

천연꿀과 사탕꿀의 성분 분석

김세건 · 홍인표 · 우순옥 · 장혜리 · 장재선* · †한상미

국립농업과학원 농업생물부 잠사양봉소재과, *가천대학교 식품영양학과

Chemical Composition of Korean Natural Honey and Sugar Fed Honey

Se Gun Kim, In Phyong Hong, Soon Ok Woo, Hye Ri Jang, Jae Seon Jang* and †Sang Mi Han

Dept. of Agricultural Biology, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju 54863, Korea

*Dept. of Food & Nutrition, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

Abstract

In this study, we investigated and compared some chemical properties of Korean natural honeys and sugar-fed honeys for their quality characteristics. The natural honey samples were monofloral from chestnut and acacia flowers, and the sugar-fed honey samples were collected from honeybees feeding on sugar cane and sugar beet. The chemical properties of the honey samples, such as moisture, total protein, total lipids, ash, carbohydrate, minerals, vitamins, and free amino acids were determined. The moisture content was $18.5 \pm 0.9\%$ in natural acacia honey, $17.2 \pm 0.9\%$ in natural chestnut honey, $19.6 \pm 0.9\%$ in sugar cane-fed honey, and $24.8 \pm 0.9\%$ in sugar beet-fed honey. The total protein and ash contents were the highest in natural chestnut honey. Maltose and sucrose were not detected in natural honeys but were detected at 2~7% in sugar-fed honeys. The vitamin, mineral, and free amino acids contents of natural honeys were higher than sugar-fed honeys. The natural chestnut honey is the highest in honeys. These results confirmed that the quality of natural honey was better than that of sugar-fed honey. Also, the vitamin, mineral, and free amino acids contents are potential characteristics for distinguishing between natural and sugar-fed honeys.

Key words: honey, carbohydrate, mineral, vitamin, free amino acids

서 론

벌꿀은 인류가 발견한 가장 오래된 감미료로서 우리 식생활에 중요한 역할을 해왔을 뿐만 아니라, 의약품이나 화장품의 원료로도 널리 사용되어 왔다(Ediriweera 등 2012). 벌꿀은 포도당과 과당을 주성분으로 하는 단당류이기 때문에 체내 장벽에서 직접 흡수되어 영양가치가 높아 피로회복에 현저한 효과가 있다고 알려져 있다(Bogdanov 등 2008; Ediriweera 등 2012).

벌꿀의 주성분인 당류와 수분이 80% 이상을 차지하고 있으나, 밀원에서 유래된 유기화합물은 밀원식물이 서식하는 지역의 토양과 기후에 따라 동일한 밀원이라도 차이를 나타

나는 것으로 알려져 있다(Ediriweera 등 2012). 또한 이러한 성분의 차이는 벌꿀의 생리활성에도 차이를 유발하는 것으로 보고되어 있다. 따라서 각 국가에서는 자국 내에서 생산되는 벌꿀의 성분과 효능에 대한 연구가 매우 활발히 이루어지고 있으며, 마누카꿀과 같은 그 지역 고유의 특성을 나타내는 벌꿀을 개발하여 상품화하고 있는 추세이다. 수년간 벌꿀의 가격 및 소비는 정체상태인 반면, 기후변화와 산업화 등으로 인한 밀원 감소로 양봉농가의 경제적 어려움이 가중되고 있다. 또한 FTA 등 농업개방으로 베트남과 같은 국가의 저가 벌꿀을 비롯하여 마누카꿀과 같은 고가의 벌꿀까지 수입됨으로써 국내 양봉산업이 위기에 직면해 있다. 우리나라는 벌꿀 생산비가 높은 국가 중의 하나로 고품질 벌꿀을 생산하여

† Corresponding author: Sang Mi Han, Dept. of Agricultural Biology, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju 54863, Korea. Tel: +82-63-238-2896, Tel: +82-63-238-3832, E-mail: sangmih@korea.kr

소비자로부터의 신뢰 확보와 해외수출을 위한 기반을 마련하는게 시급하다.

우리나라의 식품공전과 Codex, EU 규정 등 세계 각국의 벌꿀에 대한 정의는 ‘꿀벌들이 꽃꿀, 수액 등 자연물을 채집하여 벌집에 저장한 벌집꿀과 이것에서 채밀한 벌꿀’을 주요 골자로 한다(Codex 2001; European Commission 2015; KFDA 2016). 최근 식품공전 개정을 통해 벌꿀의 유형에 꿀벌의 생존을 위해 설탕으로 사양한 후, 채취한 벌집꿀과 벌꿀을 포함하도록 하였다(KFDA 2016). 사양벌꿀이 식품공전에 포함됨으로써 기존에 천연벌꿀을 생산해오는 양봉농가와 소비자의 선택에 혼란을 초래할 수 있을 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 생산되는 천연벌꿀과 사양꿀의 성분을 분석하고, 영양학적인 차이점을 구명하고자 실시하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 천연벌꿀은 2014년과 2015년에 걸쳐 국내에서 채취한 밤꿀과 아카시아꿀을 한국양봉농협을 통해 구입하여 사용하였고, 사양벌꿀은 로얄젤리를 생산하는 양봉농가로부터 사탕수수 설탕을 사양한 사양벌꿀과 사탕무우 설탕으로 사양한 사양벌꿀을 각각 구입하여 사용하였다(Table 1).

