

K/Na Ratio를 이용한 토종꿀과 양봉꿀의 품질 특성 비교

김은선* · 이종욱†

전남대학교 식품공학과
*광주광역시 보건환경연구원

Comparison of Quality Attributes of Korean Native-Bee Honey and Foreign-Bee Honey by K/Na Ratio

Eun-Seon Kim* and Chong-Ouk Rhee†

Dept. of Food Science and Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
*Health and Environment Institute of Kwangju, Kwangju 502-243, Korea

Abstract

In order to examine the quality attributes of native-bee honey, proximate composition and mineral components were analysed by atomic absorption spectrometry, ion chromatography and high performance liquid chromatography. The analytical results showed that native-bee honey is higher in the contents of crude ash, crude protein and diastase activity than those of foreign-bee honey. The principal mineral components of honey were Ca, Mg, Na, K and Cl, which showed that almost all the mineral components were contained higher in the native-bee honey than the foreign-bee honey samples. When we calculated K/Na ratio, we could make a clear distinction between native-bee honey and foreign-bee honey. The K/Na ratio turned out to be more than 10 in 6 samples of native-bee honey, whereas the ratio of foreign-bee honey showed up less than 1.5 in all 3 samples.

Key words: native-bee honey, foreign-bee honey, mineral components, K/Na ratio

서 론

벌꿀은 꿀벌이 모아놓은 식량을 사람들이 아무런 가공 없이 이용하는 자연식품으로 그 기원이 인류역사의 이전까지 거슬러 올라갈 수 있는데, 벌이 1kg의 벌꿀을 모으기 위해서는 무려 560만개의 꽃을 찾아 25,000 km 이상을 날아 다녀야 한다(1).

꿀벌과에 속하는 곤충의 종류는 무려 2,000여종이지만, 사양할만한 경제적 가치가 있는 벌종은 동양종인 *Apis indica FAB.* 1798과 서양종인 *Apis mellifera Linne.* 1761 2종류인 것으로 알려져 있다(2).

서양종은 우리나라에서 개량종이라 불리우는 것으로 다른 어떤 종류의 꿀벌 보다 수밀능력이 우수하여 경제성이 뛰어나므로 세계 각국에서 많은 애호를 받고 있는 벌로서 이 서양종이 생산한 꿀을 양봉꿀이라 부른다. 양봉꿀은 특정한 꿀의 개화기를 이용하여 일정한 장소에서 채밀하거나, 밀원이 풍부한 지역으로 이

동하면서 1년에 여러번 수확하게 되는데 밀원이 되는 식물이 클로바, 감귤, 짜리, 아카시아, 밤나무, 감나무, 메밀, 유채 등 다양하므로 밀원에 따라 색, 향기, 맛 등이 각기 다르다.

동양종은 우리나라에서 옛부터 사양하여 온 재래종으로 서양종에 비해 성격이 온순하고 질병, 해충에 대한 저항력이 약해 수밀능력이 작을 뿐 아니라, 서양종에게 꿀을 쉽게 빼앗기고 봉군이 약화되기가 쉬워 깊은 산속에서만 사양을 해야 하는 어려움이 있다. 동양종이 생산한 벌꿀을 토종꿀이라 하는데, 봄, 여름, 가을, 겨울에 걸쳐 들과 산을 자유롭게 돌아다니며 화밀을 수집, 저장한 것을 일년에 단 한차례만 수확하기 때문에 생산량이 적고, 여러가지 밀원 식물의 화밀이 혼합되어 있기 때문에 짙은 암갈색을 띤다.

현재 우리나라에서는 밀원식물이 부족할 뿐 아니라 재래종 벌을 사양하는데 여러가지 어려움이 많아 벌꿀 총 생산량에 대한 토종꿀의 생산 비율이 점점 낮아지

† To whom all correspondence should be addressed

고 있는 실정이며, 더욱이 토종꿀을 영약으로 인식하는 경향이 짙어 토종꿀에 대한 수요는 계속 증가하는 반면 공급량이 적기 때문에 토종꿀이 양봉꿀 보다 3~5 배 비싼 가격으로 거래되고 있는 실정이다.

이와 같은 실정에 반해, 토종꿀이 식품영양학적으로 우수하다는 것이 과학적으로 연구되어 입증된 바가 전혀 없고 보사부 규격기준도 양봉꿀과 똑같이 적용되고 있어 고가의 토종꿀에 대한 변조 가능성이 매우 높은 실정이다.

본 연구에서는 토종꿀과 양봉꿀의 이화학적 특성을 비교 분석하였고, 그중 토종꿀과 양봉꿀 사이에서 가장 두드러진 함량 차이를 보이는 무기성분 중 K와 Na의 함량비를 이용하여 토종꿀만의 고유한 특성을 찾아 보고자 하였다.

