

白石脂의 品質標準 設定을 위한 藥用鑛物學的 研究

박맹언^{1#}, 성규열¹, 김필근¹, 김창민², 이부균², 최용선², 정용수², 이장천^{2*}

1: 부경대학교 환경지질학과, 2: 상지대학교 한의과대학 본초방제학 교실

Mineralogical Studies for the Standadization of the *Kaolinitum*

Maeng-Eon Park^{1#}, Kyu-Youl Sung¹, Pil-Geun Kim¹, Chang-Min Kim²,
Boo-Kyun Lee², Yong-Sun Choi², Yong-Soo Jung², Jang-Cheon Lee^{2*}

1: Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

2: Department of Herb-prescriptionology, college of Korean Medicine, Sang Ji University, Woosan, Wonju, Gangwon, Korea

ABSTRACT

Objectives : This study was carried out to characterize the "Kaolinitum" used as mineral medicine before and after physical and chemical manipulation.

Methods : The mineralogy of the original raw kaolinitumes with different localities was identified by X-ray diffraction analysis. The concentrations of major, minor and trace elements of samples, furthermore, measured by the X-ray fluorescence spectrometer (XRF) and inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS). In order to understand the variety of kaolinitum after thermal treatment, the differential thermal analysis (DTA) and the thermo-gravimetric analysis (TGA) were carried out.

Results : According to the result of X-ray diffraction analysis, the kaolinitumes are composed of calcite, alunite and quartz. Si and Al are the major ions and heavy metals such as Cd, Cr, Pb, Zn, As, Ni and Cu are included in the kaolinitumes as trace ions. The concentration of these metals in the samples decreased after physical and chemical manipulation. The weight of kaolinitum was also decreased at 50 0°C and about 700°C during experiment of TGA.

Conclusion : The results of this study can be used to provide the scientific basis of the medical usage of kaolinitum.

Key words : kaolinitum, mineral medicine, manipulation, scientific basis

*교신저자: 이장천, 상지대학교 한의과대학 본초방제학 교실

· Tel: 033-730-0663 · E-mail: jcl7788@sangji.ac.kr

#제1저자: 박맹언, 부경대학교 환경지질학과

· Tel: 018-575-7752 · E-mail: mepark@pknu.ac.kr

· 접수 : 2006년 11월 15일 · 수정 : 2006년 11월 27일 · 채택 : 2006년 12월 20일

서론

백석지는 白疔, 白陶土, 高嶺土로도 불리며, 한의학에서 포제하여 황달, 설사, 장질환 등의 치료에 활용된다³⁾. 백석지 이외의 석지는 오색석지로 분류되는데 미량의 적철석이 함유되어 적색이나 황색을 띠는 적석지 및 황석지 등으로 구분한다. 색깔은 미량으로 함유되는 광물의 종류와 함량에 따라 다양한 색을 띤다⁵⁾.

광물약으로 활용되는 백석지는 중국의 산서, 산둥, 하남, 하북 강소, 요령 등이 주요산지이며, 국내에서는 경상남도 하동, 산청, 양산 및 밀양을 비롯하여 경기도 이천 등 여러 지역에서 산출된다. 시중에서 판매되는 대다수의 백석지는 불규칙한 토상광택을 띠는 백색의 카오리나이트로 구성되며, 철산화물에 의한 반점을 지닌다.

백석지의 광물학적 특성은 주로 장석류 광물의 풍화작용에 의한 2차 기원의 퇴적층과 열수변질작용에 의해 형성되며, 카오리나이트, 수운모, 할로이사이트를 비롯하여 소량의 적철석 등으로 구성되어 있다^{6,9,10)}. 광물약으로 활용되는 석지 종류는 주로 층상 규산염광물로서 풍화작용의 초기단계의 산물로서 결정도가 증가함에 따라 카오리나이트(kaolinite)나 디카이트(dickite)로 전이된다²⁾. 백석지의 주성분 광물 중의 할로이사이트는 7Å형과 격자사이에 물분자층을 지닌 10Å형으로 분류되며, 10Å형 할로이사이트는 가열하거나 진공상태에 두면 층간에 위치한 물이 제거되어 격자간격이 줄어든다. 결정형은 일반적으로 튜브형이 많으나 구형과 판상을 비롯한 다양한 형태를 가지기도 한다. 주성분 원소는 점토광물에 의한 Al, Si 이외에 소량의 Fe, K, Mg, Ti 등의 성분이 함유된다. 비중은 2.0-2.6, 경도는 1-3이다.

백석지는 주요구성인 점토광물에 의해 혀에 붙는 느낌이 나고 가소성을 갖는다. 비표면적, 표면전하 및 양이온교환능력이 높기 때문에 많은 양의 금속이온을 흡착하며, 이러한 흡착특성은 광물생약 내에서 미량으로 함유되어있는 중금속의 농도를 저감시키고 제거하는 효과를 지니게 된다^{14,15)}.

백석지의 용법은 氣味는 甘, 酸, 平, 無毒하여 적석지와 함께 임상에서 흔히 이용되고, 특성과 용법 등은 중국광물약연구⁹⁾, 중국광물약¹⁰⁾, 동의보감¹²⁾ 등에 수록되어있다. 주로 포제하여 이용하며, 한의학에서는 황달, 설사, 중기와 상처치료에 쓰인다.

