

한국산꿀의 품질특성

정원철, 김만욱¹, 송기준¹, 최언호

서울여자대학 식품과학과

Chemical Composition in Relation to Quality Evaluation of Korean Honey

Won Chul Chung, Man Wook Kim, Ki Joon Song and Eon Ho Choi

Department of Food Science, Seoul Woman's University, Seoul

Abstract

Quality of five kinds of honey were evaluated. Honey had total soluble sugar above 96% on the dry weight and a little amount of protein. The mineral composition varied with the kinds of honey, but all tested honey showed the highest content of K and Na, and a considerable amount of Fe, Mg, Ca, Zn, and P. Free sugars were mainly composed of fructose and glucose. The fructose/glucose ratio of honey was 1.0-1.39. Buckwheat honey showed comparatively higher content of sucrose and maltose. All tested honey were analyzed to give pH 3.23-4.32, total acid 10.5-23.9 meq/kg, hydroxymethylfurfural 0.58-21.31 mg/kg, diastatic activity 13.95-36.59.

서 론

꿀은 대용 감미료와 한방약용으로 오래전부터 사용되어 왔으며 최근에는 화장품이나 제약연료로 많이 사용되고 있고 자연 영양식품으로 널리 보급되어 생산량이 증가하고 있다.⁽¹⁾

보건사회부에서 제정한 식품등의 규격및 기준에 관한 규정⁽²⁾을 보면 꿀의 성상은 고유의 색택, 향미 및 점조성이 있어야 하고, 수분 21.0% 이하, 회분 0.8% 이하, 산도는 검체 10g에 대한 1NKOH 소비량이 0.5 ml 이하, 전화당 60.0% 이상, 자당 10.0% 이하이어야 하며 인공 전화당, 타일색소, 인공감미료 및 암모니아 정색물이 검출되어서는 안된다고 하였다. 또한 미국 F.D.A.는 시판 별꿀의 화학조성을 수분 25% 이하, 회분 0.25% 이하, sucrose 8% 이하로 규제하고 있으며, Codex에서 권장된 표준규격 (Recommended European Regional Standard for Honey, CAC/ RS 12-1969)⁽³⁾에는 전화당으로 계산된 환원당이 65% 이상, 수분이 21% 이하, sucrose 5%이하, 회분 0.6%

이하, 산도 40meq/kg이하 Hydroxymethylfurfural 40 mg/kg이하 diastatic activity 가 8이상으로 되어 있다.⁽⁴⁾ 그런데, 국내에서 생산되고 있는 꿀의 일반성분, 일부비타민과 무기성분 함량에 관한 보고는 다소 있으나⁽⁵⁻⁸⁾ 실제 꿀의 품질 평가에서 중요시되는 유리당 조성과 HMF, diastatic activity 등에 관한 국내의 연구보고⁽⁶⁾는 찾기가 어렵다.

따라서 본 연구에서는 유채, 아카시아, 밤, 메밀 꿀과 clover꿀을 시료로 이들의 산도, HMF, diastatic activity 등을 조사하였고, 유리당 및 무기성분을 조사, 비교하였다.

재료 및 방법

실험재료

유채꿀은 전북 부안군 하서면 청호리 일대에서 5월 초에 채취하였으며, 아카시아 꿀, 밤꿀과 메밀꿀은 충남 청양군 정산면 송학리 일대에서 각각 5월말, 6월 말과 9월말에 채취한 것을, clover꿀은 시판 축산업 협동조합 겸인품을 시료로 사용하였다.

¹ 한국인삼연초 연구소

일반성분

시료중의 수분, 회분, 조단백질, 조지방, 조섬유등의 함량을 AOAC 법에 의하여 정량하였다.⁽⁹⁾

가용성 전당

꿀 1g을 취하여 1,000ml로 희석 정용하고, 희석 정용액 50ml를 취하여 0.1N HCl 용액 15ml를 가하고 역류 네각관 장치를 하여 수욕중에서 30분간 가수분해 시킨후 0.1N NaOH로 중화시켜 100ml로 희석 정용하고 그 중 10ml를 취하여 Somogyi 변법으로 환원당을 정량하였다.^(10,11)

무기성분

꿀 10g을 Kjeldahl flask에 넣고 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 분해법⁽¹²⁾으로 화학하여 100ml로 정용 여과하고 여액중의 P의 함량은 molybden blue 비색법⁽¹⁰⁾에 의하여, 나머지 무기성분 (Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn)의 함량은 Varian-AA 575 atomic absorption spectrophotometer를 사용하여 정량하였다.

