

다른 밀원에서 기원한 꿀의 전자코 분석

홍은정 · 박수지 · 이화정¹ · 이광근² · 노봉수*

서울여자대학교 식품공학과, ¹식품의약품안전평가원 식품감시과학팀, ²동국대학교 식품공학과

Analysis of Various Honeys from Different Sources Using Electronic Nose

Eun Jeung Hong, Sue Jee Park, Hwa Jung Lee¹, Kwang-Geun Lee², and Bong Soo Noh*

Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, Seoul 139-774, Korea

¹National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, O Song 363-951, Korea

²Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

Abstract

Various honeys from different sources were analyzed using an electronic nose based on a mass spectrometer. Various honeys were separated with different mixing ratios. Wild honey and artificial honey were blended at ratios of 100:0, 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, and 70:30, respectively. Data obtained from the electronic nose were used for discriminant function analysis (DFA). The DFA plot indicated a significant separation of honey from different sources. As the concentration of artificial honey increased, the first discriminant function score (DF1) moved from positive to negative (DF1: $r^2=0.9962$, $F=490.6$; DF2: $r^2=0.9128$, $F=19.44$). Furthermore, when acacia honey was mixed with artificial honey and separated with the mixing ratios, the DF scores were: DF1: $r^2=0.9957$, $F=396.64$; DF2: $r^2=0.9447$, $F=29.3$. When artificial honey was added to wild honey, it was possible to predict the following equation; $DF1 = -0.106 \times (\text{concentration of artificial honey}) + 0.426$ ($r^2=0.96$). For acacia honey, the $DF1 = -0.112 \times (\text{concentration of artificial honey}) + 0.434$ ($r^2=0.968$).

Key words: electronic nose, mass spectrometer, artificial honey, wild honey, acacia honey

서 론

꿀은 꿀벌들이 각종 식물의 꽃에서 화밀을 수집하여 벌집에 저장한 것을 채밀한 것으로 밀원에 따라 유채 꿀, 감 꿀, 아카시아 꿀, 밤 꿀, 산초 꿀, 들깨 꿀 등으로 나뉜다(Korea Food and Drug Administration, 2007). 오래 전부터 천연감미료 및 약용으로 이용된 꿀은 오늘날 급증하는 수요와 더불어 밀원이 다른 꿀의 차이에 대해 관심을 갖고 많은 연구가 이루어지고 있다(Lee, 1998; Lee *et al.*, 1991; Won, 2004). 최근 늘어나는 수요와 더불어 많은 농가에서는 성실하게 토종 꿀을 생산함에도 불구하고 토종 꿀은 양봉 꿀보다 가격이 5배 이상 비싸기 때문에 가짜 토종 꿀이 출현하여 문제시 되고 있다. 이는 토종 꿀을 채밀하는 농가에게는 커다란 타격이며 또한 토종 꿀의 수요 확대에도 걸림돌이 되기 때문에 토종 꿀의 품질인증을 위한 토종 꿀 진위 판별법 개발은 농민의 소득 증대란 측면에

서 매우 중요한 사안이라 할 수 있다. 이러한 이유로 최근 토종 꿀의 진위여부에 관한 사회적인 관심이 집중되면서 꿀의 품질평가를 위한 여러 연구들이 진행되고 있는데 그 중 GC(gas chromatography), LC(liquid chromatography), TLC(thin layer chromatography)를 이용한 분석 방법은 당의 함량을 측정함으로써 꿀의 품질을 평가하는 방법으로 많은 연구가 이루어지고 있으나(Kim and Rhee, 1995; Kushnir, 1979; White, 1990; Yoon *et al.*, 1997) 이러한 방법은 다른 종류의 꿀 간에 차이는 구분 가능하지만 그 차이가 크지 않아 비교하는데 한계가 있으며 전처리 과정이 복잡하고 분석 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다. 반면 Dionex IC 300으로 무기질 함량을 측정하여 Na/K의 비율로 토종 꿀과 양봉 꿀을 판별하는 경우에는 구분이 뚜렷하였지만 그 과정이 복잡하여 많은 시료를 분석할 시에는 어려움이 있다(Kim and Rhee, 1996). 또한 설탕의 산 가수분해에 의해서 생성된 hydroxyl methyl furfural(HMF)를 측정하는 방법은 다른 종류의 꿀을 구분하지 못하였고(Kim, 1987; Kim *et al.*, 1994) 아카시아 꿀, 밤 꿀, 잡화 꿀, 토종 꿀에 대하여 산도, 당류의 조성 및 과당/포도당의 비율로 밀원간의 차이를 관찰한 경우에는 별 차이가

*Corresponding author: Bong Soo Noh, Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, Seoul 139-774, Korea. Tel: 82-2-970-5636, Fax: 82-2-970-5977, E-mail: bsnoh@swu.ac.kr

없이 기준으로 제시하기에는 한계가 있다고 보고하였다. 화학조성 및 산도, HMF, 유리당, 무기성분을 분석하여 꿀의 진위여부를 판별하는 방법(Chung *et al.*, 1984; White *et al.*, 1960)과 같이 특정 성분의 함량에 따라 판별하는 분석 방법은 꿀의 밀원이나 벌의 종별 차이, 지역적 차이, 보관상의 차이들의 영향을 받아 꿀의 밀원을 판별하기에는 어려움이 있다. 이 외에도 동위원소 분석법을 이용하여 꿀의 탄소 동위원소 비율을 측정하거나 당의 생성원을 추정하여 꿀의 진위 여부를 판별하기도 하였고(Hawer *et al.*, 1992) 단백질 전기영동(SDS-PAGE)을 이용하여 토종꿀과 양봉꿀 간에 단백질 분자량 차이를 이용하여 판별하였다(Lee *et al.*, 1998). 그러나 SDS-PAGE 방법은 토종꿀과 양봉꿀의 두 단백질 분자량의 차이가 근소하여 명확한 판별에는 다소 어려움이 있고 각 시료마다 co-electrophoresis를 하여야 하는 번거로움이 뒤따른다(Won, 2004).