백석지는 괴상집합체, 입자와 분발 혼합체 및 미세 분말로 구분되며, 그 중 임상에서 이용되는 것은 대

부분 미세분말로써 구성광물의 종류와 함량에 의해 물리적 성질과 흡착, 양이온 교환능 등의 특성이 달라진다. 주 구성광물인 카오리나이트는 알칼리에 용해되며, 하제에 의해 규소와 알루미늄의 용출이 생약에 비해 증가한다. 주요 활용예로는 萬全丸, 紫霜丸 등의 제조에 사용한다. 그 외에 적석지와 유사한 용도로써 白龍丸, 禹餘糧湯, 桃花湯 등의 제조에도 쓰인다^{9,10)}.

이 연구에서는 광물성 한약재의 품질표준설정에 필요한 자료를 구축하기 위하여 중국 각지의 약재상에서 구입한 백석지의 원 광물과 포제 후의 성상, 화학조성 및 열중량 분석과 열시차 분석을 통한 열적성질 등을 밝히고, 그 결과를 백석지의 의학적 활용에 대한 기초 자료로 제공하고자 수행하였다.

연구결과는 전통적으로 사용되어 온 백석지에 대한 물리적 성질과 화학적 특징이 규명됨으로서, 실험적 기법이 부족했던 과거 시절의 문제점에 대한 객관성과 정확성을 구축해 한의학적 활용과 분광학적 특성에 대한 연구계기를 마련할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 백석지의 화학적 특성과 함께 새로운 광물성 약재의 개발에 유용한 기초 자료로 이용되며 백석지의 품질표준의 정량화 및 기준을 제시해 줄 수 있을 것으로 생각된다.

재료 및 방법

1. 재료

연구에 이용된 백석지는 괴상집합체, 쇄설성 입자와 분발 혼합체 및 미세 분말로써 중국의 길림성 장춘시 길림대 약점(W-1), 북경 지질박물관(W-2), 중국 산둥성 춘안시 의약상행(W-3), 중국 상해시 동덕당 약점(W-4) 등의 원광물 4종과 포제한 시료 4종으로 총 8종을 이용하였다. 이 중 산동산 및 상해산 백석지는 연홍색의 분말이며, 나머지는 토상광택을 띠는 괴상체이다.

포제시료는 원 광물 시료를 200mesh 이하로 체분석(sieve)하고, 분급된 시료를 전기로에서 800℃ 1시간 동안 홍투되게 가열하였다. 가열된 시료는 현미식초에 세차래 담금질 거쳐 자연냉각하고, 최종적으로 증류수를 이용하여 수비하였다.

2. 방법 및 실험기기와 기구

광물조성을 파악하기 위하여 200mesh 이하로 분쇄한 원광물과 포제된 시료를 X-선 회절분석기(Phillips X'Pert - MPD System)에 의해 광물조성을 확인하였다. 분석조건은 전압=40kV, 전류= 30mA, Cu K α 의 Anode 를 이용하여 실시하였다. 포제 전후의 주성분 함량은 비드를 제작하여 X-선 형광분석기(Shimadzu, XRF-1700)를 이용, 40kV 전압과 95mA 전류조건에서 분석하였다.

백석지 조직의 특성을 파악하기 위하여 Hitach Model S-2400을 이용, 주사전자현미경(SEM)상을 관찰하였다. 또한 중금속 원소를 포함한 미량원소 분석은 혼합산에서 시료를 완전 용해 한 후, ICP-MS 분석기(Perkin Elmer, Elan 6100)를 이용하였다. 백석지의 열적성질을 파악하기 위하여 열분석기(Perkin Elmer)를 이용, 50-900°C 범위에서 중량변화를 분석하였다.

결 과

1. 광물조성

백석지는 주로 카오리나이트(Kaolinite)로 이루어져 있으며, 가열하면 탈수작용과 함께 결정구조가 파괴되어 결정도가 낮아져서 비정질로 변화된다(Fig. 1). X-선 회절 분석결과, 길림성 장춘산 백석지(W-1)의 주 구성광물은 카오리나이트와 방해석으로서, 미량의 석영이 함유되어 있다(Fig. 2 (A)). 카오리나이트에 의한 주 회절 피크는 7.07, 3.55, 2.33Å이며, 방해석에 의한 피크는 3.81, 3.01, 2.27Å이다. 포제에 의해 카오리나이트는 비정질 물질로 변환되며, 방해석은 수산화칼슘(Ca(OH)₂)으로 재결정된다.

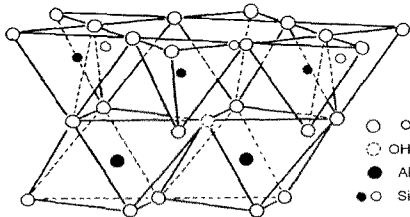
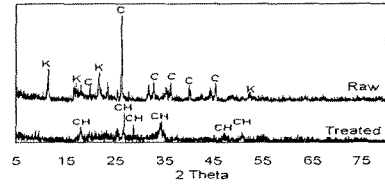


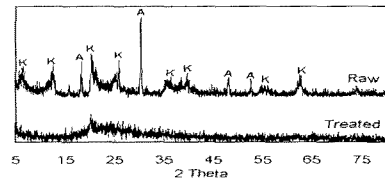
Figure 1. Structure of Kaolinite, $Al_2Si_2O_5(OH)_2$. A tetrahedral sheet Si_4O_{10} linked to octahedral $Al_2(OH)_2$.¹³⁾

