

한약재로서 석유황의 표준 규격 연구

조승구 · 심철호 · 박영훈 · 김기동[†]

상지대학교 정밀화학신소재학과

Standardization of Sulfur as an Oriental Medicine

Seung Koo Cho, Chol-Ho Sim, Yeong Hoon Park, and Kee D. Kim[†]

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

Received October 7, 2010/Accepted December 27, 2010

Sulfur (sulfur according to KHP2008) is mainly composed of sulfur [S]. As a Korean traditional medicine, Sulfur has an effect on destroying insects and treatment of constipation. However, Sulfur that is distributed domestically and overseas has unclear origin, and its safety is not guaranteed. In this study, we established the criteria of sulfur standard as a medicine. 14 samples were obtained from domestic and overseas markets. Major element, sulfur, was measured by X-ray fluorescence spectrometer(XRF) and minor toxic elements such as As, Cd, Pb were determined by ICP/OES. Hg was determined by mercury analyzer. Most of samples, except S-10 and S-11, were proven to be high quality genuine sulfurs. S-10 and S-11 contains high concentration of As and presumed to be realgar.

Key words: Sulfur, Standardization, Toxic elements, X-ray fluorescence spectrometer, ICP/OES

1. 서 론

최근 들어 건강에 대한 인식이 확산되면서 자연물을 이용한 건강 보전, 즉 동양의학에 대한 관심이 깊어지고 있다. 이에 따라 한약재의 사용이 증가하고 있으며 광물성 한약재 또한 그 사용량이 및 관심이 증가하고 있다. 그러나 광물성 한약재는 구성 성분 자체가 무기물로 이루어져 중금속의 오염을 피하기가 대단히 어려우며 주성분의 함량에 따라 효능의 차이가 많이 발생할 수 있다. 또한 많은 종류의 광물성 한약재는 포제 과정을 거쳐 순도의 증가 및 이용의 편리성을 도모하고 있어 재료 및 포제법의 규격화가 시급히 필요한 실정이다.^{1,2)}

광물성 생약이 수록되어 있는 중국, 한국, 일본의 본초학 분야의 문헌을 살펴보면 중국 산해경(山海經)(BC 400~250)에는 광물성 생약 60여종이 수록되어 있고, 현존하는 최초의 본초학 전문서적인 후한(2세기)의 신

농본초경(神農本草經)에는 약물 365종에 광물성 약재가 46개가 포함되어 있으며, 본초강목(本草綱目)(李時珍, 1578)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(鄉藥集成方)에는 하권 석부(石部)에 약용광물이 수록되어 있는데, 광물뿐만이 아니라 암석, 흙, 쇠붙이, 녹, 물, 회 등도 포함되어 있으며, 이들은 상품 16종, 중품 32종, 하품 49종으로 구분되어 있다. 동의보감(東醫寶鑑)에는 옥부(玉部) 4종, 석부(石部) 55종, 금부(禽部) 33종, 수부(獸部) 2종과 토부(土部) 18종으로 총 112종이 수록되어 있다. 특히 동의보감의 저자인 허준은 활석(滑石)에 대하여 “我國出忠州者可用”(충주에서 나는 것이 쓸 만하다.)라고 기록하고 있어, 국내 산 약용 광물에 대한 인식이 있었음을 알 수 있다. 일본 본초학 발전에 큰 공헌을 한 것으로 화한약고(和漢藥考)라는 서적에는 전편에 271종, 후편에 241종의 약

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-33-730-0425, Fax: 82-33-730-0403, E-mail: kdkim@sangji.ac.kr

물이 수록되어 있으며, 본 서적에는 활석, 적석지, 용염, 진주, 석고, 대자석, 망초, 용골 등 8개의 약용광물이 수록되어 있다. 이와 같이 한국을 비롯한 중국, 일본의 한의약 임상에서는 아주 오래전부터 다양한 광물성 약재를 기록하고 있으며, 사용하였음을 알 수 있다.

