

# A Study on the Processing Standard of REALGAR

Hwa-Sun Kwak, Young-Ho Byun, Soo-Chan Lee, Hyo-Jeong Lee, Seong-Cheol Park Hye-Sung Kim and Dong-Yeul Kwon\*

College of Pharmacy and Wonkwang-Oriental Medicines Research Institute, Wonkwang University, Iksan, Jeonbuk, 570-749, Korea.

## ABSTRACT

While herbal medicine including mineral herbal medicine mostly provides microelements to the human body thanks to abundant metallic elements, its harmfulness has been raised due to elements of heavy metals. Harmfulness of mineral herbal medicine needs to be analyzed quantitatively as well as qualitatively so that specificity of herbal medicine including mineral herbal medicine can be reflected. Consequently, the following aims should be set up to mineral herbal medicine, REALGAR, standard processing of REALGAR and the standards of processed drugs should be secured.

On the basis of the results of this study, the reasonable measures to develop the processing method and the test method for heavy metals were presented. Such measures are expected to give the following results. First, consumers may take food and medicine without anxiety, and food and medicine may be effectively managed, and the national service may be improved, and also safety against heavy metals may be publicized. Second, as the principal ingredients and microelements of mineral herbal medicine are qualitatively analyzed, such results are expected to contribute to the advance of national analytics for herbal medicine.

**Key words** : Processing Standard, REALGAR

## 서론

웅황(雄黃)은<sup>1)</sup> 『神農本草經』에 수재되어 있다. 辛·溫하고 有毒으로 解毒殺蟲·燥濕祛痰의 효능이 있으며 주로 外用하며 痔瘡腫毒, 濕疹疥癬, 蛇蟲咬傷

등의 증후에 주로 사용하는 外科의 要藥이다. 內服하면 그 毒性으로 하여금 蛔蟲을 驅殺하여 蟲積腹痛을 치료할 수 있으나 그 性이 溫·有毒하므로 內服은 삼가야 하며, 계속 服用하여서는 안 된다. 또한 孕婦나 血虛의 경우에는 忌하며, 內服에는 炮製하여서는 안 되고, 만약 火煅하면 酸化砒素로 변하여 그 毒이 殺人한다. 사용을 할 때는 반드시 포제하여 사용하여야 한다. 상당히 중요한 약재인 雄黃의 炮제법에 관한 내

\* Correspondence: Department of Oriental Pharmacy, College of Pharmacy, Wonkwang-Oriental Medicines Research Institute, Wonkwang University, Iksan, Jeonbuk, 570-749, Korea. Tel: +82-63-850-6802; E-mail: sssimi@wonkwang.ac.kr

용과 규격을 살펴보고자 한다.

### 본론

시중에서 판매되고 있는 옹황을 구입하여 아래의 사항을 비교 검토하였다.

