminant scores between domestic and imported<br>Cnidii Rhizoma .....       | 29 |
| Fig. 9. Comparison of discriminant scores between domestic and imported<br>Astragali Radix .....      | 29 |



## 국 문 요 약

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

에너지분산형 X-선 형광분석기(Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer; EDXRF)로 한약재 방풍, 시호, 천궁, 황기 4종 307점을 대상으로 국산과 수입산의 원산지 판별방법을 연구하였다. 원산지에 따라 토양, 기후조건, 재배환경이 다르므로 식물성 한약재가 흡수하는 무기 영양성분에도 차이가 있다는 점에 착안하여 식물 생육에 필수 원소 중 다량무기질인 P, S, K, Ca를 분석원소로 선택하고 건식법이나 습식법 같은 무기분석에서의 전처리과정이 필요 없고, 비파괴분석이 가능한 EDXRF 분광기를 이용하여 분석하였다.

먼저, 국산과 수입산의 정성분석으로 원산지별 공통으로 함유하고 있는 무기질을 분석원소로 선택하고 Standardless Fundamental Parameters (SLFP)방법으로 각 무기질의 함량비를 구하였다. 그리고 이 자료를 database화 하여 국산은 1 group, 수입산은 2 group, 검증시료는 -1로 집단변수를 부여하고 정준판별분석에 의한 통계분석을 실시하여 판별정확도를 산출하고 검증시료로 검증한 후 원산지 판별 가능성 여부를 검토하였다. 분석결과, 방풍은 국산에서 P, K 함량이 수입산에 비하여 높게 존재하였고, S는 수입산에 더 많았으며, 전체 75점의 시료 중 70점의 원산지를 정확히 판별하여 93.33%의 매우 높은 판별정확도를 나타냈다. 시호는 국산에 P, K 함량이 수입산보다 높았으며 S와 Ca는 수입산에서 더 높은 함량을 보여 전체 70점 중 67점의 원산지를 정확히

판별하여 95.71%의 높은 정확도를 나타냈다. 천궁은 국산에서 K 함량이 수입산 보다 높았고 P, S, Ca는 수입산에서 더 높은 함량을 보여, 전체 82점의 시료 중 81점의 원산지를 정확히 판별하여 98.78%의 가장 높은 판별정확도를 나타냈다. 황기는 국산에서 K 함량이 수입산 보다 높았고, S, Ca는 수입산에서 국산보다 높은 함량을 나타내 전체 80점 중 70점의 원산지를 정확하게 판별하여 87.50%의 판별정확도를 보였다.

결론적으로 EDXRF에 의한 분석을 통하여 방풍, 시호, 천궁, 황기 한약재는 원산지에 따라 다량무기질 P, S, K, Ca의 함량비에 유의적인 차이가 있음이 밝혀졌고, 정준판별분석을 거쳐 국산과 수입산의 높은 판별정확도를 확인 할 수 있었다. 따라서, EDXRF는 신속한 비파괴분석으로 한약재의 원산지 판별에 신뢰도가 높은 활용가능성을 나타내었다.

---

핵심되는 말 : 에너지분산형 X-선형광분석기(EDXRF), 한약재, 다량무기질, 원산지, 함량비, 판별정확도

## 제 1 장 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. 우리나라는 예로부터 질병 치료와 건강을 위해 한약재의 사용이 보편화 되어왔고, 최근에는 환, 탕약 등 한의학적인 용도 뿐 아니라 건강기능식품 및 생약을 원료로 한 다양한 제품과 차, 음료와 같은 기호식품까지 그 활용도가 증가하고 있다. 또한, 현대의학이 가지고 있는 질병치료의 문제점과 부작용을 보완하고자 한의학에 대한 관심이 높아지면서 점점 한약재의 수요는 증가하고 있다.

하지만, 국내에서 생산되는 한약재의 종류 및 생산량은 감소하는 추세이고, 무역자유화에 따른 수입개방 등 시대적인 흐름과 맞물려 한약재의 수입량이 해마다 증가하고 있다. 정부에서는 “한약재 수급 및 유통관리 규정”을 제정하여 국내에서 상당량이 재배 또는 채취되거나 국내생산량이 소요량을 초과하는 것으로서 품질이 우수한 품목에 대해 수급조절품목으로 지정하고 수입량을 조절하여 국내한약재의 생산·연구 및 품종개발을 유도하고 원활한 공급기반을 조성함으로써 유통한약재의 품질향상과 가격의 안정을 기할 수 있도록 하고 있다(1).

하지만, 수급조절품목에서 제외된 한약재의 경우는 수입개방이 확대됨에 따라 값싸고 품질관리가 제대로 이루어지지 않은 수입산 한약재의 범람으로 국내 한약재 생산기반을 위태롭게 하고 있다.

한약재는 국민 건강과 직결된 의약품으로써 재배나 유통과정에서 원산지를 반드시 밝히도록 되어 있으나 국산한약재의 가격이 수입산 한약재에 비해 평균 2~5배 고가이므로 시세차익을 노려 수입산 한약재를 국산으로 둔갑시켜 판매하는 경우가 늘고 있다. 한약재는 관능검사만으로 정확한 원산지를 판단하기 어렵고 전문가가 아닌 일반인이 육안으로 원산지를 정확히 파악하기는 더더욱 어렵다. 따라서, 의도적으로 원산지를 속여 국산으로 허위 표시하여 판매하기가 쉽다.

또한, 한약재는 원산지에 따른 기원, 즉 식물 종(species)이 다름으로 인한 약재의 효능과 성분 차이가 있어, 본초학적인 분류 및 약효에 근거한 응용을 위해서는 약용식물의 식물분류학적인 종, 품종 등 기원이 분명하여야 정확한 한약재의 약리 효과를 기대할 수 있는데, 수입한약재의 공급이 증가하는 최근에는 한약재가 오용 및 남용될 우려가 있다(2). 따라서, 점점 증가하는 수입 한약재가 국산한약재로 불법 유통됨을 방지하고, 원산지나 재배조건에 따라 발생하는 성분차이를 효율적으로 구분할 수 있는 신속 정확하고 과학적인 원산지 판별방법 개발이 필요하다.

원산지란 어떤 물품이 성장하거나 생산, 제조 또는 가공된 지역을 말하며 여기서 지역은 국제적 거래에 있어서 그 물품이 생산된 정치적 실체를 지닌 국가를 가리키고, 국내적으로는 지역 또는 지방을 의미한다(3). 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 발생하

기 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 700-2500nm 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 혼합 판별(4), 당귀(5), 참깨(6)의 원산지 판별 가능성을 제시하였다. 또한, 전자코를 이용하여 영지, 참깨, 칩의 향기성분을 측정하여 국산과 수입산의 판별을 검토한 바 있다(7). 그 밖의 원산지 판별방법으로는 유전자 분석법을 이용한 인삼류 판별(8), 모세관전기영동(Capillary Electrophoresis; CE)을 이용한 한국산과 중국산 고사리에 대한 원산지 판별(9), 유도결합플라즈마 원자방출분광법(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy; ICP-AES)을 이용한 황기 속에 함유된 원소 성분 분석과 Chemometrics를 이용한 한약재의 원산지 규명(10) 연구가 있다.

대부분 한약재에 대한 연구는 한약재의 화학성분, 기능성 및 질환과 관련된 약리작용에 관한 연구가 주를 이루고 있으며, 신체 조직구성과 기능을 조절하는 필수 영양소로서 결핍과 과잉시 건강에 위대한 영향을 주는 무기질에 대한 연구는 국산 한약재 85종의 무기물 함량에 관한 연구(11),(12), 약초중의 일반성분 및 무기질 함량조사에 관한 연구(13)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(14)이나 중금속분석과 같은 유해성분 분석에 관한 연구(15)가 있을 뿐이다.

본 연구에 사용된 EDXRF(Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer)는 주로 시멘트의 황과 칼슘 함량측정(16), 중금속분석(17), 금속재료분석(18), 지질시료 조성분석(19), 보석류, 유리, 요업재료 등의 품질보증을 위한 분석 등에

주로 사용되어 왔으며, 최근에는 특정유해물질 사용제한지침(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(20), 제빵개량제 조성원소 I와 Ca 분석(21), 시판되는 포도주에서 V, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb 같은 다원소의 분석(22), 우유를 재료로 사용한 제품에서 P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn의 신속 분석을 통한 품질관리(23), *Urticae dioico* L. *Spinacia oleracea* L.에서 K, Ca, Cl의 측정(24) 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 산 분해와 같은 전처리 과정이 필요 없어 간편하므로 전처리과정에서 발생하는 오차가 적으며, 분석 비용이 저렴하고, 분석 소요시간이 빠르고 여러 무기원소의 동시 분석이 가능한 비파괴분석법이다. 그러나, 아직까지 EDXRF를 이용해서 국산과 수입산 한약재의 무기질의 함량비를 비교해 원산지 판별 방법을 연구한 사례는 없었다.

따라서, 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) 함량비율을 분석하여 한약재의 원산지 판별 가능성을 검토하고자 하였다.

## 제 2 장 재료 및 방법

### 2.1 실험 재료

#### 2.1.1 한약재 선정

국내에 유통되는 한약재의 국내 생산량과 수입량을 비교하여 그 중 유통량이 많은 품목 중 방풍, 시호, 천궁, 황기 4품목 307점을 대상으로 하였고, 품목별 간략한 문헌조사 내용은 다음과 같다(2,25~28).

##### 2.1.1.1 방풍 (防風, *Saposhnikovia Radix*)

미나리과(Umbelliferae) 방풍(*Saposhnikovia divaricata* Schisikin)의 뿌리 및 뿌리줄기로 다년생 초본이며 30~80cm의 높이로 곧게 자라고 줄기는 홀로 나와 가지를 뻗는다. 뿌리는 굵고 수직으로 뻗으며, 줄기 아래에는 갈색의 섬유상엽병의 잔여물이 있다. 꽃은 7~8월에 백색으로 피며 분과는 편평한 넓은 타원형이다. 가을에 뿌리를 캐어 줄기와 잔뿌리 잎꼭지를 다듬어 물로 씻은 다음 햇볕에 말려 약재로 사용하며 경북, 평북, 함북의 건조한 초원이나 산기슭에서 자라며, 만주, 중국, 몽고, 시베리아에 분포한다. 해독, 진통, 이뇨, 풍병, 신경통, 관절염 등에 효과가 있다.

### 2.1.1.2 시호 (柴胡, *Bupleuri Radix*)

미나리과(Umbelliferae) 시호(*Bupleurum falcatum* Linne) 및 그 변종식물의 뿌리를 기원으로 하며, 40~60cm까지 자라고 굵고 짧으며 줄기 잎은 바늘 모양이다. 꽃은 8~9월에 원줄기 끝과 가지 끝에서 노란색으로 피고 열매는 타원형으로 9월에 익는다. 전국 산과 들에서 자라며 일본, 만주, 중국, 몽고, 시베리아에 분포한다. 늦가을에 뿌리를 캐어 줄기와 잔뿌리를 다듬어 물로 씻고 햇볕에 말려 약재로 한다. 해열, 진통, 진정, 항균, 항바이러스 작용이 있어 한방약으로 쓰인다.

### 2.1.1.3 천궁 (川芎, *Cnidii Rhizoma*)

천궁은 미나리과(Umbelliferae)의 다년생 초본식물인 천궁(*Cnidium officinale* Makino)의 근경을 건조한 것으로 그 기원은 나라마다 조금씩 다른데 대한약전에서는 천궁(*C. officinale* Makino), 중국인민공화국약전에서는 천궁(*Ligusticum chuanxiong* Hortrum)을 기원으로 하고 있다.

높이 30~60cm이고 뿌리줄기는 굵고 꽃은 8월에 흰색으로 피며 가지끝과 원줄기 끝에 달리고 열매는 타원형이고 잎은 어긋나고 날개깃 모양의 복엽이며, 근생엽은 잎자루가 길고 경생엽은 위로 올라갈수록 점차 작아진다. 중국이 원산으로 울릉도를 비롯하여 전국에서 재배하는 귀화식물이다. 늦가을에 뿌리줄기를 캐어 밑뿌리 줄기가 가락지마디로 된 것을 씨앗뿌리로 남긴 다음 물로 씻고 잔뿌리를 다듬어 햇볕에 말려 약재로 한다. 천궁의 약리작용은 진경(鎮痙), 혈압강하, 혈관확장, 항균, 항진균 작용 및 비타민 E 결핍증 치료 작용이 있어 한방치료에 널리 이용되고 있다.



#### 2.1.1.4 황기 (黃芪, *Astragali Radix*)

콩과(Lequminosae) 황기(*Astragalus membranaceus* Bunge) 뿌리의 주피를 벗긴 것을 기원으로 하고 있다. 황기 뿌리에는 Formononetin, Betain, Choline, Isoliquiritigenin 등의 성분이 함유되어있다. 높이가 1m 가량이며 꽃은 연한 노란색으로 7~8월에 잎겨드랑이에 총상꽃차례로 달린다. 열매는 협과로 달걀 모양이다. 경북, 강원, 함남, 함북 등지의 산에서 자라며, 만주, 몽고, 일본, 시베리아, 중앙아시아에 분포한다. 늦가을에 뿌리를 캐어 코르크층을 벗기고 곧게 펴서 햇볕에 말려 약재로 한다. 약리작용으로는 강장작용, 이뇨작용, 항신염작용(抗腎炎作用), 항균작용, 간장보호작용 등이 있다고 하며, 한방에서는 자한(自汗), 부종, 비허설사(脾虛褻瀉) 등의 처방에 쓴다.

#### 2.1.2 시료 수집

시료는 전국 주요 한약재 생산지와 유통시장을 중심으로 2006년도 9~11월에 수집한 국산과 수입산 시료로써 국립농산물품질관리원 시험연구소에서 제공받아 사용하였고 그 수집지역과 분석점수는 표 1 및 표 2에 나타내었다.

수입산 시료 중 일부는 중국 현지에서 수집하였고, 대부분은 국내에 수입되어 약재상 및 한약시장에서 유통되는 시료를 수집하고, 그 수집 지역명을 기록하였다.

