

강원도산 벌꿀의 무기물, HMF 및 비타민에 관한 연구

김복남 · 김택제* · 최홍식**†

한림전문대학 전통조리과

*한국과학기술연구원 화학분석실

**부산대학교 식품영양학과

Minerals, HMF and Vitamins of Honey Harvested in Kangwon Area

Bok-Nam Kim, Taek-Jae Kim* and Hong-Sik Cheigh**†

Dept. of Traditional Cuisine, Hallym Junior College, Chunchon 206-850, Korea

*Analytical Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

**Dept of Food Science and Nutrition, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

Abstract

Minerals, hydroxymethylfurfural (HMF) and vitamins in native bee-honey (NBH) and foreign bee-honey (FBH) harvested from four different areas of Kangwon, Korea were analyzed. Ash content of NBH varied from 0.26 to 0.50% with the mean and standard deviation values of $0.32 \pm 0.17\%$ and those of FBH varied from 0.15 to 0.58% (0.32 ± 0.37). Among analyzed minerals, the concentration of K, Ca, Mg, Fe and P except Na in NBH were found to be higher than those in FBH. The amounts of K and Na in NBH were $1200 \sim 3200\text{ppm}$ ($2000 \pm 770\text{ppm}$) and $35 \sim 50\text{ppm}$ ($38 \pm 6\text{ppm}$), and those in FBH were $1100 \sim 3300\text{ppm}$ ($1900 \pm 1700\text{ppm}$) and $32 \sim 72\text{ppm}$ ($49 \pm 17\text{ppm}$), respectively. The mean value of Na to K ratio expressed as $\text{Na}/\text{K} \times 10^3$ was 20 ± 4 for the NBH and 41 ± 25 for the FBH. HMF levels in NBH were $0.50 \pm 0.22\text{mg}\%$ which was twice as much as those in FBH. Ascorbic acid and riboflavin in NBH were present at the range of $2.2 \sim 4.0\text{mg}\%$ and $0.17 \sim 0.24\text{mg}\%$, respectively, of which were not significantly different from those obtained from the FBH.

Key words : bee-honey, minerals, hydroxymethylfurfural, vitamins

서 론

벌꿀은 인류가 발견한 가장 오래된 천연 감미료 및 건강식품으로서 우리 식생활에 중요한 역할을 해 왔고 의약품으로도 널리 사용해 왔다. 벌꿀이 달게 느껴지는 것은 여러가지 종류의 당류 때문임은 잘 알려져 있다. 그리고, 의약학적 효력은 각종 비타민 및 무기질 외, 미확인된 여러가지 물질들, 그리고 royal jelly 속에 함유되어 있는 각종 불포화지방산 및 기타 성분들에 의한 여러가지 약리작용에 의한 것으로 생각된다. 외국산 벌꿀의 당^{1,2)}, 아미노산³⁻⁶⁾, hydroxy methyl furfural (HMF)⁷⁾, 무기질^{8,9)} 등 벌꿀에 대한 많은 연구가 있으며, 한국산 벌꿀에 관한 연구로는 이 등¹⁰⁾이 토종봉밀과 양봉밀 중의 유리아미노산과 유기산 및 당에 대한

보고, 백과 조¹¹⁾이 royal jelly의 유리아미노산에 대한 보고, 정 등¹²⁾의 한국산 꿀의, HMF, diastatic activity, 유리당, 무기성분에 관한 연구 및 한 등¹³⁾의 유리아미노산, 저장기간에 따른 diastase 활성도 및 HMF 함량 변화에 대한 보고들이 있다.

본 연구는 전보¹⁴⁾에 이어 강원도 4개 지역의 토종밀과 양봉밀 8종 중 토종밀과 양봉밀의 특성 차이를 규명하기 위해 밀원이 잡화인 벌꿀의 회분, 무기물, HMF, 설탕도, 비타민에 대해 분석 연구하였으므로 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에 사용된 시료는 강원도 농촌진흥원으로 부터 제공된 8종의 벌꿀로서 밀원은 잡화(채밀기간은 3

† To whom all correspondence should be addressed

월 부터 10월말)이며, 시료는 $-15^{\circ}\text{C} \sim -16^{\circ}\text{C}$ 의 냉장고에 보관하면서 필요에 따라 실온에서 채취하여 실험에 사용하였다.