**1. 옹황의 한국과 중국 옹황 공정서의 비교**  
 공정서 비교연구는 대한약전의 한약(생약)규격집(2007년도)와 중국약전(2005년도)을 비교 검토하였다 <표 1>.

<표 1> 옹황의 한국과 중국 공정서의 비교

	대한약전의 한약(생약)규격집, 2007년도	중국약전, 2005년도
정의	이 약은 황화광물 계관석이다. 이 약은 정량할 때 이황화비소(As <sub>2</sub> S <sub>2</sub> : 213.97) 90.0 % 이상을 함유한다.	이 약은 황화물류(硫化物類)광물 옹황족(雄黃族) 옹황으로 주로 이황화비소(AS <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )을 함유하고 있다. 채굴 후 이물을 제거한다.
성상	이 약은 불규칙한 덩어리 또는 분말상으로 짙은 적색 ~ 등적색이다. 덩어리 바깥면에는 연한 등적색의 가루가 덮혀 있다. 부서진 면은 수지 모양의 광택이 있으며 작은 구멍이 있고 무겁다. 손으로 만지면 등황색의 가루가 묻어난다. 이 약은 특이한 냄새가 있고 맛은 텁텁하다.	이 약은 괴상 혹은 입상의 집합체로 불규칙한 덩어리이다. 짙은 홍색 혹은 등홍색, 조흔은 담주홍색, 정면은 금강석모양의 광택이 있다. 짙은 물러서 쉽게 부서지고 단면은 수지모양의 광택이 난다. 특이한 악취가 조금 나고 맛은 담백하다. 정광분(精鑛粉)은 분말모양 혹은 분말집합체이고 짙은 성기고 무르며, 손으로 집으면 바로 가루가 된다. 등홍색이며 무광택이다.
확인 시험	1. 이 약의 가루 10 mg을 달아 물을 넣어 적신 다음 질산칼륨의 질산포화용액 2 mL를 넣어 녹이고 질산은시액 몇 방울을 넣으면 흰색의 침전이 생긴다. 방치한 다음 상정액을 버리고 다시 물 2 mL를 넣을 때 침전은 녹지 않는다. 2. 이 약의 가루 0.2 g을 달아 도가니에 넣어 가열용융시키면 흰색 또는 황색의 화염이 생긴다. 유리덮개로 덮으면 흰색의 냉각물이 생긴다. 이것을 소량 취하여 시험관에 넣고 물을 넣어 끓이면서 녹이고 황화수소시액 4 방울을 넣으면 곧 황색이 나타난다. 여기에 묽은염산을 넣으면 황색의 고리모양의 침전이 생긴다. 이 침전은 탄산암모늄시액에 다시 녹는다.	1. 이 약의 분말 10mg을 취하고 물을 가하여 적신후 염소산칼륨을 가하여 포화된 질산 2ml을 가하여 용해후 염화바륨시액을 가하고 대량의 백색침전물이 생긴다. 놓아둔 후 상층의 산액을 따라버리고 혼든다. 침전물은 용해되지 않는다. 2. 이 약의 분말 0.2g을 취하여 도가니에 넣고 가열용해하여 백색 혹은 황백색의 화염이 생긴다. 백색의 짙은 연기가 난다. 유리편을 취하여 덮은후 백색의 응고물을 소량 끊어서 취하고 시험관내에 넣고 물을 넣고 끊어 용해시킨다. 필요 시에는 여과, 용액 황화수소시액 몇 방울을 가하면 바로 황색이 나타난다. 묽은 염산을 가하면 황색의 솜모양 침전물이 생긴다. 다시 탄산암모늄시액을 가하면 침전물을 다시 용해시킨다.
순도 시험	비소 : 이 약의 가루 0.94 g을 달아 묽은 염산 20 mL를 넣고 30 분 동안 잘 흔들어 섞은 다음 여과하고 잔류물은 묽은염산 10 mL씩 2 회 반복 조작하여 여액 및 세액을 합하여 물로 정확하게 500 mL로 한다. 이 액 10 mL를 정확하게 취하여 물을 넣어 100 mL로 하고 이 액 2 mL를 취하여 대한약전 일반시험법 비소시험 제1법에 따라 시험할 때 0.5 % 이상 섞여 있지 않다.	Arsenic Trioxide : 이 약의 적당량을 취하여 갈아서 정밀하게 0.94g을 재어서 취한 후 묽은 염산20ml을 가하여 30분동안 계속 젓고 여과하고 잔사에 묽은 염산을 이용해서 매번 10ml씩 두 번 씻는다. 세액과 여액을 합쳐서 500ml 플라스크에 넣고 물을 눈금까지 가하고 고르게 혼든다. 10ml를 정밀하게 취하여 100ml 플라스크에 넣고 물을 눈금까지 넣고 고르게 흔들어 2ml를 정밀하게 무게를 재어 취하고 염산5ml와 물 21ml를 가한다. 비소시험법(부록 IX F 제1법)에 따라 검사하여 나타나는 신반(神斑)색은 표준 신반보다 짙으면 안 된다.