최근 특정 성분을 동정하지 않고도 전체적인 휘발성분의 패턴을 바탕으로 원산지를 판별하거나 품종간의 차이를 판별하는 시도들이 이루어졌다. Mass spectrum이 부착된 전자코를 이용하여 매밀 꿀, 클로버 꿀, 오렌지꽃 꿀, 사탕수수 전화당, 사탕무 전화당의 차이를 판별하였으며 GC가 부착된 전자코를 이용하여 각각의 peak를 동정하지 않고도 주성분 분석을 통하여 클로버 꿀, 오렌지꽃 꿀, 사탕무 전화당, 사탕수수 전화당, 매밀 꿀을 판별하기도 하였다(Lammertyn *et al.*, 2004).

따라서 본 연구는 기존 분석 방법에서의 전처리 과정을 거치지 않고 신속하게 분석할 수 있는 방법으로 MS-전자코를 이용하여 특정 성분이 아닌 전체적인 성분 패턴을 분석하여 밀원이 다른 꿀을 구분하고 서로 다른 꿀이 혼합되었을 때 혼합비율에 따른 차이를 분석하고자 실시하였다.

재료 및 방법

시료

시중에서 구입된 아카시아 꿀 10종, 잡화 꿀 11종, 밤 꿀 8종, 유채 꿀 7종, 기타 꿀 2종, 목청 꿀 1종, 사양 꿀 11종을 시료로 사용하였다. 시료는 3번 반복하여 실험하였고 대조구로 신선한 공기를 분석하였다. 모든 분석의 경우 시료 1 g을 10 mL vial(Pharma Fix, Chemmea, Slovakia)에 넣어 PTFE/silicone 뚜껑으로 봉한 후 분석에 사용하였다.

밀원이 다른 꿀의 혼합

밀원이 다른 꿀을 서로 혼합하였을 때 혼합 비율에 따른 차이를 구분 가능한지 알아보기 위하여 목청 꿀과 아카시아 꿀에 각각 사양 꿀을 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30% 혼합하여 시료로 사용하였다.

전자코를 이용한 분석

각각의 시료를 vial에 넣은 다음 330 rpm으로 교반하면서 70°C를 8분간 유지하였고 주입구 온도는 130°C인 상태에서 주입하였다. 이 때 사용한 가스는 질소(99.999%)였으며 분당 230 mL의 유속으로 흘러 보냈다. 데이터 수집시간은 3분이었으며 분석 후 purge는 3분간 지속되었고 시료 사이에서의 purge도 3분간을 유지하였다. Syringe purge는 3초를 유지한 후 thermostatted tray holder(4°C)에 놓은 후 head space syringe를 사용하여 2.5 mL 취하였다. 시료는 자동시료채취기가 연결된 전자코(SMART Nose300, SMART Nose, Switzerland)로 분석하였다. 분석에 사용된 전자코는 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer, Balzers Instruments, Switzerland)가 연결되어 있으며 휘발성 물질들은 70 eV에서 이온화시켜 180초 동안 생성된 이온물질을 사중극자(quadrupole)질량 필터를 거친 후 특정 질량 범위(10-200 amu)에 속하는 물질을 정수단위로 측정하여 channel 수로 사용하였다.

전자코에 의한 분석 결과는 시료 당 3회씩 반복하였고 확보한 ion fragment의 감응도 값을 통계분석에 활용하였다. 이는 시료 간에 향의 패턴을 비교함으로써 둘 또는 세 그룹간에 차이가 있는지 없는지의 여부를 보다 확실히 보여 주는 효과적인 방법으로 본 실험에서 통계처리 분석한 판별함수분석 방법은 바로 이런 점을 잘 설명하여 주고 있는 기법이라 할 수 있다.

판별함수분석

판별함수분석(DFA; discriminant function analysis)은 MS(mass spectrometer)로부터 생성되는 150여 개의 ion fragment 중 이온화되어 얻어진 분자들의 질량별 검출량을 기준으로 각 시료 간에 차별성이 높은 20-30여 개의 fragments(m/z)그룹을 독립변수로 선택하였다. 선택된 독립변수에 해당하는 감응도 값을 이용하여 다음의 식에 따라서 판별함수분석을 실시하였으며 종속변수에 영향을 주는 독립변수를 검정하였다.

$$DF1 = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 + \dots + B_nX_n$$

DF1은 판별함수값, B₀는 판별상수, B_i는 판별함수계수, X는 각 fragment의 amu값에서의 감응도를 나타낸다. 이들 독립변수 중에서 종속변수를 예측할 수 있는 판별 함수값은 DF1(the first discriminant function score), DF2(the second discriminant function score), DF3.....DFn으로 나타내었다. 여러 독립변수들 중에서 종속변수에 영향력을 주는 순서를 기준으로 DF1과 DF2를 정하였고, 주로 이 2가지의 종속변수를 이용하여 유지의 혼합비율간의 관계를 해석하였다.

