

ICP/OES와 XRF를 이용한 양기석의 주원소 및 유해 중금속 분석에 의한 규격 설정

김기동[†]

상지대학교 정밀화학신소재학과

Standardization of Actinolitums According to the Major and Toxic Elements Contents by ICP/OES and XRF Analysis

Kee D. Kim[†]

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

Received June 15, 2012/Accepted June 28, 2012

Major and trace toxic elements in commercially available actinolitums were analyzed. The known chemical formula were $\text{Ca}_2(\text{Mg} \cdot \text{Fe})_3(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ and the major elements of Ca, Mg, Fe and Si were measured by ICP/OES and XRF simultaneously and the results were compared to evaluate the accuracy. ICP/OES provides quite low concentration data compare to the XRF data due to the solubility problem during the pre-treatment process. Trace toxic elements such as As, Cd, Pb and Hg were analyzed by ICP/OES and mercury analyzer. According to XRF data, all the collected sample was turn out to be standard materials except Ac21. Most of toxic heavy metals were almost negligible except Hg contents in Ac8, Ac18 and AcP1.

Key words: Actinolitum, XRF, major element, toxic element

1. 서 론

최근 안전성이 확보되지 않으면서 광물성 생약이 유통되고 있고 정확한 포제에 대한 규정이 없어 상당히 많은 문제들이 야기되고 있다. 한의약계가 국민의 보건 향상에 기여하고 있는 바가 크고, 국민건강의 한 부분을 책임지고 있는 만큼 광물성 생약의 규격과 포제에 대한 연구와 규정이 시급하다.

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

라의 한의약서인 향약집성방(鄕藥集成方)에는 하권 석부(石部)에 49종의 약용광물이 수록되어 있으며 동의보감(東醫寶鑑)에는 총 112종이 수록되어 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 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, 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 상품의 선택이 중요하다.^{1,2)} 그러나, 현재 한의약계 임상에서 광물

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 033-730-0425, Fax: 033-730-0403, E-mail: kdkim@sangji.ac.kr

성 생약을 응용함에 진품과 저질품 그리고 위품의 구별을 위한 성분 함량 분석법이 개발되어 있지 않아 명확한 기준 없이 각자의 방법대로 구매하여 사용하고 있는 실정이다. 또한 표준화된 포제법의 개발을 위해서는 진품의 기준설정이 반드시 필요한 실정이다.^{3,4)}

양기석(陽起石)의 경우 구성 화학식은 $Ca_2(Mg \cdot Fe)_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$ 로 알려져 있으며 온보하초(溫補下焦), 보신장양(補身壯陽)의 효능으로 임상에서 사용하는데, 최근 부작용으로 석면폐, 악성중피증, 폐암 등을 유발한다고 보고되고 있다. 이에 본 연구에서는 국내외에서 채집한 약 20여 종에 달하는 양기석 시료의 주성분을 XRF와 ICP/OES로 분석하고 그 결과를 비교하였다. 정품, 위품 그리고 저질품의 판단근거를 확보하기 위해 사용 분석기기 간의 정확성을 비교하여 분석 방법의 표준화를 시도하였고 그 결과로 도출된 주원소 및 유해 중금속(As, Cd, Pb, Hg)의 함량을 진품, 저질품 및 위품 판단의 기준으로 마련하는 기초 자료로 사용하였다.^{5,6,7)} 정품 기준을 시험적으로 설정하기 위해 통계적 처리를 하였으며 주성분 함량의 평균에서 표준편차의 3배를 빼준 값(Avr-3σ)을 최소 함량으로 하여 1차 기준으로 설정하였고 그 기준을 통과한 시료 중 유해 중금

속이 높은 시료는 2차 기준으로 정품에서 제외하는 방법으로 기준을 설정해 보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 양기석 및 양기석 포제품의 수집

실험에 사용된 양기석(Actinolitum) 생품 및 포제품은 국내에서는 서울 제기동 경동시장, 대전 중앙동 한의약거리, 대구 남성로의 약령시장, 충북 제천의 약령시장, 충남 금산의 약초시장, 전북 전주 약전 골목 등에서 수집하였고, 국외에서는 중국의 상해(上海), 안국(安國)과 난주(蘭州), 홍콩에서 수집하였다. 중국에서 수집된 3종을 포함하여, 모두 생품 21종, 포제품 1종이 수집되어 분석에 사용되었다.