실험방법

무기물은 회화법에 의해 회분의 무게를 측정한 후 5가지 무기물의 조성을 원자흡수분광기(Perkin-Elmer Model 303, U.S.A.)로 측정하고 18가지 무기물의 조성을 방출분광법으로 측정하였다¹⁵⁾. 또한 HMF는 벌꿀시료 5g을 취하여 White³⁾가 제안한 방법으로 정량하였다. 그리고 설탕도는 벌꿀시료 약 25g 정도를 취하여 AOAC법¹⁶⁾에 준하여 polarimeter(DIP 181, Jasco Int. Co, Japan)를 이용하여 측정하였다. 한편 비타민 분석은 AOAC법¹⁷⁾에 준하여 ascorbic acid는 벌꿀시료 2g을 취해 indophenol에 의해 환원형 비타민 ascorbic acid를 정량하였다. Riboflavin의 정량에서는 벌꿀시료 5g을 취하여 pH를 6.0에서 4.5로 조절하여 fluorescence를 측정하여 정량하였다¹⁸⁾.

결과 및 고찰

무기물류

회화법에 의한 벌꿀의 회분 함량은 Table 1에서 보여 주는 바와 같다. 즉, 토종밀의 회분 함량의 범위는 0.26~0.66%이고 그의 평균치와 표준편차는 $0.32 \pm 0.17\%$ 이고, 양봉밀의 회분 함량의 범위는 0.15~0.50%이고 그의 평균치와 표준편차는 $0.32 \pm 0.37\%$ 이었다. 이와 같이 토종밀에 비해 양봉밀의 회분 분포가 매우 넓은 경향을 보여주고 있으며, 양봉밀에 비해 토종밀의 회분 함량이 높게 나타났다. 벌꿀 중 무기원소의 함량

을 검토하기 위해 방출분광법에 의한 8종의 벌꿀에 대한 중요원소의 분석결과 18종의 무기원소가 확인되었으며 그 중에서 주성분으로 칼륨의 4종 성분이($10^{-3}\%$ 이상) 검출되었고 나머지 성분은 그 이하로 검출되었다. 그리고, 벌꿀의 전반적인 각 원소별 함량은 비슷한 분포경향을 보여주고 있었다. 원자흡수분광법에 의한 칼륨, 나트륨, 칼슘, 마그네슘, 철 등 주요성분들의 분석치와 Na/K비를 벌꿀별로 살펴보면 Table 1과 같다. 자연밀원 증 토종밀의 칼륨과 나트륨의 함량범위는 1,200~3,200ppm과 32~50ppm이고 그의 평균치와 표준편차는 각각 $2,000 \pm 770\text{ppm}$ 과 $38 \pm 6\text{ppm}$ 이었다. Na/K $\times 10^3$ 비는 11~27이고 평균치는 20이었다. 그리고, 양봉밀에서 칼륨과 나트륨의 함량범위는 1,100~3,300ppm과 32~72ppm 영역이고 평균치와 표준편차는 각각 $1,900 \pm 1,700\text{ppm}$ 과 $49 \pm 17\text{ppm}$ 이었다. Na/K $\times 10^3$ 비는 15~60의 넓은 범위이고 평균치는 41이었다.

