

원자흡광분광법에 의한 식물체 중의 게르마늄 분석법 개선

한성수[†] · 임요섭 · 김일광*

[†]원광대학교 농화학과

*원광대학교 화학과

(1997. 1. 6. 접수)

Improvement of Analytical Method for Determination of Germanium in Plant by Atomic Absorption Spectrometry

Seong-Soo Han[†], Yo-Sup Rim, Il-Kwang Kim*

[†]Department of Agricultural Chemistry, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea

*Department of Chemistry, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea

(Received Jan. 6, 1997)

요약: 본 연구는 식물체 중 게르마늄을 분석할 때 기존의 방법보다 분석효율이 높고 간편하며 분해시간이 짧게 걸리는 방법을 찾고자 실험을 수행하였다. 시료 분해시 분해액은 HNO₃+HClO₄+H₂SO₄의 혼합산을 10 : 4 : 1(v/v)의 비율로 혼합·사용하였을 때 분해 소요 일수는 4~5일이었고, 회수율은 98% 이상이었다. 분해 후 최종 일정 부피로 맞추어 주기 위한 용액은 0.1M acetic acid-sodium acetate가 좋았으며, 아르곤 연료를 사용한 탄소봉원자화기부착 원자흡광분광광도계의 검출한계는 0.02ppm이었다. 이와 같은 결과들은 식물체 중 게르마늄 분석에 있어서 전술한 실험 목적에 부합되는 결과였다.

Abstract: This study was carried out to improve the analytical method for determination of germanium in plants by atomic absorption spectrometry with graphite furnace. For the decomposition of plant samples, the mixed acid of HNO₃+HClO₄+H₂SO₄(10 : 4 : 1, v/v) was used. Under this condition, time requirement for the decomposition was 4~5 days and recovery rate was more than 98%. Solution for filling up to constant volume after decomposition was 0.1M acetic acid-sodium acetate. Detection limit for determination of germanium was 0.02 ppm by atomic absorption spectrometry with graphite furnace and argon gas. These results were corresponded with the above-mentioned research projects for improving the determination method of germanium in plants.

Key words: analytical method, determination of germanium, mixed acids, graphite furnace, atomic absorption spectrometry.

1. 서 론

게르마늄(Ge)은 주기율표에서 IV_A에 속하는 32번째

의 금속 원소로서, 전기공학 분야에 널리 사용되어 왔으나¹ 1967년 Asai 게르마늄 연구소에서 유기 게르마늄 [Ge-132[Bis(2-carboxyethyl)germanium sesquioxide]]

이 합성된² 후 임상학적 연구에서 항암효과³⁻⁷, 바이러스 감염 치료, 류머티스성 질환과 노인성 골다공증 (osteoporosis senile) 치료효과^{8,9}, 중금속 해독작용¹⁰ 등의 약리효과가 밝혀지고 있으며, 효모나 미생물을 이용하여 무기 게르마늄(GeO_2)을 유기 게르마늄으로 대량 생산하는 연구¹¹⁻¹³가 활발히 진행되고 있는 실정이다. 특히 보양·강장작용이 있는 약초인 인삼, 마늘, 영지, 명일엽 등과 같은 식물체에 비교적 많은 양의 유기 게르마늄이 있다는 것이 밝혀지고¹⁴⁻¹⁶ 있기 때문에 식물체에서의 Ge 함량 측정 방법이 확립될 필요가 요구되고 있다. 지금까지 국내외적으로 개발된 게르마늄 분석법에는 수소화물-유도결합 플라즈마분광법, 원자흡광분광법, 불꽃방출분광법, 기체크로마토그래피법, 네모파 산화전극벡터전압전류법 등^{14,16,18} 다양한 방법이 개발되고 있다. 그러나 지금까지 Ge 분석에 사용된 원자흡광분광법^{17,19,20}의 경우, 분석에 필요한 과정인 분해 시간이 오래 걸릴 뿐만 아니라 추출 및 분해 과정이 복잡하기 때문에 불필요한 기구가 사용되거나 분해 과정을 자주 확인하여 실험을 진행시켜야 하는 단점이 있다. 따라서 본 연구는 간단한 혼합 시약으로 분해 시간을 단축하고 분석효율을 높이는 방법과 탄소봉원자화기부착 원자흡광분광광도계를 이용하여 식물체에 있는 미량의 게르마늄을 검출할 수 있는 방법에 대한 연구 결과를 얻었기에 보고하는 바이다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 실험에서 사용한 graphite furnace(탄소봉원자화기)를 부착한 원자흡광분광광도계는 Varian Co.의 Model Varian SpectrAA-300/400이고 분석조건은 Table 1과 같다. 본 실험에 사용한 시약 중 germanium 표준용액은 Wako Pure Chemical Industries, LTD (Osaka, Japan)에서, Ge-132[Bis(2-carboxyethylgermanium sesquioxide)]는 Sigma Chemical Co.(St. Louis, U.S.A.)에서, 기타 분석 시약은 Baker Co. (Philipsburg, U.S.A.)와 Junsei Chemical Co. (Tokyo, Japan) 및 Matsuno Chemical Co.(Osaka, Japan)에서 각각 GR급이나 잔류분석용으로, atomic absorption spectrophotometer의 연료는 extra pure grade(순도 : 99.9999%)의 argon(Ar), nitrous ox-

