

## 國內産 明日葉의 부위별 게르마늄 함량

鄭昇溢\* · 韓完洙\*\*

### Germanium(IV) Content in the Korean *Angelica keiskei* Koidz

Seung Il Jeong\* and Wan Soo Han\*\*

**ABSTRACT** : The uptake of germanium(Ge) by health foodstuffs was interesting because of a therapeutic effect of organic germanium. Germanium contents in different plant parts of the cultivated Korean *Angelica keiskei* Koidz in several growing districts were determined by square wave anodic stripping voltammetry. Experimental conditions in germanium determination from *Angelica keiskei* Koidz were as follows : deposition time; 20 sec, deposition potential; -0.9 volts vs Ag/AgCl, and frequency; 100 Hz in 0.1M HClO<sub>4</sub> supporting electrolyte solution at pH 2.43 containing  $1.5 \times 10^{-5}$  M pyrocatechol violet. Calibration curve showed a good lineality in the range of 0.4 ppb to 2.0 ppm and the detection limit was 0.08 ppb. There was a large difference in content according to growing districts ranging from 102 to 386ppm. Germanium content in leaf parts was much higher than that in stems.

**Key words** : *Angelica keiskei* Koidz, square wave anodic stripping voltammetry.

### 緒 言

경제력의 성장과 생활수준이 향상됨에 따라 성인병도 점점 증가되어 합성약물이 아닌 生藥 즉 自然健康食品에 대한 관심이 더욱 높아지고 있다. 최근에 有機게르마늄 화합물이 臨床學的 研究에서 免疫增強, Dimartino (1986), 항바이러스 활성, 항종양활성, 중금속해독작용을 포함하는 다양한 약리효과가 밝혀지고 있고 (Jao et al., 1990 ; Kumano et al., 1985 ; Sato & Iwaguchi, 1979 ; Saier et al., 1987 ; Suzuki et al., 1985), 효모나 미생물을 이용

하여 무기게르마늄 (GeO<sub>2</sub>) 을 유기게르마늄으로 대량생산하는 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다 (송 등, 1995). 특히 비교적 많은 양의 有機게르마늄이 함유하고 있는 것으로 알려져 있는 人蔘, 영지, 마늘, 알로에, 컴프리, 길경, 당귀, 명일엽을 비롯한 여러 약용 식물들은 土壤에 함유된 무기게르마늄을 흡수하여 植物 體內에 有機게르마늄 형태로 비교적 많은 양을 함유하고 있다는 것이 밝혀져 있다 (淺井一彦, 1985 ; Goto, 1989). 한방약의 중요한 생약재인 明日葉 (*Angelica keiskei* Koidz) 은 미나리과의 *Angelica* 屬에 속하는 多年草로서 북반구의 온대와 뉴질랜드에 약 60여종이 분

\* 圓光大學校 自然科學大學 (College of Nature Science, Wonkwang Univ., Iksan, 570-749, Korea)

〈 '98. 11. 2 접수 〉

\*\* 牧園大學校 理工大學 (College of Science, Mokwon Univ., Taejeon, 302-318, Korea)

포한다. 우리 나라에는 약 20여종이 현재 국내 여러 지역에서 재배되어 가공하여 健康食品으로 시중에 시판되는 것으로 알려져 있다. 따라서 보양·강장작용이 있는 藥用植物인 明日葉과 같은 植物體에서의 有機게르마늄의 함량에 대한 정밀한 측정 방법이 요구되고 있다. 또한 차후에 藥用植物栽培 土壤의 게르마늄 함량 및 pH 등 조성 조건을 제시하여, 식물체에 함유된 天然有機 게르마늄의 含量增大와 栽培農家の 收益性 확대에 도움을 주고, 明日葉을 粉末과 생즙으로 이용하거나, 有效性分層만을 분리하여 免疫增強 效果가 있는 健康食品으로 개발하여 활용이 가능할 것이다. 이제까지 국내외적으로 개발된 게르마늄의 분석법에는 Han et al. (1997) 등의 원자흡광분광법, Kim et al. (1988) 등의 수소화물-유도결합 플라즈마분광법 이용한 유도체와 착물을 만든 다음 측정하는 분광광도법등 다양한 방법이 개발되었다. 그러나 이러한 방법들은 분석에 불필요한 과잉인 분해 시간이 오래 걸릴 뿐만 아니라, 감도, 재현성의 측면에서 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 분석상 신속성과 양호한 감도를 보여주는 전기화학 분석방법중에 하나인 네모파 산화전극벗김 순환전압전류법 (square wave anodic stripping voltammetry ; SWASV)을 이용하여 국내산 明日葉에 대하여 산지별, 부위별로 게르마늄의 함량을 조사하였다.