2. 일반성분 분석

시료 중의 수분 함량은 AOAC법(2010)으로 무게를 잰 후 Dry oven(Wiseven WOF-105, Daihanscientific, Korea)에서 105°C로 건조하여 정량하는 상압가열건조법으로 반복 측정하였다. 조지방은 Soxhlet 추출기(2050 SOXTEC, FOSS, Sweden)를 사용하여 diethyl ether로 추출하여 정량하였으며, 단백질은 semimicro-Kjeldahl법으로 자동 단백질 분석기(Kjeltec 8400, Foss, Sweden)로 측정하였고, 여기에 꿀의 질소계수 6.25를 곱하여 단백질 함량으로 환산하였다. 조회분은 600°C 회화로

(JSMF-270T, JSR, Korea)에서 건식회화법으로 측정하였다(KFDA 2016).

3. 당 성분 분석

시료 중 5종(fructose, glucose, sucrose, lactose, maltose)의 당에 대한 분석은 Sigma(St.Louis, MO, USA) 제품을 구입하여 표준품으로 사용하였다. 각 시료의 정량분석은 정량한 시료를 50% 에탄올에 용해시켰고, 30분간 초음파로 추출한 후에 3,950×g로 20분간 원심분리(CR-22N, Hitachi, Tokyo, Japan)하였다. 원심분리 후 상층액을 0.2 µm membrane filter(Minisart RC, Sartorius)로 여과하였다. 분석기기는 HPLC(Nanospace SI-2, Shiseido, Tokyo, Japan)와 RI detector(RI-201H, Shodex, Tokyo, Japan)를 사용하였다. 분석컬럼은 Imtakt Unison UK-Amino(250×3.0 mm, 3 µm)로 사용하여 측정하였다(KFDA 2016).

4. 비타민 분석

비타민은 비타민 A, B₁, B₂, B₃, C 그리고 비오틴에 대한 분석을 실시하였다. 표준품은 모두 Sigma사(St. Louis, Mo, USA)로부터 구입하여 사용하였으며, 시약은 HPLC 등급을 사용하였다. 비타민 A의 분석을 위해 벌꿀 시료는 mg 단위로 정확하게 측정하여 검화플라스크에 취하고, ethanol 30 mL, 10% pyrogallol 1 mL와 60% KOH 5 mL를 넣어 환류냉각기가 설치된 water bath에서 30분 동안 비누화 하였다. 비누화가 끝난 후 플라스크를 냉각시킨 후 분액깔대기에 옮겨 분액하였다. 분액깔대기에 petroleum ether 30 mL를 넣고 섞은 후 정치하여, 분리된 petroleum ether 층을 다른 분리 깔대기로 옮겼다(3반복). 분리된 petroleum ether 층을 증발플라스크에 담아 수욕상에서 감압 증발시켰다. 10 mL ethanol을 가한 후 이를 0.2 µm membrane filter로 여과하여 시험용액으로 사용하였다. HPLC(NANOSPACE SI-2, SHISEIDO, Japan)와 FLD detector를 사용하였다. 분석조건은 Table 2와 같다. 비타민 B₁ 분석을 위하여 벌꿀 시료는 mg 단위로 정확하게 측정하였고, 5 mM sodium hexanesulfonate 용액 50 mL를 가하여 30분간 초음파

Table 1. Korean honey samples analysed in study including floral origin and collecting date

Honey	Principal floral origin	Collecting date (year)	Geographic origin	Number of samples
Acacia	<i>Robinia pseudoacacia</i>	2014	Gyeongbuk	5
Acacia	<i>Robinia pseudoacacia</i>	2015	Gyeongbuk	5
Chestnut	<i>Castanea crenata</i>	2014	Chungnam	5
Chestnut	<i>Castanea crenata</i>	2015	Chungnam	5
Sugar cane-fed honey	Sugar cane	2014	Gyeonggi	3
Sugar cane-fed honey	Sugar cane	2015	Gyeonggi	3
Sugar beet-fed honey	Sugar beet	2014	Gyeonggi	3
Sugar beet-fed honey	Sugar beet	2015	Gyeonggi	3

Table 2. HPLC conditions for the measurement of vitamin A, B₁, B₂, C, and niacin in honeys