Table 1. Sampling localities of herbal medicines

| Saposhnikoviae Radix |          |                   |          | Bupleuri Radix    |          |                   |          |
|----------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|
| Domestic Sampling    |          | Imported Sampling |          | Domestic Sampling |          | Imported Sampling |          |
| No.                  | locality | No.               | locality | No.               | locality | No.               | locality |
| k1                   | 고성       | s1                | 중국, 청도   | k1                | 김포       | s1                | 충주       |
| k2                   | 서산       | s2                | 부산       | k2                | 충주       | s2                | 부산       |
| k3                   | 괴산       | s3                | 부산       | k3                | 대구       | s3                | 부산       |
| k4                   | 화순       | s4                | 울산       | k4                | 보령       | s4                | 부산       |
| k5                   | 화순       | s5                | 울산       | k5                | 양평       | s5                | 서천       |
| k6                   | 화순       | s6                | 울산       | k6                | 합천       | s6                | 대구       |
| k7                   | 홍천       | s7                | 보령       | k7                | 포항       | s7                | 대전       |
| k8                   | 평창       | s8                | 양평       | k8                | 포천       | s8                | 울산       |
| k9                   | 포항       | s9                | 김천       | k9                | 하동       | s9                | 울산       |
| k10                  | 광주       | s10               | 남원       | k10               | 하동       | s10               | 울산       |
| k11                  | 광주       | s11               | 평택       | k11               | 함안       | s11               | 영천       |
| k12                  | 광주       | s12               | 청양       | k12               | 함안       | s12               | 김천       |
| k13                  | 광주       | s13               | 창원       | k13               | 전주       | s13               | 김천       |
| k14                  | 순천       | s14               | 창원       | k14               | 여주       | s14               | 창원       |
| k15                  | 순천       | s15               | 안양       | k15               | 예천       | s15               | 화순       |
| k16                  | 정선       | s16               | 포항       | k16               | 진주       | s16               | 화순       |
| k17                  | 구리       | s17               | 안동       | k17               | 대진       | s17               | 화순       |
| k18                  | 하동       | s18               | 구리       | k18               | 금산       | s18               | 화순       |
| k19                  | 하동       | s19               | 영천       | k19               | 안동       | s19               | 화평       |
| k20                  | 익산       | s20               | 영천       | k20               | 경주       | s20               | 평창       |
| k21                  | 대전       | s21               | 춘천       | k21               | 수성       | s21               | 안양       |
| k22                  | 금산       | s22               | 여주       | k22               | 상주       | s22               | 평안       |
| k23                  | 김천       | s23               | 진주       | k23               | 청주       | s23               | 포항       |
| k24                  | 수성       | s24               | 진주       | k24               | 구미       | s24               | 광주       |
| k25                  | 청주       | s25               | 진주       | k25               | 구미       | s25               | 광주       |
| k26                  | 구미       | s26               | 대전       | k26               | 함양       | s26               | 광주       |
| k27                  | 구미       | s27               | 금산       | k27               | 목포       | s27               | 광주       |
| k28                  | 함양       | s28               | 중국, 연태   | k28               | 목포       | s28               | 순천       |
| k29                  | 함양       | s29               | 서울       |                   |          | s29               | 순천       |
| k30                  | 함양       | s30               | 강화       |                   |          | s30               | 구리       |
| k31                  | 이천       | s31               | 공주       |                   |          | s31               | 영천       |
| k32                  | 주안       | s32               | 순창       |                   |          | s32               | 춘천       |
| k33                  | 부안       | s33               | 논산       |                   |          | s33               | 원주       |
| k34                  | 순창       | s34               | 논산       |                   |          | s34               | 진주       |
| k35                  | 논산       | s35               | 목포       |                   |          | s35               | 진주       |
| k36                  | 제천       | s36               | 목포       |                   |          | s36               | 진주       |
| k37                  | 거창       |                   | 화성       |                   |          | s37               | 대전       |
| k38                  | 목포       |                   |          |                   |          | s38               | 안동       |
| k39                  | 제천       |                   |          |                   |          | s39               | 경주       |
|                      |          |                   |          |                   |          | s40               | 서울       |
|                      |          |                   |          |                   |          | s41               | 수원       |
|                      |          |                   |          |                   |          | s42               | 주성       |

Cnidii Rhizoma

Astragali Radix

| Domestic Sampling |          | Imported Sampling |          | Domestic Sampling |          | Imported Sampling |          |
|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|
| No.               | locality | No.               | locality | No.               | locality | No.               | locality |
| k1                | 과주       | s1                | 중 국청도    | k1                | 무주       | s1                | 중 국청도    |
| k2                | 청양       | s2                | 중 국부산    | k2                | 과주       | s2                | 중 국청도    |
| k3                | 평창       | s3                | 중 국부산    | k3                | 원천       | s3                | 중 국청도    |
| k4                | 합천       | s4                | 중 국부산    | k4                | 홍천       | s4                | 중 국청도    |
| k5                | 광주       | s5                | 중 국부산    | k5                | 양창       | s5                | 중 국청도    |
| k6                | 광주       | s6                | 중 국부산    | k6                | 평창       | s6                | 중 국청도    |
| k7                | 광주       | s7                | 중 국부산    | k7                | 합천       | s7                | 중 국청도    |
| k8                | 광주       | s8                | 중 국부산    | k8                | 포항       | s8                | 중 국청도    |
| k9                | 여수       | s9                | 중 국부산    | k9                | 영녕       | s9                | 중 국청도    |
| k10               | 여수       | s10               | 중 국부산    | k10               | 창녕       | s10               | 중 국청도    |
| k11               | 영천       | s11               | 중 국부산    | k11               | 광주       | s11               | 중 국청도    |
| k12               | 포천       | s12               | 중 국부산    | k12               | 광주       | s12               | 중 국청도    |
| k13               | 하동       | s13               | 중 국부산    | k13               | 광주       | s13               | 중 국청도    |
| k14               | 하동       | s14               | 중 국부산    | k14               | 광주       | s14               | 중 국청도    |
| k15               | 함안       | s15               | 중 국부산    | k15               | 여수       | s15               | 중 국청도    |
| k16               | 함안       | s16               | 중 국부산    | k16               | 전정       | s16               | 중 국청도    |
| k17               | 전주       | s17               | 중 국부산    | k17               | 청양       | s17               | 중 국청도    |
| k18               | 예천       | s18               | 중 국부산    | k18               | 안동       | s18               | 중 국청도    |
| k19               | 서천       | s19               | 중 국부산    | k19               | 여수       | s19               | 중 국청도    |
| k20               | 금산       | s20               | 중 국부산    | k20               | 영서       | s20               | 중 국청도    |
| k21               | 김천       | s21               | 중 국부산    | k21               | 구리       | s21               | 중 국청도    |
| k22               | 여수       | s22               | 중 국부산    | k22               | 대구       | s22               | 중 국청도    |
| k23               | 여수       | s23               | 중 국부산    | k23               | 인제       | s23               | 중 국청도    |
| k24               | 영천       | s24               | 중 국부산    | k24               | 보령       | s24               | 중 국청도    |
| k25               | 포천       | s25               | 중 국부산    | k25               | 통영       | s25               | 중 국청도    |
| k26               | 하동       | s26               | 중 국부산    | k26               | 아산       | s26               | 중 국청도    |
| k27               | 하동       | s27               | 중 국부산    | k27               | 아산       | s27               | 중 국청도    |
| k28               | 함안       | s28               | 중 국부산    | k28               | 강진       | s28               | 중 국청도    |
| k29               | 함안       | s29               | 중 국부산    | k29               | 영월       | s29               | 중 국청도    |
| k30               | 전주       | s30               | 중 국부산    | k30               | 서산       | s30               | 중 국청도    |
| k31               | 예천       | s31               | 중 국부산    | k31               | 남원       | s31               | 중 국청도    |
| k32               | 서천       | s32               | 중 국부산    | k32               | 하동       | s32               | 중 국청도    |
| k33               | 금산       | s33               | 중 국부산    | k33               | 하동       | s33               | 중 국청도    |
| k34               | 김천       | s34               | 중 국부산    | k34               | 전주       | s34               | 중 국청도    |
| k35               | 의성       | s35               | 중 국부산    | k35               | 익산       | s35               | 중 국청도    |
| k36               | 성주       | s36               | 중 국부산    | k36               | 대전       | s36               | 중 국청도    |
| k37               | 가평       | s37               | 중 국부산    | k37               | 금성       | s37               | 중 국청도    |
| k38               | 영덕       | s38               | 중 국부산    | k38               | 의성       | s38               | 중 국청도    |
| k39               | 상주       | s39               | 중 국부산    | k39               | 경주       | s39               | 중 국청도    |
| k40               | 청주       | s40               | 중 국부산    | k40               | 가평       | s40               | 중 국청도    |
| k41               | 구미       |                   |          |                   |          |                   |          |
| k42               | 이천       |                   |          |                   |          |                   |          |

Table 2. Classification by the geographical origin of samples

| Herbal Medicines     | Geographical origin       |                           | Total<br>No. of Sample |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|
|                      | Domestic<br>No. of Sample | Imported<br>No. of Sample |                        |
| Saposhnikoviae Radix | 39                        | 36                        | 75                     |
| Bupleuri Radix       | 28                        | 42                        | 70                     |
| Cnidii Rhizoma       | 42                        | 40                        | 82                     |
| Astragali Radix      | 40                        | 40                        | 80                     |
| <b>Total</b>         | <b>149</b>                | <b>158</b>                | <b>307</b>             |

### 2.1.3 분석 기기

X-선 형광분석기는 형광 X-선을 감지하는 방법에 따라 파장분산형(Wavelength Dispersive) XRF와 에너지분산형(Energy Dispersive) XRF로 나눌 수 있는데 파장분산형은 방출되는 X-선의 특성파장을 분석하기 위해 회절결정을 이용하는 것이고, 에너지분산형은 회절결정 없이 반도체 검출기와 Multichannel analyzer(MCA) 등을 이용하여 형광 X-선의 에너지와 양을 동시에 측정하는 것이다. 파장분산형은 에너지 분해능은 우수하나 장비가 복잡하고 측정시간이 오래 걸리는 단점으로 인해 최근에는 에너지분산형 분석기가 주로 이용되고 있다(29).

본 연구에서는 EDXRF (EX-3500, Jordan Valley Applied Radiation, Inc. Austin, Texas, USA)를 사용하였다.

XRF 분석원리는 X-선 튜브에서 고전압을 이용해 일차 X-선을 발생시켜 시료에 조사(照射)하면 시료에 포함된 무기원소에 입사된 X-선은 내각 전자궤도의 전자를 여기상태로 만들고 여기되어 빠져나간 원자의 빈 공간을 더 높은 에너지 궤도의 전자가 채우게 되어 이 차이만큼의 에너지를 갖는 형광(이차) X-선이 방출하게 된다. 이 과정은 그림 1에 나타내었다. 들뜬 원소로부터 방출된 X-선은 무기원소마다 독특한 파장을 가지고 있으며 그 세기는 들뜬 원자수에 비례한다. 따라서 원소 고유의 형광에너지 및 파장의 차이로 원소의 정성분석을 할 수 있고, 그 강도를 측정하여 정량분석을 할 수 있다(30).

본 실험에서 사용한 EDXRF는 Na~U까지 분석이 가능하고 시료의 전처리 가 간단한 비파괴분석법으로 동시에 여러 종류 원소의 분석이 가능하며 분석 소요시간이 짧다.

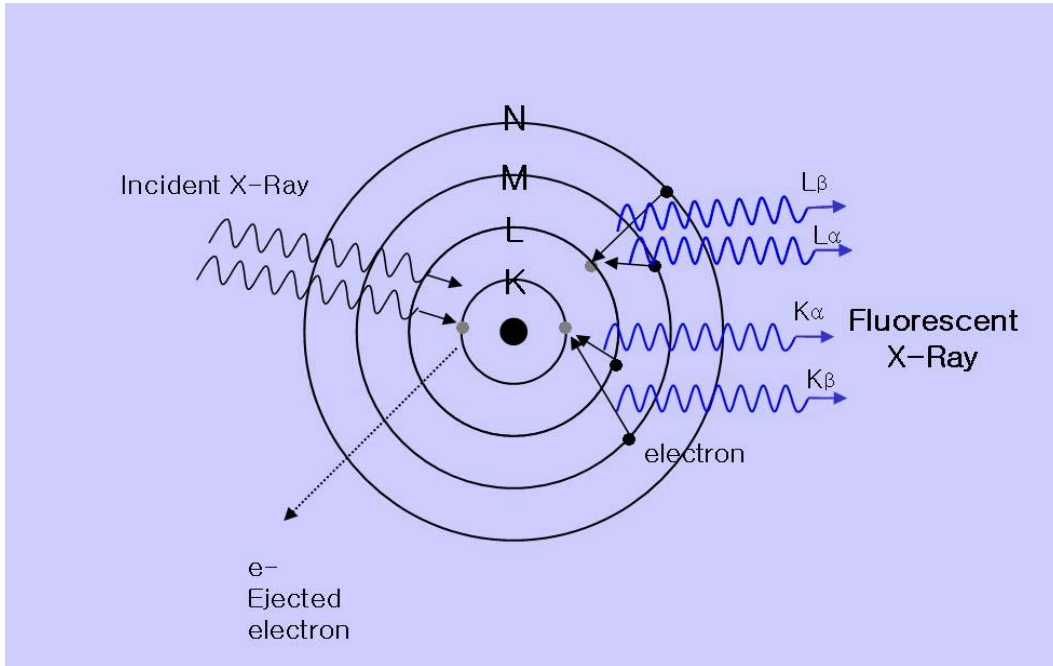


Fig. 1. X-ray fluorescence process of atom.

## 2.2 실험 방법

### 2.2.1 시료 준비

수집한 시료는 건조상태가 불완전한 경우 45℃ 열풍건조기에서 24시간동안 건조하였고, 작두를 사용하여 세절하고 food mixer(FM-681C, Han-il Co. Korea)로 1차 분쇄, cyclone mill(UDY Co. USA)로 2차 분쇄하여 균질화한 후 100 mesh 이하의 분말로 제조하였고, 분말의 시료는 sample cup(diameter 30.9×24mm, Chemplex Industries, INC. USA)에 품목마다 1회 분석시 3g을 칭량(Balance, E1D120, OHAUS, USA)하여 mylar film으로 덮어 X-선 측정을 위한 시료로 만들었다.

### 2.2.2 분석 조건

실험에 사용한 1차 X-선은 Rh target tube로부터 얻었으며, X-선 통과 경로는 공기에 의한 산란을 방지하기위해 진공 상태를 유지하였고 분해능이 좋고 동일 시료속의 다원소 분석이 용이한 Si-Li detector를 사용 했으며, 측정에 사용한 원소의 특성 X-선은  $K\alpha$ 선을 선택했다.

품목별 EDXRF의 분석조건은 표 3과 같다.

Table 3. Instrumental parameters of EDXRF analysis

| Parameters        | Analytical conditions      |                            |                            |
|-------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                   | Saposhnikoviae Radix       | Bupleuri Radix             | Cnidii Rhizoma             |
| X-ray tube        | Rh - target                | Rh - target                | Rh - target                |
| Voltage, Current  | 9kV - 300 $\mu$ A          | 7kV - 600 $\mu$ A          | 8kV - 500 $\mu$ A          |
| Beam path         | Vacuum                     | Vacuum                     | Vacuum                     |
| Detector          | Si(Li)                     | Si(Li)                     | Si(Li)                     |
| Spectrum analysis | MCA<br>(2048 channel)      | MCA<br>(2048 channel)      | MCA<br>(2048 channel)      |
| Resolution        | 140eV $\pm$ 10eV at 5.9keV | 140eV $\pm$ 10eV at 5.9keV | 140eV $\pm$ 10eV at 5.9keV |
| Acquisition time  | 100 sec                    | 100 sec                    | 100 sec                    |
| Analysis line     | K $\alpha$ line            | K $\alpha$ line            | K $\alpha$ line            |
|                   |                            |                            | Astragali Radix            |



### 2.2.3 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, Mo 로 구성 되어 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 원산지별 재배지 토양과 한약재의 무기원소 함유량과는 연계성이 있고, 비료나 기후, 수확시기 등 재배환경에 따라 한약재에 흡수되는 무기영양 성분에 차이가 있기 때문이다(31~34). 따라서, 그 중에서 함량이 많은 다량무기질을 분석하는 것이 실험시 발생하는 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 분석원소로 선택하였다.

