



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

약학석사 학위논문

Direct infusion MS/MS와 다변량 통계
분석이 연계된 효율적인
인삼 네 종의 판별분석

Discrimination of four ginseng species of
the *Panax* genus using
direct infusion-MS/MS
combined with multivariate statistical
analysis

2016년 02월

서울대학교 대학원
약학과 약품분석학전공
김 신 애

Direct infusion MS/MS와 다변량 통계
분석이 연계된 효율적인
인삼 네 종의 판별분석

Discrimination of four ginseng species of the *Panax* genus
using direct infusion-MS/MS
combined with multivariate statistical analysis

지도교수 권성원

이 논문을 약학석사학위논문으로 제출함

2015년 12월

서울대학교 대학원

약학과 약품분석전공

김 신 애

김신애의 약학석사학위논문을 인준함

2015년 12월

위 원 장 박 정 일 (인)

부 위 원 장 송 준 명 (인)

위 원 권 성 원 (인)

국 문 초 록

인삼은 생체에 활력을 주는 효과와, 오래된 사용 역사를 가진 전 세계에서 가장 많이 이용되는 생약 중 하나이다. 본 실험은 인삼 *Panax* 속에 속한 네 종의 인삼을 판별 분석하기 위해 액체크로마토그래프를 연결하지 않고 질량 분석을 하는 direct infusion MS/MS (DI-MS/MS) 분석법을 개발하였다.

인삼은 종마다 그 생김새가 비슷하여 구별하기 어려우나, 내부 물질의 비율과 종류, 유통 가격에서 매우 큰 차이가 나는 천연물이다. 이러한 형태학적 유사성 때문에 인삼의 혼용과 오용이 발생하기 쉽다. DI-MS/MS 분석 방법은 이러한 인삼의 혼용과 오용을 방지하기 위해 빠른 시간 내에 서로 다른 종의 인삼들의 판별분석이 가능하도록 고안되었다.

본 실험에는 DI-MS/MS의 판별 분석 능력을 시험하기 위해서 *Panax* 속에 속하는 네 가지 인삼인 *Panax ginseng* (고려인삼), *Panax notoginseng* (삼칠인삼), *Panax quinquefolius* (미국삼), *Panax vietnamensis* (베트남삼)이 실험에 사용되었다.

이 네가지 인삼을 각 10 개씩 액체크로마토그래프 질량분석 (LC-MS scan)으로 분석한 결과를 다변량 분석으로 통계처리하여, 네 가지 인삼을 가장 잘 판별할 수 있는 마커 물질을 선별하였다. 그 마커 물질은 m/z 783.5, 945.5, 1107.5, 1149.2 였으며 모두 Ginsenoside 구조를 가진 물질이었다. 위에서 선별한 네 가지 마커물질은 DI-MS/MS 실험의 target ion으로 분석되었다.

DI-MS/MS 방법은 target ion을 정해서 분석하기 때문에 보통 사용하는 분석법인 LC-MS scan보다 분석 시간이 빠르고, 물질의 구조를 파악할 수 있는 데이터를 제공하며, 분석 결과가 매우 깨끗했고, 분석의 감도도 더 좋았다.

다변량 통계 분석법인 principal component analysis (PCA)와 partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) 방법으로 DI-MS/MS 분석의 결과를 분석하였을 때, 네 개의 인삼들은 각 그룹 별로 잘 나뉘어짐을 확인할 수 있었다. 통계 분석의 결과의 유효성은 cross validation과 permutation test로 확인하였다.

각자 인삼에서의 target ion들의 intensity는 box plot으로 정리하여 비교하였고, 이 결과를 비교함으로써 직관적으로 인삼의 종 별 차이를 볼 수 있었다. 통계를 이용한 DI-MS/MS 분석법은 다른 대중적인 분석법들보다 많은 양의 생약 시료를 짧은 시간에 판별 분석하는 실험법으로, 효율이 매우 높은 방법이다. 현재까지 이 연구는 DI-MS/MS 분석법을 생약 판별 분석에 적용한 최초의 연구이다.

주요어: Direct infusion MS/MS (DI-MS/MS), *Panax* genus, Principal component analysis (PCA), Partial least squares discriminant analysis (PLS-DA), Adulteration, Natural products, Liquid chromatography MS scan (LC-MS scan)

학번: 2014-21053

목 차

국문초록.....	i
목차.....	iii
List of Figures.....	iv
I. 서 론	1
II. 실험	4
1.시약 및 기기.....	4
1-1.시약 및 용매.....	4
1-2. 실험기구.....	4
1-3. 분석기기.....	5
2. 실험방법.....	5
2-1. LC-MS scan에서 target marker 선정.....	5
2-2. Target marker의 해석.....	7
2-3. 통계적 분석방법	8
III. 결과	
1. Score plot의 비교	10
2. 네 개 인삼 종에서의 marker 양상 비교	10
3. Validation	10
IV. 결론	12
V. 참고문헌	13
Abstract	14

