

## 국내산 헛개나무꿀의 화학적 특성에 관한 연구

백원기\* · 곽애경 · 이명렬<sup>1</sup> · 심하식<sup>1</sup>

대전대학교 생명화학부, <sup>1</sup>농촌진흥청 국립농업과학원 잠사양봉소재과

## Studies on the Chemical Characteristics of Hovenia (*Hovenia dulcis*) Honey Produced in Korea

Weon Ki Paik\*, Ae Kyung Kwak, Myeong Lyeol Lee<sup>1</sup> and Ha Sik Sim<sup>1</sup>

Division of Life Science & Chemistry, Daejin University

<sup>1</sup>Department of Agricultural Biology, National Academy of Agricultural Science, RDA

(Received 4 February 2015; Revised 24 May 2015; Accepted 1 June 2015)

### Abstract

In order to use as a new functional food material, we analyzed the chemical components including the organic compounds, minerals and vitamin C of hovenia honey which were produced in South Korea. The condensed rate of methanol extraction in honey was 79.5% and main organic compounds that extract by organic solvents in GC-MS analysis were trichloromethane, acetoxyethane, cyclopentane, methane trichloride and so on. Also, main aromatic compounds that extract by organic solvents in SPME analysis were benzoic aldehyde, carbamide, isourea, oxacyclobutane, dimazine and many more. As proximate composition, crude ash content was higher than acacia honey (0.06%) and manuka honey (0.24%) by 0.36%, and crude protein was higher than acacia honey (0.10%) and manuka honey (0.23%) by 0.30%, but the crude fat of hovenia and manuka honey was lower content than acacia honey (0.44%) by 0.34%. Free sugar that analyze by HPLC consisted of fructose 38.60%, glucose 28.75%, and total sugars was 67.35%. Minerals by ICP analysis were detected total 24 kinds, K 10.695ppm > Si 6.121ppm > Na 5.898ppm > Ca 1.9855ppm etc. Vitamin C was not detected and the antioxidation test result by DPPH free radical scavenge effect of hovenia honey was higher than acacia honey but lower than manuka honey. As a result, we could confirm that Korean hovenia honey is more beneficial in nutritious substances than acacia honey.

Key words: Hovenia honey, Organic compounds, Minerals, GC-MS, SPME, ICP

### 서론

최근 친환경 농업의 확대와 소비자의 안전한 농산물 수요가 증가되고 있는 현실에서 천연 생물 종자원

에 대한 활용 및 가치 개발에 대한 필요성도 부각되고 있다. 화밀(花蜜)을 분비하고 화분(花粉)을 공급하여 꿀벌의 생활을 돕는 밀원식물들(Honey Plants)이 많이 분포하고 있는 우리나라에서는 예로부터 꿀을 식용

\*Corresponding author. E-mail: 100@daejin.ac.kr

및 약용으로 이용하여 왔는데(안 등, 2003; 이 등 2007; 정 등, 2011), 흔히 알려져 있는 아카시아와 밤나무 뿐만 아니라 짙레나무, 동백나무, 팔배나무, 오갈피나무, 헛개나무, 옷나무, 대추나무, 때죽나무, 차나무, 등나무, 오동나무, 싸리나무, 고로쇠나무, 앵두나무, 사과나무, 산수유나무 등도 주요 밀원자원 식물로 분류되며(안 등, 2003), 농가에서는 이들 식물의 벌꿀 수확으로 인한 소득 증대의 잠재적 가치를 지닌 자원식물로 기대되고 있다.

벌꿀(Honey)은 꿀벌이 만들어 내는 로열젤리, 프로폴리스, 꽃가루, 밀랍, 봉독 등의 다양한 양봉 생성물 가운데 하나인데, 꽃의 밀선에서 빨아내어 벌집에 저장한 후 전화, 숙성시킨 천연감미료이며, 원료가 되는 꽃의 종류 및 일벌에 의해 가공되는 과정을 통하여 일

반적인 구조나 맛과 색 등의 성상은 차이가 있게 된다(이 등, 2007). 따라서 체내에서 높은 에너지원(330kcal/100g)으로 작용되는 꿀에는 과당과 포도당이 풍부하며 벌꿀에 함유된 각종 유기산, 향균물질, 페놀계 물질인 플라보노이드 등은 항산화(Ferreres *et al.*, 1991; Sabatier *et al.*, 1992; Chen *et al.*, 2000) 및 항균효과(Blaser, 1990; Willix *et al.*, 1992; Molan, 1992, 2001, 2002; Shin and Ustunol, 2005)와 같은 생리적 기능과 관련이 있고, 각종 비타민과 무기질 외 여러 가지 미확인된 물질들 및 기타 성분들에 의해 여러 가지 약리작용 등이 있는 것으로 알려지고 있는 기능성 식품이다(김 등, 1994). 외국산 벌꿀에 대한 연구는 아미노산, hydroxy methyl furfur(HMF), 무기질 등에 대한 보고가 있으며(Kushnir, 1979; White *et al.*, 1962, 1963, 1967,

