한국, 중국과 일본에서 판매되고 있는 대황의 품질 분석

이윤미 · 이상원 · 조정희* · 김진숙**
한국한의학연구원, * 식품의약품안전청, ** 교신저자

Abstract

Quality Evaluation of Rhei Rhizoma which are sold in Korea, China and Japan

Lee Yunmi, Lee Sangwon, Cho Junghee*, Kim Jinsook**
Korea Institute of Oriental Medicine
* Korea Food & Drug Administration
** Corresponding Author

A variety of Rhei Rhizoma are in circulation in the herbal medicine markets. The most of them were below the standard according to the Korea Pharmacopoeia. The rhizomes of Rheum undulatum, which is not recorded as the origin of Rhei Rhizoma in the Korea Pharmacopoeia, were the most common in Korean herbal medicine markets.

Key words : Rhei Rhizoma, Korea Pharmacopoeia, Rhaponticin, Sennoside A

1. 서 론

한약재 표준화 문제는 오래전부터 거론되고 있으며, 또한 우수한 한약재를 보급하여 국민건강에 증진하고자 정부, 출연연구원, 대학 등에서 다방면으로 대책을 강구하고 있다. 그러나 여전히 불량한약재 또는 재연성 없는 한약재 유통으로 한약의 위상이 떨어지고 국민들로부터 신뢰를 받지 못하고 있는 현실이다. 이러한 상황 가운데 본 연구팀은 우수한 한약 보급을 위한 기반구축을 위하여 한약 중 가장 많이 사용하고 있는 것 중의 하나인 대황 시판 실태를 조사하였다.

2. 실험방법

1) 시약 및 기기

HPLC는 P4000, auto sampler AS3500, detector UV1000의 TSP(USA)사 기기와 pump P580, injector ASI-100, detector UVD340S의 Dionex사(USA) 제품을 사용하였다. 동결건조기는 LABCONCO 사(미국) 제품인 Freezone 12를, sonicator cleaner는 Branson, 8210R DTH(미국)를 사용하였다. 표준물질인 sennoside A, sennoside B, emodine, aloe-emodin, rhein, chrysophanol 등은 Wako(일본)사와 Sigma(미국)사 제품을 사용하였다. HPLC 용매는 Merck사(독일) 제품을 사용하였으며, 그 외 시약은 1급 시약을 사용하였다. TLC는 Merck사(200DC-platten, Kieselgel 60 F_{254}, 독일) 제품을 사용하였다.

2) 실험 재료

정품 대황을 찾기 위하여 중국 여러 산지 및 한국 곳곳(금산, 대구, 전주, 제천, 강원도, 서울 제기동, 옴니허브닷컴)에서 대황을 구입하였고, 중국의 청해성, 감숙성에서, 일본 우찌다 제약회사를 통하여 구입하였다. 표본은 본 연구팀에 보관되어있다(KIOM 80~100).

3) 표준액의 조제

표준시약(sennoside A, sennoside B, aloe-emodine, rhein, emodin, chrysophanol)들을 P_2O_5가 들어있는 데시케이터(0.67kPa 이하)에서 12 시간 이상 건조한 후 정확하게 칭량하여 제조하였다.

Anthracene glycoside 계통인 sennoside A와 B의 함량은 대한약전에 수재된 방법으로 전처리하여 분석하였다[1]. Sennoside A는 0.2 ㎎/㎖, 0.05 ㎎/㎖, 0.025 ㎎/㎖, 0.0125 ㎎/㎖으로 조제하여 검량곡선을 구하였으며, sennoside B는 0.5 ㎎/㎖, 0.25 ㎎/㎖, 0.125 ㎎/㎖, 0.0625 ㎎/㎖, 0.03125 ㎎/㎖으로 조제하였다.

Aglycone anthracene 계통인 aloe-emodine, rhein, emodin, chrysophanol의 함량은 중국약전에 수제된 방법으로 전처리하여 분석하였다[2]. 각각의 표준물질을 정확하게 10 ㎎ 달아 메탄올 용액에 10 ㎖에 녹여 0.2 ㎎/㎖, 0.05 ㎎/㎖, 0.025 ㎎/㎖, 0.0125 ㎎/㎖으로 조제하여 표준액으로 사용하였다.

