

한국산 벌꿀의 밀원별 단당, 이당 및 삼당류의 정량 특성

장은숙 · 김인숙 · 이은진 · 서현선 · 이해정 · 김 은 · 김경태 · 김종배*
대구광역시 보건환경연구원 식품분석과

Characterization of Traditional Korean Unifloral Honey Based on the Mono-, Di-, and Trisaccharides

Eun-Sook Jang, In-Suk Kim, Eun-jin Lee, Hyun-Sun Seo, Hye-joung Lee, Eun Kim,
Kyung-Tae Kim, and Jong-Bae Kim*

Food Analysis Division, Institute of Health and Environment in Daegu Metropolitan

Abstract Sugar profiles of 45 Korean honey samples (15 acacia, 15 multi-floral, 10 chestnut, and 5 artificial honey samples), which are commercially available in the Korean markets, were analyzed using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) through TMS-oxime and TMS-methoxime derivatization. The average invert sugar contents in acacia, multi-floral, chestnut, and artificial honey samples were 71.2±1.05, 68.7±3.26, 63.2±1.85, and 68.0±2.10%, respectively. Fourteen disaccharides were detected from the samples, and the average content of major disaccharides was higher in order of turanose, maltulose, maltose, trehalulose, kojibiose, isomaltose, and nigerose. The average content of total disaccharides was highest in chestnut and lowest in acacia. Seven trisaccharides were detected from the samples, and the average content of trisaccharides was the highest in artificial honeys, which had high erlose content. The total content of disaccharides and trisaccharides was highest (16.0±2.03%) in chestnut honey and lowest (9.70±1.75%) in acacia honey.

Keywords: honey, monosaccharide, disaccharide, trisaccharide, gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

서 론

과일, 채소 등의 식물 또는 천연물 중에 함유되어 있는 당류의 정성 및 정량적 분포를 모니터링 하는 것은 해당 산물의 영양학적 측면은 물론 제품의 특성화와 구성성분의 규격화로 생산품의 품질관리를 효율적으로 수행할 수 있는 장점이 있는데, 이러한 성분 조사는 우리들이 많이 애용하는 벌꿀에서도 특별한 의미를 가진다. 벌꿀은 구성성분 중 수분을 제외하면 대부분이 당류로 구성되어 있고, 당류 중에서도 과당과 포도당을 포함하는 전화당과 자당의 함량은 우리나라 뿐만 아니라 외국에서도 벌꿀 품질 규격의 척도로 관리되고 있다(1,2).

벌꿀을 구성하고 있는 성분의 조성 및 함량은 밀원별 또는 지리적·환경적 기원별로 다소 차이를 나타내지만, 주성분인 포도당과 과당의 함량은 약 60-75%, 이당류와 올리고당은 5-20% 내외이며, 그 외 수분이 약 20% 정도이고, 약간의 유기산과 페놀성 화합물 그리고 기타 무기 및 유기화합물로 구성되어 있다(3-6).

벌꿀에 존재하는 이당 및 올리고당류에 관한 연구는 주로 당류들의 피크 분리가 우수한 GC와 GC/MS를 이용하여 이루어지고 있는데, Hovath 등(7)은 벌꿀에서 9개의 이당류와 5개의 삼

당류, Gomez Barez 등(8)은 11개의 이당류와 5개의 삼당류의 존재를 확인하였으며, 2004년에 Sanz 등(9)은 16개의 이당류와 9개의 3당류의 정량분석을 보고하였다. Ruiz-Matute 등(10)은 2007년에 벌꿀에 함유되어 있는 새로운 이당류인 inulobiose의 존재를 확인하였다. 최근 Fuente 등(11)은 스페인 꽃꿀에서 현재까지 보고된 당류 중 가장 많은 14개의 이당류와 21개의 삼당류를 보고하는 등, 벌꿀에 함유된 이당류와 올리고당류의 함량에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

한편, 국내 벌꿀의 당류 분석은 단당류인 과당과 포도당, 이당류 중 자당의 함량에 대한 보고가 주를 이루고 있는데(12-14), 이당류와 올리고당류에 대한 연구로는 Kim 등(15)이 capillary GC를 이용하여 토종꿀에서 이당류와 삼당류의 함량을 연구한 보고와 저자 등(16)이 이전 논문에서 이당류와 삼당류에 대한 개선된 분석방법 연구에서 아카시아꿀 및 잡화꿀 8종에서 이당류와 삼당류의 함량을 보고한 바 있으나, 한국산 벌꿀의 밀원별 이당류 및 삼당류의 전반적인 특성을 파악하기에는 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서 우리나라 벌꿀 농가와 시중에 유통 중인 아카시아, 잡화, 밤 그리고 사양꿀을 대상으로, 이들 밀원별 벌꿀이 구성하고 있는 당류들의 함량 분포와 구성 특성을 조사함으로써 한국산 벌꿀의 밀원별 당 구성 특성에 대한 기초자료로 활용하고, 이를 토대로 우리나라 벌꿀에 대한 품질특성 분석과 품질 관리를 위한 지표로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

시약

실험용 시약으로 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane (HMDS) (Tokyo

*Corresponding author: Jong-Bae Kim, Food Analysis Division, Daegu Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Daegu 42183, Korea
Tel: 82-53-760-1240
Fax: 82-53-803-8512
E-mail: bea3772@daegu.go.kr
Received December 2, 2015; revised January 25, 2016;
accepted January 25, 2016

Chemical Industry Co., Tokyo, Japan), trifluoro acetic acid (TFA) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), pyridine, hydroxylamine hydrochloride (Junsei Chemical Co., Tokyo, Japan), methoxyamine hydrochloride (Sigma-Aldrich)는 시약특급을, ethanol, water (Fisher Scientific Inc., Pittsburgh, PA, USA) 등은 HPLC급을 사용하였다.

당류 표준품

당류 표준품으로는 α -D-Glc-(1,2)- β -D-Fru (sucrose), α -D-Glc-(1,1)- α -D-Glc (α,α -trehalose), α -D-Glc-(1,1)- β -D-Glc (α,β -trehalose), β -D-Glc-(1,4)-D-Glc (cellobinose), α -D-Glc-(1,4)-D-Fru (maltulose), α -D-Glc-(1,3)-D-Glc (nigerose), α -D-Glc-(1,3)-D-Fru (turanose), α -D-Glc-(1,4)-D-Glc (maltose), α -D-Glc-(1,2)-D-Glc (kojibiose), α -D-Glc-(1,6)-D-Fru (palatinose), β -D-Glc-(1,6)- β -D-Glc (gentiobiose), α -D-gal-(1,6)-D-Glc (melibiose), α -D-Glc-(1,6)-D-Glc (isomaltose) 등 이당류 13 종 및 α -Gal-(1,6)- α -Glc-(1,2)-b-Fru (raffinose), β -Fru-(2,1)- β -Fru-(2,1)- α -Glc (kestose), Glc-(1,4)- α -Glc-(1,2)- β -Fru (erlose), α -Glc-(1,3)- β -Fru-(2,1)- α -Glc (melezitose), α -Glc-(1,4)- α -Glc-(1,4)-Glc (maltotriose), α -Glc-(1,6)- α -Glc-(1,4)-Glc (panose), α -Glc-(1,6)- α -Glc-(1,6)-Glc (isomaltotriose) 삼당류 7종은 Sigma-Aldrich 제품을, β -D-Glucopyranosyl-(1,3)-D-glucose (laminaribiose)는 Carbosynth (Compton, Berkshire, UK) 제품을 사용하였다.