2.2. 분석기기 및 시약

ICP/OES는 Varian Vista-MPX를 사용하여 분석하였고 XRF는 PANanalytical사의 Minipal 4를 사용하였다. 질산은 일본 Wako사의 유해금속측정용을 사용하였다.

Table 1. Medicinal Mineral used as Actinolitum and Actinolitum Preparatum currently circulated

| Sample | Abbr. | Locality | Date |
|------------------------|-------|--------------------------------------|---------------|
| Actinolitum | Ac1 | Korea: Seoul: Local Market(영화물산) | 06. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac2 | Korea: Seoul: Local Market(제성약업) | 06. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac3 | Korea: Seoul: Local Market(영창약업) | 06. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac4 | Korea: Daegu: Local Market(남성약업) | 10. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac5 | Korea: Jeonju: Local Market(완산약업) | 10. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac6 | Korea: Daegu: Local Market(대흥약업) | 10. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac7 | Korea: Daegu: Local Market(신광약업) | 10. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac8 | Korea: Jeonju: Local Market(영신당한약방) | 10. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac9 | Korea: Jeonju: Local Market(용호사약업) | 10. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac10 | Korea: Jeonju: Local Market(보화당약업) | 10. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac11 | Korea: Daejeon: Local Market(백제건재도매) | 28. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac12 | Korea: Jecheon: Local Market(제천약초) | 28. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac13 | Korea: Kumsan: Local Market(대한건재약업) | 28. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac14 | Korea: Kumsan: Local Market(경일제약) | 28. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac15 | Hongkong: Local Market(余仁生) | 20. Sep. 2007 |
| Actinolitum | Ac16 | Hongkong: Local Market | 20. Sep. 2007 |
| Actinolitum | Ac17 | China: Anguo: Local Market | 15. Sep. 2007 |
| Actinolitum | Ac18 | China: Shanghai: Local Market(동인당) | 22. Sep. 2007 |
| Actinolitum | Ac19 | China: Shanghai: Local Market(동춘당) | 22. Sep. 2007 |
| Actinolitum | Ac20 | China: Lanzhou: Local Market | 18. Sep. 2007 |
| Actinolitum Preparatum | AcP1 | Korea: Seoul: Local Market(영창약업) | 06. Aug. 2007 |
| Actinolitum | Ac21 | China: Anguo: Local Market | 15. Sep. 2007 |

2.3. 시료의 전처리 및 표준액 제조

시료 10 g을 취해 막자사발에 넣고 분말로 고르게 분쇄한 후 600 μm 체에 걸러 균질화한다. XRF용 시료는 이 분말시료를 그대로 사용하고 ICP/OES는 다음과 같이 용액으로 만들어 사용한다. 위의 분말 시료 중 0.2 g을 정확히 칭량하고 극초단파(마이크로웨이브) 전용용기에 넣고 70% 질산 12 mL를 넣는다. 용해된 시료는 GF/C 여과지로 거르고 여액에 증류수를 넣어 200 mL로 희석하여 분석 시료로 사용하였다. 이 용액중 2.0 mL를 정확히 취해 증류수를 넣어 200 mL로 재 희석하여 주성분 분석 시료로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