재료 및 방법

재료

호남지방의 화순군 동면(HD)과 북면(HB), 구례군 간전면(GG)과 토지면(GT), 남원군 운봉면(NW) 그리고 광양군 옥룡면(KO) 등에서 1993년 3월 부터 9월 사이에 설탕을 공급하지 않고 사양한 토종꿀 6점을 벌집 채 직접 구입하여, 으갠 후 실온에서 표준체(850 μ m)를 이용해 여밀한 것을 공시재료로 사용하였다. 또한 화순군 이서면(HE), 장성군 북하면(JB), 구례군 봉북면(GB)에서 생산되어 여밀법으로 정제된 양봉잡화꿀 3 점을 구입하여 실험대상으로 하였다. 이들 벌꿀은 4°C 냉장고에 저장하면서 필요에 따라 사용하였다.

일반성분의 분석

시료의 비중과 회분은 식품공전(3)의 방법에 의하여 측정하였으며, 수분은 20°C에서 Abbe 굴절계(Richard-Jung ABBE Mark II)로 굴절률을 측정한 후 수분환산 표에 따라 구하였다(4). 조단백질은 단백질 자동분석

기(Büch Kjeldahl 322)를 이용하여 측정하였으며 Hydroxy methyl furfural(HMF)과 pH, 유리산도, 총 산도, lactone, proline, diastase activity 등은 AOAC(4)의 방법에 따라 분석하였다.

무기성분 중 Cu, Fe, Zn, Cd, Pb 함량의 분석

일본식품위생법 주해(5)에 수록된 건식분해 방법으로 하여 시료용액을 조제한 후 atomic absorption spectrophotometer(Varian Spectra AA-300A)로 각각의 무기성분에 대한 표준곡선에 의해서 각 시험용액의 무기성분 함량을 측정하였다.

무기성분 중 Ca, Mg, K, Na, Cl, PO₄, SO₄ 함량의 분석

시료 1g을 정확히 취해 HPLC grade H₂O에 녹여 100ml로 채운 후 millipore 여과기(0.45 μ m)로 여과한 여액을 ion chromatography용 시험용액으로 하였다. Dionex IC 300을 이용하여 양이온과 음이온의 무기성분을 각각 Table 1의 측정 조건으로 분석하였으며, 함량은 Dionex AL-450 data system을 사용하여 외부표준법으로 계산하였다.

결과 및 고찰

Glucose, fructose, 수분 및 비중

벌꿀은 자연식품 중에서 가장 복잡한 당 혼합물로서 주성분은 단당류인 glucose와 fructose 그리고 수분이다. 본 실험에 사용된 시료의 glucose와 fructose 함량은 HPLC를 이용하여 분석하였는데 그 chromatogram은 Fig. 1과 같으며, glucose, fructose, 수분 함량과 비중을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 토종꿀은 glucose의 함량이 평균 29.3%, fructose의 함량은 평균 37.7%를 나타냈는데, 화순 북면 백아산 토종꿀(HB)은 다른 토종꿀들에 비해 fructose 함량이 매우 높아 밀원의

Table 1. Operating condition of the ion chromatography used for the analysis of cation and anion

	Cation	Anion
Guard column	Ionpac-CG 3	Ionpac-AG3
Separator column	Ionpac-CS 3	Ionpac-ASG
Eluent	25mM HCl/0.25mM DAP·HCl	1.8mM Na ₂ CO ₃ /1.7mM NaHCO ₃
Flow rate	1.0ml/min	2.0ml/min
Sample loop volume	25 μ l	25 μ l
Suppressor	Cation micro membrane(CMMS)	Anion micro membrane(AMMS)
Regenerant	100mM TBAOH	20mM H ₂ SO ₄
Regenerant flow rate	10ml/min	5ml/min
Detector	CDM I	CDM I

차이 때문이 아닌가 추측된다.

White 등(6)은 미국산 벌꿀의 glucose 함량이 23.12~33.58%, fructose 함량은 35.05~38.25%이라고 하였으며, Chang 등(7)은 우리나라 양봉꿀에 대해 glucose 함량이 25.9~42.2%, fructose 함량은 29.4~41.4%라 하였고, 이 등(8)은 양봉꿀에 대해 glucose 21.8~37.6%, fructose 28.3~39.9%라 하여 본 실험의 결과와 별 차이가 없었다.

벌꿀은 흡습성이 높을 뿐 아니라 20~21% 이상의 수분을 함유하게 되면 효모에 의한 발효가 일어나기 쉽고, 결정화에도 큰 영향을 미치기 때문에 벌꿀의 품

질에 있어서 수분 함량은 매우 중요하다. White(9)에 따르면 잘 숙성된 벌꿀의 수분 함량은 18% 정도이며, Manson과 Slover(10)는 벌꿀의 품질을 원래대로 장기간 유지하려면 18~20% 정도가 적절하다고 하였다.

본 실험에 사용된 토종꿀은 수분 함량의 범위가 18.0~20.5%로써 평균값 19.5%였으며, 양봉꿀은 수분 함량이 평균 19.3%로 토종꿀과 양봉꿀이 거의 같은 수준을 보였다. 김 등(11)이 보고한 강원도산 토종꿀 19.2~21.6%, 양봉꿀 19.9~21.4%에 비하면 본 실험 결과가 다소 낮은 함량을 보이고 있는데 수분 함량은 숙성 정도, 기후, 채밀시기 등에 따라 큰 영향을 받으므로 이는 지역적인 차이로 여겨진다.