4) 검액의 조제

대황과 수치한 대황을 분말로 한 후 P_2O_5가 들어있는 데시케이터(0.67kPa 이하)에서 12 시간 이상 건조한 후 anthracene glycoside의 분석을 위하여 대한약전에서 요구하는 방법대로 조제하였다[1]. Aglycone anthracene의 분석을 위하여는 중국약전에서 제시하는 방법대로 조제하였다[2].

5) HPLC 분석

Sennoside A와 sennoside B의 함량은 대한약전에 수재된 조건에서, aloe-emodin, rhein, emodin, chrysophanol의 함량은 『중국약전』에 수재된 조건대로 분석하였다[1,2](Table. 1). 수치 전 · 후 대황을 각각 5개씩 취하여 2회 반복 분석하였다.

Table 1. HPLC analysis conditions in KP and CP

	Anthracene glycoside[1)]	Aglycone anthracene[2)]
Stationary phase	Luna C_{18}(250×4.6㎜)	Luna C_{18}(250×4.6㎜)
Mobile phase	AcOH(1→80):ACN=4:1	MeOH:1.0% Phosphoric acid=85:15
Flow rate	1 ㎖/min.	1 ㎖/min.
Detection	340 ㎚	254 ㎚
Injection vol.	10 ㎕	10 ㎕

3. 실험결과 및 고찰

『대한약전』에서 대황은 장엽대황(*Rheum palmatum* L.), 당고특대황(*Rheum tanguticum* M.), 약용대황(*Rheum officinale* B.)의 뿌리 줄기이며, 그 절단면에 방사선 무늬가 있고, 불순물인 라폰티신이 없어야 하며, Sennoside A가 0.25% 이상 함유해야 한다고 규정하고 있다. 일본 약국방 규격품은 위의 대황 이외에 신주대황(*Rheum Coreanum* N.)이 포함되었고, Sennoside A는 0.25% 이상으로 규정하였다[3)]. 또한 『중국약전』 규격품은 emodin과 chrysophanol의 양이 0.5% 이상이어야 한다. 『대한약전』 규격품 대황을 위하여 국내 한약업상을 통하여 감숙성 대황을 구입하였다. 그 절단면에는 『대한약전』에서 요구하는 대로 방선문(star spot)이 선명하게 형성되었고, rhaponticin도 존재하지 않아, 약전수재 대황으로 판명이 되었다(감정: 지형준 교수). 그러나 HPLC 결과 sennoside A의 함량이 미달되어(0.07%) 정품으로 사용할 수 없었다(Fig. 1).

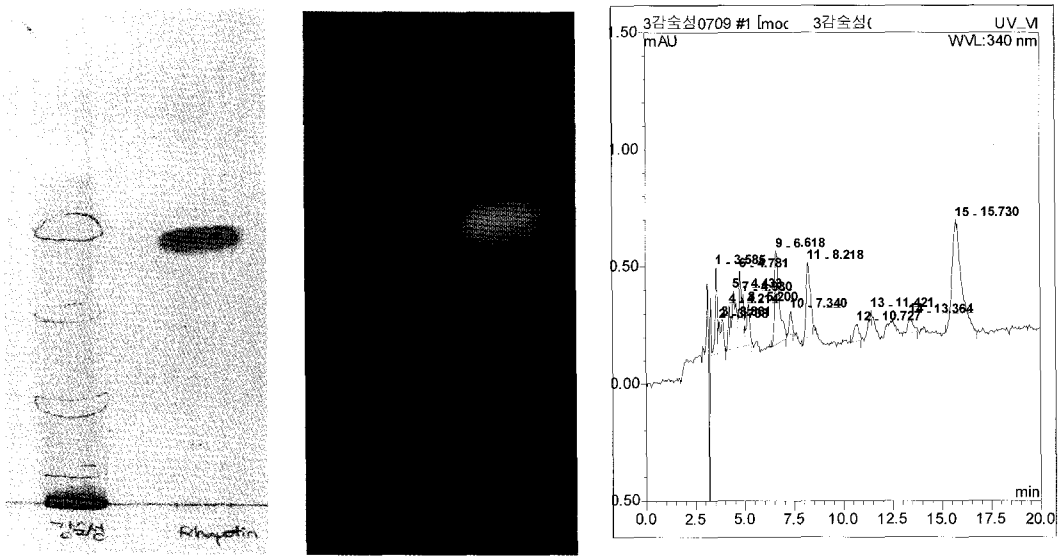


Figure 1. TLC and HPLC Chromatograms of R. Rhizoma from Gamsuksung(감숙성, China)
TLC solvent system: EtOAc : MeOH : H_2O = 10 : 3 : 1