북경산 백석지(W-2)는 거의 순수한 카오리나이트로 구성되어 있으며, 포제에 의해 비정질 물질로 바뀌어 뚜렷한 피크를 형성하지 않는다(Fig. 2 (B)). 흔히 이용되고 있는 북경산 백석지(W-2)는 전자현미경 관찰에 의해 원시료는 판상의 조직이 확인되었으나,

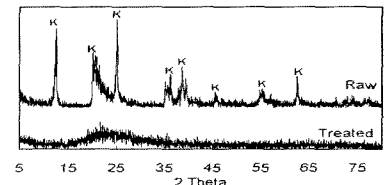
법제에 의해 조직이 파괴 되어 피상의 집합체를 형성한다(Fig. 3). 산동성 춘안산과 중국 상해산 백석지(W-3과 W-4)는 카오리나이트와 명반석으로 이루어져 있다. 포제에 의해 카오리나이트는 비정질 물질로 전환되고, 명반석은 결정도가 매우 낮은 알루미늄산화물로 재결정 되었다(Fig. 2 (C)와 (D)).



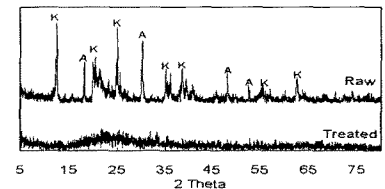
(A)



(B)



(C)



(D)

Figure 2. X-ray diffraction pattern of raw and treated Baekseokji. (A) W-1, (B) W-2, (C) W-3 and (D) W-4. (A: Alunite, C: Calcite, CH: Calcium hydroxide, K: Kaolinite).

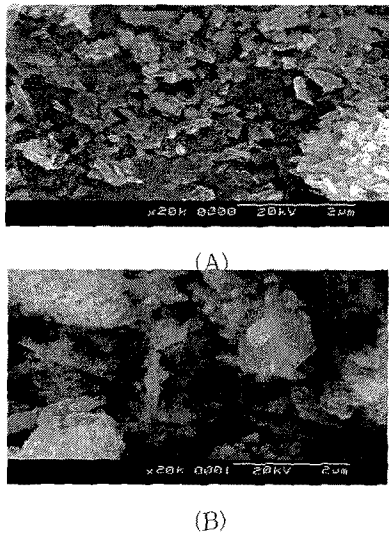


Figure 3. SEM photograph of Baekseokji. (A) Raw Baekseokji, (B) Treated Baekseokji.

2. 화학조성

1) 원시료

주성분 분석결과 길림성 장춘산 백석지(W-1)는 Si=33.32%, Al=24.92%, Ca=30.05%, Fe=3.60%, K=2.72%, Ti=2.71%, Mg=1.17% 이며, 미량으로 황, 나트륨, 인 성분이 함유된다. 포체에 의해 칼슘, 마그네슘, 황 등의 성분이 증가되고 규소, 알루미늄, 철, 칼륨 등은 감소된다(Table 1). 그리고 중금속의 함량은 As=21.68ppm, Cd=3.73ppm, Cr=117.44ppm, Cu=14.09ppm, Ni=104.73ppm, Pb=136.49ppm, Zn=925.49ppm이다. 북경산 백석지(W-2)는 Si=64.61%, Al=34.25% 이며, 철, 칼슘과 황이 미량으로 함유되어있다. 법체에 의해 규소와 알루미늄 성분이 증가된다. 중금속의 함량은 Cd=1.32ppm, Cr=79.67ppm, Cu=5.57ppm, Ni=54.36ppm, Pb=19.07ppm, Zn=447.71ppm 이다. 산동성 춘안산 백석지(W-3)는 주성분이 Si=45.69%, Al=30.66%, Ca=2.24%, Fe=2.20%, K=5.12%, S=11.73%이며, 나트륨, 인, 망간 등이 미량 함유되어 있다. 그리고 중금속의 함량은 As=2.12ppm, Cr=12.30ppm, Cu=18.87ppm, Ni=130.66ppm, Pb=17.67ppm, Zn=294.12ppm 이다. 중국 상해산 백석지(W-4)의 주성분은 Si=44.96%, Al=33.52%, Fe=5.34%, K=1.50%, Ca=1.36%, S=11.10%, Na=1.18%로 구성되어 있으며, 인이 미량 함유되어 있다. 중금속의 함량은 As=38.68ppm, Cd=0.14ppm, Cr=27.39ppm, Cu=14.05ppm, Ni=181.43ppm, Pb=7.30ppm, Zn=161.19ppm 이다.

백석지는 구성광물이 주로 카오리나이트로 구성되어 있으므로 규소, 알루미늄을 함유하며, 소량 또는 미량으로 수반되어 있는 방해석, 명반석 또는 자로사이트(Jarosite), 적철석 및 석영의 함량에 따라 화학조성이 변화된다. 북경산 백석지(W-2)는 대부분 카오리나이트로 구성되어 있어 높은 규소(64.61%)와 알루미늄(34.25%)을 나타내는 반면, 소량의 명반석과 자로사이트가 수반되는 연홍색의 산동성 춘안산 및 상해산(W-3과 W-4)는 철, 칼륨을 포함하여 다량의 유황이 함유(11.1%)되어있다. 한편, 상해산(W-4)은 적철석에 의해 5.34%의 철이 함유되어 있으며, 방해석이 수반되는 길림성 장춘산(W-1)은 칼슘의 함량이 30.05%에 달한다.