ide(N_2O) 및 acetylene(C_2H_2)을 한국특수가스 Co. (익산)에서 각각 구입하여 사용하였다.

2.2. 실험재료

실험재료인 콩나물은 한 등²¹의 방법에 의해 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 생육시킨 무처리구와 Ge-132 20ppm 처리구의 콩나물을 각각 지하수로 3회 씻어 30°C 에서 2일간 건조시킨 다음 마쇄기로 분쇄하여 40 mesh 체를 통과시킨 시료를 이용하였다. 회수율 실험은 무처리구의 시료 1g에 Ge 표준용액을 이용하여 Ge 함량이 0.1, 0.5, 1mg/kg이 되도록 첨가하였고, 실제 시료분석용 게르마늄 콩나물은 유기게르마늄 수용액 20ppm으로 생육시켜 상기의 방법으로 조제한 시료 1g을 사용하였다.

2.3. 게르마늄의 분석

식물체에서의 게르마늄 분석의 최적 조건을 찾기 위해 Laudwik¹⁷와 남궁¹⁹ 및 이 등²⁰의 방법에서 사용했던 분해 시약을 그대로 또는 변형시켜 각각 5반복의 실험을 행하여 회수율, 분해에 걸리는 시간 및 유기게르마늄 콩나물의 Ge 함량 등을 구하여 비교·분석하였다.

2.3.1. Laudwik¹⁷의 방법(A Group)

Laudwik의 방법에 따라 시료 1g이 들어 있는 수기에 HNO_3 10mL를 넣고 water bath상에서 감압 농축시킨 다음 농축액을 100mL의 시험관에 옮긴 후 여기에 phosphoric acid 5mL와 hydrofluoric acid 5mL를 추가하여 넣고 hot plate상에서 가열 분해시킨 후 여기에 다시 HNO_3 3mL와 HClO_4 3~4 방울을 넣어 계속 분해시킨 다음 여기에 9M HCl이 되게 conc. HCl 과 증류수를 넣어 100mL로 정용한 후 CCl_4 15mL로 각각 2분간 3회 추출한 후 추출된 45mL의 CCl_4 를 다시 증류수 5mL로 3회 추출한 후 추출된 15mL의 증류수를 50mL의 용량 플라스크에 넣은 다음 여기에 1M acetic acid-sodium acetate buffer(sodium acetate 135g과 glacial acetic acid 60g을 넣고 증류수를 가하여 최종 1L가 되게 함) 5mL를 넣고 나머지를 증류수로 채워 0.1M acetic acid-sodium acetate 용액이 되게 하여 graphite furnace를 부착한 원자흡광분광광도계로 분석하였다.

2.3.2. 남궁¹⁹의 방법(B Group)

남궁의 방법에 따라 시료 1g이 들어 있는 100mL의 시험관에 HNO_3 10mL를 넣고 1일 방치시킨 다음

120℃의 hot plate상에서 1시간 동안 분해시킨 후 H_2O_2 6mL를 첨가하여 다시 가열하여 분해액이 투명해질 때까지 H_2O_2 1mL씩 추가하여 넣어 준 후 분해액이 투명해지면 5mL가 되도록 증발시킨 다음 달이온수를 가하여 25mL로 정용한 다음 여기에 9M HCl이 되게 conc. HCl을 넣어 100mL로 재정용한 후 CCl_4 11.3mL로 각각 2분간 2회 추출한 다음 추출된 22.6mL의 CCl_4 를 다시 증류수 4mL로 2회 추출한 후 추출된 8mL의 증류수를 10mL의 용량플라스크에 넣은 다음 여기에 1M acetic acid-sodium acetate buffer 1mL를 넣고 나머지를 증류수로 채워 0.1M acetic acid-sodium acetate 용액이 되게 한 후 용액의 pH를 4.60으로 조절한 다음 graphite furnace를 부착한 원자흡광분광광도계로 분석하였다.

