

## 토종꿀의 가공과 저장 중 품질 특성의 변화

김은선<sup>1</sup> · 은종방 · 이종욱

전남대학교 식품공학과, <sup>1</sup>광주광역시 보건환경연구원

### Physical and chemical changes during processing and preservation of Korean native-bee honey at different temperature

Eun-Seon Kim<sup>1</sup>, Jong-Bang Eun and hong-Ouk Rhee

*Department of Food Science and Technology, Chonnam National University and*

*<sup>1</sup>Health and Environment. Institute of Kwangju*

#### Abstract

Quality changes of Korean native-bee honey were investigated during processing and preservation at different temperature. There were no changes of HMF(Hydroxy methyl furfural) and proline contents, color and diastase activity in Korean native-bee honey, when the honey separated from honey combs at 20°C and 40°C. However, at 50 and 80°C, browning of Korean native-bee honey was shown, HMF content was increased rapidly and proline content and diastase activity were decreased. There were no changes of chemical composition in Korean native-bee honey during storage at 4°C for 6 months. But color was darkened and HMF content was increased slowly in Korean native-bee honey during storage at 20°C. During storage at 30°C and 40°C, HMF content was increased highly, proline content, diastase activity and total acidity was decreased rapidly. It is recommended that Korean native-bee honey is separated from honey comb and purified at less than 40°C and stored at 4°C through 20°C.

Key words : Korean native-bee honey, quality, processing, storage

#### 서 론

벌꿀은 가공처리 방법에 의해 소밀(comb honey)과 분리밀(extracted honey)로 나누어지는데 소밀은 벌집에 저장, 밀봉되어 있는 꿀을 분리하지 않고 그대로 일정한 크기로 상품화시키는 꿀이며, 분리밀은 벌집에 저장되어 있는 꿀을 원심력이나 중력, 압착에 의하여 분리한 꿀로, 보통 벌꿀이라 하면 이 분리밀을 의미한다.

분리밀은 다시 정제 과정을 거쳐야 하는데, 꿀을 정제하는 방법으로는 여밀법과 가열법이 있다. 여밀법은 벌집을 으깨어 율이 굵은 면포를 통과시키는 방법으로서 벌꿀 중의 성분이 파괴되지 않은 장점이 있는 대신 분리되어지는 꿀의 양이 적고, 저장 중에 발효가 일어날 위험이 있다. 반면 가열법은 꿀 중에 있는 미생물을 살균시켜 줌으로서 오랜 기간 저장할 수 있고, 결정화 하는 것을 방지할 수 있지만 벌꿀 중에 포함되어 있는

열에 약한 성분들이 파괴되고 색과 방향 물질이 변화되므로 주의가 요구되는 방법이다. 우리나라에서도 여밀법으로 내린 꿀을 생청, 가열법으로 내린 꿀을 화청이라 하여 구분하고 있는데 화청인 경우 온도를 너무 높이지 않고, 가열시간을 줄이며 여과가 끝난 후에는 곧바로 냉장시켜 주는 것이 바람직하다[1].

특히 토종꿀의 경우 소비자들에게 상품의 신뢰도를 높이기 위해 정방형의 소밀상태로 유통시키는 경우가 많아 가정에서 직접 벌꿀을 분리시켜야 하는데, 주로 그물망을 이용하기 때문에 분리와 정제가 동시에 이루어진다.

따라서 본 연구에서는, 분리의 소요 시간을 단축시키고 여과꿀의 양을 증가시키기 위해서 가열처리를 하는 경우가 있는데 이때 가열처리온도의 변화에 따른 벌꿀의 품질의 변화를 조사하였다. 또한, 저장되는 온도 조건에 따라 색, 향기 등이 변화하고 미량영양성분들이 소실되는 등의 물리화학적 변화가 일부 발생하기 때문에, 벌꿀의 저장온도와 기간에 따른 벌꿀의 물리화학적 변화를 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 시료 처리 및 시약

가공처리 온도가 벌꿀의 품질 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 전남 지역에서 생산된 토종꿀을 벌집채 구입하여 으갠 후 표준체를 이용하여 실온(20°C)에서 분리한 꿀과 각각 40°C, 60°C, 80°C의 열을 가해 주면서 분리한 꿀을 대상으로 가공 처리 온도에 따른 벌꿀의 품질 변화를 조사하였다.

또한, 저장 온도가 벌꿀의 품질 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 전남 지역에서 생산된 토종꿀을 수확한 즉시 벌집 채 구입하여 가열처리를 하지 않고 분리한 후 각각 4°C, 20°C, 30°C, 40°C에 6개월 동안 저장하면서 4주 간격으로 색도, 산도, HMF 함량, proline 함량 및 diastase activity 등을 측정하였다.