Classification	Condition				
	Vitamin A	Vitamin B ₁	Vitamin B ₂	Vitamin C	Niacin
Instrument	NANOSPACE SI-2, SHISEIDO, JAPAN	NANOSPACE SI-2, SHISEIDO, JAPAN	NANOSPACE SI-2, SHISEIDO, JAPAN	NANOSPACE SI-2, SHISEIDO, JAPAN	NANOSPACE SI-2, SHISEIDO, JAPAN
Detector	SHISEIDO Fluorescence Detector	PDA detector (Thermo Fisher, USA)	SHISEIDO Fluorescence Detector	PDA detector (Thermo Fisher, USA)	PDA detector (Thermo Fisher, USA)
Analytical column	C18 3.0×150mm	SHISEIDO C18 4.6×250mm	SHISEIDO UG120 C18 4.6×250mm	SHISEIDO MG120 C18 4.6×250mm	SHISEIDO C18 4.6×250mm
Column oven temp.	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C
Mobile phase	90% methanol	5 mM sodium hexanesulfonate:MeOH 35:65	10 mM NaH ₂ PO ₄ :MeOH 75:25	0.05 M KH ₂ PO ₄ :ACN 98:2	5 mM sodium hexanesulfonate:MeOH 35:65
Flow rate	0.5 mL/min	1 mL/min	0.8 mL/min	0.5 mL/min	1 mL/min
Wave length (nm)	EX 340 nm, EM 460 nm	270 nm	EX 445 nm, EM 530 nm	254 nm	270 nm

진탕기로 추출한 후 50 mL로 정용하고, 3,000 rpm에서 원심 분리하여 상등액을 0.45 µm membrane filter로 여과하여 시험 용액으로 사용하였다. HPLC(NANOSPACE SI-2, SHISEIDO, Japan)와 PDA detector를 사용하였다. 분석 조건은 Table 3과 같다. 비타민 B₂ 분석은 벌꿀 시료를 mg 단위로 정밀히 담아 적당량의 3차 증류수를 가한 다음 75~80°C 온탕에서 20분간 추출하여 50 mL로 정용 후 membrane filter로 여과 후 시험 용액으로 사용하였다. HPLC(NANOSPACE SI-2, SHISEIDO, Japan)와 FLD Detector를 사용하였다(Table 2). 비타민 B₃ 분석은 벌꿀 시료를 mg 단위로 측정하여 5 mM sodium hexanesulfonate 용액을 적당히 가하여 30분간 초음파진탕기로 추출한 후 50 mL로 정용하고, 3,000 rpm에서 원심분리하여 상등액을 0.45 µm membrane filter로 여과하여 시험용액으로 사용하였다. HPLC (NANOSPACE SI-2, SHISEIDO, Japan)와 PDA detector를 사용하였다(Table 3). 비타민 C의 분석은 벌꿀을 5% metaphosphoric acid(Wako) 20 mL로 시료를 균질화(Ultra-Turrax T25, IKA Labo, Germany)하여 총량 50 mL까지 정용 후, 초음파추출기로 30분간 추출 후 refrigerated centrifuge(5804R, Eppendorf, Germany) 12,500×g 로 10분간 원심분리한 뒤 상등액을 취하여 0.45 µm filter로 여과하여 시험용액으로 하였다. HPLC(NANOSPACE SI-2, SHISEIDO, Japan)와 PDA detector를 사용하였다(Table 3). 비오틴 분석을 위하여 벌꿀 시료는 0.1% H₃PO₄ 용액으로 정용하여 30분간 초음파 후, 강하게 진탕 후 15,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 0.45 µm membrane filter로 여과 후 시험용액으로 사용하였다. Switching valve system HPLC와 PDA detector를 사용하였다. 분석조건은 Table 3과 같다.

5. 무기물 분석

벌꿀 내 무기물 성분 분석을 위하여 벌꿀 시료 20 g을 취해 80°C에서 예비 건조하고, 450~550°C에서 회화하였다. 회분에 염산 10 mL를 가하여 상온에서 4시간 동안 반응시킨 후 반응액을 여과지(Whatman No. 5A)로 여과 후 50 mL volumetric flask에 정확히 정용하여 시험용액으로 사용하였다. 무기물의 표준품은 accu standard를 사용하였고, Table 4와 같은 조건으로 벌꿀의 무기물 성분을 분석하였다(AOAC 2010).

6. 아미노산 분석

벌꿀의 아미노산 분석을 위하여 건식분해법을 사용하여 전 처리하였다. 벌꿀 약 5~20 g을 취해 80°C에서 예비 건조한 후 450~550°C에서 회화하였다. 얻어진 회분을 염산(1+1) 10

Table 3. HPLC conditions for the measurement of biotin in honeys

Classification	Condition
Instrument	NANOSPACE SI-2, SHISEIDO, JAPAN
Detector	PDA detector (Thermo Fisher, USA)
Analytical column	Preparation: MF SCX, SG80(150 mm×4.6 mm) Extraction: C18 UG120V(35 mm×2.0 mm), Analysis: C18 UG120V(250 mm×1.5 mm)
Column oven temp.	40°C
Mobile phase & flow rate	Preparation: 0.1% H ₃ PO ₄ 0.5 mL/min Analysis: 11% ACN by 0.1% H ₃ PO ₄ 0.1mL/min