Shallenberger 등^{16,17)}의 문헌에 의하면 13가지 벌꿀의 회분의 평균치가 0.17%이며 나트륨이 8~58ppm이며 평균 26.3ppm이었고 칼륨이 평균 1680ppm이었다. 따라서 Na/K $\times 10^3$ 의 평균치는 26.8이었으나 Sugar syrup의 경우 Na/K $\times 10^3$ 값이 11,400~20,000 정도로 높았다. 그 후 Jonathan과 White¹⁸⁾의 Na/K $\times 10^3$ 에 대한 종합적인 내용을 보면, 30.6~139.4의 광범위한 결과를 보였다. 위의 결과에서 외국산의 꿀에 대한 Na/K $\times 10^3$ 비는 강원도산 재래벌꿀의 것 보다 양봉밀의 값과 유사한 결과를 보여주고 있다. 벌꿀의 무기원소 중에서 Na/K $\times 10^3$ 비는 자연밀원 증 토종밀과 양봉밀을 식별가능한 방법의 하나로 생각할 수 있다. 무기물의 조성은 다른 성분에 비해 벌꿀의 열처리 및 저장과정 중에 영향을 받지않기 때문으로 생각된다.

Table 1. Ash and mineral content of various honey harvested in Kangwon area

Harvesting area	Ash(%)	Mineral(ppm)						Na/K $\times 10^3$	
		K	Na	Ca	Mg	Fe	P		
Native bee-honey	Chun Sung	0.60	3,200	35	140	130	9	150	11
	Won Sung	0.66	3,100	50	130	190	10	260	16
	Jung Sun	0.26	1,200	32	83	45	7	120	27
	In Je	0.34	1,600	42	87	48	5	140	26
	Range	0.26~0.66	1,200~3,200	32~50	83~140	45~190	5~10	120~260	11~27
Mean \pm SD	0.32 ± 0.17	$2,000 \pm 770$	38 ± 6	87	76	8	150	20 ± 4	
Foreign bee-honey	Chun Sung	0.15	1,100	66	49	19	5	73	60
	Won Sung	0.23	1,100	32	55	28	6	61	29
	Jung Sun	0.38	1,800	72	90	120	7	110	40
	In Je	0.50	3,300	48	40	58	6	190	15
	Range	0.15~0.50	1,100~3,300	32~72	40~90	19~120	5~7	61~190	15~60
Mean \pm SD	0.32 ± 0.37	$1,900 \pm 1,700$	49 ± 17	68	52	5	140	41 ± 25	

Hydroxymethylfurfural(HMF)

천연벌꿀에 전분전화시럽 등의 첨가여부를 확인하는 문제는 과거 1세기 동안 계속되었다. 그 중에서 Winkler²⁰⁾에 의한 HMF 정량방법은 벌꿀의 품질을 평가하기 위해 많은 관심을 끌었다. 또한 Codex Alimentarius²⁰⁾는, 독일과 스위스에 수입된 꿀 1700여종의 자료를 기본으로 하여 HMF 최고치를 4mg/100g으로 제한하였다. 그러나 정상적인 벌꿀의 경우 산도의 작용으로 과당으로 부터 HMF가 생성되며, 열처리 과정이나 저장기간 동안 그 생성이 가속된다는²⁰⁾ 것이 알려졌기 때문에 HMF 정량만으로 high fructose corn syrup (HFCS)이나 기타 전분시럽 첨가의 확인에는 어려운 문제가 많다. 본 연구에서는 White⁹⁾의 방법으로 HMF를 정량하였고 그 결과는 Table 2와 같다. 토종밀은 0.50mg%이고, 양봉밀은 0.22mg%으로 각각의 평균편차는 ± 0.22 , ± 0.07 mg%이었다. 양봉밀의 HMF 함량이 비교적 낮은 편이나 출성 및 원성산 벌꿀은 예외였다. 외국산과²¹⁾ 비교해 보면 한국 강원도산 벌꿀이 평균적으로 낮은 함량임을 알 수 있다. 토종밀 및 양봉밀의 구별이 평균값을 기준으로 어느 정도 가능하리라고 생각되나 HMF는 열처리 및 저장기간에 따라 함량이 증가된다는 점을 고려한다면 이에 대한 연구가 더욱 필요하다고 생각된다.