본 실험에서 사용된 시약은 모두 HPLC용, GC용 및 특급 시약을 사용하였다.

### 색도의 측정

벌꿀의 색도는 색차계(Model TC 3600, Tokyo Denshoku, 일본)를 이용하여 Hunter value의 a값(적색도), b값(황색도)으로 나타냈다.

### Hydroxy methyl furfural(HMF)의 측정

AOA[2]와 식품공전[3]에 따라 UV-spectrophotometer(Cecil CE594, 영국)를 이용하여 측정하였다. 즉, 벌꿀 3~5 g을 정확히 취하여 증류수 25ml에 녹이고 50ml meas flask에 옮긴 다음 15% potassium ferricyanide 용액 0.5ml와 30% zinc acetate 용액 0.5ml를 넣어 섞은 후 증류수를 가해 포선까지 채웠다. 여과지를 사용하여 처음 여액 10ml는 버리고 나머지 여액을 시험용액으로 하여 각 5ml를 2개의 시험관에 취하고 시험용액관에는 증류수 5ml를, 공시험용액관에는 0.2% sodium hydrogen sulfite 용액 5ml를 넣어 vortex mixer로 잘 혼합한 후 시험용액은 증류수를, 공시험용액은 0.1% sodium hydrogen sulfite를 대조액으로 하여 284nm와 336nm에서 각각의 흡광도를 측정된 후 다음 식에 의하여 함량을 계산하였다.

Hydroxy methyl furfural(mg/kg)

$$= (A_{284} - A_{336}) \times 149.7 \times 5/W$$

$A_{284}, A_{336}$  : 각 파장에서의 흡광도

(시험용액 - 공시험용액)

W : 검체 채취량(g)

### pH 및 산도의 측정

AOAC[2]의 적정법에 준하여 시험하였다. 즉, 벌꿀 10 g을 250ml 비이커에 취하여 CO<sub>2</sub>-free H<sub>2</sub>O 75ml에 녹인 다음 pH meter(Orion 520A)를 이용하여 pH를 측정하고, pH가 8.50이 될때까지 0.05N-NaOH 용액으로 분당 5ml의 속도로 적정하였다. 바로 0.05N-NaOH 10ml를 넣고 즉시 0.05N-HCl 용액으로 pH가 8.30이 될때까지 역적정한 후 다음 식에 의하여 계산하였다.

Total acidity(meq/kg)

$$= \{(0.05N \text{ NaOH 소비량} - \text{Blank})$$

$$+ (10.0 - 0.05N \text{ HCl 소비량})\} \times 50/W \text{ g}$$

### Proline 함량의 측정

AOAC[2] 방법에 따라 ninhydrine 반응을 이용하여 측정하였다. 즉, 벌꿀 25 g을 50ml meas flask에 정확히 취해 증류수에 녹여 표선까지 채운 후 3개의 반응관에 0.5ml씩 넣고 개미산 0.25 ml와 3% ninhydrine 용액 1ml를 가한 다음 마개를 꼭 막고 잘 혼합하여 끓는 수욕상에 15분간 방치하였다. 즉시 냉각시킨 후 isopropanol 수용액(1+1) 5ml를 가한 다음 잘 혼합시켜 520 nm에서 흡광도를 측정한 후 proline 표준용액의 검량선에 의해 함량을 계산하였다.

### Diastase activity의 측정

AOAC[2]의 방법에 따라 다음과 같이 측정하였다. 2% starch 용액 5ml를 증류수 10ml와 섞은 후 1ml를 0.0007N-I<sub>2</sub> 용액 10ml가 담겨있는 시험관에 넣고 혼합하여 660 nm에서 흡광도가 0.760 ± 0.02가 되도록 전분용액을 표준화 시켰다. 벌꿀 5g을 정확히 취하여 1.59M 초산완충액(pH 5.3) 2.5ml를 가해 잘 용해한 후 0.5M-NaCl 용액 5ml가 들어 있는 25ml meas flask에 옮겨 증류수로 눈금까지 채워 시험용액으로 하였다. 시험용액 10ml를 가지달린 시험관의 주실에 넣고 측실에는 표준화 시킨 starch 용액 5ml를 넣어 40 ± 0.2°C 수조에 15분간 정치시킨 다음 두 용액을 잘 혼합하고 다시 40 ± 0.2°C 수욕중에서 5분간 반응시켰다. 이 혼합액 1ml를 취하여 0.0007-I<sub>2</sub> 용액 10ml에 가하고 660 nm에서 흡광도를 측정하였는데, 흡광도가 0.235가 되는 시간(t)를 구한 다음 이 값으로 300을 나누어 Diastase number를 구하였다. 여기에서 얻어진 수치는 40°C, 1시간에 1% 전분용액을 가수분해 하는 효소의 양을 벌꿀 1g 단위로 표시한 것이다.