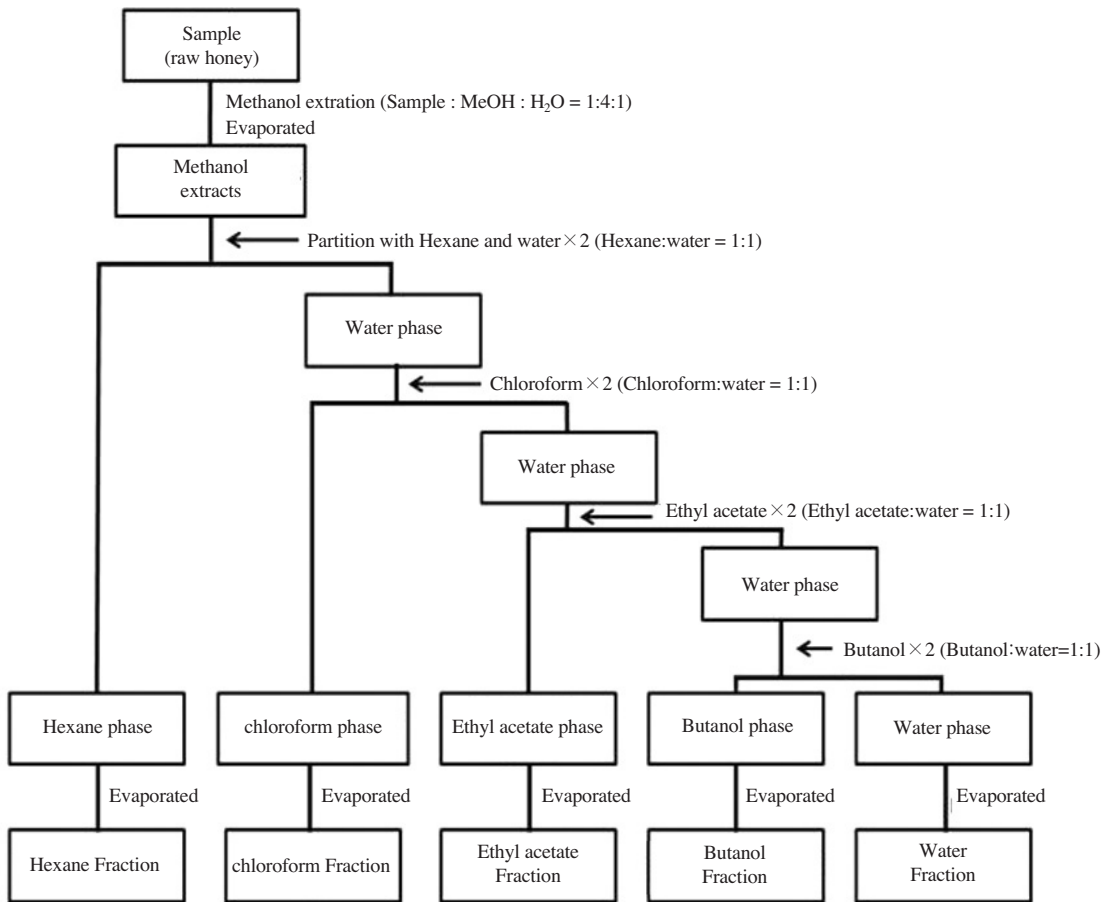


Fig. 1. Schematic diagram of solvent extraction of each honey.

1979, 1980; Davies, 1975), 국내산 벌꿀에 관한 연구로는 이 등(1971)이 토종봉밀과 양봉밀 중의 유리아미노산과 유기산 및 당에 대한 보고, 백과 조(1972)가 로열젤리의 유리아미노산에 대한 보고, 정 등(1984)이 한국산 꿀의 HMF, diastatic activity, 유리당, 무기성분에 관한 연구, 한 등(1991)이 유리아미노산, 저장기간에 따른 diastase활성도 및 HMF 함량 변화에 대한 보고 등이 있다. 또한 꿀벌이 만들어내는 여러 양봉산물들에 대하여도 이 등(2001)의 국내산 프로폴리스의 화학적 특성에 관한 연구, 정(2005)의 프로폴리스에서 분리한 플라보노이드 화합물의 항산화 활성 및 방사선 방어효과 등이 있으며, 그 외 다양한 연구 및 보고들이 있다(박 등, 1995; 이 등, 2001, 2002; 임 등, 2002; 정 등, 2003; 손, 2003; 윤, 2003; 박 등, 2008; 한 등 2013).

본 연구는 국내산 벌꿀의 새로운 기능성 식품을 개발하기 위하여 헛개나무(*Hovenia dulcis*)꿀의 화학적 특성을 알아보고, 현재 상품화되어 판매되고 있는 국내산 아카시아(*Robinia pseudoacacia*)꿀 및 뉴질랜드산 마누카(*Leptospermum scoparium*)꿀과 비교 분석하였다.