원시료 백석지에는 비소, 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 아연 등의 중금속이 함유되어있다. 비소의 농도는 상해산(W-4), 길림성 장춘산(W-1)과 산동성 춘안산(W-3) 시료에서 각각 38.68ppm, 21.68ppm과 2.12ppm이 함유되어 있으며, 북경산(W-2) 시료는 검출되지 않았다. 카드뮴은 길림성 장춘산(W-1) 시료에서 3.73ppm으로 가장 높게 검출되었으며, 상해산(W-4) 시료에서 0.14ppm으로 가장 낮게 검출되었다. 크롬은 길림성 장춘산(W-1) 시료가 가장 많이 함유되어 있으며(117.44ppm), 산동성 춘안산(W-3) 시료에서는 12.30ppm으로 가장 낮다. 구리의 농도는 5.57-48.87ppm의 영역으로 산동성 춘안산(W-3) 시료(48.87ppm)에서 가장 많이 함유되어 있으며, 북경산(W-2) 시료(5.57ppm)에서 가장 낮게 함유되어 있다. 니켈은 181.43-54.36ppm의 영역으로 상해산(W-4) 시료에서 181.43ppm으로 가장 많이 함유되어있으며, 납은 136.49-7.30ppm의 영역으로 길림성 장춘산(W-1) 시료에서 136.49ppm으로 가장 많이 함유되어 있다. 아연은 길림성 장춘산(W-1) 시료에서 925.49ppm으로 가장 높게 검출되었으며, 상해산(W-4) 시료에서 161.42ppm으로 가장 낮게 검출되어 산지별로 큰 차이를 보인다. 중금속의 함량은 원소별 차이는 있으나, 대체적으로 산동성 춘안산(W-3)과 상해산(W-4)의 시료의 중금속 총 함량이 낮은 반면, 길림성 장춘산(W-1)과 북경산(W-2) 시료에서는 높은 함량을 나타낸다(Table 2).

Table 1. Major element concentrations of raw and treated Baekseokji (unit in %).

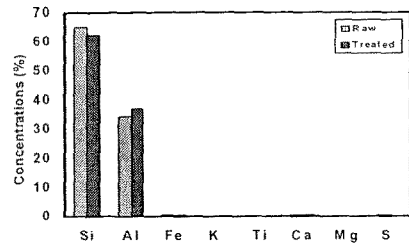
| | W-1 | | W-2 | | W-3 | | W-4 | |
|--------|-------|---------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|
| | raw | Treated | raw | Treated | raw | raw | raw | Treated |
| Si | 33.32 | 28.10 | 64.61 | 62.15 | 45.90 | 50.88 | 41.96 | 47.42 |
| Al | 24.92 | 21.29 | 34.25 | 36.79 | 30.66 | 34.24 | 33.52 | 30.15 |
| Fe | 3.60 | 3.39 | 0.31 | 0.40 | 2.195 | 1.85 | 5.34 | 5.78 |
| K | 2.71 | 2.18 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| Ti | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0.21 | 0.17 | n.d. | n.d. |
| Ca | 1.17 | 1.67 | n.d. | n.d. | 0.98 | 1.23 | n.d. | n.d. |
| Mg | 30.05 | 37.85 | 0.28 | 0.28 | 2.24 | 2.75 | 1.36 | 1.20 |
| S | 0.22 | 0.20 | n.d. | n.d. | 0.37 | 0.54 | 1.18 | 1.34 |
| Others | 2.72 | 2.36 | n.d. | 0.07 | 5.12 | 5.17 | 1.50 | 1.48 |
| Total | 0.17 | 0.15 | n.d. | n.d. | 0.11 | 0.17 | 0.31 | 0.37 |
| Sum | 0.54 | 1.48 | 0.36 | 0.19 | 11.73 | 2.80 | 11.10 | 2.52 |

n.d. : not detected

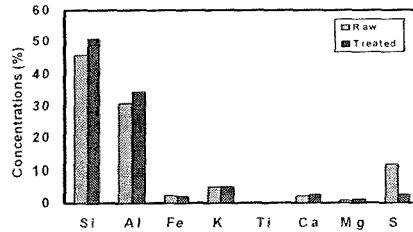
Table 2. Heavy metal concentrations of raw and treated Baekseokji (unit in ppm).

| Sample number | | Heavy metal | | | | | | |
|---------------|---------|-------------|------|--------|-------|--------|--------|---------|
| | | As | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
| W-1 | raw | 21.68 | 3.73 | 117.44 | 14.09 | 104.73 | 136.49 | 925.49 |
| | Treated | 14.26 | 4.07 | 109.74 | 20.06 | 200.54 | 200.80 | 1693.30 |
| W-2 | raw | n.d. | 1.32 | 79.67 | 5.57 | 54.36 | 19.07 | 447.71 |
| | Treated | n.d. | 1.09 | 162.92 | 4.26 | 93.13 | n.d. | 417.75 |
| W-3 | raw | 2.12 | n.d. | 12.30 | 48.87 | 130.66 | 17.67 | 294.12 |
| | Treated | n.d. | n.d. | n.d. | 40.99 | 68.63 | n.d. | 97.15 |
| W-4 | raw | 38.68 | 0.14 | 27.39 | 14.05 | 181.43 | 7.30 | 161.42 |
| | Treated | 37.43 | 0.02 | 19.82 | 16.44 | 208.35 | 4.04 | 162.19 |

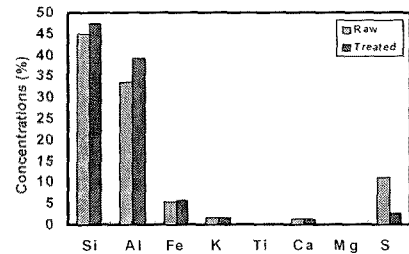
n.d. : not detected



(B)



(C)



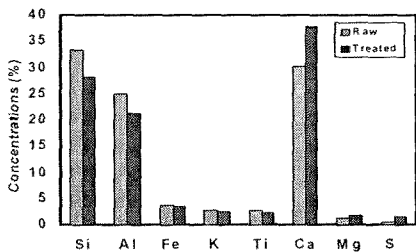
(D)

Figure 4. Comparison of major elements of raw and treated Baekseokji. (A) W-1, (B) W-2, (C) W-3 and (D) W-4.