Table 4. ICP_OES conditions for the measurement of minerals in honeys

Classification	Condition
Instrument	Optima 8300, Perkin Elmyer, USA
RF power	1,300 W
Gas flow rate	Plasma flow 10 L/min (Argon) Auxiliary flow 0.2 L/min (Argon) Nebulizer flow 0.65 L/min (Argon)
Nebulizer	Concentric nebulizer
Viewing type	Radial, Axial
Wave length	Ca 393.366 nm, Cr 267.716, Cu 327.393, Fe 238.204, K 766.490, Mg 208.271, Mn 257.610, Na 589.592, P 213.617, Zn 206.200, As 188.979, Cd 228.804, Pb 214.423, S 180.669

mL를 가하여 상온에서 3~5시간 반응시킨 후 반응액을 여과지(Whatman No. 5A)로 여과 후 50 mL volumetric flask에 정확히 정용하여 시험용액으로 사용한다. 표준품은 accu standard를 사용하였다. 시스테인, 메티오닌, 트립토판 이외의 아미노산 정량용 시험용액 단백질로서 약 10 mg을 함유하는 검체를 가수분해 시험관에 정밀히 달아 넣는다. 0.05%(w/v) 2-mercaptoethanol을 함유한 6 N 염산을 단백질량에 대하여 약 1,000배량 즉, 10 mL를 가하였다. 드라이아이스·에탄올로 동결한 후 탈기장치에 장착하여 용해, 동결을 수 회 반복하며 충분히 탈기하였다. 봉관하여, 정온가열로에서 110±1℃, 22~24시간 가수분해하고, 종료 후 봉관을 절단하여 즉시 감압하여 40℃에서 농축 건조하여 염산을 제거하였다. 염산을 최대한 제거하기 위하여 잔사에 물을 가해 다시 농축 건조한 후 0.2 N 구연산나트륨 완충액(pH 2.2) 또는 0.02 N 염산용액으로 일정량으로 만들어 시험용액으로 하였다. 침전이 있는 경우에는 membrane filter를 사용하여 여과하였다. 시스테인, 메티오닌 아미노산 정량용 시험용액은 단백질 약 10 mg 함유하는 검체를 정밀히 달아 미리 0℃로 냉각시켜 놓은 과개미산 용액 10 mL를 가하여 단백질이 가용성인 경우 0℃에서 4시간, 불용성인 경우 0℃에서 하룻밤 방치한다. 방치 후 공기를 흡입하고 소량의 물을 가해 동결 건조하였다. 잔사를 0.05%(v/v) 2-mercaptoethanol 함유의 6 N 염산 10 mL를 사용하여 가수분해 시험관으로 옮겼다. 동결한 후, 탈기장치에 장착하여 충분히 탈기한 후 봉관하여 110±1℃에서 18시간 분해한다. 이하 방법은 시스테인, 메티오닌, 트립토판 이외의 아미노산 정량용 시험용액에 따라 시험용액을 조제하였다. 트립토판 정량용 시험용액은 단백질 10 mg을 함유하는 검체를 가수분해 시험관에 정밀히 달아 넣고, 가용성 전분 100 mg을 가한 다음 4.2 N 수산화나트륨용액 3

mL를 가하였다. 동결시킨 후, 탈기장치에 장착하여 충분히 탈기하고 밀봉하여 135±1℃에서 22시간 가수분해하였다. 가수분해 후 봉관을 잘라 열고 6 N 염산으로 중화하여 0.2 N 구연산나트륨완충액(pH 4.25)으로 일정량을 만들어 시험용액으로 하였다. 용액이 탁한 경우 30,000~40,000 rpm에서 30 분간 원심분리하여 상등액을 취하였다. Table 5와 같은 조건으로 분석하였다(AOAC 2010).

7. 통계처리

실험에서 얻어진 결과의 통계적 유의성은 SPSS(23.0 version, IBM, Armonk, NY, USA) 통계 프로그램을 이용하여 분석하였으며, 그 결과는 평균±표준편차로 표시하였다. 실험군간의 평균에 대한 유의성은 analysis of variance (ANOVA)의 Duncan's multiple range test를 이용하여 $p < 0.05$ 에서 검증하였다.

결과 및 고찰

1. 일반성분의 분석

국내에서는 천연꿀과 사양꿀 수분 함량의 기준은 20.0% 이하로 동일하며, 이는 Codex 규정과도 일치한다(Codex 2001; KFDA 2016). 본 연구에서도 천연 아카시아꿀과 밤꿀의 수분함량은 각각 18.5, 17.2%로 적합하였으나, 사탕무우 사양벌꿀에서는 24.8%로 수분함량이 매우 높게 나타났으며, 수분함량 기준을 초과하였다(Table 6). 그러나 사탕수수 사양벌꿀에서는 19.6%로 수분함량이 적합하였으나, 수분함량은 양봉농가에서 또는 가공 판매 시에 농축 과정을 거치게 되면 충분히 수분함량을 조절할