시료

벌꿀시료는 강원도 양양의 한 벌꿀농가 (Seorakhoney, Yangyang, Korea)에서 구입한 아카시아꿀 5종, 잡화꿀 5종, 밤꿀 5종과 시중에 판매되고 있는 아카시아꿀 10종, 잡화꿀 10종, 밤꿀 5종, 사양꿀 5종 등 총 45종을 구입하여 실험에 사용하였다.

표준용액, 시료용액, 내부표준물질 용액

이·삼당류 표준용액은 80% ethanol을 사용하여 0.2-1 mg/mL 농도로 조제하였고, 시료 용액은 벌꿀시료 약 0.5 g을 취하여 80% ethanol 25 mL로 용해하였으며, 내부표준물질로 사용한 phenyl- β -D-glucoside (Sigma-Aldrich)는 ethanol을 사용하여 0.5-1.0 mg/mL 농도로 조제하여 실험에 사용하였다.

단당류 분석

식품공전(1)에서 정하고 있는 HPLC 방법을 이용하여 과당과 포도당의 함량을 정량하였다. 즉, 벌꿀시료 1g을 정밀히 달아 100 mL의 메스플라스크에 물 25 mL로 녹여 옮기고, 아세토니트릴로 표선까지 채워 여과한 후 시험용액으로 하였으며, 표준 용액은 과당과 포도당의 표준품을 물에 일정 농도로 제조하여 실험에 사용하였으며 분석 조건은 Table 1과 같다.

이당류 및 삼당류 분석

벌꿀에 함유된 이·삼당류의 정성 및 정량은 Kim 등(16)이 사용한 방법으로 분석하였다. 즉, trimethylsilyl-oxime (TMSO) 유도체화는 내부표준물질과 표준용액 또는 시료를 각각 1 mL씩 취하여 50 mL 공전플라스크에 넣고 40°C의 항온수조에서 진공농축기로 증발 건조시킨 후 시료 건조물에 2.5% hydroxylamine hydrochloride pyridine (Sigma-Aldrich) 용액 1 mL를 넣고 75°C 항온기에서 30분간 반응시킨 후 실온에서 식힌다. 여기에 HMDS 0.9 mL를 넣고 잘 섞은 다음 TFA 100 μ L를 넣고 45°C에서 30분간 반응시킨 다음 실온에서 냉각하고 0.2 μ m 여과기로 여과한 용액을 GC/MS 시험용액으로 하였다. trimethylsilyl-methoxime (TMSMe)

Table 1. The analytical conditions of HPLC for glucose and fructose

Parameter	Condition
Instrument	HPLC system (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)
Column	Carbohydrate column (5 μ m \times 4.6 mm \times 25 cm, Agilent Technologies)
Mobile phase	Acetonitrile:H ₂ O (75:25)
Flow rate	1.0 mL/min.
Detector	Refractive index (RI)
Injection volume	20 μ L

Table 2. The analytical conditions of GC/MS in TMS-oxime and TMS-methoxime sugars

Parameter	Condition
Instrument	Agilent 6890N, 5975C (Agilent Technologies,)
Column	DB-5MSUI (0.25 μ m \times 0.25 mm \times 30 cm, Agilent Technologies)
Oven Temp.	3°C/min, 175°C (5 min) \rightarrow 7°C/min, 245°C (20 min) \rightarrow 315°C (20 min)
Inlet Temp.	250°C
Injection vol.	1 μ L (split, 50:1)
Ion source temp.	250°C
Carrier gas and flow	He, 0.5 mL/min
Electronic voltage	70 EI
Mass range	40-600 m/z
Library	Wiley, NIST

유도체화 역시 내부표준물질과 표준용액 또는 시료를 각각 1 mL씩 취하여 TMSO 유도체화와 동일한 방법으로 증발 건조시킨 후 시료 건조물에 2.5% methoxyamine hydrochloride pyridine용액 1 mL를 넣고 75°C 항온기에서 30분간 반응시킨 후 실온에서 식히고, 여기에 HMDS 0.9 mL와 TFA 100 μ L를 넣고 80°C에서 60분간 반응시켜 실온에서 냉각하고 0.2 μ m 여과기로 여과한 용액을 GC/MS 분석을 위한 시험용액으로 하였으며 분석 조건은 Table 2와 같다.

결과 및 고찰

단당류 함량

Table 3에는 시료로 사용한 밀원별 벌꿀의 과당과 포도당의 함량과 fructose/glucose (F/G) 비를 나타내었다. 표에서 보듯이 과당과 포도당을 포함하는 전화당의 평균함량은 아카시아꿀에서 가장 높은 71.2 \pm 1.05%였으며, 밤꿀에서는 63.2 \pm 1.85%로 가장 낮았다. 시료간의 편차는 잡화꿀에서 다소 높은 경향을 보였으나 식품공전상 벌꿀의 규격 기준인 60% 이상에는 모두 적합하였다. F/G 비는 밀원별에 따라 다소 다른 값을 보였는데, 밤꿀에서 1.90으로 가장 높았으며, 사양꿀에서 1.13으로 가장 낮은 특성을 보였다. 또한, 아카시아꿀과 잡화꿀에서 각각 1.61과 1.46의 평균함량분포를 보였는데, 이 값들은 우리나라 유통 벌꿀의 특성을 연

Table 3. Monosaccharide composition (%) of Korean honey samples

	Acacia		Multi-floral		Chestnut		Artificial	
	Mean±SD	Range	Mean±SD	Range	Mean±SD	Range	Mean±SD	Range
Fructose (%)	43.7±0.87	42.0-45.4	42.1±2.10	37.2-44.1	41.4±1.10	39.7-43.4	36.1±0.84	36.9-34.5
Glucose (%)	27.5±0.75	26.1-28.3	29.1±1.83	24.1-30.2	21.8±1.10	20.7-24.8	31.9±1.33	29.9-33.5
Invert sugar (%)	71.2±2.86	65.1-71.9	71.2±3.26	61.7-69.3	63.2±1.85	60.5-67.5	68.0±2.08	64.4-70.1
F/G ratio ¹⁾	1.59		1.45		1.90		1.13	

¹⁾(F/G) ratio: Fructose/Glucose ratio

구한 Kim 등(13)과 밀원별 방사선동위원소 비를 보고한 Cho 등(17)의 연구와 유사한 결과를 나타내었다. 따라서, F/G 비는 밀원 유래 벌꿀의 특성을 판단할 수 있는 좋은 지표로 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

한편, F/G 비는 꿀의 상품가치를 저하시키는 결정화에 관여하는데, 일반적으로 포도당의 함량이 높고 과당의 함량이 상대적으로 낮을 때 빨리 일어나는 것으로 알려져 있는데 이와 관련된 연구로, Escuredo 등(18)은 꿀의 결정화 실험에서 F/G 비가 낮은 rape 벌꿀과 sunflower 벌꿀에서는 빨리 일어나고, F/G 비가 상대적으로 높은 bramble, chestnut, eucalyptus, heather, acacia와 hon-

eydew 벌꿀에서는 늦게 일어난다고 보고하였는데, 본 연구에서도 F/G 비가 낮은 일부 사양꿀에서 시간이 지남에 따라 결정화를 확인할 수 있었다.

