

ICP/OES와 XRF를 이용한 석고의 주원소 분석 비교 및 미량 독성원소 분석

김기동[†]

상지대학교 정밀화학신소재학과

Evaluation of Gypsums in Terms of Major and Toxic Trace Elements by ICP/OES and XRF Analysis

Kee D. Kim[†]

Department of Fine Chemical and Advanced Materials, Sangji University, 660 Usan-dong, Wonju 220-702, Korea

Major and trace toxic elements in commercially available gypsums were analyzed. The contents of a known major compound, CaSO_4 was measured in terms of Ca and S. Ca and S were initially analyzed by means of XRF, and Ca was re-analyzed by ICP/OES for data evaluation. Trace toxic elements of As, Cd and Pb were analyzed by ICP/OES, while Hg by mercury analyzer, respectively. Some gypsum samples turned out to be counterfeit. Si detection in the counterfeit suggests that it may be SiO_2 . The results obtained by XRF for each major elements analysis were similar to the theoretical values. On the contrary, the data obtained by ICP/OES showed much lower values than theoretical ones. The low solubility of the gypsum in nitric acid and in water in the pre-treatment process was thought to be the source of this error. The content of Fe was in the range of 10-275 mg/kg, while those of all the trace toxic elements turned out to be very low.

Key words : Gypsum, CaSO_4 , XRF, ICP/OES

1. 서 론

광물성 생약과 포제품은 약용 광물학이라는 하나의 독립된 학문으로 연구되어온 것이 아니고 본초학의 일부로서 오랜 역사를 통해 다루어져 왔다. 그러므로 한의학 임상과 관련지어 본초학의 일부로서 이해해야 할 학문 분야이다. 그리고, 이러한 약재들은 한의학 임상 치료의 목적으로 응용된 것이므로 한약재의 활성 성분의 함량 분석 연구에 대한 한의학계의 관심이 매우 크다.

예로부터 광물성 생약이 수록되어 있는 중국, 한국, 일본의 본초학 분야의 문헌을 살펴보면 중국 산해경에는 광물성 생약 60여종이 수록되어 있다. 현존하는 최초의 본초학 전문서적인 후한의 신농본초경(神農本草經)에는 약물 365중에 광물성 약재가 46개가 포함되어

있다. 본초강목(本草綱目)에는 약물 1892종 중 수록된 광물성 생약은 375종이나 된다. 그리고 중약대사전(中藥大辭典, 1981)에는 광물성 생약 82종이 기재되어 있다.

우리나라의 한의약서인 향약집성방(鄕藥集成方)에는 하권 石部에 약용광물이 수록되어 있다. 광물뿐만이 아니라 암석, 흙, 쇠붙이, 녹, 물, 회 등도 포함하고 있으며, 이들은 上品 16종, 中品 32종, 下品 49종으로 구분하고 있다. 동의보감(東醫寶鑑)도 玉部 4종, 石部 55종, 禽部 33종, 獸部 2종과 土部 18종으로 총 112종을 수록하고 있다. 일본 본초학 발전에 큰 공헌을 한 것으로 화한약고(和漢藥考)라는 서적에는 활석, 적석지, 용염, 진주, 석고, 대자석, 망초, 용골 등 8개의 약용광물을 수록하고 있다.

이와 같이 한국을 비롯한 중국 일본의 한의학 임상

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kdkim@sangji.ac.kr

에서는 아주 오래전부터 다양한 광물성 약재를 기록하고 있으며, 사용하였음을 알 수 있다. 그러나, 광물성 약재는 오랜 시간동안 사용해온 역사에 비해 그에 대한 연구는 깊이 있게 진행되지 않았다. 또한 약재의 유효성분 및 부정확한 포제 등으로 인한 독성과 부작용 문제로 임상에서 사용을 기피하고 있는 실정이다. 그러므로, 광물성 약재는 정확한 규격에 따라 구입하여 안전을 담보할 수 있는 포제방법의 선택이 중요하다.^{1,2)} 그러나, 현재 한의약계 임상에서 광물성 생약을 응용함에 진품과 저질품 그리고 위품의 구별을 위한 성분 함량 분석법이 개발되어 있지 않다. 따라서 명확한 기준 없이 각자의 방법으로 구매하여 사용하고 있는 실정이다. 또한 표준화된 포제법의 개발을 위해서는 진품의 기준설정이 반드시 필요한 실정이다.^{3,4)}

