

Synthesis and Characterization of Selenium-sorbed Ca^{2+} -exchanged Zeolite A for High-performance Feed

Sung Man Seo, Sang Gull Lee¹, Hu Sik Kim¹, Ha Young Lee¹, and Woo Taik Lim^{1*}

Life and Industry Convergence Research Institute, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

¹Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 760-749, Korea

(Received: April 24 2014, Revised: April 24 2014, Accepted: August 24 2014)

This study was carried out to develop high-performance feed using selenium-sorbed Ca^{2+} -exchanged zeolite A. The contents of Se increased with increasing reaction temperature and the content of Ca^{2+} ions in Ca^{2+} -exchanged zeolite A. A synthesized high-performance feed (0.306 ppm) was applied to poultry farming for 4 and 7 weeks, respectively. Se contents in chicken meats and eggs were 18.8, 27.2, and 94.1 ppb and 73.7, 14.9, and 64.5 ppb for control (retail chicken meats), 4, and 7 weeks, respectively; Ca contents were 3.8, 9.9, and 11.9 ppm and 48.6, 48.3, and 53.6 ppm, respectively. In conclusion, Se and Ca contents in chicken meats increased as feeding periods increased, but significant differences were not observed in the eggs.

Key words: High-performance feed, Selenium, Calcium, Zeolite A

Contents of Se and Ca in chicken meats and eggs. With increasing feeding periods, Se and Ca in high-performance feed were gradually transferred to chicken meats.

sample	period					
	control		4 weeks		7 weeks	
	Se (ppb)	Ca (ppm)	Se (ppb)	Ca (ppm)	Se (ppb)	Ca (ppm)
chicken	18.763	3.8	27.204	9.9	94.106	11.9
egg	73.740	48.6	14.944	48.3	64.538	53.6
albumen	17.107	5.3	11.109	6.8	11.283	8.5
yolk	75.211	98.1	8.263	97.3	40.571	107.7

*Corresponding author : Phone: +82548205454, Fax: +82548225452, E-mail: wtlim@andong.ac.kr

Introduction

1817년 스웨덴의 화학자인 Jons J. Berzelius에 의해 우연히 발견된 셀레늄 (Se, Selenium)은 필수 미량 광물질로서, 생물학적인 중요성과 더불어 최근 들어서 셀레늄계 유기 전도체 및 유기반응에 응용되기 시작하면서 많은 연구가 수행되었다. 이러한 셀레늄은 어떤 경우에는 독성 물질로 작용하기도 하지만, 한편으로는 항암, 항바이러스 효과, 번식 기능 및 비타민 E와 상호상승 작용으로 소염제로 작용하여 면역기능을 정상화시키기도 하며 노화현상을 지연시키는 효과를 가져오기도 한다.

1951년 Schwarz가 쥐에게 간경변증을 야기시킨 후 Brewer's yeast를 급여한 결과 치료 효과가 있는 비타민 E와 유헤아미노산 이외에 Factor 3을 발견하여 이 물질이 간 괴사를 보호한다고 주장하였으며, 그 후 이 물질을 셀레늄이라고 보고하였다 (Schwarz and Foltz, 1957). 동물이나 사람은 셀레늄 결핍으로 영양성 질병이 유발되는데, 생리적으로 성장 지연, 피부병, 탈모, 시각장애, 번식장애, 간이나 근육의 괴사가 일어나며, 산란계에서는 셀레늄 결핍이 산란율과 부화율을 떨어뜨린다 (Cator and Scott, 1974). 셀레늄 결핍은 혈액 조성에도 영향을 주어 닭에서 미성숙 혈구의 증가를 야기하며 (Bartholomew et al., 1998), 닭에 셀레늄과 비타민 E가 결핍된 사료를 급여할 경우 심층성 소질 (Nouguchi et al., 1973; Bartholomew et al., 1998), 뇌연화증 (Century and Hurwitt, 1964; Combs and Hady, 1991), 척장위축 (Thompson and Scott, 1969; Cantor et al., 1975) 증상이 나타난다. 특히 닭에서 셀레늄 결핍은 면역성이 저하되고 산란율이 떨어지며 배아의 발육 중지란이 증가한다고 보고된 바 있다 (Comb and Combs, 1986).

셀레늄이 인체에서 분리한 글루타티온 과산화효소 (Glutathione Peroxidase)의 활성 구성성분으로서 작용하므로 사람과 가축에게 필수 영양소임이 밝혀진 후 (Awasthi et al., 1975), 1978년에는 사람과 가축에게 필수 영양소로서 셀레늄의 첨가가 처음으로 허용되었으며, 농촌진흥청 (RDA, Rural Development Administration)에서 사람에게는 일일 섭취 권장량으로 50~200 μg 이라고 하였다.

