

적송화분과 리기다송화분의 성분 조성에 관한 연구 -일반성분, 무기질, 중금속, 비타민, 유리당의 함량-

김 혜 자

청주교육대학 가정학과

A Study on the Constituents of the Pollen of *Pinus densiflora* Siebol et Zuccarini and *Pinus rigida* Miller - Proximate Composition, Mineral, Heavy Metal, Vitamin and Free Sugar Contents -

Hae-Ja Kim

Dept. of Home Economics, Cheong-Ju National Teachers College, Cheongju 360-150, Korea

Abstract

Pinus pollen is used as the chief ingredient for Song-wha-dashik (Korea's traditional pattern-pressed candy). It has been the food stuff indispensable especially on the occasion of performing ancestral rites and holding a banquet since Shilla and Koryo Dynasty. In this paper, therefore, a new examination is made of the nutritive ingredients of the very *Pinus* pollen. Analysis has been made of the proximate composition, minerals, heavy metals, vitamins and free sugars of the Pollen of both *Pinus densiflora* Siebol et Zuccarini and *Pinus rigida* Miller. In the proximate composition, *Pinus rigida* Miller is high except in free sugar : crude ash (4.0%), crude protein (15.0%), crude fat (2.5%), crude fiber (17.5%). A lot of minerals have been found in both the samples. They contain Mg, Cl, Ca, Fe, Mn, Na, Zn, etc. In heavy metals, both the samples contain the same quantity of Cd(0.3 ppm) and the contents of Pb, Cu, and As are lower than the maximal limit permitted for food stuff. The contents of vitamin B₁, B₂, vitamin C are a little higher in *Pinus rigida* Miller ; in vitamin E, on the contrary, *Pinus densiflora* Siebol et Zuccarini (1.6 mg) doubles *Pinus rigida* Miller (0.8 mg). In free sugars, the results is as follows : 6.6% / 6.9% in sucrose ; 0.2% in fructose ; 2.1% / 2.9% in glucose respectively.

Key words : *Pinus* pollen, proximate composition, minerals, heavy metals, vitamins, free sugar

서 론

소나무 赤松¹⁾ (*Pinus densiflora* Siebol et Zuccarini) 은 한국, 일본, 만주등 각처의 양지바른 산에서 자생하며, 리기다소나무 (*Pinus rigida* Miller)는 북아메리카 원산의 소나무로 우리나라에도 많이 심고있다. 용도를 보면 재목은 건축재와 펄프재로, 송진은 약용, 공업용으로, 속껍질은 송기떡을 만드는데 그리고 꽃가루(松花粉)는 다식(茶食)과 송화주(松花酒)에 사용되었다.

송화는 송화다식을 만드는 주재료로 송화분을 꿀과 함께 반죽하여 꽃잎, 나비, 물고기 무늬가 새겨진 다식판에 박아서 만들었다^{2,3)}. 송화는 신라와 고려때 부터 제형(祭亨)과 연회(宴會)때에는 빠지지 않는 식품재료였다^{3,4)}. 동의보감(東醫寶鑑)⁵⁾에서도 송화분을 먹으면 경신(經身)하며 그 효능은 송피(松皮), 송엽(松葉), 자실(子實) 보다 우수하다고 하였다.

송화에 관한 문헌은 Yoshihisa 등⁶⁾, Bouveng⁷⁾, Kochibe 등⁸⁾의 당 함량, Scott 등⁹⁾, Andrikopoulos 등¹⁰⁾

시킨 후 증류수를 100 ml 되게 정용하고 여과하여 얻은 추출액에 2M trichloro acetic acid (TCA)용액 2.5 ml를 넣어 실온에서 30분 방치후 10,000 xg에서 20분간 원심분리하였다. 얻어진 상정액 속에 잔존하는 TCA를 ether 10ml로 2회, hexane 10 ml로 2회 추출 제거한 후 얻어진 물층을 건조될 때까지 감압 농축하고, 다시 methanol 5 ml를 가하여 용해시킨 다음 membrane filter (0.45 μ m)로 여과한 것을 10 μ l 주입하여 측정하였다. HPLC 기기의 조건³⁰⁾은 Table 2와 같다.