List of figures

Figure 1. LC-MS 방법과 Direct infusion 방법의 비교

Figure 2. 전체 실험 과정 도식도

Figure 3. LC-MS 데이터 처리법과 타겟 마커 설정과정

Figure 4. LC-MS 결과를 통계 처리한 스코어 플롯 (좌: PCA, 우: PLS-DA)

Figure 5. VIP 스코어 표와 그에 따른 타겟 마커 선정

Figure 6. DI-MS 스코어 플롯 (좌: PCA, 우: PLS-DA)

Figure 7. DI-MS/MS score plot (좌: PCA, 우: PLS-DA)

I. 서론

인삼은 예로부터 전해져 내려오는 전통 약재 중 가장 유명한 약재에 속한다. 인삼의 효능은 항스트레스와 원기를 돋우는 것이 가장 대표적이다. Panax 속에 속하는 식물들은 거의 모두 인삼의 지표성분인 ginsenoside를 포함하기 때문에 종이 다르더라도 인삼이라고 불리는 경우가 많다. 이러한 종 간 유사성과, 판별의 어려움, 인삼의 높은 시장 가격 때문에 인삼의 판별 분석은 매우 중요하다. 서로 다른 종의 인삼이 혼용된 경우, 원하는 유효 성분을 섭취 못 하여 인삼을 오용하고, 실제보다 더 높은 가격으로 인삼을 구매할 위험이 있다. 이러한 위험을 피하기 위하여 인삼의 진위판별 방법은 인삼의 품질 관리를 위하여 매우 중요한 과정이다. 이를 위하여 다른 여러 천연물의 판별 분석을 진행한 논문을 참고하였다.

메타볼로믹스는 분석법과 통계 분석이 혼합된 방법으로서 최근에 여러 분석에 많이 사용되는 기법이다. 이 방법은 정성적, 정량적으로 시료에 존재하는 성분 물질의 작은 차이들을 구별하여 분석하는 방법이다. 메타볼로믹스 연구를 위해 여러 분석법들이 이용되었는데, NMR, MS, FT-IR, 라만 분석법 등이 그 분석법들이었다. 그 중에서 질량분석기 (MS) 는 메타볼로믹스에 가장 흔하게 이용되는 기법이다. 질량분석기는 물질의 질량에 대한 높은 감도, 높은 정확성, 넓은 분석범위, 완전성 등의 장점을 지니고 있기 때문이다. 게다가, 질량 분석기법은 크로마토그래프 법과 연동되면 매우 안정적인 데이터를 제공한다. 게다가, 크로마토그래프법으로 분리된 물질을 질량분석기로 검출할 경우, 방해되는 물질들을 줄일 수 있기 때문에 더 유리하다.

이런 연동된 방법의 장점에도 불구하고, 이 방법은 많은 양의 샘플을 짧은 시간에 분석하기 힘들다는 단점이 있다. 게다가, 연동된 방법을 사용시 데이터 전처리를 해야 하기 때문에 용리 시간이 달라지거나 배경 시그널이 증가하는 등의 데이터에 손실이 있거나 잘못된 데이터가 생성될 위험이 있다.

Direct infusion MS 법은 (DI-MS) 시료에 있는 많은 물질을 짧은 시간에 분석하는 것을 가능하게 하는 방법이다. DI-MS를 사용하여, 몇 십 초 내에 물질에 대한 대사물질의 정보를 알아낼 수 있다. DI-MS는 보통 30분에서 70분 정도 걸리는 액체크로마토그래프 질량분석법 (LC-MS) 보다 몇십 배 빠른 1~2분 안에 시료 분석이 가능하므로 많은 수의 시료의 성분을 짧은 시간에 확인하기에 이상적인 방법이다. 그러나 이 방법은 매트릭스 효과 때문에 큰 단점이 있다. 샘플 분석 과정에서 화학 물질과 염들이 이온화되며 분석 대상 물질의 신호를 가리며 감도를 낮추기 때문이다. 결과적으로, 만약 낮은 레졸루션을 가진 기기에서

DI-MS분석을 한다면, 노이즈 피크의 크기가 목표 물질의 피크보다 커져서 분석이 어려울 수도 있다. DI-MS의 단점은 없애고, 장점을 살리기 위해 이 논문에서는 DI-MS/MS라는 방법을 사용하였다. DI-MS/MS는 분석 목표를 정하여 분석하기 때문에 분석 감도가 높아지기 때문이다. DI-MS/MS법을 이용하여 스펙트럼 데이터에서 parental ion 뿐만이 아니라 fragment ion들도 볼 수 있었다.