매우 미세하고 균일하면서 3차원으로 배열된 분자차원의 골격구조에 따라 일정한 크기와 모양의 세공을 그 내부에 포함하고 있기 때문에 0.1 \AA 이하의 정확도로 분자를 인지할 수 있는 전형적인 나노구조체 (Nano-structured Materials)인 제올라이트는 석유화학, 정밀화학 등의 분야에서 이온교환제, 분리제 또는 촉매 등의 용도로 널리 사용되고 있다. 특히 최근에는 나노미터 크기의 반도체, 비선형 광학물질, 센서 등과 같이 뉴밀레니엄 시대를 주도할 다양한 복합재료들의 합성에 중요한 도구로 활발히 적용되고 있다. 최근에 주목을 받고 있는 제올라이트 내에 도입된 칼코겐 (Chalcogen)

원소들 (S, Se 및 Te)은 이들이 가진 특이한 성질들로 인하여 신소재를 연구하는 많은 과학자들의 관심의 대상이 되고 있다. Parise et al. (1988)은 673 K에서 2시간 동안 제올라이트를 탈수한 뒤 423 K에서 셀레늄을 여러 종류의 제올라이트 (A, X, Y, AIPO-5 및 MOR)와 반응을 시켜 생성된 제올라이트 분말을 EXAFS 및 ^{77}Se NMR을 이용하여 그 성질들을 연구하였으며, 제올라이트 A에는 셀레늄이 8-ring으로 존재하고 있는 것으로 보고하였다. Lin et al. (1996)은 각기 다른 농도의 셀레늄을 탈수된 제올라이트 5A에 혼합하여 673 K에서 반응시킨 결과 그 농도 비에 따라서 single 8-membered Se ring 및 double 8-membered Se ring이 존재함을 Raman 분광법을 이용하여 분석하였다. 1998년에 러시아의 과학자 Poborchii는 제올라이트 A에 723 K에서 셀레늄을 반응시켜 Raman 분광법으로 분석한 결과 제올라이트 A 내에는 12-membered Se ring이 존재하는 것으로 주장하였다 (Poborchii, 1998).

본 연구에서는 분말 및 비드 (bead) 유형의 합성 제올라이트 A를 이용하여 이온교환용액의 몰 (M, mole) 농도 및 이온교환시간에 따른 미네랄 원소인 Ca^{2+} 이온교환 정도에 관한 연구를 수행하고자 하였으며, 셀레늄 (Se)의 반응온도 및 제올라이트 A에 도입된 Ca^{2+} 이온의 함량에 따른 제올라이트 A 동공 내 기능성 물질인 셀레늄의 함량 및 단위세포당 도입된 정도를 규명하고자 하였다. 최종적으로는 양계농장에 사료로 첨가시켜 육계 및 계란 내 기능성 셀레늄 및 미네랄 칼슘의 이행에 따른 함량을 연구하고자 하였다.

Materials and Methods

칼슘이온이 교환된 제올라이트 A 분말 합성 합성 분말 제올라이트 A를 이용하여 다양한 몰 농도의 Ca^{2+} 이온교환용액으로 실온에서 1일 동안 회분식 (batch) 이온교환법으로 반응을 수행하였다. 먼저 입도가 5 μm 이하의 분말 제올라이트 A (Aldrich)를 반응조에 준비하였다. 0.01~1.0 M 농도의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (SAMCHUN, 98.5%) 수용액을 제조한 후, 분말 제올라이트 A가 들어있는 반응조에 최적의 이온교환을 위하여 약 10배 정도의 이온교환용액을 넣고 실온에서 교반하였다. 이온교환반응이 완결된 시료는 여과 후, 증류수로 10회 세척하여 373 K의 오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 X-선 형광 분석기 (X-ray Fluorescence Spectrometer, ZSX Primus II)를 이용하여 이온교환 정도를 확인하였다.

칼슘이온이 교환된 제올라이트 A 비드 합성 비드 (bead) 유형의 합성 제올라이트 A를 이용하여 다양한 몰 농도의 Ca^{2+} 이온교환용액으로 실온에서 1일 또는 3일 동안 회분식 이온교환법으로 반응을 수행하였다. 먼저 입도가 1.0

~1.5 mm인 비드 유형의 제올라이트 A (ZEOMOLS[®], Cosmo Advanced Materials Co.)를 반응조에 준비하였다. 0.1 ~ 1.0 M 농도의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (SAMCHUN, 98.5%) 수용액을 제조한 후, 위의 분말 실험과 동일하게 비드 제올라이트 A가 들어있는 반응조에 최적의 이온교환을 위하여 약 10배 정도의 이온교환용액을 넣고 실온에서 교반하였다. 이온교환반응이 완결된 시료는 여과 후, 증류수로 10회 세척하여 373 K의 오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 막자사발로 곱게 분쇄한 후, X-선 형광 분석기를 이용하여 이온교환 정도를 확인하였다.