이에 본 연구에서는 국 내외에서 채집한 각각 약 20여 종에 달하는 백반과 석고 시료의 주성분을 XRF와 ICP/OES로 분석하여 그 결과를 비교하였다. 정품, 위품, 저질품의 판단근거를 확보하기 위해 각 분석 방법간의 분석의 정확성을 비교하였다. 그 결과로 도출된 주원소의 함량을 통계학적으로 처리하여 진품 및 저질품의 기준을 마련하였다.^{5,6,7)}

2. 재료 및 방법

2.1. 석고 및 석고 포제품의 수집

실험에 사용한 石膏 생품 및 포제품은 국내에서는 서울 제기동 경동시장, 대전 중앙동 한의약거리, 대구 남성로의 약령시장, 충북 제천의 약령시장, 충남 금산의 약초시장, 전북 전주 약전 골목, 강원도 원주의 약재시장 등에서 수집하였다. 국외에서는 중국의 上海, 安國과 蘭州, 홍콩에서 수집하였다. 중국에서 수집한 6종을 포함하여, 모두 생품 18종, 포제품 4종을 수집하여 분석에 사용하였다.

2.2. 분석기기 및 시약

ICP/OES는 Varian Vista-MPX를 사용하여 분석하였다. XRF는 PANanalytical사의 Minipal 4를 사용하였다. 질산은 일본 Wako 사의 유해금속측정용을 사용하였다.

2.3. 시료의 전처리 및 표준액 제조

2.3.1. ICP/OES 분석용

시료 10 g을 취해 막자사발에 넣고 분말로 고르게 분

쇄한 후 600 μm 체에 걸러 균질화하였다. 준비된 시료 중 0.2 g을 정확히 칭량하였다. 이를 극초단파(마이크로웨이브) 전용용기에 넣고 70% 질산 12 mL를 넣었다. 극초단파 전처리기 운전조건은 다음과 같다.

Stage	Max. Power	% Power
1	1200 W	100
Ramp (min.)	Pressure (psi)	Temp. (°C)
15:00	800	200
Holding (min.)		
20:0		

용해시킨 시료는 GF/C 여과지로 거르고 여액에 증류수를 넣어 200 mL로 만든 후 분석시료로 사용하였다. 이 용액 중 2.0 mL를 정확히 취해 증류수를 넣어 200 mL로 만든 후 주성분 분석시료로 사용하였다. ICP/OES의 기기 운영 조건은 다음과 같다.

Power (kW)	1.30
Plasma flow (L/min)	16.5
Auxiliary flow (L/min)	2.25
Nebulizer pressure (kPa)	200
Replicate end time (s)	5
Instrument stabilizationdelay (s)	20
Sample uptake delay (s)	20
Pump rate (rpm)	20
Rinse time (s)	20

2.3.2. XRF용

위의 분말시료 약 10 g을 홀더에 직접 넣어 분석하였다. 주 화학종의 순수한 시약(CaSO₄)을 구입하여 표준물질로 하여 각각 관심 원소(Ca, S)의 면적값을 측정하여 비례식으로 함량을 결정하였다.

XRF의 운전조건은 다음과 같다.