통계분석

각기 다른 channel의 감응도는 matrix형태로 기록되었으

며 이온화되어 얻어진 분자들 중 가장 차별성을 높게 표현하는 분자량(m/z)을 갖는 variables 그룹을 선정하여 판별함수분석을 실시하여 시료간의 차별성을 분석하였다. 이때 사용된 소프트웨어는 SMart Nosetactical analysis software(SMart Nose, Switzerland)를 사용하였다. 판별함수 분석은 Hong 등(2010a)의 방법을 따라 실시하였다.

결과 및 고찰

밀원이 다른 꿀의 판별

국내 식품공전에 따르면 벌꿀류란 꿀벌들이 꽃 꿀, 수액 등 자연물을 채집하여 벌집에 저장한 것을 채밀한 것이나 일벌의 인두선에서 분비되는 분비물을 그대로, 또는 섭취가 용이하도록 가공한 것으로 정의되고 있다. 최근 이슈가 되고 있는 설탕을 벌에게 먹여 만든 꿀(사양 꿀)의 경우, 식품공전에서 정한 벌꿀의 정의에 적합하지 않으나 밀원이 부족하고 무밀기가 긴 국내 환경의 특성상 유통을 무조건 금지할 수도 없는 상황이다. 따라서 밀원이 다른 여러 가지 꿀 간의 차이와 더불어 사양 꿀과의 차이도 구분 가능한지 알아보았다. 아카시아 꿀, 잡화 꿀, 밤 꿀, 유채 꿀, 기타 꿀, 사양 꿀을 MS-전자코로 분석한 후 각 꿀의 종류에 따라 감응도 차이가 큰 20개의 amu를 선별하였다(Table 1).

Table 1은 밀원이 다른 꿀을 MS-전자코로 분석하여 얻은 감응도 값에 10^{11} 곱하여 나타낸 값이며 감응도 값이 높다는 것은 그만큼 해당 휘발성분이 많이 존재하는 것을 의미하고 감응도 값이 낮게 나타날수록 해당 휘발성분이 적게 존재하는 것을 의미한다. 즉, 감응도 값의 차이가 클수록 그만큼 휘발성분의 차이가 크다는 것을 알 수 있다. 밀원이 다른 꿀간에 차이를 보인 amu는 41-78 amu 범위이며 이중에서도 특히 41-46 amu의 감응도 값의 차이가 크게 나타났다. 이러한 차이는 GC/MS를 이용하여 밀원이 다른 꿀의 차이를 분석한 Lee 등(1991)의 연구 보고에 따르면 dodecanoic acid methyl ester, 10-hydroxy-2-decanoic acid, 6,9 undecadienoic acid methyl ester, tetradecanoic acid methyl ester, 12-(acetyloxy)-9-octadecenoic acid methyl ester, 14-octadecenoic acid methyl ester 등의 성분으로 추정되는 ion peak 중 일부로 예상되며, 이때 해당되는 m/z의 값은 41, 43, 55, 74 등으로 전자코 분석결과와 유사하게 나타났다. 그러나 전자코 분석에서는 대부분 40-80 amu의 감응도 값에서 차이를 보인 반면 GC/MS 분석에서는 40-270 m/z까지 ion peak가 감지되었다. 이는 전자코 분석 시에 주입구의 온도를 200°C 이하로 설정하고 10-200 amu 범위 내에서만 측정 가능함으로써 비교적 크기가 작은 성분들만 분해되어 나타나는 반면 GC/MS는 270°C의 높은 온도로 설정하여 전자코에서는 측정하지 못한 크기가 큰 물질들이 분해되어 나타난 결과로 보인다. 전자코는 10-

Table 1. Responses of ion fragments of flavored materials from honey samples at various amu values

Amu ¹⁾	Response by electronic nose ($\times 10^{11}$) [A]					
	Chestnut honey	Acacia honey	Poly floral honey	Rape honey	Other honey	Artificial honey
41	3.81	9.52	9.10	37.32	7.07	7.54
42	25.17	36.36	38.04	103.43	32.63	33.23
43	12.96	29.31	28.18	150.69	21.13	21.69
44	701.59	579.89	602.31	883.14	647.43	922.29
45	11.55	27.85	29.13	205.40	21.37	23.56
46	16.61	19.45	20.65	78.05	17.95	19.14
47	0.40	0.52	0.59	2.05	0.47	0.60
49	0.25	0.31	0.25	0.30	0.29	0.26
54	0.44	0.48	0.44	0.60	0.42	0.44
55	0.39	0.48	0.38	0.76	0.35	0.36
56	0.37	0.51	0.41	1.06	0.37	0.36
57	0.25	0.30	0.28	0.57	0.24	0.26
58	0.71	0.95	0.78	2.58	0.59	0.61
60	0.28	0.45	0.45	1.06	0.38	0.39
64	0.73	0.77	0.67	0.65	0.90	0.82
69	0.18	0.18	0.17	0.21	0.17	0.17
70	0.18	0.19	0.18	0.31	0.18	0.18
71	0.14	0.15	0.13	0.16	0.14	0.15
77	0.20	0.21	0.19	0.21	0.22	0.21
78	0.17	0.18	0.16	0.18	0.19	0.19

¹⁾atomic mass unit

200 amu 범위 내에서만 측정 가능하여 비교적 작은 크기의 물질들만 측정 가능하지만 이러한 물질들만으로도 충분히 밀원에 따른 꿀의 차이를 구분 가능하였다.