$$\text{Diastase number} = 60/t \times 0.1/0.01 \times 1.0/2.0 \\ = 300/t$$

### HPLC를 이용한 전화당, 자당의 분리 및 정량

벌꿀중의 전화당과 자당은 AOAC[2]와 Honda 등[4]의 방법에 의해 HPLC(Waters, Assoc)를 이용하여 다음과 같이 분리, 정량하였고 RI detector (Waters 410, waters, Assoc)를 이용 하였다. 즉,

벌꿀 1g을 HPLC grade H<sub>2</sub>O에 녹여 일정량으로 채운 다음 Millipore 여과기(0.45µm)로 여과하여 그 여액 20 µl를 HPLC에 주입하였다.

이때 사용한 HPLC의 측정조건은 Table 1과 같으며, 함량 계산은 Integrater(Waters 746)를 이용하여 외부표준법으로 계산하였다.

Table 1. Operating condition of the HPLC used for the analysis of carbohydrates

Detector	Waters 410, RI detector
Column	Carbohydrate × 2 (300mm × 3.9mm)
Eluent	Acetonitrile : water(83:17)
Flow rate	1.5ml/min
Attenuation	64
Sensitivity	4
Scale factor	20
Chart speed	0.25 cm/min
Injection volume	20µl
External temperature	32°C
Internal temperature	32°C

## 결과 및 고찰

### 가공처리중의 품질특성변화

소밀상태의 벌꿀을 분리하지 않고 그대로 보관하게 되면 곰팡이가 생기거나 다른 곤충의 애벌레가 생겨 식품으로서의 가치가 떨어지므로 빠른 시일내에 벌집으로부터 분리시키는 것이 좋다. 그러나 꿀은 분리할 때 분리속도를 빠르게 하거나 여과꿀의 양을 증가시키기 위해서 혹은 미생물의 번식을 억제하기 위해 가열처리를 가하는 경우가 많은데 벌꿀에 열을 가하게 되면 열에 약한 성분들은 파괴되기 쉬우며, 색, 향기 등이 변화하여 품질이 저하될 가능성이 높다[5]. 본 실험에서는 가열처리 온도가 품질에 어떠한 영향을 미치는지를 조사해 보기 위해 우선 가열처리에 의한 색도의 변화를 색차계에 의하여 측정된 결과 Table 2와 같았다. 외국의 경우 벌꿀의 가격을 결정하는데 색도가 큰 영향을 미치기 때문에 색도가 매우 중요한 항목 중의 하나인데, 우리나라에서는 토종

**Table 2. Effect of processing temperature on Hunter color value of Korean native-bee honey**

Color (Hunter value)	Temperature(°C)			
	25	40	60	80
a	7.3	7.4	8.7	19.4
b	32.7	31.4	25.6	14.2

꿀의 색이 원래부터 짙은 갈색을 띠고 있어 색의 변화를 그렇게 중요시 하고 있지는 않다. 가열처리를 하지 않은 꿀의 Hunter value a값은 7.3으로 나타났는데, 40°C로 가열처리한 꿀은 7.4로 약간 높아졌고, 60°C 가열처리 꿀은 8.7, 80°C 가열처리 꿀은 19.4로 처리온도가 높아짐에 따라 a값이 급속하게 높아져 적색도가 증가하였다고, Hunter value b값은 가열처리를 하지 않은 꿀이 32.7로서 40°C로 가열처리 하였을 때 31.4로 약간 낮아져 황색도가 감소하였으며, 60°C로 처리하였을 때는 25.6, 80°C로 처리하였을 때는 14.2로 매우 낮아져 황색도가 급격히 감소하였다. 40°C, 60°C로 가열처리한 꿀은 색의 변화를 눈으로 식별할 수 없었으나 80°C로 가열처리한 꿀은 색이 짙어졌음을 육안으로도 느낄 수 있었다.

벌꿀색의 변화에 영향을 미치는 요인으로는 가공온도, 저장온도, fructose/glucose ratio, 회분함량, 총질소함량, 유리아미노산 등이 있다고 보고되어 있는데 Lynn 등[6]은 amino acid-aldol 반응, 탄닌산과 철의 반응, fructose의 불안정성 등이 주 원인이라 하였다. 특히 가공처리 온도가 높았을 때나 저장기간들이 길어질 때 이러한 반응들이 일어나 색이 짙어짐으로서 벌꿀의 품질이 저하된다는 것을 알 수 있었다.