당의 정량

꿀 25g을 250ml beaker에 취하고 증류수 75ml 씩을 가하여 충분히 용해시킨 후 Amberlite IR-120과 Amberlite IR-45를 각각 5ml 씩 충진시킨 column (10mm × 150mm)에 순차적으로 통과 시킴으로서 꿀중에 함유되어 있는 유기산, 아미노산 및 이온성 물질들을 제거하였다. 100ml의 증류수로 column을 충분히 세척하고 column을 통과시킨 꿀 용액과 세척액을 합하여 총량을 500ml로 정용한 다음 0.2 μl 을 HPLC에 주입하여 아래와 같은 조건에서 당을 정량하였다. Instrument : Beckman gradient liquid chromatograph model 334 Column : Hiber prepakced column RT 250-4

Lichrosorb NH₂ (10m), 250mm × 4mm, E. Merck

Detector : RI

Attenuation : 4x

pumping system : Single pump

pump Load : 약 1,000 psi

Solvent : Acetonitrile : H_2O -84 : 16

Solvent flow rate : 2.2 ml/min

Calibration method : Two-point calibration using the external standndal method

Free, Lactone and Total acidity

AOAC 법에 의하여 정량하였다.⁽⁹⁾ 즉 꿀 10g을 CO_2 를 축출한 증류수 75ml에 녹이고 pH가 8.50이 될때까지 0.05N NaOH를 가하고 (5.0ml/min) 이어 0.05N NaOH 10ml를 추가하여 0.05N HCl로 pH가 8.30이 될때까지 역적정 하였다.

Hydroxymethylfurfural (HMF)

Winkler 법에 의하여 정량하였다.⁽¹³⁾ 즉 산소를 가열하여 축출하고 질소를 포화시킨 증류수 20ml에 시료 10g을 녹이고 50ml로 희석 적용하였다. 두 개의 시험관에 이 액 2.0ml 와 ρ -toluidine 용액 5.0ml를 각각 넣고 한개의 시험관 (바탕시험)에는 증류수 1ml를, 다른 시험관에는 barbituric acid 용액 1ml를 넣고 550nm에서 흡광도를 측정하였다.

Diastatic activity

AOAC 법에 의하여 측정하였다.⁽¹⁴⁾ 즉 2% starch 용액 5ml를 증류수 10ml와 잘 섞고 이 용액 1ml에 0.0007 N iodine 용액 10ml를 가한다음 660nm에서 흡광도가 0.76 ± 0.02가 되도록 증류수로 희석하여 표준화 하였다. 한편 20ml의 비이커에 시료 5g과 10~15ml의 증류수를 넣고 완충용액 2.5ml를 가해 잘 용해한 후 0.5M NaCl 용액 1.5ml가 들어있는 25ml volumetric flask에 옮겨 정용하였다. 시료용액 10ml를 가지 달린 특수 반응 시험관의 주실에 넣고 측실(가지)에는 5ml의 starch 용액을 넣어 40 ± 0.2°C 수조에서 15분간 정치한 후에 두 용액을 잘 혼합하고 다시 40 ± 0.2°C 수욕중에서 반응시켰다. 반응 5분후에 혼합액 1ml를 취하여 0.0007 N iodine 용액 10ml를 가하고 표준화에서 희석한 양으로 희석하여 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

일반성분

본 연구에서 꿀의 종류별 일반성분 함량은 Table I과 같다. 수분함량은 16.78~22.87%로서 clover 꿀이 16.78%, 유채꿀과 밤꿀이 각각 18.62%, 18.63%로서 비교적 수분을 적게 함유하고 있었다. 메밀꿀은 22.42%로서 미국 F.D.A 규제 한계인 25%에는 적합하나 Codex⁽³⁾ 및 국내식품 및 첨가물 규격기준⁽²⁾인 21%를 초과하였다.

