

黑鉛爐 原子吸光分析法에 의한 生藥中の Germanium 含量에 관한 研究

白南豪 · 李王圭 · 朴萬基 · 朴政一

서울대학교 藥學大學

(Received July 27, 1979)

Nan Ho Paik, Wang Kyu Lee, Man Ki Park and Jung Il Park

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151 Korea

Determination of Germanium in Botanical Drugs by
Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry

Abstract—Germanium in various botanical drugs was determined by flameless atomic absorption spectrophotometry with a graphite tube atomizer. The amounts of Ge in *Zingiberis Rhizoma* and *Angelicae Radix* were $169\mu\text{g/g}$ and $146\mu\text{g/g}$, respectively. The amounts of Ge in some other drugs ranged from $70\mu\text{g/g}$ to $130\mu\text{g/g}$. There is much more Ge in botanical drugs than in foods.

天然에 微量 存在하는 原子番號 32의 germanium(Ge)은 1886年 Winkler¹⁾에 의해 처음 發見된 이래 植物成長에의 影響^{2)~4)}, 生體內 組織障碍 및 壽命短縮⁵⁾, 抗腫瘍性 作用^{2), 6)} 등이 究明되어 그 生理活性의 重要性이 점점 크게 認識되고 있다. 따라서 근래 生藥 中の Ge 含量에 대한 報文이 간혹 발표되고 있다. 淺井²⁾은 人蔘, 紫根 등의 生藥과 버섯류, 藥水 등에서의 Ge 定量 및 藥理實驗을 하였으며, 韓⁷⁾ 등은 人蔘중의 一般 金屬 含量에 대해 報告한 바 있다.

著者 등은 生藥중에 含有되어 있는 Ge의 含量 및 形態와 藥理作用과의 相關性 究明에 寄與코자 우선 여러가지 市販 生藥 中の Ge 含量을 檢討하였다.

Ge의 定量法에는 硫化物의 沈澱이나 탄닌산鹽의 沈澱을 酸化物로 하여 秤量하는 重量法^{7)~9)}, 容量法¹⁰⁾, 플라로그래프法^{11), 12)}, 吸光光度法^{13)~15)}, 發光分光分析法^{16), 17)}, 原子螢光分析法¹⁸⁾ 및 原子吸光分析法^{19)~22)} 등이 있다.

發光分光分析法은 共存이온의 影響을 크게 받으며¹⁹⁾, 화염에 의한 原子吸光分析法은 burner에 따르는 影響이 큰 것으로 判明되었다²⁰⁾. 또 다른 方法들도 각각 操作이 복잡하거나 精度가 나빠 微量分析에는 適當치 않다는 問題點이 있다. 따라서, 著者 등은 共存이온의 影響을 별로

받지 않으면서도 極微量의 檢體를 사용하여 精密히 측정할 수 있는 graphite tube를 利用한 無炎原子吸光分析法에 의해 生藥중의 Ge含量을 檢討하였다.

實 驗

實驗 材料—市販되고 있는 生藥 13種을 使用하였다.

川芎(*Cnidii Rhizoma*), 黃蓮(*Coptidis Rhizoma*), 黃芩(*Scutellariae Radix*), 桃仁(*Amygdali Semen*), 枸杞子(*Lycii Fructus*), 山椒(*Xanthoxyli Fructus*), 五加皮(*Acanthopanax Cortex*), 牡丹皮(*Moutan Cortex*), 附子(*Aconiti Tuber*), 熟地黃(*Rehmanniae Rhizoma*), 乾薑(*Zingiberis Rhizoma*), 當歸(*Angelicae Radix*), 紫根(*Lithospermi Radix*).

裝置—原子吸光度計는 Rank Hilger H1550型을 使用하였으며 光源은 Hilger & Watts製 中空陰極램프, 黑鉛爐는 L'vov型을 使用하였다.

試藥—弗酸, 窒酸 및 過鹽素酸은 和光純藥製 特級試藥을 使用하였다.