Table 2. Analytical conditions of HPLC for vitamin B₁, B₂ analysis

Model	Waters 551
Detector	UV 254nm
Mobile phase	Water : methanol =70:30 (Pic B ₅ , Pic B ₇)
Column	μ -Bondapak C ₁₈
Flow rate (ml/min)	0.8
Chart speed (cm/min)	1.0

비타민 C 의 정량

Vit. C의 정량은 Sood 등³¹⁾의 방법을 사용하였다. 시료 10g을 정확히 취하여 20 ml 메스플라스크에 넣고 6% 메타인산 20 ml로 정용하였다. 정성여지로(Toyo No. 2) 여과하여 membrane filter로 여과한 후 HPLC에 주입하였으며 기기조건은 Table 3과 같다.

Table 3. Analytical conditions of HPLC for vit. C analysis

Model	Waters 551
Detector	UV 254nm
Mobile phase	Water (Pic A)
Column	μ -Bondapak C ₁₈
Flow rate (ml/min)	0.8
Chart speed (cm/min)	1.0

β -Carotene 의 정량

일본 비타민학실험법³²⁾에 따라서 시료 10g을 플라스크에 넣고 5% pyrogallol ethanol 용액 10ml와 60% KOH 10ml를 넣고 검화시킨 후 ether로 추출하고 중성이 될 때까지 물로 세척한 후 무수 Na₂SO₄를 가하여 탈수 여과하여 농축하고 hexane 5 ml를 가한 후 10 μ l를 HPLC에 주입하였다. 기기조건은 Table 4와 같다.

Table 4. Analytical conditions of HPLC for β -carotene analysis

Detector	UV
Column	μ -Bondapak C ₁₈
Mobile phase	Chloroform : acetonitrile (4 : 96)
Wave length	436 nm
Sensitivity	0.02 AUFS
Flow rate	1.4 ml/min
Chart speed	0.5 cm/min

비타민 E의 정량

Vit. E는 L, L'-dipyridyl에 의한 비색정량으로 하였다³³⁾. 즉 시료 10g을 플라스크에 취하여 ethanol 30ml를 가하고 10% pyrogallol ethanol 1ml를 가하여 산화를 방지하고 KOH 용액 1ml를 가하여 30분 동안 환류 검화시킨다. 흐르는 물로 냉각시킨 후 실온에서 물 30ml를 가하여 분액깔대기에 옮긴다. 물 10ml, 석유 ether 30ml로 세척하여 석유 ether 층을 분액깔대기에 옮기고, 이 조작을 2회 더 한후 중성이 될 때까지 물로 수세한 후 무수 Na₂SO₄로 탈수하여 여과한 후 농축하고, ethanol을 가하여 25ml로 하여서 시험용액으로 하였고, 520nm에서 흡광도를 측정하였다.

유리당의 정량

유리당의 정량은 AOAC법³⁴⁾으로 시료 10g을 취하여, 80%의 ethyl alcohol을 가하고 환류냉각기를 부착하고 80°C 수조상에서 8시간 추출한 다음 Whatman (No. 40) 여과지로 여과했다. 여액을 80% ethyl alcohol을 가하여 100ml로 한 후 감압 농축하였다. 여기에 증류수로 10ml 되도록 하여 membrane filter (0.45 μ m)로 여과한 후 HPLC에 주입하였다. 기기조건은 Table 5와 같다.