조단백질 함량은 매우 낮아서 비교적 높은 함량을 보인 밤꿀에서도 전 교형물의 0.29%에 불과하였다. 그리고 조지방과 조섬유는 검출되지 않았다.

꿀중의 회분함량은 종류에 따라 현저하게 차이가 있

Table 1. Proximate composition of honey

Unit: % dry weight

Variety	Moisture	Ash	Crude Protein	Crude Lipid	Crude Fiber	Total Sugar
Rape	18.6	0.10	0.21	nd**	nd	98.1
Acacia	19.1	0.02	0.10	nd	nd	98.9
Chestnut	18.6	0.57	0.29	nd	nd	96.2
Buckwheat	22.4	0.12	0.13	nd	nd	98.2
Clover	16.7	0.08	0.07	nd	nd	97.2

* Non-detectable (<0.01)

었다. 즉 아카시아꿀의 회분함량이 전 고형물의 0.02 %로서 낮은 반면에 밤꿀은 0.57%를 나타내 20배 이상의 높은 함량을 보였으며 기타 꿀은 0.1% 내외의 값을 보였다. 이러한 결과는 미국 F.D.A의 규제 한계인 0.25%를 범꿀의 경우 초과 하였으나, Codex의 규제한계인 0.6%와 국내 식품 및 첨가물 규격기준인 0.8 %에는 미치지 못하였다.

무기성분

꿀의 무기성분 함량은 Table 2에서 보는 바와 같이 K 13.35~78.16mg%, Na 2.93~43.43%, Ca 0.87~12.34 mg%, Cu 0.04~0.64mg%, Mn 0.10~0.69mg%, Mg 0.41~17.82mg%, Fe 1.30~4.92mg%, Cd 0.02~0.10 mg%, Zn 0.31~4.25mg%, P 1.55~8.11mg%로서 총 무기성분중 K과 Na의 함량이 가장 높았으며 무기성분의 조성은 꿀의 종류에 따라 그 함량에 현저하게 차이가 있었다. 아카시아꿀에는 K 이 13.35mg%가 함유되어 있었고, 밤꿀에는 78.16mg%를 함유하여 5배 정도 밤꿀에 많이 함유되어 있었다. Na은 아카시아꿀에 2.93mg%가 함유되어 비교적 낮은 함량을 보였으나 밤꿀과 메밀꿀에 각각 48.43mg%, 15.12mg%로서 그 함량이 매우 높았다.

Usmanov 등⁽¹⁵⁾에 의하면 소련의 monofloral과 polyfloral 꿀에는 Fe 2.38~6.28 mg/kg, Zn 0.55~1.27

mg/kg, Cu 0.29~0.85 mg/kg, Mn 0.13~0.90 mg/kg, Ni 0.076 mg/kg, Co 0.005 mg/kg이 함유 되었으며, Makurochkin 등⁽¹⁶⁾은 raspberry-fireweed 꿀의 경우 Si 24.57 mg%, Al 13.41mg% Mg 8.36mg%, P 4.61 mg%, Mn 2.14mg%, Fe 1.97mg% Ti 0.08mg%, Mo 0.002mg%, Cu 0.01mg%라고 보고하였다. 또한 Hase 등⁽⁸⁾은 일본의 시판꿀 116점의 무기성분을 정량분석한 결과 Na 16.2~464.8 ppm, K 13.3~388.5 ppm, Ca 1.3~42.8 ppm, Mg 0.8~27.0 ppm Fe 0.8~13.5 ppm, Zn 0.2~6.6 ppm, Cu 0~1.0 ppm, P 15.0~84.0 ppm, Mn 0~1.6 ppm이라고 하였다.

유리당

꿀의 가용성당(유리당) 함량은 Table 3와 같이 전 고형물의 96~99% 정도이며, 전 고형물중에 fructose 가 40.82~51.58% glucose가 31.27~48.62%로서 대부분을 차지하였다. 유채꿀에서는 sucrose가 검출되지 않았으며, maltose는 밤꿀 및 clover 꿀에서만 검출되었는데 그 함량이 높아 각각 15.37%, 12.74% 이었다. 아카시아꿀에는 fructose 함량이 높아서 fructose/glucose 값이 1.39였으며, 밤꿀의 fructose/glucose 값은 1.31로서 fructose와 glucose가 거의 같은 양 함유되어 있었다.