밀원이 다른 각 꿀의 종류에 따라 감응도가 다르게 나타났으며 이를 토대로 판별함수 분석한 결과 밀원이 다른 각 그룹간에 차이가 뚜렷이 구분되었으며 같은 밀원의 꿀이라 하더라도 제품에 따라 미세한 차이가 구분되었다(DF1: $r^2=0.9773$ F=395.73, DF2: $r^2=0.9382$ F= 139.79)(Fig. 1). 이러한 결과는 제조 일자나 회사별, 지역별 간에 차이는 있겠지만 이러한 요소보다는 밀원에 따른 차이가 비교적 커서 밀원이 다른 꿀 간에 차이가 뚜렷이 구분된 것으로 보인다.

같은 밀원의 꿀이 각 제품에 따라 구분 가능한지 알아보기 위하여 전자코로 분석하여 판별함수분석한 결과 유채꿀의 경우 DF1의 r^2 는 0.9991이고 F값은 2434.7, DF2의 r^2 는 0.9966, F값은 668.02로 주로 DF1의 영향을 받아 제품간의 차이가 뚜렷이 구분되었다. 대조구로 사용한 신선한 공기(air)가 DF1의 오른쪽(양의 방향)에 나타나 대조구와 멀리 떨어질수록, 즉 DF1의 왼쪽(음의 방향)에 나타날수록 향기 더 강한 것을 알 수 있다(Fig. 2)

이러한 결과는 아카시아꿀, 잡화꿀, 밤꿀, 기타꿀, 사양꿀도 마찬가지로 각 시료에 따라 그 차이가 확연히 구분되었으며 향이 강할수록 대조구와 떨어져 DF1의 음의 방

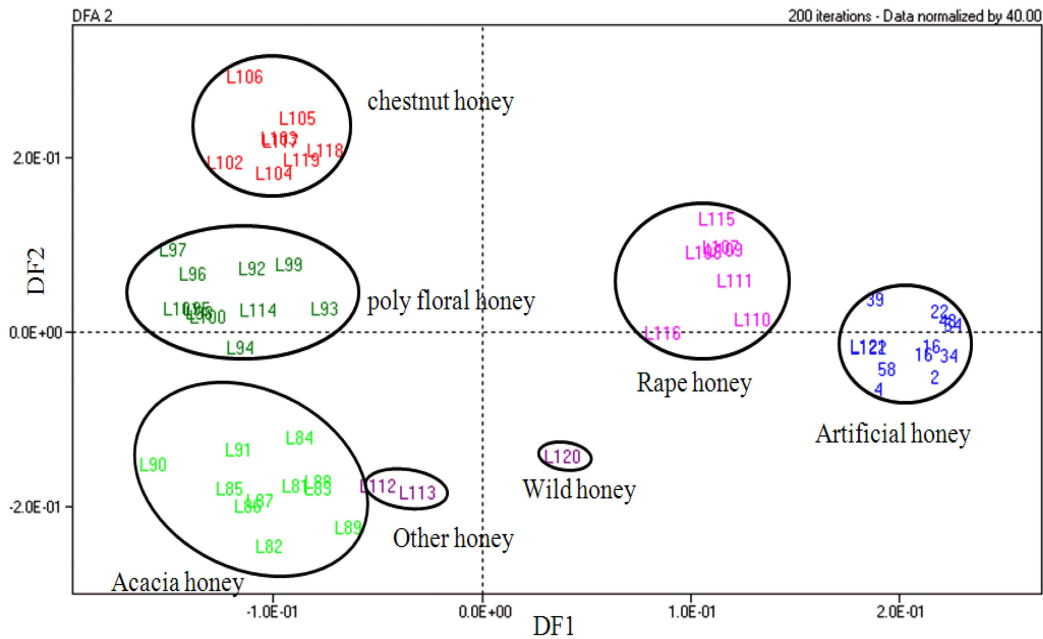


Fig. 1. Discriminant function analysis of the obtained data of honey by MS based electronic nose (the first discriminant function score, DF1: $r^2=0.9773$, $F=395.78$ the second discriminant function score, DF2: $r^2=0.9382$, $F=139.79$).