이 · 삼당류의 분리 동정

Kim 등(16)은 이전 보고에서 벌꿀에 존재하는 이 · 삼당류의 정성 및 정량을 위해 13개 이당류와 7개 삼당류 표준품을 이용하여 각각 TMSO과 TSMMe 유도체화 당류를 만들고, GC/MS 상에서 분리되는 단일 피크에 의한 정성 및 정량 분석법을 보고한 바 있다. 본 연구에서는 이당류인 laminaribiose 표준 물질을 추

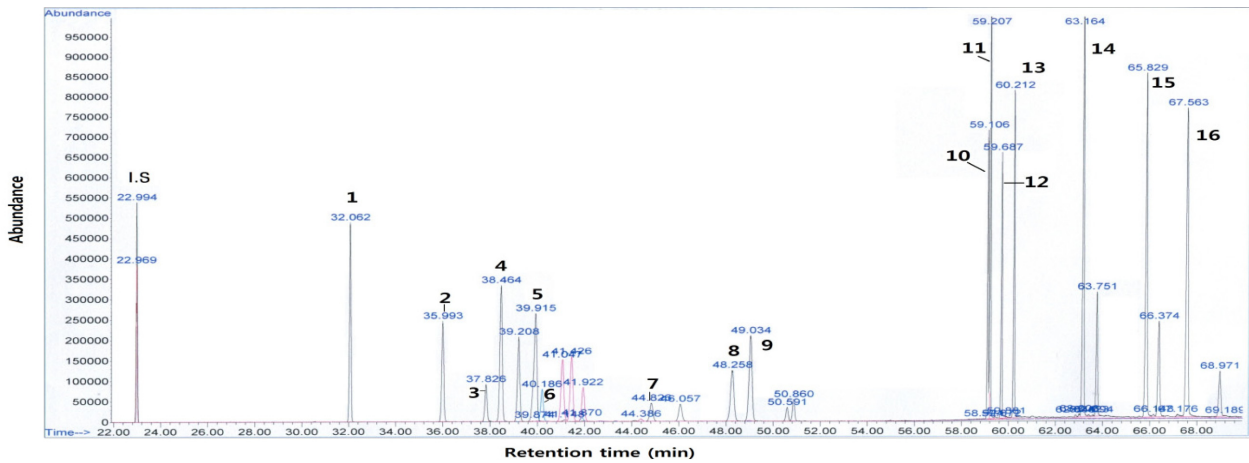


Fig. 1. Chromatogram profiles of 16 TMSO standard sugars. 1: sucrose, 2: α,α-trehalose, 3: α,β-trehalose, 4: cellobiose (E), 5: maltulose (Z), 6: laminaribiose (E), 7: palatinose (E), 8: melebiose (E), 9: isomaltose (E), 10: raffinose, 11: 1-kestose, 12: erlose, 13: melezitose, 14: maltotriose (E), 15: panose (E), 16: isomaltotriose (E), I.S: phenyl-β-D-glucoside

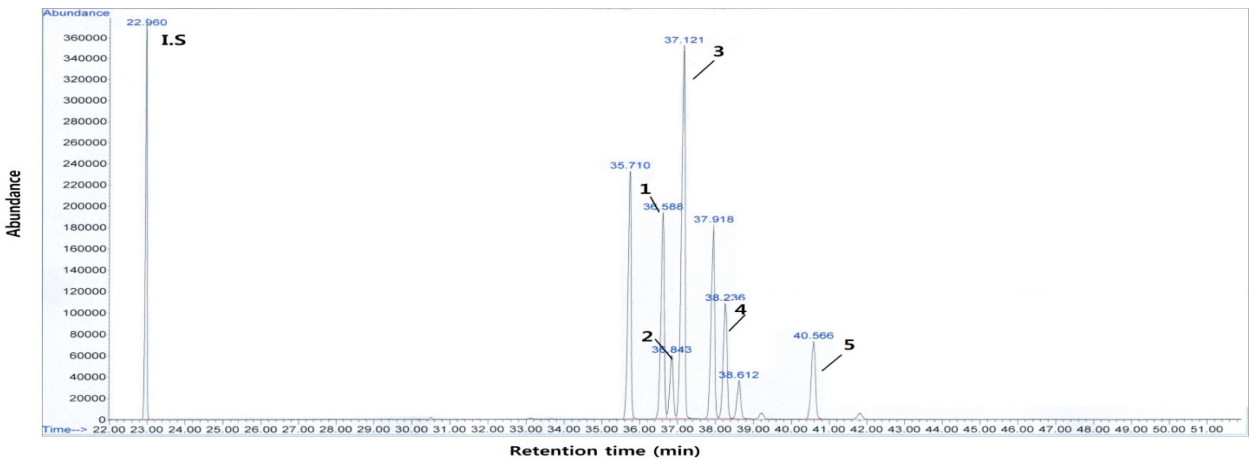


Fig. 2. Chromatogram profiles of 5 TSMMe standard sugars. 1: turanose (E), 2: maltose (Z), 3: nigerose (E), 4: kojibiose (E), 5: gentibiose (E), I.S: phenyl-β-D-glucoside

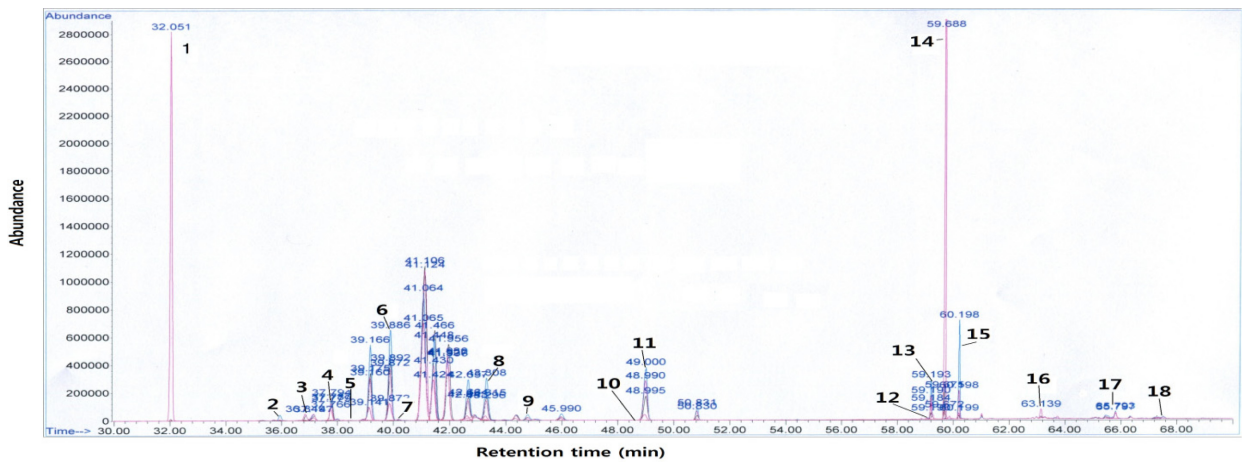


Fig. 3. The separation profiles of TMSO sugars in 4 honey samples (Acacia No. 1, Multi-floral No. 1, Chestnut No. 1, Artificial No. 1). 1: sucrose, 2: α,α -trehalose, 3: inulobiose (E), 4: α,β -trehalose, 5: cellobiose (E), 6: maltulose (Z), 7: laminaribiose (E), 8: trehalulose (Z), 9: palatinose (E), 10: melebiose (E), 11: isomaltose (E), 12: raffinose, 13: 1-kestose, 14: erlose, 15: melezitose, 16: maltotriose (E), 17: panose (E), 18: isomaltotriose (E)

