

근적외선분광법, 전자코 및 엑스선형광법을 이용한 당귀의 기원판별법 비교 연구

조창희 · 김수정* · 김효진**

식품의약품안전청 생약규격과, *국립농산물검사소, **동덕여자대학교 약학대학

(Received April 25, 2002; Revised May 28, 2002)

Comparative Studies on the Discrimination of Angelicae Gigantis Radix by Near-infrared Spectroscopy, Electronic Nose and X-ray Fluorescence Spectrometry

Chang Hee Cho, Su Jung Kim* and Hyo Jin Kim**

Division of Herbal Medicines Standardization, Korea Food & Drug Administration, Seoul 122-704

*National Agricultural Products Inspection Office, Seoul 150-043, Korea

**Department of Pharmacy, Dongduk Women's University, Seoul 136-714, Korea

Abstracts — Angelicae gigantis radix is the root of the perennial plant, which belongs to the family Umbelliferae. However, this herbal drug is represented quite different chemical components according to its different genus name, though other herbal drugs (*i.e.* Leonuri Herba, Xanthii Fructus and so on) show similar constituents on the same name. The root of *Angelica gigas* containing the coumarin compounds is commonly used in Korea, while *Angelica sinensis* and *Angelica acutiloba* including phthalide compounds are used in China and Japan, respectively as *Angelicae gigantis* radix. In this paper, a near-infrared spectroscopic method was developed to determine genus name of *Angelica* spp., especially *A. gigas* and *A. sinensis* which are commonly misused in herbal markets. X-ray fluorescence spectrometry and electronic nose have been also applied as nondestructive methods to discriminate *A. gigas* from *A. sinensis* according to their specific properties.

Keywords □ *Angelica gigas*, *Angelica sinensis*, near-infrared spectroscopy, X-ray fluorescence spectrometry, electronic nose

한국·중국·일본은 생약재의 주된 사용국가로서 상호 긴밀한 연결이 불가피해왔다. 더욱이 최근 중국의 WTO 가입은 수입 개방과 더불어 우리나라 생약시장으로의 밀려드는 저가 한약재의 터를 피할 수 없게 되었다. 현재 생약 및 생약제제는 대한약전 제 7개정(1997년)에 136 개가 수재되어 전체 수재품목 중 약 9.5%를 차지하고 있으며¹⁾ 대한약전외한약(생약)규격집(1999년)²⁾에는 378 품목이 수재되어 있다.²⁾ 일본약국방 제 13개정(1996년)³⁾에는 198 품목의 생약 및 생약제제가 수재되어 전체 중에서 약 15%를 차지하고 있고,³⁾ 또한 한약재를 우선으로 하고 있는 중국에서는 중화인민공화국약전(중국약전) 2000년판에 992 품목의 성분 및 그 제제를 수재하여 약 37%의 점유율을 보이고 있다.⁴⁾ 그러나, 이들 공정서 수재 생약재 중에서도 동일한 명칭이

지만 기원이 서로 다르고, 기원이 같으나 명칭이 다른 등 그 규격의 확립이 절실한 실정이다.⁵⁾ 또한 상호 무역관계를 이루고 있는 국가들인 관계로 생약재 규격 및 올바른 품질관리가 체계화 되어야 한다는 지적은 이미 오래 전부터 대두되었다. 그 중 본 실험에서 분석 검체로 사용된 당귀가 그 좋은 예일 것이다. 미나리과(Umbelliferae) 식물 중 하나인 당귀는 속지황, 아교, 작약 등과 함께 대표적인 보혈약으로서⁶⁾ 한국, 중국 및 일본에서 다처방되는 한약재 중의 하나이나 기원이 서로 상이한 것을 약으로 사용하고 있다. 이는 대한약전에는 참당귀 *Angelica gigas* Nakai의 뿌리⁷⁾로 수재되어 있으나, 중국약전에는 當歸 *A. sinensis* (Oliver) Diels의 根⁸⁾ 일본약국방에는 トウキ *A. acutiloba* Kitagawa 또는 ホッカイトウキ *Angelica acutiloba* Kitagawa var. *sugiyamae* Hikino의 根⁹⁾을 그 기원식물로 각각 정하고 있어 동속 식물이지만 종이 다르고 외부형태가 다르며, 뿌리에 함유되어 있는 주요 성분도 다르다.⁵⁾ 참당귀는 주로 꽃이 피기 전의 뿌리¹⁰⁾로서 원형은 굽고 짧은 주근으로부터 분지된 여러 개의 가

#본 논문에 관한 문의는 저자에게로
(전화) 02-940-4525 (팩스) 02-943-9578
(E-mail) hyojkim@dongduk.ac.kr

지뿌리로 되어있으며 바깥면은 흑갈색으로 주근 및 가지뿌리에는 주름이 많고, 주근에는 가로로 주름이 있는 때도 있다. 특이한 향기가 있으며 맛은 약간 쓰고 달다.⁷⁾ 주성분으로 pyranocoumarin계인 decursin이 함유되어 있고 그밖에 decursinol, decursidin, nodakenin, α -pinene, limonene, β -eudesmol, elemol 등이 있으며 자궁기능 조절, 진정, 진통, 이뇨, 비타민 E 결핍증 치료작용, 항균작용, 사하작용 등의 약리작용이 있어서 한방치료약으로 사용되고 있다.¹¹⁾