	대한약전외 한약(생약)규격집, 2007년도	중국약전, 2005년도
함량 측정	이 약의 가루 약 0.1 g을 정밀하게 달아 250 mL 분해플라스크에 넣고 황산칼륨 1 g, 황산암모늄 2 g 및 황산 8 mL를 넣은 다음 용액이 맑을 때까지 가열한다. 방치한 다음 물 50 mL를 넣는다. 다시 5 ~ 10 분 끓인 다음 식혀서 전분시액 2 방울을 넣고 0.5 mol/L 수산화나트륨액으로 적색이 될 때까지 적정한 다음 0.25 mol/L 황산으로 무색이 될 때까지 중화적정한다. 이 액에 중탄산나트륨 5 g을 넣어 녹이고 0.05 mol/L 요오드액으로 적정한다 (지시약 : 전분시액 2 mL). 같은 방법으로 공시험을 하여 보정한다. 0.05 mol/L 요오드액 1 mL = 5.348 mg As <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	이 약의 분말 약 0.1g을 취하여 정밀히 무게를 재어 250ml의 마개가 있는 플라스크에 넣고 황산칼륨1g, 황산암모늄 2g과 황산 8ml를 가하고 직접 불로 용액이 맑고 투명해질 때까지 가열한다. 냉각시키고 물 50ml을 천천히 가하고 가열하여 3~5분정도 약하게 끓이고 식혀서 Phenol phthalein 지시액 두 방울을 가한다. 수산화 나트륨용액(40→100)을 이용하여 엷은 홍색이 나타날 때까지 중화하여 방냉하고 0.25 mol/L 황산용액을 이용하여 퇴색할 때까지 중화시키고 중탄산나트륨 5g을 가하여 고르게 흔든 후 요드적정액(0.1mol/L)을 적정 하고 종점에 가까워질때 전분지시액 2ml를 가하고 용액이 자남색이 나타날때까지 적정한다. 매 1ml 요드적정액(0.1mol/L)은 5.348mg의 이황화비소 (AS <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )에 상당하다.
포제	-	응황분 응황을 취하여 수비법(부록 II D)에 따라 수비하고 그늘에서 말린다. 분말을 적당량취하고 상술한 Arsenic Trioxide 검사조항의 방법에 따라 검사하며 규정에 부합하여야 한다.
성미 및 귀경	-	맵고 성질은 온(溫)하고 독(毒)이 있다. 간(肝), 대장(大腸)경으로 귀경한다.
효능 및 효과	-	해독살충(解毒殺蟲), 조습거담(燥濕祛痰), 절학(截瘡)한다. 응종정창(癰腫疔瘡), 사충교상(蛇蟲咬傷), 충적복통(蟲積腹痛), 경간(驚癇), 학질(瘡疾)에 쓰인다.
용법 및 용량	-	0.05-0.1g, 환이나 산제에 넣어 사용한다. 외용은 적당량을 그늘려 환부에 바른다.
저장	-	건조한 곳에 밀폐하여 보관한다.

과 잡질을 제거하여 약물의 순도를 올린다.

## 2. 응황의 중국 역대 포제서 내용

응황의 각종 포제서적의 포제법 내용을 살펴보면 아래와 같다.

1) 河南省中藥材炮制規範.修訂本<sup>2)</sup> : 수비하여 독성물질과 잡질을 제거하여 약물의 순도를 올린다.

2) 浙江省中藥炮制規範<sup>3)</sup> : 수비하여 독성물질과 잡질을 제거하여 약물의 순도를 올린다. 80크기 체(직경이 0.180mm)로 여과한다.

3) 江蘇省中藥飲片炮制規範<sup>4)</sup> : 수비하여 독성물질

4) 江西省中藥炮制規範<sup>5)</sup> : 응황의 극세분말을 취하거나 혹은 미세 분말을 약 사발에 넣고 물을 가해 간 다음 하루 밤동안 방치하고 뜨거운 물을 1번 가하여 고루 썬 다음 다음 날 현탁액을 취한다(이러한 것을 5-7회 반복). 현탁액 한 곳에 모아 침전시키고 그 침전물을 말려 미세 분말로 한다.

5) 湖南省中藥材炮制規範<sup>6)</sup> : 수비하여 독성물질과 잡질을 제거하여 약물의 순도를 올린다.

6) 上海市中藥飲片炮制規範<sup>7)</sup> : 잡질을 제거한 약을

갈아 100크기 체(직경이 0.154mm)로 여과한다.

7) 福建省中藥炮制規範<sup>8)</sup> : 수비하여 독성물질과 잡질을 제거하여 약물의 순도를 올린다.

8) 全國中藥炮制規範<sup>9)</sup> : 수비하여 독성물질과 잡질을 제거하여 약물의 순도를 올린다.

9) 湖北省中草藥炮制規範<sup>10)</sup> : 수비하여 독성물질과 잡질을 제거하여 약물의 순도를 올린다.

10) 中藥炮制与臨床應用<sup>11)</sup> : 수비하여 독성물질과 잡질을 제거하여 약물의 순도를 올린다.

11) 歷代中藥炮製法匯典<sup>12-13)</sup>

(1) 절 제 : 수비

응황을 가루내어 미세분말 혹은 응황을 분쇄한 후 적당량의 물을 가하고 같이 세밀하게 간 다음 물을 다시 가한 후 교반하고 현탁액을 취한다음 아래에 침전한 것을 위의 방법으로 수 차례 진행하여 잡질을 제거하고 현탁액을 함께 둔다. 방치한 후 침전을 취하여 말리고 가루낸다. 이렇게 한 것을 응황분이라 한다.(중국약전 85년).