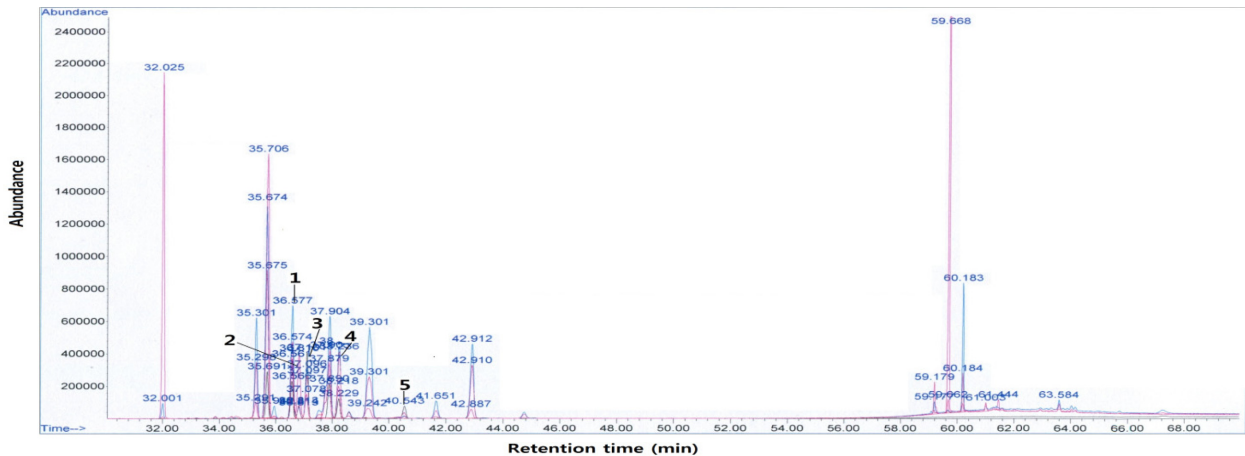


Fig. 4. The separation profiles of TMSMe sugars in honey samples (Acacia No. 1, Multi-floral No. 1, Chestnut No. 1, Artificial No. 1). 1: turanose (E), 2: maltose (Z), 3: nigerose (E), 4: kojibiose (E), 5: gentibiose (E)

가로 확보하여 동일 분석조건에서 분리도를 조사하였다. 그 결과, Fig. 1의 TMSO 유도체화 조건에서 laminaribiose (E)는 maltulose (Z) 바로 뒤에 분리도 (R) 1.5 이상의 피크로 분리되었고, laminaribiose (Z), t_r 41.870는 kojibiose (E), t_r 41.992의 피크와 중복되어 나타났다. 또한, Fig. 2의 TMSMe 유도체화 조건에서 laminaribiose (E)는 maltose (E) 피크뒤에 분리도(R) 1.5 이상의 피크로 분리되었고, laminaribiose (Z)는 nigerose (Z) 피크 뒤에 피크의 겹침이 없이 분리되었다. 하지만, 본 연구에서 시료로 사용한 일부 벌꿀에서 laminaribiose (Z)와 동일한 t_r 에서 동시 용출되는 피크의 존재 가능성이 있는 것으로 나타나, laminaribiose는 TMSO-laminaribiose (E)로 정량하는 것이 좀 더 바람직한 것으로 판단되었다.

Fig. 3과 4는 시료로 사용한 벌꿀 중에서 아카시아꿀, 잡화꿀, 밤꿀과 사양꿀의 각각 시료 1번의 TMSO 및 TMSMe 유도체 당류들의 TIC를 overlap한 것을 보여 준다. 3개의 밀원 유래 벌꿀과 1개의 사양꿀 시료에서 이당류와 삼당류의 분포는 TMSO 당류와 TMSMe 당류에서 정성적으로 유사하고, 정량적 분포도 유사하거나 다양하게 나타남을 볼 수 있었다. 이는 분리된 당류들의 단일 피크 중 이당류인 sucrose와 삼당류인 erlose와 melezitose

의 피크 분리 양상을 보면 보다 명확하게 알 수 있었다.

한편, 저자 등(16)이 이전 보고에서 TMSO 당류 중 미확인 당류로 보고한 t_r 37.305분대의 피크는 그들의 t_r 과 mass spectra 양상이 Ruiz-Matute 등(19)이 벌꿀에 존재하는 새로운 당류로 동정한 inulobiose와 유사한 특성을 보였는데, 비극성 칼럼에서 trehalose의 t_r 근처에서 분리되고 하나의 피크를 생성하는 점과 Ruiz-Matute 등(10)이 보고한 문헌과 본 연구에서 보여준 TIC와 mass spectra의 특성, 즉, m/z 361 ion 보다 조금 더 높은 m/z 307 fragment ion, m/z 437/451 ion의 상대적으로 높은 비, m/z 217, 204, 191 m/z ion의 비 등이 동일하여 inulobiose로 최종 확인하였다. 그 함량은 inulobiose 바로 앞에 분리되는 α,α -trehalose로 정량하였다.

또한, Fig. 3의 t_r 37.064분대의 피크는 대부분의 벌꿀과 잡화꿀 시료에서 inulobiose 보다 다소 작은 함량을 가지고 mass spectra도 유사하여, 해당 피크를 inulobiose (E)로 추정하고, t_r 37.305분대의 피크는 inulobiose (Z)로 판단하였으나, 밤꿀에서 t_r 37.064분대의 피크가 t_r 37.305분대의 피크에 비해 함량이 매우 작거나, 검출되지 않는 수준으로 (E)/(Z) ratio가 일정하지 않아, 미확인 당으로 추정하였으며, mass spectra의 특성으로 보아 2개의 fructose로 구성된 당으로 판단된다.

그리고 t_r 42.935분대와 t_r 43.564분대의 당류는 이전의 보고 (9,11,19,20)에서 t_r 의 분리 패턴과 벌꿀에서의 함량 분포가 Ruiz-Matute 등(10)이 제공한 mass spectra와 본 연구에서 분리된 trehalulose (E)와 (Z)의 spectra가 동일함을 나타내어, 최종적으로 trehalulose로 확인하였으며, 그 함량은 피크 패턴이 유사한 palatinose (Z)로 정량하였다.

이당류 함량

Table 3, 4, 5에서는 본 연구에서 시료로 사용한 45개의 밀원별 벌꿀시료에서 분리된 이당류의 함량을 나타내었다. 표에서 보듯이 분리된 이당류들은 sucrose, α,α -trehalose, inulobiose, α,β -trehalose, maltulose, laminaribiose, nigerose, turanose, maltose, trehalulose, kojibiose, palatinose, gentibiose, isomaltose 등 14종이었으며, cellobiose와 melebiose는 어떤 시료에서도 검출되지 않았다. 하지만 cellobiose의 경우, Sanz 등(9)과 Fuente 등(11)의 연구에서 일부 시료에 미량 검출된다고 보고하였으며, melebiose의 경우도 Sanz 등(9)의 연구에서 미량 함유되어 있다고 보고하고 있다.