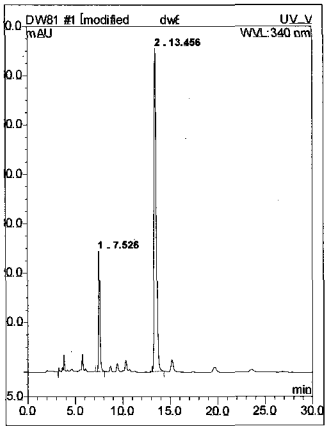
정품 대황을 찾기 위하여 중국 여러 산지(성도) 및 한국 곳곳(금산, 대구, 전주, 제천, 강원도, 서울 제기동)에서 대황을 구입한 결과 거의 모두가 전혀 다른 품종임(종대황 계열)을 알 수 있었다.

옴니허브닷컴에서 구입한 중국산 대황을 HPLC 분석하였을 때, 7.5분대와 13.5분대에서 주 피이크가 나타났다. 이는 전형적인 종대황 HPLC pattern이며, 여기에 Sennoside A를 첨가하여 분석하였을 때 두개의 주 peak 이외에도 13.0분대에 피이크가 추가되어 나타났다. 이것은 sennoside A임을 알 수 있다.

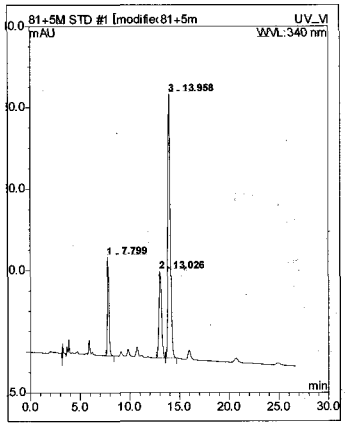
대황 추출물에 rhaponticin를 첨가하여 분석하였을 때 7.7분대와 13.7분대에서 두개의 피이크가 나타났으며, 원 대황추출물 HPLC chromatogramm과 다르지 않았다.

일부 제약회사에서 정품대황이라고 강원도에서 재배되여 공급받는 참대황도 종대황 종류임을 알 수 있었다. 이는 Sennoside A와 rhaponticin의 retention time이 매우 비슷하여, rhaponticin의 피이크를 sennoside A로 오인한 것으로 추정된다. 국내에서 금문대황이라고 유통되는 것도 종대황 패턴과 같았다. 이들은 의약품시험연구소에서 기증받은 종대황 표준품의 HPLC chromatogram과 같았다(Fig. 2). 또한 HPLC 분석하기 전 이미 이들 모든 약재의 절단면에서 UV 356㎚에서 rhaponticin이 확인되었다.

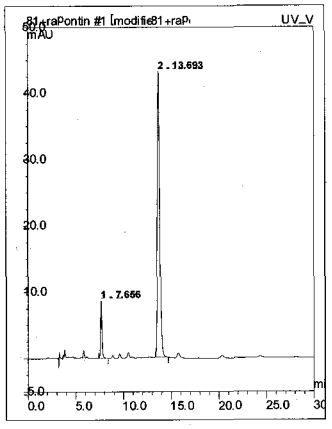
이 외에도 금산, 대구, 전주, 제천, 강원도, 서울 제기동에서 구입한 모든 대황도 이러한 패턴을 보였다.



(1)



(2)



(3)