### 2.2.4 함량비 계산

분석시료의 다량 무기질의 농도를 정량하기 위해서는 분석시료와 matrix가 같은 표준물질을 사용하여 검량선을 작성하는 표준검정곡선법을 이용하는 것이 일반적이나, 분석 한약재와 동일한 matrix 조성을 갖는 표준물질이 없으므로 본 실험에서는 ExWin 4.7 (Jordan Valley Applied Radiation, Inc. Austin, Texas, USA)의 Standardless Fundamental Parameters(SLFP) program에 의해서 함량 비율을 구하는 방법을 사용했다. SLFP법은 이용할 수 있는 표준물질이 없을

때 식물과 암석 등 시료에서 구성원소의 정성 및 정량을 위해 활용되고 있다 (35~37). SLFP방법은 시료 중 분석원소의 농도를 계산할 때 X-선 세기 외에도 질량흡수계수(mass absorption coefficient)와 형광수율(fluorescence yield) 등을 고려하는 방법으로 보통 기기 운용 program을 이용해 수식을 계산한다(38).

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. 그리고, 본 연구에서는 함량비를 함량으로 표현하였다.

## 2.2.5 통계 분석

SLFP program을 이용하여 한약재 품목별 다량 무기질의 함량구성비를 계산한 후, 이 자료를 database화 하여 다시 통계패키지 프로그램 UNISTAT 4.5 (Unistat Ltd. London, UK)의 Multivariate analysis중 Canonical discriminant analysis를 이용하여 통계분석을 수행하였다. 이 방법은 두개 이상의 모집단에서 추출된 다변량 관측치들의 정보를 이용하여 다변량 관측치들이 어느 모집단에서 추출된 것인가를 결정해 줄 수 있는 기준(판별함수)을 만들고, 이것을 새로운 개체가 유입 되었을 때 적용하여 판별이나 예측에 활용하는 통계분석 방법이다.

통계분석결과 국산과 수입산 전체 분석 점수에 대하여 국산을 국산으로 수입산을 수입산으로 정확히 판별한 시료의 비율을 계산하여 판별정확도를 산출하고 원산지 판별 가능성을 검토 하였다.

## 제 3 장 결과 및 고찰

### 3.1 다량 무기질 함량

한약재의 원산지 판별 여부를 확인하기 위해 방풍, 시호, 천궁, 황기의 국산과 수입산 시료에서 4종의 다량무기질 함량을 분석한 결과는 표 4~7과 같다. 이 분석 결과는 시료별 3회 반복 측정된 평균치이고, 선택한 각 무기질의 함량을 백분비로 나타낸 결과이다. 한약재의 품목별, 원산지별 분석원소의 함량 평균 및 범위는 표 8과 같고, 그림 2~5에 X-선 spectrum을 나타내었다.

국산 방풍의 P 함량은 6.17~16.27% 범위에서 평균 12.67( $\pm$ 2.07)%, S는 4.53~12.74% 범위에서 평균 7.51( $\pm$ 1.95)%, K는 54.48~67.82% 범위에서 평균 60.21( $\pm$ 3.15)%, Ca는 17.92~23.83% 범위에서 평균 19.61( $\pm$ 1.22)%를 나타내 K > Ca > P > S 순으로 함량이 높았다. 수입산 방풍은 P 함량이 4.00~13.80% 범위에서 평균 9.72( $\pm$ 1.86)%였으며, S는 7.35~29.55% 범위에서 평균 20.66( $\pm$ 5.91)% 이었고, K는 39.12~58.28% 범위에서 평균 50.29( $\pm$ 5.16)%, Ca는 14.55~43.81% 범위에서 평균 19.33( $\pm$ 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( $\pm$ 2.61)%, S는 3.74~12.68% 범위에서 평균 6.42( $\pm$ 2.13)%, K는 40.79~59.81% 범위에서 평균 50.18( $\pm$ 4.32)%로 가장 높은 함량을 보였으며, Ca는 24.25~41.42% 범위에 평균 34.48( $\pm$ 5.38)% 이었다. 국산 시호에서는 K > Ca > P > S 순서로 함량이 나타

났다. 수입산 시호에서는 P가 2.18~6.49%에서 평균 4.35( $\pm$ 1.11)%, S함량은 4.80~30.86% 범위에서 평균 12.16( $\pm$ 6.16)%, K는 31.68~48.66% 범위에서 평균 43.40( $\pm$ 4.72)% 였고, Ca는 29.63~52.91% 범위에서 평균 함량이 40.09( $\pm$ 4.95)%로 국산 시호에 비해 K와 Ca사이의 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 P함량은 6.56~11.75% 범위에서 평균 8.71( $\pm$ 0.86)%였고, S는 5.43~18.47% 범위에서 평균 7.04( $\pm$ 1.90)%, K함량은 44.87~71.46% 범위에서 평균 65.91( $\pm$ 3.85)%였으며, Ca는 16.23~24.90% 범위에서 평균 18.33( $\pm$ 1.58)%를 나타내 K > Ca > P > S 순서로 높은 함량을 보였다. 반면에 수입산 천궁의 P함량은 9.34~13.39%범위에서 평균 11.05( $\pm$ 0.91)%, S는 10.33~16.47% 범위에서 평균 13.79( $\pm$ 1.38)%, K는 46.52~55.75% 범위에서 평균 51.48( $\pm$ 2.99)%, Ca는 19.02~30.35% 범위에서 평균 23.69( $\pm$ 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( $\pm$ 2.23)%이 였고, S는 8.20~39.00% 범위에서 평균 17.38( $\pm$ 4.45)%, K는 38.53~60.62% 범위에서 평균 54.74( $\pm$ 4.02)%, Ca는 8.40~20.28% 범위에서 평균 12.36( $\pm$ 2.69)%를 나타내 K > S > P > Ca 순서로 높은 함량을 나타냈다. 수입산 황기는 P 함량이 10.15~19.09% 범위에서 평균 14.20( $\pm$ 2.98)%, S는 14.20~41.97% 범위에서 평균 25.59( $\pm$ 10.24)%를, K는 34.02~55.52% 범위에서 평균 45.16( $\pm$ 5.84)%, Ca는 9.24~26.57% 범위에서 평균 15.05( $\pm$ 4.29)% 나타내 K > S > Ca > P 순서로 함량이 높았다. K함량은 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.

Table 4. Macromineral contents<sup>a</sup> of *Saposhnikovia* Radix (% , dry base)

| Domestic | P     | S     | K     | Ca    | Imported | P     | S     | K     | Ca    |
|----------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|
| k1       | 11.46 | 8.49  | 60.95 | 19.11 | s1       | 5.22  | 9.96  | 41.01 | 43.81 |
| k2       | 11.96 | 10.00 | 58.16 | 19.88 | s2       | 9.93  | 27.40 | 45.13 | 17.54 |
| k3       | 12.44 | 5.93  | 63.40 | 18.22 | s3       | 9.79  | 25.05 | 47.97 | 17.19 |
| k4       | 15.34 | 10.08 | 55.28 | 19.31 | s4       | 10.13 | 26.93 | 45.13 | 17.81 |
| k5       | 15.26 | 8.97  | 56.83 | 18.94 | s5       | 9.83  | 25.18 | 47.32 | 17.67 |
| k6       | 15.80 | 9.63  | 54.48 | 20.09 | s6       | 10.21 | 26.28 | 46.14 | 17.37 |
| k7       | 11.84 | 5.85  | 60.05 | 22.26 | s7       | 13.45 | 13.50 | 53.54 | 19.52 |
| k8       | 11.87 | 5.75  | 63.03 | 19.34 | s8       | 8.20  | 20.66 | 54.41 | 16.73 |
| k9       | 13.60 | 8.38  | 59.67 | 18.35 | s9       | 8.89  | 25.49 | 45.82 | 19.79 |
| k10      | 13.06 | 5.67  | 62.77 | 18.50 | s10      | 10.17 | 22.90 | 49.78 | 17.15 |
| k11      | 12.96 | 6.51  | 59.62 | 20.91 | s11      | 9.84  | 26.16 | 45.23 | 18.77 |
| k12      | 15.04 | 9.23  | 56.39 | 19.34 | s12      | 13.80 | 13.91 | 53.18 | 19.11 |
| k13      | 16.27 | 9.68  | 55.09 | 18.97 | s13      | 8.05  | 20.09 | 56.25 | 15.61 |
| k14      | 15.11 | 9.86  | 56.04 | 18.99 | s14      | 9.82  | 26.21 | 46.39 | 17.58 |
| k15      | 12.68 | 6.24  | 60.53 | 20.55 | s15      | 8.96  | 20.07 | 54.92 | 16.04 |
| k16      | 12.15 | 6.65  | 60.19 | 21.01 | s16      | 10.16 | 28.18 | 45.35 | 16.31 |
| k17      | 12.79 | 6.19  | 59.97 | 21.05 | s17      | 8.45  | 20.24 | 54.62 | 16.70 |
| k18      | 12.73 | 6.58  | 60.27 | 20.43 | s18      | 9.67  | 29.55 | 46.23 | 14.55 |
| k19      | 12.99 | 6.60  | 60.61 | 19.79 | s19      | 10.04 | 14.08 | 57.42 | 18.46 |
| k20      | 14.43 | 8.56  | 58.52 | 18.50 | s20      | 10.15 | 28.11 | 45.39 | 16.36 |
| k21      | 10.86 | 6.03  | 63.73 | 19.38 | s21      | 11.11 | 18.15 | 53.59 | 17.16 |
| k22      | 10.95 | 6.50  | 62.79 | 19.77 | s22      | 8.84  | 19.34 | 54.57 | 17.26 |
| k23      | 13.80 | 7.57  | 60.31 | 18.32 | s23      | 10.17 | 24.67 | 47.13 | 18.03 |
| k24      | 12.73 | 6.73  | 60.88 | 19.67 | s24      | 10.14 | 26.20 | 45.86 | 17.79 |
| k25      | 6.17  | 6.05  | 63.95 | 23.83 | s25      | 10.18 | 26.85 | 44.66 | 18.31 |
| k26      | 12.50 | 6.27  | 61.25 | 19.98 | s26      | 8.72  | 19.82 | 54.45 | 17.00 |
| k27      | 12.78 | 6.74  | 60.51 | 19.97 | s27      | 8.63  | 19.32 | 55.26 | 16.79 |
| k28      | 13.33 | 12.74 | 55.86 | 18.07 | s28      | 8.79  | 7.35  | 55.46 | 28.40 |
| k29      | 11.51 | 11.00 | 59.20 | 18.29 | s29      | 12.53 | 13.14 | 55.88 | 18.45 |
| k30      | 13.19 | 11.43 | 57.04 | 18.34 | s30      | 4.00  | 16.14 | 39.12 | 40.74 |
| k31      | 13.34 | 9.20  | 59.54 | 17.92 | s31      | 10.60 | 22.18 | 50.97 | 16.25 |
| k32      | 9.75  | 5.91  | 65.30 | 19.04 | s32      | 7.66  | 22.53 | 48.34 | 21.47 |
| k33      | 14.13 | 7.06  | 57.52 | 21.28 | s33      | 12.24 | 18.34 | 51.74 | 17.68 |
| k34      | 13.85 | 6.85  | 59.12 | 20.19 | s34      | 10.61 | 14.42 | 56.55 | 18.42 |
| k35      | 8.55  | 5.43  | 67.16 | 18.87 | s35      | 9.80  | 12.94 | 58.28 | 18.98 |
| k36      | 11.92 | 5.75  | 63.72 | 18.61 | s36      | 11.30 | 12.32 | 57.36 | 19.02 |
| k37      | 13.44 | 6.69  | 60.18 | 19.70 |          |       |       |       |       |
| k38      | 7.91  | 4.53  | 67.82 | 19.74 |          |       |       |       |       |
| k39      | 13.80 | 5.52  | 60.29 | 20.38 |          |       |       |       |       |

<sup>a</sup> Mean

Table 5. Macromineral contents<sup>a</sup> of Bupleuri Radix (% , dry base)

| Domestic | P     | S     | K     | Ca    | Imported | P    | S     | K     | Ca    |
|----------|-------|-------|-------|-------|----------|------|-------|-------|-------|
| k1       | 5.06  | 11.90 | 47.29 | 35.63 | s1       | 3.14 | 18.96 | 37.52 | 40.38 |
| k2       | 12.80 | 8.65  | 43.15 | 35.40 | s2       | 4.07 | 14.08 | 46.02 | 35.83 |
| k3       | 10.27 | 5.79  | 50.00 | 33.94 | s3       | 4.16 | 15.32 | 45.86 | 34.66 |
| k4       | 9.25  | 6.04  | 46.35 | 38.36 | s4       | 4.26 | 14.03 | 46.20 | 35.51 |
| k5       | 8.36  | 5.41  | 51.47 | 34.76 | s5       | 3.70 | 15.94 | 42.97 | 37.40 |
| k6       | 11.36 | 6.02  | 53.65 | 28.97 | s6       | 4.63 | 6.79  | 46.59 | 41.98 |
| k7       | 5.05  | 6.88  | 46.65 | 41.42 | s7       | 3.73 | 19.07 | 44.46 | 32.74 |
| k8       | 8.01  | 4.86  | 53.23 | 33.90 | s8       | 4.82 | 5.52  | 48.66 | 40.99 |
| k9       | 10.60 | 5.33  | 59.81 | 24.25 | s9       | 4.87 | 5.79  | 48.58 | 40.77 |
| k10      | 11.43 | 6.12  | 58.14 | 24.30 | s10      | 4.50 | 5.54  | 48.20 | 41.76 |
| k11      | 6.34  | 4.68  | 52.15 | 36.83 | s11      | 4.27 | 14.12 | 45.02 | 36.58 |
| k12      | 6.67  | 4.84  | 49.12 | 39.37 | s12      | 5.48 | 5.49  | 46.05 | 42.97 |
| k13      | 8.69  | 5.26  | 51.66 | 34.39 | s13      | 5.54 | 5.41  | 47.25 | 41.80 |
| k14      | 7.68  | 4.87  | 52.56 | 34.89 | s14      | 5.23 | 11.78 | 46.38 | 36.60 |
| k15      | 14.12 | 8.04  | 51.07 | 26.77 | s15      | 5.27 | 8.08  | 48.20 | 38.45 |
| k16      | 9.84  | 5.58  | 52.69 | 31.89 | s16      | 5.92 | 8.27  | 46.16 | 39.65 |
| k17      | 12.01 | 7.52  | 40.79 | 39.68 | s17      | 5.80 | 8.31  | 45.47 | 40.42 |
| k18      | 9.29  | 5.84  | 46.78 | 38.09 | s18      | 5.66 | 7.68  | 44.81 | 41.85 |
| k19      | 6.67  | 4.55  | 56.87 | 31.91 | s19      | 4.03 | 4.80  | 41.71 | 49.46 |
| k20      | 5.39  | 3.74  | 50.52 | 40.35 | s20      | 4.48 | 9.53  | 44.76 | 41.24 |
| k21      | 8.69  | 5.15  | 51.08 | 35.08 | s21      | 4.05 | 18.59 | 44.13 | 33.24 |
| k22      | 7.67  | 12.68 | 53.63 | 26.02 | s22      | 2.42 | 16.13 | 35.20 | 46.25 |
| k23      | 14.12 | 10.17 | 49.50 | 26.21 | s23      | 4.35 | 13.86 | 45.21 | 36.58 |
| k24      | 11.91 | 5.66  | 51.45 | 30.98 | s24      | 5.20 | 7.74  | 47.61 | 39.46 |
| k25      | 7.45  | 5.88  | 46.19 | 40.49 | s25      | 5.15 | 7.50  | 45.11 | 42.24 |
| k26      | 7.75  | 5.37  | 45.96 | 40.91 | s26      | 5.20 | 7.35  | 47.36 | 40.08 |
| k27      | 6.44  | 6.50  | 47.07 | 39.99 | s27      | 5.25 | 7.51  | 45.90 | 41.35 |
| k28      | 6.71  | 6.52  | 46.10 | 40.67 | s28      | 5.25 | 16.71 | 36.91 | 41.14 |
|          |       |       |       |       | s29      | 5.21 | 15.28 | 35.75 | 43.75 |
|          |       |       |       |       | s30      | 2.76 | 19.58 | 40.12 | 37.54 |
|          |       |       |       |       | s31      | 2.49 | 12.93 | 31.68 | 52.91 |
|          |       |       |       |       | s32      | 4.48 | 15.13 | 45.96 | 34.43 |
|          |       |       |       |       | s33      | 5.43 | 6.05  | 46.14 | 42.38 |
|          |       |       |       |       | s34      | 2.41 | 30.06 | 36.57 | 30.96 |
|          |       |       |       |       | s35      | 2.40 | 30.86 | 37.11 | 29.63 |
|          |       |       |       |       | s36      | 2.44 | 15.57 | 34.20 | 47.80 |
|          |       |       |       |       | s37      | 6.49 | 8.97  | 44.80 | 39.73 |
|          |       |       |       |       | s38      | 2.18 | 12.97 | 32.93 | 51.91 |
|          |       |       |       |       | s39      | 3.70 | 15.81 | 42.57 | 37.92 |
|          |       |       |       |       | s40      | 4.34 | 8.23  | 47.95 | 39.47 |
|          |       |       |       |       | s41      | 4.31 | 5.39  | 46.75 | 43.55 |
|          |       |       |       |       | s42      | 3.56 | 13.98 | 41.90 | 40.56 |

