

人蔘中の Vanadium 및 Manganese 의 熱中性子에 의한 放射化分析†

李 鍾 珍* · 金 鍾 國** · 朴 鎮 夏***

(1962. 10. 4 受理)

Thermal Neutron Activation Analysis of Vanadium and Manganese in Ginseng using 3.76 Minute Vanadium-52 and 2.58 Hour Manganese-56

By Chong Jin Lee, Chong Kuk Kim and Jin Ha Park

Thermal neutron activation analysis was applied to determine the trace amount of Vanadium and Manganese in Buyo and Kumsan Ginseng. These elements have been regarded to have great nutritional value and one of the indispensable factor in the growth of ginseng. The TRIGA MARK II Reactor in Atomic Energy Research Institute was used for the neutron source. The samples were irradiated for 10 minutes for Vanadium and for 5 minutes for Manganese at the neutron flux of about 1.28×10^{12} n/cm²/sec and the RCL 256 Channel Pulse-Height Analyzer connected with 2"×2" NaI(Tl) was used for activity determination. The amounts were about 0.02 ppm for Vanadium and 20 ppm for Manganese, and it was also found that the amounts of the elements were slightly different depending on the kinds of ginsengs.

人蔘栽培에서 微量의 無機成分含有如否가 是地現象의 一因이라고 생각되고 이것이 또한 營養學的인 興味를 모으고 있는 現時 扶餘蔘, 錦山蔘中的 Vanadium 및 Manganese 를 熱中性子에 의한 放射化分析으로서 定量하였다. 熱中性子源으로서는 原子力研究所에 있는 TRIGA MARK II 型 原子爐를 使用했다. 中性子束이 約 1.28×10^{12} n/cm²/sec 인 곳에 試料를 넣어서 Vanadium 은 10分間 Manganese 는 5分間 照射한 後 RCL 256 Channel Pulse-Height Analyzer 에 2"×2" NaI (Tl)를 連結하여 測定한 結果 人蔘 1g 당 Vanadium 은 0.02 ppm, Manganese 는 20 ppm 程度 包含되어 있음을 알았고 또한 産地에 따라서 多少 差異가 있음을 알았다.

1. 緒 論

人蔘은 特效藥으로 알려져 있으나 有効成分은 아직 確認되어 있지 않으며 人蔘栽培에서 微量元素가 是地 現象의 要因이 된다는 說도 아직은 疑問이다. 本實驗

† 本論文의 要旨는 第十回 大韓化學會(1962年10月2日)에서 發表하였음

* 서울大學校 文理科大學 化學科

** 原子力研究所

*** 全北大學校 文理科大學 化學科

은 이러한 點을 究明하는 一環으로서 特히 生化學的으로 重要한 意義를 갖는 元素群에서 Vanadium 과 Manganese 를 從來의 方法과 다른 熱中性子에 의한 放射化分析으로서 定量해 본것이다. 從來의 方法으로서는 中屋, 高橋, 佐藤, 飯岡等이 Cu Zn Pb Mn Co F Fe 및 其他元素를 定量한 結果가 있다. 그러나 元素蛋白質(chromoprotein)에 包含되고있는 生元素의 하나인 Vanadium 에 對해서는 只今까지 全히 報告된 바 없으며 Manganese 의 含量은 넓은 範圍의 數值가 報告되어 있으므로 이 두 元素에 對하여 定量을 試圖했다. 只今까지 定性된 無機成分은 Ag Hg Sn Sb Bi As Zn Cd Fe Cu Co Pb Mn Cr Ni Al Mg Ca Sr Ba Li Na K 磷酸 珪酸 및 黃酸等이다.^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10}

實驗方法으로서는 試料를 一定時間 照射한 後 Vanadium 및 Manganese 에 對한 放射化學的인 分離법에 Gamma-Scintillation Spectrometry 에 依하여 Vanadium 및 Manganese 를 定量했다

2. 實 驗

2.1 試料操作

白蔘에서 흙이 묻어 있는 部分을 연한 솔로 잘 씻어 除去하고 일과 뿌리의 接觸部位를 잘라버리고 磁盤上

시에 넣고 空氣를 잘 通氣하면서 500~550°C를 維持하여 約 3時間 後 얻은 灰分을 깨끗한 agate mortar 및 pestle 로서 均一한 粉末로 만들었다. 이에 灰分量은 扶餘蔘은 3.6%, 鎭山蔘은 3.2%였다.