선풍도

일반적으로 벌꿀은 포도당의 함량에 비해 과당의 함량이 많으므로 그 수용액은 좌선성을 나타내게 된다. 따라서 천연벌꿀과 옥수수시럽이 섞인 꿀을 구별하는데 Polarimeter가 이용될 수 있다. Shallenberger 등¹⁶⁾에 의하면 10% (v/v)의 옥수수시럽이 섞인 4종의 벌꿀에

대한 평균 선풍도 범위가 $+7.6^{\circ}$ ($+6.2^{\circ}$ ~ $+8.2^{\circ}$)였으며, 천연벌꿀의 평균값은 -0.69° 이었다. 본 실험에서 8종의 강원도산 벌꿀의 선풍도 측정결과는 Table 3과 같다. 즉, 8종의 자연밀원 벌꿀이 모두 좌선성을 나타냈으며 평균은 -0.81° 이었다. 벌꿀별로 살펴보면 토종밀이 -0.88° , 양봉밀이 -0.76° 로서 큰 차이를 보이지는 않았다. 벌꿀별로는 정선산 토종밀이 가장 큰 값을 가졌고, 같은 정선산의 양봉밀은 가장 작은 값으로 뚜렷한 차이를 보였다. 이와같은 결과를 외국산¹⁶⁾ 벌꿀의 값과 비교해 보면 평균값에 있어서 그 격차는 심하지 않았다. 평균값을 기준으로 보면 원성산의 토종밀을 제외하고는 토종밀 모두 평균값 보다 큰 좌선성을 나타내었음을 알 수 있다. 한편, HFCS (high fructose corn syrup)는 약 45% 내외의 과당과 53% 내외의 포도당을 함유하고 있어서, 천연벌꿀의 선풍도와 비슷한 좌선성을 가지므로 환원당의 함량도 천연벌꿀과 거의 같기 때문에 각 당류의 분석이나 선풍도만으로 HMF가 섞인 벌꿀을 감별하기는 어려울 것으로 생각된다.

Vitamin B2 및 vitamin C 함량

벌꿀 중 비타민 함량은 매우 작아서 비타민 공급원으로서 벌꿀의 의미는 크다고 생각되지 않는다. 예를들면 thiamin은 0.004~0.006mg%, riboflavin은 0.02~0.06mg%, niacin은 0.11~0.36mg%, pyridoxin은 0.008~0.32mg%, pantothenic acid는 0.02~0.11mg%, 그리고 ascorbic acid는 2.2~2.4mg% 알려져 있다¹⁷⁾. 그러나 비타민 함량들은 지역에 따라 차이가 있고 방법에 따라서도 큰 차이가 있으며 특히, ascorbic acid에 대한 보고들은 화학적인 정량방법에 있어서 방해물질들로 인한 값의 차이가 심하다고 알려져 있다. Rahmanian 등²²⁾은 이란산

Table 2. Hydroxymethylfurfural content of various honey harvested in Kangwon area

	Harvesting area	HMF (mg%)
Native bee-honey	Chun Sung	0.56
	Won Sung	0.34
	Jung Sun	0.68
	In Je	0.25
	Range	0.25~0.68
	Mean \pm SD	0.50 \pm 0.22
Foreign bee-honey	Chun Sung	0.33
	Won Sung	0.32
	Jung Sun	0.15
	In Je	0.15
	Range	0.15~0.33
	Mean \pm SD	0.22 \pm 0.07

Table 3. The degree of specific rotation of various honey harvested in Kangwon area

	Harvesting area	$[\alpha]_D$
Native bee-honey	Chun Sung	-0.91
	Won Sung	-0.17
	Jung Sun	-1.23
	In Je	-0.85
	Range	-0.17~-1.23
	Mean \pm SD	-0.88
Foreign bee-honey	Chun Sung	-0.97
	Won Sung	-1.09
	Jung Sun	-0.07
	In Je	-0.13
	Range	-0.07~-1.09
	Mean \pm SD	-0.76

Table 4. Ascorbic acid and riboflavin contents of various honey harvested in Kangwon area