일당귀는 굵고 짧은 주근에서 다수의 뿌리를 분지하고 대략 방추형(길이 10~25 cm)으로 바깥면은 암갈색~적갈색이다. 격인 면은 담황색~황갈색으로 편평하고 특이한 냄새가 있고, 맛은 처음에는 약간 달고, 후에는 약간 맵다.⁸⁾ 주성분으로 ligustilide, butyldenphthalide 등이 있고 말초혈관 확장작용, 항천식, 진경작용이 있다.^{12,13)}

중국산 당귀는 약간 원주형을 띠며 하부에 지근이 3~5 줄기 이상이며 길이가 15~25 cm이다. 표면은 황갈색~종갈색이고 세로주름과 긴 가로 피공이 있으며 단면은 황백색 혹은 연한 황갈색으로 두껍고 갈라진 틈과 갈색 점상분이 있으며 목부는 색이 비교적 연하고 형성층의 환문이 황갈색이다.⁹⁾ 그리고, 심혈관작용, 혈소판 응집저지 작용, 마크로파지의 식작용 증강효과, 위장관내 항궤양작용 등이 보고되고 있다.^{14,15)} 중국약전의 *A. sinensis*와 일본약국방의 *A. acutiloba*는 식물형태도 유사하고, 성분상으로도 phthalide 계이나, 대한약전의 *A. gigas*는 식물형태도 다르고, 성분상으로 coumarin 계이다.¹⁶⁾ 또한 중국당귀는 甘微辛溫, 일당귀는 甘辛溫, 참당귀는 辛苦溫이라 하여 각각의 성미가 다르며 氣味에 따라 선택한다면 補血에는 일당귀를 活血去瘀에는 참당귀를 사용해야 한다. 또한 당귀는 한약재수급및유통관리규정(보건복지부 고시 제2001-4호, 2001. 2. 19)에서 수급조절 대상한약재로서 지정되어 있으며 위의 3 국간에 그 기원 및 약효의 차이가 있음에도 불구하고 실제 유통되고 있는 실태는 기원상에서 오남용 사고 발생의 우려가 높아 수입 한약재의 안전성 확보와 국가 경쟁력 제고를 위한 한중일 생약 규격조화를 통한 기원의 확립이 요구된다.

현재 이루어지고 있는 생약재의 기원 확인방법은 관능 검사를 우선으로 하고 있는 실정이나 전문가에 의한 감별은 시간과 노동력면에서 비경제적일 뿐만 아니라 그 인력 또한 부족하며 그 결과에 대해서도 정확도에 대한 신빙성 차원에서 보다 정확하고 과학적인 품질관리법의 확립이 필요하다. 게다가 가루 생약의 경우 이들을 구분하는데 관능적인 검사법이 적용되기 어려운 단점을 가지고 있다. 지금까지 당귀에 관한 연구는 탕제 중의 *Angelicae gigantis* raidx의 HPLC에 의한 패턴 확인법,¹⁷⁾ 당귀 함유 생약제제 중 지표물질을 통한 *A. gigas*의 함량시험법,^{18,19)} RAPD분석에 의한 당귀류의 감별법,²⁰⁾ TLC, HPLC, LC-MS를 이용한 당귀류의 비교분석법²¹⁾ 등이 보고되고 있다.