Table 2. Mineral composition of honey

Unit: mg%

Variety	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn	P
Rape	3.56	0.10	0.04	2.67	20.03	1.54	0.14	6.00	0.36	7.72
Acacia	0.87	0.10	0.04	2.91	13.35	0.41	0.11	2.93	0.31	1.55
Chestnut	12.34	0.04	0.18	4.92	78.16	17.82	0.69	48.43	2.09	8.11
Buckwheat	3.54	0.03	0.64	2.66	54.01	4.25	0.17	15.12	4.25	2.08
Clover	3.36	0.02	0.60	1.30	49.63	6.25	0.10	8.17	2.99	2.95

Table 3. Free sugar composition of honey

Unit: % dry weight

Variety	Fructose	Glucose	Sucrose	Maltose	Fructose/Glucose
Rape	48.15	48.62	nd**	nd	1.00
Acacia	51.58	37.11	2.54	nd	1.39
Chestnut	40.82	31.27	6.12	15.37	1.31
Buckwheat	41.29	40.57	4.51	nd	1.02
Clover	41.48	38.99	3.98	12.74	1.06

** Non-detectable (<0.01)

꿀의 유리당에 관하여서는 많은 연구가 보고되었는데 Whistle 등⁽¹⁷⁾은 charcoal관 크로마토 그래피에 의하여 꿀중의 유리당을 정량분석한 결과 fructose와 glucose의 양이 가장 많았으며, fructose/glucose 값이 1.0이상 이었다고 보고하였다. 또한 White 등⁽¹⁸⁾은 charcoal관 크로마토 그래피에 의하여 꿀중의 이당류를 정량분석한 결과 isomaltose, maltulose, turanose, nigerose, maltose, sucrose를 확인할 수 있었으며 이중 isomaltose, maltulose, turanose, nigerose는 극히 미량이었다고 보고하였다. Watanabe 등⁽¹⁹⁾은 일본꿀의 fructose/glucose 값을 조사한 결과 clover, cherry blossom, mandarin orange 꿀은 그 값이 1.0 미만이었고, 메밀꿀과 horse-chestnut 꿀의 fructose/glucose 값은 거의 1.0 이었으며, 쌈꽃과 밤꿀은 1.0 이상으로서 꿀의 종류에 따라 다르다고 보고하였다. White 등⁽⁷⁾은 꿀중의 유리당 함량은 fructose가 35.05~38.25%, glucose가 23.12~33.58%, maltose가 5.50~16.41%, sucrose가 1.04~16.8%이며 저장중 fructose/glucose 값이 증가한다고 보고하였다. 이등⁽⁶⁾은 사양꿀, 피나무꿀, 토종꿀중의 유리당을 종이 크로마토그래피에 의하여 정량 분석한 결과, 각각 fructose가 37.35%, 36.90%, 42.75%, glucose가 29.90%, 30.36%, 41.80%, sucrose가 9.00%, 4.30%, 0.80%, maltose가 3.00%, 3.30%, 1.00% 이었다. Doner 등⁽²⁰⁾은 카나다꿀에 fructose와 glucose의 평균함량이

39.28%와 32.29%로서 fructose 함량이 많고, 그 외에 sucrose가 1.62%와 maltose가 7.11% 함유되어 있다고 보고하였다.

pH

꿀의 pH는 메밀꿀이 3.23으로 가장 낮았고, 밤꿀의 pH가 4.32로 높았으며, 그외의 꿀은 Table 4에서 보는 바와 같이 3.5 부근이었다.

