



## 국내산 원유 중의 구리 및 망간 함량의 계절적 변화

곽병만\* · 전연명 · 김강섭<sup>1</sup> · 이기웅 · 안장혁 · 장치훈  
남양유업(주) 중앙연구소, <sup>1</sup>품질보증 3팀

### Seasonal Changes of Copper and Manganese Content in the Raw Bovine Milk in Korea

Byung-Man Kwak\*, Yeun-Myoung Jun, Kang-Seob Kim<sup>1</sup>, Ki-Woong Lee, Jang-Hyuk Ahn, and Chi-Hoon Chang

Research and Development Center, Namyang Dairy Products Corporation  
<sup>1</sup>Quality Assurance part-3, Namyang Dairy Products Corporation

#### Abstract

This study was conducted by using the ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) to investigate the seasonal changes of copper and manganese content in the raw bovine milk. From July 2003 to June 2004, the milk samples were collected from the two geographical locations, Chungcheong-do and Jeolla-do, in Korean peninsula. Copper (Cu) content was determined in the range of min. 10.10 to max. 21.00 µg/100 mL (13.79 µg/100 mL) in spring, 5.06 to 15.41 (10.17) in summer, 5.04 to 19.70 (10.70) in autumn and 6.96 to 17.80 (12.11) in winter. For manganese (Mn), 3.00 to 8.30 (4.87) in spring, 2.30 to 6.44 (3.75) in summer, 2.81 to 6.04 (3.82) in autumn and 2.25 to 9.02 (4.48) in winter. Those data have shown that levels of copper and manganese was relatively constant but higher in Spring than other seasons, suggesting that the levels were not affected by seasons and different locations in Korea.

Key words : copper, manganese, bovine milk, quantitation, ICP-AES

#### 서론

우유는 소의 유즙을 음용할 목적으로 위생적으로 살균 또는 멸균처리한 것을 말하며, 단백질, 지방, 탄수화물 등과 같은 필수영양성분 외에도 다양한 무기질과 비타민 등이 함유되어 있는 영양이 우수한 식품이다. 우유는 국내외적으로 이미 오래전부터 그 영양성분에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다. 우유의 무기질은 크게 다량원소와 미량원소로 구분하는데, Anderson 등(1992)과 Lönnerdal 등(1981)은 원유 중 미량원소들에 대하여 발표하였으며, Lönnerdal 등(1981)은 원유 중 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn) 그리고 망간(Mn)에 대해서

Benemariya 등(1993)은 원유 중 Zn, Cu 그리고 셀레늄(Se) 함량에 대해서 각각 발표하였다. 그리고 Carl 등(1992)은 우유와 유제품 내의 미량원소들에 대해 보고하였으며, Renner 등(1989)도 원유 중 미량 영양소에 대해서 발표하였다. Cremin과 Power(1986), Scott 등(1984), Fomon 등(1993)은 원유 중 여러 종류의 비타민 함량에 대해 발표하였으며, Anne 등(1986)은 원유의 지방조성의 계절적 차이를 monitoring 하였다. 특히 Lönnerdal 등(1982)은 우유의 성분 함량은 사료 및 농가에서 사육되고 있는 유우의 연령에 따라 서로 많은 차이를 나타냈다고 보고한 바 있다. 국내에서는 Seo 등(1992), Park 등(1995), Lee와 Chung(2004), Kim과 Choi (1993), Ko와 Jang(1986)은 국내산 원유 중 무기물 함량에 관한 연구를 발표하였으며, Kim과 Kim 등(2003)은 갈습 강화식품 중 무기물 함량에 관하여, Kim(1986)은 국내산 원유중 단백질, 무기질, 탄수화물에 대해 발표하였다. Park 등(1995)은 경기도 지역에서 채취한 원유 중 무기물의 계절에 변화를 연구

\* Corresponding author : Byung Man Kwak, Department of R&D Center, Namyang Dairy Products Co., Ltd. 160. Bongang-ri, Janggi-myun, Gongju-Si 314-914, Chungcheong nam-do, Republic of Korea. Tel.: 82-41-856-0381, Fax: 82-41-857-7933, E-mail: fivefive@namyangi.com

하였다.