## 材料 및 方法

본 실험에서 사용한 明日葉은 國內의 여러 산지에서 재배되어 생산되고 있는 것을 시중에서 구입하여 채취 부위별로 함량이 될 때까지 건조하여 분말화한 것을 실험 재료로 사용하였으며, 분석용시약인 게르마늄 표준시약은 원자흡광용 표준시약 (Sigma 제)을 희석시켜 제조하였다. 과염소산은 유해금속측정용 (Junsei 제 70%)을, purocatechol violet (sigma 제)은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 실험에 사용한 polarography는 EG & G PARC model 384B polarographic analyzer에 model 303A static mercury drop electrode (ohmic drop 보상을 위한 3전극형)와

PARC model digital plotter를 연결하여 전압-전류 곡선을 얻었다. 이 장치에 작업전극으로는 수은전극을, 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극 (PARC model GO159)을 대조전극으로 Pt-wire를 사용하였다. 明日葉의 분위별 게르마늄의 含量은 0.1M HClO<sub>4</sub> 지지 전해질을 10ml를 취하여 전기분해용 셀에 넣고 384B polarographic analyzer에 내장된 자동프로그램에 따라 적절한 석출전위, 석출시간, 주파수변화에 따른 벗김 봉우리 전류 값을 조사하여 최적 조건을 찾고 (Table 1) 표준검량선을 작성하였다.

Table 1. SWASV optimum conditions for germanium analysis.

Parameter	Condition
Supporting electrolyte (HClO <sub>4</sub> )	: 0.1M
Scan rate	: 200 mV/sec.
Deposition potential	: -0.9 volts
Deposition time	: 20 sec.
Pyrocatechol violet concentration	: 1.5 × 10 <sup>-5</sup> M
Frequency	: 100 Hz

천연 시료로서는 게르마늄을 함유하고 있는 것으로 알려진 明日葉을 Horwitz (1980)의 Association of Official Analytical Chemists (AOAC) 방법과 Han et al. (1997)의 방법을 참고하여 다음과 같이 明日葉을 전처리하였다. 明日葉의 잎과 줄기 부분을 진공건조기 속에서 함량이 되도록 잘 말렸다. 건조된 시료를 막자사발에서 분말로 만들고 5.0g을 취하여 킬달 플라스크에 넣고 80℃의 가열판 위에서 자석젓개로 저어 주면서 진한 HNO<sub>3</sub>와 HCl 그리고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 10 : 4 : 1로 하여 유기물을 분해하였다. 분해액에 sodium diethyldithiocarbamate (DDTC) 10ml와 methyl isobutylketone (MIBK) 20ml를 가하여 10분정도 흔들어서 주고 MIBK 층을 분리하였다. MIBK를 날려보내고 0.1M HClO<sub>4</sub>로 희석하여 전기분해용 용기에 옮겨서 최적 조건에 맞추고 산화 벗김 봉우리 전류를 측정하여 표준검정곡선과 비교하여 ppm 단위로 환산하였으며, 각각 5회 반복 실험을 행하여 최고치와

최하치를 제외하고 3회 반복치만으로 평균값을 얻었다.

## 結果 및 考察

### 1. 표준검량선 및 검출한계

明日葉에서 채취부위별 게르마늄 함량을 조사하기 위한 검량곡선을 Table 1의 최적 조건으로 게르마늄 표준 용액을 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0ppm의 농도 변화에 대한 봉우리 전류 값을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 게르마늄은 0.2ppb와 2.0ppm의 넓은 범위에 걸쳐 직선성이 매우 좋음을 알 수 있다. 이때 직선식은 게르마늄의 농도를  $x_{\mu\text{g}}$ 로 하고  $y$ 를 봉우리 전류값(nA)으로 할 때  $y = 23.1x + 0.02$  이었다(Miller, 1987).

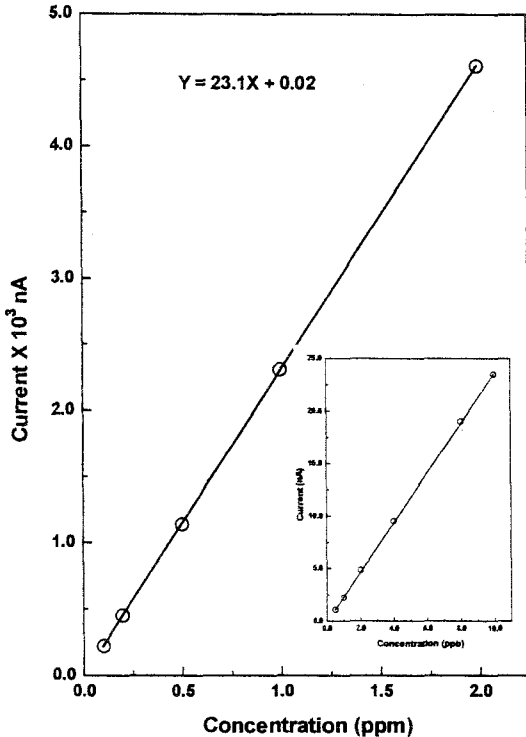


Fig. 1. Calibration curve for germanium.