가공처리 온도에 따른 pH와 산도의 변화는 Table 3과 같았다. 가열처리를 하지 않은 꿀은 pH가 4.03, 산도가 29.8meq/kg으로 나타났고, 40°C 처리꿀은 pH가 거의 변화가 없었고 산도만 조금 낮아졌으며 60°C 처리꿀은 pH가 4.09로 약간 높아졌고 산도는 26.1meq/kg으로 감소되었다. 또한 80°C로 가열처리한 꿀은 pH가 4.18로 높아졌고, 산도는 18.6meq/kg으로 낮아져 38% 정도의 감

소율을 보였다. 이처럼 처리온도가 높아질수록 산도가 떨어지는 것은 벌꿀중에 함유되어 있던 유기산들이 온도가 높아짐에 따라 휘발하거나 분해되어 소실되기 때문인 것으로 여겨진다.

**Table 3. Effect of processing temperature on pH and total acidity of Korean native-bee honey**

	Temperature(°C)			
	25	40	60	80
pH	4.03	4.03	4.09	4.18
Total acidity (neq/kg)	29.8	28.4	26.1	18.6

벌꿀 중의 HMF는 가열에 의해 생성되어지는 물질인데, 처리온도에 따르는 변화는 Table 4와 같다. HMF는 산과 열의 작용으로 fructose로부터 생성되어지기 때문에 산을 이용해 분해하는 산분해당에 다량 함유되어 있는 것으로 알려져 벌꿀 중의 HMF를 측정하여 산분해당의 첨가여부를 판정하는 지표로 삼고 있다. 그러나 벌꿀 자체도 산성이고 fructose의 함량이 많기 때문에 열을 받게 된다거나 저장기간이 길어지게 되면 HMF가 생성되어진다.

**Table 4. Effect of processing temperature on HMF formation of Korean native-bee honey**

	Temperature(°C)			
	25	40	60	80
HMF(mg/kg)	10.1	11.6	19.2	62.0

본 실험에서도 가열처리를 하지 않은 꿀의 HMF 함량이 10.1mg/kg인 것에 반해 60°C로 가열처리를 하게 되면 거의 2배인 19.2mg/kg으로, 80°C로 처리하게 되면 6배인 62.0mg/kg으로 증가하여 벌꿀의 규격기준인 40mg/kg을 넘어서 극심한 품질의 저하를 가져왔는데, 40°C로 처리한 꿀에서는 변화가 그다지 크게 나타나지 않았다. 따라서

벌꿀에 60°C이상의 가열처리를 하는 것은 가급적 피해야 할 것으로 판단되었다.

벌꿀의 성분중에서 가열처리에 의해 손실될 가능성이 가장 많은 것으로 추정되고 있는 diastase activity와 proline의 함량을 처리온도별로 측정된 결과는 Table 5와 같다.

Table 5. Effect of processing temperature on diastase activity and proline content of Korean native-bee honey

	Temperature(°C)			
	25	40	60	80
Diastase activity(unit)	30	31	19	5
Proline (mg%)	18.3	18.1	15.4	8.3

Diastase activity는 벌꿀의 가열처리 여부를 판별하는 지표로서, 유럽 각국에서는 수입되는 벌꿀에 대해 반드시 diastase activity를 측정하고 있다. 본 실험에서도 가열처리를 하지 않은 벌꿀의 diastase activity는 30 unit이었는데 40°C로 가열처리를 하였을 때는 오히려 활성이 약간 증가하였고 60°C로 처리한 꿀은 19 unit로 30% 정도가 감소되었으며, 80°C로 처리한 꿀은 5 unit를 나타냄으로서 codex 기준인 8 unit에도 미치지 못할 만큼 활성이 감소되었다.

Proline도 마찬가지로 가열처리를 하지 않은 꿀이 18.3mg%였는데, 60°C로 처리하게 되면 15.4mg%로, 80°C로 처리하게 되면 8.3mg%로 낮아져 55% 이상이 손실되는 결과를 가져왔다. 그러나 40°C로 처리한 꿀은 거의 변화를 보이지 않았다.