2) 포제 후 화학조성

길림성 장춘산 백석지(W-1)는 포제에 의해 규소, 알루미늄, 철, 칼륨과 티탄 등은 감소, 칼슘, 마그네슘과 황 등은 증가되는 경향을 나타낸다. 이러한 양상은 포제과정에서 고온으로 처리함에 따라 휘발성 물질을 함유하는 방해석과 명반석으로부터 함유되어있는 이산화탄소(CO₂) 또는 이산화황(SO₂)등이 해리되고 산화와 탈수가 이루어짐에 따라 기인되는 것으로 판단된다.

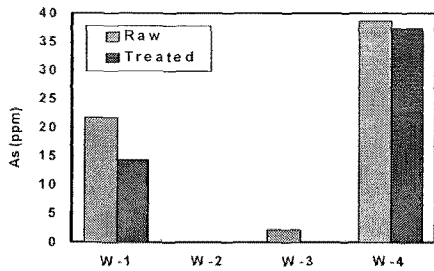
산지별로 보면 길림성 장춘산 백석지(W-1)는 방해석이 함유되어 있어 해리에 의해 칼슘함량이 30.05%에서 37.85%로 증가되고, 그 결과 상대적으로 규소와 알루미늄 등의 함량은 감소된다. 명반석을 함유하는 산동산 및 상해산(W-3, 4)시료는 포제에 의해 황산염



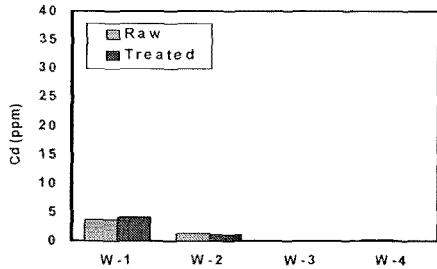
(A)

이 해리됨에 따라 황의 함량이 약 11%에서 약 3%로 감소되며, 그 결과 규소와 알루미늄 함량이 증가된다 (Fig. 4).

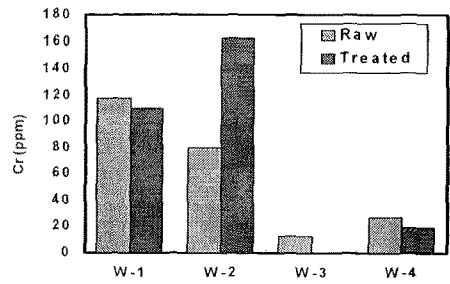
포제 후 백석지의 중금속 농도는 일부시료를 제외하고 전반적으로 감소되는 경향을 보인다. 원소별로 보면 비소의 농도는 모든 시료에서 포제에 의해 감소하였다. 카드뮴은 길림성 장춘산(W-1) 시료를 제외하고는 모두 감소하였다. 크롬은 북경산(W-2) 시료에서 162.92ppm으로 두 배 이상 증가하였으며, 나머지 시료에서는 감소하였다. 구리는 길림성 장춘산(W-1)과 상해산(W-4)의 시료에서 각각 5.97ppm과 2.39ppm이 증가하였다. 아연과 납은 길림성산(W-1) 시료를 제외한 모든 시료에서 감소하는 경향을 보이며, 길림성 장춘산(W-1) 시료의 아연과 납은 각각 767.81ppm과 73.31ppm이 증가되었다(Fig. 5).



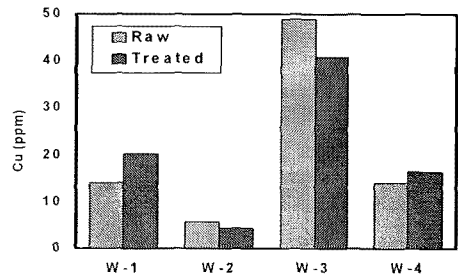
(A)



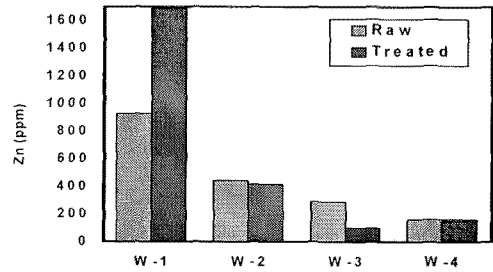
(B)



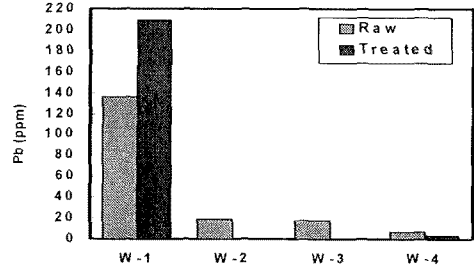
(C)



(D)



(E)



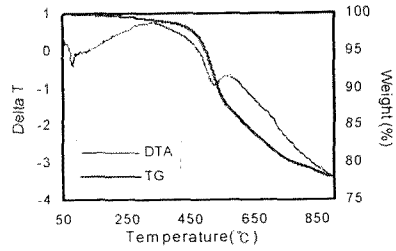
(F)

Figure 5. Comparison of minor elements of raw and treated Baekseokji. (A) As, (B) Cd, (C) Cr, (D) Cu, (E) Zn and (F) Pb.