Table 5. HPLC conditions for the measurement of free amino acid in honeys

Classification	Condition
Instrument	HITACHI, L-8900(JAPAN)
Detector	VIS 570 nm / 440 nm
Analytical column	#2622SC PF column (4.6×60 mm)
Mobile phase	Na buffer set (pH-1, pH-2, pH-3, pH-4, pH-RG)
Reaction buffer	Ninhydrin
Injection volume	20 µL
Flow rate	0.40 mL/min
Reaction flow rate	0.35 mL/min
Column oven temp.	57℃
Reaction temp.	135℃

Table 6. Moisture, protein, lipid, and ash content in Korean honeys

Physicochemical parameter (%)	Natural nector		Sugar-fed	
	Acacia honey	Chestnut honey	Sugar cane	Sugar beet
Moisture	18.5±0.900 ^a	17.2±0.900 ^a	19.6±1.900 ^a	24.8±2.900 ^b
Total protein	0.13±0.001 ^a	0.46±0.006 ^c	0.06±0.001 ^b	0.13±0.003 ^a
Total lipid	0.01±0.003 ^a	0.02±0.003 ^a	0.01±0.000 ^a	0.05±0.001 ^b
Ash	0.04±0.005 ^a	0.48±0.020 ^c	0.04±0.001 ^a	0.03±0.001 ^a

¹⁾ Data are presented as mean±S.D. of three independent experiments.

²⁾ Different letters indicate significant difference ($p<0.05$).

수 있어 벌꿀 품질관리에 주요 항목으로 정하기 어렵다.

총단백질과 총지방 함량에 대한 기준은 식품공전이나 Codex에는 규정하지 않았으나, 영양학적 측면에서 천연벌꿀과 사양꿀에 대해 분석하였다. Table 6에서와 같이 천연 벌꿀에서 총단백질 함량이 유의하게 높게 함유되어 있는 것으로 확인되었으며, 천연 아카시아꿀과 사탕무우 사양 벌꿀은 각각 0.13%로 동일하였다. 사탕수수 사양 벌꿀에서는 0.06%로 낮게 함유되어 있었으나, 천연벌꿀과 사양벌꿀 간의 성분 차이로 규정하기는 어려우나, 천연 벌꿀에서는 밀원에 따른 총단백질 함량에 차이는 존재하는 것으로 사료되었다(Lachman 등 2007).

총지방 함량은 천연벌꿀과 사양벌꿀간의 유의한 차이는 확인되지 않았으나, 사탕무우 사양벌꿀에서 다소 높게 함유되어 있는 것으로 확인되었다(Table 6). 벌꿀의 회분 함량은 국내 식품공전에서는 천연꿀과 사양꿀 모두 0.5% 이하로 규정하였으며, Codex에서도 0.5% 이하로 규정하였다(Codex 2001; KFDA 2016). 벌꿀은 미량의 회분을 함유하는데, 밀원에 따라 현저하게 차이가 있는 것으로 알려져 있으며, 아카시아꿀이 가장 낮고, 밤꿀이 가장 함량이 높은 것으로 알려져 있다(Lee 등 2007). 본 연구에서도 천연 아카시아꿀과 사양꿀의 회분 함량은 모두 0.04% 이하로 검출되었으나, 천연 밤꿀에서는 0.48%

로 유의하게 높게 함유하고 있는 것으로 확인되었다. 회분 함량에 있어서는 천연꿀과 사양꿀의 차이보다는 밀원에 따른 함량 차이로 사료되었다. 이상의 결과로 천연꿀과 사양꿀의 수분, 총단백질, 총지질 및 회분 함량에 있어 유의한 차이는 확인되지 않았으며, 천연꿀의 밀원에 따라 총단백질과 회분 함량에 차이가 발생하는 것으로 사료되었다.

2. 당 성분 분석

벌꿀의 당 성분은 포도당과 과당과 같은 전화당으로 이루어져 체내 흡수가 빠르다는 점에서 좋은 에너지원으로 사용되고 있다. 국내 식품공전에는 천연벌꿀과 사양꿀 모두 전화당 함량을 60.0% 이상, 자당 함량은 7.0% 이하로 규정하고 있다. Codex 규격에서도 감로꿀을 제외하고는 전화당 함량을 60.0% 이상, 자당 함량은 밀원에 따라 세분화하여 규정하고 있다. 알팔파, 아카시아, 감귤, 유칼립투스 등의 밀원에서 얻어진 벌꿀의 자당함량은 10% 이하, 라벤더와 보야지꿀에서는 15% 이하, 그 이외의 벌꿀은 모두 5% 이하로 규정하고 있다(Codex 2001; KFDA 2016).