우유의 영양성분 중 Cu는 동물과 인체에서 구리 의존성 산화 환원 효소들(Cu-dependent oxidoreductases)의 조효소로 작용하며, 아연(Zn) 및 철(Fe) 의존성 효소들에 비해 그 수가 매우 적으나, 에너지 생성, 산소 및 철의 대사, 세포외 기질 및 뉴로펩티드(neuropeptides)의 성숙, 신경 내분비 신호와 같은 생화학적 대사과정에서 매우 필수적인 역할을 수행한다. Cu 함유 효소에는 혈장 아민의 산화적 탈아미노화에 관여하는 mono- 또는 diamine oxidase, 미토콘드리아의 전자전달 경로에 관여하는 cytochrome C oxidase, 노르에피네프린(norepinephrine) 합성에 관여하는 dopamine- $\beta$ -monooxygenase, 그리고 엘라스틴과 콜라겐의 가교 결합에 관여하는 lysyl oxidase 등을 비롯한 다수의 효소가 존재한다. Mn은 효소의 촉매나 몇몇 금속 효소의 구성인자로 알려져 있으며, 망간에 의해 활성화되는 효소는 산화환원효소(oxidoreductases), 탈탄산효소(lyase), 리가아제(ligase), 가수분해효소(hydrolase), 키나아제(kinase), 탈아산화탄소 효소(decarboxylase), 전이효소(transferase) 등이 있다. 이상과 같이 우유에 들어있는 미량 영양소량에 대한 연구가 많이 수행되어 왔지만 이 중에서도 특히 Cu와 Mn에 대한 보고는 많지 않다. 그 이유는 함량이 매우 적어 분석을 위한 전처리 과정 중에 세심한 주의가 필요할 뿐만 아니라 분석결과의 신뢰성을 확보하기 위해서는 ICP((Inductively Coupled Plasma)-AES와 같은 고가의 정밀 분석기기가 필요하기 때문으로 생각된다.

본 연구에서는 2003년 7월에서 2004년 6월까지 1년에 걸쳐 충청도 및 전라도 지역에서 집유한 원유 중 구리 및 망간의 함량을 조사하였다. 일차적인 목표는 국내산 원유 중에 함유되어 있는 구리와 망간의 최근 동향을 파악하고자 하였으며, 계절적 차이에 따른 함량 변화를 비교적 장기적으로 추적함으로써 우유 소비자에게 정확한 영양 정보를 제공하는

한편 가공 유제품 개발 시 참조할 기초 자료로서 활용하고자 분석실험을 실시하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

본 실험에서는 충청도와 전라도 지역에서 원유를 수급하는 유가공업체의 탱크로리 집합유를 시료로서 사용하였으며, 1년간 매월 총 15개의 시료를 서로 다른 탱크 로리에서 채취해 4°C에서 냉장 이송하여 지체 없이 분석을 수행하였다. 실험결과에 대한 소급성을 유지하기 위하여 사용된 인증표준물질(CRM: Certified Reference Material)은 infant formula SRM 1846(Standard Reference Material 1846; NIST, U.S.A)을 구입하여 사용하였으며, 정성 및 정량 분석을 위하여 사용된 Cu와 Mn 표준품(RM: reference material)은 High Purity사(Charleston, SC, USA)에서 구입하여 사용하였다. 그 밖의 시약으로 질산과 염산은 Junsei(Tokyo, Japan) 제품(electronic grade)를 사용하였고, 초순수는 EASYPure System(Barnstead international, Dubuque, USA)에 의해 18.0 M $\Omega$  수준으로 정제된 물을 사용하였다.

### 표준용액의 조제

구리 표준용액은 물을 사용하여 100 mL 중 구리가 0.125, 0.250, 0.500 mg을 함유되도록 제조하였다. 망간 표준용액은 물 100 mL 중 망간이 0.05, 0.1, 0.2 mg 함유되도록 제조하였다. 표준용액의 제조에는 18.0 M $\Omega$  수준으로 정제된 증류수를 사용하였다.

### ICP 분석을 위한 시료 전처리

ICP에 의한 Cu와 Mn 분석은 식품공전의 시험방법(KFDA,

**Table 1. Analytical conditions of Cu and Mn by ICP-AES**

Cu		Mn	
Classification	Conditions	Classification	Conditions
Wavelength (nm)	324.750	Wavelength (nm)	257.610
Sample gas flow (L/min)	0.7	Sample gas flow (L/min)	0.7
Plasma gas flow (L/min)	12	Plasma gas flow (L/min)	12
Auxiliary gas flow (L/min)	0	Auxiliary gas flow (L/min)	0
Nebulisation flowrate (L/min)	0.02	Nebulisation flowrate (L/min)	0.02
Nebulisation pressure (bar)	1.0	Nebulisation pressure (bar)	1.0
Entrance slit	20	Entrance slit	20
Exit slit	80	Exit slit	80
Increment (nm)	0.002	Increment (nm)	0.002
Transfer time (second)	13.0	Transfer time (second)	13.0
Stabilisation time (second)	3.0	Stabilisation time (second)	3.0
Generator power (W)	1,000	Generator power (W)	1,000

**Table 2. Determinations of Cu and Mn in the infant formula SRM 1846 as a standard reference material, with ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)**

	Unit	Certified values	Analysis value	
			Mean±SD	Recovery (%)
Cu	µg/kg	5.04±0.27	5.28 ± 0.22 <sup>1)</sup>	104.8
Mn	µg/kg	0.4	0.43 ± 0.01	107.5

<sup>1)</sup> The values are mean±SD of 3 replications.