Free, lactone, total acid

Free acid 함량은 Table 4에서 보는 바와 같이 10.0~21.3 meq/kg으로서 밤꿀과 메밀꿀에 각각 21.3 meq/kg, 17.8 meq/kg으로 비교적 높았다. 이 결과는 이태리의 밤꿀이 10.69 meq/kg인데 비하여⁽²¹⁾ 본 연구의 밤꿀은 21.3 meq/kg으로 2배 많았다. 꿀의 lactone 함량은 0.5~7.5 meq/kg 이었으며, White 등⁽²²⁾의 보고에 따르면 미국꿀은 6.6~10.9 meq/kg 이어서 본 연구의 시료에서 비교적 소량임을 알 수 있었다. 특히 아카시아꿀은 0.5 meq/kg으로 매우 낮았고, 원산지 밤꿀의 free acid가 21.3 meq/kg으로 현저한 차이를 보이는 반면에 lactone 함량은 2.5 meq/kg으로 나타났다. 또한 이 결과는 Marletto 등⁽²¹⁾에 의하여 보고된 이태리 밤꿀의 lactone 함량 2.25 meq/kg 와 비슷하였다. Total acid는 free acid와 lactone을 합한 값으로 본 시료에서는 그 함량이 10.5~23.9 meq/kg로서 Codex 규정 한

Table 4. Physical and chemical properties honey

Variety	pH	Acidity (meq/kg)			Hydroxymethyl-furfural (mg/kg)	Diastatic activity
		Lactone	Free	Total		
Rape	3.45	4.0	14.5	18.5	1.34	26.55
Acacia	3.50	0.5	10.0	10.5	1.06	23.44
Chestnut	4.32	2.5	21.3	23.8	0.58	36.59
Buckwheat	3.23	6.1	17.8	23.9	0.96	31.41
Clover	3.45	7.5	13.9	21.4	21.31	13.95

제인 40meq/kg 이하였다. 밤꿀과 메밀꿀이 각각 23.8meq/kg, 23.9meq/kg으로 가장 높았고, 아카시아꿀이 10.5meq/kg으로 가장 낮았다.

Hydroxymethylfurfural (HMF)

HMF는 식품의 풍미와 색에 영향을 주는 인자로서 꿀중에 HMF 양이 많으면 가열되었거나 선도가 떨어지는 것으로 간주되어 Codex 표준가격⁽³⁾에는 40mg/kg 이하로 규정하고 있다. Winkler⁽¹³⁾는 HMF가 자연꿀에 0~40mg/kg, 인공꿀에는 50~150mg/kg 함유되었다고 보고한바 있다.

Table 4에서 보는 바와 같이 HMF 함량 0.58~21.31 mg/kg으로 나타났으며 4종류의 꿀에는 0.58~1.34 mg/kg으로 낮은 함량을 보였고, clover 꿀에는 매우 높은 21.31mg/kg의 함량을 보였다.

Diastatic activity

Diastatic activity는 HMF와 함께 꿀의 품질을 결정하는 요인으로 Codex 표준규격에는 8이상으로 규정하고 있다. 본 시료의 diastatic activity는 Table 4와 같이 23.44~36.59로서 밤꿀이 가장 높았고, clover 꿀은 13.95로 diastatic activity가 $\frac{1}{2}$ 정도 낮음을 알 수 있었다. 꿀중의 diastase는 Erlenmeyer 등⁽²³⁾에 의해 쳐음으로 보고되었다. White 등⁽²²⁾은 미국꿀의 diastatic activity를 조사한 결과 15.0~41.8이라 보고하였고, Lothrop 등⁽²⁴⁾은 미국 메밀꿀의 diastatic activity가 29.1~38.8로서 평균 33.8임을 보고 하였던바, 이 결과는 본 실험구인 메밀꿀의 31.41과 유사하였다. Hase 등⁽⁸⁾은 일본의 시판꿀 116점과 원료용꿀 141점의 품질을 비교하고자 diastatic activity를 조사한 결과 원료용꿀과 시판품의 diastatic activity가 5이하에 속하는 것이 각각 2.7%와 22.3%, 5~8이 16.9%와 25.9%, 8~10이 12.5%와 22.3%, 10~15가 30.4%와 20.5%, 15~20이 18.8%와 6.3%, 20 이상이 18.8%와 2.7%를 나타내 8이상의 activity를 보인것이 원료 용꿀은 80.4% 인데비해 시판품은 51.8%이라고 보고 하였는데, 이는 꿀의 diastatic activity가 저장 기간중 감소 되기 때문이다.^(22,25,26)

요 약

유채, 아카시아, 밤, 메밀꿀과 Clover꿀의 일반성분, 무기성분과 유리당을 정량분석하고 이들의 물리학적 특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 꿀중의 가용성 전당은 고형물중 96% 이상으로

가장 많았고, 그 외에 수분과 약간의 회분 및 단백질을 함유하였다.