<sup>a</sup> Mean

Table 6. Macromineral contents<sup>a</sup> of Cnidii Rhizoma (% , dry base)

| Domestic | P     | S     | K     | Ca    | Imported | P     | S     | K     | Ca    |
|----------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|
| k1       | 11.75 | 18.47 | 44.87 | 24.90 | s1       | 10.41 | 10.33 | 55.54 | 23.71 |
| k2       | 8.68  | 6.19  | 67.73 | 17.40 | s2       | 10.91 | 10.54 | 54.19 | 24.36 |
| k3       | 8.75  | 6.15  | 67.16 | 17.94 | s3       | 11.62 | 13.60 | 55.75 | 19.02 |
| k4       | 8.61  | 6.65  | 67.01 | 17.73 | s4       | 11.41 | 13.24 | 54.82 | 20.53 |
| k5       | 8.79  | 6.83  | 66.25 | 18.13 | s5       | 11.24 | 13.21 | 54.46 | 21.09 |
| k6       | 9.05  | 6.50  | 66.66 | 17.78 | s6       | 11.39 | 14.03 | 50.41 | 24.18 |
| k7       | 7.65  | 6.30  | 67.70 | 18.36 | s7       | 9.86  | 12.94 | 48.58 | 28.62 |
| k8       | 8.74  | 6.25  | 67.70 | 17.31 | s8       | 12.73 | 14.67 | 52.16 | 20.44 |
| k9       | 8.70  | 6.49  | 65.00 | 19.81 | s9       | 9.34  | 13.44 | 46.87 | 30.35 |
| k10      | 8.41  | 6.77  | 65.85 | 18.97 | s10      | 11.41 | 16.08 | 52.80 | 19.72 |
| k11      | 9.30  | 7.44  | 63.96 | 19.31 | s11      | 10.31 | 13.51 | 50.24 | 25.94 |
| k12      | 8.19  | 7.26  | 67.21 | 17.34 | s12      | 11.41 | 13.52 | 53.80 | 21.27 |
| k13      | 10.10 | 8.19  | 62.09 | 19.63 | s13      | 10.83 | 14.03 | 48.26 | 26.89 |
| k14      | 7.87  | 6.41  | 65.90 | 19.83 | s14      | 10.02 | 12.18 | 48.97 | 28.83 |
| k15      | 9.61  | 6.98  | 65.29 | 18.12 | s15      | 10.47 | 12.73 | 55.13 | 21.68 |
| k16      | 9.74  | 7.70  | 62.01 | 20.56 | s16      | 10.22 | 13.76 | 54.27 | 21.76 |
| k17      | 9.32  | 6.63  | 66.11 | 17.94 | s17      | 13.39 | 15.92 | 46.91 | 23.78 |
| k18      | 9.08  | 6.80  | 67.77 | 16.35 | s18      | 10.75 | 13.75 | 53.49 | 22.02 |
| k19      | 8.54  | 6.76  | 68.00 | 16.70 | s19      | 9.75  | 14.72 | 48.12 | 27.41 |
| k20      | 8.65  | 6.86  | 66.97 | 17.52 | s20      | 10.88 | 14.21 | 52.35 | 22.56 |
| k21      | 8.60  | 7.40  | 66.26 | 17.73 | s21      | 10.73 | 14.21 | 46.72 | 28.35 |
| k22      | 8.07  | 6.57  | 65.51 | 19.84 | s22      | 11.23 | 16.47 | 46.55 | 25.75 |
| k23      | 8.87  | 6.90  | 67.85 | 16.38 | s23      | 11.87 | 15.83 | 50.34 | 21.96 |
| k24      | 7.87  | 6.43  | 68.54 | 17.16 | s24      | 10.23 | 14.76 | 48.76 | 26.25 |
| k25      | 9.77  | 6.94  | 64.16 | 19.14 | s25      | 11.28 | 13.19 | 49.72 | 25.81 |
| k26      | 8.73  | 8.32  | 62.59 | 20.36 | s26      | 10.84 | 12.97 | 54.77 | 21.42 |
| k27      | 8.47  | 5.64  | 68.14 | 17.75 | s27      | 11.78 | 13.82 | 53.29 | 21.11 |
| k28      | 8.05  | 6.49  | 66.54 | 18.92 | s28      | 10.75 | 13.36 | 54.24 | 21.65 |
| k29      | 8.47  | 6.45  | 66.16 | 18.92 | s29      | 12.22 | 14.30 | 52.95 | 20.53 |
| k30      | 7.74  | 7.02  | 67.46 | 17.78 | s30      | 11.79 | 15.08 | 52.28 | 20.85 |
| k31      | 8.94  | 7.11  | 67.72 | 16.23 | s31      | 10.97 | 13.72 | 53.42 | 21.89 |
| k32      | 9.60  | 6.99  | 65.70 | 17.72 | s32      | 9.56  | 12.98 | 47.71 | 29.76 |
| k33      | 8.57  | 6.90  | 65.20 | 19.34 | s33      | 10.98 | 14.34 | 47.62 | 27.06 |
| k34      | 7.01  | 6.52  | 69.52 | 16.95 | s34      | 12.08 | 12.76 | 52.79 | 22.37 |
| k35      | 8.05  | 6.81  | 67.48 | 17.66 | s35      | 11.54 | 14.64 | 53.03 | 20.79 |
| k36      | 8.24  | 6.08  | 68.77 | 16.91 | s36      | 9.91  | 10.56 | 54.48 | 25.04 |
| k37      | 9.15  | 7.45  | 63.06 | 20.33 | s37      | 9.78  | 13.71 | 46.52 | 29.98 |
| k38      | 9.56  | 6.21  | 64.61 | 19.61 | s38      | 12.04 | 15.68 | 52.73 | 19.55 |
| k39      | 6.56  | 5.43  | 71.46 | 16.55 | s39      | 12.55 | 15.37 | 49.33 | 22.74 |
| k40      | 8.26  | 7.87  | 65.34 | 18.54 | s40      | 11.42 | 13.23 | 54.87 | 20.47 |
| k41      | 8.63  | 5.92  | 67.96 | 17.49 |          |       |       |       |       |
| k42      | 9.21  | 6.80  | 67.09 | 16.90 |          |       |       |       |       |

<sup>a</sup> Mean

Table 7. Macromineral contents<sup>a</sup> of Astragali Radix (% , dry base)

| Domestic | P     | S     | K     | Ca    | Imported | P     | S     | K     | Ca    |
|----------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|
| k1       | 13.86 | 18.06 | 57.45 | 10.62 | s1       | 10.68 | 21.84 | 54.86 | 12.62 |
| k2       | 13.63 | 17.17 | 58.16 | 11.03 | s2       | 18.78 | 15.66 | 51.64 | 13.92 |
| k3       | 16.66 | 16.64 | 56.08 | 10.61 | s3       | 12.87 | 28.20 | 40.24 | 18.69 |
| k4       | 12.19 | 15.52 | 53.97 | 18.32 | s4       | 11.91 | 35.58 | 42.60 | 9.90  |
| k5       | 16.06 | 16.47 | 55.92 | 11.55 | s5       | 18.13 | 15.27 | 50.70 | 15.90 |
| k6       | 17.42 | 19.51 | 52.37 | 10.70 | s6       | 18.18 | 15.11 | 51.16 | 15.55 |
| k7       | 14.56 | 17.31 | 57.21 | 10.92 | s7       | 18.55 | 15.39 | 51.12 | 14.94 |
| k8       | 14.14 | 16.49 | 58.44 | 10.93 | s8       | 10.50 | 35.60 | 41.75 | 12.15 |
| k9       | 15.28 | 12.37 | 58.82 | 13.53 | s9       | 11.30 | 39.86 | 37.02 | 11.82 |
| k10      | 17.15 | 20.68 | 52.38 | 9.80  | s10      | 17.43 | 14.20 | 52.34 | 16.03 |
| k11      | 14.56 | 18.86 | 51.85 | 14.73 | s11      | 16.44 | 16.83 | 51.91 | 14.83 |
| k12      | 14.96 | 16.81 | 57.97 | 10.26 | s12      | 17.74 | 15.05 | 49.12 | 18.08 |
| k13      | 18.93 | 14.54 | 58.13 | 8.40  | s13      | 11.99 | 32.76 | 38.36 | 16.89 |
| k14      | 15.97 | 16.52 | 57.16 | 10.35 | s14      | 10.89 | 34.62 | 34.02 | 20.46 |
| k15      | 16.95 | 15.83 | 56.29 | 10.92 | s15      | 10.87 | 37.34 | 41.21 | 10.58 |
| k16      | 20.43 | 14.90 | 55.98 | 8.69  | s16      | 16.10 | 14.62 | 55.52 | 13.76 |
| k17      | 19.93 | 14.92 | 56.25 | 8.90  | s17      | 19.09 | 16.55 | 50.77 | 13.58 |
| k18      | 19.45 | 15.56 | 50.76 | 14.23 | s18      | 11.54 | 39.79 | 38.01 | 10.65 |
| k19      | 12.98 | 16.05 | 60.62 | 10.35 | s19      | 11.59 | 35.85 | 41.84 | 10.72 |
| k20      | 16.07 | 17.09 | 53.16 | 13.68 | s20      | 11.70 | 37.73 | 39.74 | 10.83 |
| k21      | 11.88 | 39.00 | 38.53 | 10.60 | s21      | 17.50 | 15.28 | 48.95 | 18.28 |
| k22      | 15.28 | 21.00 | 52.11 | 11.61 | s22      | 17.00 | 15.12 | 49.33 | 18.55 |
| k23      | 15.42 | 20.06 | 51.90 | 12.62 | s23      | 16.94 | 14.98 | 48.78 | 19.29 |
| k24      | 16.27 | 20.22 | 51.27 | 12.24 | s24      | 16.80 | 14.74 | 48.58 | 19.88 |
| k25      | 15.52 | 21.27 | 50.03 | 13.18 | s25      | 17.11 | 16.48 | 48.49 | 17.92 |
| k26      | 15.47 | 20.52 | 51.89 | 12.12 | s26      | 14.05 | 14.90 | 44.47 | 26.57 |
| k27      | 15.47 | 19.22 | 52.54 | 12.78 | s27      | 12.24 | 33.62 | 42.67 | 11.47 |
| k28      | 14.44 | 14.96 | 51.94 | 18.65 | s28      | 12.07 | 36.50 | 37.85 | 13.57 |
| k29      | 13.83 | 13.97 | 54.28 | 17.93 | s29      | 12.16 | 31.57 | 44.90 | 11.37 |
| k30      | 21.17 | 8.20  | 50.34 | 20.28 | s30      | 17.68 | 15.74 | 49.69 | 16.88 |
| k31      | 15.86 | 15.53 | 57.50 | 11.10 | s31      | 18.67 | 15.47 | 52.11 | 13.75 |
| k32      | 13.05 | 12.61 | 59.12 | 15.23 | s32      | 12.40 | 36.60 | 41.40 | 9.61  |
| k33      | 12.88 | 15.48 | 59.95 | 11.69 | s33      | 12.03 | 23.22 | 40.45 | 24.30 |
| k34      | 12.87 | 15.44 | 57.86 | 13.82 | s34      | 12.36 | 18.73 | 48.52 | 20.38 |
| k35      | 17.03 | 15.81 | 54.95 | 12.20 | s35      | 12.93 | 21.24 | 43.16 | 22.67 |
| k36      | 15.58 | 22.87 | 50.69 | 10.86 | s36      | 12.11 | 39.30 | 38.74 | 9.85  |
| k37      | 12.84 | 17.85 | 58.44 | 10.87 | s37      | 11.07 | 41.97 | 35.16 | 11.79 |
| k38      | 13.35 | 15.99 | 58.44 | 12.21 | s38      | 10.15 | 37.94 | 42.67 | 9.24  |
| k39      | 15.39 | 16.88 | 55.71 | 12.02 | s39      | 13.47 | 24.95 | 48.44 | 13.14 |
| k40      | 16.18 | 16.90 | 53.10 | 13.81 | s40      | 13.02 | 37.19 | 38.20 | 11.59 |

<sup>a</sup> Mean



Table 8. Summary of analytical results for herbal medicines

| Name of herbal medicines | Geographical origin (n) <sup>a</sup> | Content of analytical elements <sup>b</sup> |             |              |            |              |             |              |             | Range       |
|--------------------------|--------------------------------------|---|-------------|--------------|------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
|                          |                                      | P   | Range       | S            | Range      | K            | Range       | Ca           |             |             |
| Saposhnikoviae Radix     | Domestic(39)<br>Imported(36)         | 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 | 14.55~43.81 |
| Bupleuri Radix           | Domestic(28)<br>Imported(42)         | 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 | 29.63~52.91 |
| Cnidii Rhizoma           | Domestic(42)<br>Imported(40)         | 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 | 19.02~30.35 |
| Astragali Radix          | Domestic(40)<br>Imported(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  | 9.24~26.57  |

<sup>a</sup> Number of samples

<sup>b</sup> Mean(Standard Deviation)

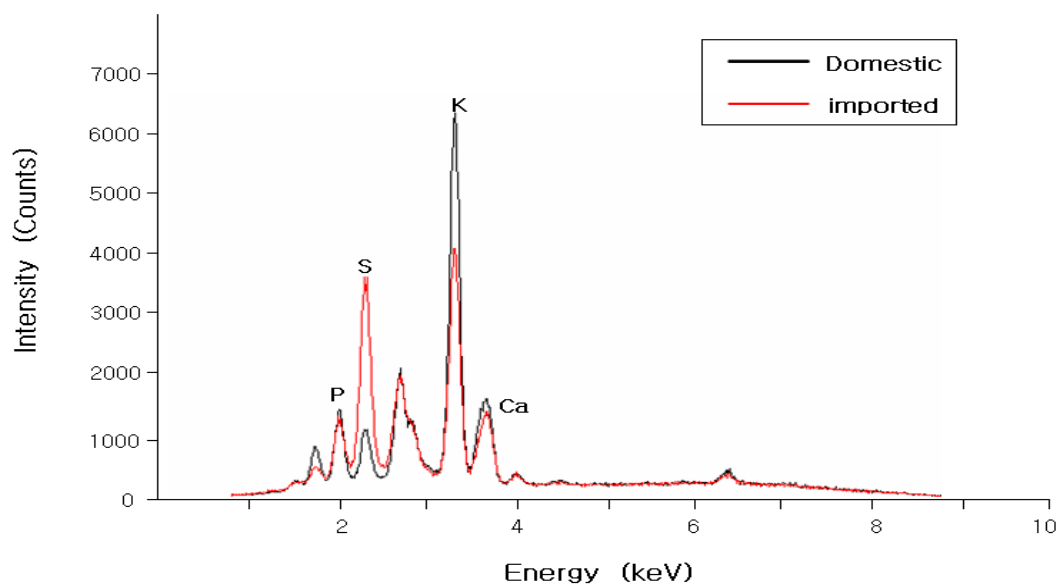


Fig. 2. X-ray fluorescence spectrum of Saposhnikoviae Radix.