保存用 標準液—SPEX industries INC製 GeO_2 純品 2,8800g을 精秤하여 弗酸 5ml, 窒酸 10ml 및 過鹽素酸 5ml를 가하여 완전히 녹이고 脫이온水를 가하여 1000ml로 溶液을 保存用 標準液으로 하였다. (Ge 2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

Table I—The conditions of A. A. for determination of germanium

Weve length	265.2nm
Slit width	87.0 μ
Lamp Current	6.0mA
Flowrate (Argon)	4.0l/m
Dry	100°C, 35sec
Ash	1400°C, 20sec
Atomize	2700°C, 7sec

器具의 洗滌—實驗器具에 의한 誤差를 막기 위해 모든 유리器具는 窒酸과 過鹽素酸의 混液 (2:1)을 가하여 加熱하고 上水와 脫이온水로 洗滌하였으며, 폴리에틸렌 容器는 弗酸, 窒酸, 過鹽素酸의 混液 (1:2:1)을 넣고 24時間 동안 放置한 다음 上水 및 脫이온水로 洗滌하였다.

定量操作—Ge의 量으로 3~7 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 試料 溶液 5 μl 를 精確히 取하여 Table I과 같은 條件에서 Ge의 原子吸光度를 測定하였다.

結果 및 考察

酸의 干涉—弗酸, 窒酸 및 過鹽素酸의 濃度를 여러가지로 變化시켜서 Ge의 原子吸光度에

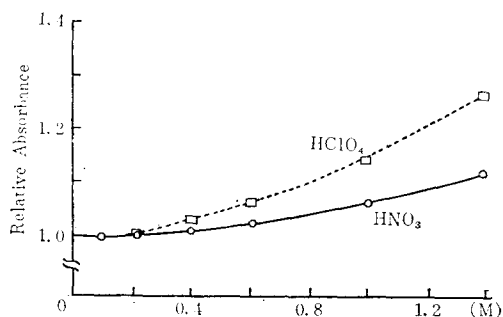


Fig. 1—Effect of acid concentration

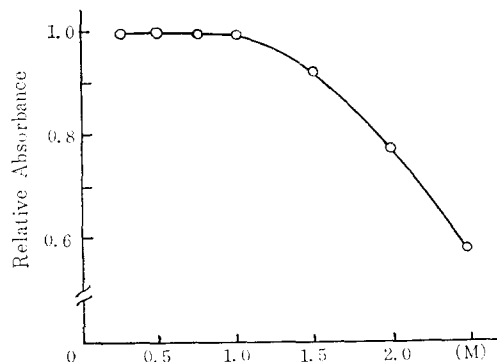


Fig. 2—Effect of HF concentration

대한 影響을 檢討하여 그 結果를 Fig. 1, 2에 圖示하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 窒酸 및 過鹽素酸은 共히 0.2M 以下에서는 Ge의 原子吸光度에 거의 影響을 주지 않았으며 0.4M 以上에서는 原子吸光度가 增加하였다. 또한 弗酸은 1N 以下에서는 Ge의 原子吸光度에 거의 影響을 미치지 않았으며, 1N 以上에서는 原子吸光度가 減少하였다.

共存 金屬이온의 影響—試料 中에 含有된 共存 金屬이온의 豫想量⁷⁾ 보다 2~5 배까지의 金屬이온을 Ge 標準液에 添加하여 共存 金屬이온이 Ge의 吸光度에 미치는 影響을 檢討하였다. Table II에 나타난 바와 같이 Cu, Mn, Fe, K, Zn, Mg, Ca 등은 Ge의 吸光度에 별로 影響을 미치지 않았으며 Na는 특히 0.12% 以上에서 吸光度에 正誤差를 나타내었다.