(2) 포 자 : 대산두비제(大蒜頭飛製)

응황분을 약사발에 넣고 대산두물을 가하고 다시 맑은 물을 가하여 소리가 나지 않을 때까지 간다. 100kg의 응황에 대산두 4.8kg을 사용한다.(집성)

12) 중약통보 : 주성분은  $AsO_2$ 인데 일반적으로

$AsO_3$  등의 잡질이 존재한다. 이 측정을 희염산법으로 하는 것을 연구하였다.

13) 중성약연구 : 수비법의 사용한 물의 양과  $AsO_3$ 의 함량을 줄일 수 있다.

14) 중약통보 : 응황중의 납(0.01%), 바륨(0.03%)을 화합반정량광분석법으로 확인하였다

### 3. 응황의 형태학적 특징

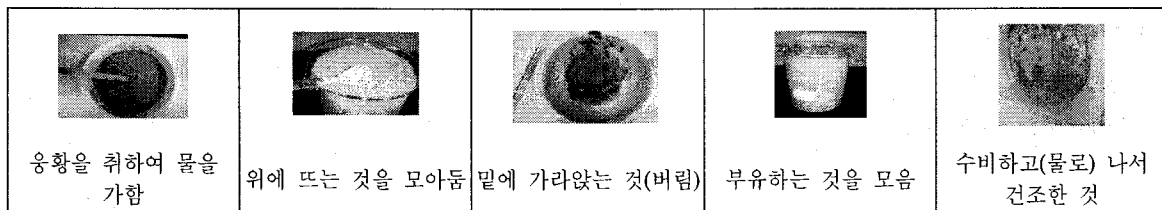
포제전의 응황은 불규칙한 덩어리 또는 분말상으로 질은 적색 - 등적색이다. 덩어리 바깥면에는 연한 등적색의 가루가 덮여 있다. 부서진 면은 수지 모양의 광택이 있으며 작은 구멍이 있고 무겁다. 손으로 만지면 등황색의 가루가 묻어난다. 또한 특이한 냄새가 있고 맛은 텁텁하다.

### 4. 응황의 XRD실험

실험에 사용한 분석기의 조건은 아래와 같다(모델명 : Phillips(MPD), high Voltage : 40kV/30mA. angle : 3-65°). 정품으로 확인된 것만을 실험에 사용하였다.

### 5. 포제방법

응황의 포제법은 아래와 같은 수비법(水飛法, Powder-refining method with water)을 사용하였다 <그림 1>.



<그림 1> 응황의 수비법 절차

**6. 확인시험**

중국약전 확인시험항의 조건은 아래와 같다.

1) 이 약의 분말 10mg을 취하고 물을 가하여 적신 후 염소산칼륨을 가하여 포화된 질산 2ml을 가하여 용해 후 염화바륨시액을 가하고 대량의 백색침전물이 생긴다. 놓아둔 후 상층의 산액을 따라버리고 흔든다. 침전물은 용해되지 않는다.

2) 이약의 분말 0.2g을 취하여 도가니에 넣고 가열 용해하여 백색 혹은 황백색의 화염이 생긴다. 백색의 질은 연기가 난다. 유리편을 취하여 덮은 후 백색의 응고물을 소량 긁어서 취하고 시험관내에 넣고 물을 넣고 끓여 용해시킨다. 필요시에는 여과, 용액 황화수소시액 몇 방울을 가하면 바로 황색이 나타난다. 묽은 염산을 가하면 황색의 솜 모양 침전물이 생긴다. 다시 탄산암모늄시액을 가하면 침전물을 다시 용해시킨다.

**결론 및 토론**

물로 수비하여 건조하는 방법이 우수하였으며,  $As_2S_2$ 가 90%미만인 포제품을 사용하였을 때 4회 이상 포제를 하면 함량에서 양호한 결과를 보여 주었고,  $As_2S_2$ 가 90%이상인 포제품을 사용하였을 때 포제 횟수와 상관없이 함량에서 양호한 결과를 보여 주었다. 따라서 포제를 거쳐 순수한 성분을 취하고 불순물(중금속 등)을 제거하여 약효를 높이는 작용을 한다고 할 수 있다.