또한 이 조건에서 검출 한계는 0.08 ppb 이었으나 기기자체에 미치는 초미량의 조건에서 전자파 방해에 대한 안정성과 실험 결과의 정밀도를 조사

하기 위하여 게르마늄의 농도를 0.04ppb로 고정하고 5일간 수시로 반복하여 측정하였다. 봉우리의 전류값 평균은  $1.41 \pm 0.03$  nA이었다.

### 2. 공존이온의 효과

게르마늄 분석시 공존하는 이온들의 표준전위가 게르마늄과 가까이 있어 방해물로 작용할 가능성이 클 것으로 생각하여 이들 공존이온들을 -1.2 volts (vs Ag/AgCl)에 전위로 고정시키고 약 10분 정도 전기분해하여 제거 시킨 후 금속과 쉽게 킬레이트 고리를 형성하는 pyrocatechol violet을 가하여 게르마늄이온을 안정한 착물을 만들어 이러한 게르마늄착물의 형성은 게르마늄이온을 환원하기 위한 자유에너지를 증가시켜 미량분석에 공존이온들의 방해없이 선택적으로 게르마늄만 정량 할 수 있었다(Kim et al., 1993).

### 3. 산지에 따른 明日葉의 부위별 게르마늄 함유량

여러 산지에서 구입한 明日葉을 AOAC 방법에 따라 酸으로 처리하여 용액으로 50-100 $\mu$ l를 취하여 전해질로 10ml되도록 한 다음 전기분해 용기에 옮기었다. SWASV법으로 산화 전류높이를 얻고 시료 그램무게당 게르마늄의 양을 계산하여 Table 2.에 나타내었으며 SWASV 그림을 예로서 Fig. 2에 보였다. 시료 A는 전북 김제에서 채배된 明日葉의 잎부분을 향량이 될 때까지 말린 것으로 386ppm으로 가장 높게 나타났으며 그것은 다른 약용식물처럼 재배환경조건에 따라 채취한 김제지역이 다른 지역보다 야산이 많아 야산을 개간한 토양이 게르마늄의 함유량이 많아 다른 지역의 명일엽보다 앞에서는 3.8배, 줄기에서는 5배 정도 많은 양이 검출된 것으로 사료된다. 시료 B는 제주도에서 생산 시판된 것으로 148 ppm 그리고 시료 D는 전남 고흥에서 생산된 것으로 138 ppm 이었다. 한편 분석기기, 분석방법은 차이가 있지만(南宮承泊, 1995; 嚴, 1991) 연구 결과 다년생에서 저년생보다 게르마늄 함량이 20-30% 높고, 부위별 함유량도 소엽>뿌리>엽병 순서로 많이 함유된 것으로 보고되었다. 본 연구결과에서도 잎의 함량이 줄기보다 약 12배 정도 높다는 사실은 잎을 이용한 기능성 식품으로 개발가치가 더욱 높다는 것을 알 수 있다.

## 摘 要

Table 2. Contents of germanium in cultivated Korean *Angelica keiskei* Koidz.

Sample	Germanium content <sup>†</sup> ( $\mu\text{g/g}$ , dry weight)	
	Leaves	Stems
A	386	29
B	149	18
C	240	10
D	139	6
E	102	13

<sup>†</sup> Data are mean  $\pm$  S. D. of triplicate determinations.  
 A : Purchased as vegetables and cultivated in Kimjae.  
 B : Purchased as vegetables and cultivated in Jeju Island.  
 C : Purchased as vegetables and cultivated in Whegwan.  
 D : Purchased as vegetables and cultivated in Kohung.  
 E : Purchased as vegetables and cultivated in Puan.