천연 아카시아꿀과 밤꿀의 전화당 함량은 각각 72.7, 64.4%였으며, 말토스와 자당은 전혀 검출되지 않았으나(Table 7). 사

Table 7. Carbohydrate content in Korean honeys

Sugars (%)	Natural nector		Sugar-fed	
	Acacia honey	Chestnut honey	Sugar cane	Sugar beet
Fructose	44.1±3.1 ^a	41.6±2.6 ^a	32.6±1.6 ^b	36.7±2.3 ^b
Glucose	28.6±1.3 ^a	22.8±1.6 ^a	27.2±0.9 ^a	26.9±1.9 ^a
Maltose	0.00	0.00	2.95±1.6	1.10±0.9
Sucrose	0.00	0.00	2.05±1.1	1.17±1.3
Invert sugar (fructose+glucose)	72.7±3.9 ^a	64.4±4.2 ^b	59.8±1.3 ^b	63.0±1.1 ^b
Fructose/glucose ratio	1.5±0.05 ^a	1.8±0.09 ^a	1.2±0.01 ^a	1.4±0.03 ^a

¹⁾ Data are presented as mean±S.D. of three independent experiments.

²⁾ Different letters indicate significant difference ($p<0.05$).

탕수수 사탕꿀과 사탕무수 사탕꿀에서 전화당 함량은 각각 59.8, 63%로 사탕수수 사탕꿀에서 식품공전 규격인 전화당 함량 60%에는 다소 미치지 못하였으나, 시료간에 차이가 있어 천연꿀과 사탕꿀의 구분하기 위한 항목으로는 적합치 않았다 (Table 7). 그러나 천연꿀에서는 전혀 검출되지 않은 맥아당과 자당이 사탕꿀의 모든 시료에서는 2~7% 가량 분석되었다(Table 7). 검출 함량은 국내 식품공전과 Codex 규정을 벗어나지는 않으나, 천연꿀과 사탕꿀의 성분 차이를 구분할 수 있는 주요 지표로 활용할 수 있을 것으로 사료되었다.

3. 비타민 분석

벌꿀의 비타민은 밀원에서 유래되며, 특히 벌꿀 내 포함되어 있는 화분에 의해 비타민의 종류와 함량이 결정되는 것으로 알려져 있다(Hardak 등, 1942). 따라서 벌꿀의 비타민 성분과 함량은 지역과 밀원에 따라 다르며(Hoyle E 1928; Ciulu 등 2011), 비타민 B₃, B₅, C, 엽산(Folate), 콜린(choline) 그리고 베타인(Betaine) 등이 벌꿀에 존재하는 것으로 보고되었다. 터키와 이탈리아 등 유럽에서 채취된 벌꿀에서는 비타민 C와 E 성분이 포함되어 있다고 보고되어 있다. 또한 아카시아꿀에서는 비타민 B₁, B₂, B₆ and B₁₂ 성분이 풍부하게 존재한다고 알려져 있다. 국내에서 채취한 천연꿀과 사탕꿀에서는 비타민 B₁, B₂ 그리고 B₃만 확인되었으며, 천연 벌꿀에서 B₃ 성분이 천연 아카시아꿀과 사탕꿀에 비하여 유의하게 많은 함량을 갖고 있는 것으로 확인되었다(Fig. 1). 그러나 유럽에서 채취된 꿀과는 달리 국내에서 채취된 벌꿀과 아카시아꿀에서는 비타민 조성이 다양하지 않는 것으로 확인되었다.

4. 무기물 분석

벌꿀의 무기물 성분 및 함량은 벌꿀의 원산지를 분석하는 데 이용하기 위하여 무기물 프로파일링하고 있다. 무기물 함

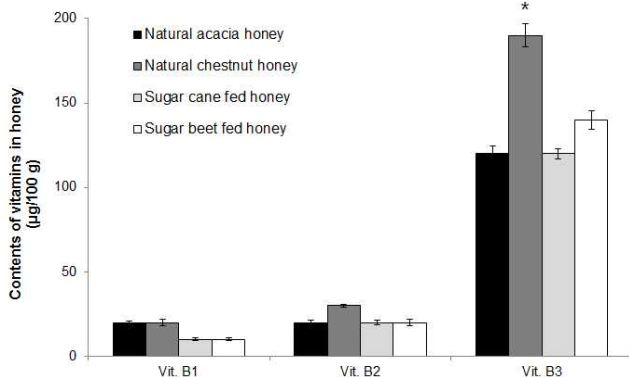


Fig. 1. Content of vitamins in Korean honeys. Data are presented as mean±S.D. of three independent experiments.

* indicate a significant difference with $p < 0.05$.

량은 원산지뿐만 아니라, 밀원, 벌꿀 채집지역의 환경오염 상태, 온도 등을 파악하는 데에도 중요한 지표로 이용되고 있다. 벌꿀은 다른 벌꿀에 비하여 무기물 함량이 대체적으로 많은 것으로 보고되어 있으며, 터키에서 채집된 벌꿀에서는 Na, K, Ca, Fe, Cu, Zn, 그리고 Mn이 확인되었으며, 특히 K와 Ca의 함량이 매우 높은 것으로 보고되어 있다(Kucuk 등 2007). 또한 체코 지역의 천연벌꿀에서는 Al, B, Ca, Cu, Mg, Mn, Ni 및 Zn이 함유되어 있다고 보고되어 있으며, Mg와 Ca의 함량이 높게 검출되었다(Lachman 등 2007). 국내에서도 아카시아꿀의 무기물은 Ca 함량이 가장 높고, Na, K, Mg 함량 순으로 높다고 보고된 바 있다. 벌꿀의 경우는 K 함량이 가장 높으며, Ca, Na, Mg 그리고 P 함량 순으로 높고, Fe 함량이 가장 낮다고 알려져 있다(Jung 등, 2011).