양기석 시료의 미량원소는 0.2 g 시료를 취하여 최종

200 mL로 1,000배 희석하여 분석하였고 주원소는 이 용액시료를 적당량 재 희석하여 분석하였다. 분석 결과를 재확인하기 위해 XRF로 재분석하였다. XRF분석은 비파괴분석법으로 단순히 분말로 갈아 분석을 수행하므로 ICP/OES의 경우처럼 시료를 용해, 희석하지 않아 용해도와 희석에서 발생하는 분석의 오차를 제거할 수 있다. 양기석의 주성분은 Ca, Mg, Fe 그리고 Si 산화물의 혼합 형태로 있으므로 이 원소들을 주 원소로 하여 분석하였다. 칼슘의 경우 순수한 CaO 분말, 마그네슘은 MgO 분말, 철은 Fe₂O₃ 그리고 실리콘의 경우 순수한 SiO₂분말을 사용하여 측정된 각 원소의 면적값을 각각 71.4, 59.5, 69.9 그리고 46.7 wt%로 기준하고, 시료를 분석한 각 원소의 면적값을 측정하여 비례식으로 농도를 결정하였으며 각 기기에 따른 결과를 Table 2에 비교하였다. Si는 XRF로만 분석하였다.

Table 2. Major compounds analysis of medicinal mineral used as Actinolitum and Actinolitum Preparatum (theoretical values were calculated upon Ca₂(Mg·Fe)₅(Si₄O₁₁)₂(OH)₂)

| | Ca | | Mg | | Fe | | Si | |
|-------------------|---------|-------|---------|-------|---------|------|---------|-------|
| | ICP/OES | XRF | ICP/OES | XRF | ICP/OES | XRF | ICP/OES | XRF |
| Ac1 | 1.1 | 11.2 | 0.4 | 12.9 | 0 | 2.4 | na | 19.3 |
| Ac2 | 4.9 | 14.6 | 0.9 | 12.1 | 0 | 1.3 | na | 18.5 |
| Ac3 | 0.7 | 11.3 | 0.2 | 11.0 | 0 | 5.3 | na | 19.4 |
| Ac4 | 0.2 | 10.8 | 0.4 | 12.9 | 0 | 3.4 | na | 20.9 |
| Ac5 | 0.1 | 10.5 | 0.2 | 11.5 | 0.1 | 3.5 | na | 19.7 |
| Ac6 | 0.7 | 10.1 | 1.1 | 11.1 | 0.1 | 3.1 | na | 18.7 |
| Ac7 | 0.3 | 9.9 | 1.2 | 12.8 | 0 | 1.3 | na | 18.9 |
| Ac8 | 0.3 | 11.1 | 0.4 | 13.2 | 0 | 1.7 | na | 21.1 |
| Ac9 | 0.1 | 10.5 | 0.3 | 12.5 | 0.1 | 2.2 | na | 20.8 |
| Ac10 | 0.1 | 10.9 | 0.3 | 11.7 | 0.1 | 2.6 | na | 20.7 |
| Ac11 | 4.3 | 11.3 | 3.2 | 12.1 | 0.1 | 1.2 | na | 17.4 |
| Ac12 | 0.3 | 10.9 | 0.5 | 13.3 | 0 | 2.2 | na | 21.4 |
| Ac13 | 0.4 | 10.3 | 0.7 | 12.1 | 0 | 1.9 | na | 18.9 |
| Ac14 | 0.6 | 10.7 | 1.2 | 12.2 | 0 | 2.0 | na | 19.3 |
| Ac15 | 1.4 | 10.5 | 0.8 | 13.6 | 0 | 1.7 | na | 20.1 |
| Ac16 | 0.6 | 9.2 | 1.5 | 8.9 | 0.3 | 6.8 | na | 17.0 |
| Ac17 | 1.5 | 10.7 | 1.8 | 13.9 | 0 | 1.8 | na | 19.9 |
| Ac18 | 0 | 10.0 | 0.6 | 11.4 | 0.1 | 3.9 | na | 19.9 |
| Ac19 | 0.1 | 10.0 | 2.0 | 11.9 | 0.1 | 3.4 | na | 20.4 |
| Ac20 | 0.1 | 8.3 | 0.2 | 13.3 | 0 | 1.8 | na | 19.3 |
| AcP1 | 0.6 | 11.0 | 0.9 | 12.8 | 0 | 1.7 | na | 20.2 |
| Ac21 | 0.9 | 2.2 | 3.3 | 11.1 | 0.4 | 8.2 | na | 17.9 |
| Theoretical value | | 7.3 | | 11.1 | | 25.6 | na | 20.5 |
| Avr. | 0.87 | 10.27 | 1.00 | 12.19 | 0.06 | 2.88 | na | 19.53 |
| Std.(σ) | 1.27 | 2.13 | 0.89 | 1.12 | 0.10 | 1.81 | na | 1.17 |
| 3 σ | 3.81 | 6.39 | 2.67 | 3.36 | 0.30 | 5.43 | na | 3.51 |
| Avr-3 σ | 0 | 3.88 | 0 | 8.83 | 0 | 0 | na | 16.02 |