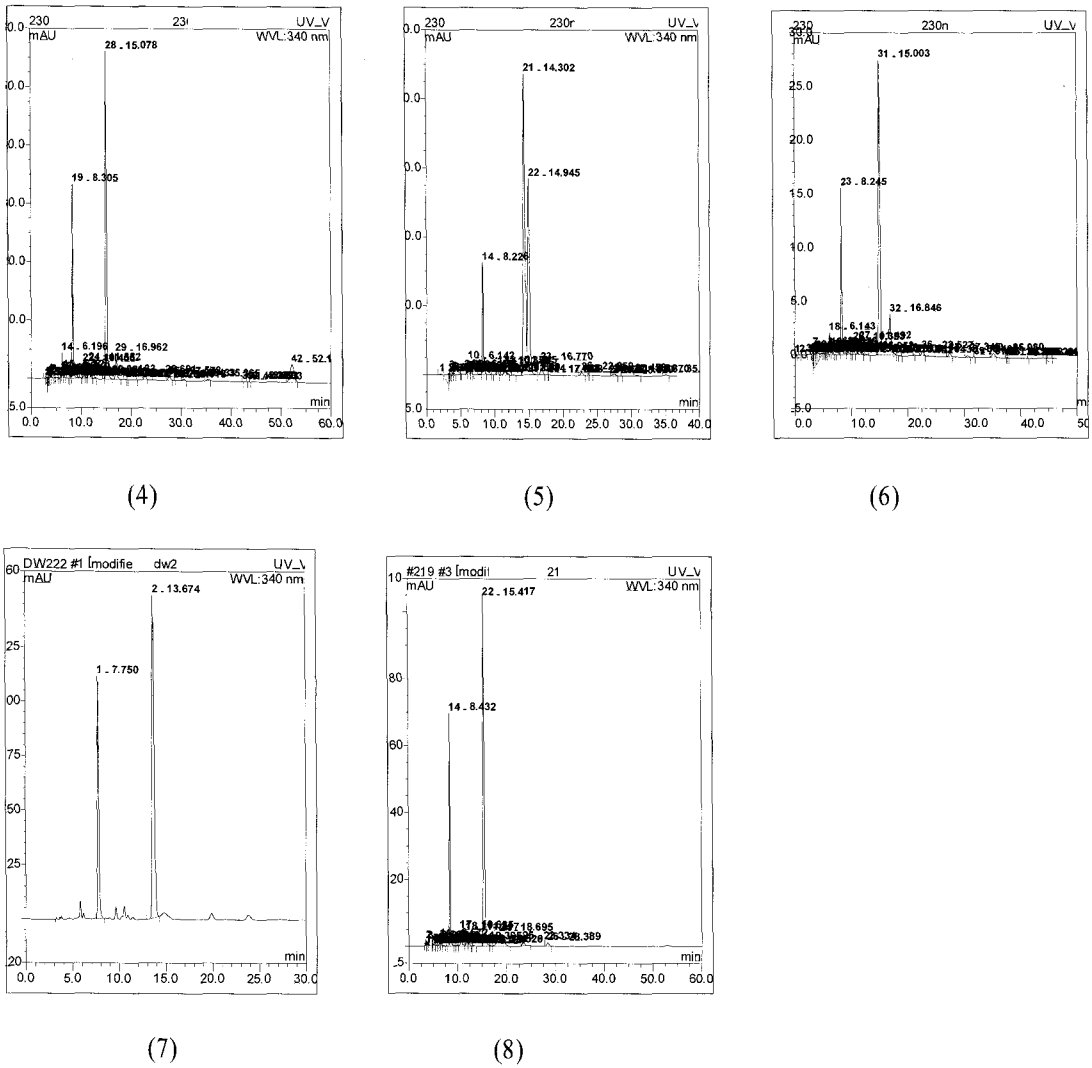


Figure 2. HPLC chromatograms of various R. Rhizoma

(1) 중국산 대황 (2) 1번 대황+ sennoside A첨가. (3) 1번 대황+rhaponticin
(4) 참대황(강원도재배), (5) 참대황+sennoside A (6) 참대황+rhaponticin
(7) 국내에서 금문대황으로 유통되는 것 (8) *R. undulatum*

Sennoside A의 함량 합격품을 찾기 위하여 일본(중국산)에서 일본 제약회사(우찌다)를 통하여 대황을 구입한 결과 Sennoside A의 함량 합격품임을 확인할 수 있었다(Fig. 3). 그러나 신주대황의 혼입여부를 판별하기 위하여 부산대 박종희 교수의 자문을 받아 일본에는 신주대황이 시판되지 않음을 확인할 수 있었다. 또한 일본 제약회사로부터 신주대황은 혼입되지 않았으나, 정확한 기원은 알 수 없다고 통보받았다.