2.3.3. 이 등²⁰의 방법(C Group)

이 등에 따라 시료 1g에 HNO_3 와 $HClO_4$ (2 : 1) 혼합 용액 10mL를 가하고 1일 방치한 다음 hot plate를 이용하여 가열 후 분해액이 미색 또는 투명해지면 분해가 종료된 것으로 판단하고 KOH의 농도가 0.05N이 되도록 KOH와 달이온 증류수를 가하여 25mL로 정용하고 여과지로 여과한 액을 graphite furnace를 부착시킨 원자흡광분광광도계로 측정하였다.

2.3.4. 혼합산에 의한 방법(D~H Group)

상기의 각 실험방법을 이용, 변형시킨 방법으로서 시료 1g을 넣은 100mL의 시험관에 각각 혼합용액 $HNO_3 : HClO_4 = 1 : 1$ (v/v) 10mL(D군), 혼합용액 $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 1$ (v/v) 10mL(E군), 혼합용액 $HNO_3 : HClO_4 : H_2SO_4 = 1 : 1 : 1$ (v/v) 10mL(F군), 혼합용액 $HNO_3 : HClO_4 : H_2SO_4 = 2 : 1 : 1$ (v/v) 10mL(G군), 혼합용액 $HNO_3 : HClO_4 : H_2SO_4 = 10 : 4 : 1$ (v/v) 10mL(H군)를 넣고 1일 방치시킨 다음 시험관 내부 온도가 80℃가 되게 조절한 hot plate상에서 완전히 분해시킨 후 증류수 5mL로 3회 시험관을 행구어 100mL의 눈금 플라스크에 옮기고 conc. HCl을 추가하여 9M HCl이 되게 한 다음 이 시료 용액을 5B 여과지로 여과하여 분액갈때기에 옮기고 CCl_4 를 15mL씩 가하여 3분간 3회 추출한 $Ge-Cl_4$ 층 45mL를 새로운 분액갈때기에 수거한 후 여기에 증류수 10mL씩 3분간 3회 추출하여 수거한 30mL에 1M acetic acid-sodium acetate 용액 5mL를 넣고 증류수

를 가하여 최종 50mL로 하였다. 이 용액을 graphite furnace를 부착한 원자흡광분광광도계로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 검량곡선 및 검출한계

시료 분석을 위한 Ge 검량곡선은 0.1M acetic acid-sodium acetate solution으로 Ge 표준용액을 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4ppm의 working solution으로 조

Table 1. Instrumental parameters and operating conditions of atomic absorption spectrophotometry for Ge analysis.

Instrument	Graphite tube Atomizer-96
Graphite tube	Partition tubes(coated) Varian part no. : 63-100012-00
Temperature	2,600℃
Time	2sec.
Lamp current	5mA
Mode	Peak height
Spectral bandwidth	1.0nm
Wavelength	265.2nm
Carrier gas flow	Ar : 3L/min. N ₂ O : 6.5L/min. Acetylene : 5.7L/min.
Carrier gas input pressure	Ar : 1.5kg · f/cm ² N ₂ O : 2.0kg · f/cm ² Acetylene : 2.0kg · f/cm ²

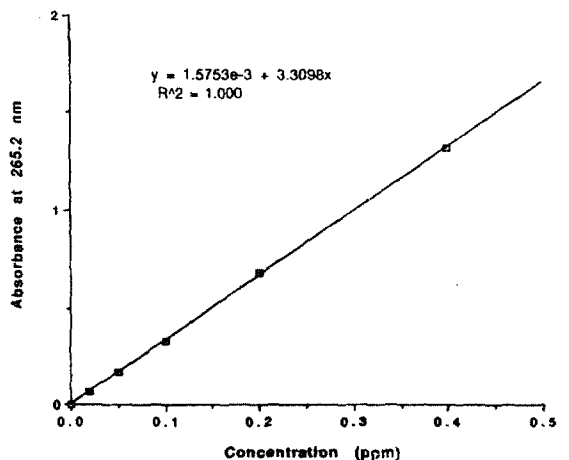


Fig. 1. Calibration curve of germanium

제하여 graphite furnace를 부착한 원자흡광분광광도계로 Table 1의 분석조건에서 측정하여 얻은 검량곡선은 Fig. 1과 같다. 흡광도는 농도에 비례하였으며 이 분석법의 검출한계는 0.02ppm이었다.