- 꿀중의 무기성분 중 K와 Na 함량이 가장 높았으며 그 외에 Fe, Mg, Ca와 Zn가 함유되어 있었다.
- 유리당은 Fructose와 glucose가 주성분이었으며, 꿀의 Fructose/glucose 값은 1.0~1.39이고, 메밀꿀에 sucrose와 maltose의 함량이 비교적 많았다.

- 꿀의 pH는 3.23~4.32, 총 산은 10.5~23.9 meq/kg, hydroxymethylfurfural은 0.58~21.31meq/kg, diastatic activity는 13.95~36.59 이었다.

참고문헌

- 김종인 : 최신 양봉, 오성출판사, p. 263 (1982)
- 식품 및 첨가물 규격기준 : 한국식품공업협회, (1979)
- David Pearson : *The Chemical Analysis of Foods*, 7th ed., Churchill livingstone, pp. 138-141 (1976)
- 대한민국 농림부 : 농업 센서스, p. 113 (1981)
- 농촌진흥청 식품영양 개선 연수원 : 식품분석표, p.20 (1981)
- 이성우 외 5인 : 한국식품과학회지, 3, 168 (1971)
- White, J. W. Jr., Riethof, M. L. and Kushnir, I. : *J. Food Sci.*, 26, 63 (1960)
- Hase, S., Aida, Y., Kawamura, U. U. and Sat, M. : *Shokuhin Sogo Kenkyusho Kenkyu Hokoku*, 33, 89 (1978)
- Willidam Horwitz : *AOAC methods of analysis* 13th ed., p. 506 (1980)
- 정동효, 장현기 : 식품분석, 진로연구사, pp. 176~177 (1979)
- 연세대 공학부 식품공학과 편 : 식품공학실험 1, 탐구당, p. 596 (1981)
- 권신한 : 농학실험법, 선진문화사, p. 223 (1981)
- Winkler, O. : *Zeitschrift fur Lebens und-forschung*, 102 (3), 161 (1955)
- Shade J. E., Marsh, G. L. and Eckert, J. E. : *Food Res.*, 23, 446 (1958)
- Usmanov, M. F. : *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Pishch.*
- Makarochkin B. A. and Udenich D. M. : *Pchelovodstvo*, 37 (11), 34 (1960) [Chem. Abstr., 61, 9961 (1964)]
- Whistle, R. L. and Duico, D. F. : *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 677 (1950)

18. White, J. W. Jr. and Hoban, N.: *Arch. Biochem. Biophys.*, **80**, 386 (1959)
19. Watanabe, T., Motomura, Y. and Aso, K.: *Tohoku J. Agr. Res.*, **12**, 187 (1961)
20. Landis, W. D.: *J. Sci. Fd. Agric.*, **28**, 443 (1977)
21. Marletto, F., Ferrazzi, P., Patetta, A. and Manino, A.: *Ind. Aliment.*, **16** (3), 111 (1975)
22. White, J. W. Jr., Kushmir, L. and Subers, M.H.: *Food Technol.*, **18** (4), 153 (1964)
23. Erlenmeyer and von Planta: *Bienen Ztg.*, **34**, 181 (1878)
24. Lothrop, R. E. and Palne, H. S.: *Ind. and Eng. Chemistry*, **23**, 71 (1931)
25. Hadorn, H. and Zurcher, K.: *Mitt. Gebiete Lebensm. U. Hyg.* **53**, 191 (1962)
26. Ivanov, Ts.: *Zhivotnovud, Nauki*, **14** (2), 133 (1977) [Chem. Abstr., **87**, 554 (1977)]

(1983년 9월 25일 접수)