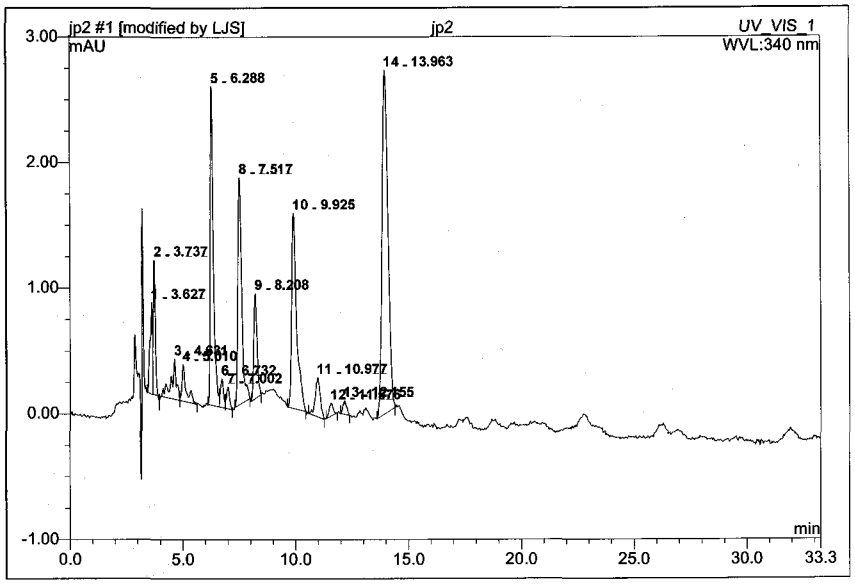
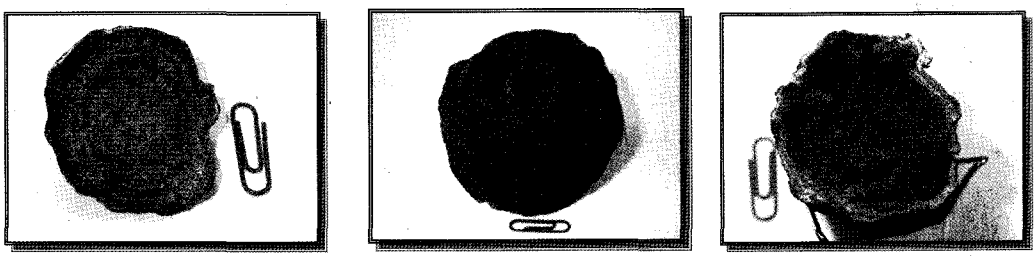


Figure 3. HPLC Chromatogram of R. Rhizoma(일본 우찌다 제약회사에서 구입)

정품대황을 구입하기 위하여 중국 연변의 장귀군 교수를 통하여 중국 청해성에서 당고특대황을, 감숙성에서 약용대황을, 장엽대황을 각각 구입하였으며, 장귀군 교수, 중국 하얼빈대학의 김철웅 교수의 감정을 통하여 각각 당고특대황(*Rheum tanguticum*), 약용대황(*R. officinale*), 장엽대황(*R. palmatum*)으로 확인되었다. 각각의 대황 절단면에 방선문(star spot)모양이 선명하게 보였으며, 또한 UV 아래에서 관찰하였을 때 rhaponticin으로 추정되는 푸른 색 형광도 관찰되지 않았다. HPLC chromatogram도 대황 특유의 패턴이 나타났다(Fig. 4, 5, 6).