한편, 벌꿀의 주성분인 전화당과 자당의 함량을 처리온도별로 측정된 결과는 Table 6과 같았다. 가열처리를 하지 않은 꿀의 전화당 함량 83.3%, 자당 2.3%가 40°C, 60°C로 처리한 꿀에서는 아무런 변화도 없었으며, 80°C로 처리한 꿀에서만 전화당과 자당이 약간 감소되었다. 60°C까지의 가열처리에는 안정하다는 것을 알 수 있었다. 이같은 결과들을 종합해 볼때, 벌꿀을 분리할 때에 열을 가하게 되면 열에 약한 성분들이 쉽게 파괴되

고 품질도 저하되므로 가능한 한 가열처리를 하지 않는 것이 바람직하며 가열처리를 하더라도 40°C 이상을 올리지 않은 것이 좋다고 생각되었다.

Table 6. Effect of processing temperature on invert sugar and sucrose content of native-bee honey samples (dry basis)

	Temperature(°C)			
	25	40	60	80
Invert sugar(%)	83.3	83.3	83.3	82.4
Sucrose(%)	2.3	2.3	2.3	1.8

저장중의 품질 특성 변화

벌꿀은 당농도가 높기 때문에 비교적 안정된 식품으로 알려져 있지만 fructose와 glucose가 다량 함유되어 있으면서 산성을 띠는 용액 상태이기 때문에 저장온도가 높아질수록 물리, 화학적 변화가 일어나는 경향이 높다. 따라서 본 실험에서는 색도, 산도, HMF 및 proline 함량, diastase activity 등을 분석함으로써 저장중의 온도와 기간이 벌꿀의 품질 특성에 미치는 영향을 살펴 보았다.

색도는 Hunter 색차계로 a, b값을 측정하였는데 저장중 꿀의 색도변화는 Fig. 1, 2와 같다.

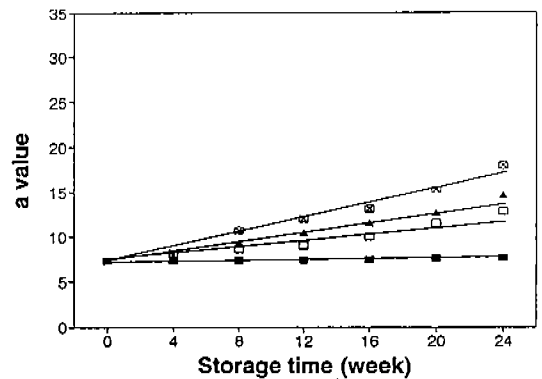


Fig. 1. Changes of hunter a value for Korean native-bee honey during storage at various temperature  
 ■ 4°C □ 20°C ▲ 30°C ⊠ 40°C

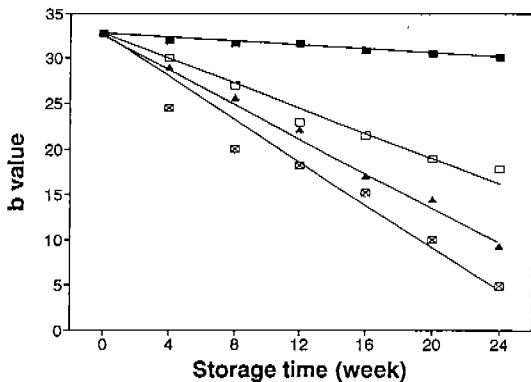


Fig. 2. Changes of hunter b value for Korean native-bee honey during storage at various temperature

■ 4°C □ 20°C ▲ 30°C ⊠ 40°C

4°C에 저장한 꿀은 6개월이 지날 때까지 거의 변화가 없었으나, 20°C 이상으로 저장한 벌꿀은 4주가 경과하면서 부터는 빠른 속도로 변화하였다. 초기에는 a값이 7.3, b값이 32.7이었는데, 비교적 낮은 온도인 20°C에 저장한 것도 24주 후에는 a값이 12.8로 적색도가 증가하였고, b값은 4.8로 황색도가 감소함으로써 저장온도가 낮다 하더라도 시간이 길어지면 색도가 변화한다는 것을 알 수 있었으며, 30°C, 40°C에서는 색도의 변화가 매우 심하여 12주가 경과하면서부터는 육안으로도 벌꿀의 갈변현상을 관찰할 수 있었다. Woodtton 등[8]은 50°C에서 44일간 벌꿀을 저장하면서 색도, 산도, 총질소, 유리아미노산 등의 항목들을 분석하였는데, 그 중에서도 색도가 가장 뚜렷한 변화를 나타내 16일이 경과한 후에는 눈으로도 확인할 수 있었으며, 이러한 갈변현상을 막기 위해 ascorbic acid를 첨가해 보았지만 효과가 없었다고 보고하였다. 또한 Millum[9]은 formaldehyde를 첨가하였을 때 벌꿀의 갈변현상이 억제되었으므로 갈변현상은 아미노산과 환원성물질이 상호반응하는 maillard 반응일 것이라고 주장하였다. 결국 첨가물을 이용하지 않고 벌꿀의 갈변현상을 억제할 수 있는 방법은 낮은 온도에서 저장하는 것인데, 본 실험에서도 4°C에 저장한 꿀은 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