비중은 수분 함량이 18.0%로 가장 낮은 구례 간전 토종꿀(GG)이 1.4169로 가장 높았고, 수분 함량이 20.5%로 가장 높은 화순 동면 토종꿀(HD)은 1.3605로 가장 낮게 나타나, 수분 함량과 밀접하게 관련되어 있었다.

벌꿀의 품질에 관련된 성분

벌꿀의 품질을 결정하는 성분에는 회분, 산도, hydroxy methyl furfural(HMF), 조단백질, proline, pH, diastase activity 등이 있다. 본 실험에서 사용한 벌꿀에 대한 이들 성분의 함량은 Table 3과 같다.

회분 함량은 벌꿀에 따라 차이가 많이 나는 성분 중의 하나로 벌들의 배설에 의해 벌꿀로부터 제거되어 어지는데 이 작업이 벌집 밖에서 이루어져야 하기 때문에, 회분 함량이 많은 꿀은 겨울을 나려는 벌들에게 불리하다(12). 본 실험에서는 회분 함량이 토종꿀은 0.31% 양봉꿀이 0.11%의 평균치를 보임으로써 토종꿀이 양봉꿀 보다 3배 정도의 높은 함량을 나타내 큰 차이를 보였다. White 등(6)은 색깔이 짙은 꿀이 옅은

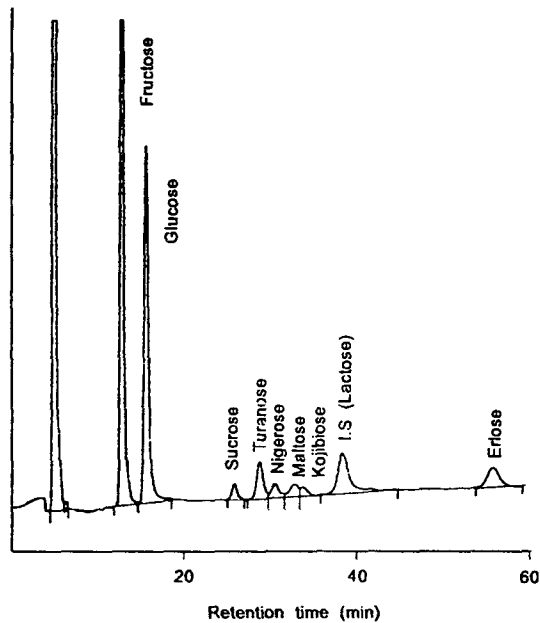


Fig. 1. HPLC Chromatogram of carbohydrates in native-bee honey samples.

Table 2. Contents of glucose, fructose, moisture and specific gravity in honey samples

Honey		Glucose(%)	Fructose(%)	Moisture(%)	Specific gravity(20°/20°)
Native-bee honey	NW	28.5	36.7	19.2	1.3938
	KO	30.7	35.6	20.4	1.3674
	HB	29.2	40.8	20.1	1.3740
	HD	30.5	37.5	20.5	1.3605
	GG	28.2	38.4	18.0	1.4169
	GT	28.8	36.9	18.5	1.4076
	Mean ± SD	29.3 ± 1.0	37.7 ± 1.8	19.5 ± 1.0	1.3867 ± 0.02
Foreign-bee honey	GB	34.3	37.2	18.8	1.4018
	JB	35.7	36.2	18.7	1.4041
	HE	31.7	37.3	20.4	1.3676
		Mean ± SD	33.9 ± 2.0	36.9 ± 0.6	19.3 ± 1.0

NW: Namwon-Woonbong, KO: Kwangyang-Okryong, HB: Hwasoon-Bukmyon, HD: Hwasoon-Dongmyon, GG: Gurye-Ganjeun, GT: Gurye-Toji, GB: Gurye-Bongbuk, JB: Jangsung-Bukha, HE: Hwasoon-Eseo

Table 3. The proximate components of honey samples

Honey		Crude ash(%)	Crude protein(%)	HMF ¹⁾ (mg/kg)	pH	Total acidity (meq/kg)	Proline (mg%)	DA ²⁾ (unit)
Native-bee honey	NW ³⁾	0.29	0.34	13.1	3.95	19.7	11.4	32.8
	KO	0.23	0.24	8.1	4.03	23.8	14.6	24.5
	HB	0.38	0.30	8.9	4.15	19.9	12.4	41.1
	HD	0.33	0.25	3.9	4.31	13.9	11.2	24.8
	GG	0.35	0.28	10.4	3.83	24.8	15.2	39.6
	GT	0.27	0.25	5.5	3.96	24.8	16.7	27.3
	Mean±SD	0.31±0.06	0.28±0.04	8.4±3.4	4.04±0.17	21.1±4.2	13.6±2.2	31.7±7.4
Foreign-bee honey	GB	0.08	0.16	11.9	4.05	11.5	20.6	16.4
	JB	0.10	0.11	20.5	3.96	17.9	14.1	15.2
	HE	0.15	0.13	10.2	4.05	12.7	14.6	19.4
	Mean±SD	0.11±0.04	0.13±0.02	14.2±5.5	4.02±0.05	14.0±3.4	16.4±3.6	17.0±2.2

¹⁾Hydroxy methyl furfural

²⁾Diastase activity(g starch converted per 1g honey/h at 40°C)

³⁾See footnote of the Table 2

색의 꿀 보다 무기질 함량이 많다고 보고하여 본 실험 결과와 일치하였다. 이처럼 토종벌꿀의 회분 함량이 높은 것은 밀원의 차이 때문인 것으로 추측된다.