3.2. 시료 분해액의 차이에 따른 Ge 회수율 비교

시료를 분해시키는 분해액의 차이에 따른 회수율은 Table 2에서 보는 바와 같이 혼합용액 HNO₃ : HClO₄ : H₂SO₄=10 : 4 : 1(v/v) 10mL를 넣고 시료를 분해시킨 H군>남궁의 방법¹⁹을 이용한 과정인 B군>혼합용액 HNO₃ : HClO₄ : H₂SO₄=2 : 1:1(v/v) 10mL를 사용하여 시료를 분해시킨 G군>혼합용액 HNO₃ : HClO₄ : H₂SO₄=1 : 1 : 1 (v/v) 10mL를 사용하여 시료를 분해시킨 F군 등의 순으로 높게 나타났으며, 특히 혼합용액 HNO₃ : HClO₄ : H₂SO₄=10 : 4 : 1 (v/v) 10mL를 넣고 시료를 분해시킨 H군의 경우 0.5ppm과 1.0ppm을 처리한 실험군에서 각각 99.8%와 101%로 높은 회수율을 나타내었다. 남궁의 방법¹⁹을 이용한 B군 및 다른 혼합용액을 사용하여 시료를 분해

시킨 F, G군의 경우 H군보다 10% 정도 낮은 86.3~91.9%의 회수율을 나타낸 반면 나머지 실험군(A, C, D, E)은 매우 낮은 회수율을 나타낸 결과로 보아 분해시 산의 종류나 혼합비율에 따라 현저한 차이가 있음을 알 수 있었다. 따라서 graphite furnace를 부착한 원자흡광분광법으로 식물체의 Ge 함량을 분석할 경우 혼합용액 HNO₃ : HClO₄ : H₂SO₄=10 : 4 : 1(v/v) 10mL를 넣고 시료를 분해시킨 H군의 실험방법으로 수행하는 것이 가장 타당할 것으로 생각된다.

3.3. 최종 정용 용액의 차이에 따른 Ge 회수율 비교

앞의 실험에서와 같이 각각의 방법으로 시료를 분해시킨 후 최종 정용 용액의 차이에 따른 회수율은 Table 3에서 보는 바와 같이 0.1M acetic acid-sodium acetate 용액으로 최종 정용한 실험군이 0.05M KOH 용액으로 최종 정용한 실험군보다 비교적 높은 회수율을 보였다. 0.05M KOH 용액으로 최종 정용한 실험군의 경우 이 등²⁰에 의한 방법을 이용한 C군은 0.5ppm과 1.0ppm 처리의 경우 75.3~80.7%의 회수율로 0.1M

Table 2. Recovery rate of germanium analyzed by various decomposition methods for the soybean sprouts samples.

Methods for sample decomposition	Germanium concentration added (ppm)		
	0.1	0.5	1.0
	Recovery rate(%)		
Laudwik (A)	53.2 ± 1.7 ^{d)}	56.9 ± 0.8 ^{e)}	62.3 ± 1.4 ^{c)}
Namkoong (B)	81.8 ± 3.6 ^{ab)}	87.4 ± 2.8 ^{b)}	91.9 ± 1.6 ^{b)}
Lee et al. (C)	35.4 ± 0.9 ^{e)}	46.2 ± 1.2 ^{f)}	49.8 ± 1.8 ^{d)}
Mixture acid (HNO ₃ : HClO ₄ =1 : 1) (D)	30.4 ± 1.1 ^{f)}	35.8 ± 1.3 ^{a)}	38.8 ± 0.8 ^{e)}
Mixture acid (HNO ₃ : H ₂ SO ₄ =1 : 1) (E)	58.8 ± 1.2 ^{c)}	60.2 ± 0.9 ^{d)}	63.6 ± 1.5 ^{c)}
Mixture acid (HNO ₃ : HClO ₄ : H ₂ SO ₄ = 1 : 1 : 1) (F)	81.2 ± 2.2 ^{ab)}	86.3 ± 1.2 ^{c)}	89.9 ± 2.5 ^{b)}
Mixture acid (HNO ₃ : HClO ₄ : H ₂ SO ₄ =2 : 1 : 1) (G)	79.4 ± 1.9 ^{b)}	87.2 ± 2.7 ^{b)}	90.9 ± 1.9 ^{b)}
Mixture acid (HNO ₃ : HClO ₄ : H ₂ SO ₄ =10 : 4 : 1) (H)	86.7 ± 2.4 ^{a)}	99.8 ± 1.7 ^{a)}	101.2 ± 1.5 ^{a)}

1) Mean of triplicate ± S.E.
 2) The same letters within a column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple range test.
 3) Ge analysis fuel was argon.

