

鑛物性 漢藥에 關한 研究 (IV)

唐信石, 土信石, 雄黃 및 礬石에 關한 研究

李 殷 玉*

(Received June 30, 1969)

Eun OkK Lee: Studies on Inorganic Chinese
Drugs in Korea (IV)

Studies on Tang-Shin-Suk, Toh-Shin-suk, Woong-whang and Yeh-suk.

As a part of series of "Studies on Inorganic Chinese Drugs in Korea," four arsenic mineral Chinese drugs were analyzed by emission spectrographic method, and also were studied crystallographically by X-ray diffraction method. The following results were revealed:

- 1) Tang-shin-suk was not a Native arsenic but a Arsenolite which containing 94% of As_2O_3 .
- 2) Toh-shin-suk was Crude Aluminum silicate
- 3) Woong-whang was a Realgar As_2S_2 .
- 4) Yeh-suk was a Ca-Al-Silicate which was mixed with α -quartz contaminated by Iron compound and trace amount of Arsenic. It was not verified that the presence of Arsenopyrite $FeAsS$ which has been believed as a main component of Yeh-suk by a Japanese author Wakimizu, nor the presence of Arsenolite which was reported by Masutomi.

結 論

著者は韓國에서 使用되고 있는 鑛物性 漢藥中 靈砂¹⁾ 輕粉, 白靈砂²⁾ 秋石³⁾에 대하여 漢方醫學的 製法 및 化學的 組成에 대하여 研究 報告하였으며 本研究에서는 鑛物性 漢藥中 漢方에서 毒藥으로 取扱되고 있는 唐信石, 土信石, 雄黃 및 礬石에 대하여 *Emission Spectrographic Analysis* 및 X線 回折法에 依한 組成 및 結晶 研究를 實施하였다.

1) 唐 信 石

信石의 一種으로 中國産을 唐信石이라 하고 國産을 土信石이라고 한다. 本草綱目⁴⁾에서는 信石을 砒石이라 하고 그 釋名에 「信石 人言(綱目)生者名 砒黃 鍊者名 砒霜」이라 하였고

* College of Pharmacy, Sook Myung Women's University

또 「時珍曰 砒性猛如貔故名惟出信州故人呼爲信石而又隱信字爲人言」이라 記載되어 있는바 藥性이 猛獸「비류(貔貅)」처럼 猛毒이라고 하여 이름을 「비(砒) 또는 (礨)」라고 命名하였다는가 產地인 信州를 따서 「信石」이라고도 하였으나 「信」字를 隱語로 表示하기 爲해서 破字인 「人言」으로 稱하기도 한다는 記載는 藥學史的으로 興味있는 일이라고 아니할 수 없다. 用途는 本草綱目的 主治條를 보면

「治瘡疾…帶之蚤虱…蝕癰疽敗肉枯痔 殺蟲 殺人及 禽獸」라 되어 있어 砒素化合物이 原蟲疾患의 化學療法劑로 使用되고 亞砒酸이 腐蝕劑 殺蟲, 殺鼠劑 등으로 應用되는 現代의 藥理와 符合됨을 알 수 있다. 現在 國內 漢方에서는 信石을 膏藥, 殺鼠, 殺蟲劑 등으로 使用하고 있다. 砒石 即 信石의 基源物質에 대해서는 脇水⁵⁾는 砒 또는 自然砒(Native Arsenic)라고 하였고 韓大錫⁶⁾은 砒霜 As_2O_3 라고 하였고 益富⁶⁾는 脇水의 考證을 反駁하여 特性礬石과 같이 不純物을 含有하는 砒華 As_2O_3 에 該當하며 一名 砒黃이라고 한다고 하였다. 朝鮮鑛物誌⁷⁾에 依하면 砒華는 Arsenolite 또는 Arseblüte 라는 砒素鑛石으로써 組成은 As=76%, O=24% 결국 As_2O_3 라고 記載하고 있으며 國內產地는 咸鏡北道 會寧郡八乙 面細洞(榛洞)을 記錄하고 있다.

3) 土 信 石

上記한바에 依하여 國產 砒石을 稱하는 것이다.