이당류 중 우리나라 식품공전에서 규격을 정하고 있는 sucrose는 아카시아꿀, 잡화꿀, 밤꿀에서 평균함량이 각각 0.2, 0.1, 0.01%로 상당히 낮은 분포를 보인 반면에, 사양꿀에서는 평균함량이 $2.58 \pm 2.24\%$ 로 상대적으로 높게 나타났으며, 1개 시료에서는 상대적으로 높은 6.31%의 함량을 보였으나 유통벌꿀의 기준규격 7% 이하에는 모두 적합하였다. 한편, Sanz 등(9)은 10개 시료의 이-

삼당류 정량분석에서 sucrose 평균함량을 0.06%로 보고하였고, Fuente 등(11)도 평균함량이 2.3%인 citrus 벌꿀을 제외하고, eucalyptus 0.5%, echium 0.2%, rosemary 0.5%, heather 0.1%, rosaceae 0.5%, miscellaneous 0.2%의 평균함량을 보인다고 보고하여 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다. 우리나라의 경우 벌꿀의 sucrose 함량은 Kim 등(13)의 국내산 벌꿀의 특성 조사와 Kim 등(21)에 의한 강원지역의 벌꿀을 대상으로 당 함량 연구에서 각각 1.56-4.75, 0.85-3.0%로 보고하여 본 연구 결과와 다소 차이를 보였다. 이러한 결과는 각각의 연구에서 사용한 벌꿀시료의 차이 또는 분석기기의 차이, 즉, GC/MS와 HPLC 칼럼의 분리도의 차이에서 나타날 수 있는 결과라고 판단된다.

밀원유래 벌꿀에서 주요한 이당류인 turanose 평균함량은 2.30-2.72%의 범위를 보였는데, 아카시아꿀과 잡화꿀에서 다소 높았으며 사양꿀에서는 1.25%로 상대적으로 낮았다.

밤꿀에서 maltulose는 3.09%로 가장 높은 함량 분포를 나타내었는데, 이는 2% 이상의 평균함량을 나타낸 turanose, trehalulose, isomaltose와 함께 밤꿀에서 이당류의 함량을 증가시키는 주요 이당류의 하나로 조사되었다. 또한, 밤꿀에서 높은 maltulose의 함량과 상대적으로 낮은 0.01%의 sucrose 평균함량은 밤꿀의 특징을 나타내는 주요 지표성분이 될 수 있을 것으로 판단된다.

아카시아꿀과 잡화꿀에서 평균함량이 1% 이상인 이당류는 turanose, maltose, kojibiose, maltulose였다. 함량 범위가 0.4-0.9%인 이당류는 isomaltose, trehalulose, nigerose, α,β -trihalose였으며, 미량으로 존재하는 이당류는 inulobiose, palatinose, gentibiose,

Table 4. Di- and trisaccharides composition (%) of 15 acacia honey samples

	Acacia honey															Mean±SD
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
sucrose	0.02	0.03	0.36	0.75	0.03	0.09	0.03	0.05	0.07	0.07	0.02	0.11	0.37	0.33	0.63	0.20±0.24
α,α -trehalose	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.37	0.02	0.03	0.03	0.02	0.04±0.09
inulobiose	0.15	0.12	0.16	0.22	0.15	0.11	0.13	0.03	0.22	0.23	0.48	0.39	0.39	0.40	0.31	0.23±0.13
α,β -trehalose	0.66	0.46	0.29	0.46	0.39	0.31	0.40	0.41	0.56	0.49	0.61	0.35	0.33	0.30	0.16	0.41±0.13
cellobiose	¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
maltulose	2.10	1.37	0.73	1.25	1.03	1.06	1.08	1.32	1.64	1.14	1.47	0.74	0.81	0.84	0.42	1.13±0.42
laminaribiose	0.04	0.04	0.01	0.05	0.05	0.01	0.01	0.03	0.08	0.06	0.07	0.08	0.05	0.05	0.10	0.05±0.03
nigerose	0.57	0.49	0.35	0.55	0.38	0.36	0.42	0.48	0.59	0.62	0.41	0.29	0.37	0.28	0.16	0.42±0.13
turanose	3.38	2.31	1.61	2.21	1.93	2.6	2.14	2.86	2.59	2.52	2.23	1.88	2.17	2.34	1.78	2.30±0.45
maltose	1.62	1.20	1.54	2.35	1.74	1.97	1.56	1.87	1.77	2.15	1.27	1.31	1.85	2.58	1.78	1.77±0.39
trehalulose	0.96	0.58	0.22	0.39	0.42	0.46	0.43	0.73	0.72	0.53	0.84	0.32	0.41	0.37	0.15	0.50±0.23
kojibiose	1.68	1.37	0.86	1.46	1.15	1.03	1.13	1.40	1.55	1.59	1.23	0.74	0.94	0.63	0.32	1.14±0.39
palatinose	0.20	0.12	0.06	0.09	0.08	0.09	0.08	0.13	0.14	0.13	0.11	0.06	0.07	0.06	0.03	0.10±0.04
gentibiose	0.03	0.06	0.07	0.13	0.05	0.02	0.05	0.01	0.11	0.12	0.08	0.10	0.09	0.07	0.05	0.07±0.04
melibiose	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
isomaltose	0.93	0.59	0.23	0.44	0.44	0.35	0.38	0.59	0.7	0.48	0.54	0.2	0.23	0.15	0.09	0.42±0.23
Sum of disaccharide	12.4	8.76	6.51	10.4	7.86	8.48	7.86	9.92	10.8	10.2	9.73	6.59	8.11	8.43	6.00	8.79±1.76
raffinose	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-kestose	0.05	0.01	0.02	0.02	0.05	0.02	0.03	0.06	0.02	0.03	0.02	-	0.01	0.01	0.01	0.02±0.02
erlose	0.24	0.13	1.09	1.11	0.54	1.69	0.27	0.88	0.28	0.45	0.06	0.22	0.53	2.43	1.32	0.75±0.67
melezitose	0.04	-	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.04	0.03	0.04	-	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02±0.01
maltotriose	0.04	0.02	0.04	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.02	0.03	0.08	0.04	0.04±0.02
panose	0.12	0.06	0.04	0.06	0.07	0.06	0.06	0.08	0.09	0.06	0.09	0.04	0.05	0.05	0.02	0.06±0.02
isomaltotriose	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.04	0.00±0.01
Sum of trisaccharide	0.49	0.22	1.21	1.24	0.72	1.85	0.4	1.09	0.46	0.62	0.20	0.29	0.63	2.63	1.44	0.90±0.68
Total	12.9	9.0	7.70	11.6	8.60	10.3	8.30	11.0	11.2	10.8	9.90	6.88	8.74	11.1	7.44	9.7±1.75