	Harvesting area	Ascorbic acid mg%	Riboflavin mg%
Native bee-honey	Chun Sung	4.0	0.17
	Won Sung	3.6	0.19
	Jung Sun	3.5	0.20
	In Je	2.2	0.24
	Range	2.2~4.0	0.17~0.24
	Mean±SD	2.9±0.7	0.31±0.17
Foreign bee-honey	Chun Sung	1.6	0.25
	Won Sung	1.5	0.46
	Jung Sun	3.6	0.15
	In Je	2.3	0.07
	Range	1.5~3.6	0.07~0.46
	Mean±SD	2.6±2.0	0.14±0.15

벌꿀의 ascorbic acid를 2,4-dinitrophenyl osazone의 TLC에 의해 분리 정량한 방법과, 정량한 값이 서로 다른 dichlorophenol indophenol 적정법에 의해 정량한 방법과 bioassay에 의해 75~150mg%임을 확인 보고한 바 있다. 본 실험에서는 TLC에 의한 정량방법의 오차가 컸기 때문에 indophenol에 의해 환원형 비타민 C인 ascorbic acid를 정량하였다.

Table 4에서 보는 바와 같이 ascorbic acid의 함량범위는 1.5~4.0mg%로 외국산에 비해 큰 차이를 보이지 않았다. 벌꿀별로 살펴보면 토종밀은 2.2~4.0mg%, 양봉밀은 1~3.6mg%였다. 같은 밀원일 때는 토종밀과 양봉밀과의 차이는 별로 없었고, 지역별 격차도 심하지 않았다. 따라서 ascorbic acid 함량만으로 토종밀과 양봉밀을 구별짓기는 어렵다고 생각된다. 그리고 riboflavin 함량은 토종밀에서 평균 0.31mg%, 양봉밀에서 평균 0.14mg%이었다. 출성산 및 원성산을 제외하고는 일반적으로 토종밀의 riboflavin 함량이 더 높았다. 지역별로는 큰 차이를 보이지 않았으며 외국산¹⁷⁾에 비해 거의 비슷한 값이었고 토종밀은 모두 0.15mg% 이상의 riboflavin 함량을 나타내었다.

요 약

강원도 4개 지역별로 채취된 토종밀 4종, 양봉밀 4종의 잡화벌꿀 8종에 대한 회분, minerals, HMF, 설탕도, 비타민의 함량을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 토종밀의 회분 범위는 0.26~0.66%(M±SD : 0.32±0.17%)이었고, 양봉밀의 회분범위는 0.15~0.50%(M±SD : 0.32±0.37%)이었다. 또한, 토종밀의 칼륨과 나트륨의 함량범위는 1,200~3,200ppm (2,000±770ppm)과

32~50ppm (38±6ppm)이고, Na/K×10⁴비는 11~27이고 평균치는 20이었다. 그리고, 양봉밀의 Na/K×10⁴비는 15~60의 넓은 범위였고, 평균치는 41로서 토종밀보다 훨씬 높았다. 한편, 토종밀의 HMF의 범위는 0.25~0.56mg%로서 (0.50±0.22) 양봉밀의 2배 이상이 되었다. 그리고, 원성산 토종밀을 제외하고는 모두 높은 환원성을 나타내었다. 또한, ascorbic acid는 토종밀이 2.2~4.0mg%이고, 양봉밀은 1.5~3.6mg%이었다. Riboflavin은 토종밀이 0.17~0.24mg% 범위이고, 양봉밀의 범위는 0.07~0.46mg%이어서 토종밀과 양봉밀의 구별이 뚜렷하게 나타나지 않았다.