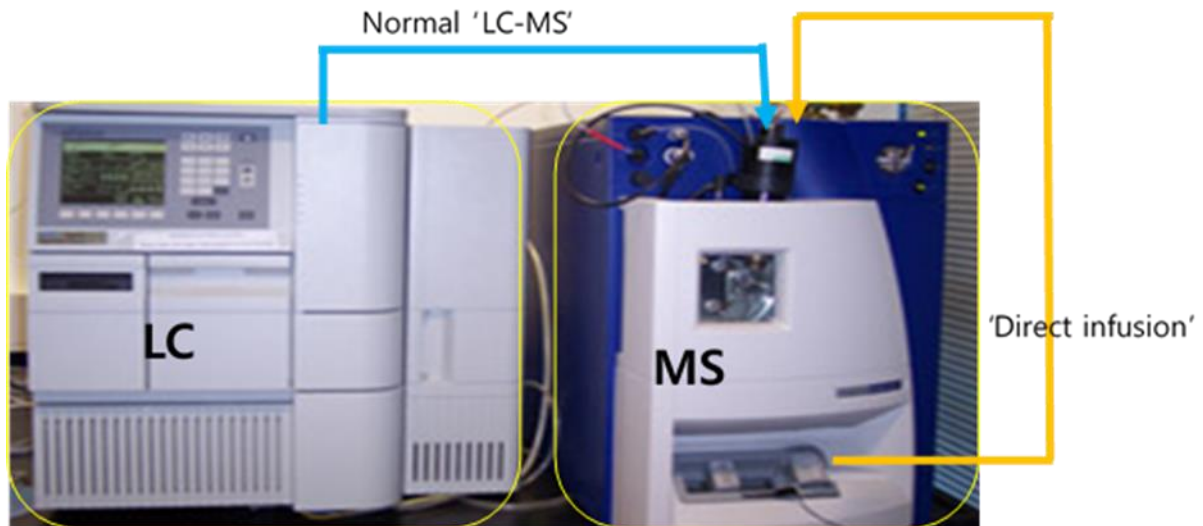


Figure 1. LC-MS 방법과 Direct infusion 방법의 비교

이 실험에서는 네 가지 인삼 종인 Panax ginseng (PG), Panax notoginseng (PN), Panax quinquefolium (PQ), panax vietnamensis (PV)를 DI-MS/MS법을 이용하여 판별 분석하였다. 네 가지 인삼을 판별하기 위한 판별 마커들은 LC-MS 분석의 결과에서 통계적 분석을 하여 결정되었다. PCA와 PLS-DA는 변수들을 설명하기 위해 도입되었으며, 변수들의 중요도는 variable important in projection (VIP)를 이용해서 측정되었다. 이 실험 방법은 많은 수의 시료를 분석할 때 분석 시간을 줄일 수 있는 효율적인 방법이었다.

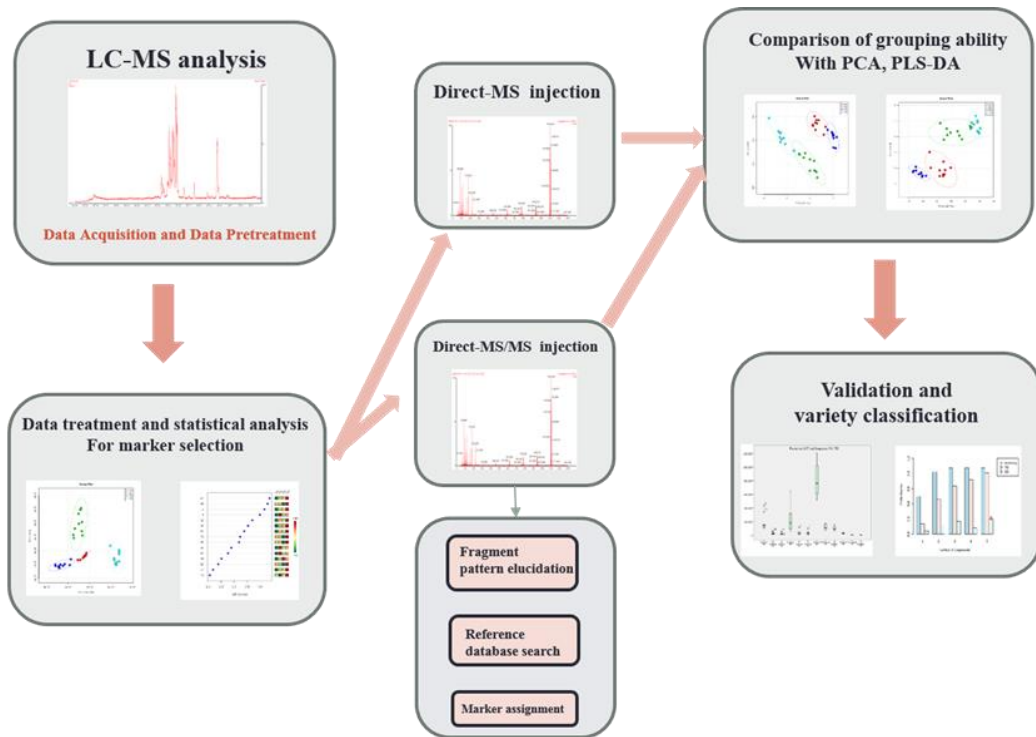


Figure 2. 전체 실험 과정 도식도

II. 실험

1. 시약 및 기기

1-1. 시약 및 용매

인삼의 판별법을 시험하기 위해 네 종의 인삼을 사용하였다.