Table 3. Comparison of recovery rate analyzed by different solutions for filling up to constant volume of germanium analysis.

Methods for sample decomposition	Solution for filling up to constant volume				
	0.1M acetic acid-sodiumacetate		0.05M KOH		
	0.5ppm	1.0ppm	0.5ppm	1.0ppm	
		Recovery rate(%)			
Laudwik (A)	56.9 ± 0.8 ^d	62.3 ± 1.4 ^c	12.7 ± 0.6 ^e	14.2 ± 0.8 ^e	
Namkoong (B)	87.4 ± 2.8 ^b	91.9 ± 1.6 ^b	61.8 ± 2.8 ^b	65.8 ± 2.4 ^{bc}	
Lee <i>et al.</i> (C)	46.2 ± 1.2 ^e	49.8 ± 1.8 ^d	75.3 ± 0.6 ^a	80.7 ± 3.8 ^a	
Mixture acid (D) (HNO ₃ : HClO ₄ =1 : 1)	35.8 ± 1.3 ^f	38.8 ± 0.8 ^e	67.5 ± 1.8 ^{ab}	71.6 ± 1.9 ^b	
Mixture acid (E) (HNO ₃ : H ₂ SO ₄ =1 : 1)	60.2 ± 0.9 ^c	63.6 ± 1.5 ^c	30.0 ± 0.9 ^d	38.9 ± 2.4 ^d	
Mixture acid (F) (HNO ₃ : HClO ₄ : H ₂ SO ₄ =1 : 1 : 1)	86.3 ± 1.2 ^b	90.9 ± 2.5 ^b	32.3 ± 0.9 ^d	38.2 ± 1.1 ^d	
Mixture acid (G) (HNO ₃ : HClO ₄ : H ₂ SO ₄ =2 : 1 : 1)	87.2 ± 2.8 ^b	90.9 ± 1.9 ^b	50.6 ± 1.3 ^c	56.2 ± 4.2 ^c	
Mixture acid (H) (HNO ₃ : HClO ₄ : H ₂ SO ₄ =10 : 4 : 1)	99.8 ± 1.7 ^a	101.2 ± 1.5 ^a	53.9 ± 2.5 ^c	53.0 ± 1.5 ^c	

1) Mean of triplicate ± S.E.

2) The same letters within a column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple range test.

3) Ge analysis fuel was argon.

acetic acid-sodium acetate 용액으로 최종 정용한 B, F, G, H군보다 약 10~20% 정도 낮은 회수율을 보였다. 따라서 최종 정용은 0.1M acetic acid-sodium acetate 용액으로 수행하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

3.4. 시료 분해에 소요되는 시간의 비교

시료를 분해시키는 데 필요한 소요 일수는 Table 4에서 보는 바와 같이 이 등²⁰에 의한 방법을 이용한 C군과 혼합용액 HNO₃ : HClO₄=1 : 1(v/v) 10mL를 사용하여 시료를 분해시킨 D군이 3~3.5일로 나타나 분해시간이 가장 빠른 것으로 나타났고, 혼합용액 HNO₃ : HClO₄ : H₂SO₄=10 : 4 : 1(v/v) 10mL를 사용하여 시료를 분해시킨 H군이 4~5일, Laudwik의 방법¹⁷을 이용한 A군, 남궁의 방법¹⁹을 이용한 과정인 B군, 혼합용액 HNO₃ : HClO₄ : H₂SO₄=2 : 1 : 1(v/v) 10mL를 사용하여 시료를 분해시킨 G군이 6~8일, 혼합용액 HNO₃ : HClO₄ : H₂SO₄ = 1 : 1 : 1(v/v)

Table 4. Times required for decomposition of soybean sprouts sample under the different types of analytical method.