(1) *Rheum tanguticum* (2) *Rheum officinale* (3) *Rheum palmatum*

Figure 4. The roots of R. Rhizoma

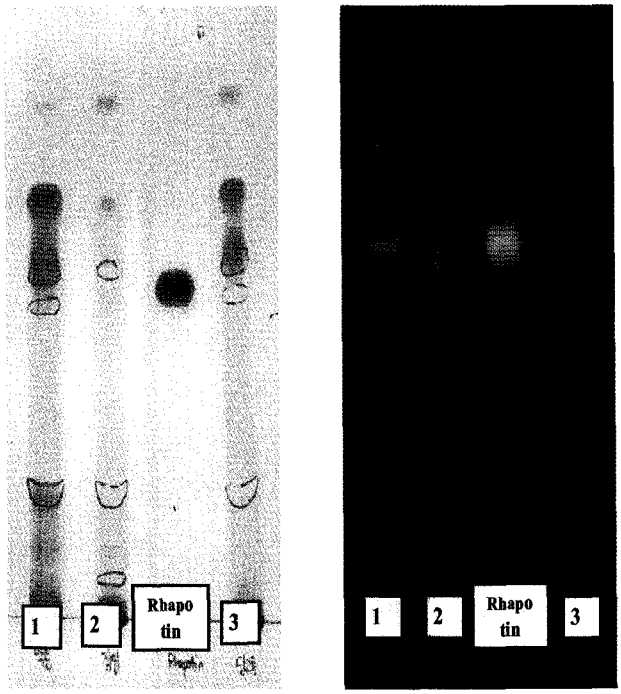
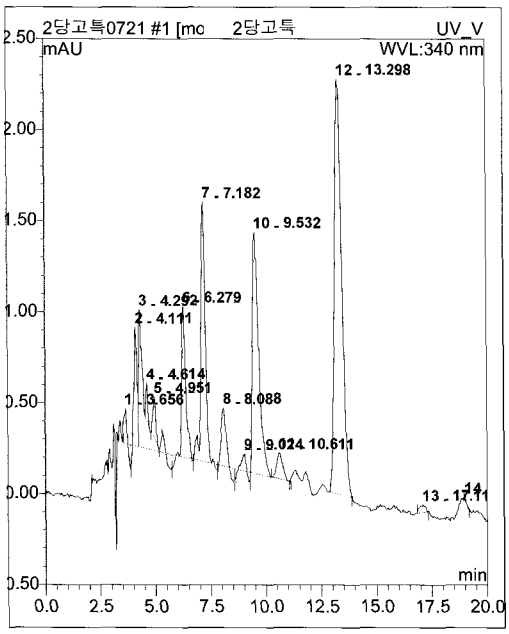


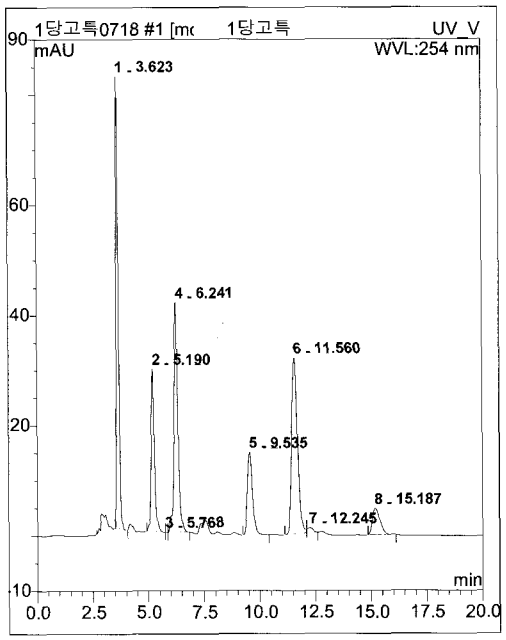
Figure 5. TLC Chromatograms of R. Rhizoma

Solvent system: EtOAc : MeOH : H_2O = 10 : 3 : 1

1: *Rheum officinale*, 2: *R. palmatum*, 3: *R. tanguticum*



(1)



(2)

Figure 6. HPLC Chromatograms of *R. tanguticum*

(1) Sennoside A: 13.3 min, Sennoside B: 7.18 min

(2) Aloe-emodin: 5.2min, Rhein:6.24min. Emodin:9.53min, Chrysophanol: 11.56min

각각의 대황을 무작위로 선별하여 분석한 결과, 당고특대황과 약용대황은 sennoside A의 함량이 0.25% 이상 합격품이었으나, 장엽대황의 경우 Sennoside A의 함량이 0.06 ~0.1 % 사이로 함량이 미달되었다.

결론적으로 우리나라에서 시판되고 있는 대부분의 대황이 약전에 기재되지 않은 *Rheum undulatum*이며 순도면에서도 존재해서는 안 되는 라폰티신이 혼재하며 지표물질의 함량도 턱없이 부족한 불합격품임을 알 수 있었다.

『대한약전』 합격품 한약재가 유통되고 우수한 한약재가 공급되어 국민건강을 지키며 우리 한약의 우수성을 알리기 위하여 새롭게 대처해야 할 것으로 사료된다.

검색어 : 대황, 대한약전, 라폰티신, 센노사이드 A

참 고 문 헌

1) 대한약전, 8개정, 62-63 쪽, 2003년

2) 중국약전, 18 쪽, 2000년 (영문판의 경우: 169-170 쪽, 2000년)

3) 일본 약국방, 2277 쪽, 1996년