

미량히토류아미노산첨가제의 제조에 대한 연구

리 광 혁

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《먹이첨가제문제도 해결하여야 합니다. 지금 적지 않은 축산단위들에서 먹이첨가제를 다른 나라에서 사다 리용하고있는데 그렇게 하여서는 축산기지들을 바로 운영할수 없습니다.》

축산업에서 먹이첨가제의 주체화를 실현하여 생산물의 원가를 낮추는것은 생산의 정상화를 위한 중요한 문제로 나선다.

대부분의 히토류로 된 먹이첨가제들은 알카리성에서 불안정하므로 동물의 위에서만 흡수되고 소장에서는 흡수되지 못하며 침전물형태로 배설된다. 이로부터 히토류의 적용량을 늘이면 경제적효과성과 환경오염 등 여러가지 문제들이 산생된다.[1-3] 한편 리진, 메티오닌과 같은 아미노산들은 값이 비싸고 폐단백질을 분해시켜 만드는 복합아미노산은 분해공정이 복잡하고 높은 농도의 산을 다량으로 쓰거나 정밀한 효소분해공정을 확립해야 하는 등 제조와 리용에서 일정한 문제가 제기된다.[1-3]

우리는 수산물가공부산물을 자연발효시켜 얻은 복합아미노산과 히토류염화물을 반응시켜 각이한 pH조건에서 안정성이 좋은 착화합물을 합성한 다음 미량히토류아미노산첨가제를 제조하였다.

재료 및 방법

재료로 히토류산화물(CeO_2 47%, $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 51%, $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 약 2%)을 리용하였고 시약으로 20% HCl, 5% NaOH, 30% H_2O_2 , 5% CH_3COOH , 레몬산, CaCO_3 , ZnSO_4 을 리용하였으며 첨가제의 보조성분으로 아스코르빈산을 리용하였다.

염화히토류를 얻기 위하여 히토류산화물에 20% 염산을 넣고 60~80℃로 가열하면서 30% 과산화수소를 넣어 히토류산화물의 용해속도를 높였다. 용해된 염화히토류를 경사분리하고 려과한 다음 탄산나트륨으로 pH 6정도로 조절한 후 방치려과하여 착화합물합성에 리용하였다.[1]

복합아미노산은 수산물(멸치, 조개 등)부산물과 물을 1 : 6의 질량비로 혼합하고 초산을 첨가하여 방온도에서 자연발효시킨 단백질분해물로부터 얻었다.

분석 및 측정에는 수자식pH계(《E-576》), 자동아미노산분석기(《Hitachi L-8900》), 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)를 리용하였다.

결과 및 논의

1) 복합아미노산의 제조와 분석

수산물부산물과 물을 질량상으로 1 : 6 되게 혼합하고 초산을 4~10% 첨가한 후 15~30℃의 온도에서 20~30일간 자연발효시켜 단백질분해물을 얻었다. 다음 경사분리하고 분리액을

려파하여 얻은 복합아미노산의 이온교환크로마토그램과 조성을 분석하였다.(그림 1, 표 1)

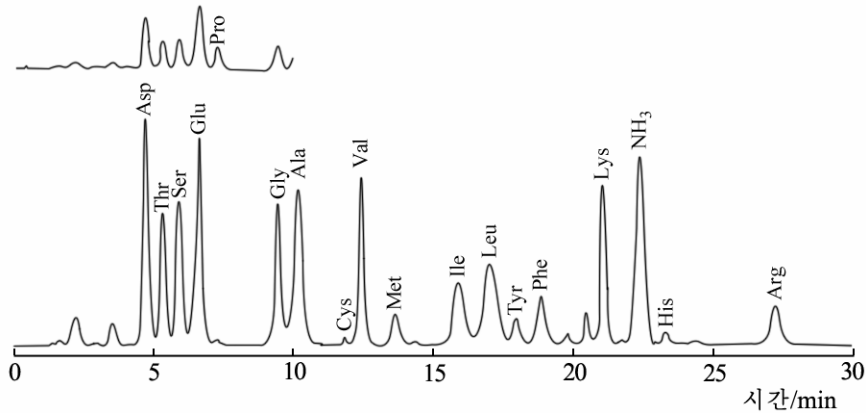


그림 1. 복합아미노산의 이온교환크로마토그램

표 1. 복합아미노산의 조성분석결과

No.	아미노산	함량/%	No.	아미노산	함량/%	No.	아미노산	함량/%	No.	아미노산	함량/%
1	Asp	0.366	6	Ala	0.280	11	Leu	0.348	16	Arg	0.177
2	Thr	0.185	7	Cys	0.014	12	Tyr	0.092	17	Pro	0.160
3	Ser	0.172	8	Val	0.225	13	Phe	0.167			
4	Glu	0.462	9	Met	0.077	14	Lys	0.243			
5	Gly	0.162	10	Ile	0.219	15	His	0.036			