2.2 標準試料의 準備

Johnson Matthey 製 Vanadium(0.6006g)과 Manganese(0.5225g)의 금속 粉末를 各各 空酸에 녹여 稀釋 後 polyethylene tube 에 封한 다음 Vanadium 은 10分間 그리고 Manganese 는 5分間 照射하여 標準試料曲線을 만들었다.

2.3 照射

試料를 gelatine capsule 에 넣고 秤量한 後 깨끗한 Kleenex 에 쌓서 Nylon Rabbit(0.56"지름×3.95"길이)의 一定位置에 固定시키고 氣送管(Pneumatic Transfer System)을 써서 試料를 2秒以內에 爐心가까이에 보내서 照射했다. 이 地點의 熱中性子束은 約 1.28 × 10¹² n/cm²/sec 이었다.¹¹⁾

2.4 放射化學的 分離

Vanadium:

1ml 의 Vanadium carrier(6.006 mg/ml)를 미리 Pt-crucible 에 넣고 加熱하여 기벽에 附著시킨 後 照射한 試料를 gelatine capsule 에서 간 밀어내어 Pt-crucible 에 넣고 K₂S₂O₇ 로서 熔融하여 急히 冷却시키고 飽和醋酸溶液 5ml, 0.33M-酒石酸溶液 5ml 및 濃鹽酸 5ml 로서 熔融物을 녹여 250ml beaker 에 옮기고 물로 稀釋하여 總량이 50 ml 가 되도록하여 separating

funnel 에 넣어서 6% Cupferron-Isopropylether(5 : 10容量比)로 Vanadium 을 抽出하여 有機層을 計數에 使用했다.¹²⁾ 收率은 Ferrous ammonium sulfate 法으로 決定했다.^{13) 14)}

Manganese:

照射한 試料를 1 ml 의 Manganese Carrier(9.342 mg/ml)와 濃鹽酸과 72% 過錳素酸이 들어있는 beaker 에 옮겨서 徐徐히 加熱하고 透明한 溶液으로 한다음 繼續 加熱하면서 KClO₃(in 16N-HNO₃)을 加하여 MnO₂ 의 沈澱을 얻었다. 遠心分離하여 上澄液을 버리고 남은 沈澱에 한방울의 30% 過酸化水素로 다시 녹여 沈澱시키는 過程을 두번 되풀이 한다음 溶液狀態로서 測定하였다.¹⁵⁾ 收率은 Sodium bismuthate 法으로 決定하였다.¹⁴⁾

2.5 Gamma Energy 測定

放射化學的인 分離을 거친 試料를 RCL 256-Channel Pulse-Height Analyzer 에 連結된 2"×2" NaI(Tl) Scintillation Detector 로서 測定하였다.¹⁶⁾ 이에 Vanadium-52 및 Manganese-56의 photopeak 는 Cesium-137 및 Cobalt-60 Standard 의 그것과 比較하므로서 確認하였다.

3. 實驗 結果

以上の 實驗으로 얻어진 結果는 Table I 과 같으며 扶餘蔘이 鎭山蔘보다 Vanadium 및 Manganese 含量이 若干 많이 含有되어 있음을 알았다. Fig.1은 Vanadium 의 試料 No. 5 의 Gamma Spectra 이며 Fig. 2 는 Manganese 의 試料 No. 1 의 Gamma Spectra 이다.

Table 1. Activation analysis for Vanadium and Manganese in Ginseng.

Element	Habitat	Sample Number	Weight(g) of the Ash Sample.	Chemical Recovery (%)	Weight(μ) Found	ppm in Ginseng Root	Mean
V	B	1	0.5615	34.9	3.61×10 ⁻⁷	0.0232	0.0231±0.0008*
		2	0.8400	46.7	5.60×10 ⁻⁷	0.0240	
		3	0.7483	55.8	4.58×10 ⁻⁷	0.0220	
	K	4	0.7135	59.7	3.52×10 ⁻⁷	0.0201	0.0202±0.0009*
		5	0.5005	27.7	3.33×10 ⁻⁷	0.0213	
		6	0.5435	45.0	3.27×10 ⁻⁷	0.0192	
Mn	B	1	0.0225	87.7	1.71×10 ⁻⁵	27.9	25.9±1.5*
		2	0.0195	89.3	1.33×10 ⁻⁵	24.5	
		3	0.0081	38.3	5.67×10 ⁻⁶	25.2	
	K	4	0.0174	84.6	1.05×10 ⁻⁵	19.2	19.0±0.2*
		5	0.0218	74.2	1.30×10 ⁻⁵	19.0	
		6	0.0063	73.8	3.71×10 ⁻⁶	18.8	