Table 5. Analytical conditions of HPLC for free sugar analysis

Column	Lichrosorb NH ₂
Mobile phase	Acetonitrile : distilled water (84 : 16)
Flow rate	1.5 ml/min
Chart speed	0.5 cm/min
Detector	RI - 401 attenuation 8x
Sample load	10 μ l / injection

결과 및 고찰

일반성분의 함량

일반성분의 함량은 Table 6에서 보는 바와 같이 당질은 적송화분의 함량이 58.5%로 리기다송화분 51.8%보다 다소 높았고 그 이외의 성분인 조회분(4.0%), 조단백질(15.0%), 조지방(2.5%) 및 조섬유(17.5%)의 함량이 리기다송화분에서 높았다.

이²⁶⁾의 조회분 3.3%, 조단백 15% 와도 일치하며, 김 등³⁵⁾의 평균치인 조단백 15.6%, 조지방 2.8%, 조회분 2.4% 와 거의 일치했고 리기다송화분의 조회분 4.0%만 다소 높았다.

무기질 및 중금속의 함량

적송화분과 리기다송화분의 함량이 높은 무기질은 Mg, Cl, Ca, Fe, Mn, Na, Zn의 순서였다(Table 7). Mn과 Mo 함량만이 적송화분에서 리기다송화분보다 높았고 그밖의 대부분 무기질의 함량은 리기다송화분에서 더 높았다. Ca의 함량은 각각 403ppm, 412ppm으로 P의 함량(각각 4.7ppm, 6.9ppm)과의 비율이 상당히 높았다. Fe의 함량은 각각 112ppm, 175ppm였다. 이는 하³⁶⁾의 영지버섯 11.04 ~ 76.75ppm, 김³⁷⁾의 흰개 49.4ppm, 검은개 32.8ppm, 들개 34.8ppm보다 높았다. 일반적으로 무기질의 함량은 이²⁶⁾와 김 등³⁵⁾의 평균 함량치보다 다소 높았다.

중금속의 함량을 보면 독성이 강한 Cd의 함량은 적송화분과 리기다송화분 각각 0.3ppm으로 다소 높은 감이 있으나 썩 0.5ppm, 고사리 0.4ppm 보다는 낮았고, 환경 보전법상 현미중의 허용기준치³⁸⁾인 1ppm에

는 미치지 못하였다. 독일의 식품에 함유하는 Cd의 함량은 0.1 ~ 150 μ g/100g 이다³⁹⁾. Pb의 함량은 적송화분 0.1ppm, 리기다송화분 0.2ppm으로 영지 0.43ppm, 흰개 2.0ppm, 검은개 2.0ppm, 들개 2.1ppm 보다 낮은 함량이었다. Cu의 함량은 각각 0.3ppm, 0.7ppm이었으며, 한국인의 1일 평균 섭취량은 2ppm 정도이다⁴⁰⁾. 구리는 조혈작용을 갖는 필수 무기질이이지만 다량 섭취시에는 독성을 나타낸다. Zn의 함량은 각각 30.7ppm, 37.2ppm으로 뼈의 형성과 효소의 활성화 및 단백질 대사에 필요한 원소로 성인 1일 섭취량은 10 ~ 15ppm이다. 영지중의 Zn 1.61 ~ 17.5ppm, 백미 13ppm보다는 송화분의 결과치가 높았다. As의 함량은 각각 0.01, 0.03ppm으로 영지의 0.19 ~ 0.44ppm 보다는 낮은 함량이었다. 중금속의 함량은 우리나라 식품중 중금속의 허용기준치³⁸⁾는 10ppm을 초과하지 못하고, 커피나 홍차 등은 5ppm 이하로 규제하고 있는데 비교하면 송화분의 중금속 함량은 낮은 함량이었다.

비타민의 함량

비타민의 함량은 Table 8과 같다. 비타민 B₁, B₂ 그리고 C는 리기다송화분 함량이(각각 1.6mg, 1.7mg, 77.1mg) 적송화분에서 보다 다소 높았다. 그러나 비타민 E의 함량은 적송화분이 1.6mg으로 리기다송화분 0.8mg보다 배나 높았다. 본 실험에서도 Yoshihisa⁵⁾와 같이 β -carotene 탄은 검출되지 않았고, 비타민 B₁과 비타민 B₂는 Yoshihisa의 비타민 B₁(0.63mg), 비타민 B₂(0.83mg) 보다는 높게 검출되었다. 김 등²⁷⁾은 화분의 표피에는 exine과 intine의 피막으로 싸여 있어서 인체 소화관내에서 흡수율이 떨어진다고 하였다.

