



## 여름철 생산 국산 감로꿀의 비타민 및 아미노산 분석

김세건, 우순옥, 방경원, 김효영, 최홍민, 문효정, 한상미\*

농촌진흥청 국립농업과학원 농업생물부

## Amino Acids and Vitamins Analyses of Korean Honeydew Honey Produced in Summer

Se Gun Kim, Soon Ok Woo, Kyeong Won Bang, Hyo Young Kim, Hong Min Choi, Hyo Jung Moon and Sang Mi Han\*

Department of Agricultural Biology, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Republic of Korea

### Abstract

The purpose of this study was to determine the contents of vitamins and amino acids in Korean honeydew honey produced in summer. The 5 vitamins and 17 amino acids in honeydew honey were analyzed by chromatographic methods. As a result, honeydew honey was found to be including water soluble vitamins (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, and B<sub>3</sub>), with contents ranging from 0.04~1.03 mg/100 g. Proline (52.1 mg/100 g) was the most abundant amino acid found in honeydew honey, followed by aspartic acid (43.4 mg/100 g). The Korean honeydew honey produced in summer contains trace amounts of vitamins and amino acids, and these results could be used as basic data for its quality evaluation.

### Keywords

Honeydew honey, Vitamins, Amino acids

## 서 론

벌꿀은 꿀벌에 의해 생산되는 물질로, 환원당을 포함한 당류와 수분이 80% 이상을 차지하고 있으며 이외에도 무기물, 아미노산, 비타민, 페놀성 화합물을 포함한 식물의 2차 대사산물(secondary metabolite)을 함유하는 천연물질이다(장 등, 1988; Alvarez-Suarez *et al.*, 2014). 벌꿀은 주로 식품으로 사용되지만, 항산화(이 등, 2007), 항균(Seraglio *et al.*, 2019), 항피로(Ramasamy *et al.*, 2019) 및 간보호 효과(Zhao *et al.*, 2018)를 나타내는 약리학적 기능도 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 벌꿀은 크게 밀원(nectar source)에 따라 아카시아꿀, 밤꿀, 피나무꿀 등으로 나뉘고 식물의 분비물 또는 진딧물(aphid)과 같은 노린재목(Hemiptera)

곤충의 당류가 포함된 배설물에서 꿀벌이 당분을 섭취하여 생산하는 감로꿀(honeydew honey)로 분류된다(Codex, 2001). 감로꿀은 짙은 갈색을 띠고 꽃꿀 유래 벌꿀에 비하여 당도가 낮은 것이 특징이다(Feás *et al.*, 2010). 감로꿀은 항염(Majtan *et al.*, 2013), 항산화 및 항균(Broznić *et al.*, 2018) 효과를 가지는 것으로 알려져 있으며, 특히 gallic acid, ferilic acid, syringic acid, *p*-coumaric acid 등과 같은 페놀성 화합물의 함유량이 높아 꽃꿀보다 항산화 활성이 우수한 것으로 알려져 있다(Seraglio *et al.*, 2019). 하지만 감로꿀에 대한 성분 및 생리활성 연구는 해외에서 보고된 연구가 대부분이며 국내에서 생산된 감로꿀의 연구는 최근 김 등(2019)이 지방, 단백질, 무기물 등 영양성분에 대한 연구 이외에 거의 보고된 바가 없다. 이에 이전의 연구

(김 등, 2019)의 일환으로 국내에서 생산되는 감로꿀에서 체내 필수영양소로 알려진 비타민 및 아미노산 분석을 통하여 국산 감로꿀의 품질특성을 확인하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험재료

2016~2017년도에 충청남도 당진시의 한 양봉농가에서 서양종꿀벌 (*Apis mellifera*)이 여름철에 생산한 감로꿀을 구입하여 분석시료로 사용하였다(김 등, 2019).