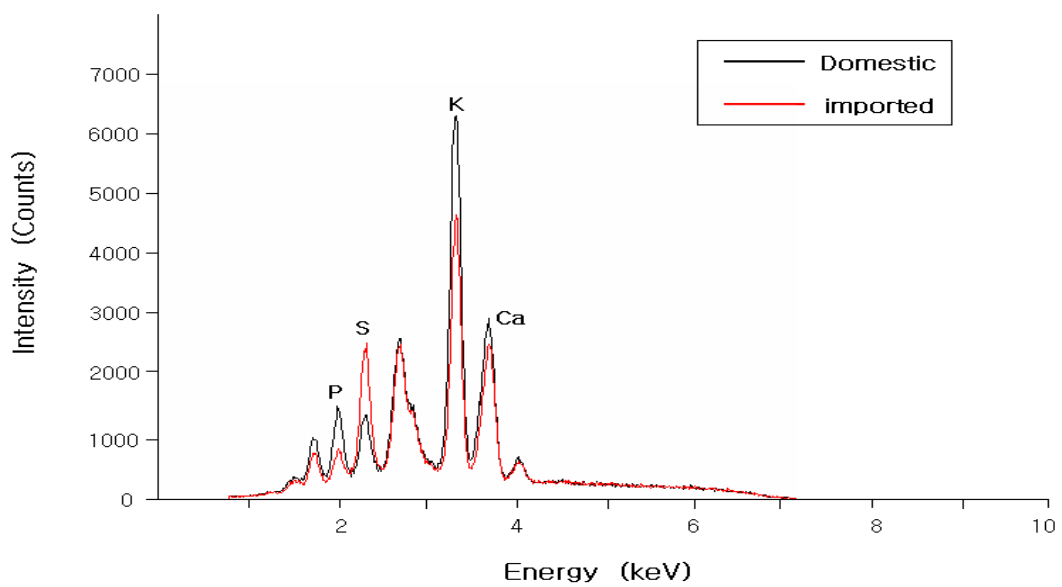


Fig. 3. X-ray fluorescence spectrum of Bupleuri Radix.

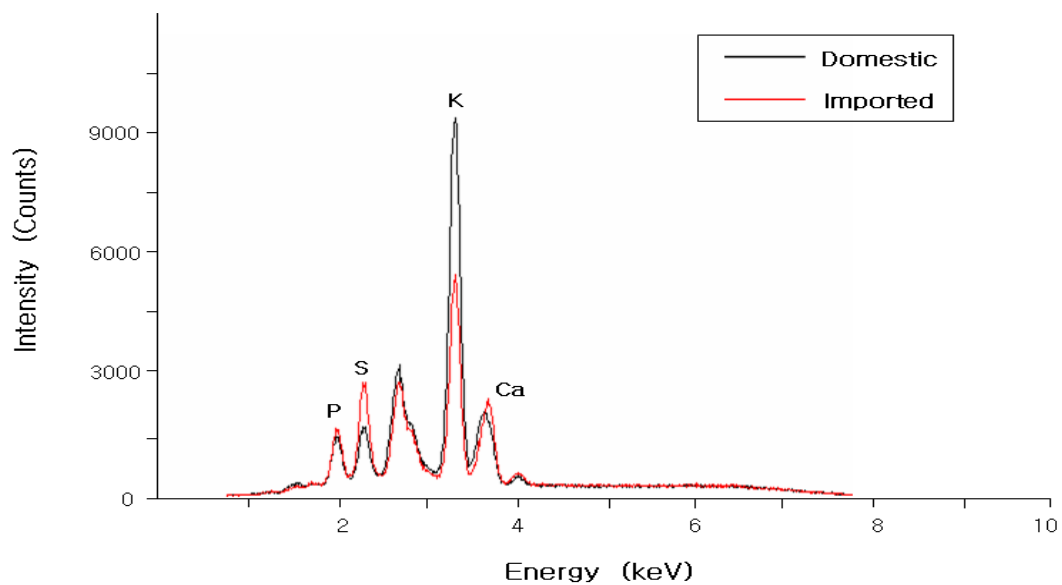


Fig. 4. X-ray fluorescence spectrum of Cnidii Rhizoma.

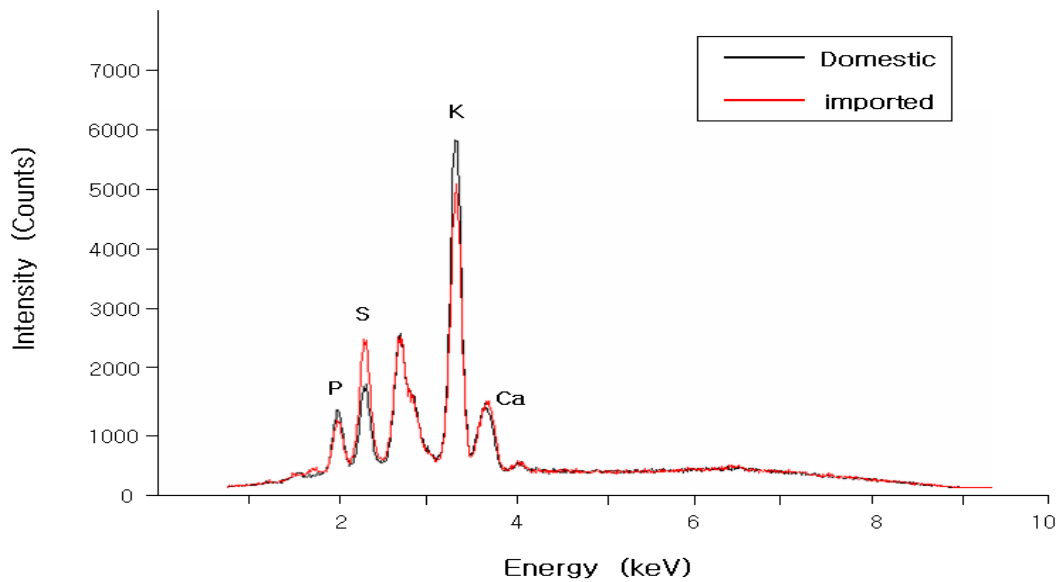


Fig. 5. X-ray fluorescence spectrum of Astragali Radix.

### 3.2 다변량 판별분석을 통한 한약재의 원산지 판별

UNISTAT를 이용한 Multivariate analysis중 Canonical discriminant analysis를 실시하여 원산지 판별 가능성을 검토하기 위해 표 4~7의 다량 무기질의 함량분석 결과값을 독립변수(판별변수)로 사용하고 국산은 1 group, 수입산은 2 group의 숫자형 집단변수로 변환하였다.

분석결과 개개의 변수값을 판별하는데 중요한 역할을 하는 독립변수들의 선형결합을 판별함수라고 하며, 이 판별함수를 이용하여 얻어진 원산지별 각 품목의 정준판별점수를 그림 6~9에 그래프로 나타내었다. X축은 원산지별 시료이고 Y축은 정준판별점수이며, 이것은 비표준화된 계수(unstandardised coefficient)에 data matrix를 곱해서 나온 값으로 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$Z = W_0 + W_1X_1 + W_2X_2 + \dots + W_nX_n$$

여기서,  $Z$  = 판별점수

$W_i$  = 변수  $i$ 에 대한 판별계수(discriminant coefficient)

$X_i$  = 독립변수  $i$

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 집단사이의 중심치 간의 거리는 2.7843

으로 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 집단간의 중심치 간의 거리는 4.6021로 국산과 수입산의 분류가 잘 되어 있음을 보여주고 있다.

황기 국산은 정준판별점수 평균값이 1.0577이고 수입산은 -1.0577로 두 집단간의 중심치 사이의 거리는 2.1154로 집단간 분류가 가능함을 보여주고 있으나, 방풍, 시호, 천궁과 비교해 상대적으로 낮은 수치를 보였다.

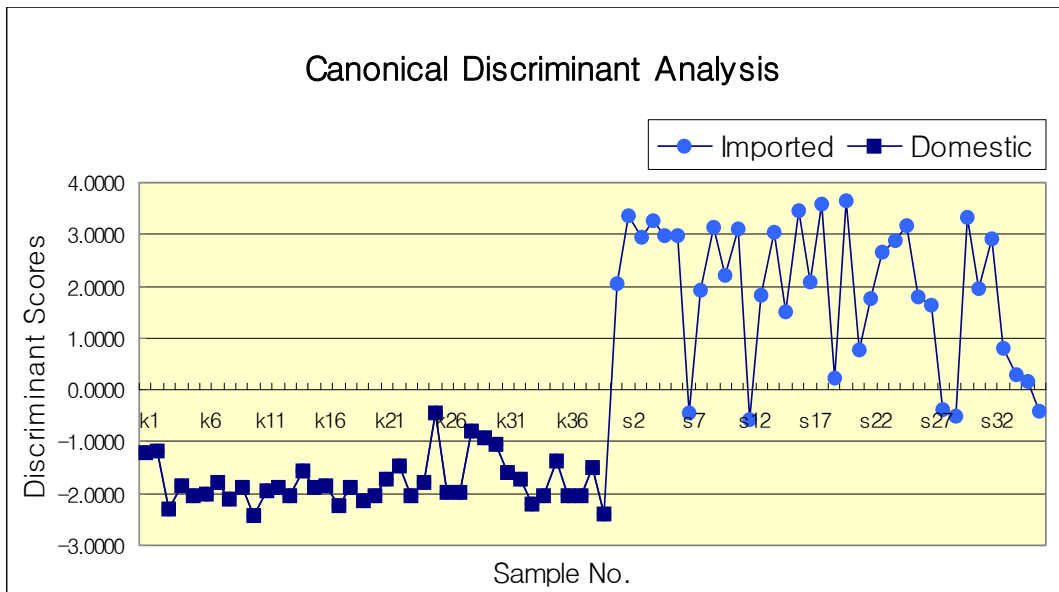


Fig. 6. Comparison of discriminant scores between domestic and imported Saposhnikoviae Radix.

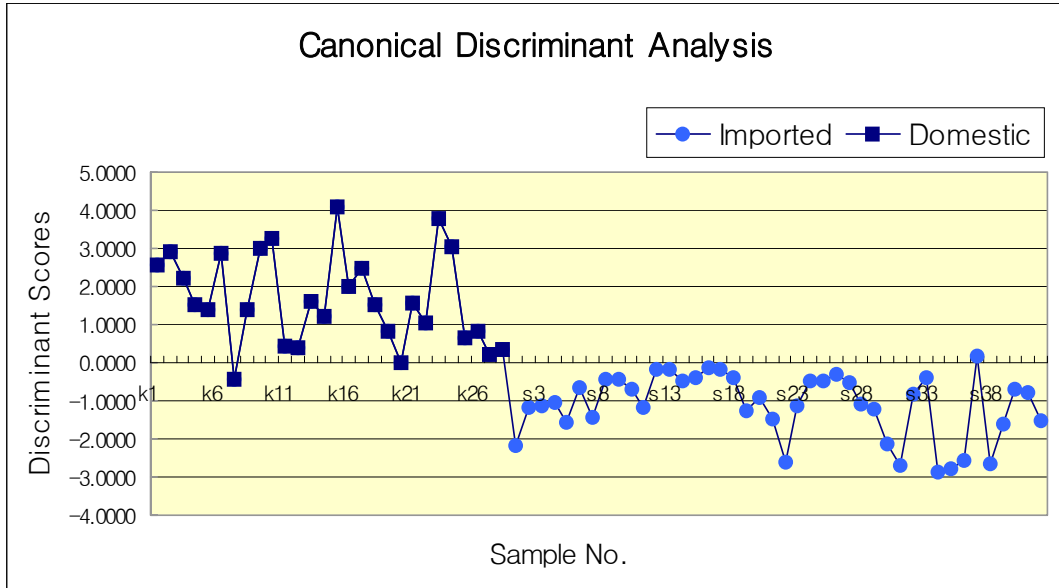


Fig. 7. Comparison of discriminant scores between domestic and imported Bupleuri Radix.

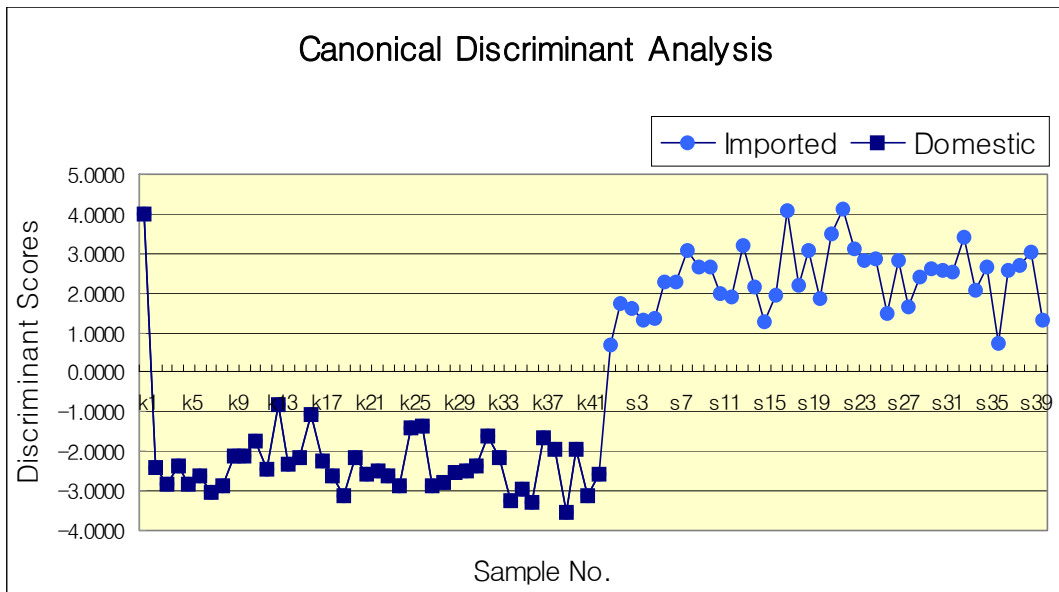


Fig. 8. Comparison of discriminant scores between domestic and imported *Cnidii Rhizoma*.

