

鑛物性漢藥에 관한 研究 (第1報)

靈砂에 관한 研究

李 殷 玉

Eun Ock Lee : Studies on Inorganic Chinese Drugs in Korea (I)

Study on Yung-Sa (Vermillion)

(Department of pharmacy, Tong Yang Medical College)

Preparative methods and composition of "Yung-Sa", an inorganic Chinese drug in Korea were described, and it was concluded that "Yung-sa" is Red Mercuric sulfide (Vermillion).

(Received November 2, 1959)

1. 緒 論

靈砂는 二氣丹, 二氣砂 또는 氣砂 등의 別名으로도 불리우며 "性溫通血脈殺鬼辟邪安魂魄"¹⁾ 한다하여 漢方에서 比較的 頻用되는 無機藥品의 一種이며 主로 所謂 驚氣에 使用되고 또 強壯劑로도 應用된다고 한다. 1929年 脇水²⁾ 등은 靈砂를 硫酸水銀이라고 考證하고 있으나 益富³⁾는 合成辰砂임을 古石菟集品の 鑑定을 通하여 明確히 하고 있는바 著者 역시 本研究에 依하여 靈砂는 赤色硫化水銀이며 따라서 脇水의 考證은 誤謬임을 確證하였다. 著者가 本研究에서 主로 企圖한바는 韓國에서의 靈砂의 傳來的 漢方製法을 實際로 [調査記載하여 藥學史의 資料를 얻는 同時에 靈砂를 分析하여 그 組成을 明確하게 하려는데 있다.

2. 實 驗 之 部

1) 製 法

赤色硫化水銀의 現代 化學的 製法은 一旦 水銀과 硫黃을 作用시켜 無晶形인 黑色硫化水銀을 만들었다가 이를 乾式法 또는 濕式法에 依하여 赤色硫化水銀으로 轉換시키는것이 普通이나, 本草綱目⁴⁾에 記載되어 있는 靈砂의 製法은 다음과 같다.

慎微曰 靈砂用水銀一兩硫黃六銖細研炒作青砂頭後入水火既濟爐抽之如束鍼紋者成就也

時珍曰 按胡演丹藥秘訣玄升靈砂法用新鍋安道遼爐上蜜措鍋底文火下燒入硫黃二兩溶化投水銀半斤以鐵匙急攪作青砂頭如有焰起噴醋解之待汞不見星取出細研盛入水火鼎內鹽泥固濟下以自然火升之乾水十二盞爲度取出如束鍼紋者成矣(中略) 靈砂有三以伏時周天火而成者謂之金鼎靈砂以九度抽添用周天火而成者謂之九轉靈砂以地數三十日炒煉而成者謂之醫家老火靈砂……

以上的 記載를 要約컨대 水銀一兩(40 g)과 硫黃六銖(24銖=1兩, 10 g)를 研磨하여 만든 混合物을 加熱하여 青砂頭(黑色硫化水銀인것임)를 만든後 水火既濟爐(뚜껑 上部에 冷却用水를 담도록 되어있는 一種의 昇華裝置 일것임)에 넣어서 加熱하여 內容物이 束鍼紋狀이되면 靈砂로 된것이다 라는 것이다. 또 이와같이 하여 生成된 靈砂를 9回 再昇華시킨것이 九轉靈砂라는 것이다. 現在 韓國에서 實施되고있는 漢方의 靈砂製法도 大體로 前記한 方法에 準하고있으며 著者는 京畿道平澤 居住의 金某氏의 實際作業을 約 2週日間에 걸쳐 協力, 觀察하였다(1958年8月中旬頃부터 8末까지에 이르는 期間).

(1) 製造裝置 :

昇華裝置 即 本草綱目記載의 水火既濟爐는 金氏의 設計에 依하여 著者가 鑄物工場에 注文하여 直接 製作한 것으로 鑄鐵製로 重量 約 45 kg 이며 上下 二部로 되어있어 上部 A는 冷却用水를 넣는 容器이고 下部 B는 坩鍋의 一種으로 A를 B 上에 뚜껑처럼 올려 놓고(Fig. 1), 接合部는 鹽泥(赤色脂—硬質粘土의 一種—와 食鹽의 各同量混合物을 물로 적시어 반죽한것)로 密封한다. 이 昇華裝置를 石과 粘土로 構築한 爐上에 올려놓고 炭火로 加熱하게 되어있다.