## 재료 및 방법

### 실험꿀 재료

본 연구에 사용된 국내산 헛개나무 생꿀과 아카시아 생꿀은 2012년 5월 전라남도 곡성군 일대에서 반복적으로 채밀 수집된 것을 실험하였으며, 외국산 마누카 농축꿀은 뉴질랜드 honeynz(사)의 2013, 2014년 시판제품 UMF(Unique Manuka Factor) 10+ 및 15+ 상품을 구매하여 실시하였다.

### 유기화합물 및 향기성분 물질분석

유기화합물 분석을 위한 시료의 물질추출 과정은 각 시료 꿀 100g을 용매500ml(MeOH 4 : H<sub>2</sub>O 1)에 혼합하여 24시간 이상 방치한 후 회전감압농축기와 증발기를 이용하여 농축하고 Fig. 1과 같이 각 단계별

Haxane, Chloroform, Ethyl acetate, Butanol 등의 용매를 이용하여 물질을 분리하였다. 추출 용매층별 각 구성 유기화합물 및 향기성분(SPME) 유기화합물은 Gas Chromatography SCAN 분석법에 따랐다(분석기기 모델명: Agilent 6890GC/5973iMSD, 미국).

### 일반성분 분석

식품공전상의 기준 및 규격(식품의약품 안전처 고시 제2013-203호)에 따라 분석하였다. 수분은 105°C 건조 후 함량을 측정하여 산출하였고, 조단백질은 시료의 전처리 및 추출과정을 거쳐서 Kjeltac 8400 Analyzer unit Foss(덴마크) 자동장치를 이용하여 분석하였고, 조지방은 속슬렛추출장치로 FOSS Drive unit 2050(스웨덴) 에테르를 순환시켜 검체 중의 지방을 추출하여 측정하였으며, 조회분은 500°C직접회화법으로 측정하여 산출하였다. 그리고 탄수화물은 검체 중 수분, 조단백질, 조지방, 조회분 함량을 감하여 얻은 양을 탄수화물 함량으로 하였다(한국식품공업협회, 1997).

### 유리당 및 비타민 C 함량 분석

유리당 5종(fructose, glucose, sucrose, lactose, maltose)에 대한 분석은 표준품을 제조하고 시료를 칭량하여 50% EtOH로 추출 및 원심분리 후 상층액을 syringe와 filter를 이용해 E.P tube에 여과한 다음 HPLC(모델명:

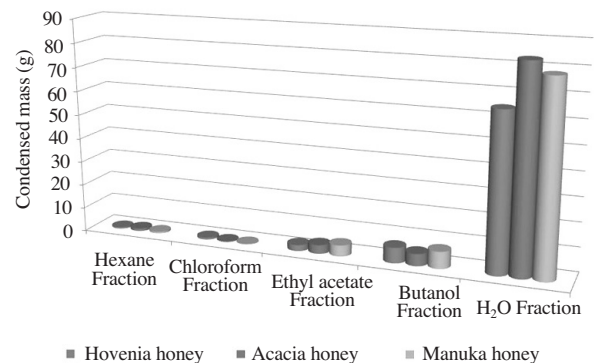


Fig. 2. Condensed mass (g) of solvent extractions of hovenia (*Hovenia dulcis*), acacia (*Robinia pseudo-acacia*) and manuka (*Leptospermum scoparium*) honey 100 (g).

Shiseido SP-2, Japan)로 분석하였다. 비타민 C는 시료 1g을 부피플라스크에 넣고 5% metaphosphoric acid 20mL로 시료를 homogenize 하여 총량 50mL까지 5% metaphosphoric acid로 정량한 후 2mL 에펜도르프 튜브에 일정량을 담아 15,000rpm에서 5분간 원심분리 한 후 상등액을 취하여 HPLC로 분석하였다.

**무기질 성분 분석**

중금속 및 무기질 성분을 분석하기 위한 전처리는 습식분해법을 이용하였다(정 등, 2003). 즉, 각 시료 1g에 분해용액(HClO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 9 : 2 : 5) 25mL를 가하여 열판(hot plate)에서 무색, 투명하게 변할 때까지 분해한 후 100mL로 정용하여 여과(Whatman No. 2)하였다. 각 원소의 분석은 ICP(Inductively coupled plasma) Emission Spectrometer Analyzer(Model Name: Optima 2000DV, PerkinElmer, USA)를 이용하였으며, 기기분석 조건은 forward RF power; 1,300W, pump flow rate; 1.5ml/min, plasma flow; 15L/min, auxiliary flow; 0.2L/min, nebulizer flow; 0.65L/min이었다.