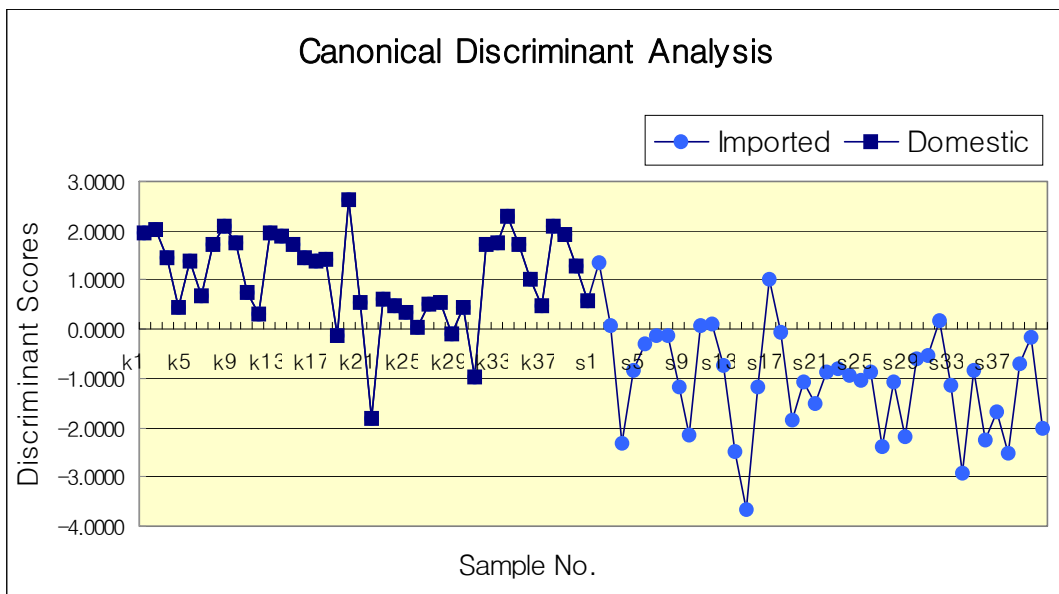


Fig. 9. Comparison of discriminant scores between domestic and imported *Astragali Radix*.

품목별 국산과 수입산의 정준판별함수가 실제로 원산지를 얼마나 잘 판별하는지를 나타내는 원산지 판별 정확도 (정확분류비율 또는 분류정확도)를 분석한 결과는 표 9~12와 같다. 이 표에서 실제집단(actual group) “1”은 국산을 “2”는 수입산을 의미하고, 추정집단(estimated group)은 실제집단을 국산 또는 수입산으로 판별한 결과이며, probability는 추정집단에 속할 확률을 나타내며, misclassified는 오판별된 결과이다. 또한, 판별 정확도 산출에 사용하지 않은 국산과 수입산 시료 10점을 -1로 변수를 부여하고 원산지를 모르는 미지의 시료(unknown sample)로 가정하여 검증 시험한 분석 결과도 같은 표에 나타내었다.

정준판별분석 결과 원산지 판별의 정확도를 살펴보면 방풍은 국산 39점을 분석하여 39점을 국산으로 판별하여 100%의 정확도를, 수입산 36점 중 31점을 수입산으로 5점을 국산으로 판별하여 86.11%의 정확도를 나타내었기에 전체 방풍 시료는 93.33%의 판별 정확도를 나타냈다. 국산 방풍 5점과 수입산 5점을 검증용으로 분석한 결과에서는 10점 모두 원산지를 정확히 판별하였다.

시호는 국산 28점중 25점을 국산으로 3점을 수입산으로 분류하여 89.29%를 국산으로 판별하였고, 수입산 42점 중 42점 모두를 수입산으로 판별하여 100%의 정확도를 나타내어 국산 시호에 비해 높은 판별정확도를 보였다. 따라서, 전체 시호 시료는 95.71%의 판별정확도를 나타냈다. 검증용 시료로 확인한 결과 국산 시호 5점 중 4점을 국산으로 1점은 수입산으로 판별하였고, 수입산 시료 5점은 모두 수입산으로 판별하였다.

천궁은 국산 42점중 41점을 국산으로 1점을 수입산으로 판별하여 국산은 97.62%의 높은 정확도를 나타내었고, 수입산도 40점 모두를 수입산으로 판별하여 100%의 정확도를 나타냈다. 따라서, 천궁 전체 시료는 98.78%의 매우 높은 원산지 판별정확도를 나타냈다. 검증 시료로 분석한 결과도 국산과 수입산



10점의 원산지를 모두 정확히 판별하였다.

황기는 국산 40점중 36점을 국산으로 4점을 수입산으로 판별하여 90%의 정확도를, 수입산 40점중 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 98.78%로 가장 높은 판별 정확도를 나타내었고, 다음으로 수입산에서 정확도가 높은 시호가 95.71%, 국산에서 정확도가 높은 방풍이 93.33%의 높은 판별 정확도를 보였으며, 황기는 국산과 수입산 시료 모두에서 정확도가 높지 않아 판별 정확도가 다른 품목에 비하여 다소 떨어졌다.

표 13에 위의 결과를 종합해서 나타내었다.

Table 9. Discriminant analysis of Saposhnikoviae Radix

| Classification by Case |              |               |                 |             |
|------------------------|--------------|---------------|-----------------|-------------|
| Sample No.             | Actual group | Misclassified | Estimated group | Probability |
| k1                     | 1            |               | 1               | 0.5720      |
| k2                     | 1            |               | 1               | 0.5454      |
| k3                     | 1            |               | 1               | 0.5906      |
| k4                     | 1            |               | 1               | 0.9437      |
| k5                     | 1            |               | 1               | 0.7820      |
| k6                     | 1            |               | 1               | 0.8190      |
| k7                     | 1            |               | 1               | 0.9979      |
| k8                     | 1            |               | 1               | 0.7327      |
| k9                     | 1            |               | 1               | 0.9118      |
| k10                    | 1            |               | 1               | 0.5099      |
| k11                    | 1            |               | 1               | 0.8705      |
| k12                    | 1            |               | 1               | 0.9209      |
| k13                    | 1            |               | 1               | 0.7874      |
| k14                    | 1            |               | 1               | 0.8282      |
| k15                    | 1            |               | 1               | 0.9130      |
| k16                    | 1            |               | 1               | 0.9464      |
| k17                    | 1            |               | 1               | 0.6523      |
| k18                    | 1            |               | 1               | 0.9206      |
| k19                    | 1            |               | 1               | 0.7275      |
| k20                    | 1            |               | 1               | 0.7986      |
| k21                    | 1            |               | 1               | 0.9481      |
| k22                    | 1            |               | 1               | 0.7665      |
| k23                    | 1            |               | 1               | 0.7949      |
| k24                    | 1            |               | 1               | 0.9810      |
| k25                    | 1            |               | 1               | 0.1807      |
| k26                    | 1            |               | 1               | 0.8458      |
| k27                    | 1            |               | 1               | 0.8500      |
| k28                    | 1            |               | 1               | 0.3308      |
| k29                    | 1            |               | 1               | 0.3864      |
| k30                    | 1            |               | 1               | 0.4724      |
| k31                    | 1            |               | 1               | 0.8497      |
| k32                    | 1            |               | 1               | 0.9484      |
| k33                    | 1            |               | 1               | 0.6716      |
| k34                    | 1            |               | 1               | 0.7793      |
| k35                    | 1            |               | 1               | 0.6797      |
| k36                    | 1            |               | 1               | 0.7890      |
| k37                    | 1            |               | 1               | 0.7990      |
| k38                    | 1            |               | 1               | 0.7839      |
| k39                    | 1            |               | 1               | 0.5439      |
| s1                     | 2            |               | 2               | 0.8957      |
| s2                     | 2            |               | 2               | 0.1469      |
| s3                     | 2            |               | 2               | 0.3068      |
| s4                     | 2            |               | 2               | 0.1749      |
| s5                     | 2            |               | 2               | 0.2857      |
| s6                     | 2            |               | 2               | 0.2967      |
| s7                     | 2            | *             | 1               | 0.1838      |

Table 9. Continued

|                              |         |         |   |        |
|------------------------------|---------|---------|---|--------|
| s8                           | 2       |         | 2 | 0.9950 |
| s9                           | 2       |         | 2 | 0.2256 |
| s10                          | 2       |         | 2 | 0.7706 |
| s11                          | 2       |         | 2 | 0.2337 |
| s12                          | 2       | *       | 1 | 0.2235 |
| s13                          | 2       |         | 2 | 0.9143 |
| s14                          | 2       |         | 2 | 0.2653 |
| s15                          | 2       |         | 2 | 0.6717 |
| s16                          | 2       |         | 2 | 0.1211 |
| s17                          | 2       |         | 2 | 0.8785 |
| s18                          | 2       |         | 2 | 0.0935 |
| s19                          | 2       |         | 2 | 0.0920 |
| s20                          | 2       |         | 2 | 0.0842 |
| s21                          | 2       |         | 2 | 0.2473 |
| s22                          | 2       |         | 2 | 0.8702 |
| s23                          | 2       |         | 2 | 0.4697 |
| s24                          | 2       |         | 2 | 0.3331 |
| s25                          | 2       |         | 2 | 0.2125 |
| s26                          | 2       |         | 2 | 0.8992 |
| s27                          | 2       |         | 2 | 0.7799 |
| s28                          | 2       | *       | 1 | 0.1663 |
| s29                          | 2       | *       | 1 | 0.2067 |
| s30                          | 2       |         | 2 | 0.1606 |
| s31                          | 2       |         | 2 | 0.9717 |
| s32                          | 2       |         | 2 | 0.3271 |
| s33                          | 2       |         | 2 | 0.2676 |
| s34                          | 2       |         | 2 | 0.1042 |
| s35                          | 2       |         | 2 | 0.0785 |
| s36                          | 2       | *       | 1 | 0.1699 |
| uk1 <sup>a</sup>             | -1      |         | 1 | 0.5817 |
| uk2                          | -1      |         | 1 | 0.4872 |
| uk3                          | -1      |         | 1 | 0.9178 |
| uk4                          | -1      |         | 1 | 0.7575 |
| uk5                          | -1      |         | 1 | 0.2189 |
| us1                          | -1      |         | 2 | 0.1236 |
| us2                          | -1      |         | 2 | 0.2504 |
| us3                          | -1      |         | 2 | 0.2210 |
| us4                          | -1      |         | 2 | 0.0480 |
| us5                          | -1      |         | 2 | 0.0649 |
| Classification by Group      |         |         |   |        |
|                              | Group 1 | Group 2 |   |        |
| Group 1                      | 39      | 0       |   |        |
|                              | 100.00% | 0.00%   |   |        |
| Group 2                      | 5       | 31      |   |        |
|                              | 13.89%  | 86.11%  |   |        |
| Correctly Classified: 93.33% |         |         |   |        |

<sup>a</sup> uk1~us5 : unknown sample

Table 10. Discriminant analysis of Bupleuri Radix

| Classification by Case |              |               |                 |             |
|------------------------|--------------|---------------|-----------------|-------------|
| Sample No.             | Actual group | Misclassified | Estimated group | Probability |
| k1                     | 1            |               | 1               | 0.3803      |
| k2                     | 1            |               | 1               | 0.2072      |
| k3                     | 1            |               | 1               | 0.5755      |
| k4                     | 1            |               | 1               | 0.8884      |
| k5                     | 1            |               | 1               | 0.7859      |
| k6                     | 1            |               | 1               | 0.2314      |
| k7                     | 1            | *             | 2               | 0.5049      |
| k8                     | 1            |               | 1               | 0.7775      |
| k9                     | 1            |               | 1               | 0.1841      |
| k10                    | 1            |               | 1               | 0.1145      |
| k11                    | 1            |               | 1               | 0.2188      |
| k12                    | 1            |               | 1               | 0.1968      |
| k13                    | 1            |               | 1               | 0.9471      |
| k14                    | 1            |               | 1               | 0.6509      |
| k15                    | 1            |               | 1               | 0.0159      |
| k16                    | 1            |               | 1               | 0.7384      |
| k17                    | 1            |               | 1               | 0.4104      |
| k18                    | 1            |               | 1               | 0.8934      |
| k19                    | 1            |               | 1               | 0.4086      |
| k20                    | 1            | *             | 2               | 0.2612      |
| k21                    | 1            |               | 1               | 0.9241      |
| k22                    | 1            |               | 1               | 0.5184      |
| k23                    | 1            |               | 1               | 0.0341      |
| k24                    | 1            |               | 1               | 0.1663      |
| k25                    | 1            |               | 1               | 0.2999      |
| k26                    | 1            |               | 1               | 0.4069      |
| k27                    | 1            | *             | 2               | 0.1859      |
| k28                    | 1            |               | 1               | 0.1828      |
| s1                     | 2            |               | 2               | 0.2804      |
| s2                     | 2            |               | 2               | 0.9429      |
| s3                     | 2            |               | 2               | 0.9700      |
| s4                     | 2            |               | 2               | 0.9413      |
| s5                     | 2            |               | 2               | 0.6425      |
| s6                     | 2            |               | 2               | 0.6414      |
| s7                     | 2            |               | 2               | 0.7426      |
| s8                     | 2            |               | 2               | 0.4874      |
| s9                     | 2            |               | 2               | 0.5002      |
| s10                    | 2            |               | 2               | 0.6722      |
| s11                    | 2            |               | 2               | 0.9565      |
| s12                    | 2            |               | 2               | 0.3514      |
| s13                    | 2            |               | 2               | 0.3462      |
| s14                    | 2            |               | 2               | 0.5153      |
| s15                    | 2            |               | 2               | 0.4774      |
| s16                    | 2            |               | 2               | 0.3233      |