그림 1과 표 1에서 보는바와 같이 수산물부산물의 단백질분해결과 17가지 아미노산을 포함하는 복합아미노산이 얻어졌으며 이것은 희토류와의 착화합물형성에서 배위자로 리용될수 있다.

아미노산의 생성에 주는 초산농도의 영향을 조사하였다.

수산물부산물과 물의 혼합비(고액비)를 1 : 6으로 하고 20~30℃에서 20일동안 자연분해시킬 때 초산용액의 농도에 따르는 아미노산생성률변화는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 초산농도를 6.5%로 보장할 때 아미노산생성률이 가장 높았다.

다음 분해시간이 아미노산생성에 주는 영향을 조사하였다.

수산물부산물을 우와 같은 고액비와 온도, 초산농도 6.5%에서 자연분해시킬 때 시간에 따르는 아미노산생성률은 표 3과 같다.

표 2. 초산농도에 따르는 아미노산생성률변화

초산농도/%	3.0	4.0	5.5	6.5	8.0	10.0
생성률/%	40.2	55.8	62.7	70.5	48.4	27.3

표 3. 분해시간에 따르는 아미노산생성률

분해시간/d	5	10	20	30	40	50
생성률/%	6.1	18.6	60.9	76.4	77.8	78.3

표 3에서 보는바와 같이 분해시간이 20일이상일 때 아미노산생성률이 60%이상 되므로 분해시간을 20~30일로 정하는것이 합리적이라고 본다.

수산물부산물을 자연분해시킬 때 고액비를 크게 할수록 아미노산의 생성률은 높아질수 있으나 분해탱크의 용량과 초산소비량 등을 고려하여 고액비는 1 : 6으로 하였다. 이로부터 수산물부산물을 자연분해시켜 복합아미노산을 얻기 위한 합리적인 조건은 고액비 1 : 6, 초산농도 6.5%, 분해시간 20~30일이라는것을 알수 있다. 이때 아미노산의 생성률은 60% 이상이며 분해물속에는 17가지의 아미노산들이 포함된다.

2) 히토류아미노산-레몬산착화합물의 합성과 특성

히토류는 아미노산과 생체내 pH조건에서 용해성이 높은 레몬산을 다같이 배위자로 하여 히토류아미노산-레몬산착화합물을 형성하였다.

히토류염화물에 5% 가성소다용액을 넣어 히토류수산화물을 얻고 히토류와 물질량비 1 : 1 되게 레몬산용액을 넣어 히토류수산화물과 반응시켰다. 얻어진 히토류레몬산염용액에 히토류와 물질량비 1 : 2 되게 복합아미노산용액을 넣고 50~80°C의 온도에서 3h동안 반응시켜 히토류아미노산-레몬산착화합물을 합성하였다.

각이한 pH조건에서 히토류아미노산-레몬산착화합물의 물풀림성은 표 4와 같다.

표 4에서 보는바와 같이 히토류아미노산-레몬산착화합물은 산과 알칼리의 넓은 pH범위에서 물풀림성이 매우 좋으며 특히 알칼리성에서도 침전물이 거의 생기지 않았다.

중성pH조건에서 물풀림성이 낮은것은 합성한 히토류아미노산-레몬산착화합물이 비전해질인 분자내착염이라는것을 보여준다.

얻어진 히토류아미노산-레몬산착화합물의 푸리에변환적외선스펙트르는 그림 2와 같다.