셀레늄이 담지된 제올라이트 A 비드 합성 비드 유형의 고기능성 셀레늄이 담지된 제올라이트 A는 앞서 Ca^{2+} 이온으로 교환하여 제조한 비드 유형의 Ca^{2+} -A 제올라이트와 셀레늄을 다양한 온도에서 반응시켜 제조하였다. Ca^{2+} 이온으로 교환된 비드 유형의 제올라이트 A와 분말의 셀레늄 (ACROS, 99.5%)을 10 : 1 무게비로 알루미늄 도가니에 넣고 고르게 혼합시켜 주었다. 시료를 넣은 도가니를 전기로에 넣고 323, 373, 423 및 473 K의 온도에서 2일 동안 반응시켰다. 반응온도는 셀레늄의 녹는점 (494 K)보다 낮은 온도로 선정하였다. 이는 셀레늄이 용해되어 제올라이트 A 비드와 함께 응고되는 것을 방지하기 위해서이다. 셀레늄이 도입된 제올라이트 A 비드는 물리적인 방법으로 미반응 셀레늄과 분리하였다. 반응이 완결된 시료는 막자사발로 곱게 분쇄한 후, X-선 형광 분석기를 이용하여 셀레늄의 도입량을 확인하였다.

양계농장 사료적용 비드 유형의 Ca^{2+} 이온으로 교환된 합성 제올라이트 A 내에 고농도의 셀레늄이 도입된 고기능성 사료를 일반사료에 적정비율로 혼합하여 양계농장에 적용시켜 육계 및 계란에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 비드 유형의 제올라이트 A 내 도입된 무기태 셀레늄을 급여하였을 때 육계 및 계란 내 셀레늄 함량을 알아보기 위해 4,000수를 대상으로 총 7주 동안 수행하였다. 일반사료와 물은 자유 채식하도록 하였으며, 시험구로는 대조구 (0.0 ppm)와 일반사료에 합성된 기능성 사료를 0.306 ppm 수준으로 첨가한 처리구로 하였다.

셀레늄과 칼슘의 정량분석 일반사료에 무기태 셀레늄이 도입된 Ca^{2+} 이온으로 교환된 제올라이트 A 비드 사료를 첨가하여 적용시킨 후 4주 및 7주령에 육계 (가슴살과 다리살)와 계란을 채취하여 전처리 방법 (Park et al., 2001)을 통하여 셀레늄 및 칼슘 분석 시료를 준비하였다. 대조구는 일반 시중에서 판매하는 육계와 계란을 사용하였다. 셀레늄 분석은 유도결합 플라즈마/질량분광기 (ICP/MS, Perkin Elmer, Elan DRC-e)를 이용하여 분석하였다. 칼슘 분석은 유도결

합 플라즈마/방출분광기 (ICP/AES, Spectro, Flame Modula S)를 이용하여 분석하였다.

Results and Discussion

본 연구에서는 친환경 나노소재인 제올라이트 A에 기능성 물질인 셀레늄을 도입하여 고기능성 사료를 개발하고자 하였다. 도입되는 셀레늄의 농도를 분자차원에서 조절하기 위해, Si/Al 비가 낮아 이온교환능이 매우 큰 제올라이트 A를 이용하여 미네랄 원소인 Ca^{2+} 이온으로 교환시킴으로서

Table 1. Compositions of Ca^{2+} -exchanged zeolite A (powder-type) as a function of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations (mole) for 1 day determined by XRF analysis.

Ca^{2+} conc. (M)	Component (mass%)			
	Na	Ca	Si	Al
0.01	19.3642	1.8527	44.8909	33.8922
0.02	19.2837	3.3969	43.7939	33.5255
0.04	17.8583	6.6755	42.5580	32.9082
0.06	16.7032	9.7092	41.0571	31.8720
0.08	15.7169	12.2976	40.3087	31.6768
0.1	14.6711	14.7586	39.2386	31.2112
0.2	9.4650	24.7482	36.3297	29.3600
0.3	6.6039	29.7824	35.1312	28.3972
0.4	4.6040	34.4591	33.4583	27.3860
0.5	3.9716	35.8564	33.0665	27.0183
0.6	4.0078	39.7045	30.7219	25.4818
0.7	4.3277	41.2097	29.6635	24.6867
0.8	5.0559	43.5340	27.7345	23.5414
0.9	5.1613	45.4671	26.6736	22.5854
1.0	5.5107	45.9268	26.3993	22.4189

Table 2. Compositions of Ca^{2+} -exchanged zeolite A (bead-type) as a function of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations (mole) for 1 day determined by XRF analysis.

Ca^{2+} conc. (M)	Component (mass%)					
	Na	K	Mg	Ca	Si	Al
0.1	5.6391	12.3016	3.7522	12.9253	42.9945	22.3873
0.2	4.8075	9.8267	3.4844	14.7459	40.0938	21.9960
0.3	4.4541	10.0668	3.5830	17.6697	41.9968	22.2297
0.4	4.2455	8.6372	3.5256	16.8378	39.8545	21.7650
0.5	4.0542	9.1280	3.5342	19.1648	42.0275	22.0913
0.6	3.8874	8.3296	3.4282	20.4317	41.7949	22.1282
0.7	3.9103	8.6445	3.4826	20.8843	41.2445	21.8337
0.8	3.7472	7.9479	3.4291	21.2642	41.5840	22.0275
0.9	3.7119	7.7385	3.4635	22.0589	41.0861	21.9411
1.0	3.6310	7.5325	3.5057	22.0244	41.3504	21.9561

Table 3. Compositions of Ca^{2+} -exchanged zeolite A (bead-type) as a function of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations (mole) for 3 days determined by XRF analysis.