본 연구에서는 *A. sinensis* 및 *A. gigas*의 가루 생약 상태에서 정확한 기원을 판별하기 위해 검체가 원형이 아닌 절단 또는 분말화된 상태에도 비파괴적이면서 동시에 간편하다는 장점을 갖추고 있는 근적외선 분광분석법(near infrared spectroscopy)을 적용하여 신속하게 당귀의 기원을 확인할 수 있는 방법을 연구하였다. 또한 비파괴분석법으로서의 X선형광분석기(X-ray fluorescence spectrometer) 및 전자코(electronic nose)에도 당귀 기원판별을 적용하여 분석결과를 상호 비교하였다. 근적외선 분광법은 700~2500 nm(14,000~4,000 cm^{-1}) 영역에서의 C-H, O-H, N-H, S-H 작용기의 공명에 의한 흡광에너지를 통해 스펙트럼을 얻었다.²²⁾ 이는 1960년대 초 미국 농무성의 Karl Norris에 의해 농산물의 수분분석을 실시하여 처음으로 실용화된 이후로 1980년 이후 다중선형회귀분석(multiple linear regression), 부분최소자승회귀분석(partial least squares regression), 주성분회귀분석(principal component regression) 등과 같은 계량분석화학(chemometrics)²³⁾의 발달로 응용분야가 식품,²⁴⁾ 섬유,²⁵⁾ 석유화학,²⁶⁾ polymer,²⁷⁾ 약품 분야²⁸⁾ 및 임상분야²⁹⁾로 확산되고 있다. 또한 생약연구로서는 확인법³⁰⁾ 및 원산지 판별법³¹⁻³³⁾ 등에 관한 연구가 보고된 바 있다. 또한 X선형광분석기는 고전압을 이용하여 강한 X-선을 발생시켜 이를 시료에 주사하면 형광현상에 의하여 시료에 함유된 원소별로 고유의 X-선이 방출하게 되는데 이러한 형광X-선을 검출하여 원소의 종류와 양을 알아낼 수 있다.³⁴⁾ X선형광분석기에 의한 기원 검정은 품목별 구성원소(무기물)의 함량비율을 분석하여 비교 분석한다는 개념에 의거하여 기원을 식별하는 방법이다. 본격적인 의미의 전자코 시스템은 1982년 영국 Warwick 대학의 Persaud와 Dodd에 의한 단일종 가스인식시스템을 소개한 것이 그 효시가 되며 그 후 최근 10년 사이에 전자코 개발에 대한 연구가 해외 여러 나라에서 활발히 전개되었다. 이 방법은 주로 음료, 주류 등 각종 식품의 향미성분 분석, 과실 등의 선도와 등급 결정은 물론 생산공정 감시, 공정제어 및 자동화 분야, 제품의 품질평가 및 관리 등 선진국의 식품산업계 여러 분야에서 유용하게 이용되고 있다.³⁵⁾ 전자후각이란 생체코의 기능과 구조의 이해를 기초로 하여 다양한 가스분자 감응소자로 구성된 array와 패턴인식 기법 및 제어시스템을 결합하여 냄새를 인지할 수 있는 인공후각기능시스템이다. 즉 코의 후각세포에 해당하는 가스 센서와 뇌의 후각정보 처리 방식을 모방한 패턴인식법을 이용한 냄새를 감별하는 전자처리 장치이다. 전자코에 의한 향 성분 측정은 향이 유별하는 전기저항 변화와 공명주파수 변화에 기초한 것으로 headspace 안에 분산된 시료의 향기와 휘발성 화학물질에 반응하는 일련의 화학적 센서들을 통합하는 센서 기술에 기초를 두고 있으며 인간이 기능에 100% 접근할 수는 없지만, 재현성 및 자료의 객관화 등의 장점에 따라 그 활용도가 다양해지고 있다.

실험방법

검체 수집 및 처리

검체는 국립 농산물 품질관리원 시험연구소(영등포, 서울)를 통해 전국 9 개 지원, 80 개 출장소로 총 89 개소의 관할출장소에 의뢰하여 수집하였다. 유통품 및 수입산은 경동시장, 대구 약령시장, 군산 약초시장 등에서 구매하였고, 특히 국산은 재배지 역의 생산농가에서도 수집하여 국내산인 *A. gigas* 229점 및 수입산인 *A. sinensis* 99 점으로 총 328 점의 검체를 수집하였다. 수집된 각 검체들을 시판되는 food mixer에 각각 넣고 1 차 분쇄 후 cyclone sample mill(UDY-Co, USA)로 2 차 분말화하여 20 회전에 통과시켜 분석검체로 사용하였다.

분석기기

근적외선분석법 – 분말화한 당귀 검체의 분석을 위해 reflectance module을 장착한 근적외선분석기(NIRS model 6500, FOSS-NIRSystems, USA)를 사용하였다. 근적외선분석기는 800~2500 nm 범위에서 1 scan 당 32 회전, spectrum 당 2 nm 간격으로 설정하였으며 검체는 1 회당 약 5 g을 ring cup^o 취하여 흡광도 데이터를 얻었다. 측정된 데이터는 WINISI software(FOSS-NIRSystems, USA)로 그 결과를 분석하였다. 이 때 *A. gigas* 229 점 중 152 점, *A. sinensis* 99 점 중 52 점을 무작위 선택하여 검량식 작성을 위해 사용하였고, 그 나머지 검체, 즉 *A. gigas* 77 점, *A. sinensis* 47 점을 사용하여 validation을 실시하였다. 데이터 분석시 calibration model을 설정하기 위해 SNV(standard normal variate)³⁶⁾ 및 detrend³⁷⁾를 data preprocessing에 적용하여 기기조건 변화에 따른 스펙트럼 변화를 보정하였다. 또한 미분으로 보정하는 방법을 수행하여 그 결과를 비교분석하였다.