Power (kV)	15
Power (mA)	21
He gas (psi)	10
Filter	none
Spin	on

2.4. 정도관리

주원소 분석에 사용된 XRF는 분석 방법의 특성상 회수율 및 검출한계의 측정이 필요하지 않다. 단지 기기의 안정성 관리를 위해 표준시료를 시료 분석 전, 후로 이중 분석하여 그 차이가 5% 이하임을 확인하고

결과를 사용하였다. 품질보장을 위한 실험은 G1시료를 선택하여 매질 첨가 후 회수율을 검토하여 회수율이 80-120%임을 확인하였고 이중 분석을 하여 RPD (Relative Percent Difference)가 30% 이하임을 확인하였다. 분석 원소의 MDL(방법검출한계) 및 시료 전처리에 사용된 질산과 증류수(Reagent blank)의 혼합 용매는 아래 Table 1에 나타내었다. Reagent blank는 시료를 넣지 않고 동일한 전처리과정을 거쳐 얻은 용액을 사용하였다. ICP/OES를 이용한 정량분석시 상관계수는 $r^2 > 0.99$ 이상을 확인하고 분석하였다. 미지시료 분석을 통한 분석자의 평가는 관리자(본 연구 분석 수행기관의)가 As, Cd, Pb, Hg의 표준물을 적당한 농도로 희석하여 제조한 뒤 분석자로 하여금 분석하게 하였고 측정값의 오차가 20% 이하임을 확인하였다.

Table 1. ICP/OES and mercury analyzers QC data for Gypsums

Metals	As	Cd	Pb	Hg
MDL (mg/kg)	1.6	0.17	1.4	0.09
Reagent blank (ug/kg, ICP/MS)	0.13	0.11	3.6	0.05
Recovery (%)	102	83	82	85
Duplicate (% difference)	0.0	0.0	4.2	4.5

3. 결과 및 고찰

석고 시료는 초음파 전처리법에 따라 산용해 후 희석한 시료를 준비하여 ICP/OES로 분석하였다. 시료를 0.2 g 취하여 최종 200 mL로 1,000배 1차 희석 시키고, 이 용액시료를 적당량 재희석하여 분석하였다. 분석 결과를 비교하기 위해 XRF로 재분석하였다. XRF 분석은 비파괴분석법으로 단순히 분말로 갈아 분석을 수행한다. 따라서 ICP/OES의 경우처럼 시료를 용해, 희석하지 않아 용해도와 희석에서 발생하는 분석의 오차를 제거할 수 있다. 순수한 CaSO_4 분말을 측정할 면적값을 각각 Ca 23.28%, S 18.62%로 기준을 정하고, 시료를 분석한 칼슘 및 황 원소의 면적값을 측정하여 비례식으로 농도를 결정한다. 두 결과의 비교를 Table 2에 나타내었다. ICP/OES를 사용하여 비금속 원소는 분석을 할 수 없으므로 원소 황(S)의 ICP/OES결과는 na(not available)로 표시하였다.

석고의 주성분은 CaSO_4 이므로 Ca와 S를 주 원소로 하여 분석하였다.^{8,9)} 석고 생품은 G로 표시하였고 포제 품은 Gp로 표시하였다. G1, G4, G5, G8, G10, Gp4를 제외하고는 모든 시료에서 Ca와 S가 상당량 검출되

Table 2. Major compounds analysis of medicinal mineral used as Gypsum (G) and Gypsum Preparatum (Gp)

	Ca (wt%)		S (wt%)	
	ICP/OES	XRF	ICP/OES	XRF
G1	0	0.1	na	5.7
G2	6.0	26.9	na	34.0
G3	5.4	27.0	na	34.2
G4	5.5	0.1	na	5.6
G5	5.5	0.1	na	5.8
G6	0	25.9	na	32.6
G7	0	26.6	na	33.5
G8	6.9	0.1	na	5.9
G9	6.1	24.6	na	30.7
G10	0	0.1	na	5.9
G11	6.3	26.2	na	32.9
G12	0	26.7	na	33.8
G13	4.4	25.4	na	31.7
G14	5.6	25.8	na	32.2
G15	6.5	26.2	na	32.7
G16	7.3	25.0	na	31.3
G17	5.6	26.1	na	32.6
G18	5.3	22.9	na	18.9
Gp1	11.7	23.2	na	19.1
Gp2	8.9	23.3	na	20.6
Gp3	13.6	23.9	na	20.7
Gp4	0.4	0.1	na	0.9
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	23.28	-	18.62