Types of analytical method	Times required for sample decomposition (day)	
Laudwik (A)		6~7
Namkoong (B)		6~7
Lee <i>et al.</i> (C)		3~3.5
Mixture acid (D) (HNO ₃ :HClO ₄ =1:1)		3~3.5
Mixture acid (E) (HNO ₃ :H ₂ SO ₄ =1:1)		11~13
Mixture acid (F) (HNO ₃ :HClO ₄ :H ₂ SO ₄ =1:1:1)		9~10
Mixture acid (G) (HNO ₃ :HClO ₄ :H ₂ SO ₄ =2:1:1)		7~8
Mixture acid (H) (HNO ₃ :HClO ₄ :H ₂ SO ₄ =10:4:1)		4~5

10mL를 사용하여 시료를 분해시킨 F군이 9~10일의 분해시간을 필요로 하였고, 혼합용액 HNO₃ : H₂SO₄ = 1 : 1(v/v) 10mL를 사용하여 시료를 분해시킨 E군이 11~13일의 분해시간을 필요로 하여 본 실험 방법 중 가장 많은 시간이 소요되었다. 상기의 결과로 보아 분해시간을 단축시키는 방법은 C군, D군 및 H군의 방법을 사용하는 것이 적절하다고 생각된다.

3.5. 원자흡광분광광도계 연료의 차이에 따른 Ge 회수율 비교

Laudwik¹⁷가 암반에서 Ge를 분석하기 위해 사용한 연료인 nitrous oxide, acetylene과 남궁¹⁹과 이 등²⁰이 식물체인 명일엽에서 Ge 분석시 사용한 연료인 Ar을 대상으로 원자흡광분광광도계의 연료의 차이에 따라 분석한 Ge 회수율은 Table 5에서 보는 바와 같이 argon (Ar) > nitrous oxide(N₂O) > acetylene gas(C₂H₂) 순으로 나타났다. 연료로 Ar을 사용할 경우 90% 이상의 높은 회수율을 보인 반면 nitrous oxide나 acetylene gas의 경우 회수율이 30% 이하의 매우 낮은 회수율을 보여 식물체의 Ge 분석의 연료로는 Ar이 가장 적합한

것으로 생각된다.

3.6. 유기게르마늄 콩나물 중의 Ge 함량

상기의 결과 중 회수율이 90% 이상의 결과를 나타낸 B, F, G, H군의 방법을 이용, 한 등²¹의 방법에 의해 유기게르마늄 20ppm 수용액으로 재배한 유기게르마늄 콩나물의 Ge 함량을 분석한 결과는 Table 6에서 보는 바와 같이 혼합용액 HNO₃ : HClO₄ : H₂SO₄ = 10 : 4 : 1(v/v) 10mL로 시료를 분해시킨 H군이 186.1 ± 3.2mg/kg으로 가장 높게 나타났으며, 남궁의 방법¹⁹을 이용한 과정인 B군이 172.8 ± 1.9mg/kg, 혼합용액 HNO₃ : HClO₄ : H₂SO₄ = 2 : 1 : 1(v/v) 10mL를 사용하여 시료를 분해시킨 G군이 169.2 ± 2.4mg/kg, 혼합용액 HNO₃ : HClO₄ : H₂SO₄ = 1 : 1 : 1(v/v) 10mL를 사용하여 시료를 분해시킨 F군이 165.8 ± 2.7mg/kg 순으로 나타났다. 따라서 B, F, G, H군의 실험 방법 중 H군의 방법이 식물체 중의 Ge 함량을 측정하는데 가장 좋은 실험방법임을 알 수 있었다.

4. 결론

Table 5. Recovery rate of germanium in soybean sprouts determined by different fuels of atomic absorption spectrometry.

Types of analytical method	Fuels	Recovery(%)
Namkoong (B)	Argon	91.9 ± 1.6 ^{b)}
	Nitrous oxide	18.3 ± 3.1 ^{cd)}
	Acetylene	6.7 ± 1.3 ^{fg)}
Mixture acid (HNO ₃ : HClO ₄ : H ₂ SO ₄ = 1 : 1 : 1) (F)	Argon	90.9 ± 2.5 ^{b)}
	Nitrous oxide	13.8 ± 3.1 ^{e)}
	Acetylene	5.9 ± 1.3 ^{fg)}
Mixture acid (HNO ₃ : HClO ₄ : H ₂ SO ₄ = 2 : 1 : 1) (G)	Argon	90.9 ± 1.9 ^{b)}
	Nitrous oxide	15.4 ± 2.2 ^{e)}
	Acetylene	5.1 ± 0.9 ^{g)}
Mixture acid (HNO ₃ : HClO ₄ : H ₂ SO ₄ = 10 : 4 : 1) (H)	Argon	101.2 ± 1.5 ^{a)}
	Nitrous oxide	23.2 ± 3.8 ^{c)}
	Acetylene	8.1 ± 1.5 ^{f)}

1) Mean of triplicate ± S.E.

2) The same letters within a column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple range test.