* Error is "Standard Deviation"

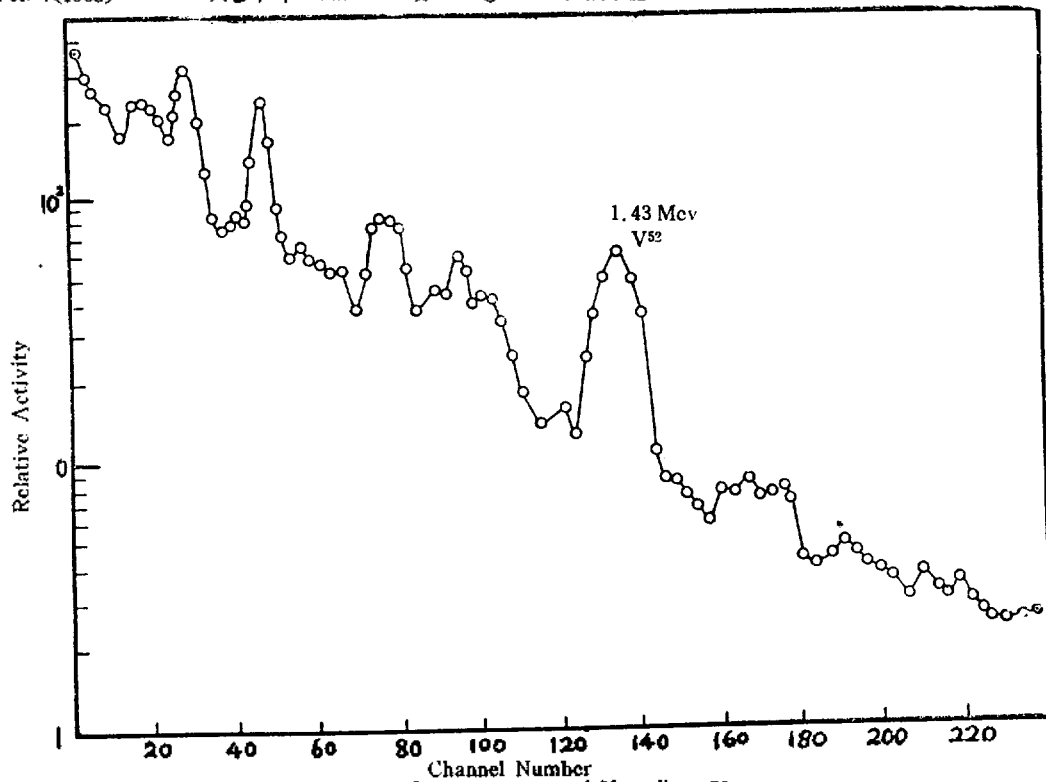


Fig. 1 Gamma spectra of Vanadium 52

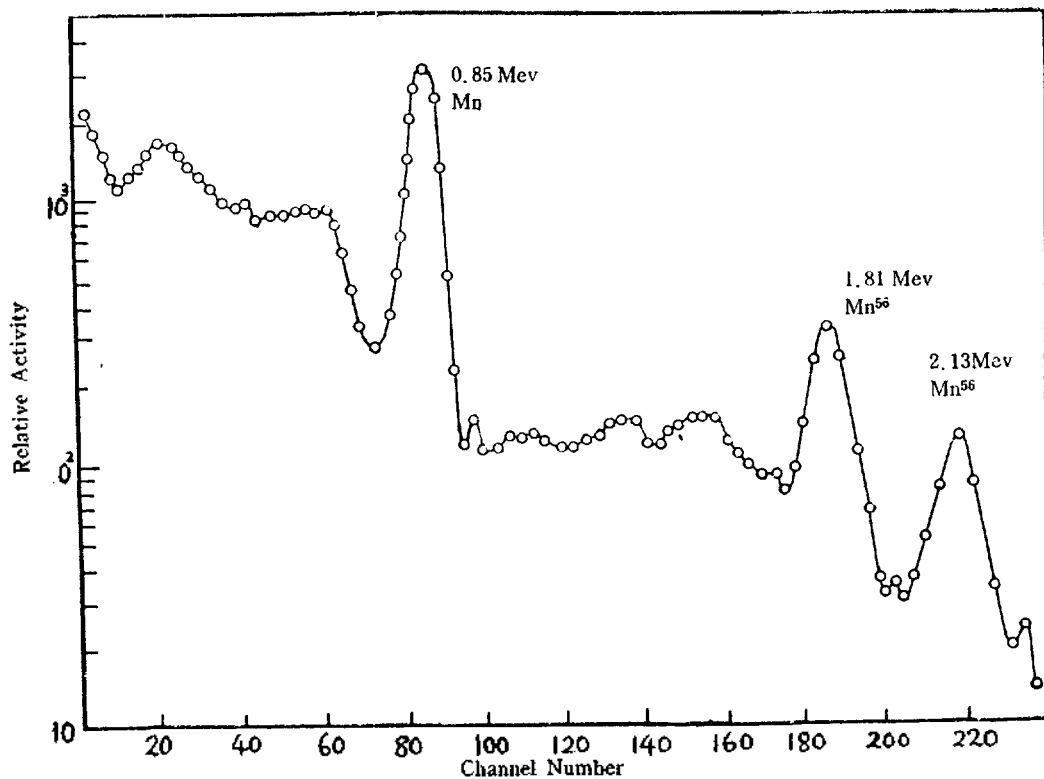


Fig. 2 Gamma spectra of Manganese 56

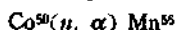
4. 考 察

Vanadium-52는 半減期가 3.76分으로 너무 짧고 또한 Vanadium의 含量이 적어서 一部 Copper와 Manganese의 不純物을 完全히 除去하지 못한채 測定하였다. $K_2S_2O_7$ 는 다른 Flux보다 時間적으로 더 빨리 試料을 破壞할수 있었고 Cupferron-Isopropylether 抽出은 Cupferron-Chloroform 抽出보다 有機層과 水溶液層과의 境界形成이 빨랐고 化學的인 收率은 約 60%였다.

Manganese-56은 半減期가 2.58時間이어서 放射化學的인 分離가 比較的 容易하여 Manganese만을 分離할수 있었으며 照射時間을 5分으로 한것은 含有量이 相當히 많고 또 比較的 放射化斷面積이 크기때문이었다.

試料과 標準試料의 照射에 있어서 時間的間隔이 있었으므로 中性子束의 變化를 考慮하여 試料送入時마다 Au-foil을 Flux-monitor로 써서 모든 값을 1.28×10^{12} n/cm²/sec로 標準化시켰다.

熱中性子外에 速中性子때문에 다음과 같은 副反應에 依한 妨害가 豫測된다.



그러나 上記한 標的元素의 人蔘中の 含量이 極도로 적고 또한 原子爐에서 일어나는 速中性子에 依한 上記核反應斷面積이 極도로 낮기때문에 無視할수 있다.

Vanadium-52의 核種을 確認하기 爲하여 每 4分마다 放射能을 測定하므로써 半減期가 3.7分임을 알았다. 또 本實驗에서 使用한 試料量範圍에서 放射化分析固有의