그러나, 광물성 약재가 오랜 시간동안 사용되어온 역사에 비해 그에 대한 연구는 깊이 있게 진행되지 않았으며, 이로 인해 정확한 함량을 가진 약재를 안심하고 구하기는 쉽지 않은 형편이다. 또한 약재의 표준화가 이루어지지 않아 정품, 저질품 그리고 위품에 대한 규격이 매우 불확실하다. 약재의 혼효 및 정확하게 포제하지 않고 사용하는 등의 문제로 독성과 부작용이 나타나 임상에서 더욱 더 사용을 기피하고 있는 실정이다. 그러나, 현재 한의약계 임상에서 광물성 생약을 응용함에 진품과 저질품 그리고 위품의 구별을 위한 성분 함량 분석법이 개발되어 있지 않아 명확한 기준 없이 각자의 방법대로 구매하여 사용하고 있는 실정이다. 이에 표준화된 포제법의 개발을 위해서는 진품의 기준 설정이 반드시 필요한 실정이다.¹⁻⁴⁾

우리나라의 생약 등에 대한 중금속 허용기준에는 개별 중금속에 대한 규정은 없다. 식품의약품안전청 고시 중 생약의 추출물과 생약만을 주성분으로 하는 제제에 대한 중금속 허용 기준치는 총 중금속으로서 30 ppm 미만으로 규정하고 있으나 그 대상에서 광물성 생약이 제외되어 있다. 그러므로 광물성 약재의 포제에 의한 유해 중금속의 함량에 대한 기초 연구가 필요하다.

본 연구에서는 국내의 생산 유통되는 석유황에 대하여 물리적 성상 판별, 이화학적 구조 및 주성분과 미량

독성 중금속의 분석을 통하여 국내·외 해당 광물성 생약의 생산 규격 및 유통에 대한 기초자료를 확보하며 표준 규격을 확립하였다. 이를 통한 광물성 한약재의 안전성을 확보하여 기원이 명확하고 표준화된 광물성 생약제품이 유통 될 수 있도록 하였다. 정품, 위품 그리고 저질품의 판단근거를 확보하기 위해 기기분석을 통하여 정량분석을 하였고, 그 결과로 도출된 주원소 및 미량 독성원소의 함량을 평가하여 진품, 저질품 및 위품의 기준을 마련하였다.⁵⁻⁷⁾

2. 실험방법

2.1. 기기 및 시약

주 원소 분석에 사용된 XRF는 Panalytical사의 Minipal4를 사용하였으며 미량분석에 사용된 ICP/OES는 Varian사의 Vista를 사용하였고 수은 분석은 Cetac사의 Mercury analyzer-5000을 사용하였다. 전처리에 사용된 질산은 일본 Wako사의 잔류 중금속 분석용으로 사용하였다.

2.2. 주성분, 미량중금속 분석법

석유황 시료의 주원소는 XRF로 분석하였다. XRF분석은 비파괴분석법으로 단순히 분말로 갈아 분석을 수행하므로 ICP/OES의 경우처럼 시료를 용해, 희석하지 않아 용해도와 희석에서 발생하는 분석의 오차를 제거할 수 있다. 순수한 CaSO₄분말을 측정된 면적 값을 각각 무게비로 Ca 23.28%, S 18.62%로 기준하고, 시료를 분석한 칼슘 및 황 원소의 면적 값을 측정하여

Table 1. Commercially available sulfur and sulfur preparata

Sample	Abbr.	Market location	Date
Sulfur	S1	Korea: Seoul (제성약업)	06. Aug. 2007
Sulfur	S2	Korea: Seoul (영창약업)	06. Aug. 2007
Sulfur	S3	Korea: Daegu (남성약업)	10. Aug. 2007
Sulfur	S4	Korea: Daegu (대흥약업)	10. Aug. 2007
Sulfur	S5	Korea: Jeonju (완산약업)	10. Aug. 2007
Sulfur	S6	Korea: Jeonju (영신당한약방)	10. Aug. 2007
Sulfur	S7	Korea: Jeonju (보화당약업사)	10. Aug. 2007
Sulfur	S8	Korea: Daejeon (백제건재도매)	28. Aug. 2007
Sulfur	S9	Korea: Kumsan (대한건재약업)	28. Aug. 2007
Sulfur	S10	Korea: Kumsan (경일계약)	28. Aug. 2007
Sulfur	S11	Korea: Jecheon (제천약초)	28. Aug. 2007
Sulfur	S12	China: Anguo: Local Market	15. Sep. 2007
Sulfur	S13	China: Lanzhou: Local Market	18. Sep. 2007
Sulfur Preparata	SP1	Korea: Seoul (영창약업)	06. Aug. 2007