문 헌

1. Kushnir, I. : Sugar and sugar products ; Sensitive thin layer chromatographic detection of high fructose corn syrup and other adulterants in honey. *J. Assoc. Anal. Chem.*, **62**, 917 (1979)
2. White, J. W. Jr. : Detection of honey adulteration by carbohydrate analysis. *J. Assoc. Anal. Chem.*, **63**, 11 (1980)
3. White, J. W. Jr. and Kushnir, I. : Composition of honey ; *Protein. J. Apicultural Res.*, **6**, 163 (1967)
4. Davies, A. M. C. : Amino acid analysis of honey from Elean Countries. *J. Apicultural Res.*, **4**, 29 (1975)
5. White, J. W. Jr. : Methods for determining carbohydrates, hydroxyfurfural, and proline in honey ; Collaborative study. *J. Assoc. Anal. Chem.*, **62**, 515 (1979)
6. White, J. W. Jr., Riethof, M. L., Subers, M. H. and Kushnir, I. : Composition of American honey. *Technical Bull.*, U.S. Dept. Agr., Washington, D. C., p.1261 (1962)
7. White, J. W. Jr., Kushnir, I. and Doner, L. W. : Charcoal column thin layer chromatographic method for high fructose corn syrup and spectrophotometric method for 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde in honey ; Collaborative studies. *J. Assoc. Anal. Chem.*, **62**, 921 (1979)
8. White, J. W. Jr. : Determination of acidity, nitrogen and ash in honey. *J. Assoc. Anal. Chem.*, **45**, 548 (1963)
9. Wootton, M., Edwards, R. A., Getsji-Haremi, R. and Johnson, A. T. : Effect of accelerated storage condition on the chemical composition and properties of Australian honeys : (1) colour, acidity and total nitrogen content. *J. Apicultural Res.*, **15**, 23 (1976)
10. 이성우, 김광수, 김갑람, 이강자, 김경희 : 각종 식품의 경미 성분과 관련한 연구. *한국식품과학회지*, **3**, 168 (1971)
11. 백광욱, 조부연 : 로얄젤리의 free amino acid에 관하여. *강원대학교 연구논문집*, **6**, 7 (1972)
12. 정원철, 김만옥, 송기준, 최연호 : 한국산 꿀의 품질 특성. *한국식품과학회지*, **16**, 17 (1984)
13. 한재경, 김관, 김동윤, 김상규 : 벌꿀의 조성과 저장 중의 diastase 및 hydroxymethylfurfural 함량 변화. 한

- 국식품과학회지, **17**, 155 (1985)
14. 김복남, 김택재, 최홍식 : 강원도산 잡화 벌꿀의 유기산 및 지방산 특성에 관한연구. 한국영양식량학회지, **20**, 52 (1991)
 15. A.O.A.C. : *Official methods of analysis*. 13th ed., Association of official analytical chemists, Washington, D. C., p.509 (1980)
 16. Shallenberger, R. S., Guild, W. E. Jr. and Morse, R. A. : Detecting honey blended with Sugar Syrup. *New York Food and Life Science*, **8**, 8 (1975)
 17. White, J. W. Jr. : Honey. *Advances in Food Res.* Academic Press, **24**, 288 (1978)
 18. Jonathan, W. and White, J. W. Jr. : Sodium-potassium ratio in honey and in high-fructose corn syrup. *Bee World*, **58**, 31 (1977)
 19. Winkler, O. : Beitrag zur Bestimmung zum Nachweis und zur Bestimmung von oxymethylfurfuroi in Honig und Kunsthonig. *Zeitschrift fur 20. Codex Lebensmittel-Untersuchung-Forschung*, **102**, 161 (1955)
 20. Codex Alimentarius, Comission, CAC/RS-12-1969, *FAO/WHO Food Standard Program*, Rome, Italy (1969)
 21. White, J. W. Jr. and Siciliano, J. : Sugars and sugar products. ; Hydroxy methyl fural and honey adulteration. *J. Assoc. Anal. Chem.*, **63**, 7 (1980)
 22. Rahmanian, M., Khouhestani, A., Ghavifekr, H., Ter-Sarkissian, N., Olszyna-Marzys, A. O. and Donoso, G. : High ascorbic acid content in some Iranian honeys ; *Chemical and biological assay. Nutr. Metabol.*, **12**, 131 (1970)

(1994년 5월 15일 접수)