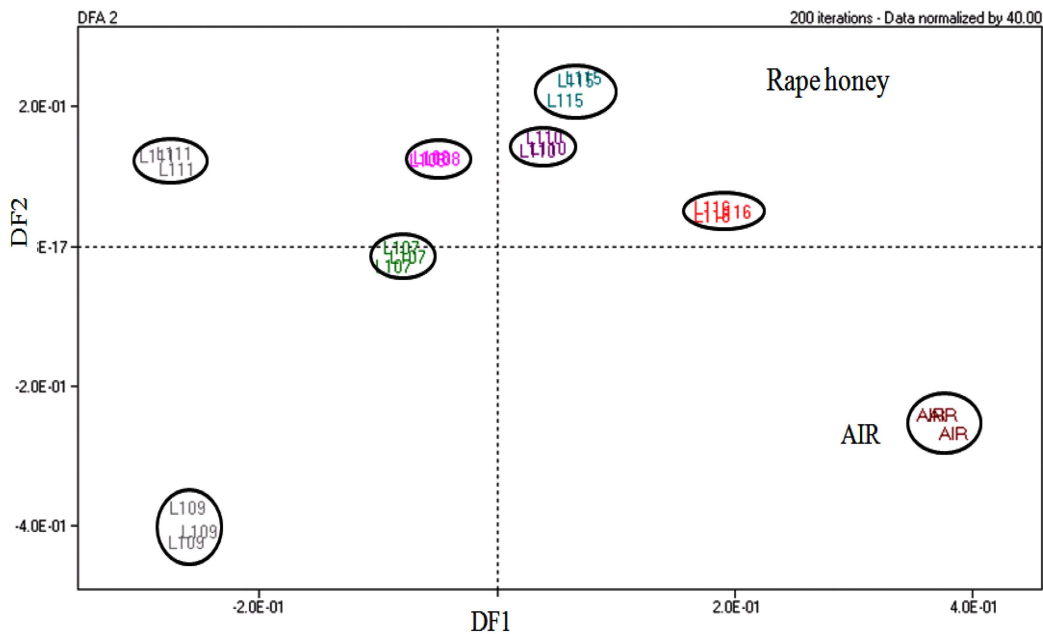


Fig. 2. Discriminant function analysis of the obtained data of rape honey by MS based electronic nose (the first discriminant function score, DF1: $r^2=0.9991$, $F=2434.7$ the second discriminant function score, DF2: $r^2=0.9966$, $F=668.02$). Honeys were obtained from 7 companies.

향에 나타났다. 이러한 접근 방법은 원료 자체에 대한 차이뿐만 아니라 제조 조건이나 원산지 등에 영향을 함께 받아 참기름 제품 간에 차이를 구분하는 경우에도 적용 가능하였다(Son *et al.*, 2009).

밀원이 다른 꿀의 혼합비율에 따른 판별

밀원이 다른 꿀 간에 혼합이나 위조로 인하여 유통시장

의 혼란을 가져올 수 있어 전자코를 이용하여 서로 다른 꿀을 혼합하였을 때 혼합 여부를 구분 가능 한지 알아보았다.

비교적 값이 비싼 목청 꿀에 사양 꿀이 혼합되었을 때 혼합비율에 따른 차이가 구분 가능한지 알아보기 위하여 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30%의 사양 꿀을 목청 꿀에 혼합하여 분석한 결과 혼합 비율에 따라 41, 42, 43, 45, 45, 47,

Table 2. Responses of ion fragments of flavored materials from honey samples at various amu value

Response by electronic nose ($\times 10^{11}$) [A]									
Concentration of artificial honey in acacia honey (%)								DF1= aX^1 +b	r^2
amu	0 ¹⁾	5	10	15	20	25	30		
41	28.11	31.14	32.20	35.05	38.85	40.64	42.58	$y=0.4931x+28.113$	0.987
42	83.17	89.98	92.70	98.93	107.91	112.50	117.45	$y=1.165x +82.901$	0.989
43	91.75	102.88	106.97	117.05	133.35	140.31	147.85	$y=1.9253x+91.145$	0.984
45	110.42	126.02	131.09	144.88	168.26	179.78	189.60	$y=2.7302x+109.05$	0.980
46	50.06	54.93	56.51	61.17	68.96	72.78	76.32	$y=0.9066x+49.364$	0.980
47	1.30	1.46	1.52	1.61	1.85	1.93	2.03	$y=0.0247x+1.3014$	0.976
48	3.19	3.19	3.26	3.33	3.35	3.34	3.41	$y=0.0075x+3.1836$	0.914
54	0.44	0.46	0.47	0.49	0.49	0.50	0.51	$y=0.0022x+0.4487$	0.969
56	0.66	0.70	0.72	0.76	0.81	0.83	0.87	$y=0.0071x+0.6573$	0.997
58	1.66	1.78	1.81	1.93	2.10	2.17	2.22	$y=0.0198x+1.6565$	0.973
60	1.01	1.12	1.17	1.22	1.30	1.39	1.43	$y=0.0138x+1.0273$	0.990

Samples were mixed artificial honey and wild honey at different concentrations.

¹⁾Concentration of artificial honey (%)