3.2. 수집품의 주성분, 미량 중금속 분석

석유황 시료의 주원소인 황은 XRF로 분석하였다. XRF분석은 비파괴분석법으로 단순히 분말로 갈아 분석을 수행하므로 ICP/OES의 경우처럼 시료를 용해, 희석하지 않아 용해도와 희석에서 발생하는 분석의 오차를 제거할 수 있다. 결과를 Table 3에 나타내었다.

시료 10과 11을 제외하고는 모든 시료에서 S가 대략 96% 이상의 순도로 검출되고 있어 진품으로 확인되었다. 시료 S10과 S11은 위품으로 ICP/OES 분석 결과 As가 무게비로 16% 이상 상당량 존재하는 것으로 보아 석유황이 포함된 암석으로 판단된다. 이 위품에는 수은 또한 5,000 ug/kg 이상으로 상당량 함유되어 약재로 사용되지 않도록 매우 유의하여야 한다.

황의 함유량에 따라 진품으로 판단되는 시료 중 대표적인 시료로서 S2, S12, S13번 시료를 선택하여 XRD분석을 수행하였다. 모두 표준물과 동일한 스펙트럼을 보이고 있어 진품임을 재확인 할 수 있었다. 그중 S2의 XRD 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다.

미량원소는 XRF로 분석이 불가능하여 오차발생을 불구하고서 ICP/OES로 분석하였다. 그 결과는 Table 3에 나타내었다. 시료에는 철이 0.915 mg/kg까지 존재하고 있다. 미량 독성원소로서 Pb, As, Cd 그리고 Hg를 분석하였다. 정품의 경우 Hg를 제외하고는 일반적으로 낮은 함유량을 보이고 있으나 시료 S7번과 S12번의 경우는 As의 함유량이 각각 1,963과 381 mg/kg의 상대적으로 높은 함유량을 보여주고 있다.

위의 결과로 보아 석유황 시료의 분석은 미량원소는

ICP를 사용하여 분석할 수 밖에는 없지만 시료의 품질을 확인하기 위한 주원소 분석에서는 비파괴 분석장치인 XRF 분석이 반드시 필요하며 XRD는 보조 확인 기기로서 활용이 가능한 것으로 판단된다. 또한 진품의 판단에는 미량 독성원소의 함유량 뿐만 아니라 저질품의 판단을 위해서도 주원소 함유량 분석 또한 반드시 필요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

수집품 중 노란색의 가루 혹은 과립, 덩어리 형태로 잡질이 없는 정품은 S1~S9, S12, S13와 포제품 SP1이었다. 일부 잡질이 섞여 있는 것은 저질품으로 규격에 적합하지 않다. 또한 수지상의 광택은 가루 형태에서는 관찰하기 쉽지 않다. 시료 S10, S11은 불투명한 주황색 가루와 과립으로 조흔색도 주황색이며, 성분분석에서 As가 16% 이상 함유하고 있으며, 수은도 상당량 함유하고 있다. 석유황(realgar, As₂S₃)로 판단되며, 석유황은 독성이 있으므로 향후 철저한 유통관리가 필요하다.

XRF를 이용한 주성분 분석에서 정품 석유황(S1-S9, S12, S13)은 S은 99.1±1.6%로 나타났다. ICP/OES를 이용한 분석에서 미량원소로 Fe은 S6의 경우 915.1 mg/kg로 나타났으나, 다른 시료에서는 거의 검출되지 않았고, 유해 중금속으로 Pb, Cd는 모든 시료에서 거의 검출되지 않았다. 그러나 As는 S8(1963 mg/kg), S12(381.3 mg/kg)에서 높게 검출되었다. 황과 비소는

Table 3. Element analysis of sulfur and sulfur Preparata used as medicinal mineral