¹⁾-. Not detected

Table 5. Di- and trisaccharides composition (%) of 15 multi-floral honey samples

	Multi-floral honey															Mean±SD
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
sucrose	0.07	0.02	0.02	0.01	0.04	0.01	0.02	0.07	0.01	0.06	0.02	0.89	0.25	0.02	0.05	0.10±0.23
α,α -trehalose	0.02	0.18	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.05	0.04	0.03	0.06	0.02	0.02	0.03	0.04±0.04
inulobiose	0.27	0.01	0.12	0.12	0.21	0.03	0.16	0.17	0.12	0.16	0.49	1.52	0.44	0.32	0.61	0.32±0.37
α,β -trehalose	0.51	0.79	0.48	0.47	0.56	0.47	0.67	0.49	0.84	0.36	0.63	0.28	0.30	0.66	0.42	0.53±0.16
cellobiose	¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
maltulose	1.35	2.97	1.29	1.43	1.27	1.31	1.80	1.22	3.0	1.11	1.99	1.10	0.89	1.61	0.72	1.54±0.67
laminaribiose	0.06	0.11	0.07	0.09	0.12	0.1	0.19	0.13	0.19	0.08	0.07	0.10	0.04	0.04	0.11	0.10±0.05
nigerose	0.46	0.91	0.71	0.61	0.58	1.15	0.65	0.55	0.9	0.44	0.55	0.23	0.28	0.6	0.33	0.60±0.25
turanose	2.54	3.33	3.39	2.18	2.26	2.06	2.63	2.13	3.51	1.93	2.96	1.61	1.83	2.68	2.20	2.48±0.59
maltose	1.75	1.44	1.48	1.48	2.17	3.55	1.64	1.76	1.59	1.96	0.90	1.50	1.59	0.74	1.84	1.69±0.63
trehalulose	0.40	1.43	0.49	0.53	0.48	0.67	0.68	0.44	0.53	0.37	1.14	0.14	0.52	1.31	0.44	0.64±0.37
kojibiose	1.18	2.51	1.85	1.50	1.55	1.95	1.77	1.31	2.40	1.10	1.41	0.85	0.78	1.71	0.84	1.51±0.53
palatinose	0.12	0.45	0.13	0.16	0.14	0.17	0.15	0.14	0.47	0.11	0.12	0.11	0.12	0.18	0.07	0.18±0.12
gentibiose	0.08	0.09	0.09	0.15	0.16	0.31	0.08	0.12	0.18	0.10	0.08	0.05	0.06	0.03	0.07	0.11±0.07
melibiose	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
isomaltose	0.48	2.73	0.73	0.79	0.64	1.10	1.20	0.65	1.02	0.49	0.72	0.24	0.36	0.95	0.38	0.83±0.60
Sum of disaccharide	9.29	17.0	10.9	9.50	10.2	12.9	11.7	9.21	14.8	8.31	11.1	8.68	7.48	10.9	8.11	10.7±2.60
raffinose	-	0.01	-	-	-	0.01	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	0.02±0.03
1-kestose	0.04	0.2	0.03	0.05	0.04	0.11	0.03	0.05	0.06	0.05	0.08	0.03	0.04	0.12	0.07	0.07±0.05
erlose	0.45	0.12	0.11	0.02	0.36	0.04	0.28	0.39	0.53	0.56	0.12	0.21	0.54	0.03	0.34	0.27±0.19
melezitose	0.03	2.07	0.05	0.04	0.03	0.79	0.05	0.02	0.05	0.24	-	-	0.05	0.44	0.02	0.26±0.55
maltotriose	0.04	0.06	0.02	0.02	0.03	0.02	0.04	0.04	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03±0.01
panose	0.06	0.21	0.10	0.06	0.08	0.08	0.10	0.08	0.20	0.05	0.15	0.11	0.06	0.10	0.07	0.10±0.05
isomaltotriose	-	0.10	0.10	0.08	0.03	0.08	0.06	0.07	0.11	0.08	-	-	0.01	0.03	0.02	0.05±0.04
Sum of trisaccharide	0.62	2.77	0.41	0.27	0.57	1.13	0.56	0.65	1.06	1.01	0.38	0.38	0.73	0.75	0.55	0.79±0.60
Total	9.91	19.7	11.3	9.81	10.8	14.1	12.2	9.85	15.9	9.32	11.5	9.06	8.21	11.6	8.66	11.5±3.07

¹⁾:- Not detected

laminaribiose, sucrose, α,α -trehalose였다. 벌꿀에서도 주요 이당류를 제외한 미량 이당류들은 전반적으로 유사한 패턴을 보였다.

미량 이당류 중 비환원 이당류인 trehalose는 이성질체 중에서 α,β -trehalose의 함량이 가장 높은 것으로 알려져 있는데, 본 연구에서도 각각의 벌꿀에서의 평균함량은 0.29-0.53%로 0.02-0.07%를 보인 α,α -trehalose 보다 상대적으로 높았다. 본 연구에서 조사되지 않은 β,β -trehalose는 일반적으로 벌꿀에서는 검출되지 않는 것으로 보고되어 있다(9).

한편, 최근 벌꿀시료에서 분리된 이당류인 inulobiose는 본 연구의 모든 벌꿀에서도 함유되어 있었으며, 평균함량은 0.18-0.32%의 분포를 보였다. Ruiz-Matute 등(19)의 연구에서도 inulobiose는 모든 조사 시료에서 0.01-0.61% 정도 함유되어 있는 것으로 보고되어 있다.

사양꿀에서 나타난 이당류들의 특징은 밀원 유래 벌꿀과 비교하여, 상대적으로 높은 maltose와 sucrose, 상대적으로 낮은 maltulose, turanose, isomaltose 분포를 보였으며, 평균함량은 각각 3.52, 2.58%와 0.58, 1.25, 0.2%였다. 이당류의 함량에서 특징적인 사항은 위에서 언급한 바와 같이, 다른 밀원의 벌꿀에 비해 벌꿀은 상대적으로 높은 maltulose, turanose, trehalulose, isomaltose의 함량과 상대적으로 낮은 maltose와 sucrose 함량을 보였다. 사양꿀은 상대적으로 높은 maltose와 sucrose 함량을 보였으며, 상대적으로 낮은 isomaltose의 함량을 보였다. 아울러, 밀원벌 이당류의 평균함량은 벌꿀에서 14.2%로 가장 높았고, 아카시아꿀에서 8.46%로 상대적으로 낮은 분포를 보였다.

삼당류 분석

본 연구의 시료에서 분리된 대표적인 삼당류는 Table 4, 5, 6에서 보듯이 raffinose, 1-kestose, erlose, melezitose, maltotriose, panose와 isomaltotriose였다. 분리된 삼당류 외에 삼당류로 추정되는 피크들이 수개 분리되었지만, 함량이 상대적으로 미미하여 전체 삼당류의 함에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단되어 본 연구에서는 분리된 7개의 삼당류 피크를 정량하여 삼당류의 총량으로 하였다. Ruiz-Matute 등(10)은 크로마토그램 상에서 분리된 t_R 과 spectra를 근거로 하여 25개의 삼당류를 분리하였는데, 주요 삼당류는 erlose와 panose였으며, 그 함량은 각각 100 g당 30-1,214 mg과 17-863 mg으로 보고하였다.

삼당류에서 가장 높은 함량을 보인 erlose는 자당에서 떨어져 나온 포도당이 다른 자당의 glucose-4-position으로 전이되어 생성되는 물질로, invertase에 의해 자당이 전이되는 과정에서 생성되거나 진드기와 같은 곤충류에 의해 생성되어 식물에 묻어 있다가 벌에 의해 수집되어 저장되는 당으로 알려져 있다(22). 본 연구에서 erlose는 아카시아, 잡화, 그리고 벌꿀에서 각각 0.06-2.43, 0.02-0.56, 0-1.15%의 함량 분포를 나타냈지만, 사양꿀에서는 3.10-6.2%로 상대적으로 확연하게 높은 함량 분포를 보였다. 이와 같이 erlose의 높은 함량은 사양꿀의 특성을 나타내는 지표 성분으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 한편, Swallow와 Low(23)는 미국산 벌꿀의 erlose 함량을 0.26-3.43%로 보고하였으며, Kim과 Rhee(15)는 한국산 토종꿀의 erlose 함량을 2.46-4.43%로 보고하였다.