- Panax ginseng (PG)
- Panax notoginseng (PN)
- Panax quinquefolium (PQ)
- Panax vietnamensis (PV)

LC-MS 분석 실험을 위해 다음과 같은 용매 및 시약을 사용하였다.

- Water (J.T. Baker, USA)
- Methanol (J.T. Baker, USA)
- Acetonitrile (J.T. Baker, USA)
- Formic acid (Sigma Aldrich, USA)

1-2. 실험기구

- Adjust pipette (20~200 μ L, 100~1000 μ L, Eppendorf AG, Hamsburg, Germany)
- Pipette tips (20~200 μ L, 100~1000 μ L, Eppendorf AG, Hamsburg, Germany)
- Centrifuge tube (1.5 mL, 2.5 mL, Eppendorf AG, Hamsburg, Germany)
- Centrifuge (Eppendorf AG, Hamsburg, Germany)
- Conical tube (15 mL, SPL Life sciences Co. Ltd)
- PTFE membrane filter (0.2 μ m, Sartorius Stedim Biotech GmbH, Goettingen, Germany)
- Liquid nitrogen
- Volumetric flask (500 mL, Schott Duran, Germany)

1-3. 분석기기

-HPLC: 2795 system (Waters Corporation, Milford, MA, USA)

-Detector: Quattro Micro triple quadrupole mass spectrometry (Waters Corporation, Milford, MA, USA)

-Column: C18 column (50 × 2.1mm, 1.9 μm, Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA)

2. 실험방법

2-1. LC-MS scan에서 target marker 선정

DI-MS를 이용한 분석법을 실행하기 위해서는 매트릭스 효과를 제거하는 것이 가장 중요한 부분이다. 이러한 단점을 극복하기 위해 네 종의 인삼들에서 판별 마커들을 선정하였다. PCA나 PLS-DA와 같은 다변량 분석법이 타겟 마커를 선정하는 데 사용되었다.

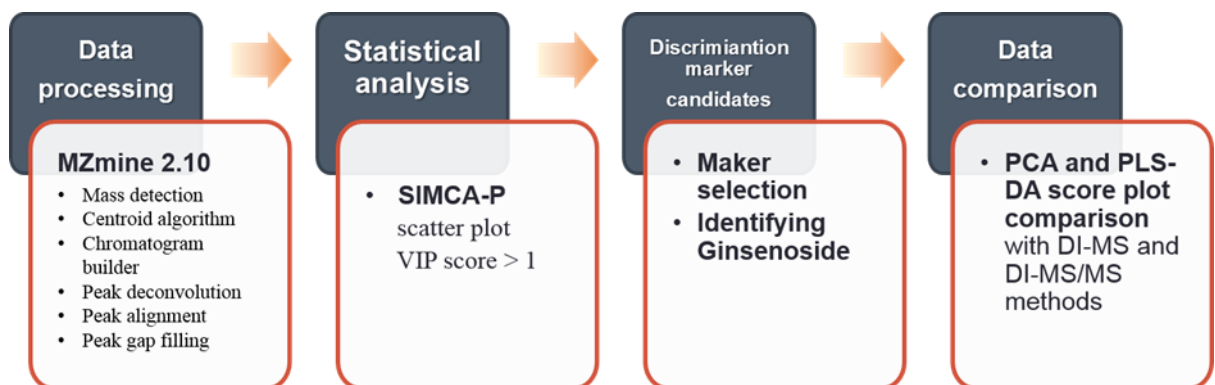


Figure 3. LC-MS 데이터 처리법과 타겟 마커 설정과정

PCA 분석의 결과로 네 종의 판별 분석 정황을 볼 수 있었다. 이 방법은 미리 그룹화를 시키지 않기 때문에 편견 없는 그룹화를 볼 수 있었고, 네 종의 인삼그룹이 깨끗하게 나뉘어짐을 확인할 수 있었다. 그러나 미리 그룹이 설정된 PLS-DA는 시료가 특정 팩터로 분리될 수 있는지 볼 수 있었다. 네 그룹은 인삼 네 종에 따라 PG, PQ, PN, PV로 설정되어 분석되었다. PCA와 PLS-DA에서 첫 번째 두 principal components (PC)가 타겟 마커를 선정하기 위해 이용되었다. PC1과 PC2는 69%의 시료 간의 variation을 설명하였다.