Sample	XRF (Major, wt%)			ICP/OES (Minor, mg/kg)			
	S	Fe	Mn	Pb	As	Cd	Hg (µg/kg)
S1	97.7	3.2	0.1	0.9	2.8	0	68.3
S2	101.3	11.1	0.2	1.0	2.6	0	45.2
S3	100.1	6.4	0.1	2.7	1.4	0	38.6
S4	98.5	0	0	3.8	5.4	0	35.7
S5	99.3	42.0	1.5	0.3	3.3	0	247.7
S6	96.4	915.1	6.3	3.1	3.2	0	223.6
S7	99.0	18.7	0	1.8	1963	0	109.0
S8	99.3	0	0	0	1.4	0	6.6
S9	97.2	3.6	0.1	0.9	3.1	0	16.6
S10	4.7	773.0	5.7	0.9	167431	0.1	9670
S11	4.4	177.2	1.4	5.3	185355	0	5179
S12	101.3	0	0	0	381.3	0	87.9
S13	100.0	0	0	2.1	22.0	0	173.6
Sp1	99.77	11.99	0	1.470	9.499	0	6889

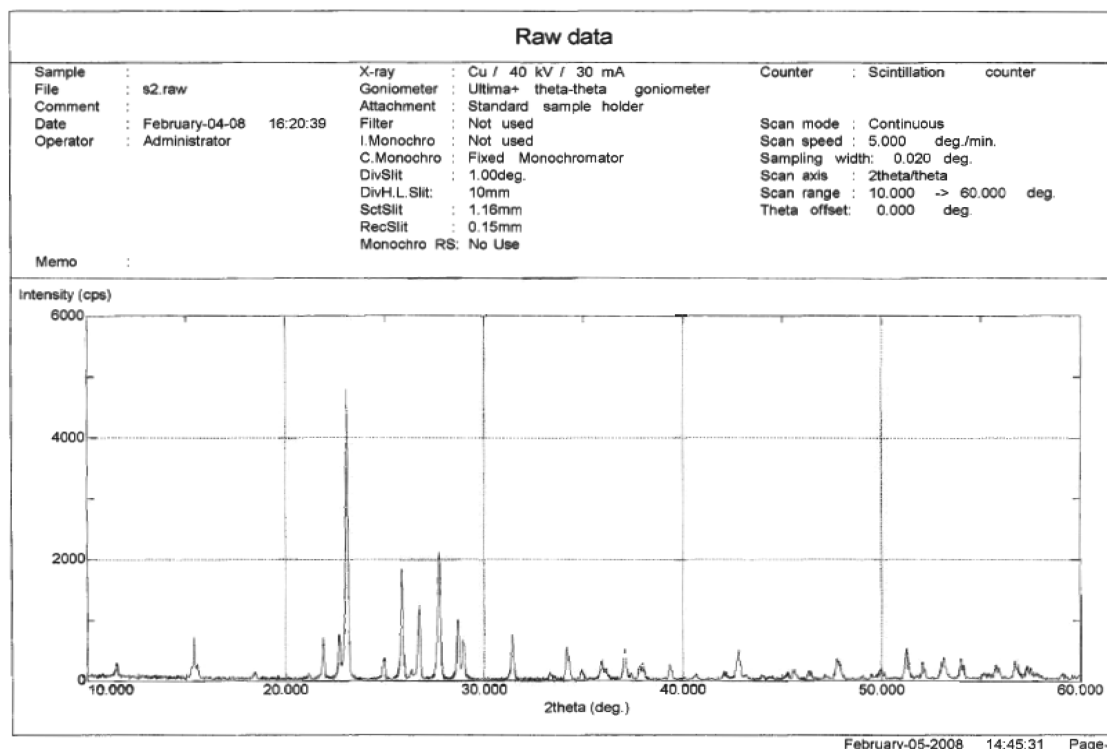


Fig. 1. XRD spectrum of S2.

치환할 수 있으므로 일부 시료에서 비소가 이런 수준으로 높게 나타날 가능성이 있다. Hg은 $95.7 \pm 83.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 비교적 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 상지대학교 교내연구비의 지원을 받아 수행한 연구이며 이에 감사한다.

참고문헌

1. 康秉秀, 徐富一, 崔湖榮. 韓藥製와 臨床應用. 영림사. 2003
2. 金基英, 宋昊竣. 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.