3. 열분석

1) 열중량 분석

원시료에 대한 열중량 분석 결과, 산동산과 상해산 백석지(W-3, 4)의 경우 500°C까지는 2%정도의 완만한 감량을 나타내며, 500-750°C범위에서 두차례의 급격한 변화에 의해 20%정도 감량된다. 북경산 백석지(W-2)는 400-800°C 구간에서 15% 감량되는 비교적 단순한 곡선을 형성한다. 이러한 결과는 초기의 건조와 휘발성물질의 해리를 거쳐 550°C와 700°C전후에서 각각 카오리나이트의 층간수의 탈수와 명반석에서의 이산화황(SO₂)해리 결과로 해석된다. 한편 장춘산(W-1)은 카오리나이트의 탈수와 방해석에 의한 이산화탄소(CO₂)의 해리를 나타내는 특징을 보여준다(Fig. 6).



(D)

Figure 6. Differential thermal analysis (DTA) & Thermogravimetry (TG) curve of Baekseokji. (A) W-1, (B) W-2, (C) W-3 and (D) W-4.

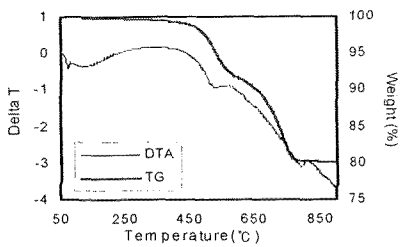
2) 열시차 분석

백석지는 산지별로 약간의 차이를 보여주지만 대체로 50, 573, 750°C 근처에서 흡열반응이 나타나고, 300°C 근처와 550°C 및 800°C에서 발열반응을 형성한다. 이러한 현상은 길림성 장춘산과 북경산 백석지(W-1과 W-2)에서는 현저하게 형성된다. 그러나 산동산과 상해산(W-3과 W-4)에서는 800°C 근처에서 흡열과 발열반응을 나타내지 않는다(Fig. 6). 흡열반응은 각각 카오리나이트의 탈수반응, α-석영에서의 β-석영전이(573°C) 및 방해석의 이산화탄소(CO₂)해리(800°C)에 의한 결과로 판단된다.

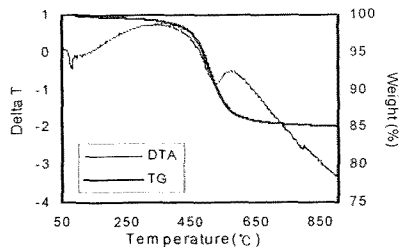
고찰

백석지의 광물학적 특성은 카오리나이트가 주 구성광물로 이루어져있으며, 방해석과 명반석이 수반되어 있다. 포제과정에서 고온으로 처리함에 따라 결정도가 낮은 카오리나이트는 비정질 물질로 변환되며, 방해석은 수산화칼슘으로 재결정 된다.

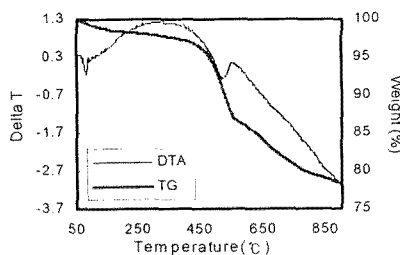
백석지의 화학적 특성은 카오리나이트로 구성된 순수한 백석지의 화학조성은 Al₂SiO₅(OH)₄로 Al₂O₃=39.5%, SiO₂=46.5% H₂O=14.0%로 구성된다¹⁾. 연구에 이용된 백석지의 화학조성은 수반광물의 차이에 따라 달라진다. 길림성 장춘산 백석지(W-1)는 방해석이 함유되어 Ca는 증가하게 되고 그 결과 Al과 Si가 낮다. 산동성 춘안산과 상해산(W-3과 W-4)은 명반석이 함유되어 있어 화학조성의 차이가 나타난다. 또한 원시료들은 포제에 의해서 길림성 장춘산 백석지(W-1)는 방해석의 해리에 의해 칼슘 함량이



(A)



(B)



(C)

높은 반면, 규소와 알루미늄 등의 함량은 낮다. 그리고 산동성 춘안산과 상해산 백석지(W-3과 W-4)는 포제에 의해 황산염이 해리되어 황의 함량이 감소되고, 규소와 알루미늄의 함량은 증가한다.