Ca^{2+} conc. (M)	Component (mass%)					
	Na	K	Mg	Ca	Si	Al
0.1	5.8143	11.3894	3.6728	11.9396	40.9395	22.2859
0.2	3.6180	6.9792	3.4115	20.3391	39.9764	21.5446
0.3	4.4705	9.3828	3.4859	16.5287	40.2019	22.0438
0.4	4.2572	8.7174	3.5385	17.1270	39.2654	21.7162
0.5	4.0979	8.3601	3.4525	17.5856	39.5810	21.6922
0.6	3.8966	7.9549	3.5080	18.7893	39.9876	21.8763
0.7	4.0192	7.9829	3.4738	18.7711	40.1141	21.8163
0.8	3.7984	7.5654	3.4438	20.0738	39.6092	21.6572
0.9	3.7195	7.2987	3.4736	20.2142	39.8115	21.6085
1.0	3.6337	7.0795	3.4336	20.6860	39.5347	21.7371

제올라이트의 주통로인 채널의 블로킹 양이온들을 제거시키고, 제올라이트가 가진 동공 내 기능성 물질인 셀레늄을 분자차원으로 흡착량을 제어하는 기술을 개발하고자 하였다.

다양한 물 농도의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 수용액으로부터 1일 및 3일 동안 Ca^{2+} 이온으로 교환된 분말 및 비드 유형의 제올라이트 A의 이온교환 정도를 확인하기 위하여 증류수로 10회 세척 후 X-선 형광 분석기를 이용하여 정량분석을 수행하였다. X-선 형광분석 결과는 Table 1 ~ 3에 나타내었으며, 단위세포당 Ca^{2+} 이온과 Na^+ 이온의 점유수는 이전에 잘 알려져 있는 제올라이트 A ($[\text{Na}_{12}][\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}]\text{-LTA}$) 단위세포당 12개의 Na^+ 이온 (Reed et al., 1956)을 토대로 X-선 형광분석 결과로부터 질량 퍼센트 (%) 비를 이용하여 계산하였다 (Figs. 1 and 2). X-선 형광분석 결과에 포함된 K과 Mg의 경우에는 비드 유형의 제올라이트 A를 제조할 때 첨가한 바인더(점토광물 혹은 층상화합물)에 포함된 소량의 양이온이 검출된 것으로 짐작된다.

제올라이트 A 분말의 경우, 1일 동안 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 수용액으로 이온교환을 수행한 시료의 결과 0.01 M 농도에서는 단위세포당 0.524개의 Ca^{2+} 이온이 교환되었으며, 0.02 M 농도에서는 0.899 개의 Ca^{2+} 이온이, 0.04 M 농도에서는 1,633 개의 Ca^{2+} , 0.06 M 농도에서는 2,206 개의 Ca^{2+} , 0.08 M 농도에서는 2,634 개, 0.1 M 농도에서는 3,000개, 0.2 M 농도에서는 4,340 개, 0.3 M 농도의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 수용액을 이용하였을 때는 4,911개의 Ca^{2+} 이온이 교환되어지는 것을 확인할 수 있었다 (see Fig. 1). Ca^{2+} 이온교환용액의 물 농도가 증가할수록 교환되는 Ca^{2+} 이온의 양은 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 이전에 보고된 결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다 (Breck, 1973). 0.01 M 농도로부터 작은 단위로 증가시켜 감에 따라 0.3 M 농도의 Ca^{2+} 이온교환용액으로 반응시킨 시료까지는 높은 증가율로 교환되는 것

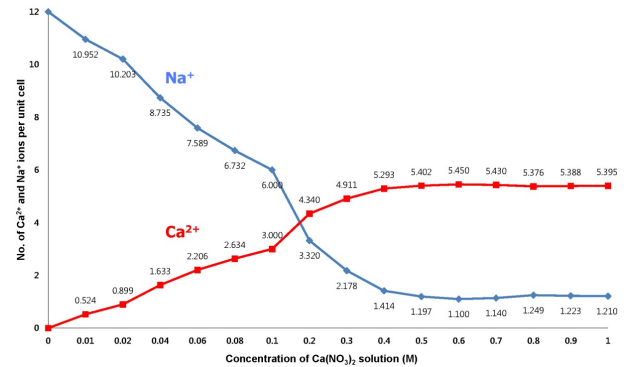
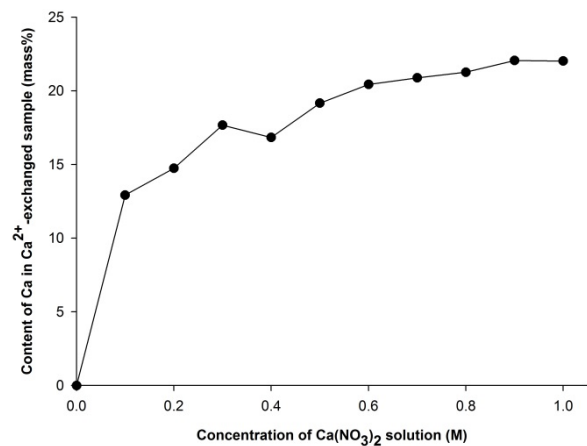
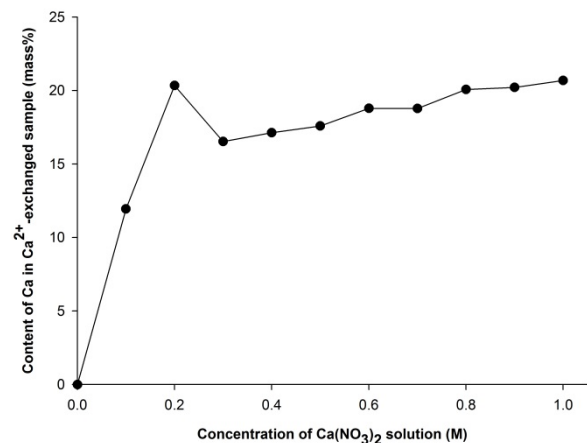