**1. 옹황의 한국과 중국 옹황 공정서의 비교**

공정서 비교연구는 대한약전의 한약(생약)규격집(2007년도)와 중국약전(2005년도)을 비교 검토하였다. 정의에서 대한약전은 이황화비소( $As_2S_2$  : 213.97) 90.0 % 이상을 함유한다는 규정이 있고 중국약전의 경우는 이황화비소( $As_2S_2$ )을 함유하고 있고, 채굴 후 이물을 제거한다라 규정되어져 있다. 또한, 포제, 성미, 귀경, 효능, 효과, 용법, 용량, 저장항은 중국 약전에 기록이 되어 있다.

**2. 옹황의 중국 역대 포제서 내용**

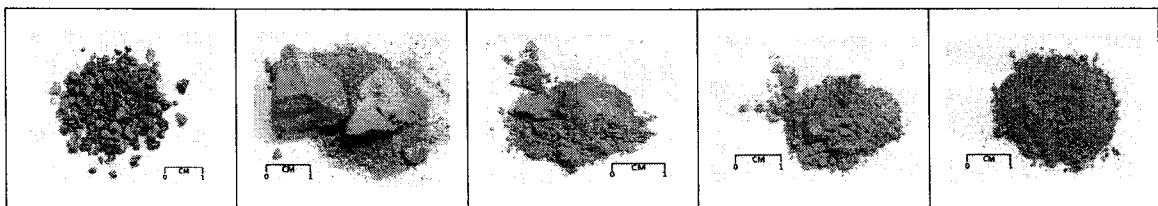
옹황의 각종 포제서적의 포제법 내용을 살펴보면 다양한 방법과 각각 방법이 기재되어 있다. 가루내어 미세분말 후 옹황을 분쇄한 후 적당량의 물을 가하고 같이 세밀하게 가는 수비법이 가장 통용되는 방법임을 알 수 있다.

**3. 옹황의 형태학적 특징**

시중에 판매되는 옹황은 대부분이 불규칙한 덩어리와 분말상이 같이 존재하는 형태로 판매되고 있었다. 아래는 시중의 판매되는 옹황의 포제 전에 형태이다. <그림 2>.

**4. 옹황의 XRD실험**

XRD는 모델명 : Phillips(MPD), high Voltage : 40kV/30mA. angle : 3-65°에서 조작하였으며,  $As_2S_2$ 의 함유여부를 확인하여 XRD 그래프상에 포함되어있으면 진품으로, 하여 실험에 사용하였다. 아래의 것



<그림 2> 옹황의 형태

은 정품 옹황의 XRD 그래프이다<그림 3>.

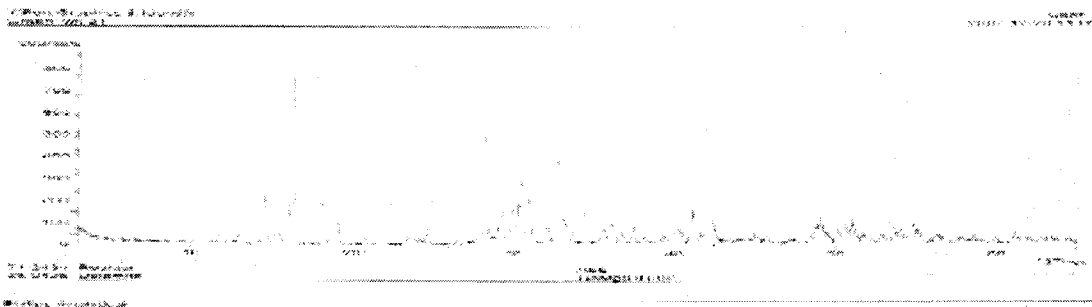
### 5. 포제법

포제방법은 수비법(水飛法, Powder-refining method with water)을 사용하였고 상세한 내용은 아래와 같다. 옹황의 무게를 정밀하게 측정된 후, 약사발에 넣고 40배 분량의 물을 여러 번 나누어 넣으면서 막자로 교반한다(처음에는 옹황이 푹 잠기도록 3차 증류수를 가한 다음 막자로 분쇄한다). 증류수와 옹황의 현탁액상태로 인해, 옹황의 분쇄상태를 확인할 수 없기에 막자를 이용하여 약사발의 바닥을 지그시 누른 후에 약사발의 벽면으로 긁어 올려 확인한다. 완전히 분쇄되었다고 판단되면, 잠시 교반을 중지하고 기다린다. 그 후에 옹황이 붉은 색의 현탁액상태에서 옅은 색을 띠기 시작할 무렵, 가라앉은 무거운 분말들을 제외한 '上層液'만을 비커로 조심히 옮겨 담는다. (단시간에 가라앉으므로 주의한다. 장시간 방치할시, 중금속이외의 유효성분 또한 갈아 앉게 될 수 있으므로 이 또한 주의하여야 한다). 비커로 옮겨 담은 현탁액상태의 옹황을 3분