Standard Cu and Mn was purchased from High Purity Inc. (Charleston, SC, USA).

2004)을 기준으로 수행하였다. 시료 20 g을 1 mg까지 정밀히 도가니에 취해 건조하여 탄화시킨 후, 회화로에서 500 ℃로 백색이 될 때까지 회화하였으며, 도가니를 식힌 후 HNO<sub>3</sub>(1+1) 3 mL를 첨가하여 재 회화하였다. 회화가 끝난 후 회분을 물로 적시고 HCl 2~4 mL를 가하여 건조한 후 염산 1~2 mL를 가하여 가운해서 녹이고, 여과하여 100 mL 메스 플라스크로 옮긴 후 물로 100 mL 정용하여 시험용액으로 사용하였다.

**분석기기 및 조건**

기기분석에 사용된 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)의 기기분석조건은 Table 1과 같다. ICP-AES(JY ULTIMA, JOBIN YVON, France)는 grating 2400 grooves/mm double order(focal length 1 m)의 내장용 monochromator를 사용하였다.

**결과 및 고찰**

**시험결과의 소급성**

미량원소인 구리와 망간의 검사에 대한 신뢰성을 위해 인증표준물질을 이용하여 소급성을 검토하여 구리와 망간의 측정결과에 대한 신뢰성을 확보하였다. 시험결과의 소급성 유지를 위해 인증표준물질(CRM : Certified Reference Material)인 Infant Formula SRM 1846 (Standard Reference Material 1846, NIST, U.S.A)으로 실험을 실시하였으며, 구리 및 망간의 분석결과는 Table 2와 같다.

**구리 및 망간 분석결과**

1년간 채취한 원유 중 구리와 망간의 함량을 분석한 결과는 Table 3에 나타내었다. 원유 중 구리 함량을 분석한 결과는 봄 13.79 µg/100 mL, 여름 10.17 µg/100 mL, 가을 10.70 µg/100 mL, 겨울 12.11 µg/100 mL로 측정되었다. Benemariya 등(1984)과 Anderson(1992)은 5~20 µg/100 mL로 보고하였고, Park 등(1995)이 발표한 19~33 µg/100 mL에 비해서는 다소 낮게 측정되었다. 망간은 봄 4.87 µg/100 mL,

**Table 3. Seasonal changes in the concentration of Cu and Mn in the bovine milk**

Season	Months	Contents of minerals (µg/100 mL)			
		Cu		Mn	
		Mean ± Standard deviation	Range	Mean ± Standard deviation	Range
Spring	3	14.2±1.11 <sup>1)</sup>	12.8~16.9	4.14±0.61	3.00~5.12
	4	12.6±1.47	10.1~14.8	6.21±0.78	5.34~8.30
	5	14.6±2.69	11.3~21.0	4.26±0.69	3.34~5.56
Summer	6	9.84±1.52	8.66~15.0	3.54±0.71	2.75~5.04
	7	10.1±3.72	5.06~15.4	4.15±0.85	3.11~6.04
	8	10.6±3.52	5.28~14.9	3.56±0.95	2.69~6.44
Autumn	9	6.80±1.93	5.04~11.7	3.33±0.38	2.82~3.86
	10	8.81±1.99	6.95~13.2	3.79±0.81	3.18~5.69
	11	16.5±2.30	13.3~19.7	4.35±0.69	3.48~6.04
Winter	12	9.84±1.70	6.96~13.8	4.03±1.16	2.25~4.79
	1	10.9±1.01	9.20~12.6	5.35±1.45	3.68~9.02
	2	15.6±0.85	14.2~17.8	4.06±0.46	3.32~5.21

<sup>1)</sup> The values are mean±SD of the fifteen independent samples (p<0.05).

여름 3.75 µg/100 mL, 가을 3.82 µg/100 mL, 겨울 4.48 µg/100 mL로 측정되어 계절에 따른 함량변화는 크지 않았다. Anderson(1992)이 발표한 21 µg/100 mL에 비해 다소 낮고, Park 등(1995)이 발표한 4~7 µg/100 mL와는 비슷한 수준으로 측정되었다.