Table 6. Di- and trisaccharides composition (%) of 10 chestnut and 5 artificial honey samples

	Chestnut honey										Mean±SD	Artificial honey					Mean±SD
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		1	2	3	4	5	
sucrose	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01±0.01	2.90	1.64	0.57	1.49	6.31	2.58±2.24
α,α-trehalose	0.09	0.03	0.37	0.06	0.02	0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.07±0.11	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02±0.00
inulobiose	0.23	0.06	0.02	0.07	-	0.25	0.33	0.32	0.44	0.07	0.18±0.16	0.17	0.19	0.18	0.16	0.20	0.18±0.02
α,β-trehalose	0.56	0.36	0.35	0.53	0.33	0.37	0.51	0.74	0.58	0.49	0.48±0.13	0.33	0.31	0.34	0.23	0.24	0.29±0.05
cellobiose	¹⁾ -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
maltulose	3.39	2.37	3.53	3.24	1.25	3.41	2.72	3.22	4.10	3.71	3.09±0.81	0.57	0.53	0.76	0.45	0.57	0.58±0.11
laminaribiose	0.16	0.07	0.25	0.21	0.07	0.05	0.08	0.03	0.07	0.12	0.11±0.07	0.11	0.03	0.08	0.06	0.12	0.08±0.04
nigerose	0.84	0.43	0.67	0.68	0.42	0.76	0.62	0.74	0.51	0.61	0.63±0.14	0.51	0.32	0.36	0.27	0.22	0.34±0.11
turanose	3.0	2.23	2.70	2.58	1.75	3.83	2.49	3.09	2.55	2.98	2.72±0.56	1.39	1.19	1.52	1.0	1.15	1.25±0.21
maltose	1.07	1.31	0.52	0.87	0.91	0.44	0.55	0.90	0.45	0.87	0.79±0.29	3.81	3.25	3.38	3.65	3.5	3.52±0.22
trehalulose	1.63	1.55	2.97	1.71	0.48	2.53	1.83	2.18	3.53	2.74	2.11±0.87	0.14	0.14	0.20	1.92	0.17	0.51±0.79
kojibiose	1.97	1.16	1.22	1.58	1.12	1.49	1.33	1.76	0.98	1.39	1.40±0.31	1.06	0.64	0.81	0.57	0.52	0.72±0.22
palatinose	0.38	0.14	1.18	0.48	0.10	0.40	0.27	0.27	0.65	0.35	0.42±0.31	0.06	0.06	0.11	0.05	0.05	0.07±0.03
gentibiose	0.06	0.04	0.19	0.16	1.07	0.12	0.12	0.08	0.12	0.14	0.21±0.31	0.21	0.08	0.19	0.11	0.14	0.15±0.05
melibiose	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
isomaltose	2.04	1.92	2.90	2.36	1.67	1.63	1.41	1.75	2.73	1.68	2.01±0.50	0.21	0.18	0.30	0.14	0.17	0.20±0.06
Sum of disaccharide	15.4	11.7	16.9	14.5	9.22	15.3	12.3	15.1	16.8	15.2	14.3±2.43	11.5	8.60	8.80	10.1	13.4	10.5±2.0
rafnose	0.01	0.01	0.02	-	0.17	-	0.02	0.01	0.08	0.01	0.03±0.05	-	0.01	0.01	-	0.02	0.01±0.01
1-kestose	0.18	0.16	0.13	0.11	0.15	0.03	0.05	0.13	0.05	0.07	0.11±0.05	0.07	0.02	0.09	0.03	0.19	0.08±0.07
erlose	0.90	0.12	0.01	0.01	0.17	-	1.15	-	-	0.02	0.24±0.42	4.21	3.85	3.10	3.37	6.20	4.15±1.23
melezitose	0.02	0.16	1.30	0.39	8.92	0.02	0.02	0.09	0.09	0.52	1.15±2.76	0.05	0.04	0.08	0.03	0.05	0.05±0.02
maltotriose	0.11	0.04	0.04	0.02	0.02	0.01	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04±0.03	0.12	0.10	0.14	0.08	0.14	0.12±0.03
panose	0.14	0.05	0.05	0.08	0.05	0.08	0.12	0.16	0.14	0.08	0.10±0.04	0.08	0.06	0.13	0.05	0.06	0.08±0.03
isomaltotriose	0.14	0.04	0.30	0.10	0.02	0.06	0.05	0.05	0.09	0.05	0.09±0.08	0.04	0.12	0.17	0.11	0.11	0.11±0.05
Sum of trisaccharide	1.50	0.58	1.85	0.71	9.50	0.20	1.45	0.47	0.48	0.78	1.75±2.78	4.57	4.20	3.72	3.67	6.77	4.59±1.28
Total	16.9	12.3	18.7	15.3	18.7	15.5	13.8	15.6	173	16.0	16.0±2.03	16.1	12.8	12.5	13.8	20.2	15.1±3.19

¹⁾ -: Not detected

삼당류 중 raffinose와 isomaltotriose는 검출되지 않거나 제일 낮은 함량으로 분포하였는데, 아카시아꿀에서는 검출되지 않았고 다른 밀원의 벌꿀에서도 매우 낮은 함량 분포를 보여 Ruiz-Matute 등(10)의 보고와 유사하였다. 그리고 1-kestose, maltotriose와 panose는 모든 벌꿀에 미량으로 고르게 분포하였으며, 그 중 panose의 평균함량은 밀원별 벌꿀시료에서 0.06-0.10% 범위를 보여주었다.

본 연구에서 또 하나의 특징적인 결과는 밤꿀에서 1.15%의 높은 평균함량을 보인 melezitose인데, 이는 밤꿀 시료 10개 중 1개 시료에서 8.92%의 함량을 나타내었기 때문으로, 이 같은 결과는 아카시아꿀의 평균함량보다 약 440배 높은 농도이다. 하지만, 이 시료를 제외한 9개 밤꿀의 평균함량은 0.29%로 잡화꿀의 melezitose 함량과 비슷한 분포를 보여, 밤꿀 시료 간의 편차가 매우 큰 것으로 나타났다.

밀원별 삼당류의 총 함량은 사양꿀>밤꿀>아카시아꿀>잡화꿀 순으로, 이당류와 삼당류의 분포는 같은 밀원의 벌꿀에서도 상대적으로 많은 차이를 나타내었는데, 예를 들면, 위에서 언급한 밤꿀의 melezitose를 제외하고, erlose의 경우, 아카시아꿀에서 0.06-2.43%의 범위를 나타내었고, 밤꿀에서도 0-1.15%의 많은 차이를 보였다. 하지만 사양꿀의 경우 erlose 평균함량이 4.15%로 높게 나타났지만 그 범위는 3.1-6.2%로 상대적으로 큰 차이를 보이지는 않았다.