**DPPH에 의한 라디칼소거능 분석**

시험방법은 E-tube에 에탄올 0.4ml, 0.1mM의 DPPH(1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl, Sigma D9132- 1G) 용액 0.5ml 및 일정농도로 희석된 시료 0.1ml를 첨하여 10초간 강하게 vortexing 후 냉암소에서 30분간 반응시켰다. ELISA를 이용하여 517nm에서 흡광도를 측정했고, 항산화능의 정도는 에탄올을 사용한 대조군의 흡광강도를 기준으로 백분율로 표시하였다. 양성대조군으로 비타민 C를 사용하였다.

$$\text{Free radical 활성 저해율(\%)} = 100 - \{(\text{각시료액의 반응흡광도} / \text{공시료액의 반응흡광도}) \times 100\}$$

**결과 및 고찰**

**성분물질의 추출과 분리 및 분획량**

각 시료100g을 메탄올(MeOH)로 추출 및 농축하여 얻은 총량은 헛개나무꿀 79.5%, 아카시아꿀 93.06%였으며, 이를 각 용매로 추출 분획하여 얻은 분획량은 H<sub>2</sub>O층에서 헛개나무꿀 68.07g, 아카시아꿀 83.26g으로 가장 많았고, Butanol 용매층의 분획량은 헛개나무

**Table 1.** Organic compound and aromatic compound composition of hovenia honey

Organic compound by GC-MS analysis		
Solvent	Chloroform	Trimethyleneoxide, Acetone, Skelly solve B, Hexyl hydride, Freon 20, Trichloromethane, Formyl trichloride
	Butanol	2-Propanone, Methylketone, Dimethyl ketone, Ketopropane, Dimethylketal, Hexyl hydride, Gettysolve-B, Acetic acid, Ethyl acetate, Acetidin, Acetoxyethane, Methenyl trichloride, Hemostyp, Butyl hydroxide, Propylcarbinol, Benzene, Methylbenzene, Methacide, 4-Heptanone, 1,1'-Oxybisbutane
	Haxane	Isohexane, Methylpentane, Pentane, Skelly solve B, Hexyl hydride, Gettysolve-B, Butanal, 2-Methylbutyraldehyde, Butyraldehyde, Cyclopentane, Benzene, Heptanen, Heptyl hydride, Gettysolve-C, Dipropylmethane
	Ethyl acetate	Acetone, Isopentane, iso-Pentane, 2-Methylbutane, 1,1,2-Trimethylethane, Ethyldimethylmethane, Acetoxyethane, Isoamylhydride, Skellysolve B, Hexyl hydride, Gettysolve-B, Acetic acid ethyl ester, Ethyl acetate, Acetoxyethane, Trichloromethane, Methane trichloride, Methenyl trichloride, Isopropyl acetate, 2-Ace toxypropane, 2-Propyl acetate, 1-Ethoxybutane, propanoic acid, Ethyl propanoate
Aromatic compound by SPME analysis		
Propionaldehyde, Propional, Methylacetaldehyde, n-Propanal, 1-Propanone, Trimethyleneoxide, Oxacyclobutane, 1,3-Epoxypropane, 1,3-Propylene oxide, Trimethylene oxide, 1,1-dimethyl, N,N-Dimethylhydrazine, Dimazine, 1,1-Dimethylhydrazine, unsym-Dimethylhydrazine, Unsymmetrical dimethylhydrazine, Ureophil, Ureaphil, Urea-13C, Carbamide, Isourea, Carbonyldiamide, Pseudourea, Carbamimidic acid, Benural 70, 2H-Pyran, Oxane, Oxacyclohexane, Pentamethylene oxide, Skelly solve B, Hexyl hydride, Gettysolve-B, Freon 20, Trichloromethane, Methane trichloride, Acetamide, Fluoroacetamide, 1-Propene, 2-(p-Methoxyphenyl), 2-(4-methoxyphenyl), 1,1,1-Trifluoropropene, 3,3,3-Trifluoropropene, 3-Heptyne, Benzenecarbonal, Benzoic aldehyde, Oxirane, Phenylloxirane, 1-Phenylloxirane, Styrene epoxide, Styrene7,8-oxide, benzene, 2-Furanmethanol, Benzyl alcohol, cis-Linalool oxide, 2-Propenamide, Ethyl ethynyl ketone, Lilacaldehyde		