X선형광분석법 – 분말화한 당귀 검체를 X선형광분석기(EX-3500, Jordan Valley, USA)를 이용하여 그 종을 판별하였다. 총 328 점의 검체는 분석시 1회당 약 5 g을 사용하였고, 이 때의 시료입력조건은 Table I과 같다. 데이터 분석은 검체가 갖고있는 주요 5분 중 원소 4 종(P, S, K, Ca)의 함량에 대한 차이를 측정하고, 기원 판정에 필요한 구성요소의 농도를 *A. gigas* 및 *A.*

Table I – Conditions of X-ray fluorescence spectrometer for discrimination of *Angelica spp*

Emission current (μ A)	400
Voltage (kV)	8
Range (keV)	10
Time (sec)	100
Atmosphere	vacuum
Tube	Rh target
Collimate	2 mm
Thruput	low

Table II – Sample input conditions of electronic nose for discrimination of *Angelica spp*

Sample preparation	10 min
Transfer delay	10 sec
Exposure time	2 min
Sample transfer	4 sec
System cleanup	10 min
Incubator temp.	50
Syringe temp.	50
Incubation time	10 min

*sinensis*의 원소별 농도의 경향치를 파악하는 것으로써 절대분석용 software(Exwin 2.0, USA)의 SLFP(standardless fundamental parameters) 분석방법을 이용하여 4 종의 원소에 대한 시료별 원소구성비를 얻은 후 각각의 원소에 대한 데이터를 기원별로 대비하였다.

전자코 분석법 – 분말화한 당귀 검체를 전자코(e-Nose5000, Neotronics Scientific Ltd., U.K.)³⁸⁾에 적용하여 분석하였으며 1 회당 약 1 g의 시료를 사용하였다. 이 때 검체는 1 점당 3 g을 취하여 1 g씩을 샘플링한 총 984점을 검체수로 하여 실험을 행하였다. 분석에 사용한 센서는 conducting polymer sensor type 12개(401, 478, 459, 463, 460, 298, 462, 458, 461, 483, 297, 464), metal oxide sensor 8개이며 기기조건은 Table II와 같았다. 각 센서로부터 감지된 자료는 다변량통계분석법의 하나인 정준판별분석(canonical discriminant analysis)³⁹⁾으로 행하였으며 이를 위한 software는 UNISTAT(Neotronics Scientific Ltd., U.K.)를 사용하였다.

실험결과 및 고찰

한약재인 당귀를 대상으로 근적외선분광법, X선형광분석법 및 전자코를 통해 그 기원 즉 *A. gigas* 및 *A. sinensis*의 판별법을

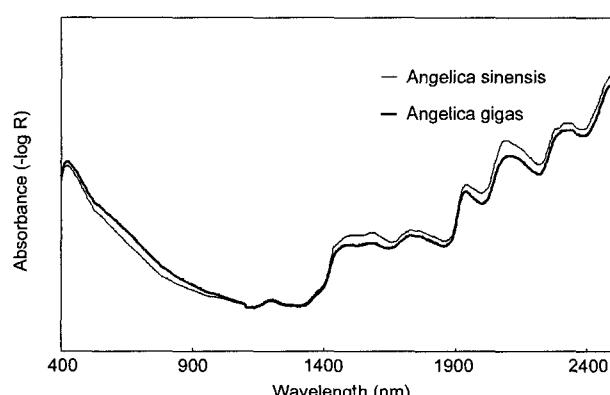


Fig. 1 – The typical raw NIR (near infrared spectroscopy) spectra of *Angelica gigas* and *A. sinensis*. Each spectrum is an average of 229 and 99 spectra, respectively.

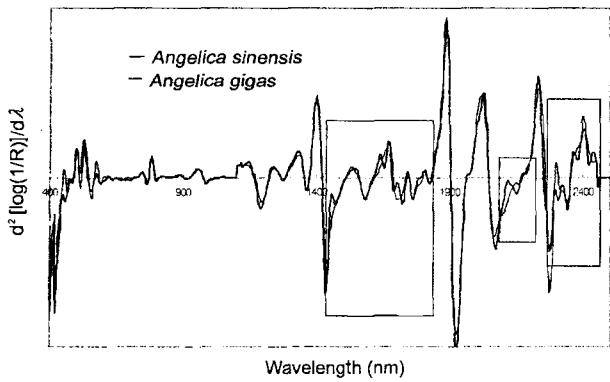


Fig. 2 – The second derivative NIR spectra of *Angelica gigas* and *A. sinensis*. Each spectrum is an average of 229 and 99 spectra, respectively.

비교 분석하였다.

NIR을 이용한 분석 – 총 328 점의 당귀 검체를 400~2500 nm 영역에서의 근적외선분광기로 측정하여 나타낸 NIR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었으며 *A. gigas* 229 점 및 *A. sinensis* 99 점의 평균 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 알 수 있듯이 유기성 분이 복합적으로 구성되어 있기 때문에 피크상의 큰 차이는 나타나지 않는다. 이를 위해 검량식 작성시 전처리 과정으로 미분법을 NIR 스펙트럼에 적용하여 기원간의 차이를 알아보았다.