저장중 산도의 변화는 저장온도가 높아질수록 그리고 저장기간이 길어질수록 감소되는 경향을 보였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 30°C이하에서 저장한 꿀들은 감소의 속도가 완만하였으나 40°C에 저장한 꿀은 16주 후에 38%로 감소될 만큼 변화가 심하였다. 초기의 산도는 24.8meq/kg이었는데, 20°C에 저장한 꿀은 24주 후에 19.6meq/kg이 되었지만 40°C에 저장한 꿀은 8주 후에 벌써 20.2meq/kg으로 감소되어, 저장온도가 40°C 이상으로 올라가게 되면 벌꿀중에 함유되어 있는 유기산 성분의 손실이 매우 크다는 것을 보여주었다. 한편, 4°C에 저장한 꿀은 거의 산도가 감소되지 않았다.

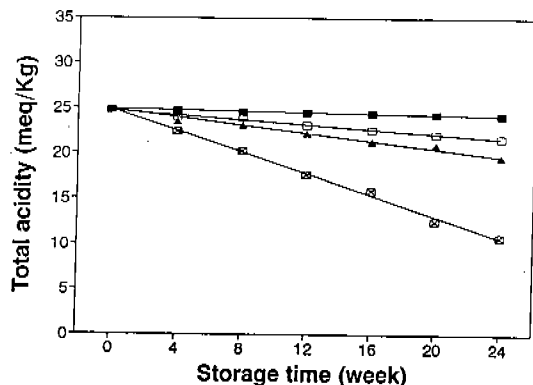


Fig. 3. Changes of total acidity in Korean native-bee honey during storage at various temperature

■ 4°C □ 20°C ▲ 30°C ⊠ 40°C

저장중 proline의 함량변화는 Fig. 4와 같았다. 저장온도가 높아질수록 그리고 저장기간이 길어질수록 함량이 감소하였다. 20°C에 저장한 꿀은 24주 동안에 17% 정도의 함량이 감소되었고 30°C에 저장한 꿀은 같은 기간내에 50%가 감소되었으며, 40°C에 저장한 꿀은 12주에 이미 50%가 감소되고 24주가 경과된 후에는 22%가 감소하였다. 이같은 결과는 Woodtton 등[10]이 50°C에서 44일간 벌꿀을 저장하였더니 유리아미노산의 함량이 26~83% 정도 감소되었다고 보고한 것과 같은 경향을 보이고 있다. Proline 역시 4°C에 저

장한 꿀은 거의 손실이 없었다.

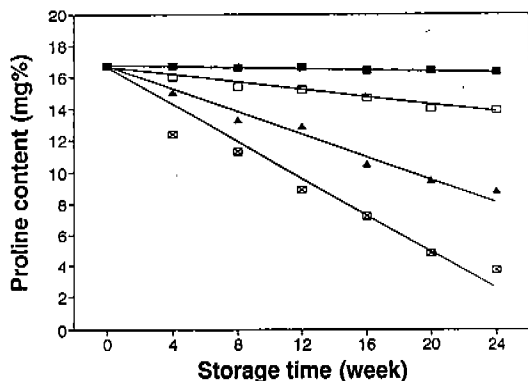


Fig. 4. Changes of proline content in Korean native-bee honey during storage at various temperature  
 ■ 4°C □ 20°C ▲ 30°C ⊠ 40°C

HMF와 diastase는 저장온도나 기간의 영향을 가장 많이 받는 부분인데, 저장중 HMF 함량의 변화는 Fig. 5와 같다. 저장온도가 높아질수록, 저