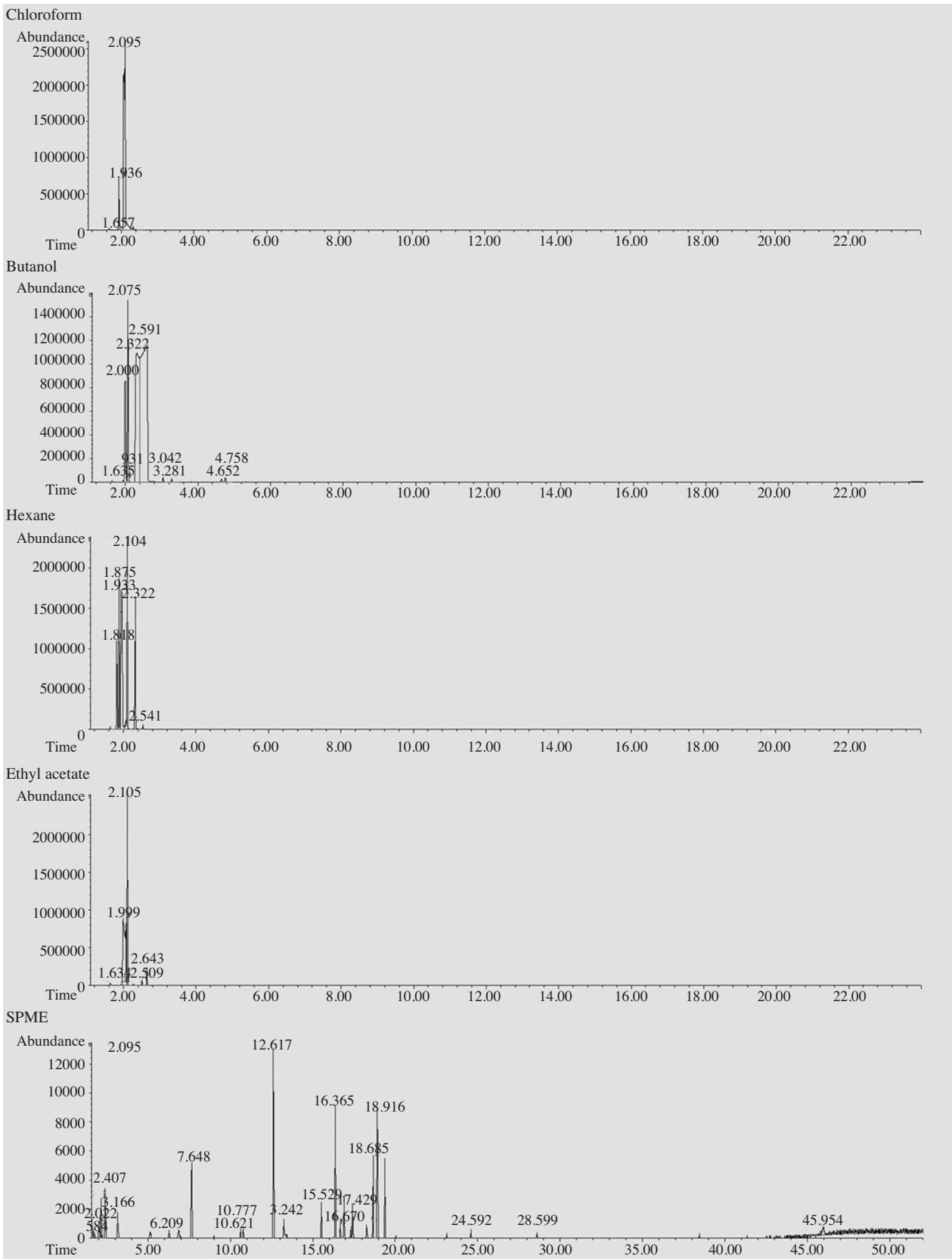


Fig. 3. Organic compound composition spectra of hovenia honey by each solvent.



**Table 2.** Proximate chemical composition of hovenia, acacia and manuka honey

(unit: %)

Components Sample	Moisture	Crude protein	Crude fat	Ash	Carbohydrate
Hovenia honey	22.19 ± 0.15	0.30 ± 0.00	0.34 ± 0.13	0.36 ± 0.23	76.81 ± 0.21
Acacia honey	18.75 ± 0.42	0.10 ± 0.01	0.44 ± 0.01	0.06 ± 0.01	80.65 ± 0.39
Manuka honey	19.79 ± 0.07	0.23 ± 0.00	0.34 ± 0.09	0.24 ± 0.00	79.30 ± 0.03

**Table 3.** Contents of free sugars and vitamin C on hovenia, acacia and manuka honey

Contents	Sample	Hovenia honey	Acacia honey	Manuka honey
Vitamin C (mg/100g)		0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Free sugars (%)	Total sugars	67.35 ± 0.89	72.81 ± 2.19	70.23 ± 1.53
	Fructose	38.60 ± 0.03	48.52 ± 1.85	39.07 ± 2.40
	Glucose	28.75 ± 0.86	24.29 ± 0.33	31.16 ± 0.86
	Sucrose	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
	Lactose	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
	Maltose	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00

꿀 6.71g, 아카시아꿀 5.01g이었다. 또한 Hexane 및 Ethyl acetate와 Chloroform 용매층에서 얻은 분획량은 헛개나무꿀에서 각각 0.57g, 3.47g, 0.68g이었으며, 아카시아꿀에서는 각각 1.04g, 3.6g, 0.35g이었다. 따라서 꿀을 이루고 있는 성분물질들은 Hexane, Chloroform, Ethyl acetate, Butanol 등의 휘발성 유기물질 용매층 보다는 수용성 H<sub>2</sub>O용매층에 대량 함유되어 있음을 알 수 있었다. 이는 수유율이 84.48%였던 국내산 헤어리베치꿀의 실험결과에서도 H<sub>2</sub>O용매층에서 74.54g으로 다른 유기용매층 추출의 분획량들 보다 그 값이 가장 높았던 결과와도 일치하였는데(백 등, 2013), 주로 수용성인 과당, 포도당 등의 당류로 이루어진 벌꿀 특유의 감미료 성분들이(Kim과 Rhee, 1996) H<sub>2</sub>O용매층에 대량 함유된 것에서 기인하는 것으로 보인다. 한편 외국산 마누카꿀의 경우에는 메탄올(MeOH) 추출물질의 농축 수유율이 91%였고, 가장 분획량이 많은 H<sub>2</sub>O층에서 78.32g이었으며 추출 유기용매인 Butanol, Hexane, Ethyl acetate 및 Chloroform층에서 얻은 분획량은 각각 7.06g, 0.67g, 4.6g 및 0.35g으로 측정되었다(Fig. 2).