Table 10. Continued

|                              |         |         |   |        |
|------------------------------|---------|---------|---|--------|
| s17                          | 2       |         | 2 | 0.3417 |
| s18                          | 2       |         | 2 | 0.4590 |
| s19                          | 2       |         | 2 | 0.8875 |
| s20                          | 2       |         | 2 | 0.8492 |
| s21                          | 2       |         | 2 | 0.7195 |
| s22                          | 2       |         | 2 | 0.1371 |
| s23                          | 2       |         | 2 | 0.9865 |
| s24                          | 2       |         | 2 | 0.5239 |
| s25                          | 2       |         | 2 | 0.5313 |
| s26                          | 2       |         | 2 | 0.4132 |
| s27                          | 2       |         | 2 | 0.5537 |
| s28                          | 2       |         | 2 | 0.9736 |
| s29                          | 2       |         | 2 | 0.9155 |
| s30                          | 2       |         | 2 | 0.3003 |
| s31                          | 2       |         | 2 | 0.1160 |
| s32                          | 2       |         | 2 | 0.7769 |
| s33                          | 2       |         | 2 | 0.4806 |
| s34                          | 2       |         | 2 | 0.0772 |
| s35                          | 2       |         | 2 | 0.0954 |
| s36                          | 2       |         | 2 | 0.1485 |
| s37                          | 2       |         | 2 | 0.2034 |
| s38                          | 2       |         | 2 | 0.1207 |
| s39                          | 2       |         | 2 | 0.6056 |
| s40                          | 2       |         | 2 | 0.6882 |
| s41                          | 2       |         | 2 | 0.7458 |
| s42                          | 2       |         | 2 | 0.6700 |
| uk1 <sup>a</sup>             | -1      |         | 1 | 0.8152 |
| uk2                          | -1      |         | 1 | 0.3553 |
| uk3                          | -1      |         | 1 | 0.5544 |
| uk4                          | -1      |         | 1 | 0.3790 |
| uk5                          | -1      | *       | 2 | 0.2270 |
| us1                          | -1      |         | 2 | 0.8935 |
| us2                          | -1      |         | 2 | 0.4511 |
| us3                          | -1      |         | 2 | 0.7650 |
| us4                          | -1      |         | 2 | 0.8103 |
| us5                          | -1      |         | 2 | 0.2633 |
| Classification by Group      |         |         |   |        |
|                              | Group 1 | Group 2 |   |        |
| Group 1                      | 25      | 3       |   |        |
|                              | 89.29%  | 10.71%  |   |        |
| Group 2                      | 0       | 42      |   |        |
|                              | 0.00%   | 100.00% |   |        |
| Correctly Classified: 95.71% |         |         |   |        |

<sup>a</sup> uk1~us5 : unknown sample

Table 11. Discriminant analysis of Cnidii Rhizoma

| Classification by Case |              |               |                 |             |
|------------------------|--------------|---------------|-----------------|-------------|
| Sample No.             | Actual group | Misclassified | Estimated group | Probability |
| k1                     | 1            | *             | 2               | 0.1023      |
| k2                     | 1            |               | 1               | 0.8848      |
| k3                     | 1            |               | 1               | 0.5468      |
| k4                     | 1            |               | 1               | 0.8966      |
| k5                     | 1            |               | 1               | 0.5616      |
| k6                     | 1            |               | 1               | 0.7103      |
| k7                     | 1            |               | 1               | 0.4399      |
| k8                     | 1            |               | 1               | 0.5190      |
| k9                     | 1            |               | 1               | 0.8832      |
| k10                    | 1            |               | 1               | 0.8970      |
| k11                    | 1            |               | 1               | 0.6134      |
| k12                    | 1            |               | 1               | 0.8228      |
| k13                    | 1            |               | 1               | 0.1585      |
| k14                    | 1            |               | 1               | 0.9389      |
| k15                    | 1            |               | 1               | 0.9198      |
| k16                    | 1            |               | 1               | 0.2406      |
| k17                    | 1            |               | 1               | 0.9898      |
| k18                    | 1            |               | 1               | 0.7158      |
| k19                    | 1            |               | 1               | 0.3700      |
| k20                    | 1            |               | 1               | 0.9225      |
| k21                    | 1            |               | 1               | 0.7397      |
| k22                    | 1            |               | 1               | 0.7933      |
| k23                    | 1            |               | 1               | 0.7131      |
| k24                    | 1            |               | 1               | 0.5417      |
| k25                    | 1            |               | 1               | 0.4080      |
| k26                    | 1            |               | 1               | 0.3749      |
| k27                    | 1            |               | 1               | 0.5371      |
| k28                    | 1            |               | 1               | 0.5929      |
| k29                    | 1            |               | 1               | 0.7762      |
| k30                    | 1            |               | 1               | 0.8018      |
| k31                    | 1            |               | 1               | 0.9046      |
| k32                    | 1            |               | 1               | 0.5313      |
| k33                    | 1            |               | 1               | 0.9418      |
| k34                    | 1            |               | 1               | 0.3237      |
| k35                    | 1            |               | 1               | 0.4834      |
| k36                    | 1            |               | 1               | 0.2943      |
| k37                    | 1            |               | 1               | 0.5685      |
| k38                    | 1            |               | 1               | 0.7569      |
| k39                    | 1            |               | 1               | 0.1919      |
| k40                    | 1            |               | 1               | 0.7686      |
| k41                    | 1            |               | 1               | 0.3918      |
| k42                    | 1            |               | 1               | 0.7529      |
| s1                     | 2            |               | 2               | 0.0924      |
| s2                     | 2            |               | 2               | 0.5344      |
| s3                     | 2            |               | 2               | 0.4582      |
| s4                     | 2            |               | 2               | 0.3014      |
| s5                     | 2            |               | 2               | 0.3113      |
| s6                     | 2            |               | 2               | 0.9394      |
| s7                     | 2            |               | 2               | 0.9334      |

Table 11. Continued

|                              |         |         |   |        |
|------------------------------|---------|---------|---|--------|
| s8                           | 2       |         | 2 | 0.4799 |
| s9                           | 2       |         | 2 | 0.7751 |
| s10                          | 2       |         | 2 | 0.7771 |
| s11                          | 2       |         | 2 | 0.6953 |
| s12                          | 2       |         | 2 | 0.6485 |
| s13                          | 2       |         | 2 | 0.3923 |
| s14                          | 2       |         | 2 | 0.8543 |
| s15                          | 2       |         | 2 | 0.2836 |
| s16                          | 2       |         | 2 | 0.6795 |
| s17                          | 2       |         | 2 | 0.0836 |
| s18                          | 2       |         | 2 | 0.8711 |
| s19                          | 2       |         | 2 | 0.4651 |
| s20                          | 2       |         | 2 | 0.6212 |
| s21                          | 2       |         | 2 | 0.2511 |
| s22                          | 2       |         | 2 | 0.0748 |
| s23                          | 2       |         | 2 | 0.4422 |
| s24                          | 2       |         | 2 | 0.6444 |
| s25                          | 2       |         | 2 | 0.6118 |
| s26                          | 2       |         | 2 | 0.3819 |
| s27                          | 2       |         | 2 | 0.6545 |
| s28                          | 2       |         | 2 | 0.4762 |
| s29                          | 2       |         | 2 | 0.9666 |
| s30                          | 2       |         | 2 | 0.8111 |
| s31                          | 2       |         | 2 | 0.8213 |
| s32                          | 2       |         | 2 | 0.8555 |
| s33                          | 2       |         | 2 | 0.2841 |
| s34                          | 2       |         | 2 | 0.7675 |
| s35                          | 2       |         | 2 | 0.7733 |
| s36                          | 2       |         | 2 | 0.1059 |
| s37                          | 2       |         | 2 | 0.8396 |
| s38                          | 2       |         | 2 | 0.7310 |
| s39                          | 2       |         | 2 | 0.5067 |
| s40                          | 2       |         | 2 | 0.2979 |
| uk1 <sup>a</sup>             | -1      |         | 1 | 0.6696 |
| uk2                          | -1      |         | 1 | 0.7552 |
| uk3                          | -1      |         | 1 | 0.7261 |
| uk4                          | -1      |         | 1 | 0.5809 |
| uk5                          | -1      |         | 1 | 0.4365 |
| us1                          | -1      |         | 2 | 0.5729 |
| us2                          | -1      |         | 2 | 0.3542 |
| us3                          | -1      |         | 2 | 0.8653 |
| us4                          | -1      |         | 2 | 0.4871 |
| us5                          | -1      |         | 2 | 0.4384 |
| Classification by Group      |         |         |   |        |
|                              | Group 1 | Group 2 |   |        |
| Group 1                      | 41      | 1       |   |        |
|                              | 97.62%  | 2.38%   |   |        |
| Group 2                      | 0       | 40      |   |        |
|                              | 0.00%   | 100.00% |   |        |
| Correctly Classified: 98.78% |         |         |   |        |

<sup>a</sup> uk1~us5 : unknown sample

Table 12. Discriminant analysis of Astragali Radix

| Classification by Case |              |               |                 |             |
|------------------------|--------------|---------------|-----------------|-------------|
| Sample No.             | Actual group | Misclassified | Estimated group | Probability |
| k1                     | 1            |               | 1               | 0.4543      |
| k2                     | 1            |               | 1               | 0.3713      |
| k3                     | 1            |               | 1               | 0.7158      |
| k4                     | 1            |               | 1               | 0.5456      |
| k5                     | 1            |               | 1               | 0.7920      |
| k6                     | 1            |               | 1               | 0.6754      |
| k7                     | 1            |               | 1               | 0.4574      |
| k8                     | 1            |               | 1               | 0.3703      |
| k9                     | 1            |               | 1               | 0.4825      |
| k10                    | 1            |               | 1               | 0.7884      |
| k11                    | 1            |               | 1               | 0.4227      |
| k12                    | 1            |               | 1               | 0.3656      |
| k13                    | 1            |               | 1               | 0.3300      |
| k14                    | 1            |               | 1               | 0.4965      |
| k15                    | 1            |               | 1               | 0.7211      |
| k16                    | 1            |               | 1               | 0.6993      |
| k17                    | 1            |               | 1               | 0.6288      |
| k18                    | 1            | *             | 2               | 0.3801      |
| k19                    | 1            |               | 1               | 0.1367      |
| k20                    | 1            |               | 1               | 0.6623      |
| k21                    | 1            | *             | 2               | 0.5085      |
| k22                    | 1            |               | 1               | 0.6774      |
| k23                    | 1            |               | 1               | 0.5659      |
| k24                    | 1            |               | 1               | 0.4816      |
| k25                    | 1            |               | 1               | 0.3133      |
| k26                    | 1            |               | 1               | 0.6007      |
| k27                    | 1            |               | 1               | 0.6674      |
| k28                    | 1            | *             | 2               | 0.3647      |
| k29                    | 1            |               | 1               | 0.5808      |
| k30                    | 1            | *             | 2               | 0.9624      |
| k31                    | 1            |               | 1               | 0.5008      |
| k32                    | 1            |               | 1               | 0.4844      |
| k33                    | 1            |               | 1               | 0.1965      |
| k34                    | 1            |               | 1               | 0.5653      |
| k35                    | 1            |               | 1               | 0.9902      |
| k36                    | 1            |               | 1               | 0.4799      |
| k37                    | 1            |               | 1               | 0.2954      |
| k38                    | 1            |               | 1               | 0.3821      |
| k39                    | 1            |               | 1               | 0.8055      |
| k40                    | 1            |               | 1               | 0.5609      |
| s1                     | 2            | *             | 1               | 0.7196      |
| s2                     | 2            | *             | 1               | 0.3213      |
| s3                     | 2            |               | 2               | 0.1855      |
| s4                     | 2            |               | 2               | 0.8904      |
| s5                     | 2            |               | 2               | 0.4263      |
| s6                     | 2            |               | 2               | 0.3768      |
| s7                     | 2            |               | 2               | 0.3373      |



Table 12. Continued

|                              |         |         |   |        |
|------------------------------|---------|---------|---|--------|
| s8                           | 2       |         | 2 | 0.8463 |
| s9                           | 2       |         | 2 | 0.2723 |
| s10                          | 2       | *       | 1 | 0.3371 |
| s11                          | 2       | *       | 1 | 0.4239 |
| s12                          | 2       |         | 2 | 0.8455 |
| s13                          | 2       |         | 2 | 0.1564 |
| s14                          | 2       |         | 2 | 0.0093 |
| s15                          | 2       |         | 2 | 0.9099 |
| s16                          | 2       | *       | 1 | 0.9851 |
| s17                          | 2       |         | 2 | 0.3316 |
| s18                          | 2       |         | 2 | 0.4303 |
| s19                          | 2       |         | 2 | 0.9353 |
| s20                          | 2       |         | 2 | 0.6083 |
| s21                          | 2       |         | 2 | 0.8205 |
| s22                          | 2       |         | 2 | 0.7353 |
| s23                          | 2       |         | 2 | 0.9383 |
| s24                          | 2       |         | 2 | 0.9853 |
| s25                          | 2       |         | 2 | 0.8444 |
| s26                          | 2       |         | 2 | 0.1607 |
| s27                          | 2       |         | 2 | 0.9651 |
| s28                          | 2       |         | 2 | 0.2299 |
| s29                          | 2       |         | 2 | 0.6447 |
| s30                          | 2       |         | 2 | 0.6335 |
| s31                          | 2       | *       | 1 | 0.4069 |
| s32                          | 2       |         | 2 | 0.9752 |
| s33                          | 2       |         | 2 | 0.0835 |
| s34                          | 2       |         | 2 | 0.8759 |
| s35                          | 2       |         | 2 | 0.2694 |
| s36                          | 2       |         | 2 | 0.5624 |
| s37                          | 2       |         | 2 | 0.1474 |
| s38                          | 2       |         | 2 | 0.7147 |
| s39                          | 2       |         | 2 | 0.3690 |
| s40                          | 2       |         | 2 | 0.3508 |
| uk1 <sup>a</sup>             | -1      | *       | 2 | 0.8986 |
| uk2                          | -1      |         | 1 | 0.8128 |
| uk3                          | -1      |         | 1 | 0.1187 |
| uk4                          | -1      |         | 1 | 0.1744 |
| uk5                          | -1      |         | 1 | 0.7540 |
| us1                          | -1      |         | 2 | 0.5929 |
| us2                          | -1      |         | 2 | 0.3605 |
| us3                          | -1      |         | 2 | 0.0075 |
| us4                          | -1      |         | 2 | 0.6360 |
| us5                          | -1      |         | 2 | 0.3771 |
| Classification by Group      |         |         |   |        |
|                              | Group 1 | Group 2 |   |        |
| Group 1                      | 36      | 4       |   |        |
|                              | 90.00%  | 10.00%  |   |        |
| Group 2                      | 6       | 34      |   |        |
|                              | 15.00%  | 85.00%  |   |        |
| Correctly Classified: 87.50% |         |         |   |        |

<sup>a</sup> uk1~us5 : unknown sample

Table 13. Summary of analytical results for discriminant analyses

| Sample               | Geographical origin | No. of Sample | Discriminant results |          | Correctly Classified(%) |
|----------------------|---------------------|---------------|----------------------|----------|-------------------------|
|                      |                     |               | Domestic             | Imported |                         |
| Saposhnikoviae Radix | Domestic            | 39            | 39                   | 0        | 93.33                   |
|                      | Imported            | 36            | 5                    | 31       |                         |
| Bupleuri Radix       | Domestic            | 28            | 25                   | 3        | 95.71                   |
|                      | Imported            | 42            | 0                    | 42       |                         |
| Cnidii Rhizoma       | Domestic            | 42            | 41                   | 1        | 98.78                   |
|                      | Imported            | 40            | 0                    | 40       |                         |
| Astragali Radix      | Domestic            | 40            | 36                   | 4        | 87.50                   |
|                      | Imported            | 40            | 6                    | 34       |                         |

방풍, 시호, 천궁, 황기 한약재에 대한 국산과 수입산의 다량무기질 P, S, K, Ca의 평균 함량을 한약재의 무기질 함량 분석에 대한 다른 연구들(11~13)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 성분에 비해 다량 존재함을 알 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 약초중의 무기질 분석 연구(13)와 같은 결과를 보였다. 국산 천궁의 경우도 식품원료 약용식물의 무기질 분석연구(41)에서 천궁의 K와 Ca함량 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 이상순(42)의 연구결과에서 국산이 수입산보다 다소 높은 농도를 보인 점과, 시호에서 Ca가 수입산에서 국산보다 높은 농도를 나타냈고, K함량이 국산에서 더 높았던 것은 본 연구의 함량 비교 결과와 일치하였다.