되어 무려 3배 이상의 HMF가 생성된 것으로 보아 저장온도가 높지 않더라도 저장기간이 길면 HMF가 생성된다는 것을 알 수 있었다. 또한 30°C로 저장한 꿀은 16주가 지나자 HMF 함량이 48.4mg/kg으로 되어 벌꿀의 규격기준인 HMF 함량 40mg/kg을 초과함으로써 품질이 저하된 결과를 가져왔고, 40°C로 저장한 꿀은 4주 후에 37.2 mg/kg, 12주 후에는 100mg/kg을 초과하여 급속하게 HMF함량이 증가됨을 알 수 있었다. Schade 등 [11]은 20°C로 13~15개월 동안 벌꿀을 저장하면서 HMF의 생성을 관찰한 결과 HMF 함량이 33mg/kg까지 증가된 벌꿀도 있었다고 보고하였으며, Hardon 등[12]은 초기의 HMF 함량이 6mg/kg인 꿀이 50°C에서 100시간 동안 저장한 결과 20mg/kg으로 증가하였고 300시간 후에는 80mg/kg으로 증가되었다고 보고하였다. 한편, 4°C로 저장한 꿀에서는 24주가 지난 후의 HMF 함량이 6.1mg/kg으로 6개월 동안에 0.6mg/kg의 HMF가 생성되어 아주 미소한 변화를 보였을 뿐이었다.

저장중 diastase activity의 변화는 Fig. 6과 같다.

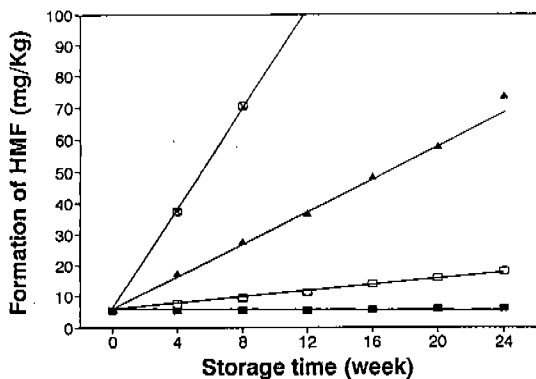


Fig. 5. Changes of HMF content in Korean native-bee honey during storage at various temperature  
 ■ 4°C □ 20°C ▲ 30°C ⊠ 40°C

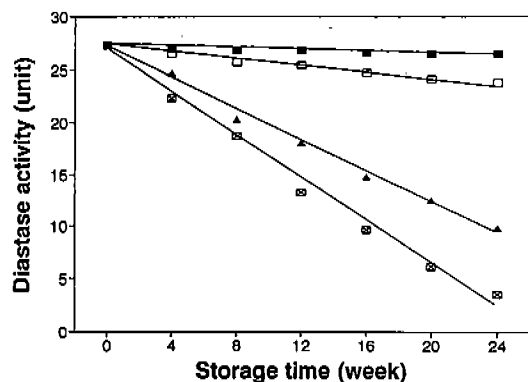


Fig. 6. Changes of diastase activity for Korean native-bee honey during storage at various temperature  
 ■ 4°C □ 20°C ▲ 30°C ⊠ 40°C

장기간이 길어질수록 함량이 증가하는 양상을 보였다. 초기의 HMF 함량이 5.5mg/kg였는데, 20°C에 저장한 꿀도 24주 후에는 18.2mg/kg으로 증가

저장온도가 높을수록, 저장기간이 길어질수록 활성도가 감소하는 경향을 보였다. 초기의 활성도가 27.3 unit였는데 4°C로 저장한 꿀에서는 활성도가

거의 감소되지 않았고 20°C에 저장한 꿀 역시 24주 경과한 후의 활성도가 23.8 unit로 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 30°C에 저장한 꿀은 16주가 경과한 후의 활성도가 14.8 unit로 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 30°C에 저장한 꿀은 16주가 경과한 후의 활성도가 14.8 unit로 39%의 감소율을 보였으며, 24주 후에는 9.8 unit로 36% 활성만이 남아있었고, 40°C에 저장한 꿀은 20주 후에 활성도가 6.1 unit로 감소되어 codex 기준인 8에도 미치지 못할 만큼 품질이 저하되었으며, 24주 후에는 단지 13%의 활성만이 남아있었다.

Schade 등[11]은 온도의 상승이 효소의 활성도에 미치는 영향을 조사한 결과 20°C에서 13~15개월간 저장하였을때 10% 정도가 감소되었다고 하였고 White 등[13]은 20°C에서 diastase의 half-life가 148일이고 40°C에서는 31일이라고 보고하였다. 이처럼 HMF와 diastase activity는 모두 열에 민감한 성분이기 때문에 유럽 여러나라에서는 벌꿀을 수입하기 이전에 이 항목들을 검사하여 HMF 함량이 40mg/kg 이상이고 diastase activity가 8 이하인 벌꿀은 받아들이지 않고 있다. 가열처리를 거친 꿀은 벌꿀 자체가 지니고 있는 자연적 특성이 파괴되었다고 생각하기 때문이다.