Fig. 1. Number of Ca^{2+} and Na^+ ion per unit cell of Ca^{2+} -exchanged zeolite A (powder-type) as a function of concentration of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ for 1 day.



(a)



(b)

Fig. 2. Contents of Ca^{2+} ion in Ca^{2+} -exchanged zeolite A (bead-type) as a function of concentration of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ for 1 day (a) and 3 days (b)

으로 나타났으며, 이후의 농도 증가에서는 낮은 비율로 증가하는 추세를 보였다. Ca^{2+} 이온이 교환되어짐에 따라 제올라이트 동공 내에 결합하고 있던 Na^+ 이온의 양은 상대적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 다양한 농도의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 수용액으로 이온교환 된 제올라이트 A 분말의 조

성 결과를 바탕으로 단위세포당 $|\text{Ca}_1\text{Na}_{10}|[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}]$ -LTA, $|\text{Ca}_2\text{Na}_8|[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}]$ -LTA, $|\text{Ca}_3\text{Na}_6|[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}]$ -LTA 및 $|\text{Ca}_4\text{Na}_4|[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}]$ -LTA 분자식을 가지는 샘플을 제조하기 위한 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 수용액의 몰 농도를 찾을 수 있었다.

비드 유형의 제올라이트 A의 Ca^{2+} 이온교환 정도는 다양한 농도의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 수용액으로 1일 및 3일 동안 이온교환을 수행한 결과 Ca^{2+} 이온으로 교환된 분말 제올라이트 A의 결과와 상응하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 동일한 농도의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 이온교환용액에서 반응시간 (1일 및 3일)에 따라 도입된 Ca^{2+} 이온의 양이 비슷하여 비드 타입의 제올라이트 A 샘플은 이온교환시간에 따른 영향은 크지 않은 것으로 확인되었다. 이에 분말 제올라이트 A의 조성 결과로부터 Ca^{2+} 이온으로 교환된 비드 유형의 제올라이트 A의 대략적인 분자식을 유추할 수 있었다.

양계농장에 사료로 적용하기 위하여 비드 유형의 Ca^{2+} 이

온으로 교환된 제올라이트 A에 323, 373, 423 및 473 K의 온도로 2일 동안 셀레늄 반응을 수행한 후 셀레늄 도입 정도를 확인하기 위하여 X-선 형광 분석기를 이용하여 정량 분석을 수행하였다. X-선 형광분석 결과는 Table 4 및 5에 나타내었으며, 단위세포당 셀레늄의 점유수와 합성물 내의 함량은 질량 퍼센트 (%) 비를 이용하여 계산하였다.

제올라이트 A 분말시료를 이용한 실험결과로부터 추정되어지는 조성($|\text{Ca}_4\text{Na}_4|[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}]$ -LTA, Ca_4Na_4 -A)을 가진 제올라이트 A 비드는 323 K의 반응온도에서 셀레늄 함량이 440 ppm (단위세포당 셀레늄 0.003개) 도입되었으며, 373 K의 반응온도에서는 1,312 ppm, 423 K의 반응온도에서는 1,938 ppm, 473 K의 반응온도에서는 6,581 ppm (단위세포당 셀레늄 0.134개) 도입되는 것으로 확인되었다 (Fig. 3). 셀레늄의 도입량은 반응온도가 증가함에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있으나, 도입되는 양의 일정한 경향은 나타나

Table 4. Compositions of selenium sorption complexes of partially Ca^{2+} -exchanged zeolite A as a function of reaction temperature (K) determined by XRF analysis.

Reaction Temp. (K)	Component (mass%)						
	Na	K	Mg	Ca	Se	Si	Al
323	7.4317	5.3693	4.1588	12.6629	0.0440	43.7463	22.6370
373	7.5212	5.3259	4.1111	12.5741	0.1312	43.6370	22.5575
423	7.5573	5.3407	4.1452	12.1594	0.1938	43.9389	22.7466
473	7.3920	5.2675	4.1137	12.0516	0.6581	43.6372	22.7619

Table 5. Compositions of selenium sorption complexes of almost fully Ca^{2+} -exchanged zeolite A as a function of reaction temperature (K) determined by XRF analysis.