본 연구에서는 천연 아카시아꿀의 경우, K 함량이 가장 높았으며, S, Na, P, Ca, Fe, Zn 그리고 Cu와 Mn이 각각 0.05 mg/100 g으로 가장 낮았다. 천연 벌꿀에서도 K의 함량이 가장 높았으며, Ca, P, Mg, S, Na, Fe, Mn, Zn 함량 순으로 높았고, Cu 함량이 가장 낮았다(Table 8). 무기물 함량에 있어서도 천연 벌꿀은 총 403.14 mg/100 g으로 천연 아카시아꿀의 8배, 사탕꿀의 13배 정도 많이 함유되었으며, 특히 K의 함량은 천연 아카시아꿀의 14배, 사탕꿀의 31배 정도 많이 함유하여 월등한 차이를 나타냈다(Table 8). 벌꿀의 무기물 성분은 밀원이 서식하는 토양의 성분에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있으며(Nasuti 등 2006), 본 연구결과에서도 꽃으로부터 채집된 천연벌꿀에 비하여 설탕 사탕벌꿀에서는 우리나라 봄철 토양에 다량 분포하는 K와 S의 함량이 매우 낮게 나타났으며, 천연 꿀과 사탕꿀을 구별에 활용이 가능할 것으로 사료된다.

Table 8. Concentration of the elements in Korean honeys

Element (mg/100g)	Natural nector		Sugar-fed	
	Acacia honey	Chestnut honey	Sugar cane	Sugar beet
Ca	4.32	17.96	5.77	4.12
Cu	0.05	0.05	0.04	0.04
Fe	1.55	1.8	1.09	0.93
K	24.08	343.99	11.69	10.85
Mg	1.03	10.85	1.18	1.49
Mn	0.05	1.53	0.25	0.15
Na	6.36	3.39	4.23	4.87
P	4.79	12.34	3.74	4.62
Zn	0.94	1.24	0.15	0.14
S	9.76	9.99	3.92	3.86
Total	52.93 ^c	403.14 ^a	32.06 ^d	31.07 ^d

¹⁾ Different letters indicate significant difference ($p < 0.05$).

5. 아미노산 분석

벌꿀은 18종의 유리 아미노산이 존재한다고 알려져 있으나, 영양학적으로 영향을 미치지 않을 정도의 매우 미량으로 0.05~0.1%의 범위의 함량이 포함되어 있으며, 프롤린이 가장 많은 함량을 차지하는 것으로 보고되어 있다(White 등 1962). Table 9에서 보는 바와 같이 천연꿀과 사탕꿀 모두 유리 아미노산 중 프롤린의 함량이 가장 높았으며, 천연 꿀의 유리 아미노산 총 함량은 0.36%, 천연 아카시아꿀은 0.17%로 꿀은 기존에 보고된 유리 아미노산 함량보다도 3배 이상 높은 함량을 갖고 있는 것으로 확인되었다. 그러나 사탕수수 사탕벌꿀과 사탕무수 사탕벌꿀의 유리 아미노산 함량은 천연꿀에 비하여 매우 낮은 값을 보였다(Table 9).

요약 및 결론

본 연구는 2016년 6월 30일 개정된 국내 식품공전에 사양꿀이 포함됨으로써 소비자의 선택에 혼란을 줄이기 위하여 천연꿀과 사양꿀의 성분을 분석하고, 그 차이점을 알아보고자 하였다. 공시 시료는 2014년과 2015년에 거쳐 동일한 지역의 양봉장에서 채취한 천연 꿀과 천연 아카시아꿀 그리고