### 2. 비타민 조성 및 함량분석

감로꿀의 비타민 분석은 식품의약품안전처 식품공전 (2019)의 비타민 A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, C 및 비오틴(biotin) 시험법에 따라 분석시료를 전처리한 다음 HPLC (high performance liquid chromatography, Shiseido Nanospace SI-2, Tokyo, Japan)을 이용하여 실시하였다. 비타민 A 분석은 시료에 에탄올과 피로갈롤에탄올 용액을 첨가하고 수산화칼륨 용액을 넣은 후에 30분간 비누화시키고, 냉각한 후, 석유에테르를 첨가하여 분획하였다. 다음으로 석유에테르 층을 취하여 무수황산나트륨을 넣어 탈수한 다음 감압농축하여 얻어진 석유에테르 추출물을 이소프로판올로 녹여 분석시료로 사용하였다. 비타민 B<sub>1</sub> 분석은 시료에 삼염화초산용액을 첨가하여 균질화 시킨 후, 균질화한 용액을 원심분리하여 상층액에 초산나트륨, 디카디아스타제 용액을 넣고 초음파 추출한 다음 상층액을 취하여 분석시료로 사용하였다. 비타민 B<sub>2</sub> 분석은 시료에 증류수를 첨가하여 균질기로 균질화한 후, 70~80°C 수욕중에서 추출한 다음 추출액을 식혀 분석시료로 사용하였다. 비타민 B<sub>3</sub> 분석은 시료에 핵산설펜산나트륨이 포함된 초산용액을 첨가하여 녹인 다음 원심분리기를 사용하여 상층액을 분리한 다음 멤브레인 필터로 여과하여 분석시료로 사용하였다. 비타민 C 분석은 시료에 메타인산용액을 넣어 현탁시킨 후 원심분리하여 상층액을 취하고 멤브레인 필터로 여과한 다음 분석시료로 사용하였다. 비오틴 분석은 시료에 인산이수소칼륨 용액을 넣고 초음파 추출한 다음 원심분리관으로 옮겨 흔들어 준 후 원심분리한 중간층을 취하여 분석시료로 사용하였다. 감로꿀의 비타민 6종 분석은 식품공전 비타민 분석시험법의 HPLC조건과 동일하였다.

### 3. 아미노산 분석

감로꿀의 아미노산 분석은 식품의약품안전처 식품공전 (2019) 아미노산 시험법에 따라 벌꿀에서 주로 검출되는 17종의 아미노산에 대한 함량분석을 실시하였다(김 등, 2017). 알라닌을 포함한 16종의 아미노산 분석은 시료에 2-머캅토에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS)을 함유한 6N 염산 용액을 가하여 정온가열로에서 24시간 동안 단백질을 가수분해한 다음 감압농축하여 염산을 제거하고 구연산나트륨 완충액(pH 2.2)을 첨가하여 분석시료를 제조한 다음 아미노산 자동분석기(Hitachi L-8900, Tokyo, Japan)로 분석하였다. 시스틴 분석은 시료에 과개미산 용액을 넣고 0°C 냉동고에서 하루정도 방치한 다음 6N 염산 용액을 가하여 단백질을 가수분해하고 유도체화하여 역상컬럼이 장착된 HPLC (Shiseido Nanospace SI-2, Tokyo, Japan)로 분석하였다. HPLC의 이동상은 (A) 40 mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>와 (B) MeCN : MeOH : H<sub>2</sub>O = 45 : 45 : 10를 사용하였고, (A) 95~44%; 0~31분, (A) 44%; 31~33분의 용출조건으로 설정하였다. 성분의 검출은 형광검출기(Ex 262 nm, Em 338 nm)를 이용하였으며 컬럼온도와 흐름속도는 각각 40°C, 1.5 mL/min이었다.

## 결과 및 고찰

### 1. 비타민 분석

비타민은 미량으로도 신체기능을 조절하고 물질대사에 관여하는 필수 영양소이며, 체내에서 합성하기 어려운 물질로, 식품을 통해서 섭취해야 하는 것으로 알려져 있다(Khadim, 1981). 벌꿀에는 미량의 비타민이 포함되어 있는데, 벌꿀의 비타민은 서식하는 주변의 밀원, 수목의 종류, 화분에 따라 종류와 함량차이를 나타낸다. 현재까지 벌꿀에 존재하는 비타민에는 비타민 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>8</sub>, 엽산(folic acid) 등과 같이 수용성 비타민이 주로 존재하는 것으로 보고되었고, 지용성 비타민의 경우 비타민 E가 터키 등 유럽에서 생산한 일부 벌꿀에서 미량으로 함유되어 있는 것으로 알려져 있다(da Silva *et al.*, 2016). 본 연구에서 분석한 서양종 꿀벌이 여름철에 생산한 감로꿀에는 수용성 비타민 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> 및 B<sub>3</sub>이 확인되었고, 그중에서 비타민 B<sub>3</sub>의 함량이(1.03 mg/100 g) 가장 높았다(Table 1). 김 등(2017)은 국산 아카시아꿀, 밤꿀, 잡화꿀에 수용성 비타민

**Table 1.** Vitamins contents in honeydew honey

Vitamin	Content (mg/100 g)
A	ND
B <sub>1</sub>	0.08 ± 0.01
B <sub>2</sub>	0.04 ± 0.00
Biotin	ND
C	ND
Niacin	1.03 ± 0.01