벌꿀 중의 조단백질 함량은 매우 낮은 수준이지만, 일찍부터 이를 이용해 벌꿀의 변조여부를 판단하는데 이용하여 왔고(13), 벌꿀의 여러 특성에도 깊이 관련되어 있어 매우 중요한 성분으로 주목 받고 있다. 본 실험에 사용한 토종꿀은 조단백질 함량이 평균 0.28%이었고, 양봉꿀은 평균 0.13%로 나타나 회분과 마찬가지로 토종꿀이 양봉꿀에 비해 2배 이상의 함량을 보이고 있다. 토종꿀의 경우 미국산 벌꿀 0.26%(14)와도 거의 같은 수준의 함량을 보이고 있으며, 양봉꿀의 경우에도 Chang 등(7)이 보고한 조단백 함량 0.16%와 거의 비슷한 결과를 나타냈다.

벌꿀은 주로 당당류로 이루어져 있고 산성이기 때문에 열을 가한다던가 장시간 저장하게 되면 fructose와 같은 hexose로부터 탈수 반응이 일어나 HMF가 생성된다. 그러나 HMF 함량이 40mg/kg 이상으로 높은 수치를 나타내는 것은 벌꿀을 열처리하였거나 HMF 함량이 높은 산분해당을 첨가한 것으로 간주되어 왔다.

본 실험에서도 HMF 함량을 측정한 결과 토종꿀은 평균 8.4mg/kg, 양봉꿀은 평균 14.2mg/kg으로 양봉꿀이 토종꿀 보다 다소 높은 값을 보였으나, 모두 40mg/kg 이하로서 열처리 되지 않은 신선한 꿀임을 나타내었다. 이 같은 결과는 Chang 등(7)의 양봉꿀 8.0~15.4mg/kg과 거의 비슷한 수준이었다.

벌꿀은 함유되어 있는 유기산 때문에 대부분 산성을 나타냄으로써 미생물의 생육을 억제한다. 본 실험에 사용된 벌꿀의 pH와 산도는 Table 3에 나타나 있는

데, 토종꿀의 pH는 평균 4.04이었고, 양봉꿀의 pH는 평균 4.02로 토종꿀과 양봉꿀이 거의 같은 수준이었다. 본 실험 결과를 김 등(11)이 보고한 강원도산 토종꿀의 pH 범위 3.60~4.52, 평균값 4.15, 양봉꿀의 pH 범위 3.50~4.70, 평균값 3.96과 비교해서는 호남산 토종꿀이 다소 낮은 pH를, 양봉꿀은 다소 높은 pH를 나타냈다.

총 산도는 토종꿀의 평균이 21.1meq/kg이었으며, 양봉꿀은 평균이 14.0meq/kg으로 토종꿀이 양봉꿀 보다 높게 나타났다. 이 같은 결과를 미국산 벌꿀의 총 산도 평균치(6) 29.12meq/kg과 비교해 보면 토종꿀은 거의 비슷한 수준이었고 양봉꿀은 다소 낮은 결과였는데, Chang 등(7)이 보고한 잡화 벌꿀의 총 산도 14.98meq/kg과는 거의 같은 함량이었다.

벌꿀에 함유되어 있는 대부분의 성분은 밀원으로 부터 오거나, 숙성 중에 생성되지만, proline이나, diastase와 같은 효소는 벌이 식물의 nectar를 벌꿀로 전환시키는 과정 중에 plant nectar에 가해주는 물질들이다. 벌은 벌꿀에 많은 효소들을 첨가하여 숙성시키는데 그 중에서도 벌꿀 중의 효소활성을 측정하는데 가장 보편적으로 이용되고 있는 효소가 diastase이다. Diastase는 α -amylase와 β -amylase 활성을 포함하는데 벌들이 채취해 오는 plant nectar에는 전분이 없기 때문에 벌들이 왜 이 효소들을 첨가시키는지에 대해서는 아직 확실하지 않다(15). 그러나 높은 온도로 열처리를 하거나 장기간 보관하게 되면 효소의 활성이 낮아지게 되므로 벌꿀의 신선도와 품질을 측정하는데 지표가 된다.

본 실험에 사용한 토종꿀의 diastase activity 범위는 Table 3에서 보는 것처럼 평균 31.7unit를, 양봉꿀의 경우 평균 17.0unit를 나타내 모두 Codex 기준(16)인 8unit 보다 높은 값을 보였으며, 화순 부면 백아산에서

생산된 토종꿀(HB)은 41.1umit로 매우 높은 값을 보였다.