Table 6. Proximate composition of the pollen of *Pinus densiflora* S. et Z. and *Pinus rigida* M (%)

Pinus pollen	Moisture	Crude ash	Crude protein	Crude fat	Carbohydrate	
					Crude fiber	Nonfibrous
<i>P. densiflora</i> S. et Z.	8.5	2.8	13.4	2.1	14.7	58.5
<i>P. rigida</i> M.	9.2	4.0	15.0	2.5	17.5	51.8

Table 7. Mineral and heavy metal contents of the pollen of *Pinus densiflora* S. et Z. and *Pinus rigida* M (ppm)

Pinus pollen	Mg	Cl	Ca	Fe	Mn	Na	Zn	P	Cu	Cd	Pb	Mo	Co	As
<i>P. densiflora</i> S. et Z.	1178	400	403	112	122	70.5	30.7	4.7	0.3	0.3	0.1	0.4	0.3	0.01
<i>P. rigida</i> M.	1524	1300	412	175	89.8	78.8	37.2	6.9	0.7	0.3	0.2	0.2	0.3	0.03

Table 8. Vitamin contents of the pollen of *Pinus densiflora* S. et Z. and *Pinus rigida* M

Vitamin	<i>P. densiflora</i> S. et Z.	<i>P. rigida</i> M.
Vitamin B ₁	1.2	1.6
Vitamin B ₂	1.0	1.7
Vitamin C	68.9	77.1
β-Carotene	n.d.	n.d.
Vitamin E	1.6	0.8

n.d. : not detected

유리당의 함량

유리당의 함량은 Table 9와 같다. 적송화분과 리기다송화분의 함량이 별로 차이가 없었다. 자당의 함량은 각각 6.6%, 6.9% 였고, 과당은 각각 0.2%, 포도당은 각각 2.1%, 2.9% 이었으며 그 외의 당은 검출되지 않았다. Yoshihisa 등⁶⁾, Bouveng 등⁷⁾, Kochibe 등⁸⁾ 의 thin layer chromatography와 paper chromatography 상에는 xylose 와 galactose 가 검출되었으나 본 실험에서는 검출되지 않았다.

Table 9. Free sugar contents of the pollen of *Pinus densiflora* S. et Z. and *Pinus rigida* M

Free sugar	<i>P. densiflora</i> S. et Z.	<i>P. rigida</i> M.
Sucrose	6.6	6.9
Fructose	0.2	0.2
Glucose	2.1	2.9
Lactose	n.d.	n.d.
Maltose	n.d.	n.d.
Galactose	n.d.	n.d.
Xylose	n.d.	n.d.
Arabinose	n.d.	n.d.
Mannose	n.d.	n.d.

n.d. : not detected

요 약

적송화분과 리기다송화분을 시료로 하여서 일반성분, 무기질, 중금속, 비타민 및 유리당을 비교 분석하였다. 적송화분은 당질 함량이 58.5%로 리기다송화분 51.8%보다 다소 높았고 그 외에는 리기다송화분이 조회분 4.0%, 조단백질 15.0%, 조지방 2.5%, 조섬유 17.5% 등으로 적송화분의 조회분 2.8%, 조단백질 13.4%, 조지방 2.1%, 조섬유 14.7% 보다 높았다. 무기질의 함량은 적송화분과 리기다송화분 모두 Mg, Cl, Ca, Fe,