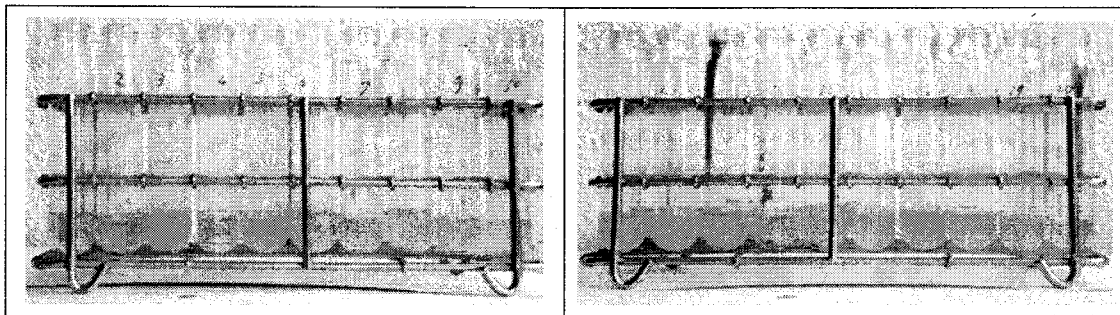
정도 방치하여, '上層液'만을 다시 취하여 1차 '水飛品'으로 한다. 비커에서 가라앉은 옹황분말은 다시 약사발로 모아 40배 분량의 물을 여러 번 나누어 넣어 다시 수비한다(1차 수비법 도중, 비커에 가라앉은 분말은 분쇄가 잘 되지 않아 가라앉은 것일 수도 있고 또는 중금속이어서 가라앉은 것일 수도 있기 때문에 재사용에 주의한다). 다시 막자를 이용하여 교반을 충분히 해준 후, 잠시 교반을 중지하고 기다린다. 1차와 마찬가지로, 옹황이 붉은 색의 현탁액상태에서 옅은 색을 띠기 시작할 무렵, 가라앉은 무거운 분말들을 제외한 '上層液'만을 비커로 조심히 옮겨 담는다. 옮겨 담은 현탁액상태의 옹황을 3분정도 방치하여, '上層液'만을 다시 취하여 2차 '水飛品'으로 한다. 기술한 방법대로 반복 시행하여 여러 차례의 각각 다른 품질의 옹황을 얻을 수 있다.

### 6. 확인시험

중국약전 확인시험항의 조건으로 한 실험에서는 아래와 같이 나타났다<그림 4>.



<그림 3> 옹황의 XRD 그래프



<그림 4> 옹황의 확인시험

## 감사의 글

본 연구는 2007년 식품의약품안전청 연구개발과제 (광물성 생약의 포제 규격 연구 (I), 07092생약안311)의 연구개발비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 서부일 등, 임상한방본초학, 1997.
2. 河南省中藥材炮制規範.修訂本,《鄭州:河南科學技術出版社》,河南省衛生廳, 1982.
3. 浙江省中藥炮制規範,《杭州:浙江科學技術出版社》,浙江省衛生廳, 1985.
4. 江蘇省中藥飲片炮制規範,江蘇省衛生局, 1980.
5. 江西省中藥炮制規範,《上海:上海科學技術出版社》,江西省衛生廳, 1991
6. 湖南省中藥材炮制規範,《長沙:湖南科學技術出版社》,湖南省衛生廳, 1983.
7. 上海市中藥飲片炮制規範,《上海:上海科學技術出版社》,上海市衛生局 1980.
8. 福建省中藥炮制規範,《福州:福建科學技術出版社》,福建省衛生廳 1988.
9. 全國中藥炮制規範,《北京:人民衛生出版社》,衛生部藥政管理局, 1988.
10. 湖北省中草藥炮制規範,《湖北科學技術出版社》,湖北省衛生局, 1983.
11. 中藥炮制与臨床應用,四川科學技術出版社, 1992.
12. 歷代中藥炮製法匯典 現代,江西科學技術出版社, 1998.
13. 歷代中藥炮製法匯典 古代,江西科學技術出版社, 1998.