Reaction Temp. (K)	Component (mass%)						
	Na	K	Mg	Ca	Se	Si	Al
323	3.3521	6.8759	3.2937	24.0074	0.0411	40.6100	21.8199
373	3.4317	6.6427	3.5338	22.8644	0.1670	41.0308	22.3297
423	3.0762	6.7052	3.3291	22.9341	1.9484	40.3810	21.6259
473	3.3768	6.4707	3.4720	21.7488	2.5420	40.2421	22.1476

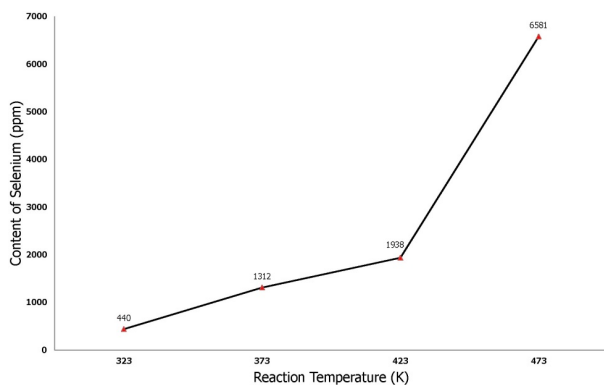


Fig. 3. Contents of selenium (Se) in selenium sorption complexes of partially Ca^{2+} -exchanged zeolite A (bead-type) as a function of reaction temperature (K)

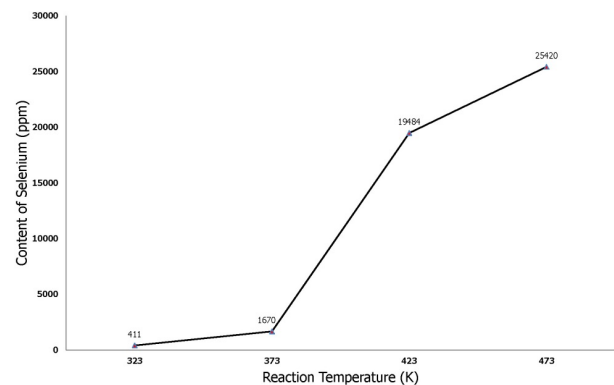


Fig. 4. Contents of selenium (Se) in selenium sorption complexes of almost fully Ca^{2+} -exchanged zeolite A (bead-type) as a function of reaction temperature (K)

지 않았다.

전체적으로 거의 완전하게 Ca^{2+} 이온이 교환된 제올라이트 A ($[\text{Ca}_5\text{Na}_2][\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}]-\text{LTA}$ (분말시료를 이용한 실험 결과로부터 추정된 조성)) 비드는 323 K의 반응온도에서 셀레늄 함량이 411 ppm (단위세포당 셀레늄 0.009개) 도입되었으며, 373 K의 반응온도에서는 1,670 ppm (단위세포당 셀레늄 0.034개), 423 K의 온도에서는 19,484 ppm (단위세포당 셀레늄 0.449개), 473 K의 반응온도에서는 25,420 ppm (단위세포당 셀레늄 0.547개) 도입되는 것으로 확인되었다 (Fig. 4). 전체 샘플 내 점유하는 Ca^{2+} 이온의 양이 증가함에 따라 도입되는 기능성 셀레늄의 함량은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 도입되는 원자 혹은 분자들의 이동통로인 채널을 막고 있는 블로킹 양이온의 점유수에 따른 영향으로 설명할 수 있다.

양계 사료에 부분적으로 Ca^{2+} 이온으로 교환된 비드 유형의 합성 제올라이트 A ($\text{Ca}_4\text{Na}_4\text{-A}$) 내에 약 2,000 ppm의 기능성 셀레늄이 도입된 기능성 사료를 일반사료에 0.306 ppm의 비율로 첨가하여 급여하였을 때 육계 및 계란 내 셀레늄 및 칼슘의 이행 정도를 조사하였다. 본 연구에서 합성된 기능성 사료를 일반사료에 첨가하는 비율은 셀레늄의 LD_{50} 인 6,700 ppm을 기준으로 산출하였다.

양계농장 사료적용 실험에서 양계에 셀레늄 중독 증상은 없었으며, 처리구의 양계는 기능성 셀레늄 사료를 적용하지 않은 일반구의 양계에 비하여 활동도가 높으며 사료 섭취량이 높은 것으로 관찰되었다.