Mn, Na, Zn 등을 비교적 많이 함유하고 있었다. 독성 중금속 Cd의 함량은 각각 0.3ppm였고, Pb는 0.1ppm, 0.2ppm, Cu는 0.3ppm, 0.7ppm, As는 0.01ppm, 0.03ppm으로 식품중의 허용기준치보다는 낮았다. 비타민 B₁, B₂, C의 함량은 적송화분 (vit. B₁ 1.2mg, vit. B₂ 1.0mg, vit. C 68.9mg) 보다 리기다송화분의 함량 (vit. B₁ 1.6 mg, vit. B₂ 1.7mg, vit. C 77.1mg)이 높았고, 비타민 E의 함량은 적송화분(1.6mg)이 리기다송화분(0.8mg) 보다 배가 높았다. 유리당의 함량은 자당이 각각 6.6%, 6.9%, 과당은 각각 0.2%, 포도당은 각각 2.1%, 2.9% 였다. 그 외의 유리당은 본 실험에서는 검출되지 않았다.

문 헌

1. 한국식물도감 : 식물편(유용식물). 문교부, 15권, p. 181, 136, 318(1974)
2. 윤서석 : 한국음식역사와 조리. 수학사, p.53, 110, 411(1985)
3. 이성우 : 한국식품문화사. 교문사, p.259(1984)
4. 이성우 : 한국식생활사연구. 향문사, p.393(1978)
5. 허준 : 동의보감 광해군 2년(1610)
6. 斗ヶ澤宣久, 勝又悌三, 岩動修子, 高橋睦子 : 花粉の生化學的研究 第1報. 農化, 35(7), 623(1961)
7. Bouveng, H. O. : Polysaccharides in pollen. Investigation of Mountain Pine (*Pinus mugo* Turra) Pollen. *Phytochemistry*, 2, 341(1963)
8. Kochibe, N., Kamiya, Y. and Hagiwara, S. : Sugar compositions of some *Pinus* pollen. *Science Reports of the Faculty of Education. Gunma University*, 30, 25(1981)
9. Scott, R. W. and Mary, J. S. : Extraction and identification of lipids from loblolly pine pollen. *Phytochemistry*, 1, 189(1962).
10. Andrikopoulos, N. K., Siafaka-Kapadai, A., Demopoulos, C. A. and Kapoulast, V. M. : Lipids of *Pinus halepensis* Pollen. *Phytochemistry*, 24(12), 2953 (1985)
11. Mellwain D. L. and Clinton E. B. : Characterization of the phospholipids in *Pinus ponderosa* Pollen. *Biochemistry*, 5(12), 4054(1966)
12. 勝又悌三, 斗ヶ澤宣久, 小幡彌太郎 : 花粉の生化學的研究 第3報 アカマツ花粉의 アシノ酸에 について. 農化, 37(8), 439(1963)
13. 勝又悌三, 宮本幸男, 伊藤悦次, 故斗ヶ澤宣久 : 花粉の生化學的研究 XIII 아카마ツ花粉의 鹽基性蛋白質에 について. 岩手大學 農學部報告, 12(3), 265(1975)
14. 斗ヶ澤宣久, 勝又悌三, 梁田愔, 本居孝雄 : 花粉の生化學的研究 第7報. 花粉のひタシンに について. 農化, 41(5), 184(1967)
15. 勝又悌三, 江尻慎一郎, 伊藤まき子, 小野寺文也 : 花粉