3) 雄 黃

中國에서 古來로 神仙藥으로 常用되고 本草綱目的 主治에는, 毒熱鼠癩惡瘡疽痔死膿殺精物 惡鬼邪氣百蟲毒勝五兵 鍊食之輕身神仙

(本經)……治瘡疾毒熱伏暑泄痢酒飲成癖驚癩頭風眩暈化腹中瘀血殺勞蟲疳蟲(時珍)」으로 되어 있다.

脇水는 雄黃을 二硫化砒素 Realgar(As_2S_2)로 考證하고 鷄冠石을 別名이라고 하였는바 雄黃, 雌黃, 鷄冠石, 石黃 등 名稱間의 混同使用이 往往 文獻上에 나타나고 있으며 益富⁶⁾, 和田⁶⁾, 章鴻釗⁹⁾ 등이 其例이다.

著者는 國內에서 求得한 雄黃(鷄冠石)을 分析한 結果 Realgar As_2S_2 임을 確認하였으므로 雌黃은 orpiment As_2S_3 이며 石黃은 雄黃의 또 하나의 別名이지 雌黃의 別名이 아님을 結論的으로 말하고자 한다.

朝鮮鑛物誌⁷⁾에 依하면 雄黃(鷄冠石)은 咸鏡北道 富寧郡觀海面水洞 金山에서 產出 및 其組成 AsS, S=29.9%, As=70.1%가 記載되고 있다.

4) 礬 石

脇水⁴⁾는 礬石은 Arsenopyrite(硫砒鐵鑛) $FeAsS$ 이라고 하였으며 益富⁶⁾는 束纖維狀의 砒華가 아닌가 推測하고 있다.

主治는 毒熱을 除하고 鼠癩, 蝕死肌, 風痺, 腹中, 堅癖 明目하며 久服하면 筋攣을 發하고 不鍊服하면 人, 百獸를 殺한다고 되어 있다.

現在 韓國에서는 거의 使用되고 있지않아 겨우 一個處에서 在庫品을 求得하여 材料로 할

수 있었을 뿐이었다.

實 驗

1) 材 料

本研究에서 사용한 礦物性 漢藥은 唐信石, 雄黃은 中國産이고 礬石, 土信石은 江原道 旌善郡 新東面 鑛山에서 求한 것이다.

2) 實驗機器

a) Emission Spectrograph 裝置.....Jarrel Ash Co. 製

操作條件: 220 volt, 7A, DC Arc, slit 15μ Grating 600 2200\AA ~ 3500\AA

b) X 線 回折裝置.....自記式 X 線回折裝置(美國 philip 社製 water cooled X-ray Diffraction unit)

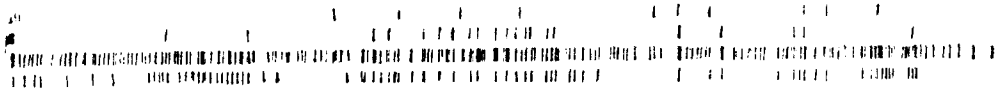
測定條件: 25°C , Target Cu $K\alpha$ (Ni filter 使用) 走査速度 $2^{\circ}/\text{min}$ 2θ 의 $5\sim 60^{\circ}$ 範圍를 測定
測定結果를 ASTM 의 X-ray powder data 와 對照하여 結晶型을 求하였다.

3) 實驗結果

Data of Spectrographic Analysis

Tang-shin-suk		Toh-shin-sk		Woong-whang		Yeh-suk	
Composition	%	Composition	%	Composition	%	Composition	%
AS ₂ O ₃	94.02	SiO ₂	58.88	AS	53.37	SiO ₂	56.14
S	0.94	Al ₂ O ₃	18.03	S	28.32	Al ₂ O ₃	16.57
Sb	0.82	CaO	8.12	CaO	1.78	Fe ₂ O ₃	15.37
SiO ₂	0.05	Na	2.50	Sb	0.73	CaO	5.49
Zn	0.05	Fe ₂ O ₃	0.48	SiO ₂	0.64	MgO	4.80
V	0.05	S	0.26	Mn	0.30	Mn	1.06
B	0.02	MgO	0.15	Na	0.10	Na	0.83
Ti	0.01	Mn	0.10	Ti	0.72	Ti	0.72
其他物質	少量	Ti	0.06	Zn	0.07	V	0.45
		K	0.03	Fe ₂ O ₃	0.05	Ni	0.40
		V	0.03	Cu	0.05	AS	0.30
		Cu	0.03	Al ₂ O ₃	0.03	K	0.15
		Pb	0.03	K	0.03	Zn	0.12
		Ig. Loss	12.34	Ni	0.02	S	0.08
				V	0.01	Cu	0.08
				Pb	0.01	Cr	0.04
				※ Ig. Loss	12.10	Ig. Loss	1.24
Total	96.00	Total	101.07	Total	97.71	Total	103.84