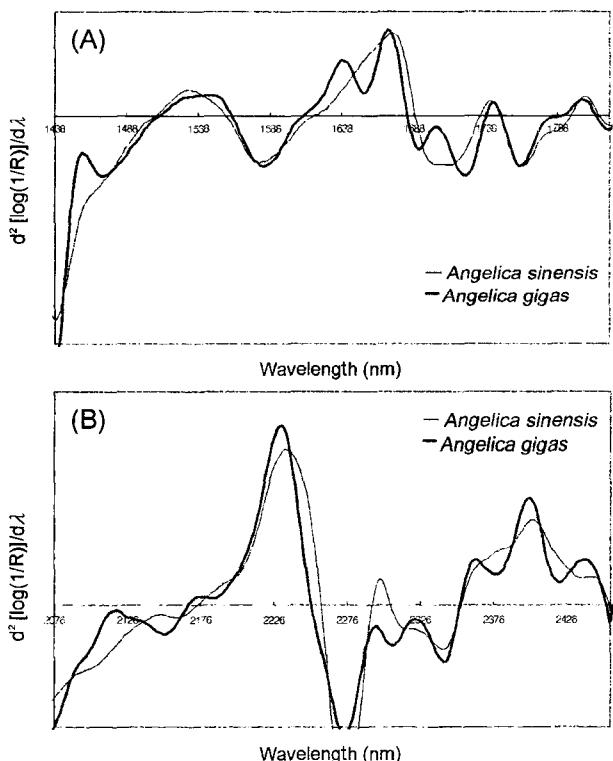


Fig. 3 – Specific range between *Angelica gigas* and *A. sinensis* on the second derivative NIR spectrum, in the range of 1438 to 1824 nm(A), and 2076 to 2456 nm(B). Each spectrum is an average of 229 and 99 spectra, respectively.

NIR 스펙트럼의 이차 미분 스펙트럼은 Fig. 2와 같으며 원래의 *A. gigas* 와 *A. sinensis* 간의 특징적인 영역을 관찰할 수 있었다. 이를 Fig. 3에서 자세히 살펴보면 1438~1824 nm(Fig. 3(A)) 및 2076~2456 nm(Fig. 3(B))에서 상이한 양상을 보이며 전자의 영역은 IR 영역에서 유래된 -CH, -NH, -OH 작용기의 분자진동 에너지의 1차 overtone band이며, 후자는 에너지의 combination band를 나타낸다. 특히 *A. sinensis*에서 발견할 수 없는 *A. gigas* 만의 특정 피크를 발견할 수 있는데 1438~1824 nm 영역에서는 1690, 1757 nm에서 protein, 1580 nm에서 starch, 1722, 1760 nm의 oil, 1585 nm의 cellulose 및 1687 nm의 sugar 피크를 볼 수 있으며, 2076~2456 nm 영역 중 2420 nm의 protein, 2370 nm의 starch, 2306, 2380 nm의 oil, 2370 nm의 cellulose 피크 등의 정보를 더 많이 함유하고 있음을 알 수 있다.⁴⁰⁾ 이와 같은 미분법에 의한 처리결과를 근거로 하여 검량식을 작성하였으며 본 연구에서는 단순한 회귀분석으로는 정확한 검량식 작성이 곤란하여 다변량(multi-variate) 회귀분석을 수행하였다. 다변량 보정법(multivariate calibration)에는 직접보정법 및 간접보정법이 있으며 전자는 알고있는 농도와 기기의 신호를 연관 지우는 모델을 이용하는 방법이고, 후자는 여러 다른 시료 등의 다변량 신호(보통 스펙트럼)과 다른 분석으로 얻어진 농도 자료를 이용하여 다른 미지 시료들의 농도를 결정하는 방법이다. 본 연구에서는 직접보정과 MPLSR(modified partial least squares regression) 방식을 이용하여 calibration model을 설정하였다. 최근 근적외선 분광분석법에 많이 쓰이는 PLS(partial least squares) 분석방법은 스펙트럼에 바람직하지 않은 영향을 주는 기기변화의 바탕선변화, 잡음, 시료의 산란 등의 영향을 최소화 할 수 있다. 특히 MPLS는 검량식 작성시 cross validation을 수행하여 최적의 factor 선정으로 over fitting을 방지하고 정확도를 높여주기 때문에 이 MPLS방식을 이용하여 산란과 중첩, 기준선 변위에 의한 변동요인을 평가하기 위하여 각각의 수처리를 하여 만든 검량식을 작성하였다. 이 때 미분법에 의한 전처리법도 비교하였는데 그 결과의 최적화는 SEC(standard error of calibration) 및 SEP(standard error of prediction)으로 확인하였다. 전체 검체에서 *A. gigas* 152점, *A. sinensis* 52점을 무작위 선택하여 calibration model을 작성하였는데 1차 및 2차 미분으로

Table III – Results of each calibration equation by modified partial least squares regression with NIRS for discrimination of *Angelica spp*

Type of Equation	R ^{a)}	SEC(%) ^{b)}	SEP(%) ^{c)}
log(1/R)	0.952	8.618	9.510
1st derivative log(1/R)	0.963	6.113	8.242
2st derivative log(1/R)	0.959	7.025	8.790

^{a)}Correlation coefficient

^{b)}Standard error of calibration

^{c)}Standard error of prediction

Table IV – Results of discrimination of *Angelica spp.* using near infrared spectroscopy

Sample no.	<i>A. gigas</i>	<i>A. sinensis</i>	Total
	77	47	124
Result	<i>A. gigas</i>	77	77
	<i>A. sinensis</i>	0	47
Discrimination ratio		100%	

Table V – Results of discrimination of *Angelica spp.* by X-ray fluorescence spectrometry with S element

Sample no.	<i>A. gigas</i>	<i>A. sinensis</i>	Total
	229	99	328
Result	<i>A. gigas</i>	229	234
	<i>A. sinensis</i>	0	94
Discrimination ratio		98.5%	

전처리 과정을 한 후 결과를 비교한 것은 Table III과 같이 1차 미분한 데이터에서 약 8%의 SEP를 나타내었다. 이 검량식을 근거로 증증을 위해 나머지 시료인 *A. gigas* 77점, *A. sinensis* 47점을 대상으로 MPLS에 의한 판별 결과 Table IV에서 알 수 있듯이 100%의 기원 판별율을 나타내었다.