XRF 결과를 기준으로 모든 시료에서 주원소가 상당량 검출되고 있어 진품으로 확인되었다. 그러나 주원소의 ICP/OES 분석 결과는 XRF 분석결과에 비해 대단히 낮은 수치를 보이고 있으며 각 원소의 이론적 함유량과 원소간의 이론적 wt% 비율을 고려해 보면 XRF 결과가 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 시료 양 만큼의 음성 오차가 발생하게 된다. 양기석의 경우는 시료 자체가 산에 대한 용해도가 대단히 나뻘므로서 이런 결과가 나타난 것으로 파악된다. 이러한 이유로 XRF 분석 결과를 실제 판단의 근거로 이용하였다. XRF 결과에 의하면 약간의 차이는 있으나 모든 시료에서의 Fe를 제외한 대부분 주원소의 함유량이 이론치에 유사한 수치를 보여주고 있다. 양기석의 경우 Mg와 Fe는 서로 호환되어 함유되므로 대체적으로 Mg가 Fe보다 더 많이 함유되어 있음을 알 수 있다.

구성원소의 함유량에 따라 진품으로 판단되는 시료 중 대표적인 시료로서 2, 7, 17, 20번 시료를 선택하여 XRD분석을 수행하였다. XRD상에서 주 피크는 일정하게 나타나고 있으나 작은 피크는 약간씩 다른 형태를 보여 주고 있다. 이는 구성 원소의 함유량 차이에 따른 결정 형태의 미세한 변화에 기인한 것으로 생각된다. 이러한 결과에 따르면 XRD만으로는 위품 혹은 저질품의 판단을 정확히 하기가 상당히 어려울 것으로 판단된다. XRD 스펙트럼은 포함하지 않았다.

미량 독성원소는 XRF로 분석이 불가능하여 오차발생을 불구하고서 ICP/OES로 분석하였다. 그 결과는 Table 3에 나타내었다. 미량 독성원소로서 Pb, As, Cd 그리고 Hg를 분석하였다. Hg를 제외하고는 모두 대단히 낮은 함유량을 보이고 있다. 수은의 경우는 1.0~15,285 µg/kg까지의 다양한 함유량을 보여주고 있으나 이는 포제 과정을 거쳐 감소할 수도 있을 것으로 예상된다.

위의 결과로 보아 양기석의 미량원소는 ICP를 사용하여 분석할 수밖에 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 함유량뿐만 아니라 저질품의 판단을 위해서도 주원소 함유량 분석 또한 반드시 필요한 것으로 판단된다.

Table 3. Toxic minor compounds analysis of medicinal mineral used as Actinolitum and Actinolitum Preparatum (mg/kg)

| | Pb | As | Cd | Hg(µg/kg) |
|------|-----|------|----|-----------|
| Ac1 | 0 | 0 | 0 | 19.3 |
| Ac2 | 0.4 | 3.5 | 0 | 6.1 |
| Ac3 | 0 | 0 | 0 | 2.6 |
| Ac4 | 1.8 | 0 | 0 | 6.4 |
| Ac5 | 0.5 | 7.5 | 0 | 56.8 |
| Ac6 | 0 | 3.4 | 0 | 1.0 |
| Ac7 | 0 | 5.8 | 0 | 12.1 |
| Ac8 | 0 | 2.8 | 0 | 1096 |
| Ac9 | 0 | 6.8 | 0 | 52.3 |
| Ac10 | 0 | 0.3 | 0 | 21.4 |
| Ac11 | 0 | 7.2 | 0 | 3.3 |
| Ac12 | 0.2 | 8.8 | 0 | 2.9 |
| Ac13 | 0 | 0 | 0 | 18.1 |
| Ac14 | 0 | 6.5 | 0 | 20.9 |
| Ac15 | 0 | 7.8 | 0 | 16.5 |
| Ac16 | 0 | 6.0 | 0 | 16.9 |
| Ac17 | 0 | 4.0 | 0 | 2.4 |
| Ac18 | 0 | 0.7 | 0 | 1899 |
| Ac19 | 0.6 | 0 | 0 | 149.5 |
| Ac20 | 0 | 3.3 | 0 | 4.5 |
| AcP1 | 0 | 17.8 | 0 | 15285 |
| Ac21 | 7.0 | 0 | 0 | 48.8 |