벌꿀 중의 proline은 밀원식물의 nectar에서 부터 오는 물질이 아니라 벌이 nectar에 효소를 가할 때 높은 삼투압을 조절해 주기 위해서 nectar에 첨가해 주는 물질로 여겨지고 있다(17). 토종꿀은 proline 함량이 평균 13.6mg%, 양봉꿀은 평균 16.4mg%로서 양봉꿀이 다소 높았는데, 조단백 함량에 있어서는 토종꿀이 양봉꿀 보다 2배 정도 높았던 것과 비교해 볼 때 예상 밖의 결과였다. 한편 이같은 결과는 Chang 등(7)의 양봉꿀 24.23mg% 보다는 다소 낮은 결과를, Davies(18)가 보고한 미국산 벌꿀 59.65mg% 보다는 훨씬 낮은 결과를 보였다.

무기성분

벌꿀 중의 무기성분을 원자흡광광도계와 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하였는데 Zn, Mn, Cu, Fe, Cd, Pb 등은 전식분해 후 원자흡광광도계를 이용하여 측정하였다,

K, Na, Mg, Ca 등의 양이온 성분과 Cl, PO₄, SO₄ 등 음이온 성분은 전식분해나, 산분해과정을 거쳐 원자흡광광도계로 측정할 경우 회수율이 낮고 재현성이 떨어지므로 전처리 없이 벌꿀을 물로 희석해서 여과한 후 바로 측정할 수 있는 이온크로마토그래피를 이용하여 측정하였는데 그 결과는 Table 4와 같다.

Zn은 토종꿀이 평균 함량 0.74mg/kg이고 양봉꿀은 1.92mg/kg이었으며, Mn은 토종꿀의 평균 함량이 0.52mg/kg, 양봉꿀이 0.92mg/kg, Fe는 토종꿀이 평균 함량 4.5mg/kg, 양봉꿀이 7.11mg/kg으로서 체내에서 조절 작용이 있는 Zn, Mn, Fe 성분은 모두 양봉꿀이 토종꿀 보다 많이 함유되어 있었으며, Cu는 토종꿀의 평균 함량이 0.53mg/kg, 양봉꿀도 0.53mg/kg으로서 토종꿀

과 양봉꿀이 거의 같은 수준의 함량이었다.

이와같은 실험결과는 일본의 시판꿀 116점의 무기성분을 분석한 결과 Zn 0.2~6.6mg/kg, Mn 0~1.6mg/kg, Fe 0.8~13.5mg/kg, Cu 0~1.0mg/kg이라는 Hase 등(19)의 보고와 거의 비슷한 경향을 보였다.

우리나라 벌꿀에 대해서는 정 등(20)이 양봉꿀에 대해 밀원벌로 무기성분을 분석하여 보고하였는데 Zn이 0.31~4.25mg/kg, Mn 0.10~0.69mg/kg, Fe 1.30~4.92mg/kg, Cu 0.04~0.64mg/kg으로서 전체적인 함량 수준은 본 실험결과와 비슷하였는데, 밀원벌로 각 무기성분의 함량이 현저하게 달랐으며 본 실험에서도 각 무기성분의 함량이 벌꿀마다 아주 다양하게 나타났다.

Tong 등(21)이 New York 인근에서 사양한 벌꿀에 대해 유해 중금속 함량을 측정함으로써 그 일대의 환경오염 정도를 파악할 수 있었다는 보고에 따라 본 실험에 사용된 벌꿀에 대하여 대표적인 유해 중금속인 Cd와 Pb를 분석한 결과 모두 검출되지 않아 호남지방에 있는 밀원식물들이 아직은 환경오염물질들에 의해 오염되지 않았음을 짐작할 수 있었다.

토종꿀에 대해 양이온 성분을 분석한 IC 크로마토그램은 Fig. 2, 음이온 성분을 분석한 크로마토그램은 Fig. 3과 같으며 얻어진 분석 결과는 Table 5와 같다. 토종꿀에서 가장 높은 함량을 보인 성분은 K로서, K가 회분 전체의 1/3을 차지하고 있다는 보고(22)와 일치하였다. 토종꿀 6종 중 5점은 K의 함량이 428~857mg/kg으로서 고른 분포를 보인 반면 화순 북면 백아산에서 생산된 토종꿀(HB)은 K 함량이 2,218mg/kg으로 매우 높아 전체 회분의 53%를 차지하고 있었다. 다음으로 많이 함유되어 있는 성분은 Cl로서 평균 457mg/kg이었고, 세번째로 많은 성분이 Na로서 평균 42mg/kg을 나타내었다.

Table 4. Mineral content of honey samples analyzed by atomic absorption spectrophotometry (unit : mg/kg)

Honey		Zn	Mn	Cu	Fe
Native-bee honey	NW ¹⁾	0.27	1.51	0.69	4.72
	KO	1.31	0.09	0.33	5.58
	HB	0.41	0.65	0.47	4.35
	HD	0.97	0.23	0.33	5.81
	GG	0.64	0.38	0.54	3.64
	GT	0.82	0.19	0.79	3.19
	Mean ± SD	0.74 ± 0.38	0.52 ± 0.55	0.53 ± 0.19	4.50 ± 1.0
Foreign-bee honey	GB	2.70	0.79	0.33	6.06
	JB	1.51	0.67	0.78	4.08
	HE	1.55	1.29	0.48	11.20
	Mean ± SD	1.92 ± 0.68	0.92 ± 0.33	0.53 ± 0.23	7.11 ± 3.7