경기도 지역 양봉농가에서 채취한 사탕수수 사양꿀과 사탕무수 사양꿀에 대한 일반성분, 당류, 비타민, 무기물 그리고 유리 아미노산 성분과 함량을 분석하였다. 천연 아카시아꿀과 꿀의 수분 함량은 18.5%, 17.2% 사탕수수 사양꿀은 19.6% 그리고 사탕무수 사양꿀은 24.8%로 식품공전 수분함량 규정인 20%에 부적합하였다. 총단백질과 총지질 함량은 천연꿀과 사양꿀 간의 차이는 확인되지 않았으나, 천연 꿀의 경우 총단백질 함량과 회분 함량이 높았다. 당류 구성에 있어서도 천연벌꿀에서는 포도당과 과당 이외의 자당과 맥아당이 전혀 검출되지 않았으나, 사양꿀에서는 맥아당과 자당이 모두 검출되었으나, 식품공전 규정인 7.0%를 초과하지 않았으며 전화당 함량도 60% 이상을 보여 규정에는 적합하였다. 밀원의 서식 토양에 영향을 받는 무기물은 천연꿀과 사양꿀 모두 K의 함량이 가장 높았으며, 천연꿀과 사양꿀의 무기물 함량 차이가 매우 컸으며, 향후 원산지 파악 및 천연꿀과 사양꿀 구분에 이용할 수 있을 것으로 사료되었다. 벌꿀 내 비타민 성분은 비타민 B₁, B₂ 그리고 B₃가 확인되었으며, 비타민 B₃는 천연꿀과 사양꿀 간에 차이를 보였으며, 가장 많은 양이 존재하는 것으로 확인되었다. 벌꿀 내 미량으로 존재하는 유리 아미노산은 천연꿀과 사탕무수 사양꿀은 17종이 확인되었으며, 사탕수수 사양꿀에서는 히스티딘을 제외한 16종이 확인되었다. 총 유리 아미노산 함량은 천연꿀과 사양꿀 간에 매우 큰 차이를 보였으며, 천연 꿀은 사양꿀과 비교하여 배 이상 존재하였으며, 유리 아미노산 중 프롤린이 가장 큰 비중을 차지하였다. 이러한 결과로 사양꿀은 식품공전의 규격에는 적합하였으나, 영양학적인 측면에서 당류 조성, 비타민, 무기물 그리고 유리 아미노산 성분 등 천연꿀이 영양학적인 측면에서 우수한 것으로 사료되었다. 향후 천연꿀과 사양꿀에 대한 생리활성에 대한 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업 (과제번호: PJ01083701)의 지원에 의해 수행된 결과입니다.

References

- AOAC. 2010. The Association Official Methods of Analysis. Chapter 44. pp.33-36
- Bogdanov S, Jurendica T, Sieber R, Gallmann O. 2008. Honey for nutrition and health: a review. *Am J Clin Nutr* 27:677-689
- Ciulu M, Solinas S, Floris I, Panzanelli A, Pilo MI, Piu PC, Spano N, Sanna G. 2011. RP-HPLC determination of water-soluble vitamins in honey. *Talanta* 83:924-929

Table 9. Content of free amino acids in Korean honeys

amino acids (%)	Natural nector		Sugar-fed	
	Acacia honey	Chestnut honey	Sugar cane	Sugar beet
Asp	0.021	0.048	0.003	0.005
Thr	0.006	0.011	0.001	0.001
Ser	0.010	0.018	0.002	0.003
Glu	0.016	0.050	0.003	0.004
Gly	0.004	0.011	0.001	0.001
Ala	0.007	0.013	0.001	0.001
Val	0.008	0.014	0.001	0.002
Ile	0.008	0.013	0.001	0.001
Leu	0.014	0.025	0.003	0.003
Tyr	0.008	0.010	0.002	0.001
Phe	0.014	0.032	0.002	0.002
Lys	0.007	0.011	0.001	0.001
His	0.002	0.005	0.000	0.001
Arg	0.004	0.013	0.001	0.001
Pro	0.036	0.072	0.006	0.007
Cys	0.004	0.010	0.002	0.002
Met	0.002	0.005	0.001	0.001
Total	0.171 ^b	0.361 ^a	0.031 ^c	0.037 ^c

¹⁾ Different letters indicate significant difference ($p < 0.05$).

- Ediriweera ERHSS, Premarathna NYS. 2012. Medicinal and cosmetic uses of bee's honey-A review. *AYU (An International Quarterly Journal of Research in Ayurveda)* 33:178-182
- European Commission. 2015. Official Controls and Enforcement. Honey
- Haydak MH, Palmer LS, Tanquary MC, Vivino AE. 1942. Vitamin content of honeys. *J Nutr* 23:581-588
- Hoyle E. 1929. The vitamin content of honey. *Biochem J* 23:54-60
- Korea Food & Drug Administration (KFDA). 2016. Food Standard Code. Osong, Korea
- Kucuk M, Kolauli S, Karaoglu S, Ulusoy E, Baltaci C, Candan F. 2007. Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia. *Food Chem* 100:526-534
- Lachman J, Kolihoiva D, Miholova D, Kosata J, Titera D, Kult K. 2007. Analysis of minority honey components: Possible use for the evaluation of honey quality. *Food Chem* 10:973-979
- Lee SM, Hong JY, Park EJ, Kim JI. 2007. Analysis of important quality-related component in honeys collected in Incheon Metropolitan area. *Korean J Vet Serv* 30:23-32
- Nasuti C, Gabbianelli R, Falcioni G, Cantalamessa F. 2006. Antioxidative and gastroprotective activities of anti-inflammatory formulations derived from chestnut honey in rats. *Nutr Res* 26:130-137
- White JW, Riethof ML, Subers MH, Kushnir I. 1962. Composition of American honeys. *Tech Bull* pp.1261. USDA

Received 29 July, 2016
Revised 31 January, 2017
Accepted 07 February, 2017