#### 유기화합물 및 향기성분 물질분석

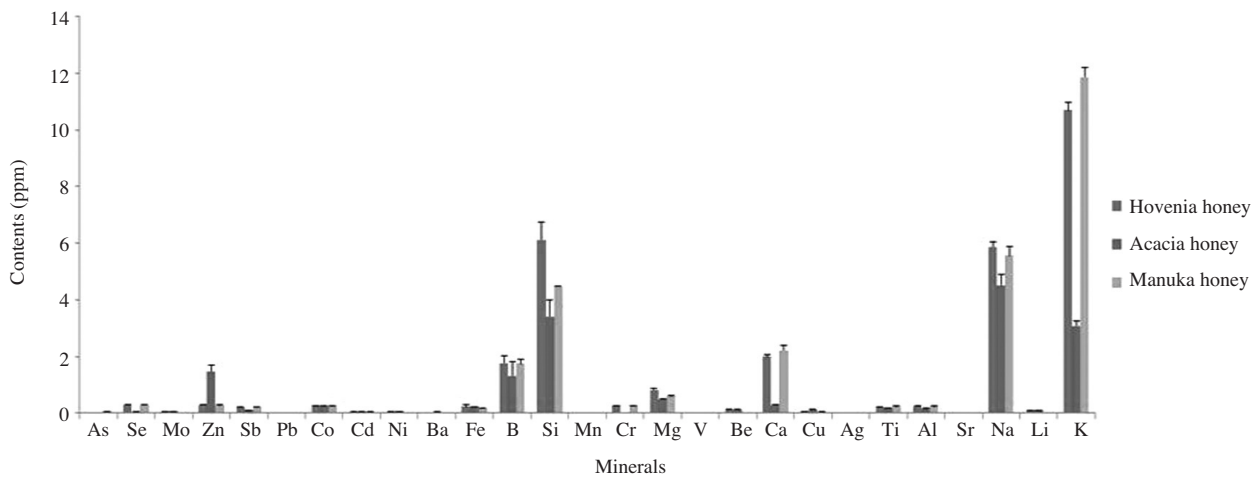
Fig. 3과 Table 1은 헛개나무꿀의 추출용매별 주요 유기화합물 성분 및 향기성분을 이루고 있는 화합물

들이다. GC-MS 분석에 의하여 검출된 주요 헛개나무꿀의 유기화합물은 Chloroform 용매층에서 Trichloromethane(peak값 abundance: 2,700,000), Acetone 등이, Butanol 용매층에서 Acetoxyethane(peak값:1,600,000), Methenyl trichloride, Acetidin 등이, Hexane 용매층에서는 Cyclopentane(peak값: 2,800,000), Heptanen 등이 그리고 Ethyl acetate용매층에서는 Methane trichloride(peak값: 2,500,000), Isopentane 등이 확인되었다. 또한 SPME 분석으로 검출된 헛개나무꿀의 주요 향기성분 물질은 Benzoic aldehyde(peak값 :11,800), Propional, Oxacyclobutane, Propionaldehyde, Dimazine, Methylacetaldehyde, Trimethyleneoxide, Trimethylene oxide, Carbamide, Isourea 등 다수의 물질이 검출되었다. 백 등(2013)은 국내산 헤어리베치꿀에서 GC-MS 분석으로 Trichloromethan, Formyl trichloride, Acetidin, Propyl carbinol, Hemostyp, Methylolpropane Triptane, Cyclopentane, Heptyl hydride, Dipropylmethane, Acetoxyethane, Propanoic acid 등의 물질들을 확인하였고, SPME분석으로 Hydrazine, Carbamide resin, Benzoguanamine, Dimazine, Gentanol, Isooctane, Cyclotrisiloxane, Enanthaldehyde, Heptaldehyde, Silane, Cinchoninaldehyde, Quinaldehyde 향기성분 물질들이 검출되었음을 보고한 바 있다.