ND: Not detected

B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>가 함유되어 있으며 비타민 B<sub>3</sub>가 밤꿀에 약 0.2 mg/100 g 정도로 가장 높은 함유량을 나타낸다고 보고하였는데, 본 연구에서 분석한 여름철 감로꿀의 비타민 B<sub>3</sub>는 밤꿀의 5배 이상 높은 함유량을 가지는 것으로 확인되었다. 비타민 B<sub>3</sub>는 나이아신으로 불리는 물질로, 물질대사에 관여하고 피부의 수분유지 및 혈중콜레스테롤을 감소시키는 역할을 하며 결핍시 피부염, 변비 등의 증상을 보이는 것으로 알려져 있다(Khadim, 1981).

## 2. 아미노산 분석

아미노산은 아미노기(-NH<sub>2</sub>)와 카르복실기(-COOH)를 포함한 분자를 포함하는 물질로, 생체를 구성하는 단백질의 기본 단위이며 글리신 등 20여 종 이상이 존재하는 것으로 알려져 있다. 또한 생체 내 각종 대사에 관여하고 생리적 기능을 유지하는 역할을 한다(Sakami and Harrington, 1963). 일반적으로 벌꿀 내 아미노산은 3% 이내로 함유되어 있으며, 동양종꿀벌 (*Apis cerana*), 서양종꿀벌 (*Apis mellifera*) 등 꿀을 수집하는 꿀벌의 종류에 따라 함량차이를 나타낸다(Hayashi *et al.*, 2011). 서양종꿀벌이 여름철에 수집한 감로꿀에는 발린, 류신, 이소류신, 페닐알라닌 등 필수아미노산 8종을 포함한 17종의 아미노산이 확인되었다(Table 2). 17종의 아미노산 중 상처회복에 도움이 되고 벌꿀 아미노산의 대표물질로 알려진 동시에 천연벌꿀과 가짜꿀을 판별하는 지표물질로 알려진 프롤린이 52.1 mg/100 g으로 가장 많은 함유량을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 여름철 감로꿀은 우리나라의 대표적인 아카시아 꿀(36 mg/100 g)(김 등, 2017) 보다는 40% 이상 높은 함유량을 가지는 것으로 확인되었고 국내에서 생산되는 벌꿀 중 프롤린 함유량이 높은 유채, 밤, 도토리 및 보리수 벌꿀(50.3~66 mg/100 g)의 최저치와 유사하였지만, Pérez *et al.* (2007)이 보고한 스페인산 감로꿀 내 프롤린 함량(72.68 mg/100 g)보다는 낮은 것으로 측정되었다. 일반적으로 감

**Table 2.** Amino acids contents in honeydew honey

Amino acid	Content (mg/100 g)
Alanine	7.4 ± 0.3
Valine*	8.6 ± 0.3
Leucine*	10.2 ± 0.1
Isoleucine*	5.9 ± 0.2
Proline	52.1 ± 1.8
Phenylalanine*	11.5 ± 0.1
Methionine*	3.2 ± 0.2
Glycine	7.3 ± 0.2
Serine	10.6 ± 0.2
Threonine*	7.9 ± 0.2
Cystine	7.0 ± 0.2
Tyrosine	0.6 ± 0.1
Aspartic acid	43.4 ± 1.4
Glutamic acid	26.1 ± 0.6
Lysine*	6.5 ± 0.2
Arginine	7.0 ± 0.4
Hystidine*	2.8 ± 0.1

\*Essential amino acid

로꿀은 화밀 (floral nectar) 유래 벌꿀보다 높은 함량을 가진다고 알려져 있으나(Pérez *et al.*, 2007) 감로꿀의 원천이 되는 식물의 수액 또는 곤충분비물의 차이, 타밀원 벌꿀의 유입에 따라 함량차이를 보인 것으로 판단된다. 프롤린 다음으로 숙취해소, 간보호 효과, 질소 및 에너지 대사에 관여하여 피로회복에 도움을 주는 아스파르트산(Sakami and Harrington, 1963)이 43.4 mg/100 g으로 확인되었다.

## 적 요

본 연구에서는 국내에서 여름철에 생산되는 감로꿀의 영양성분을 확인하고 과학적인 기초데이터를 제공하고자 감로꿀에 함유되어 있는 비타민 및 아미노산의 함량분석 실시하였다. 여름철 생산 감로꿀에는 수용성 비타민 3종이 확인되었고, 그중 비타민 B<sub>3</sub>의 함량이 가장 높게 측정되었다. 감로꿀의 아미노산은 필수아미노산 8종을 포함한 17종이 확인되었으며, 프롤린이 가장 많이 함유되어 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ0140 8001)의 지원에 의해 수행된 결과입니다.