(2) 原 料 :

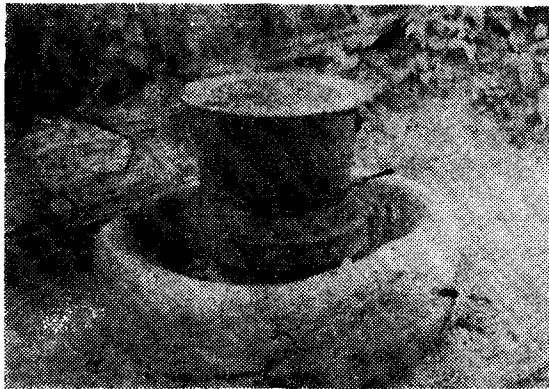
a) 水銀……서울市內에서 購得한 工業用品.

b) 硫黃……서울市內의 漢藥房에서 購得한 所謂 日硫黃이라는것을 使用했음.

(3) 操 作 :

a) 靑砂頭의 製造……水銀 6斤7兩(3.88 kg)과 硫黃 2斤3兩(1.32kg)을 鐵鍋中에 넣고 加熱하여 硫黃이 熔融된다음 釜에서 내린다음 猛烈히 攪拌하던 漸次 固化되면서 反應熱에 依하여 爆發的으로 發火하게 되는데 물을 뿌려 鎮火한後 水分을 傾瀉하여 除去한다. 이와같이하여 生成된 靑砂頭는 帶紅色 黑藍色塊이다.

b) 昇華……靑砂頭를 粉碎하여 昇華裝置 B에 넣고 A를 올려놓고 徐熱하여 靑砂頭에 附着된 水分을 A, B兩部의 接合部間隙으로부터 揮散시킨다음 鹽泥로 接合部를 氣密하게 封한다. (Fig. 2) A部에 冷水를



(Fig. 2)

넣고 加熱을 始作하는데 最初 約 5時間은 徐熱하고 (約 400°程度……昇華器 B의 器壁의 溫度를 熱電堆溫度計로 測定한 大略值임) 다음 約 3時間은 400~600°C, 나중의 約 5時間은 600°C 以上의 大略溫度(最高 約 900°C까지 이룸)로 加熱한다. 加熱中 A部의 冷却水는 隨時 補充하여 말리지 않도록 한다(Fig. 3). 이와 같이 約 13時間의 加熱이 끝난後 一夜放置後 A部를 分離하여 其 底部에 附着되어있는 昇華物層을 ทุ들겨 剝離한다 (Fig. 4). 이와같이 하여 얻은 製品을 初轉品이라하고 이것을 다시 昇華裝置에 넣고 昇華를 反覆하여 二轉, 三轉……九轉品까지를 얻는데 九轉까지를 完了하는데 約 10~11日間의 日數가 所要된다. 各轉品の 收得率은 第1表에 表示하였다.



(Fig. 3)



(Fig. 4)

2) 製品의 分析 및 組成

(1) 比重 : pichometer를 使用하여 常法에 依하여 測定하였다.

(2) 硫黃의 定量 : 成書⁵⁾에 記載되어있는 辰砂分析法에 準하였다. 即 試料를 王水로 加溫處理하여 硫黃分을 黃酸鹽으로 變化시킨後 BaSO₄로서 重量法으로 定量하는 方法이다.

(3) 水銀의 定量 : 역시 辰砂分析法⁶⁾에 依據하였으며, 試料를 王水에 溶解시킨後 炭酸나트륨으로 거의 中和시킨液에 硫化암모늄溶液을 若干 過剩으로 加한다음 NaOH溶液을 加하고 加熱하여 HgS를 Na₂[HgS₂]로서 다시 溶解시킨後 濾過하여 濾液에 窒酸암모늄溶液을 過剩量 加하여 煮沸하여 HgS를 또다시 沈澱시켜 重量

法으로 定量하는것을 原理로하는 方法이다.

(4) 砒素의 定量: 原料로서 粗硫黃을 使用한만큼 製品인 靈砂에 砒素含有량이 不少할것으로 推測되어 定量하였다. 試料를 濃厚 NaOH 溶液에 加熱溶解시킨 溶液을 黃酸으로 中和한것을 試料液으로하여 J. P. VI 一般 試驗法中の 砒素試驗法에 準하여 測定하였다.

(5) 鐵의 定量: 昇華裝置로서 鐵製容器를 使用하였든 關係로 靈砂에 鐵에 含有가 豫測됨으로 定量하였다. (3)의 水銀定量 操作에서 NaOH 로 處理後의 爐過殘渣를 黃酸으로 溶解시켰다가 NH₄OH 로 다시 沈澱시킨것을 熱灼하여 酸化鐵 Fe₂O₃로 만들어 定量하는 重量法⁷⁾에 依하였다.

위에 依하여 定量한 結果를 總括하여 第1表로 하였다.

製造된 靈砂는 暗赤色金屬光澤의 稜柱狀結晶塊이며 打擊에 依한 劈開가 完全하며 脆弱하여 粉碎하기 容易하며 轉數를 거듭할수록 暗色이 增加된다.