본 연구에서 개발된 기능성 사료를 첨가하여 4주 및 7주 동안 급여한 후 육계 및 계란의 셀레늄 함량은 Table 6에 나타났다. 대조구 (control)는 일반 시중에 판매하는 육계와 계란을 구입하여 분석을 하였으며, 처리구는 4주 및 7주령에 닭고기 (가슴살과 다리살)와 계란을 분석하였다. 닭고기의 셀레늄 함량은 대조구와 4주 및 7주 처리구가 각각 18.8, 27.2 및 94.1 ppb로 기능성 사료를 첨가함에 따라 증가하는 것으로 확인되었다. 계란은 73.7 (control), 14.9 (4주 처리구) 및 64.5 (7주 처리구) ppb로 일반 판매하는 계란에 비하여 기능성 사료를 첨가한 처리구가 유의적으로 낮게 나타났다. 계란을 난백과 난황을 분리하여 분석한 결과에서도 대조구인 일반 계란에 비하여 기능성 사료를 첨가한 처리구가 유의적으로 낮게 나타났으며, 흰자보다는 노른자에 더 높은 함량을 보였다.

본 연구에서 합성된 기능성 사료는 기능성 셀레늄 뿐만 아니라 도입되는 원자 혹은 분자들의 이동통로인 채널을 막고 있는 블로킹 양이온의 수를 컨트롤하기 위하여 이온교환에 의해 도입한 Ca^{2+} 이온 또한 2차적인 기능성을 가진 미네랄 성분이다. 이에 고기능성 사료를 첨가하여 4주 및 7주 동안 급여하였을 때 육계 및 계란의 칼슘 함량은 Table 7에 제시

Table 6. Contents of selenium (Se) in chicken meats and eggs after 4 and 7 weeks of feeding (ppb)

sample	period		
	control	4 weeks	7 weeks
chicken meats	18.763	27.204	94.106
eggs	73.740	14.944	64.538
albumen	17.107	11.109	11.283
yolk	75.211	8.263	40.571

Table 7. Contents of calcium (Ca) in chicken meats and eggs after 4 and 7 weeks of feeding (ppm)

sample	period		
	control	4 weeks	7 weeks
chicken meats	3.8	9.9	11.9
eggs	48.6	48.3	53.6
albumen	5.3	6.8	8.5
yolk	98.1	97.3	107.7

하였다. 육계의 칼슘 함량은 대조구와 4주 및 7주 처리구가 각각 3.8, 9.9 및 11.9 ppm으로 기능성 사료를 첨가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 이는 기능성 셀레늄의 함량이 증가하는 것과 상응하는 결과이다. 계란은 48.6 (control), 48.3 (4주 처리구) 및 53.6 (7주 처리구) ppm으로 대조구인 일반 계란에 비하여 기능성 사료를 첨가한 처리구가 상대적으로 미미하게 높게 나타났다. 계란을 난백과 난황을 분리하여 분석한 결과에서도 대조구인 일반 계란에 비하여 기능성 사료를 첨가한 처리구가 유의적으로 미미하게 높게 나타났으며, 기능성 셀레늄의 결과와 동일하게 난백보다는 난황에 더 높은 함량을 보였다.

셀레늄의 수준별 첨가가 육계 및 산란계의 생산성에 미치는 영향 및 닭고기와 계란 내의 셀레늄 축적에 미치는 효과를 연구한 결과, 가슴살과 간조직의 셀레늄 함량이 유기태 셀레늄의 첨가 수준을 증가시킬수록 효과가 크게 나타난다고 보고하였다 (Na et al., 2006). 산란율과 난각 두께는 적절량의 유기태 셀레늄이 첨가되었을 때이며 계란 내 셀레늄의 함량은 유기태 셀레늄 첨가 수준을 높일수록 더욱더 증가한다고 발표하였다 (Na et al., 2006).

Park et al. (2009)은 사료 내 유기태 및 무기태 미네랄 셀레늄과 구리의 첨가가 산란계 생산성에 미치는 영향과 계란 내 이행에 미치는 영향을 조사한 결과, 셀레늄 첨가 수준에 따라 비례하여 계란 내로 이행되는 것을 확인하였으며, 유기태 형태로의 공급과 무기태 형태로의 공급 모두 유의하게 이행된다고 보고하였다. 구리의 첨가 형태와 첨가 수준에 따른 계란 내 이행은 셀레늄에 비해서는 이행 효율이 상대적으로 낮은 경향을 확인하였다 (Park et al., 2009).

Conclusions

본 연구에서는 친환경 나노소재인 제올라이트 담체를 이용하여 이들이 가지는 매우 균일하고 미세한 동공들 속에 기능성 물질인 셀레늄을 분자차원으로 흡착량을 제어하는 기술 개발을 통하여 기능성 사료를 개발하고자 하였다.

Ca²⁺ 이온으로 교환된 비드 유형의 제올라이트 A 합성 연구에서는 이온교환용액의 몰 농도가 증가함에 따라 이온 교환되어 들어가는 Ca²⁺ 이온의 양이 증가하는 것으로 확인되었으며, 이온교환시간에 따른 이온교환 정도는 유의한 차이가 없었다.

Ca²⁺ 이온으로 교환된 비드 유형의 제올라이트 A 내 기능성 물질인 셀레늄의 합성 연구에서는 반응온도 및 제올라이트 A 단위세포당 분자식에 따라 동공 내의 함량 (단위세포당 점유수)이 증가하는 것을 확인되었다.