Table II—Cationic Interference (added Ge 5 μ g/ml)

Metal conc.	Relative Absorbance*	Metal conc.	Relative Absorbance*
Cu 1 (μ g/ml)	1.001	Zn 1 (μ g/ml)	0.998
5	0.996	5	0.998
10	0.987	10	1.003
Mn 1 (μ g/ml)	1.002	Mg 1 (μ g/ml)	1.000
5	0.993	5	0.989
10	1.010	10	0.997
Fe 3 (μ g/ml)	0.998	Ca 5 (μ g/ml)	1.010
10	1.002	25	1.017
25	1.009	50	1.024
50	1.014	Na 0.05(%)	1.002
K 0.25(%)	1.008	0.10	1.008
0.50	0.997	0.12	1.094
1.00	1.004	0.15	1.327
2.00	1.004	0.20	1.929
3.00	1.002	0.30	2.501

*Absorbance of Ge 5 μ g/ml is considered as 1.000

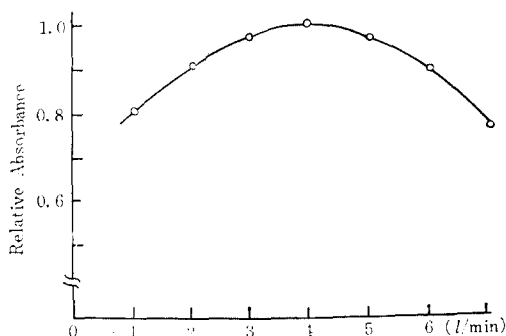


Fig. 3—Effect of argon flow rate

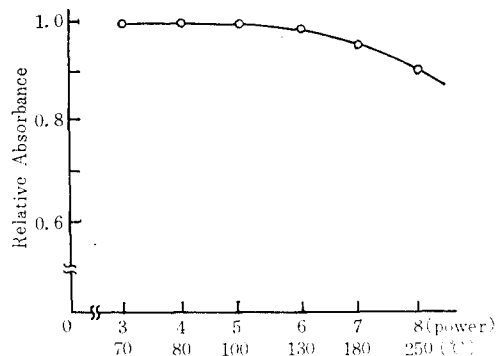


Fig. 4—Effect of drying temperature

아르곤 流量的 影響——Fig. 3은 Carrier gas인 argon의 流量을 1l/min~7l/min까지 變化시켰을 때 Ge吸光度의 變化를 나타낸 것이다. Ar의 流量을 4l/min으로 하였을 때가 가장良好하였다.

乾燥 溫度的 影響——Fig. 4는 Ge 5μg/ml 溶液을 乾燥溫度를 여러가지로 變化시키면서 35초間 乾燥시켰을 때 Ge의 相對的 吸光度를 나타낸 것이다. 그래프에서 나타난 바와 같이 130°C以上에서는 吸光度의 減少가 있었다.

灰化 溫度的 影響——Fig. 5는 灰化溫度를 여러가지로 變化시켰을 때 Ge의 相對的 吸光를 나타낸 것이다(5μg/ml, 20sec). 이 그래프에서 나타난 바와 같이 1400°C에서 가장良好하였다.

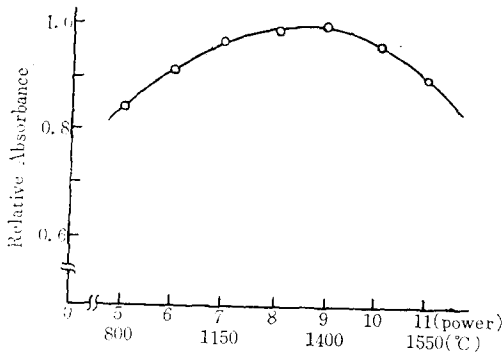


Fig. 5—Effect of ashing temperature

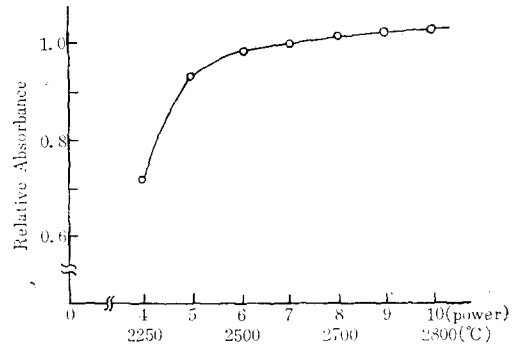


Fig. 6—Effect of atomizing temperature

原子化 溫度的 影響——Fig. 6은 原子化 溫度에 따른 Ge의 相對的 吸光度를 나타낸 것이다.