**Table 4.** Inorganic mineral contents of hovenia, acacia and manuka honey

Minerals (ppm)	Kind of honey			Minerals (ppm)	Kind of honey		
	Hovenia	Acacia	Manuka		Hovenia	Acacia	Manuka
As	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000	0.064 ± 0.006	Mn	0.000 ± 0.000	0.011 ± 0.001	0.000 ± 0.000
Se	0.287 ± 0.002	0.017 ± 0.024	0.290 ± 0.000	Cr	0.266 ± 0.000	0.000 ± 0.000	0.273 ± 0.001
Mo	0.055 ± 0.000	0.056 ± 0.004	0.017 ± 0.001	Mg	0.817 ± 0.042	0.492 ± 0.025	0.605 ± 0.006
Zn	0.291 ± 0.004	1.482 ± 0.197	0.267 ± 0.036	V	0.029 ± 0.001	0.000 ± 0.000	0.024 ± 0.001
Sb	0.208 ± 0.001	0.107 ± 0.006	0.217 ± 0.000	Be	0.117 ± 0.001	0.118 ± 0.001	0.000 ± 0.000
Pb	0.005 ± 0.001	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000	Ca	1.985 ± 0.100	0.294 ± 0.013	2.223 ± 0.161
Co	0.273 ± 0.001	0.250 ± 0.001	0.269 ± 0.001	Cu	0.065 ± 0.001	0.119 ± 0.018	0.035 ± 0.001
Cd	0.040 ± 0.000	0.058 ± 0.000	0.040 ± 0.000	Ti	0.206 ± 0.001	0.195 ± 0.001	0.236 ± 0.032
Ni	0.056 ± 0.000	0.057 ± 0.000	0.000 ± 0.000	Al	0.251 ± 0.016	0.154 ± 0.017	0.220 ± 0.028
Ba	0.020 ± 0.006	0.039 ± 0.009	0.010 ± 0.003	Sr	0.019 ± 0.001	0.019 ± 0.001	0.013 ± 0.001
Fe	0.220 ± 0.077	0.226 ± 0.005	0.165 ± 0.020	Na	5.878 ± 0.171	4.527 ± 0.366	5.573 ± 0.308
B	1.765 ± 0.260	1.319 ± 0.521	1.754 ± 0.158	Li	0.098 ± 0.000	0.099 ± 0.000	0.005 ± 0.000
Si	6.121 ± 0.643	3.420 ± 0.569	4.487 ± 0.004	K	10.695 ± 0.276	3.091 ± 0.152	11.865 ± 0.346

Results are expressed as Mean ± S.D.



**Fig. 4.** Inorganic mineral contents of hovenia, acacia and manuka honey.

**일반성분 분석**

시료 꿀들의 일반성분 분석결과는 검체 100g당 헛개나무 생꿀에서 수분함량 22.19%, 조단백질 0.30%, 조지방 0.34%, 조회분 0.36%, 탄수화물 76.81%로 측정되었다(Table 2). 조단백질은 백 등(2013)이 측정한 국내산 헤어리베치꿀의 측정값(0.28%)보다 높은 함량이었으나, 조지방은 헤어리베치꿀의 측정값(0.57%)보다 낮게 나타났으며 조회분은 김 등(1994)이 강원도 정선에서 채밀된 잡화꿀의 측정값 0.26%보다 높게 나타난 결과를 보였다. 또한 양봉생산물 중 국내산 프로폴리스의 일반성분과 비교하면 정 등(2003)이 측

정한 값(조단백질 2.71%, 조회분 1.06%, 조지방 86.41%)보다 현저히 낮은 함량이었다. 본 실험을 통하여 대조군으로 실험한 아카시아꿀은 수분함량 18.75%, 조단백질 0.10%, 조지방 0.44%, 조회분 0.06%, 탄수화물 80.6%였으며, 마누카꿀은 수분함량 19.79%, 조단백질 0.23%, 조지방 0.34%, 조회분 0.24%, 탄수화물 79.30%로 측정되었다. 따라서 헛개나무꿀은 아카시아꿀과 마누카꿀보다 단백질 함량과 조회분 분석으로 본 무기질 총량이 더 높았음을 알 수 있었다. Chung 등(1984)은 국내산 꿀에 대한 연구에서 아카시아꿀의 조회분 함량이 0.02%로 낮은 반면, 밤



Fig. 5. Antioxidation test result of vitamin C, hovenia, acacia and manuka honey by the DPPH free radical scavange effect.

꿀 0.57%, 유채꿀 0.10%, 메밀꿀 0.12%, 토끼풀꿀 0.08%로 나타나 벌꿀 중의 회분함량은 종류에 따라 차이가 있었음을 보고한 바 있다. 본 실험의 결과에서도 아카시아꿀의 회분 함량은 헛개나무꿀과 마누카꿀 보다 낮은 값으로 측정되었다.

#### 유리당 및 비타민 C 함량 분석

각 시료 꿀의 유리당 조성과 함량을 HPLC로 분석한 결과는 Table 3과 같다. 유리당은 fructose, glucose가 분리 및 동정되었으며 sucrose, lactose, maltose는 함유되지 않은 것으로 나타났는데, 그 함량은 각각 헛개나무꿀에서 총당류 67.35%로 fructose 38.60%, glucose 28.75%였다. 이는 백 등(2013)이 보고한 국내산 헤어리베치꿀의 총당류값(62.27)보다 높았으며, fructose(35.31%) 및 glucose(26.96%)의 함량보다도 높게 나타났다. 또한 아카시아꿀에 함유된 유리당 함량의 값은 총당류 72.81%로 각각 fructose 48.52%, glucose 24.29%였으며, 마누카꿀에서는 총당류 70.23%로 fructose 39.07%, glucose 31.16%였다. 이로써 헛개나무꿀은 아카시아꿀과 마누카꿀 보다 총당류 및 함유된 fructose의 값이 낮았음을 알 수 있었으며, 비타민 C는 3종류 벌꿀 모두에서 검출되지 않았다.