품목은 다르지만 국산과 수입산 한약재의 무기질 조성 비교의 연구 결과(43)에서도 홍화자(Mg), 사삼(P), 숙지황(Fe), 구기자(K, Na), 백출(Ca) 등에서 각각의 성분들이 다량 함유되었고, 원산지별로 함량의 차이를 나타낸 연구 결과가 보고 되었다.

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 판별정확도를 나타낸

결과는 근적외선 분광분석법을 이용한 산형과 생약의 판별 연구(44)에서 시호, 천궁이 95%이상의 높은 판별정확도를 나타낸 결과와 일치하였다. 또한, 휴대용 근적외선 분광 분석기를 이용한 생약의 산지 판별 결과(45)에서 방풍, 천궁이 97%이상의 높은 판별정확도를 나타낸 것과는 유사한 결과를 보였으나 시호의 경우는 88%의 판별 정확도를 보여 본 연구보다 낮은 정확도를 보였다. CE를 이용해 천궁의 원산지를 판별한 결과(46)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(10)으로 통계 분석한 결과도 원산지 판별이 가능하였다. CE 및 NIRS를 이용한 황기 원산지 판별(47)에서 CE는 80%의 판별률을 NIRS는 97%의 판별정확도를 나타낸 결과가 보고되었다. 연구 품목은 다르지만 전자코를 이용한 산지판별 연구(7)에서도 영지, 참깨, 칡과 같은 특용작물이 배출하는 가스성분을 sensor로 감지하고 패턴인식과 판별분석으로 원산지를 판별한 결과가 있다.

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 무기성분 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 필요 없는 X-선 형광분석에 의한 비파괴분석법을 선택하여 분석의 신속성, 간편성 및 효율성

을 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 향성분과 근적외선을 이용한 유기성분의 스펙트럼으로 원산지를 판별한 연구 사례가 있을 뿐이다. 그리고, 이 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.

향후 여러 품목의 한약재에 본 연구 방법을 적용하기 위해서는 많은 양의 시료를 확보하여 database를 구축하는 작업이 필요하며, 아울러 EDXRF 분석을 위한 한약재 표준물질을 제조하여 정량 분석한 결과와 비교 검토하면 판별 방법의 정확성을 높이는데 도움이 될 것으로 사료된다.

## 제 4 장 결 론

본 연구는 방풍, 시호, 천궁, 황기, 한약재 국산과 수입산 307점을 대상으로 분석과정에서 특별한 전처리과정이 필요 없는 간편하고 신속한 비파괴 분석법을 사용하여 식물 생장에 필수 원소인 다량 무기질 P, S, K, Ca의 함량을 EDXRF로 측정하고 정준판별분석을 실시한 후 원산지 판별 가능성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 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 93.33%의 매우 높은 판별정확도를 나타냈다.

2. 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 95.71%의 높은 정확도를 나타냈다.

3. 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 수입산 보다 높은 함량을 나타냈고 P, S, Ca는 수입산에서 더 높은 함량을 보여, 전체 82점의 시료 중 81점의 원산지를 정확히 판별하여 98.78%의 가장 높은 판별정확도를 나타냈다.

4. 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 87.50%의 판별정확도를 보였다.

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

본 연구는 EDXRF를 이용해 한약재의 원산지 판별가능성을 검토함으로써 한약재 원산지 판별방법이 관능검사나 전문가에 의한 육안 감별에 의존하여 발생하는 객관성과 정확도에 대한 문제점을 보완하는 계기가 되어 과학적인 품질관리법 확립에 기여할 수 있을 것이며, 원산지에 따른 식물분류학적 종이 다름에 따른 한약의 오용 및 혼용을 방지하는데도 활용이 될 수 있고, 수입산 한약재의 국내 유통이 증가함에 따라 발생하는 수입산이 국산으로 위장 판매되는 부정 유통을 방지할 수 있는 근거를 제시하고 소비자에게는 정확한 원산지를 알리는 정보 제공의 역할을 할 수 있어, 궁극적으로 국내 한약재 재배 농가를 보호하고, 생산기반을 확고히 하는데 도움이 될 것이라 생각한다.

## 참고 문헌

1. 한약재 수급 및 유통관리 규정. 보건복지부 고시. 제2006-69호.
2. 김관수, 김호철. 국내 유통 한약재의 기원식물에 관한 고찰. 2003. 한국작물학회지, 48(S): 79-95.
3. 최홍석, 류원택. 최신 원산지이론과 실무. 2004. 한국관세무역연구원.
4. 권혜순, 이남윤, 김수정, 정승성, 김중환. 근적외선 분광분석법에 의한 고춧가루의 원산지 및 고추씨 혼입 판별. 1999. 한국유화학회지, 16(2): 155-161.
5. 조창희, 김수정, 김효진. 근적외선분광법, 전자코 및 엑스선형광법을 이용한 당귀의 기원판별법 비교 연구. 2002. 약학회지, 46(3): 161-167.
6. 권혜순. 근적외선 분광분석법을 이용한 유량종자의 원산지 판별. 1999. 한국유화학회지, 16(1): 21-24.
7. 노봉수, 고재원, 김상용, 김수정. 특용작물의 산지판별을 위한 전자코 응용. 1998. 한국식품과학회지, 30(5): 1051-1057.
8. 유전자 분석법을 이용한 한약재의 판별연구. 1997. 한국한의학연구원.
9. 김은영, 김정현, 정경숙, 류미라. Capillary eletrophoresis를 이용한 한국산 및 중국산 고사리의 원산지 판별방법 개발. 2004. 한국분석과학회지, 17(2): 192-197.
10. 강미라, 이익희, 전형, 김용성, 이상천. ICP-AES를 이용한 황기 속에 함유된 원소의 성분 분석과 Chemometrics를 이용한 한약재의 원산지 규명. 2001. 한국분석과학회지, 14(4): 316-321.
11. 이상래, 윤의수, 신수철. 한국에 분포하는 한약자원식물의 무기물 함량에 관한 연구 제1보. 1990. 동양자원식물학회지, 3(2): 107-114.



12. 이상래, 윤의수, 신수철. 한국에 분포하는 한약자원식물의 무기물 함량에 관한 연구 제2보. 1990. 동양자원식물학회지, 3(2): 115-121.
13. 황진봉, 양미옥, 신현경. 약초중의 일반성분 및 무기질 함량조사. 1997. 한국식품과학회지, 29(4): 671-679.
14. 이선화, 김형수, 김용무, 김우성, 원영준, 채갑용, 김옥희, 박홍재, 정성욱. 유통 한약재의 잔류농약 모니터링. 2006. 한국환경과학회지, 15(8): 811-817.
15. 박해모, 최경호, 정진용, 이선동. 한약재 복용으로 인한 금속 섭취량 추정 및 위해성 평가 연구. 2006. 한국환경보건학회지, 32(2): 186-191.
16. 원소 분석 분야에서 X선 형광 분석기의 변화하는 용도. 1991. 한국광물학회지, 4(2): 38-42.
17. 박승현, 정지연, 유장진, 이나루, 유일재, 송경석, 이용학, 한정희, 김성진, 박정선, 정호근. EDXRF에 의한 용접흡 중의 중금속의 비파괴 정량. 2001. 한국산업위생학회지, 11(3): 229-234.
18. 김영만. 금속재료의 화학분석법. X선 형광분광 분석법. 1987. 대한금속재료학회지, 25(3): 218-222.
19. Laursen, J., Vestergaard, B.T., Pind, N., Karlsen, K., Hansen, H.C.B. Rapid method for EDXRF analysis of clayey and sandy soil. 2001. X-Ray Spectrometry, 30(3): 186-189.
20. 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. 2006. Food Chemistry, 95(4): 632-637.
21. Ekinci, N., Ekinci, R., Sahin, Y. Determination of iodine and calcium concentrations in the bread improver using EDXRF. 2002. Journal of

- Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 74(6): 783-787.
22. Anjos, M.J., Barroso, R.C., Lopes, R.T., De Jesus, E.F.O., Simabuco, S.M., Castro, C.R.F. EDXRF analysis of red and white wines from Brazil. 2004. X-Ray Spectrometry, 33(6): 407-409.
  23. Perring, L., Andrey, D. ED-XRF as a tool for rapid minerals control in milk-based products. 2003. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51(15): 4207-4212.
  24. Dogan, O., Tirasoglu, E., Determination of potassium, calcium and chlorine in some vegetables by EDXRF. 2006. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 101(1): 141-145.
  25. 최호영, 김동욱, 김동은, 서영배, 함인혜. 천궁류 한약재의 유전자 감식 연구. 2005. 대한분초학회지, 20(4): 151-161.
  26. 농촌진흥청. 약초재배. 표준영농교본(7) 개정판. 1994.
  27. 한약재 감별주해. 2003. 한국의약품수출입협회, 한국의약품시험연구소.
  28. 김재길, 신영철. 약용식물 재배학. 1992. 남산당.
  29. 구양모. X-선 과학과 응용. 2000. 아진출판사.
  30. 김선태. 기기분석지침. 1994. 한국과학기술연구원
  31. 박문기, 이현정, 김광중, 문영수. 경북북부지역 한약재와 재배토양중의 중금속과의 상관관계. 2005. 한국환경과학회, 14(2): 185-192.
  32. 한약재의 품질관리와 안전성확보를 위한 연구(한약재에 함유된 일부 무기질의 정량분석). 1998. 한국한의학연구원.
  33. 신민교, 류성규, 류희영. 한방치료용 약재의 지역특산성 조사연구. 1980. 원광대학교 논문집, 14(2): 151-185.
  34. 김남재, 심상범, 류재환, 김종우, 홍남두. 한약중 중금속 함량 및 용출에 관

- 한 연구. 1996. 동서의학연구소 논문집, 105-113.
35. Pereira, A. M. T., Brandao, P. R. G. Statistical validation of standardless and standard-based analysis by X-ray fluorescence spectrometry in iron ores characterisation. 2001. Minerals Engineering, 14(12):1659-1670.
  36. 양명권, 김건한. XRF에 의한 암석의 직접 분석. 1999. 한국분석과학회(99년 제23회 학술대회) : 38.
  37. 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. 1995. X-ray fluorescence spectrometry, 307(1): 117-126.
  38. 송택용. 티탄산 바륨 중 주성분과 미량성분의 X선형광분석. 1994. 연세대학교 대학원.
  39. 김현진, 이승수, 최현주. 상대질환 판별을 위한 통계적 모형 구축. 2005. 강원대학교 기초과학연구소, 기초과학연구 제16집: 53-64.
  40. X-선 형광분석기의 원리 및 응용. 2005. 한국기초과학지원연구원.
  41. 유인실. 식품원료 약용식물의 무기질과 잔류농약 분석. 2006. 단국대학교 대학원.
  42. 이상순. 흡입 및 섭취 환경에 따른 모발내 미량원소 분포에 관한 연구. 2001. 연세대학교 대학원.
  43. 김제동, 정호혁, 김호우, 정종화, 김혜정, 여영희, 조상문. 한국산과 수입산 한약재의 일반성분 및 무기질 조성 비교. 1999. 경상남도보건환경연구원 보건연구부. 한국식품영양과학회(제46차 추계 학술발표회 및 정기총회): 45.
  44. 조창희. 근적외선 분광분석법과 패턴인식법을 이용한 산형과 생약의 판별. 2003. 동덕여자대학교 대학원
  45. 휴대용 농산물 및 식품의 품질 및 산지 판별 시스템 개발. 2003. 국립농산

- 물품질관리원농산물원산지관리연구회. 농산물원산지관리연구회 학술발표회: 153-179.
46. 김정현, 김은영, 정경숙, 류미라. Capillary electrophoresis(CE)를 이용한 천공의 원산지 판별. 2003. 한국응용생명화학회지, 46(4): 380-384.
  47. 김은영, 김정현, 이남윤, 김수정, 류미라. Capillary electrophoresis 및 근적외선분광분석기를 이용한 황기의 원산지 판별. 2003. 한국식품과학회지, 35(5): 818-824.
  48. Ron Jenkins, R. W. Gould, Dale Gedcke. 김영상 옮김. 정량 X선 분광법. 1987. 대한교과서주식회사.
  49. Hashim, N. O., Rathore, I. V. S., Kinyua, A. M., Stangl, R. L. and Mustapha, A. O. Assessment of quality of trace element measurements by EDXRF technique: a statistical approach. 2004. Radiation Physics and Chemistry, 71(3-4): 791-792.
  50. Perring, L., Andrey, D., Dvorzak, M. and Hammer, D., Rapid quantification of iron, copper and zinc in food premixes using energy dispersive X-ray fluorescence. 2005. Journal of Food Composition and Analysis, 18(7): 655-663.
  51. Tertian, R. Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis. 1982. Heyden.
  52. Queralt I., Ovejero, M., Carvalho, M. L., Marques, A. F., Llabrés, J. M. Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques. 2005. X-Ray Spectrometry, 34(3): 213-217.
  53. 박용준. SSQ 프로그램을 이용한 빠른 X선-형광분석법 고찰. 1998. 한국분석과학회지, 11(2): 112-119.

## ABSTRACT

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

Myeong-Sil Jeong

Department of Functional Food and Nutrition

The Graduate School of Human Environmental

Sciences Yonsei University

Macromineral content ratios of four herbal medicine samples (*Saposhnikovia Radix*, *Bupleuri Radix*, *Cnidii Rhizoma*, and *Astragali Radix*) were analyzed for the discrimination of their geographical origins by using an energy-dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) technique. EDXRF is a rapid, non-destructive, and multi-elemental analysis technique, which does not require inconvenient chemical pretreatment of samples. In this work, domestic and imported herbal medicine samples were pulverized and their macrominerals, such as P, S, K, and Ca, were analyzed using EDXRF to investigate the feasibility of this method to distinguish between domestic and imported herbal medicines. In order to estimate the relative content

ratios of macrominerals, the standardless fundamental parameter (SLFP) method was used. As a result, the P and K contents of domestic *Saposhnikoviae Radix* were higher than those of the imported one. On the other hand, S content was higher in the imported one and Ca content was similar. The P and K contents of domestic *Bupleuri Radix* were also higher than those of the imported medicine, but S and Ca contents were higher in the imported one. In the case of *Cnidii Rhizoma*, K content was higher in the domestic one, but P, S and Ca contents were higher in the imported one. The K content of *Astragali Radix* was higher in the domestic one, but S and Ca contents were shown high in the imported one, and P content was similar. For the discrimination of geographical origins, the canonical discriminant analysis was carried out based on the estimated macromineral content ratios of each herbal medicine. The discrimination accuracy was 93.33% (70 out of 75 samples) for *Saposhnikoviae Radix*, 95.71% (67 out of 70 samples) for *Bupleuri Radix*, 98.78% (81 out of 82 samples) for *Cnidii Rhizoma*, and 87.50% (70 out of 80 samples) for *Astragali Radix*, respectively. The results implied that the above method could be used to discriminate between the domestic and imported herbal medicines as a standard method.

---

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