2380°C以下에서 급격한 吸光度의 減少가 있는 것으로 보아 Ge이 충분히 原子化 되는 데는 2380°C以上の 溫度가 必要한 것으로 思料된다. 또, 原子化 溫度가 높을수록 吸光度가 增加하였는데 本 實驗에서는 2700°C에서 原子化시켰다.

檢量線——Ge 保存用 標準液을 段階的으로 稀釋한 溶液 5μl 씩을 注入하여 檢量線을 作成한 結果, Fig. 7과 같이 1~10μg/ml의 濃度에서 良好한 直線性을 나타내었다. (最終液의 弗酸 濃度를 0.5N로 함)

誤差 補正——無炭原子吸光分析法에 의해 Ge을 定量할 때 Na 이온의 影響이 크므로 각 檢體中の Na 이온量과 同量의 Na 이온을 各자의 標準液에 添加하여 Na 이온으로 인한 誤差를 補正하였다.

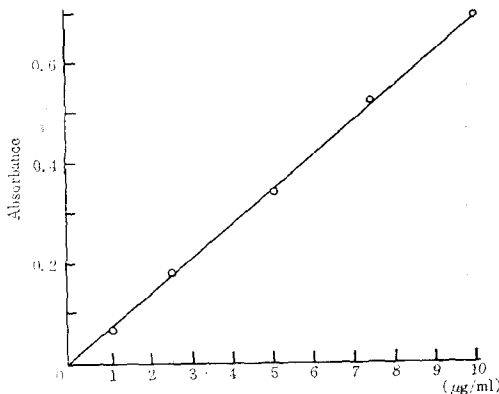


Fig. 7—Calibration curve of Ge

Table III—The Contents of Germanium in Crude Drugs

Crude Drug	Loss on Drying(%)*	Contents(I)**	Contents(II)***
Cnidii Rhizoma	9.6	141	128
Coptidis Rhizoma	10.1	143	129
Scutellariae Radix	9.9	85	77
Amygdali Semen	5.0	119	113
Lycii Fructus	13.2	109	95
Xanthoxyli Fructus	9.1	131	119
Acanthopanax Cortex	9.6	114	103
Moutan Cortex	9.5	80	72
Aconiti Tuber	8.4	105	96
Rehmanniae Rhizoma	13.7	80	69
Zingiberis Rhizoma	8.9	185	169
Angelicae Radix	7.8	158	146
Lithospermi Radix		131	

*Dried at 105°C

**The contents of Ge in crude drugs which were dried at 105°C

***The contents of Ge in crude drugs which were dried at room temperature

生藥 中의 Ge 定量——市販 生藥을 中切로 하고 常溫에서 乾燥시킨 다음 105°C에서 恒量이 될 때까지 乾燥시킨 試料 약 2g을 精秤하여 Kjeldahl flask에 넣고 窒酸 10ml와 過鹽素酸 5ml를 加하여 hot plate 上에서 白煙이 發生하고 混酸이 거의 蒸發 濃縮될 때까지 서서히 加熱하여 有機物을 分解시켰다. 이 液을 폴리에칠렌 容器에 옮겨 弗酸 1ml를 加한 다음 여과하고 脫이온水를 加하여 적당한 濃도로 한 溶液을 試料溶液으로 하였다. 이 試料溶液을 5μl씩 注入하여 吸光度를 測定한 結果는 Table III과 같다.