※ Ignition loss 900°C에서 一定量の檢體를 1時間 태울때의 減量 主로 水分 有機物質 揮發性 物質等이 除去된다.



첫째 : 唐信石

둘째 : 土信石

셋째 : 礬石

네째 : 雄黃

考 察

砒石 即 信石의 基原物質에 대해서는 前述한대로 여러가지 主張이 있으나 朝鮮鑛物誌⁷⁾에 記載된 砒華의 組成과 皮殼狀을 하며 帶黃灰色 및 帶褐灰色이고 表面은 樹脂狀 光澤을 갖고 있다는 性狀과 比較할때 $As=71.23\%$, $As_2O_3=94\%$ 이고 其他 不純物이 있음을 明白히 하고 X-ray 回折像으로 Arsenolite임을 확인한 著者의 實驗 結果로 보아 益富의 推測이 타당함을 알 수 있다. 또한 土信石에 對한 實驗結果는 唐信石과 組成이 類似치 않음을 確認하였으며 礬石도 腦水⁸⁾ 益富⁹⁾의 推測이 잘못으로 確認되었으나 礬石은 現在 使用이 거의 없다싶이 하므로 土信石과 同一하게 漢藥研究의 特殊性을 考慮하여 좀더 古石 모집을 하여 確認하는 것이 좋다고 生覺된다. 雄黃은 融點이 310°C이므로 寸불에 依하여 容易하게 熔融되므로 옛날 부터 愛玩用이나 魔鬼를 쫓는 藥으로 使用되었던 記錄을 많이 볼 수 있다. 그런데 雄黃, 雌黃 鷄冠石 石黃 等 名稱間의 混同, 使用이 往往 文獻上에 나타나고 있으며 우리나라 史記에는 現在 漢方에서 使用되고 있는 雄黃(realgar) 雌黃(orpiment)이 記載되고 있다.¹⁰⁾ 그런데도 불구하고 우리나라의 著名한 書籍 辭典 文獻等에 誤用된 雄黃 石黃을 orpiment로 記載하고 있다. 著者의 實驗結果 雄黃 As_2S_2 로 確定되었으므로 雄黃 realgar 雌黃 orpiment로 하는 것이 타당하지 않을까 생각된다.

結 論

1. 韓國에서 市販되고 있는 唐信石은 帶褐黃色의 不純한 砒華이다.
2. 土信石은 不純 Alumium silicate이다.
3. 韓國에서 市販되고 있는 雄黃은 Realgar As_2S_2 이다.
4. 礬石은 Arsenopyrite나 Arsenolite와는 組成이 다른 不純 α -quartz이다.

本 研究를 始終 懇篤하게 指導하여 주신 恩師 洪文和 教授에게 深謝를 드리며 Emission Spectrograph를 貸與하신 地質調查所 當局에 感謝코저 한다.

References

1. 李殷玉; 靈砂에 關한 研究 藥學會誌 5, 58 (1960)
2. 李殷玉; 白靈砂에 關한 研究 藥學會誌 5, 62 (1960)
3. 李殷玉; 秋石에 關한 研究 淑大論文集 5, 263 (1965)

4. 脇 水; 頭註日譯 本草綱目(春陽堂版) 第3冊 349, 365, 537, 528 (1929)
5. 劉, 韓; 本草學 305 (1964)
6. 益 富; 正倉院藥物を 中心と する 古代石藥の 研究 100, 178, 198 (1955)
7. 津 田; 朝鮮礦物誌 12, 71 (1941)
8. 和 田; 日本礦物誌 (1904)
9. 章鴻釗; 石 雅 (1921)
10. 川 崎; 古文献に 顯はれたる 朝鮮礦産物 19 (934)