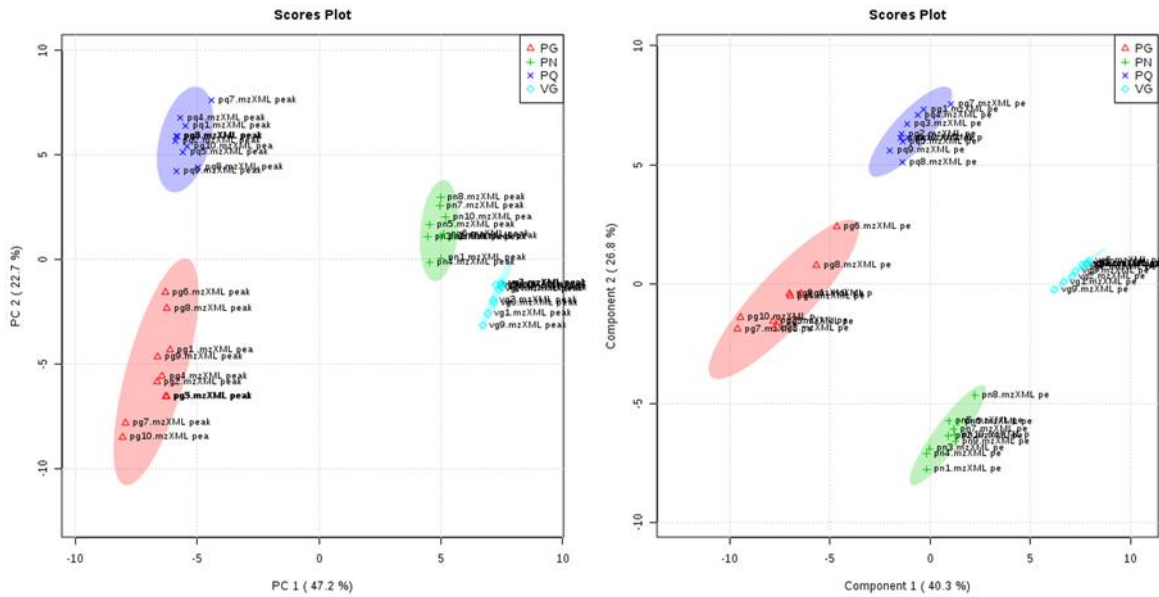
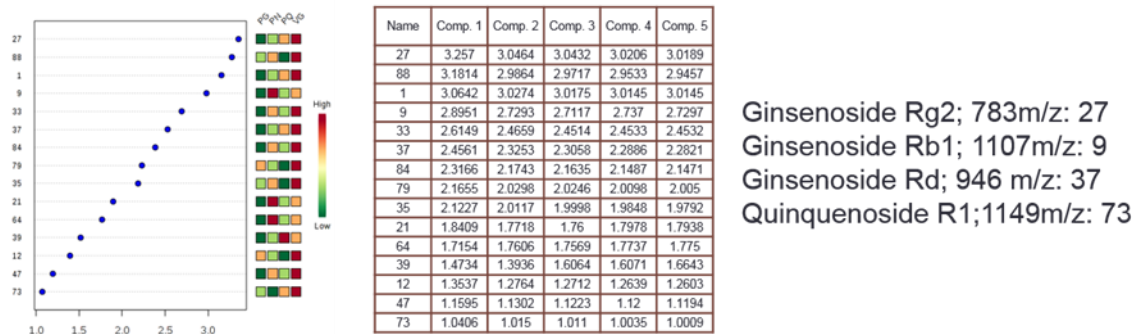


Figure 6. LC-MS 결과를 통계 처리한 스코어 플롯 (좌: PCA, 우: PLS-DA)

VIP는 PLS loading의 합을 나타내는 수치이다. 만약 VIP지수가 1보다 크다면 변수들은 Y블록에 대한 X 블록을 잘 표현하는 것이므로 각 그룹의 그룹화를 잘 설명하는 변수라고 말할 수 있다. 매트릭스 효과 때문에 몇몇의 성분들은 DI-MS 와 DI-MS/MS에서는 잘 분석되지 않았다. 이러한 이유로 위의 분석 조건에서 네 종의 인삼에서 모두 잘 분석될 수 있는 타겟 마커를 선정하여 DI-MS와 DI-MS/MS의 판별마커로 삼았다. 또한, 분석 조건에서 높은 인텐서티를 나타내지 않는 성분들을 모두 마커 후보군에서 제거함으로써 언제나 편하게 인삼 네 종을 분석할 수 있는 마커를 선정하는데 의의를 두었다. 그 결과, 타겟 마커들은 m/z 783, 945, 1107, 1149로 결정되었다. 검출 모드는 네가티브 이온 모드였다.