표 4. 각이한 pH에서 히토류아미노산-레몬산착화합물의 물풀림성

pH	1	3	5	6	7	9	11	12
물풀림성/%	99.5	92.3	88.7	82.6	2.1	84.5	94.4	99.3

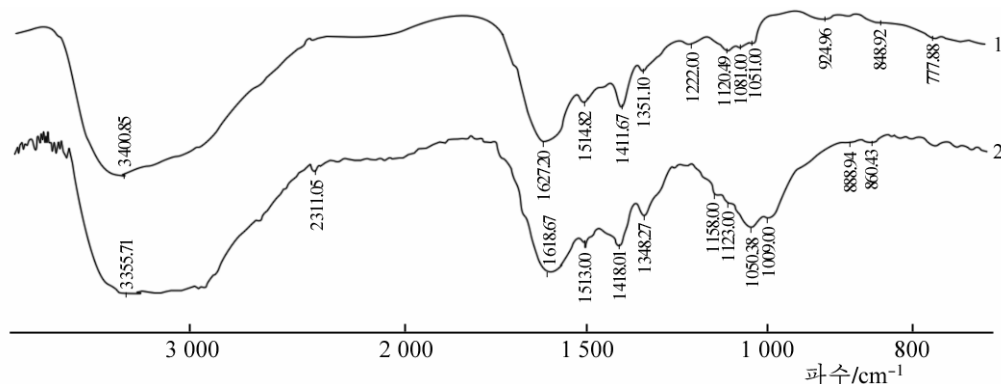


그림 2. 히토류아미노산-레몬산착화합물의 푸리에변환적외선스펙트르

1-아미노산, 2-히토류아미노산-레몬산착화합물

그림 2에서 보는바와 같이 $\nu_{as(-COO)}$ 는 1627.20cm^{-1} 에서 1618.67cm^{-1} 으로, $\nu_{s(-COO)}$ 는 1411.67cm^{-1} 에서 1418.01cm^{-1} 으로 이동하였으며 이로부터 히토류금속의 착핵에 아미노산의 $-COO^-$ 의 산소원자가 배위되었다는것을 알수 있다. $\nu_{as(-NH_2)}$ 이 3400.85cm^{-1} 에서 3355.71cm^{-1} 으로 이동한것으로 보아 $-NH_2$ 의 질소원자도 착핵에 배위되었다는것을 알수 있다.

결국 히토류아미노산-레몬산착체는 아미노산의 $-COO^-$ 기, $-NH_2$ 기와 배위결합한 히토류가 레몬산을 다리로서 하여 결합된 구조를 하고있다고 볼수 있다.

3) 미량히토류아미노산첨가제의 제조

미량히토류아미노산첨가제는 히토류아미노산-레몬산착화합물을 주성분으로 하고 보조성분으로 아연아미노산-레몬산착화합물과 아스코르빈산을 혼합하여 제조하였다.

류산아연과 복합아미노산, 레몬산을 물질량비 1 : 1 : 1 되게 혼합한 다음 80°C에서 3h 동안 반응시켜 아연아미노산-레몬산착화합물을 합성하였다. 다음 히토류아미노산-레몬산

착화합물과 아연아미노산-레몬산착화합물을 희토류 : 아연 = 1 : 3 되게 혼합하였다. 희토류의 산화를 방지하기 위하여 아스코르빈산을 0.5%의 농도로 첨가하였다.

맺 는 말

수산물부산물을 자연분해시켜 복합아미노산을 얻기 위한 합리적인 조건은 수산물부산물:물=1:6, 초산농도 6.5%, 분해시간 20~30일이다.

희토류와 복합아미노산, 레몬산용액을 물질량비 1 : 2 : 1로 하여 50~80°C의 온도에서 3h 동안 반응시켜 희토류아미노산-레몬산착화합물을 합성하였다.

미량희토류아미노산첨가제는 희토류아미노산-레몬산착화합물과 아연아미노산-레몬산착화합물을 희토류 : 아연 = 1 : 3 되게 혼합하고 아스코르빈산을 첨가하여 제조하였다.

참 고 문 헌

- [1] 최경수; 희토류통보, 4, 5, 주체97(2008).
- [2] 신재선; 희토류생장촉진제, 공업종합출판사, 42~72, 1995,
- [3] 小官山; 稀土学报, 9, 420, 2013.

주체107(2018)년 1월 5일 원고접수

Study on the Preparation of Trace Rare Earth Amino Acid Supplement

Ri Kwang Hyok

The rational condition to derive the compound amino acid from the by-product of marine products is solid to liquid 1:6, acetic acid 6.5% and degradation time 20 to 30d.

The rare earth amino acid-citric acid complex compounds was synthesized in the molar ratio of rare earth, amino acid and citric acid as 1:2:1, in 50~80°C for 3 hours.

The trace rare earth amino acid supplement was made with rare earth amino acid-citric acid complex compounds and zinc amino acid-citric acid complex compounds in the ratio of 1:3 and ascorbic acid was added.

Key words: rare earth, amino acid, citric acid