結 論

市販 生藥 中 乾薑의 Ge 含量은 169μg/g, 當歸는 146μg/g이었으며 기타 生藥의 Ge 含量은 Table III과 같았다.

以上の 生藥 中の Ge 含量은 一般食品 中の Ge 含量²⁵⁾ 또는 地殼 中の Ge 含量(약 7μg/g)에 비하여 월등히 많은 바 Ge 含量의 多少와 生藥 中の Ge 形態가 이들 生藥의 藥理作用에 어떻게 關여하는지는 보다 研究가 必要하다고 생각된다.

앞으로 生藥 中에 이들 Ge이 어떠한 形態로 存在하는지에 대해 계속 研究 檢討할 豫定이다.

文 獻

1. C. Winkler, *J. Prakt. Chem.*, **34**, 177(1886).
2. 淺井一彦, Germanium과 나, 玄同社, 東京(1977).
3. N. Sankhla and Daksha Sankhla, *Naturwissenschaften*, **54**, 621(1967).
4. E. Takahashi, Syo Somei and Y. Miyake, *Nippon Dojo-Hiryogaku Zasshi*, **47**, 191(1976).
5. H. A. Schroeder and J. J. Balassa, *J. Nutr.*, **92**, 245(1967).

6. H. A. Schroeder, M. Kanisawa, D. V. Frost and M. Mitchener, *J. Nutr.*, **96**, 37(1968).
7. D. S. Han, M. K. Park and H. W. Bai, *Kor. J. Pharmacogn.*, **8**, 163(1977).
8. B. Rudolf and L. Peter, *Anal. Chem.*, **239**, 36(1968).
9. E. P. Sagaradze, N. E. Dzotsenidze, et al., *Zh. Anal. Khim.*, **29**, 1009(1974). [*C. A.* **81**, 98949m(1975)].
10. A. I. Busev, V. K. Alcimov and N. E. Diotsenidze, *Zh. Anal. Khim.*, **24**, 716(1969). [*C. A.* **71**, 45461 h (1970).]
11. K. Grasshoff and H. Hahn, *Z. Anal. Chem.*, **180**, 18(1961).
12. N. Konopik, *Z. Anal. Chem.*, **186**, 127(1962).
13. G. I. Zh uravlev, E. S. Beskova and A. I. Lebedev, *Zavod. Lab.*, **35**, 655(1969) [*C. A.* **71**, 108856P(1970)].
14. A. I. Busev, V. K. Alcimov and N. E. Diotsenidze, *Zh. Anal. Khim.*, **24**, 556(1969). [*C. A.* **71**, 45462 i(1970)].
15. G. A. Agarkova, N. N. Proshenkova and A. I. Salova, *IZV. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Technol.*, **12**, 632(1969). *C. A.* **71**, 67057 h(1970).
16. K. N. Joburi, H. C. Mehra and N. K. Kaushik, *Chromatographia.*, **3**, 347(1970).
17. E. E. Pickett and S. R. Koirtyohann, *Spectrochim. Acta. Part B.*, **24**, 325(1969).
18. J. F. Alder, K. C. Thompson and T. S. West, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **17**, 1091(1972).
19. P. L. Larkins and J. B. Willis, *Spectrochim. Acta. Part B.*, **26**, 491(1971).
20. S. Shimamura, H. Sakurai, H. Morita and Y. Mino, *Anal. Chim. Acta.*, **196**, 69(1978).
21. E. N. Dollock and S. J. West, *At. Absorption Newslett.*, **12**, 6(1973).
22. A. E. Smith, *Analyst (London)*, **100**(1190), **300**(1975).
23. D. A. Katskov, L. R. Kruglikova and B. V. L'vov, *Zh. Anal. Khim.*, **30**, 238(1975). [*C. A.* **83**, 52800u(1976)].
24. 人間醫學, 昭和43年 4月號
25. F. Hashinaga, Y. Osajima and S. Furutani, *Eiyo To Shokuryo*, **24**, 438(1971).