X선형광분석기를 이용한 분석 – 생약재는 생산지의 토질과 환경에 따라 구성원소의 함량이 다른 특성을 나타내고 있다. 이러한 특성을 이용하여 본 실험에서는 구성원소 중 함량비율이 상대적으로 우위를 차지하는 P, S, K, Ca를 대상으로 종류와 양을 분석하여 상대적 비교개념에 따라 원소별 농도분포를 그룹화하여 통계 처리후 기원을 판별하였다. 이 4 원소의 관계를 *A. gigas* 229 점 및 *A. sinensis* 99 점 각각의 원소 함량을 분석한 결과 P, S, K, Ca 원소 중 S 성분이 그 함량의 차이를 나타냈다. Fig. 4를 보면 K가 65.99%(± 7.39)로 가장 많았고, Ca 16.34%(± 2.20), S 9.87%(± 6.76), P 7.81%(± 1.02) 순의 함량을 나타내었는데 네 원소 중 *A. gigas*는 S의 함량비율이 5~7%이고, *A. sinensis*는 9

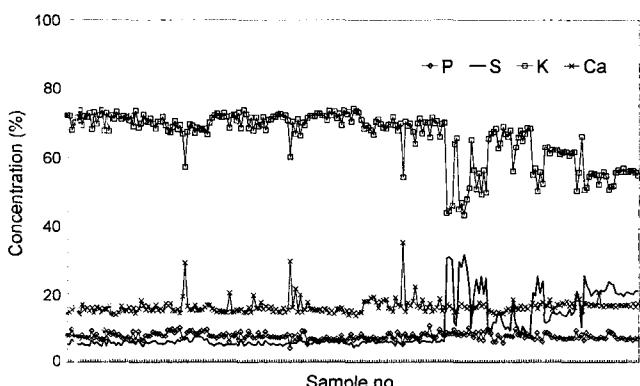


Fig. 4 – Concentration profile of four elements (P, S, K and Ca) obtained from 328 samples of *Angelica spp.* using X-ray fluorescence spectroscopy.

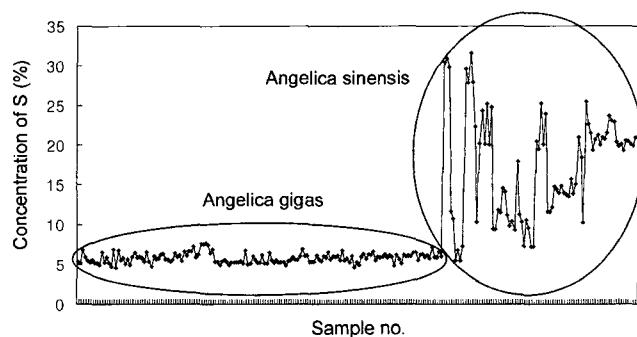


Fig. 5 – Pattern analysis of S element for discrimination of *Angelica spp.* using X-ray fluorescence spectroscopy.

Table VI – Results of discrimination of *Angelica spp.* by electronic nose

Sample no.	<i>A. gigas</i>	<i>A. sinensis</i>	Total
	687	297	984
Result	<i>A. gigas</i>	673	739
	<i>A. sinensis</i>	14	245
Discrimination ratio		91.9%	

Table VII – Comparison of results of discrimination ratio for *Angelica spp*

Instruments	NIRS	XRF	e-Nose
Discrimination ratio (%)	100	98.5	91.9

~30%로 나타나 8%를 기준으로 뚜렷한 패턴이 형성되므로 이를 이용한 기원판별이 가능한 것을 알 수 있었다. Table VI에서 보듯이 S 함량 8%를 기준으로 기원을 검증한 결과 *A. gigas*는 오차없이 229 점 모두 분류가 가능하였고 *A. sinensis*는 전체 99 점 중 94 점이 *A. sinensis*로 판정되어 98.5%의 판별정확도를 나타내었다.

전자코를 이용한 분석 – 본 실험에서는 검체에 대한 각각의 20 개의 전자코 센서가 보이는 감응도를 하나의 패턴으로 결과를 해석하여 그 차이를 다변량 통계 분석법의 하나인 정준판별득점에 나타내었다. 이러한 전기감응도를 이용하여 *A. gigas* 229 점을 각각 3 점씩으로 나누어 687 점을, *A. sinensis*는 99 점을 각각 3 점씩으로 하여 297 점을 패턴분석한 결과 그 기원을 판별하여 Table VI와 같이 *A. gigas*는 673 점을 판별하였고, *A. sinensis*는 231 점을 판별하여 91.9%의 판별율을 나타내었다.