¹⁾See footnote of Table 2

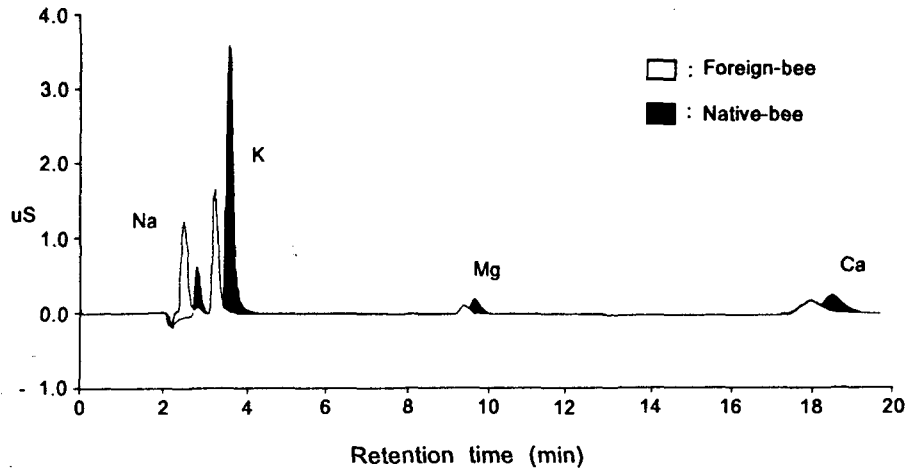


Fig. 2. IC Chromatogram of the cation compounds in honey samples.

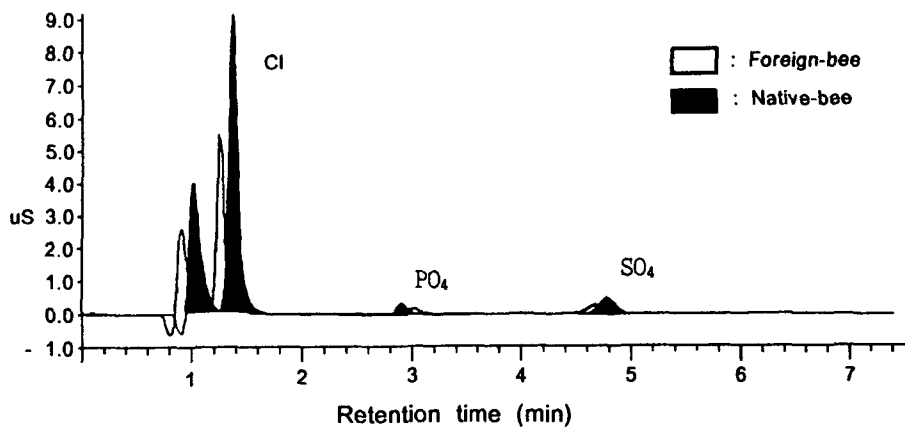


Fig. 3. IC Chromatogram of the anion compounds in honey samples.

한편 양봉꿀에서 가장 높은 함량을 보인 성분은 Cl로 평균 265mg/kg이었으며, 그 다음이 K로 평균 204mg/kg, Na가 평균 153mg/kg 순으로 함유되어 있었는데, 토종꿀에 비해 K의 함량은 훨씬 적은 반면 Na의 함량은 높은 경향을 보임으로써 토종꿀을 판별할 수 있는 지표가 될 수 있는 가능성을 나타내었다.

그외의 무기성분에 있어서도 토종꿀에는 Ca가 145mg/kg의 평균치를 보인 반면 양봉꿀에서는 극히 적은 양이 확인되었을 뿐이고, Mg도 토종꿀이 37mg/kg, 양봉꿀이 10.1mg/kg의 평균치를 나타냄으로써 토종꿀이 양봉꿀 보다 3배 이상 많이 함유되어 있었으며, SO₄ 역시 토종꿀이 90mg/kg의 평균치를 보인 반면 양봉꿀은 3점 중 1점만이 49mg/kg을 보이고 나머지 2점은

극미량 함유되어 있을 뿐이었다.

이 같은 실험결과는 Hase 등(19)의 K 13.3~388.5mg/kg, Na 16.2~464.8mg/kg, Ca 1.3~42.8mg/kg, Mg 0.8~27.0mg/kg 보다 약간 높은 함량 범위를 보였으며, 정 등(20)의 양봉꿀 K 133.5~781.6mg/kg, Na 29.3~484.3mg/kg, Ca 8.7~123.4mg/kg, Mg 4.1~178.2mg/kg과 비교해 볼 때 본 실험에 사용된 양봉꿀은 Ca 함량이 매우 낮았다.

본 실험에서 확인한 무기성분의 총량을 구하면 토종꿀이 0.127~0.292%, 양봉꿀이 0.052~0.100%로서 총 회분 중 약 75%를 확인하였는데 나머지 25%는 그동안 벌꿀에서 그 존재가 확인되었다고 보고된 SiO₂, Ni, Co, Mo 등(23)이 포함되어 있는 것으로 여겨진다.