Ginsenoside Rg2; 783m/z: 27
 Ginsenoside Rb1; 1107m/z: 9
 Ginsenoside Rd; 946 m/z: 37
 Quinquenoside R1;1149m/z: 73

* The VIP score shows which are the most important variables over the model.

Figure 5. VIP 스코어 표와 그에 따른 타겟 마커 선정

2-2. Target marker의 해석

앞의 타겟 마커를 이용하여 DI-MS/MS 분석이 시행되었다. DI-MS/MS분석은 LC-MS방법과 달리 흔하게 사용되는 분석법이 아니지만, 빠르고 간단한 방법이기 때문에 이 실험에서 이용되었다. 한번 분석법이 정해지면, 시료들이 매우 빠른 시간에 분석되며 MS/MS 스펙트럼 데이터를 보이기 때문이다. 게다가 이러한 스펙트럼 데이터를 통해서 이온의 fragment 패턴을 확인할 수 있다. 앞의 LC-MS결과를 통하여 타겟 마커들은 인삼의 주요 성분인 ginsenoside 들로 확인되었다. 이 DI-MS/MS 결과에서는 정확한 프래그먼트를 파악하여 타겟 마커가 정확히 측정되었는지 확인하고, 프래그먼트가 어떤 구조로 되어있는지 확인하였다.

프래그먼트 패턴에서 m/z 100~400의 매우 낮은 분자량의 다양한 당 이온들이 검출되었다. 특별히, 글루코스에서 생성된 m/z 101, 113, 119, 161, 179등의 프래그먼트 조각들이 매우 많았다. 기존 문헌에 나타난 당 이온 이외에도 323, 221 등의 프래그먼트도 발견되었다. Ginsenoside의 가장 큰 두 그룹은 protopanaxadiol (PPD) 와 protopanaxatriol (PPT)이다. PPD 그룹은 C-3와 C-20에 당이 붙어있고, PPT 그룹은 C-6과 C-20에 당이 붙어있다. 기존 문헌에서는 C-3와 C-6 위치의 당이 먼저 떨어지고, C-20 위치의 당이 연속적으로 떨어졌다. 특정적 비당체인 m/z 459와 475는 각각 PPD그룹과 PPT 그룹의 비당체이다. 이 실험에서 분석된 MS/MS 결과에서는 PPD 그룹의 비당체인 m/z 459가 보였다. 그러므로

이 실험에서 검출된 타겟 마커는 모두 PPD 그룹에 속하는 물질이 포함되어 있다고 할 수 있다. 타겟 마커 중에서 m/z 945와 783은 PPD 그룹과 PPT 그룹의 비당체를 모두 나타내었다. 특히 945 이온은 Ginsenoside Rd와 Re를 모두 포함하였으며, 이 두 성분은 분자량이 같아서 동시에 검출되었다. 그러나 이 두 성분의 화학적 구조가 다르기 때문에 서로 다른 양상을 나타내었다. 특히 m/z 799는 Ginsenoside Re에서 보이는 분자량으로 인삼 별로 차이를 보였다. Ginsenoside Re는 람노스 이온이 떨어지며 특정한 이온인 m/z 799를 형성하는 것이다. m/z 783은 같은 분자량을 갖는 Ginsenoside 중에는 같은 패턴을 가지는 것이 없었고, m/z 1149 는 quinquenoside R1, 1107은 Rb1으로 밝혀졌다.

2-3. 통계적 분석방법

네 종의 인삼은 각각 10 개의 시료를 분석하여 총 40개의 데이터를 나타내었다. 이 자료들은 MZmine 2.12를 이용하여 데이터 전처리를 진행하였다. 정리된 데이터는 CSV 파일로 변환되어 송출되었다. 이 데이터는 샘플의 자료와 변수를 모두 포함하는 형식이다. 이 변수들은 통계 분석 시에 통계 변수가 되었다. DI-MS와 DI-MS/MS는 피크를 정리하여 데이터를 가공할 필요가 없기 때문에 데이터 처리는 MassLynx program (Waters, Milford, MA, USA)로 진행되었다. 다변량 통계 분석은 SIMCA-P program (Umetrics, Umea, Sweden)으로 진행되었다.