결 론

당귀에 대하여 비파괴적 분석방법 중 근적외선분석법, X선형광분석법 및 전자코를 적용하여 원산지 판별방법을 비교 분석한 결과 Table VII와 같이 모두 90% 이상의 판별율을 나타냈으며 특히 NIRS는 100%로 세가지 방법 중 가장 높은 정확도를 나타

내었으며 X선형광분석법 98.5%의 판별결과를 나타내었다. 이것은 당귀의 근적외선 spectrum의 이차미분 데이터에서 특히 *A. sinensis*에서 발견할 수 없는 *A. gigas*만의 특정 파장, 즉 protein(1690, 1757, 2420 nm), starch(1580, 2370 nm), oil(1722, 1760, 2306, 2380 nm), cellulose(1585, 2370 nm) 및 sugar(1687 nm) 피크 등의 차이를 발견할 수 있었고, X선형광분석법에서는 *A. sinensis*의 S 함량비율이 9~30%이며, *A. gigas*는 5~7%로 현저한 차이를 보인 정보에서 기인된 것이라고 할 수 있다. 이들 분석법들은 빠르고, 전처리 및 조작이 거의 필요하지 않거나 매우 간단한 장점을 지니고 있으므로 이러한 높은 기원 판별분석 결과는 기존의 분석법과 비교하였을 때 매우 경쟁력이 높음을 시사한다. 또한 향후 다른 생약재에의 적용에도 효과적으로 이용될 수 있다고 판단된다. 본 연구에서는 중국·한국이 동일한 명칭으로 사용되고 있으나 기원이 달라 유통상에 혼동을 주는 생약으로서 당귀를 선택하여 각 분석법에 따른 기원 확인의 가능성을 알아보았으나, 향후 다른 각국의 공정서에 기원이 혼동되어 수재된 생약에 관한 규격의 과학적인 정립에의 적용이 이루어져야 할 것이다. 또한 본 연구에서는 가루생약을 이용하였으나 더 나아가 원형, 또는 절단 생약의 판별에도 비파괴적 분석법을 응용하여 연구되어야 할 것이다. 이는 우리나라 생약재의 오용 및 혼용을 근절하여 생약재 시장의 유통질서를 확립하고, 국민건강 증진에 초석이 되는 연구사업이라고 생각된다.

문 헌

- 1) 대한보건공정서협회 : 대한약전 제7개정 (1997).
- 2) 지형준, 이상인 : 대한약전외한약(생약)규격집 (1999).
- 3) 日本公定書協會 : 日本藥局方解說書 第十三改正 (1996).
- 4) 국가약전위원회 : 중화인민공화국약전 (2000).
- 5) 한대석 : International Harmonization of the Specifications and the Regulation of Hazardous Contaminants in Oriental Herbal Drugs (The 4th annual KFDA international Symposium, 2000), 한·중·일 공정생약의 비교, 한국의 약품시험연구소, p. 67 (2000).
- 6) 藥學大學韓藥學教材研究會 : 韓藥方劑學, p. 544 (1993)
- 7) 대한보건공정서협회, 대한약전 제7개정, p. 720 (1997).
- 8) 국가약전위원회 : 중화 인민공화국 약전, p. 101 (2000).
- 9) 日本公定書協會 : 日本藥局方解說書 第十三改正, D795 (2001).
- 10) 이상인 : 本草學, 修書院, 서울, p. 101 (1998).
- 11) Han S. B., Kim Y. H., Lee C. W., Park S. M., Lee H. Y., Ahn K. S., Kim I. H., and Kim H. M. : Characteristic Immuno-stimulation by Angelan isolated from *Angelica gigas* Nakai. *Immunopharmacology* **40**, 39 (1998).
- 12) Wang N. L., Kiyohara H., M. Sakurai H., and Yamada H. : Antigenic epitope for polyclonal antibody against a complement activating pectin from the roots of *Angelica acutiloba* Kitagawa.
- Carbohydrate Polymers **39**, 257 (1999).
- 13) Matsumoto K., Kohno S., Ojima K., Tezuka Y., Kadota S. and Watanabe H. : Effects of methylenechloride-soluble fraction of Japanese Angelica root extract, ligustilide and butyldenephthalide on pentobarbital sleep in group-housed and socially isolated mice. *Life Sciences* **62**(23), 2073 (1998).
- 14) Ye Y. N., E. Liu S. L., Shin V. Y., Koo M. W. L., Li Y., Wei E. Q., Matsui H., Cho C. H. : A mechanistic study of proliferation induced by *Angelica sinensis* in a normal gastric epithelial cell line. *Biochemical Pharmacology* **61**(11), 1439 (2001).
- 15) Ye Y. N., Liu E. S. L., So H. L., Cho C. C. M., Sheng H. P., Lee S. S., and Cho C. H. : Protective effect of polysaccharides-enriched fraction from *Angelica sinesis* on hepatic injury. *Life Sciences* **69**, 637 (2001).
- 16) Ahn K. S., Sim W. S., Kim H. M., Han S. B., and Kim I. H. : Immunostimulating components from the root of *Angelica gigas* Nakai. *Kor. J. Pharmacogn.* **27**(3), 254 (1996).
- 17) 生藥製劑의 處方種類別 泰臣分析方法規格에 關한 研究-(1) 四物湯에 關하여, 國립보건원보 **21**, 337 (1984).
- 18) 生藥 및 生藥製劑의 規格에 關한 研究-當歸品質檢查에 關한 研究, 國립보건원보 **21**, 341 (1984).
- 19) 生藥製劑의 藥劑學의 研究(VIII)-當歸 및 그 含有製劑 處方에 따른 成分抽出量에 關한 研究, 國립보건원보 **31**(2), p. 583 (1994).
- 20) Lee M. Y., Im S. H., Ju Y. S., Han K. S., Jeong G. J., An D. G., Kang H. C., and Ko B. S. : Discrimination of the three *Angelica* species using the RAPDs and Internal Root Structure. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* **8**(3), 243 (2000).
- 21) Sibylle Z., Jiang H. L., Hermann S., and Rudolf B. : Comparative study of roots *Angelica sinesis* and related umbelliferous drugs by thin layer chromatography, high-performance liquid chromatography, and liquid chromatography-mass spectrometry. *Phytochem. Anal.* **9**, 283 (1998).
- 22) Burns D. A., and Ciuczak E. W. : Handbook of near-infrared analysis, Marcel Dekker Inc., N.Y. (1992).
- 23) Sharaf M. A., Illmam D. L., Kowalski B. R. : Chemometrics, John Wiley and Sons, N.Y. (1986).
- 24) Iwamoto M. : Nondestructive quality measurement of food by near infrared spectroscopic technique. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* **27**(9), 464 (1980).
- 25) Japer W. J., and Kovacs E. T. : Using neural networks and NIR spectrophotometry to identify fibers. *Textile Res. J.* **64**, 444 (1994).
- 26) Davidson T. M., DeConde K., Hake R., Tracy D., Ganz A.. and McDemott L. : Precision of the petrochemical process analysis using NIR spectroscopy. *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1681**, 231-235 (1992).
- 27) Aldridge P., Burns D. H., Kelly J. J., and Callis J. B. : Monitoring of methyl methacrylate polymerization using