Table 5. Mineral content of honey samples analyzed by ion chromatography (unit : mg/kg)

Honey		Ca	Mg	K	Na	Cl	PO ₄	SO ₄
Native-bee honey	NW ¹⁾	178	64	661	36	750	8.5	126
	KO	78	25	776	60	233	2.7	91
	HB	166	23	2218	13	395	7.4	96
	HD	168	49	637	62	278	5.5	72
	GG	103	20	428	38	284	6.6	87
	GT	175	38	857	42	780	4.0	66
	Mean ± SD	145 ± 43	37 ± 17	930 ± 648	42 ± 18	457 ± 247	5.8 ± 2.2	90 ± 24
Foreign-bee honey	GB	1.1	8.9	162	139	196	2.7	3
	JB	0.8	9.1	153	114	169	0.7	2
	HE	1.9	12.3	296	205	431	1.1	49
	Mean ± SD	1.3 ± 0.6	10.1 ± 2.0	204 ± 80	153 ± 47	265 ± 144	1.5 ± 1.1	18 ± 27

¹⁾See footnote of Table 2

Table 6. K/Na ratio in native- and foreign-bee honey (unit : mg/kg)

Honey		K	Na	K/Na ratio
Native-bee honey	NW ¹⁾	661	36	18.3
	KO	776	60	12.9
	HB	2218	13	170.6
	HD	637	62	10.3
	GG	428	38	11.3
	GT	857	42	20.4
Mean ± SD		930 ± 648	42 ± 18	40.6 ± 63.8
CV%		69	43	157
Foreign-bee honey	GB	162	139	1.2
	JB	153	114	1.3
	HE	296	205	1.4
Mean ± SD		204 ± 80	153 ± 47	1.3 ± 0.1
CV%		39	31	8

¹⁾See footnote of Table 2

이처럼 토종꿀에는 체액에서 알칼리성 물질을 형성하는 Na, K, Ca, Mg 등의 양이온과 산성물질을 형성하는데 필요한 Cl, SO₄ 등의 음이온이 양봉꿀 보다 다량 함유되어 있을 뿐 아니라 조혈작용을 해주는 Fe, Cu, Mn 등도 다양하게 함유되어 있어 영양적인 측면에서 볼 때 매우 우수한 무기 영양성분의 공급원이라 할 수 있다.

K/Na ratio을 이용한 토종꿀의 판별

토종꿀이 가지고 있는 특성 중의 하나가 양봉꿀에 비해 무기질 함량이 높다는 점이었는데, Table 4, 5에서 보는 바와 같이 Zn, Mn, Fe 등은 양봉꿀이 다소 많이 함유하고 있는 반면 Ca, Mg, K, Cl, SO₄ 등은 토종꿀이 월등하게 많이 함유하고 있었다.

White(24)는 Na와 K의 ratio를 이용하여 이성화당(HFCS)의 혼입여부를 판단하고자 시도하였는데 벌꿀에 High fructose corn syrup(HFCS)가 혼입되면 Na

의 함량이 높아지고 K의 함량은 낮아진다고 보고하였다. 본 실험에서는 토종꿀과 양봉꿀의 무기성분 분석 결과에 K/Na ratio를 적용해 보았는데 아주 흥미로운 결과가 Table 6과 Fig. 4에 나타나 있다.

각 토종꿀마다 K와 Na의 함량이 매우 다양해서 CV%가 각각 69%, 43%로 나타났지만 대체적으로 K 함량이 높고 Na의 함량은 낮기 때문에 6점 모두 K/Na ratio가 10 이상으로 나타났으며, 화순 북면 백아산에서 생산된 토종꿀(HB)은 무려 170.6으로 매우 높은 수치를 보였다.

반면 양봉꿀은 K의 함량이 토종꿀 보다 훨씬 낮아서 K/Na ratio를 계산하여 보면 3점 모두 1.2~1.4 범위 내에 들어오는 일정한 경향을 나타냈다. 즉 토종꿀은 K/Na ratio가 모두 10 이상을 보인 반면 양봉꿀은 1에 가까운 ratio를 보임으로서 토종꿀을 판별할 수 있는 중요한 지표로 이용될 수 있을 것으로 판단되었다.

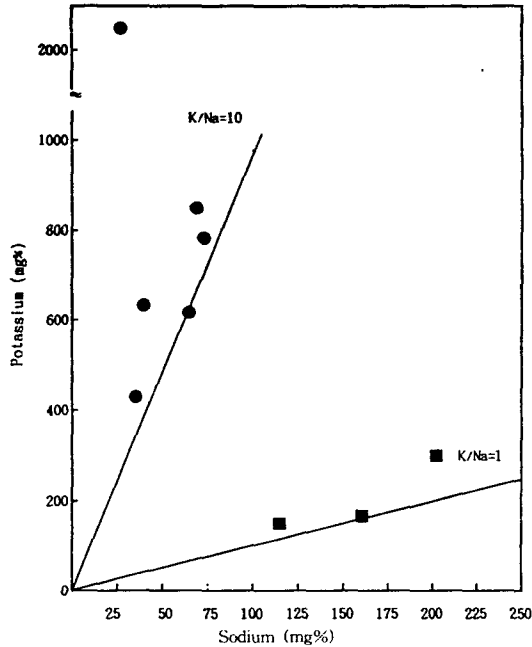


Fig. 4. Dispersion of Na and K content of honey samples.
●: Native-bee honey, ■: Foreign-bee honey