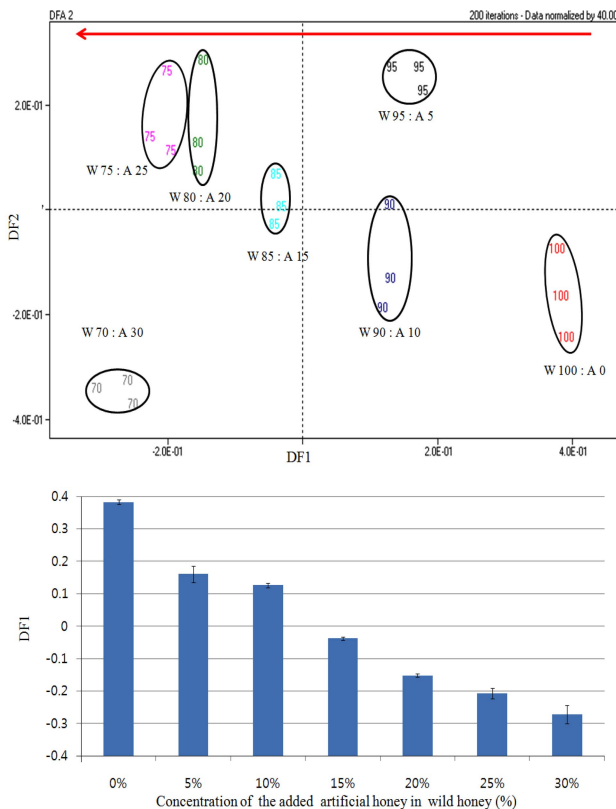


Fig. 3. Discriminant function analysis of the electronic nose data for mixture of wild honey (W) and artificial honey (A) at different concentrations (the first discriminant function score, DF1: $r^2=0.9962$, $F=490.6$; the second discriminant function score, DF2: $r^2=0.9128$, $F=19.44$) (top), relationship between DF1 and concentration of wild honey (bottom).

48, 54, 56, 58, 60 amu의 감응도 값 차이가 비교적 크게 나타났다(Table 2).

이중에서도 특히 사양 꿀의 혼합비율이 증가함에 따라

큰 차이를 보인 43 amu의 감응도값은 91.75×10^{11} A(암페어)에서 147.85×10^{11} A로 점차 증가하였고 45 amu의 감응도 값도 마찬가지로 110.42×10^{11} A에서 189.6×10^{11} A으로 증가하였다.

목청 꿀에 사양 꿀을 혼합한 비율이 증가함에 따라 차이가 컸던 41, 42, 43, 45, 46, 47, 48, 54, 56, 58, 60 amu의 감응도 값이 증가하였으며 각 amu의 감응도 값과 혼합 비율간의 상관관계식을 보면 r^2 값이 0.914-0.997로 모두 0.914 이상으로 혼합비율과 감응도 간에 높은 상관관계를 나타내었다. 혼입이 예상되는 밀원의 꿀의 혼합 비율에 따라 amu의 감응도 값으로도 혼합 여부나 혼합비율이 구분 가능하겠지만 특정 amu의 감응도 값으로 비교하기 보다는 전체적인 패턴을 분석 비교하기 위하여 차이가 컸던 amu를 선별하여 판별함수 분석한 결과 DF1의 $r^2=0.9962$, $F=490.6$ 이고 DF2의 $r^2=0.9128$, $F=19.44$ 으로 주로 DF1의 영향을 받는 것으로 나타나 혼합 비율에 따라 각각 뚜렷이 구분할 수 있었다(Fig. 3). 목청 꿀만을 분석하였을 때는 DF1의 양의 방향에 위치한 반면 사양 꿀의 혼합비율이 증가할수록 DF1값이 음의 방향으로 이동하는 일정한 경향을 보여 주고 있다. 이를 전자코에서 얻은 DF1 값과 사양 꿀과 목청 꿀의 혼합 비율간의 관계를 비교한 결과(Fig. 3 bottom) 사양 꿀의 혼합 농도가 증가함에 따라 DF1값은 점차 감소하는 경향을 보였으며 $DF1 = -0.106 * (\text{사양 꿀의 농도}) + 0.426 (r^2=0.96)$ 의 높은 상관 관계식을 얻었다.

한편, 아카시아 꿀에 사양 꿀을 혼합한 결과도 목청 꿀의 경우와 유사하게 나타났다. 사양 꿀의 혼합 비율이 증가함에 따라 41, 43, 45, 46, 47, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 70 amu의 감응도 값이 증가하여 혼합비율에 따라 뚜렷이 구분되었으며 각 amu의 감응도와 혼합 비율간의 r^2 값이 0.917-0.987로 높은 상관관계를 나타냈다(Table 3). 아

Table 3 Responses of ion fragments of flavored materials from honey samples at various amu value

Response by electronic nose ($\times 10^{11}$) [A]									
Concentration of artificial honey in acacia honey (%)								DF1=aX ¹ +b	r ²
amu	0 ¹⁾	5	10	15	20	25	30		
41	21.82	24.43	30.54	30.58	34.15	37.62	39.34	y=0.5897x+22.365	0.970
43	67.00	75.02	95.98	96.24	109.22	121.92	129.26	y=2.0987x+67.754	0.975
45	72.54	83.42	110.73	111.26	129.13	146.79	157.28	y=2.8527x+73.087	0.977
46	40.64	44.07	52.69	52.72	58.30	63.82	67.10	y=0.8891x+41.852	0.976
47	0.92	1.00	1.26	1.27	1.43	1.57	1.69	y=0.0259x+0.9155	0.987
56	0.62	0.66	0.72	0.72	0.76	0.80	0.87	y=0.0076x+0.624	0.964
57	0.38	0.40	0.44	0.44	0.45	0.49	0.50	y=0.0038x+0.3839	0.965
58	1.21	1.32	1.61	1.62	1.76	1.94	1.98	y=0.0253x+1.2378	0.962
59	0.22	0.24	0.25	0.25	0.26	0.27	0.28	y=0.0018x+0.2261	0.970
60	0.86	0.92	1.10	1.10	1.16	1.27	1.34	y=0.0159x+0.8697	0.958
61	0.19	0.20	0.22	0.22	0.23	0.24	0.24	y=0.0018x+0.1927	0.931
70	0.20	0.20	0.22	0.23	0.23	0.23	0.25	y=0.0015x+0.2001	0.917

Samples were mixed artificial honey and acacia honey at different concentrations.