한의학에서는 백석지의 氣味가 甘, 酸, 平, 無毒하고 적석지는 甘, 酸, 辛, 溫, 無毒으로^{5,11)} 歸經은 백석지는 肺, 大腸經이며 적석지는 脾, 胃, 大腸經으로 백석지는 止瀉止血, 澀腸固脫, 收濕斂瘡의 효능을 이용하여 久瀉久痢, 崩漏帶下, 瘡瘍不斂, 胃潰瘍, 濕疹糜爛, 遺精, 五臟驚悸, 心下煩悶, 小腸澀熱, 使滯膿血, 赤白沃, 癰疽痔疾을 치료하며, 적석지는 백석지와 유사한 효능으로 虛寒泄瀉, 久痢不止, 月經過多, 崩漏帶下, 瘡癰不斂 등을 치료한다³⁾. 또한 백석지는 수용성 환경에서의 전하를 띠며 흡착능을 갖음으로서 泄瀉, 黃疸 등을 치료하는데 이용된다. 또한, 흡착작용에 의해 소화기관내의 독성물질을 제거하며, 위장점막의 염증부위를 피복하여 위산으로부터의 손상을 보호하고 위장과 피부의 천부 출혈시 지혈작용을 돕는다. 그 외 收斂止瀉, 崩漏, 帶下, 胃와 十二指腸의 염증, 嘔吐 및 外傷 치료에 쓰인다. 임상에서는 주로 흡착작용에 의해 소화기관내의 독성물질을 제거하며, 위장점막의 염증부위를 피복하여 위산에 의한 손상을 막고 출혈 시 지혈작용을 돕는다. 이러한 특성을 이용하여 오늘날 위보호제인 ‘스멕타이트’라는 백색의 위장약과 다양한 미용제로 발전하였다.

백석지와 적석지의 특성을 비교해 보면 주로 카오리나이트로 구성되어 있으며, 명반석과 석영이 공통적으로 수반되어 있다. 그리고 백석지에는 방해석이 함유되어 있으며, 적석지에는 할로사이트와 적철석이 함유되어 있다. 백석지와 적석지의 화학조성은 규소와 알루미늄의 함량은 유사하며, 칼슘의 함량은 백석지에서 높다. 적석지에는 철의 함량이 높다. 이러한 화학조성의 차이는 수반광물의 차이에 의한 결과로 판단된다. 중금속의 경우 백석지에는 적석지에 비해 비소와 아연의 함량이 높으며, 적석지에는 크롬과 납의 함량이 높다.

백석지와 적석지의 열시차분석 결과는 산지별로 약간의 차이를 보이지만 백석지의 경우 50, 573, 750°C 근처에서 흡열반응이 나타나며, 적석지는 60, 100, 450°C에서 흡열반응을 형성한다. 또한 백석지와 적석지의 열중량 분석결과에서는 백석지는 15-22%의 중량감소를 보이며, 적석지는 5-20%의 중량 감소현상을 나타낸다. 백석지와 적석지의 열시차와 열중량 분석의 차이는 탈수반응, α-석영에서의 β석영전이 및 이산화탄소(CO₂)와 이산화황(SO₂)의 해리 등에 의한

결과로 판단된다. 또한 백석지와 적석지의 물리·화학적 특성의 차이들은 수반광물의 종류와 그 양에 의해 지배되는 것으로 여겨진다. (Table 3).

Table 3. Comparison of physical and chemical properties of Baekseokji and Jeokseokji.

| Property | Baekseokji | Jeokseokji ¹²⁾ |
|---------------------------|--|--|
| Mineralogy | Kaolinite, Calcite, Alunite, Quartz | Kaolinite, Halloysite, Hematite, Alunite, Quartz |
| | | |
| Chemical composition | Ca, S, As, Zn rich | Fe, Cr, Pb rich |
| TG (wt. d ¹⁾) | 15-22% | 5-15% |
| DTA (h. a ²⁾) | 50, 573, 750°C | 60, 100, 450°C |
| Medical usage | Stanch, Stomach protection, Inflammation, Diarrhea, Jaundice | Traumatism, Emesis prevention, Dohwatang (透花湯), Gogyunghwan (固腎丸), Jeokseokji wooyerangtang (赤石脂 禹餘糧湯) |
| Medicine | Baekryonghwan (白龍丸) | |

1w. d. : wt% decrease
2h. a. : heat adsorption

백석지와 적석지는 염증, 구토 및 외상치료에 이용되며, 흡착작용에 의해 독성물질을 제거할 뿐만 아니라 수용성내에서 흡착능을 이용하여 설사, 황달 등을 치료하는데 이용한다. 주요 약제로는 백석지는 백룡환에 이용되며, 적석지는 도화탕과 적석지우여량탕 등에 쓰인다(Table 3). 한편, 한의학에서 약으로 쓰이는 황토(好黃土)의 구성성분은 주로 카오리나이트나 할로사이트, 철수산화 광물이 함유된 점토물질로서 토사곽란과 위통을 치료하는데 이용된다.

적석지와 백석지는 中華人民共和國藥典¹³⁾에 할로사이트 군의 광물을 주성분으로 하는 함수규산 알루미늄으로 규정하고 있으나, 실제 이용되거나 시판되고 있는 약재는 할로사이트 이외에 카오리나이트를 함유하는 경우가 많다. 한편 적석지는 적색을 띠는 원인은 적철석(또는 갈철석)이 함유되어 있기 때문이다. 적석지에는 적철석 이외에도 석영을 비롯하여 황산염 광물인 명반석이 수반되어 소량의 철과 칼륨 등이 함유되어 있다. 화학조성에서도 산지별로 백석지와 적석지는 각각 주성분과 미량성분 및 중금속의 함량이 매우 상이함을 나타낸다. 이러한 특징은 적석지의 품질기준을 통하여 보다 표준화된 약재의 이용이 필요함을 시사하고 있다. 또한, 실험에서 이용된 모든 백석지와 적석지는 포제를 통하여, 광물성상의 변화

와 주성분 및 미량성분의 변화를 수반함에 따라 효율적인 포제의 방법에 대한 검토가 이루어져야 함을 보여주고 있다.