고 있어 진품으로 확인되었다. 그러나 Ca의 ICP/OES 분석 결과는 XRF 분석결과에 비해 대단히 낮은 수치를 보였다. 각 원소의 이론적 함유량과 원소간의 이론적 무게 % 비율을 고려해 보면 XRF결과가 훨씬 더 잘 부합하고 있음을 알 수 있다. 그 원인은 암석 시료의 산에 대한 용해도가 일정하지 않을뿐더러 용해 정도를 파악하기 어려운 전처리법의 특성에 기인한다. 즉 ICP/OES 분석의 경우 용해되지 않은 시료양 만큼의 음성 오차가 발생하게 된다. 이러한 이유로 XRF분석 결과를 실제 판단의 근거로 이용하였다. 약간의 차이는 있으나 모든 시료에서 원소의 함유량이 이론값에 유사한 수치를 보여주었다. 포제전 시료는 Ca 및 S 모두 이론치에 비해 약간 높은 함유량을 보여주었다. 특히 황은 매우 많이 벗어난 높은 수치를 보이고 있다. 포제를 한 시료는 이론치에 상당히 근사한 결과를 보여주었다. 그 이유는 포제 과정의 가열과정에서 시료 내 유리 황으로 존재하는 성분이 이산화황으로 산화 제거 되는 것이 그 원인으로 유추된다.

G1, G4, G5, G8, G10, G22는 위품으로 XRF 분석 결과 Si가 주성분으로 밝혀졌다. Al과 S를 포함한 다른 원소의 존재가 나타나지 않는 것으로 보아 SiO₂가 주성분인 방해석으로 판단된다.

위의 결과로 보아 석고 시료의 품질을 확인하기 위한 주원소 분석에서는 비파괴 분석장치인 XRF만이 정확한 분석이 가능하다. 반면, ICP/OES의 경우 전처리과정에서 시료가 질산에 잘 용해되지 않는 관계로 분석 결과가 실제에 비해 대단히 낮은 값이 나타나게 된다.

미량원소는 XRF로 분석이 불가능하여, 오차발생에도 불구하고 ICP/OES로 분석하였다. 그 결과는 Table 3에 나타내었다. 시료에는 철이 10-275 mg/kg까지 존재하고 있다. 미량 독성원소로서 Pb, As, Cd 그리고 Hg를 분석하였다. 모든 유해성 중금속이 대단히 낮은 함유량을 보이고 있다. 광물성 한약재는 식품의약품 기준 허용기준이 총 중금속으로 20-30 mg/kg으로 되어있다. 이 경우는 일반적으로 물에 용출된 용액을 기준으로 평가를 한다. 그러나 본 실험에서는 ICP/OES를 사용한

분석을 위해 질산 및 초음파 전처리를 이용한 매우 격렬한 조건하에서 용출을 하였다. 그럼에도 불구하고 아래 Table 3에서 보는 바와 같이 매우 낮은 수준의 유해 중금속이 검출되었다함은 시중에 유통되는 대부분의 약재 석고는 중금속 오염으로부터 안전함을 의미한다.

4. 결 론

잡질이 없는 백색의 정품 석고는 G2, G3, G6, G9, G11, G12, G13, G14, G15, G16, G17, G18이었고, 포제품에서는 Gp1, Gp2이었다.