¹⁾Concentration of artificial honey (%)

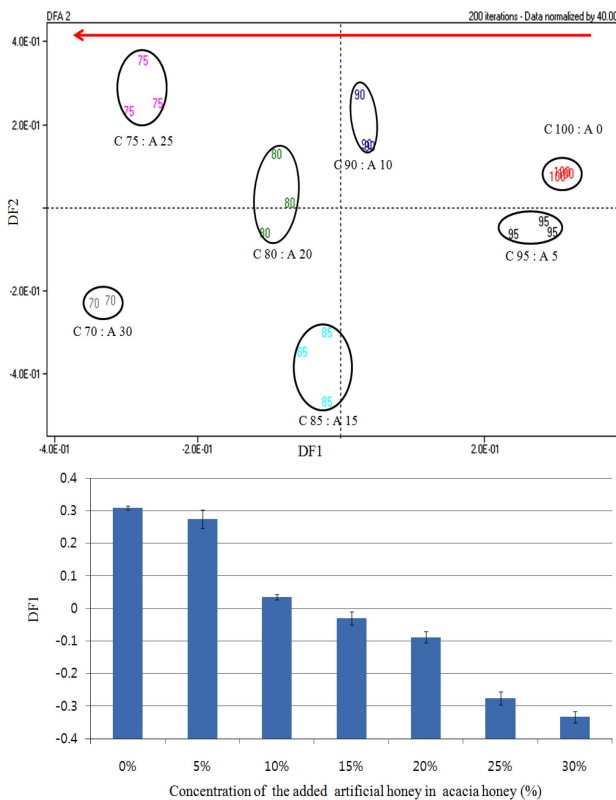


Fig. 4. Discriminant function analysis of the electronic nose data for mixture of acacia honey (C) and artificial honey (A) at different concentrations (the first discriminant function score, DF1: $r^2=0.9957$, $F=396.64$; the second discriminant function score, DF2: $r^2=0.9447$, $F=29.3$) (top), relationship between DF1 and concentration of acacia honey (bottom).

카시아 꿀에 사양 꿀을 혼합한 경우에도 목청 꿀과 마찬가지로 혼합비율에 따라 특히 43, 45 amu의 감응도 값이 크게 변하였다. 사양 꿀의 혼합비율이 증가함에 따라 큰

차이를 보인 43 amu의 감응도 값은 $67 \times 10^{11}A$ 에서 $129.26 \times 10^{11}A$ 으로 점차 증가하였고 45 amu의 감응도 값도 마찬가지로 $72.54 \times 10^{11}A$ 에서 $157.28 \times 10^{11}A$ 으로 증가하였다. 혼합비율에 따라 차이를 나타낸 amu를 선별하여 판별 함수 분석한 결과 DF1은 $r^2=0.9957$, $F=396.64$ 이고 DF2는 $r^2=0.9447$, $F=29.3$ 으로 DF1의 영향을 주로 받아 혼합 비율에 따라 각각 뚜렷이 구분되었다. 사양 꿀 혼합비율과 DF1값 간의 상관관계를 막대그래프로 나타낸 결과 혼합 비율이 증가함에 따라 DF1이 점차 감소하는 일정한 경향을 나타내었고 $DF1 = -0.112 * (\text{사양 꿀의 농도}) + 0.434$ ($r^2 = 0.968$)의 관계식으로 나타낼 수 있다(Fig. 4). 이러한 결과를 통하여 서로 다른 꿀이 혼합되었을 때 그 진위 여부를 전자코를 이용하여 분석 가능할 것이며 이는 정량적인 차이까지도 가능하였다.

기존에 많이 사용되는 꿀의 판별 방법인 유리산도 측정, 유리당, 과당/포도당 비율, 지방산 분석, hydroxy methyl furfural 함량 측정 등은 꿀의 밀원에 따른 차이가 뚜렷이 구분되지 않아 미세한 차이까지 분석이 어려웠으나(Lee *et al.*, 1991) 전자코를 이용한 분석 방법은 각기 다른 꿀의 미세한 양의 혼합 차이까지도 구분이 가능하였다. 이러한 접근 방법은 기존에 전자코를 이용하여 유채유와 타 기름의 혼합 비율을 3%까지 구분하는 것과(Hong *et al.*, 2010b) 분류에 멜라민이 혼합될 경우 그 혼합비율에 따라 예측하는 데도 이용되었다(Hong and Noh, 2010). 따라서 전자코로 이용한 분석 방법은 향후 밀원이 다른 꿀의 위조 여부를 검증하는 방법의 하나로 적용 가능할 것이다.