- 生化學的 研究.XXVI. アカマツ花粉の 酸性ホスファターゼについて. 岩手大學農學部 報告, **16**(2), (1982)
16. Chigen, T., Shin-ichiro, E. and Teizo, K. : Purification and some properties of isocitrate lyase from the pollen of *Pinus densiflora* Sieb. et Zucc. *Agric. Biol. Chem.*, **50**(2), 409(1986)
 17. Hirofumi, F., Shin-ichiro, E. and Teizo, K. : Purification and some properties of malate synthase from the pollen of *Pinus densiflora* Sieb. et Zucc. *Agric. Biol. Chem.*, **51**(6), 1553(1987)
 18. Teizo, K., Hiromitsu, S. and Shin-ichiro, E. : UDP glucose : 4(β -D-Glucopyranosyloxy) benzoic acid glucosyl transferase from the pollen of *Pinus densiflora*. *Phytochemistry*, **28**(2), 359(1989)
 19. Stanley, R. G. and Yee, A. W. G. : Ribonucleic acid base composition in subcellular fractions of pine pollen. *Nature*, **210**, 181(1966)
 20. 斗ヶ澤宣久, 勝又悌三, 山村泰弘. 山之内勇夫 : 花粉の生化學的 研究 VIII. アマツ花粉の RNAおよび DNAについて. 岩手大學部報告, **8**(2), 155(1966)
 21. 勝又悌三, 中野克彦, 内藤千春, 立花民子, 田中信子 : 花粉の生化學的 研究XXII. アカマツ ケロマツ花粉形成 過程 における DNAの變動. 岩手大學農學部報告, **14**(4), 303(1979)
 22. 斗ヶ澤宣久, 勝又悌三, 太田達郎 : 花粉の生化學的 研究 第6報. 花粉の無機成分および各種 リン化合物について. 農化, **41**(5), 178(1967)
 23. Chaney, W. R. and Strickland, R. C. : Relative toxicity of heavy metals to red pine pollen germination and germ tube elongation. *J. Environ. Qual.* **13**(3), 391(1984)
 24. Melita, S. K. and Melita, T. : Vitamin D and its metabolites in the pollen of pine. *Pharmazie*, **42**, 471(1987)
 25. 勝又悌三. 中村修樹, 斗ヶ澤宣久 : 花粉の生化學的 研究 XII. 花粉のフラボノイド化合物について. 岩手大學部報告, **12**(1), 21(1974)
 26. 이정숙 : 송엽과 송화의 성장에 따른 영양성분의 변화에 관한 연구. 한양대학교 대학원 석사학위논문 (1980)
 27. 김병각 : 한국 시판 화분식품에 관한 연구. 식품위생학회지, **3**(1), 1(1988)
 28. 한국식품공업협회 : 식품공전. 보건사회부고시 제 91-24호 (1991)
 29. 日本ヒタシン學會編 : ヒタシン實驗法. II. ヒタシン水溶性. 東京化學同人, p.1(1985)
 30. Macrae, R. : *HPLC in food analysis*, Academic Press, p. 218(1982)
 31. Sood, S. P., Sartori, L. E., Wittmer, D. P. and Haney, W. G. : High pressure liquid chromatographic determination of ascorbic acid in selected foods and multivitamin products. *Analytical Chemistry*, **48**(6), 796(1976)
 32. 日本ヒタシン學會編 : ヒタシン學 實驗法. I. ヒタシン脂溶性. 東京化學同人, p.1(1985)
 33. 日本藥學會編 : 衛生試驗法 注解 追報, 金原出版 株式會社, p.206(1986)
 34. A.O.A.C. : *Official method of analysis*. 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Vol. 2, p. 789(1990)
 35. 김성준, 이영근, 빈재훈, 배기철 : 시판천연화분 및 가공화분의 품질에 관한 연구. 식품위생학회지, **6**(1), 41(1991)
 36. 하영득, 이인선 : 영지버섯의 중금속 함량. 한국영양식량학회지. **19**(2), 187(1990)
 37. 김혜자 : 흰깨, 검은깨, 들깨의 성분조성에 관한 연구. 한양대학교 대학원 박사학위 논문 (1987)
 38. 장현기, 한명규, 김원오, 이성동 : 식품위생학 및 실험. 진로연구사, p. 240(1985)
 39. 승정자 : 극미량 원소의 영양. 대우학술총서 7. 민음사, p. 321 (1984)
 40. 한국인구보건원 : 한국인의 영양권장량 제 5차 개정. 고문사(1989)

(1992년 1월 20일 접수)