제올라이트 A 내 기능성 물질인 무기태 셀레늄이 도입된 기능성 사료를 급여하였을 때 육계 및 계란의 셀레늄 및 칼슘의 함량을 조사하는 연구에서는 육계의 셀레늄 함량이 대조구와 4주 및 7주 처리구가 각각 18.8, 27.2 및 94.1 ppb으로 기능성 사료를 첨가함에 따라 증가하는 것으로 나타났으며, 칼슘의 함량도 각각 3.8, 9.9 및 11.9 ppm 수준으로 증가하는 것으로 확인되었다. 기능성 사료를 첨가한 처리구의 계란 내 셀레늄 및 칼슘의 함량은 일반 계란과 유의적인 차이는 인정되지 않았다.

본 시험에서 합성된 기능성 사료는 높은 활동도와 높은 사료 섭취량에 따라 육계의 가슴과 다리근육에 기능성 셀레늄이 이행되는 것으로 미루어 기능성 축산물 생산을 위한 기능성 사료첨가제로의 활용 가능성이 시사되었다. 또한 셀레늄의 항산화 작용, 면역기능증강 및 인체노화 지연 효과에 따라 소비자의 관심이 높은 기능성 광물질로서 육계 내로 이행시킴으로 육계의 소비 증가와 양계 산업의 발전을 기대한다.

References

Awasthi, Y.C., E. Beutler, and S.K. Srivastava. 1975. Purification and properties of human erythrocyte glutathione peroxidase. *J. Biol. Chem.* 250(13):5144-5149.

Bartholomew, A., D. Latchaw, and D.E. Swayne. 1998. Changes in blood chemistry, hematology, and histology caused by a selenium/vitamin E deficiency and recovery in chicks. *Biol. Trace Elem. Res.* 62(1-2):7-16.

Breck, D.W. 1974. *Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry, and use.* John Wiley & Sons, NY, USA.

Cantor, A.H. and M.L. Scott. 1974. The effect of selenium in the

hen's diet on egg production, hatchability, performance of progeny and selenium concentration in eggs. *Poultry. Sci.* 53(5):1870-1880.

Cantor, A.H., M.L. Scott, and T. Nouguchi. 1975. Biological availability of selenium in feedstuffs and selenium compounds for prevention of exudative diathesis in chicks. *J. Nutr.* 105(1):96-105.

Century, B. and M.K. Hurwitz. 1964. Effect of dietary selenium on incidence of nutritional encephalomalacia in chicks. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine.* 117:320. (Abstr.)

Combs, G.F. and S.B. Combs. 1986. *The role of selenium in nutrition.* Academic Press Inc, New York, USA.

Combs, G.F. and M.M. Hardy. 1991. Selenium involved with vitamin E in preventing encephalomalacia in the chick. *FASEB J.* 5:A714.

Lin, Z., Z. Wang, W. Chen, L. Lir, G. Li, Z. Liu, H. Han, and Z. Wang. 1996. Absorption and Raman spectra of Se8-ring clusters in zeolite 5A. *Solid State Commun.* 100(12):841-843.

Na, J.C. S.H. Kim, B.G. Jang, J.H. Kim, D.J. Yu, D.S. Lee, S.J. Lee, J.C. Lee, and W.J. Lee. 2006. Effects of dietary selenium sources on performance and selenium retention on broiler chickens and laying hens. *Korean J. Poult. Sci.* 33(3): 195-202.

Nouguchi, T., A.H. Cantor, and M.L. Scott. 1973. Mode of action of selenium and vitamin E in prevention of exudative diathesis in chicks. *J. Nutr.* 103(10):1502-1511.

Parise, J.B., J. MacDougall, N. Herron, R. Farlee, A.W. Sleight, Y. Wang, T. Bein, K. Moller, and L.M. Moroney. 1988. Characterization of selenium-loaded molecular sieves A, X, Y, AIPO-5, and mordenite. *Inorg. Chem.* 27(2):221-228.

Park, K.S. and S.T. Kim. 2001. A study on the pretreatment of egg and dried pork for determination of selenium using ICP/MS. *Analytical Science & Technology.* 14(6):465-470.

Park, T.S., J.Y. Kim, S.J. You, B.K. Lee, J.M. Kim, E.J. Kim, B.K. Ahn, and C.W. Kang. 2009. Effect of dietary organic or inorganic minerals (selenium and copper) on layer's production and their transfer into the egg. *Korean J. Poult. Sci.* 36(2):103-110.

Poborchii, V.V. 1998. Raman spectra of sulfur, selenium or tellurium clusters confined in nano-cavities of zeolite A. *Solid State Commun.* 107(9):513-518.

Reed, T.B. and D.W. Breck. 1956. Crystalline zeolite. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. *J. Am. Chem. Soc.* 78(23):5972.

Schwarz, K. and C.M. Foltz. 1957. Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. *J. Am. Chem. Soc.* 79(12):3292-3293.

Thompson, J.N. and M.L. Scott. 1969. Role of selenium in the nutrition of the chick. *J. Nutr.* 97(3):335-342.