誤差가 될수있는 self-shadowing 效果를 調査하였으나 發見하지 못하였다.

附 記

本實驗을 遂行하는데 있어서 많은 도움을 주신 原子力院과 여러 機器의 使用을 許諾해 주신 原子力研究所 放射化學室諸位에게 感謝를 드립니다.

參 考 文 獻

- 1) 鹽川孝信, 濱口博, 矢島聖使, 近藤正春: 新分析化學講座 4卷(放射化學分析法) (1959)
- 2) 金鍾國: 本誌 5, 26(1961)
- 3) Roman A. Schmitt: GA-2433 Aug 1. (1961)
- 4) E.A. Lovridge, A.A. Smales: Method of Biochemical Analysis. Vol. 5. (1957)
- 5) J.D. Buchanan: GA-2662 Dec. 15 (1961)
- 6) G.W. Leddicotte, W.T. Mullins, L.C. Bate, J. F. Emery: 2nd Int. Conf. of the peaceful uses of A.E., Geneva, Sept. (1958) p/927
- 7) 日本藥理學雜誌 Vol. 55, No. 2 (1959)
- 8) 金發洙·農化學會誌 創刊號 12月 (1960)
- 9) 藥學雜誌 401號 (1914)
- 10) 朝鮮藥學會雜誌 21卷 4號 (1931)
- 11) Kuzaka, Meinke: NAS-NS 3104 (1961)
- 12) J.L. Brownlee, Jr.: NAS-NS 3022 (1960)
- 13) Kolthoff, Sandell: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis (1959)
- 14) JIS, G 1221 (1954)
- 15) G.W. Leddicotte: NAS-NS 3018 (1960)
- 16) R.E. Connally, M.B. Leboeuf: *Anal. Chem.*, 25, 1095 (1953)