밀원별로 이당류와 삼당류의 총 함량은 maltulose와 trehalulose 등 이당류의 함량이 상대적으로 높은 밤꿀에서 16.0±2.03%로 가장 높았으며, 2.86%의 sucrose와 4.15%의 높은 erlose 함량을 보

인 사양꿀에서는 15.1±3.19%, 잡화꿀과 아카시아꿀에서는 각각 11.5±3.07%와 9.70±1.75%의 함량을 보였다.

요 약

한국에서 생산 및 유통되고 있는 서로 다른 밀원의 45개 벌꿀(아카시아꿀 15, 잡화꿀 15, 밤꿀 10, 사양꿀 5)을 대상으로, 단당류, 이당류 그리고 삼당류를 TMSO 및 TMSMe 유도체화를 만들어 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 아카시아꿀, 잡화꿀, 밤꿀과 사양꿀에서 전화당의 총 함량은 각각 69.3±2.86, 66.4 ±3.28, 62.4±2.24와 68.0±2.32%였고, F/G 비는 1.61, 1.46, 1.90와 1.13이었다. 벌꿀시료에서 이당류는 약14종을 분리하였으며, 이전의 연구에서 보고된 cellobiose와 melibiose는 모든 벌꿀시료에서 검출되지 않았다. 주요 이당류로는 turanose, maltulose, maltose, trehalulose, kojibiose, isomaltose, nigerose였으며, 꽃꿀에서 미량으로 존재하는 이당류로는 sucrose, α-trehalose, α,β-trehalose, laminaribiose, palatinose, gentibiose 등으로 나타났다. 이당류의 총 함량은 maltulose, turanose, trehalulose의 함량이 높은 밤꿀에서 14.2 ±2.43%로 가장 높았으며, 아카시아 꿀에서 상대적으로 낮은 8.79 ±1.76%였다. 밀원별 벌꿀에서 7종류의 삼당류를 정량분석하였으며, 그 중 erlose는 사양꿀에서 4.59±1.28%로 가장 높았으며, 꽃꿀에서는 0.79-1.75%의 함량분포를 나타내었다.. 이당류와 삼당류의 총 함량은 maltulose와 turanose, trehalulose, isomaltose 등의 함량이 높게 나타난 밤꿀에서 16.0±2.03%로 가장 높았으며, 아카

시아, 잡화꿀과 사양꿀에서는 각각 $9.70 \pm 1.75\%$, $11.5 \pm 3.07\%$ 와 $15.1 \pm 3.19\%$ 의 평균함량 분포를 보였다.

References

1. MFDS. Korean Food Code. Ministry of Food and Drug Safety. Cheongju, Korea. (2011)
2. Codex Alimentarius. Codex Standard for Honey, CODEX STAN 12. Roma, Italy. pp. 1-8 (2001)
3. Kek SP, Chin NL, Yusof YA, Tan SW, Chua LS. Total phenolic contents and colour intensity of Malaysian honeys from the *Apis* spp. and *Trigona* spp. Bees. Agr. Agr. Sci. Proced. 2: 150-155 (2014)
4. da Silva IAA, da Silva TMS, Camara CA, Queiroz N, Magnani M, de Novais JS, Soledade LEB, de Oliveira Lima E, de Souza AL, de Souza AG. Phenolic profile, antioxidant activity and palynological analysis of stingless bee honey from Amazonas, Northern Brazil. Food Chem. 141: 3552-3558 (2013)
5. Surez-Luque S, Mato I, Huidobro JF, Simal-Lozano J, Sancho MT. Rapid determination of minority organic acids in honey by high-performance liquid chromatography. J. Chromatogr. A. 955: 207-214 (2002)
6. Alqarni AS, Owayss AA, Mahmoud AA, Hannan MA. Mineral content and physical properties of local and imported honeys in Saudi Arabia. J. Saudi Chem. Soc. 18: 618-625 (2014)
7. Horvth K, Molmr-Perl I. Simultaneous quantitation of mono-, di- and trisaccharides by GC-MS of their TMS ether oxime derivatives: II. In honey. Chromatographia 45: 328-335 (1997)
8. Grmez Brez JA, Garcia-Villanova RJ, Elvira Garcia S, Gonzalez Params AM. Optimization of the capillary gas chromatographic analysis of mono- and oligosaccharides in honeys. Chromatographia 50: 461-469 (1999)
9. Sanz ML, Sanz J, Matute-Castro I. Gas chromatographic-mass spectrometric method for the qualitative and quantitative determination of disaccharides and trisaccharides in honey. J. Chromatogr. A. 1059: 143-148 (2004)
10. Ruiz-Matute AI, B가eki M, Soria AC, Snaz ML, Martinez-Castro I. Gas chromatographic-mass spectrometric characterisation of tri- and tetrasaccharides in honey. Food Chem. 120: 637-642 (2010)
11. de la Fuente E, Ruiz-Matute AI, Valencia-Barrera RM, Sanz J, Martinez Castro I. Carbohydrate composition of Spanish unifloral honeys. Food Chem. 129: 1483-1489 (2011)
12. Kim JG, Kim MK, Lee SH. Study on the content of oligosaccharides in honey by honey plants. J. Apic. 8: 165-169 (1993)
13. Kim JY, Song HY, Moon JA, Shin MH, Baek SH. Quality properties of honey in Korean commercial markets. Korean J. Food Sci. Technol. 46: 432-437 (2014)
14. Paik WK, Kwak AK, Lee ML, Sim HS. Studies on the chemical characteristics of jujube (*Zizyphus jujube* var. *inermis*) and snowbell (*Styrax japonica*) honey produced in Korea. J. Apic. 29: 125-135 (2014)
15. Kim ES, Rhee CO. Analysis and quantitation of di- and trisaccharides in native-bee honeys using capillary gas chromatography. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 605-611 (1995)
16. Kim JB, Jang ES, Kim IS, Lee HJ, Lee HJ, Seo HS, Park NP. An improved analytical method for the determination of qualitative and quantitative characteristics of di- and trisaccharides in honey using by GC and GC/MS. Korean J. Food Sci. Technol. 47: 27-36 (2015)
17. Cho YJ, Kim JY, Chang MI, Kang KM, Park YC, Kang IH, Do JA, Kwon KS, Oh JH. A study on stable isotope ratio of circulated honey in Korea. Korean J. Food Sci. Technol. 44: 401-410 (2012)
18. Escuredo O, Dobre I, Fernandez-Gonzalez M, Carmen Seijo M. Contribution of botanical origin and sugar composition of honeys on the crystallization phenomenon. Food Chem. 149: 84-90 (2014)
19. Ruiz-Matute AI, Sanz ML, Martinez-Castro I. Use of gas chromatography-mass spectrometry for identification of a new disaccharide in honey. J. Chromatogr. A. 1157: 480-483 (2007)
20. de la Fuente E, Sanz ML, Martinez-Castro I, Sanz J. Development of a robust method for the quantitative determination of disaccharides in honey by gas chromatography. J. Chromatogr. A. 1135: 212-218 (2006)
21. Kim BN, Kim TJ, Cheigh HS. Minerals, HMF and vitamins of honey harvested in Kangwon area. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 23: 675-679 (1994)
22. Echigo T, Takenaka T. Changes in erlose contents by honeybee invertase. Agr. Biol. Chem. Tokyo 37: A14-A14 (1973)
23. Swallow KW, Low NH. Analysis and quantitation of the carbohydrates in honey using high performance liquid chromatography. J. Agr. Food Chem. 38: 1828-1832 (1990)