Table 6. Germanium content in soybean sprouts cultivated at 20ppm concentration of organic germinium (Ge-132).

Types of Analytical method		Germanium content (mg/kg, dry weight)
Namkoong	(B)	172.8 ± 1.9 ^b
Mixture acid (HNO ₃ :HClO ₄ :H ₂ SO ₄ =1:1:1)	(F)	165.8 ± 1.9 ^{bc}
Mixture acid (HNO ₃ :HClO ₄ :H ₂ SO ₄ =2:1:1)	(G)	169.2 ± 2.4 ^b
Mixture acid (HNO ₃ :HClO ₄ :H ₂ SO ₄ =10:4:1)	(H)	186.1 ± 3.2 ^a

1) Mean of triplicate ± S.E.

2) The same letters within a column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple range test.

상기의 결과를 종합·고찰해 보면 시료를 분해시키는 방법에 따른 비교에서는 명일엽에서 Ge를 추출한 남궁¹⁹의 방법을 이용한 B군의 경우가 혼합용액 HNO₃:HClO₄:H₂SO₄=10:4:1(v/v) 10mL를 넣고 시료를 분해시킨 H군보다 10% 정도 낮지만 두 방법 모두 90% 이상의 높은 회수율을 나타내 실험방법으로서 상당히 효율적인 방법임을 알 수 있었다. 그러나 남궁의 방법을 이용한 B군의 경우 시료를 분해시키는 데 걸리는 시간이 H군에 비해 1.5배 정도 오래 걸릴 뿐만 아니라 분해되는 과정을 수시로 관찰하면서 추가로 분해 시약을 넣어 주는 번거로움이 있었다. 한편, 혼합용액을 사용한 F, G군의 경우 회수율은 높았으나 분해시간이 너무 오래 걸리는 단점이 있었다. 남궁¹⁹과 이 등²⁰의 방법을 비교하기 위한 최종 정용의 차이에 따른 회수율 실험에서는 이 등²⁰의 방법을 이용한 KOH의 경우 75% 이상의 회수율을 보였으나 남궁¹⁹에 의한 방법을 이용한 B군과 혼합용액 HNO₃:HClO₄:H₂SO₄=10:4:1(v/v) 10mL를 넣고 시료를 분해시킨 H군의 회수율보다 10~20% 정도 낮은 회수율을 보여 이 등²⁰의 방법을 이용해서 식물체의 Ge 함량을 분석할 경우 실험방법의 개선이 필요할 것으로 생각되었다. 또한 암반에서 Ge를 추출한 Laudwik¹⁷와 식물체에서 Ge를 추출한 남궁¹⁹ 및 이 등²⁰의 방법에서 사용했던 원자흡광분광광도계의 연료의 차이에 따른 Ge 회수율은

Ar gas의 경우가 90% 이상의 높은 회수율을 보인 반면 nitrous oxide나 acetylene gas의 경우 회수율이 30% 이하의 매우 낮은 회수율을 보여 식물체의 Ge 분석의 연료로는 Ar가 가장 적합함을 알 수 있었다. 상기의 방법 중 90% 이상의 회수율을 나타낸 남궁¹⁹(B군) 및 혼합용액을 사용한 F, G, H군의 실험방법을 이용하여 실제 유기 게르마늄 콩나물 중의 Ge를 분석한 결과에서도 혼합용액을 사용한 H군의 방법이 가장 높은 게르마늄 분석 결과를 나타내어 H군의 방법이 식물체의 Ge 분석에 적합한 것으로 생각된다. 게르마늄은 분해시 분해액의 염소기와 결합하면 GeCl₄가 되어 비등점(84.0℃)이 낮아지므로 높은 온도로 분해할 경우 휘발하기 쉽기 때문에 분해 온도의 영향을 받는다는 Gleim의 보고²²에 비추어 볼 때 분해시 혼합용액을 사용한 실험방법인 H군의 경우 끓는 점이 높은 강산인 H₂SO₄의 결합력으로 Ge의 휘발을 방지하여 회수율 및 분석 감도가 높아진 것으로 추정된다. 또한 H군의 경우 inductively coupled plasma spectrometry의 방법으로 인삼 중의 게르마늄 함량을 조사한 김 등¹⁴의 회수율(100%)과 거의 유사한 결과를 보여 매우 효율적인 방법임을 알 수 있었다. 따라서 이상의 결과를 종합하여 실험방법이 간편하고, 분해시간이 짧으면서도 높은 분석효율을 나타낸 방법으로 시료에 혼합용액 HNO₃:HClO₄:H₂SO₄=10:4:1(v/v)을 넣고 시료를 분해시켜 0.1M acetic acid-sodium acetate 용액으로 최종 정용하여 Ar gas를 사용한 graphite furnace 부착 원자흡광분광광도계로 Ge를 분석하는 H군의 방법이 가장 적합한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 문성명, "화학약품 대사전", p.357, 학원출판공사, 1989.
2. H. Oikawa and N. Kakimoto, "Synthesis of carboxyethylgermaniums sesquioxide compound", p.1946, Proceedings of the 21st Annual Meeting of Japan Chemical Society, Japan, 1968.
3. S. W. Jao, W. Lee and Y. S. Ho, Effect of germanium on 1,2-dimethylhydrazine-induced intestinal cancer in rats, *Discolor Rectum*, 33, 99-104 (1990).
4. N. Kumano, T. Ishikawa and S. Koinumar, Antitumor effect of the organogermanium com-