<第 1 表>

測定值	轉 別	青 砂 頭	一 轉	二 轉	三 轉	四 轉	五 轉	六 轉	七 轉	八 轉	九 轉
收 得 率(%)		100	94.5	87.9	81.5	80.0	74.6	66.0	58.8	51.5	37.8
比 重		4.87	6.89	7.08	7.97	8.03	7.83	7.92	8.01	8.08	7.58
S (%)		22.51	17.34	14.85	14.15	13.36	13.47	13.50	13.02	13.43	13.66
Hg (%)		76.07	82.25	84.34	84.83	85.15	83.57	83.04	83.09	83.41	81.94
As* (%)		0.0050	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026	0.0024	0.0024	0.0020	0.0020	0.0020
Fe (%)		0.31	0.67	0.92	1.00	1.50	2.93	3.43	4.18	4.18	4.41

* 原料로 使用한 硫黃中の As 含量은 0.006%이었음.

3. 考 擦

漢方的 靈砂製法은 鐵製裝置를 使用하여 一旦 黑色硫化水銀(靑砂頭)를 만들었다가 다시 昇華乾式法에 依하여 赤色硫化水銀으로 轉化시키는 方法이다. Krustison⁸⁾에 依하면 赤色硫化水銀으로 轉化시킬때의 溫度가 313°C 以上이던 不可하다고 되어있으나 本法에서는 이 溫度보다 높은 溫度에서 操作을 하고있다. 赤色硫化水銀 HgS의 組成의 理論値는 Hg.....86.2%, S.....13.8% 일것이지만 本製品에서는 Hg의 分析値가 81.94~85.15%이며 多少 낮은 値를 나타내고있는데 이는 HgS+Fe=Hg+FeS의 反應에 依하여 Fe와 Hg가 置換되기 때문일것이며 이 推測을 立證할수있으리라고 생각되는 證據로는 ① Hg 含量과 Fe 夾雜量은 大體로 反比例의 關係에 있고 ② 遊離金屬水銀粒을 昇華物위에 發見할수있는 點이다. 轉數를 거듭할수록 Fe의 夾雜量이 增加하여 가는데 Idria에서 實施되는 製法에서처럼 赤色硫化水銀으로 轉化時 鐵帽대신 鐵製帽를 使用하는 裝置라면 이런 페단이 없을것으로 생각된다.* 收得率은 轉數를 거듭할수록 顯著히 減少되는데 이는 裝置의 非能率性으로 因한 逸散에 依한것이라고 볼수 있다. 赤色硫化水銀의 比重은 成書에 依하면 8.06~8.12인바 轉品부터 이에 가까운 比重値를 나타내고있다. 砒素含量은 轉數에 따라 多少 減少해가는 傾向이 있다. 以上 結果로 보아 靈砂는 大體로 赤色硫化水銀이라고 斷定함이 可能할것이지만 X-Ray 回折法에 依한 結晶構造究明等도 完全한 斷定을 爲해서는 必要할것으로 思料된다. 또 靈砂의 藥理學的 性質, 鐵이 夾雜되는 機作 및 鐵의 存在狀態等에 關한 考察은 앞으로의 研究에 맡기고자 한다.

4. 結 論

- 靈砂는 赤色硫化第水銀이다.
- 鐵製裝置를 使用하는 漢方的 製法에 依한 靈砂中에는 鐵의 夾雜量이 0.67~4.41%나 되며 轉數가 큰것일수록 夾雜量이 많다.
- 靈砂製法은 赤色硫化第水銀의 製法으로는 非能率의이다.
- 靈砂의 韓國的 製法은 大體로 漢方古典에 準하고 있으나 細部에 있어서는 韓國特有한것이 있다. (本 研究를 始終 懇篤하게 指導하여 주신 恩師 洪文和教授에게 深謝를 드린다.)

(東洋醫藥大學藥學科)

* 韓國在來方式에도 鐵帽대신 滑石製帽를 使用하는 方法도 있다.

5. 文 獻

1. 本草綱目：石之三 収 増訂方藥合編 159面.
 2. 頭註國譯本草綱目(春陽堂版)，第3册，344面.
 3. 益富：正倉院藥物を中心とする古代石藥の研究 199面(1955).
 4. 2)斗 同書，345面.
 5. 木村健二郎・無機定量分析，98面.
 6. 同 上
 7. 原田宗治郎：詳解 鑛物分析法，415面.
 8. Krustinson: *Z. anorg. Chem.*, 245, 352(1941).
 9. E. Schmidts: *Lehrbuch der Pharmazeutisch Chemie*, S. 955(1933).
-