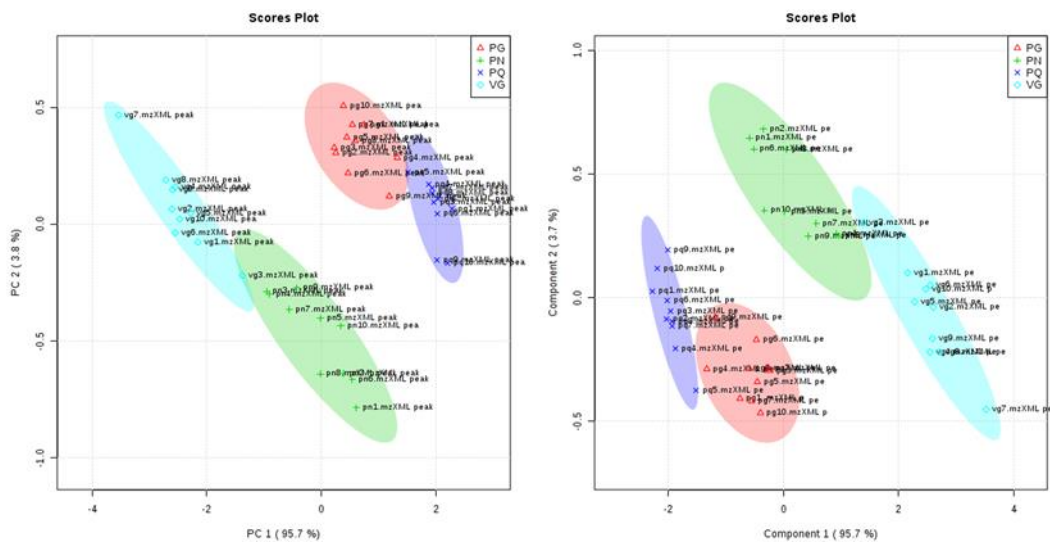


Figure 6. DI-MS 스코어 플롯 (좌: PCA, 우: PLS-DA)

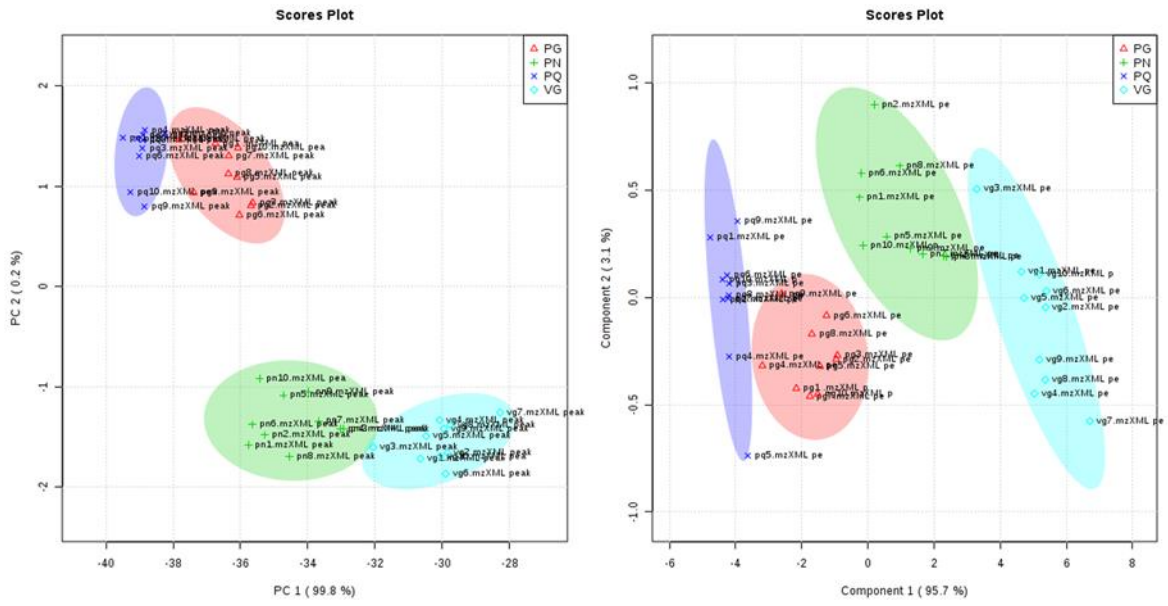


Figure 7. DI-MS/MS score plot (좌: PCA, 우: PLS-DA)

Ⅲ. 결과

1. Score plot의 비교

DI-MS 방법과 DI-MS/MS 방법의 분석 능력을 비교하기 위하여 PCA와 PLS-DA의 그룹화 양상을 비교하였다. 두 방법은 비슷한 양상을 보였지만, DI-MS/MS 방법이 더 정확한 그룹화를 보였다. 가장 앞의 두 PC가 90%를 설명하였기 때문에 두 스코어 플롯은 앞의 두 PC를 기준으로 이루어졌다. 이러한 결과를 바탕으로 DI-MS/MS가 DI-MS가 더 그룹화를 잘 이루는 방법이라고 생각되었다. 또한 DI-MS/MS법은 성분 물질의 프래그먼트 패턴을 볼 수 있기 때문에 물질을 판별 분석하는 더 정확한 방법으로 사용될 수 있음이 증명되었다.