## 인용문헌

- 김복남, 김택재, 최홍식. 1994. 강원도산 잡화 벌꿀의 아미노산 당류 및 효소활성. 한국영양식량학회지 24: 680-685.
- 김세건, 우순옥, 방경원, 김효영, 최홍민, 문효정, 한상미. 2019. 충청남도 당진시의 양봉농가에서 여름철에 생산된 감로 꿀의 영양성분 분석. 한국양봉학회지 34: 57-61.
- 김세건, 홍인표, 우순옥, 장혜리, 장재선, 한상미. 2017. 천연꿀과 사양꿀의 성분 분석. 한국식품영양학회지 30: 112-119.
- 식품의약품안전처. 2019. 식품공전, 제8. 일반시험법. 식품의약품안전처. pp. 29-31, 86-103, 139-143.
- 이명렬, 김혜경, 이만영, 최용수, 김현복, 정현관, 김세현. 2007. 우리나라 밤꿀의 항산화와 항균활성. 한국양봉학회지 22: 147-152.
- 장학길, 한명규, 김재필. 1988. 한국산 꿀의 화학적 조성. 한국식품과학회지 20: 631-636.
- Alvarez-Suarez, J. M., M. Gasparrini, T. Y. Forbes-Hernandez, L. Mazzoni and F. Giampieri. 2014. The composition and biological activity of honey: A focus on manuka honey. Foods 3: 420-432.
- Broznić, D., I. Ratkaj, M. Malenica Staver, S. Kraljević Pavelić, P. Žurga, D. Bubalo and I. Gobin. 2018. Evaluation of the antioxidant capacity, antimicrobial and antiproliferative potential of fir (*Abies alba* Mill.) honeydew honey collected from Gorski kotar (Croatia). Food Technol. Biotechnol. 56: 533-545.
- Codex Alimentarius Commission. Revised Codex Standard for Honey, Codex STAN, 12-1981, Rev. 1 1987, Rev. 2. Codex Alimentarius Commission; Rome, Italy: 2001.
- da Silva, P. M., C. Gauche, L. V. Gonzaga, A. C. Costa and R. Fett. 2016. Honey: Chemical composition, stability and authenticity. Food Chem. 196: 309-323.
- Feás, X., J. Pires, M. L. Estevinho, A. Iglesias and J. P. P. de Araujo. 2010. Palynological and hysicochemical data characterisation of honeys produced in the Entre-Douro e Minho region of Portugal. Int. J. Food Sci. Technol. 45: 1255-1262.
- Hayashi, T., N. Takamatsu, T. Nakashima and T. Arita. 2011. Immunological characterization of honey proteins and identification of MRJP 1 as an IgE-binding protein. Biosci. Biotechnol. Biochem. 75: 556-560.
- Khadim, M. I. 1981. Oral manifestations of malnutrition I. The effect of vitamins. J. Pak. Med. Assoc. 31(2): 44-48.
- Majtan, J., J. Bohova, R. Garcia-Villalba, F. A. Tomas-Barberan, Z. Madakova, T. Majtan, V. Majtan and J. Kludiny. 2013. Fir honeydew honey flavonoids inhibit TNF- $\alpha$ -induced MMP-9 expression in human keratinocytes: a new action of honey in wound healing. Arch. Dermatol. Res. 305: 619-627.
- Pérez, R. A., M. T. Iglesias, E. Pueyo, M. Gonzalez and C. de Lorenzo C. 2007. Amino acid composition and antioxidant capacity of Spanish honeys. J. Agric. Food Chem. 55: 360-365.
- Ramasamy, V., N. Binti Mat Lazim, B. Abdullah and A. Singh. 2019. Effects of tualang honey on cancer related fatigue: a multicenter open-label trial of H&N cancer patients. Gulf J. Oncolog 1: 43-51.
- Sakami, W. and H. Harrington. 1963. Amino acid metabolism. Annu. Rev. Biochem. 32: 355-398.
- Seraglio, S. K. T., B. Silva, G. Bergamo, P. Brugnerotto, L. V. Gonzaga, R. Fett and A. C. O. Costa. 2019. An overview of physicochemical characteristics and health-promoting properties of honeydew honey. Food Res. Int. 119: 44-66.
- Zhao, H., N. Cheng, L. He, G. Peng, Q. Liu, T. Ma and W. Cao. 2018. Hepatoprotective effects of the honey of *Apis cerana* Fabricius on bromobenzene-induced liver damage in mice. J. Food Sci. 83: 509-516.