요 약

전자코를 이용하여 아카시아 꿀, 잡화 꿀, 밥 꿀, 유채

꿀, 사양 꿀, 목청 꿀, 기타 꿀을 대상으로 밀원에 따른 차이를 구분하였다. 그 결과 꿀 종류에 따라 뚜렷이 구분 가능하였으며 각기 다른 꿀을 혼합하였을 때 혼합 비율에 따라서도 구분 가능하였다. 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30%의 사양 꿀을 목청 꿀에 혼합하였을 때 혼합비율이 증가함에 따라 41, 42, 43, 45, 46, 47, 48, 54, 56, 58, 60 amu의 감응도 값이 크게 나타났으며 판별함수분석한 결과 사양 꿀의 혼합비율이 증가함에 따라 DF1값이 양의 방향에서 음의 방향으로 일정한 경향을 보이며 뚜렷이 구분되었다 (DF1: $r^2=0.9962$, $F=490.6$ DF2: $r^2=0.9128$, $F=19.44$). 이를 통하여 DF1값과 목청 꿀에 사양 꿀의 혼합 농도에 대해 $DF1=0.106*(\text{사양 꿀의 농도})+0.426(r^2=0.96)$ 와 같은 높은 상관관계식을 얻었다. 아카시아 꿀의 경우에도 목청 꿀과 유사하게 사양 꿀의 혼합비율이 증가함에 따라 41, 43, 45, 46, 47, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 70 amu의 감응도 값이 크게 나타났으며 DF1과 사양 꿀 혼합 비율간에 높은 상관관계를 보이며 일정한 경향을 나타냈고(DF1: $r^2=0.9957$, $F=396.64$ DF2: $r^2=0.9447$, $F=29.3$) $DF1=-0.112*(\text{사양 꿀의 농도})+0.434(r^2=0.968)$ 의 상관관계식을 갖는다.

참고문헌

- Chung, W. C., Kim, M. W., Song, K. J., and Choi, E. H. (1984) Chemical composition in relation to quality evaluation of Korean honey. *Korean J. Food Sci. Technol.* **16**, 17-22.
- Hawer, W. D., Ha, J. H., and Nam, Y. J. (1992) The quality assessment of honey by stable carbon isotope analysis. *Anal. Sci. Technol.* **5**, 229-234.
- Hong, E. J. and Noh, B. S. (2010) Analysis of melamine in the added melamine foods using electronic nose based on mass spectrometer. *Korean J. Food Sci. Technol.* **42**, 676-681.
- Hong, E. J., Noh, B. S., and Park, S. Y. (2010a) Analysis of the different heated milks using electronic nose. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **30**, 851-859.
- Hong, E. J., Son, H. J., Choi, J. Y., and Noh, B. S. (2010b) Authentication of rapeseed oil using electronic nose based on mass spectrometer. *Korean J. Food Sci. Technol.* **43**, 105-109.
- Kim, B. N., Kim, T. J., and Cheigh, H. S. (1994) Minerals, HMF and vitamins of honey harvested in kangwon area. *J. Korean Soc. Food Nutr.* **23**, 675-679.
- Kim, E. S. and Rhee, C. O. (1995) Analysis and quantitation of Di-and trisaccharides in native-bee honeys using capillary gas chromatography. *Korean J. Food Sci. Technol.* **27**, 605-611.
- Kim, E. S. and Rhee, C. O. (1996) Comparison of quality attributes of Korean native-bee honey and foreign-bee honey by K/Na ratio. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **25**, 672-679.
- Kim, H. K. (1987) Variations and changes in chemical compositions, value of diastase numbers and amount of HMF in the Korean honey sources. *Korean J. Apiculture* **2**, 59-66.
- Korea Food and Drug Administration. (2007) Food Code. Korean Foods Industry Association, Seoul, Korea, 505-510.
- Kushnir, I. (1979) Sugars and sugar products: Sensitive thin layer chromatographic detection of high fructose corn syrup and other adulterants in honey. *J. Assoc. Anal. Chem.* **62**, 917-920.
- Lammertyn, J., Veraverbeke, E. A., and Inudayaraj, O. (2004) J. zNose™ technology for the classification of honey based on rapid aroma profiling. *Sens. Actuators B Chem.* **98**, 54-62.
- Lee, D. C. (1998) Characterization of native bee-honey and foreign bee-honey and Its application to distinction. MS thesis, Chuncheon National University, Chuncheon, Korea.
- Lee, D. C., Lee, S. Y., Cha, S. H., Choi, Y. S., and Rhee, H. I. (1998). Discrimination of native bee-honey and foreign bee-honey by SDS-PAGE. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**, 1-5.
- Lee, Y. G., Min, B. U., and Lim, S. U. (1991) Comparative study on some quality-related components of different floral honeys -esp. on the contents of unsaturated higher fatty acids-. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* **34**, 102-109.
- Son, H. J., Kang, J. H., Hong, E. J., Lim, C. L., Choi, J. Y., and Noh, B. S. (2009) Authentication of sesame oil with addition of perilla oil using electronic nose based on mass spectrometry. *Korean J. Food Sci. Technol.* **41**, 609-614.
- White, J. W. (1990) Detection of honey adulteration by carbohydrate analysis. *J. Assoc. Chem.* **63**, 11-18.
- White, J. W., Riethof, M. L., and Kushnir, L. (1960) Composition of honey. VI. The effect of storage on carbohydrates acidity and diastase content. *J. Food Sci.* **26**, 63-71.
- Won, S. R. (2004) Discrimination of native bee honey by molecular biological method. Master's thesis, Gangwon National University, Chuncheon, Korea.
- Yoon, J. H., Bae, S. Y., Kim, K., and Lee, D. S. (1997) Chemometric aspects and determination of sugar composition of honey by HPLC. *Anal. Sci. Technol.* **10**, 362-369.

(Received 2010.12.23/Revised 2011.3.11/Accepted 2011.3.15)