2. 네 개 인삼 종에서의 marker 양상 비교

마커 이온 m/z 1149는 PQ에서 다른 인삼과는 다른 특징적인 양상을 보였다. 또한 m/z 783의 분석에서 PV는 특징적인 이온인 653을 보였다. 또한 전체 프래그멘테이션의 인텐서티 크기가 각 인삼 종 별로 다르게 나타났다. 앞의 프래그멘테이션 해석은 진세노사이드 구조를 간단하게 나타내줄 수 있었다. 또한, 각각의 이온과 그 프래그먼트들을 인삼 종 별로 비교해보았을 때, 각각 인삼 별로 다른 양상을 나타내었다. PQ와 PV는 매우 다른 양상을 보였는데, PQ는 가장 큰 인텐서티를 나타냈으며, PV는 가장 작은 인텐서티를 나타내었다. PG와 PN은 비교적 비슷한 양상을 나타내었는데, 1149의 크기에서 PG가 PN보다 큰 인텐서티를 보여 두 인삼은 1149의 결과를 비교함으로써 서로 구별될 수 있었다. 그러므로 이러한 양상비교를 통하여 인삼을 빠른 시간에 분별 가능하다.

3. Validation

DI-MS/MS 법의 효용성을 검증하기 위하여 Cross validation이 결과에 적용되었다. 그 중 Leave one out cross validation은 데이터가 일곱 군으로 나뉘어 하나의 파트가 나머지의 파트와 비교되어 적합성과 예측성을 나타내는 방법이다. 이 결과값으로 R^2 (goodness of fit)과 Q^2 (predictive ability)는 각각 0.5476과 0.5311이었다. 이 결과는 적당한 적합성

과 예측값을 나타내었다. Permutation test는 이 결과가 신뢰성이 있는지 검증하는 방법이다. 각각의 통계 레이블은 무작위로 200번 반복되어 검증된다. 이 테스트의 결과는 R2와 Q2가 0.3과 0.05의 이하여야 그 신뢰성이 검증된다. 본 실험의 결과 permutation test의 R2 값과 Q2값은 0.0919와 -0.255였으므로 통계 처리 값이 과하게 맞는 값이 아님을 증명한다.

IV. 결론

1. 본 실험은 Direct infusion MS/MS 법으로 인삼 네 종의 판별 분석법을 개발하여 빠른 시간에 효율적인 인삼 종의 판별 분석을 진행하였다. 실험은 메타볼로믹스에서 가장 보편적으로 쓰이는 질량 분석기를 이용하여 이루어졌으며, 비교적 시료와 용매가 적게 드는 방법이였다.

2. 실험의 결과의 신뢰성을 검증하기 위하여 DI-MS/MS와 DI-MS법의 결과가 비교되었으며, 밸리데이션을 위하여 leave one out cross validation과 permutation test를 적용하여 그 결과를 검증한 결과, 결과값은 적합성과 예측성이 모두 검증되었으며, 신뢰성이 있는 것으로 나타났다.

3. 본 연구는 천연물의 판별 분석의 개발에 관한 논문으로, 인삼 이외의 다른 천연물에서도 통계적 처리를 통하여 마커 물질만 선별한다면, 많은 양의 천연물 시료를 빠른 시간에 분석하여 판별 분석에 응용이 가능한 방법을 시행한 것이다.

V. 참고문헌

- 1) Shinae Kim, Byong-kyu Shin, Dong Kyu Lim, Tae-jin Yang, johan Lim, Jung Hill Park, Sung Won kwon, *Expedious discrimination of four species of the Panax genus using direct infusion-MS/MS combined with multivariate statistical analysis*. Journal of Chromatography B, 1002(2015) 329-336.

Abstract

A new approach using direct infusion MS/MS (DI-MS/MS) has been performed for the metabolomic discrimination of four species in the *Panax* genus. The four kinds of ginseng samples such as *P. ginseng*, *P. notoginseng*, *P. quinquefolius* and *P. vietnamensis* were analyzed to develop an experimental tool for authenticating ginseng. Four marker ions (m/z 783.5, 945.5, 1107.5 and 1149.2) for the DI-MS/MS analysis were selected from the data of LC-MS screening results. The target ions were classifiers of the four species. DI-MS/MS provided the structural information of the target ions, spectral data and high sensitivity in the shorter time than normal LC-MS analysis. Principal component analysis (PCA) and partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) of the DI-MS/MS fingerprinting showed distinct grouping tendency of the data. The results were validated with cross validation and a permutation test to confirm the utility of the statistical models. The spectral intensities of four species were compared to each other using box plots, which allowed direct authentication of the *Panax* species. This method suggested improved efficiency better than other current methods for the discrimination of large quantities of plant samples. Furthermore, to the best of our knowledge, this is a new approach in which DI-MS/MS has been used for the discrimination of ginseng samples.