석고 중 G1, G4, G5, G8, G10 및 포제품 Gp4는 광물의 형태와 성분에서 석영류인 위품 석고임을 확인할 수 있었다. 또한 시료 중 G7은 잡질 즉 미량원소가 섞여 색이 연한 핑크색을 띠고 있어 성상에 맞지 않는 부적합품이었으며, G11, Gp3 역시 잡질이 섞여 있어 품질에 부적합하였다.

XRF를 이용한 주성분 분석에서 정품 석고(G2, G3, G6, G9, G11, G12, G13, G14, G15, G16, G17, G18)는 Ca과 S를 각각 25.7±1.1% 31.5±4.1%를 포함하고 있는 것으로 나타났다.

XRF 분석 결과는 정품 석고의 경우 이론값과 대단히 유사한 값을 보여주고 있는 반면 ICP/OES 분석 결과는 시료의 난용해성 문제로 매우 낮은 잘못된 수치를 나타내고 있다. 또한 주요 원소의 하나인 황의 분석에는 XRF만이 가능하므로 석고의 정품 여부 및 저질품 판단을 위한 분석에는 XRF를 사용하는 것이 필요할 것으로 생각된다. ICP/OES는 전처리 과정에서 시료를 완전히 용해시키기가 어려우므로 주원소의 정량 분석에 사용할 수 없는 것으로 판단된다. 시료내의 유해 중금속은 매우 낮은 수준으로 약재 석고는 중금속 오염으로부터 안전함을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 상지대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사한다.

참고문헌

1. 康秉秀, 徐富一, 崔湖榮. 韓藥製와 臨床應用. 영림사. 2003.

Table 3. Minor compounds analysis of medicinal mineral used as Gypsum (G) and Gypsum Preparatum (Gp) (mg/kg)

	Fe	Mn	Pb	As	Cd	Hg (µg/kg)
G1	81.7	1.1	0.1	0	0	21.4
G2	73.3	0.3	5.5	0	0	42.3
G3	16.7	0.4	1.6	0	0	27.8
G4	19.1	0.1	0.9	0	0	56.7
G5	10.7	0	1.2	0	0	12.4
G6	93.6	5.6	1.6	0	0	4.6
G7	81.1	1.5	2.0	0	0	7.4
G8	60.3	0.8	0	0	0	11.9
G9	13.3	0.1	0	0	0	2.2
G10	26.1	0.5	0.1	0	0	14.5
G11	111.6	1.3	1.5	0	0	27.3
G12	27.6	0.5	0.6	0	0	2.1
G13	32.1	0.2	3.3	0	0	35.4
G14	18.1	0	0	0	0	2.94
G15	19.1	0	3.5	0	0	81.4
G16	18.3	0.1	0	1.6	0	11.2
G17	12.1	0	0.6	0	0	8.9
G18	9.9	0	0	0	0	32.2
Gp1	11.8	0	0	0.9	0	122.1
Gp2	27.8	0	0	0	0	20.6
Gp3	275.1	3.1	4.2	0	0	21.0
Gp4	181.2	1.1	0	1.8	0	2.4

2. 金基英, 宋昊垞. 韓藥製學. 고려의학. 1999.
3. 대한 약전 제 8개정.
4. 대한 약전 외 생약(한약) 규격집(2006).
5. 노병규, 송호준. 중금속을 함유한 한약의 본초학적 고찰. 대한본초학회지 1990 5(1):57.
6. 서부일, 노재환, 변성희. 우리나라 한약전 편찬의 기초작업을 위한 각국 약전의 광물성 한약재 기원 탐색. 동서의학 1999. 24(3):43.
7. 서부일, 변성희. 남북한에서 이용되는 한약재의 기원과 한약명에 관한 연구(II). 제한동의학술원논문집 2000. 3(1):146.
8. 안덕균, 이상인, 한국산 석고와 중국산 석고의 성분분석 및 효과비교, 경희대학교 논문집 자연과학편, 1989. pp. 957-963.
9. 이구종. 한국산 생석고의 특성에 관한 연구, 1973. 건국대학교.