4. 결 론

양기석은 공정서(KHP2007)에 “성상으로 이 약은 불규칙한 기둥 모양 혹은 덩어리로 크기가 고르지 않다. 바깥면은 회백색, 어두운 회색~연한 녹색이고 연한 황갈색의 무늬 또는 꽃무늬가 있으며 광택이 있다. 질은 무겁고 부서지기 쉬우며, 자른면은 고르지 않고 세로로 쪼개면 실과 같은 모양을 나타낸다.”로 기재되어 있다. 수집된 양기석은 가루에서 덩어리(3 cm 이상)까지 고르게 분포하는데 대개 석면상인 덩어리로, 기둥처럼 보이거나, 깨지거나 부서지기 쉬운 형태여서 가루 및 결정이 많다.

XRF를 이용한 주성분 분석에서 Ca는 10.27, Mg는 12.19, Fe는 2.88, Si는 19.53 wt%를 평균 함유하는 것으로 나타났다. 정품 여부를 판단하기 위해 주성분 함량의 평균에서 표준편차의 3배를 빼준 값(Avr-3σ)을 최소 함량으로 설정해 보았다. Fe는 양기석의 종류에 따라 Mg와 호환하여 함유되므로 가변성이 있으며 상대적 함량이 낮아 기준으로 설정하기 어렵다. 이 기준에 의하면 Ac21은 Ca의 함량부족으로 정품인정이 되

지 않는다.

ICP/OES를 이용한 유해 중금속분석에서 Pb, As, Cd는 모든 시료에서 거의 검출되지 않았다. Hg은 대부분의 시료에서는 60 µg/kg 이하로 낮게 나타났으나, Ac8(1,096 µg/kg), Ac18(1,899 µg/kg), AcP1(15,285 µg/kg)의 세 시료에서는 높게 나타났다. 고농도 유해 중금속을 함유한 위의 세 시료 또한 유통에 적합한 한약재로 분류될 수 없다.

양기석은 공정서(KHP2007) Actinolitum으로 “이 약은 규산염광물 투각섬석 또는 그 이중 투각섬석면이다. 이 약은 주로 투각섬석을 함유한다.”라고 규정되어 있다. Actinolite (양기석, 녹섬석, 투각섬석 $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$)은 Tremolite(투섬석, 투각섬석, $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$)의 주성분 중 Mg의 일부가 Fe로 치환된 것이다. 녹섬석과 투섬석의 정확한 구별은 쉽지 않으며, 투섬석의 Fe 함량이 낮아 밝은 색을 띠고 있는 것이 가장 큰 특징이다. 수집된 정품 양기석은 녹섬석과 투섬석이 섞여 있다. 모두 Fe를 함유하고 있으며, Fe 함유량이 상대적으로 높은 Ac3, Ac16, Ac21과 같은 것은 녹색이 진하게 나타나며, 형태적으로 녹섬석과 일치한다.

감사의 글

본 연구는 2012년 상지대학교 교내연구비로 수행되었으며 이에 감사한다.

참고문헌

1. 康秉秀, 徐富一, 崔湖榮. 韓藥炮製와 臨床應用. 영림사. 2003
2. 金基英, 宋昊竣. 韓藥炮製學. 고려의학. 1999.
3. 대한 약전 제 8개정
4. 대한 약전 외 생약(한약) 규격집(2006)
5. 노병규, 송호준. 중금속을 함유한 한약의 본초학적 고찰. 대한본초학회지1990 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.