- non-invasive SW-NIR spectroscopy. *Process Control Quality* 4(2), 155 (1993).
- 28) Blanco M., Coello J., Iturriaga H., Maspoch S., and Pezuela C. : Near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical industry. *Analyst* 123, 135 (1998).
- 29) Ozaki Y., Matsunaga T., and Miura T. : Nondestructive and noninvasive monitoring of deoxyhemoglobin in the vein by use of a near infrared reflectance spectrometer with a fiber-optic probe. *Appl. Spectrosc.* 46(1), 180 (1992).
- 30) Woo Y. A., Kim H. J., and Cho C. H. : Identification of herbal medicines using pattern recognition techniques with near-infrared reflectance spectra. *Microchemical Journal* 63(1) (1999).
- 31) Woo Y. A., Cho C. H., Kim H. J., Cho J. W., Chung S. S., Kim S. J., and Kim J. H. : Discrimination of herbal medicine according to geographical origin (Korea, China) using near infrared reflectance spectroscopy. *Yakhak Hoeji* 42(4), 359 (1998).
- 32) Kim H. J. : Classification of cultivation area of ginseng radix with NIR and Raman spectroscopy, *Analyst*, 124 (1999).
- 33) Cho C. H., Woo Y. A., Kim H. J., Chung Y. J., Chang S. Y., Chung H. E. : Rapid qualitative and quantitative evaluation of deer antler (*Cervus elaphus*) using near-infrared reflectance spectroscopy. *Microchemical Journal* 68, 189 (2001).
- 34) Grieken R., and Markowicz A. : *Handbook of X-ray spectrometry, methods and techniques*. Marcel Dekker Inc., N.Y.
- 35) Schaller E., Bosset J. O., and Felix E. : Electronic noses and their application to food, *Lebensm-Wiss. u.-Technol.* 31, 305 (1998).
- 36) Blanco, M., Coello, J., Montoliu, I., and Romero, M. A. : Orthogonal signal correction in near infrared calibration. *Analytica Chimica Acta* 434(1), 125 (2001).
- 37) Jens C. Frisvad, and Merete Norsker : Use of correspondence analysis partial least squares on linear and unimodal data. *Journal of Chemometrics* 10(5-6), 677 (1996).
- 38) Neotronics Scientific Ltd. : *An introduction to electronic nose technology*. Essex, U.K. (1996).
- 39) Silva A. P. D. : Efficient variable screening for multivariate analysis. *Journal of Multivariate Analysis* 76(1), 35 (2001).
- 40) Norris K. : *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*. American Association of Cereal Chemists, Inc. St. Paul, Minnesota, USA.