백석지는 구성 광물의 분자구조, 결합상태 및 결합력의 차이에 의해 고유한 진동과 회전주파수를 지니며, 원적외선 파장은 온도에 의해 영향을 받게 된다. 광물학적 특성과 화학조성 뿐 만 아니라 분자구조, 온도변화에 따른 분광학적 연구를 비롯하여 체내에서 소화와 흡수 등 추가적인 연구가 수행되어 적석지의 의학적인 이용에 대한 검토가 이루어져야 한다.

최근 광물을 이용한 원적외선 상품이 개발되고 성능과 품질이 우수한 제품들이 실생활에 많이 활용되고 있으나, 고대로부터 광물약으로 이용된 황토와 석지 등 점토 광물약에 대한 구체적인 연구가 수행되어 있지 않다. 특히 약재로서 품질표준에 대한 기준이 마련되어 있지 않아 무분별하게 활용되고 있어 의학적인 활용을 위한 종합적이고 체계적인 연구가 이루어져야 한다.

결론

중국산 백석지에 대한 포제 전후의 물리·화학적 특징은 다음과 같다.

1. 백석지 원시료의 주 구성광물은 카오리나이트, 방해석, 명반석 및 석영으로 구성되어 있다. 백석지 구성 광물은 포제 과정에 의해 대부분 탈수에 의한 변형으로 비정질의 물질로 전환된다. 또한 포제에 의해 점토광물로 구성된 성분들이 비정질화 되며, 길림성 장춘산은 수반된 방해석의 해리에 의해 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)가 형성 된다.

2. 백석지의 화학조성은 광물의 특징이 반영된 결과를 나타낸다. 전체적으로 규소와 알루미늄이 주를 이루며, 방해석이 함유된 길림성 장춘산 백석지(W-1)는 칼슘의 함량(30.05%)이 높고, 명반석을 함유한 산동성 춘안산과 상해산 백석지(W-3과 W-4)는 황의 함량이 각각 11.73%와 11.10%로 높다. 중금속 함량은 카드뮴, 크롬, 납 그리고 아연의 경우 길림성 장춘산 백석지에서 상대적으로 많은 함량을 보인다. 비소와 니켈의 함량은 상해산 백석지(W-4)가 높으며, 구리의 함량은 산동성 춘안산 백석지(W-3)가 높다.

3. 포제에 의한 성분 변화는 백석지 내에 존재하는 방해석의 해리에 의해 칼슘의 함량이 증가하고, 황산염의 해리에 의해 황의 함량은 감소된다. 백석지에 함유되어 있는 중금속의 함량은 일부 시료를 제외하고 포제에 의해 감소되는 경향을 보인다.

4. 열분석에 의해 백석지는 500°C와 700°C 전후에서 감량을 나타내며, 이러한 현상은 백석지의 수반광물인 방해석, 명반석 및 카오리나이트 내에 함유된 층간수의 탈수와 CO_2 와 SO_2 해리에 기인된다. 또한 열시차 분석에서도 이들 현상에 의해 발열과 흡열반응 특성을 형성한다.

앞으로의 연구에서는 백석지의 품질 표준화를 위한 기준 선정과 체내 흡수율 및 체내에서의 존재형태 등에 대한 약용 광물학적 검토가 추가적으로 이루어져야 한다.

참고문헌

1. 국윤범. 적석지의 포제 전후의 성분 비교 연구. 대한본초학회지, 2005;20: 17-26.
2. 김선옥, 박명언, 정용필. 鑛物性 韓藥材로 이용되는 철산화 및 수산화 鑛物의 分光學적 特性과 磁氣感應力, 大韓地質學會 2002년도 춘계 공동학술발표회 논문집, 2002: 330-334.
3. 이장천, 박명언. 동의 약용광물학. 의성당, 2005:654.
4. 이재영. 약용광물학. 도서출판 춘광, 2000:205.
5. 國家中藥管理局 <中華本草>(編輯, 中華本草 제1책 第1版 上海:上海科學技術出版社, 1998:1.
6. 白學讓 編輯 陝西省藥用鑛物 第1版, 西安: 陝西人民出版社, 1992:169-175.
7. 孫靜均 編輯. 中國鑛物藥研究. 第1版 濟南, 山東科學技術出版社, 1996. 95-97.
8. 王筠默, 王恒芬, 輯著. 新農本草經校證. 吉林科學出版社, 1988:282.
9. 聶春煥. 鑛物中藥科 臨床, 第1版, 北京:中國醫藥科學技術出版社. 1992:119-121.
10. 李鴻超, 嚴壽鶴, 劉萬, 李大經, 張亞敏. 中國鑛物藥. 地質出版社(김항목, 오양효, 최우석, 정해영, 이재영역 동의광물약. 부산대학교 출판부, 1998), 1988:569.
11. 中華人民共和國藥典, 初版, 北京:化學藥出版社. 2000:170
12. 許俊. 東醫寶鑑. 법민문화사. 1999:1996
13. Grim, R.E. Clay Mineralogy (2nd ed.). McGraw-Hill, New York, 1968:596.
14. Suraj, G., Iyer, C.S.P., Rugmini, S., Lalithambika, M. The effect of micronization on kaolinites nad their sorption behaviour. Applied Clay Science, 1997:111-130.
15. Temuujin, J., Okada, K., Mackenzie, K.J.D.,

Jadambaa. T.S. The Effect of Water Vapour Atmospheres on the Thermal Transformation of Kaolinite Investigated by XRD, FTIR and Solid State MAS NMR. European Ceramic Society, 1998:105-112.