- pound Ge-132 on the Lewis lung carcinoma(34) in C57 BL/6(B6) mice, *Tohoku J. Exp. Med.*, **146**, 97~104(1985).
5. H. Sato and T. Iwaguchi, Antitumor effect of a novel organogermanium compound, Ge-132, *Jap. J. Cancer Chemother*, **6**, 79~83(1979).
 6. J. H. Saier, M. Slavik, R. L. Stephens and E. D. Crawford, Therapy for advanced renal cell cancer with spirogermanium : A Southwest oncology group study, *Cancer Treat. Rep.*, **71**, 207~208(1987).
 7. F. Suzuki, R. R. Brutkiewicz and R. B. Pollard, Ability of Sera from mice treated with Ge-132, an organic germanium compound, to inhibit experimental murine ascites tumors., *Br. J. Cancer*, **52**, 757~763(1985).
 8. M. J. Dimartino, Antiarthritic and immunoregulatory activity of spirogermanium, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **236**, 103(1986).
 9. H. Aso, F. Suzuki, T. Ebina and N. Ishida, Antiviral activity of carboxyethylgermanium sesquioxide(Ge-132) in mice infected with influenza virus, *J. Biol. Respose Mod.*, **8**, 180(1989).
 10. H. M. Lee and Y. Chung, Effect of organic germanium on metallothion induction in liver and kidney of cadmium and mercury intoxicated rats, *Yakhak Hoeji*, **32**, 99(1991).
 11. X. S. Wei, Effect of yeast on bioenrichment of germanium, *Food Science*, **149**, 49~54(1992).
 12. B. Klapsinska and I. J. Chmie, Binding of germanium to *Pseudomonas putida* cells, *Appl. Environ. Microbiol.*, **51**, 1144~1147(1986).
 13. 송원중, 이상철, 오태광, "효모를 이용한 유기게르마늄 제조", *한국응용미생물학회지*, **23**, 87~90(1995).
 14. 김선태, 이종욱, 최범석, 이병조, "수소화물-유도결합 플라즈마 분광법에 의한 인삼 중의 게르마늄 정량", *한국분석과학회지*, **1**(2), 203-209(1988).
 15. 淺井一彦, "驚異の元素 ゲルマニウムと私", p. 28, 玄同社, 東京, 日本, 1985.
 16. H. Goto, "奇蹟と 藥草明日葉", p. 249, 二見書房, 東京, 日本, 1989.
 17. H. Ludwik, Determination of germanium in silicate rocks and sulphide ores by hydride generation and flame atomic absorption spectrophotometry, *Analytst*, **110**, 943~946(1985).
 18. 김일광, 천현자, 정승일, 박성우, 유재훈, "네모파 산화전극 벗길 전압전류법을 이용한 게르마늄의 미량분석", *대한화학회지*, **37**(11), 943-950(1993).
 19. 남궁승박, "Angelica속 식물의 기내배양 및 Germanium 함량 증대", p.9-10, 원광대학교 박사학위논문, 1995.
 20. 이만상, 김성조, 백승화, 남궁승박, "명일엽과 일당귀의 Germanium 함량 증대를 위한 기초연구", *한국약용작물학회지*, **3**(1), 45-49(1995).
 21. 한성수, 임요섭, 정재훈, "유기게르마늄 수용액으로 재배된 콩나물의 생육특성과 게르마늄 흡수량", *한국농화학회지*, **39**(1), 39-43(1996).
 22. P. S. Gleim, "McGraw Hill Encyclopedia of Science & Technology : Germanium", p.234-241, McGraw Hill Inc., U.S.A, 1982.