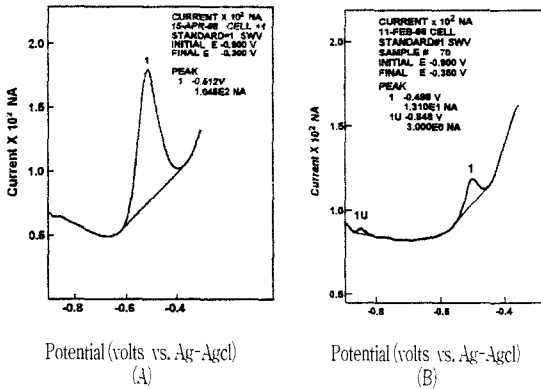


Fig. 2. Typical SWAS voltammograms for extracts of *Angelica keiskei* Koidz. (A) Leaves, (B) Stems.

이상과 같이 명일엽의 산지별, 부위별 게르마늄 함량을 분석한 결과 다른 문헌과 일률적으로 비교하기에는 어려움이 있으나 본 실험 결과와 차이는 명일엽의 산지별 기후, 토양, 시비 등의 산지조건, 채취시기, 건조방법과 분석방법 등 많은 변수에서 오는 결과라 판단된다. 따라서 식물체의 게르마늄 함량 표시에는 시료를 채취한 토양의 게르마늄 함량도 제시해야 하며, 토양의 게르마늄 함량 차이에 따라 식물체내 게르마늄 함유량의 변화에 대한 검토도 필요 할 것이다.

국내에서 재배 수확되는 명일엽에 지역별, 부위별로 게르마늄 함량을 네모과 산화전극 벗김전압 전류법을 이용하여 조사한 결과 재배된 지역에 따라 게르마늄의 함량이 공시재료간 있는 3.8배 정도, 줄기는 5배 정도였다. 明日葉의 채취부위별 게르마늄 함량은 일부분에서 386ppm로 가장 높았으며 줄기에서 29ppm으로 13.3배 밑에서 더 높았다.

## LITERATURES CITED

Dimartino, M. J. 1986. Antiarthritic and immunoregulatory of spirogermanium. J. Pharmacol. Exp. Ther. 236 : 103 - 112.

Han, S. S., Y. S. Rim and I. K. Kim. 1997. Improvement of analytical method for determination of germanium in plant by atomic absorption spectroscopy. Anal. Sci. & Tech. 10(3) : 179 - 186.

Horwitz, H. ed., 1980. "Official methods of analysis of the association of official analytical chemists" 13th ed., Washington D. C. : pp386.

Jao, S. W., W. Lee and Y. S. Ho. 1990. Effect of germanium on 1, 2-dimethylhydrazine-induced intestinal cancer in rats., Discolor Rectum. 33 : 99 - 104.

Kim, I. K., H. J. Chun, S. I. Jeong, S. W. Park and J. H. You. 1993. Determination of trace level Ge(IV) by square wave anodic stripping voltammetry. J. Kor. Chem. Soc. 37(11) : 943 - 950.

Kim, S. T., C. W. Lee, B. S. Choi and B. J. Lee. 1988. Determination of germanium in ginseng radix by hydride generation-inductively coupled plasma spectrometry. Anal. Sci. & Tech. 1(2) : 203 - 210.

Kumano, N., T. Ishikawa and S. Koinumaru. 1985. Antitumor effect of the organogermanium compound Ge-132 on the Lewis lung carcinoma (34) in C57 BL/6 (B6) mice. Tohoku J. Exp. Med. 146 : 97 - 104.

Miller, J. C. and J. N. Miller. 1987. Statistics for analytical chemistry, 2nd ed. Ellis Horwood.

Saier, J. H., M. Slavik, R. L. Stephens and E. D.

- Crawford. 1987. Therapy for advanced renal cell cancer with spirogermanium : a southwest oncology group study. *Cancer treat. Rep.* 71 : 207 - 208.
- Sato, H. and Iwaguchi, T. 1979. Antitumor effect of a novel organogermanium compound, Ge-132. *Jap. J. Cancer Chemother* 6 : 79 - 83.
- Suzuki, F., R. R. Brutkiewicz and R. B. Pollard. 1985. 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.
- 淺井一彦. 1985. 驚異の元素ゲルマニウム と私亥. 同社, 東京, 日本. P. 28.
- Goto, H. 1989. 奇蹟と藥草明日葉. 二見書房, 東京, 日本. P. 249.
- 南宮承泊. 1995. *Angelica*屬 植物의 器內培 養 및 Germanium 含量 增大, 圓光大學校 博士學位論文. pp. 31 - 34.
- 송원중, 이상철, 오태광. 1995. 효모를 이용한 유기게르마늄제조, 한국응용미생물학회지. 23 : 87 - 90.
- 嚴秉憲. 1991. 明日葉(神仙草)의 形態, 幼苗 生長 및 化學成分에 대한 基礎的인 研究. 서울大學校 碩士學位論文. pp. 24 - 26.