요약

토종꿀과 양봉꿀의 이화학적 특성을 비교, 분석하였고 벌꿀에 함유되어 있는 무기성분 중 K/Na ratio를 이용하여 토종꿀의 판별가능성을 고찰하였다. 벌꿀의 이화학적 특성을 살펴 본 결과, 토종꿀과 양봉꿀의 일반성분 중에서 가장 차이가 두드러진 항목이 회분과 조단백질이었는데 토종꿀의 함량은 평균 0.31% 및 0.28%, 양봉꿀의 평균 함량은 0.11% 및 0.13%로서 토종꿀이 훨씬 높게 나타났다. 벌꿀 중의 proline과 diastase activity는 토종꿀이 평균 13.6mg%, 31.7unit, 양봉꿀은 평균 16.4mg%, 17.0unit로서 proline 함량은 양봉꿀이 높았으며, diastase activity는 토종꿀이 더 높았다. 무기성분은 토종꿀이 양봉꿀에 비해 월등히 많이 함유하고 있는 성분이었으며, 주요 무기성분은 Ca, Mg, Na, K, Cl 등으로 토종꿀에서는 K가 가장 높은 함량을 보인 반면 양봉꿀에서는 Cl이 가장 높은 함량을 보였다. 본 실험에서 분석하였던 무기성분 중 K와 Na의 조성비를 이용하였더니 토종꿀과 양봉꿀의 특성이 분명하게 구분되었다. 토종꿀의 K/Na ratio는 실험에 사용하였던 6점 모두 10 이상으로 나타난 반면 양봉꿀은 3점 모두 1.5 이하로 나타나 토종꿀을 판별할 수 있는 하나의 지표로서의 가능성이 있는 것으로 판단되었다.

문헌

1. 한국양봉협회 : 한국양봉총람(1983)
2. 최승윤 : 신제 양봉학. 집현사, 서울, p.47(1990)
3. 식품공전 : 보건사회부(1991)
4. A.O.A.C. : *Official methods of analysis*. 14th. ed., Association of official analytical chemists. Washington, D.C., p.589(1984)
5. 日本藥學會 : 衛生試驗法 主解. 日本(1990)
6. White, J. W. Jr., Riethof, M. L., Subers, M. H. and Kushnir, I. : Composition of American honeys. *U.S. Dep. Agric. Tech. Bull.*, **1261**, 1(1962)
7. Chang, H. G., Han, M. K. and Kim, J. G. : The chemical composition of Korean honey. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, **20**, 631(1988)
8. 이영근, 민병욱, 임선옥 : 벌꿀의 밀원별 품질관련 성분의 비교연구. *한국농화학회지*, **34**, 102(1991)
9. White, J. W. Jr. : Moisture in honey. Review of chemical and physical methods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **52**, 729(1969)
10. Manson, B. S. and Slover, H. T. : *J. Agri. Food Chem.*, **19**, 551(1978)
11. 김복남, 김택제, 최홍석 : 강원도산 잡화벌꿀의 유기산 및 지방산 특성에 관한 연구. *한국영양식량학회지*, **20**, 52(1991)
12. Kirkwood, K. C. : An examination of the occurrence of honeydew in honey. *Analyst*, **86**, 164(1961)
13. Lee, C. Y. and Kirme, R. W. : The use of honey clarifying apple juice. *J. Apic. Res.*, **23**, 45(1984)
14. White, J. W. Jr. : Measuring honey quality-A rational approach. *Am. Bee J.*, **107**, 374(1967)
15. Siegenthaler, U. : Eine einfach and Rasche method zur Bestimmung der α -glucosidase in honey. *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.*, **68**, 251(1977)
16. FAO/WHO Codex Alimentarius Commission, Recommended European Regional Standard for Honey. **50**, 81(1969)
17. Davies, A. M. C. : Proline in honey-An osmoregulatory hypothesis. *J. Apic. Res.*, **17**, 227(1978)
18. Davies, A. M. C. : Amino acids analysis of honeys from eleven countries. *J. Apic. Res.*, **14**, 29(1975)
19. Hase, S., Aid, Y. and Kawamura, U. U. : The mineral composition of honey. *Shokuhin Soga Kenkyusho Kenkyu Hokoku*, **33**, 89(1978)
20. 정원철, 김만옥, 송기준, 최연호 : 한국산 꿀의 품질 특성. *한국식품과학회지*, **16**, 17(1984)
21. Tong, S. S. C., Morse, R. A., Bache, C. A. and Lisk, D. J. : Elemental analysis of honey as an indicator of pollution. *Arch. Environ. Health*, **30**, 329(1975)
22. Jonathan, W. and White, J. W. : Honey. *Advances in Food Research*, **24**, 287(1978)
23. Makarochkin, B. A. and Udenich, D. M. : *Pchelovodstve*, **37**, 34(1960) (*Chem. Abstr.*, **61**, 9961, 1964)
24. White, J. W. Jr. : Sodium potassium ratio in honey and in high fructose corn syrup. *Bee World*, **58**, 31(1977)

(1996년 5월 6일 접수)