원유 중 구리와 망간의 함량은 봄(13.79 µg/100 mL, 4.87 µg/100 mL)에 가장 높고, 여름(10.17 µg/100 mL, 3.75 µg/100 mL) 가장 낮은 경향을 나타냈으나 유의적인 차이는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 원유 중 구리와 망간이 극미량 함유되어 있고, 유유의 품종이나 사료 급여 등 함량에 영향을 미치는 여러 가지 변화 요인을 고려해 볼 때 계절에 따른 함량의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

## 요 약

본 연구는 2003년 7월부터 2004년 6월까지 약 1년에 걸쳐 국내의 충청도 및 전라도 지역에서 집유한 원유에 함유된 구리 및 망간의 함량을 계절별로 정량한 결과이다. 원유 중 구리와 망간 함량은 계절에 따른 변화가 크지 않았으며, 구리의 경우, 봄(3월~5월)은 10.10~26.00 µg/100 mL로 평균 13.79 µg/100 mL, 여름(6월~8월)은 5.06~15.41 µg/100 mL로 평균 10.17 µg/100 mL, 가을(9월~11월)은 5.04~19.70 µg/100 mL로 평균 10.70 µg/100 mL, 겨울(12월~2월)은 6.96~17.80 µg/100 mL로 평균 12.11 µg/100 mL로 나타났다. 한편 망간의 경우는 봄(3월~5월)은 3.00~8.30 µg/100 mL로 평균 4.87 µg/100 mL, 여름(6월~8월)은 2.30~6.44 µg/100 mL로 평균 3.75 µg/100 mL, 가을(9월~11월)은 2.81~6.04 µg/100 mL로 평균 3.82 µg/100 mL, 겨울(12월~2월)은 2.25~9.02 µg/100 mL로 평균 4.48 µg/100 mL로 나타났다. 대체적으로 봄에 가장 높고 여름에 가장 낮은 경향을 보였으나, 계절에 따른 통계상의 유의적인 차이는 인정할 수 없었다.

## 참고문헌

1. Anderson, R. R. (1992) Comparison of trace elements in milk of four species. *J. Dairy Sci.* **75**, 3050-3055.
2. Anne, F., Elizabeth, Y. B., Richard, M. M., and Helen, T. P. (1986) Seasonal changes in the fat composition and concentration of citrate and related metabolites in cows' milk. *J. Dairy Research.* **53**, 223-227.
3. Benemariya, H., Robberecht, H., and Deelstra, H. (1993) Zinc, copper and selenium in milk and organs of cow and goat from Burundi, Africa. *Sci. Total Environ.* **128**, 83-98.
4. Carl, M. and the members of the IDF/ISO/AOAC group E15. (1992) Trace elements in milk and milk products.

*Bull. Int. Dairy Fed.* 278.

5. Cremin, F. M. and Power, P. (1982) Vitamins in bovine and human milks. In: *Developments in Dairy Chemistry-3*. Fox, P. F. (ed.), Elsevier, London and New York, pp 337-398.
6. Fomon, S. D. and McCormick, D. B. (1993) Vitamins and choline. *Nutrition of Normal Infants.* 366-394.
7. Kim, K. S. and Choi, S. H. (1993) Proximate components and minerals in fluid dairy products. *Korean J. Dairy Sci.* **15(1)**, 49-55.
8. Kim, K. S. (1986) Studies on the composition of Korean raw milk, I. Composition of amino acids, minerals and carbohydrates. *Korean J. Animal Sci.* **28(6)**, 438-441.
9. Kim, O. H. and Kim, E. S. (2003) A study on the mineral content of calcium-fortified foods in Korea. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **32(1)**, 96-101.
10. Ko, Y. S. and Jang, J. O. (1986) A comparative study on general components and minerals in human and cow's milk. *Journal of the Korean Home Economics.* **24(3)**, 97-101.
11. Lee, Y. H. and Chung, M. H. (2004) Composition of mineral contents in Korean cow's milk. *Korean J. Env. Hlth.* **30(1)**, 29-40.
12. Lonnerdal, B., Keen, C. L., and Hurley, L. S. (1981) Iron, copper, zinc, and manganese in milk. *Annu. Rev. Nutr.* **1**, 149-174.
13. Lonnerdal, B., Keen, C. L., and Hurley, L. S. (1982) Trace elements in milk from various species. Griffin Press, Netley, Australia, pp. 249-252.
14. Park, P. S., Park, S. O., Song, J. S., Lee, C. S., Cha, K. J., and Yu, J. H. (1995) Evaluation of minerals composition and trace minerals in raw milk at different season. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **15(2)**, 163-170.
15. Renner, E., Schaafsma, G., and Scott, K. J. (1989) Micronutrients in milk. Renner, E. (ed.) Elsevier, London, pp. 1-70.
16. Scott, K. J., Bishop, D. R., Zechalko, A., Edwards-Webb, J. D., Jackson, P. A., and Scuffam, D. (1984) Nutrient content of liquid milk I. Vitamins A, D-3, C and of the B complex in pasteurized bulk liquid milk. *J. Dairy Res.* **51**, 37-50.
17. Seo, J. S., Jeong, E. J., and Lee, B. O. (1992) A study on mineral content in milk and milk product. *Korean J. Dairy Sci.* **14(1)**, 70-76.