본 실험에서 살펴본 바와 같이 벌꿀을 온도가 높은 곳에 보관한다던가, 20°C정도의 낮은 온도라 하더라도 장기간 저장하게 되면 미량영양 성분이 파괴되는 영양적인 손실 이외에도 HMF 등이 다량 생성됨으로써 상품으로서의 품질이 저하하게 되므로 저장조건이 매우 중요하다고 판단된다. 결과적으로 4°C의 냉장고에 6개월동안 저장한 꿀은 색도, 산도, proline, HMF, diastase activity 등이 거의 변화가 없어 가장 이상적인 조건으로 판단되었는데, 온도가 낮아졌을때 발생할 수 있는 꿀의 결정화 현상이 문제가 될 수 있다. 20°C에 저장한 꿀 역시 성분함량의 변화는 그렇게 크지 않았지만 저장기간이 길어지게되면 HMF와 색도가 변할 가능성이 있다고 여겨진다. 또한 30°C 이상의 온도로 저장한 꿀은 짧은 기간 동안에도 미량 성분들의 손실이 많았고 외관, HMF 등의 품질이 현저하게 저하되었음을 알 수 있었다.

## 요 약

벌꿀을 벌집으로부터 분리, 정제할 때의 온도조건을 각각 25°C, 40°C, 60°C, 80°C로 하여 벌꿀의 성분변화를 살펴보았는데 40°C까지는 성분의 변화가 별로 없었으나 60°C 이후부터는 꿀에 갈변현상이 나타났고 HMF의 함량이 급속하게 증가되었으며 proline 함량과 diastase 활성이 감소하여 품질이 저하됨을 알 수 있었다.

벌꿀을 저장할 때의 온도조건이 벌꿀의 품질특성에 어떻게 영향을 미치는 가를 보기 위해 각각 4°C, 20°C, 30°C, 40°C로 6개월 동안 저장하면서 4주마다 품질에 밀접하게 관련되어 있는 성분을 분석하였는데, 4°C 냉장고에 저장한 꿀은 6개월 동안 별다른 성분의 변화가 없었으며, 20°C에 저장한 꿀은 색도와 HMF 함량에 다소 변화가 있었고 30°C 이상으로 저장한 꿀은 HMF가 다량 생성되었고, proline 함량, diastase activity 및 산도는 빠르게 감소되어 급속한 품질의 저하를 가져왔다. 따라서 벌꿀은 4°C~20°C의 온도로 보관하는 것이 바람직하다고 여겨진다.

## 참 고 문 헌

1. 최승윤(1990) 신제 양봉학, 집현사.
2. AOAC(1984) Official Methods of Analysis, 14th Ed, Washington.D.C.
3. 보건사회부(1991) 식품공전.
4. Honda, S. (1984) High performance liquid chromatography of mono and oligosacchaides, *Anal. Biochem*, 140, 1.
5. Maeda, S., Mnkai, A., Kosugi, N. and Okada, Y. (1962) The flavor components of honey, *J. Food Sci. Technol.*, 9, 270.
6. Lynn, E.G., Englis, D.T. and Milum, V.G. (1936) Effect of processing and storage on composition and color of honey, *Food Res.*, 1, 225.
7. Ramsey, R.J. and Milum, V.G.(1933) The



- discoloration of honey, *Am. Bee J.*, 73, 305.
8. Woodtton, M., Edwards, R.A., Farajī-Haremi, R. and Jhonson, A.T.(1976) Effect of accelerated storage conditions on the chemical composition and properties of Australian honeys. 1. Color, acidity, and total nitrogen content, *J. Apic. Res.*, 15, 23.
  9. Milum, V.G. (1939) Honey discoloration and loss of delicate flavor in processing. *Am. Bee. J.*, 17, 390.
  10. Woodtton, M., Edwards, R.A., Farajī-Haremi, R. and Jhonson, A.T. (1976) Effect of accelerated storage conditions on the chemical composition and properties of Australian honeys. 2. Changes in sugar and free amino acid contents, *J. Apic. Res.*, 15, 29.
  11. Schade, J.W., Marsh, G.L. and Eckert, J.E. (1958) Diastase activity and hydroxy-methyl-furfural in honey and their usefulness in detecting heat alteration, *Food Res.*, 23, 446.
  12. Hardon, H. (1960) Zur untersuchung and beurteilung von ausland -ischem bienen honig auf grund des HMF and diastase gehaltes, *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.*, 51, 373.
  13. White, J.W., Jr., Subers, M.H. and Kushnir, I.(1963) How processing and storage affect honey quality, *Glean. Bee. Cult.*, 91, 422.