#### 무기질 성분 분석

ICP분석에 의한 무기질 성분은 헛개나무꿀에서 총 24종류로 K 10.695ppm, Si 6.121ppm, Na 5.898ppm, Ca 1.985ppm 순으로 높게 검출되었으며, 아카시아꿀에서는 총 22종류로 Na 4.527ppm, Si 3.420ppm, K 3.091ppm, Zn 1.482ppm 순으로 높게 검출되었다(Table 4). 분석결과에서 인체에 필요한 대량의 무기질 영양소(macro nutrient)들 가운데 Mg, Ca, Na, K이 함유되어 있고, 미량의 무기질 영양소(micro nutrient)들 중 Mo, Zn, Cu 등이 구성성분을 이루고 있음을 볼 때 실험 꿀들은 영양학적으로 가치가 있음을 볼 수 있다. 뉴질랜드산 마누카꿀에서는 K 11.865ppm, Na 5.573ppm, Si 4.487ppm, Ca 2.223ppm 등이 검출되어 비교되었는데 (Fig. 5), 특히 K성분은 아카시아꿀 보다 헛개나무꿀이 3.47배, 마누카꿀이 3.84배 높아서 체내에서는 더 효율적인 Na배출작용으로 고혈압 예방에 도움이 될 것으로 보인다. 정 등(2011)의 연구결과에서도 아카시아꿀은 밤꿀과 잡화꿀 보다 K함량이 낮게 함유된 것으로 보고된 바 있다. 그 외에도 아카시아꿀 보다 Ca는 헛개나무꿀에서 6.75배, 마누카꿀에서 7.56배 및 Mg은 헛개나무꿀에서 1.66배, 마누카꿀에서 1.23배 높게 측정되어 뼈건강과 담석증 예방에 유리할 것으로 예측된다. 따라서 헛개나무꿀과 마누카꿀은 상대



적으로 아카시아꿀 보다 인체에 필요한 무기질 성분을 많이 함유하고 있음을 확인할 수 있었다. 벌꿀의 무기질 성분은 꿀을 생산하는 벌의 종류에 의한 것이 아닌 주된 밀원이 되는 꽃이 성장하는 토양의 성분에 의해 영향을 받는다는 연구보고가 있다(Rashed와 Soltan, 2004). 또한 WHO기준 허용치이하로 극미량이지만, 인체에 유해한 중금속으로 분류되고 있는 Cd이 헛개나무꿀에서 0.040ppm, 아카시아나무꿀에서 0.058ppm(WHO기준 허용치: 0.3ppm이하), Pb은 헛개나무꿀에서 0.005ppm(WHO기준 허용치: 10ppm이하) 등이 검출된 점은 밀원식물 근락지의 생육환경 및 벌꿀 채밀과정의 유해 환경요인 원인들을 고려하고 분석하여 꿀의 중금속 함량 최소화를 위한 방안도 필요해 보인다.

#### DPPH에 의한 라디칼소거능 분석

시험관 상에서의 헛개나무꿀이 시중에서 일반적으로 유통되고 있는 아카시아꿀 및 마누카꿀에 비하여 어느 정도의 항산화능이 있는지 비교확인을 목적으로 적정 농도로 희석된 꿀에서 free radical 활성 저해율을 측정하였으며, 음성대조군으로는 순수한 물, 양성대조군으로는 비타민 C를 사용하여 시험하였다. 그 결과 양성대조군인 비타민 C의 경우 0.0625%에서 이미 고점에 도달하였으며, 이 때의 free radical 활성 저해율은 약 81%에 달하였다(Fig. 5). 시험물질들인 3종류의 꿀에서도 항산화능이 확인되었으나, 비타민 C보다 높은 농도의 처리가 필요하였으며, 모두 0.0625%이상의 처리군에서 농도 의존적으로 항산화능에 차이를 보였다. 즉, 헛개나무꿀은 0.0625% 처리군에서 약 0.5383%의 항산화능이 보이기 시작하여, 1% 처리군에서 약 5.7873% 및 5%처리시 약 67.23%의 항산화능이 확인되었다. 이는 백 등(2013)이 보고한 국내산 헤어리베치꿀의 항산화능이 1%처리시 약 1.6%의 항산화능을 보인 것에 비하여 더 높은 결과를 보였다. 아카시아꿀의 경우 1% 처리군에서 약 2.17% 및 5% 처리군에서 약 35.83%의 항산화능이 확인되었고, 3종류의 꿀시료 중 가장 높게 항산화능을 보인 마누카꿀은 1% 처리군에서 약 31.64% 및 5% 처리군에서 약 73.31%였다. 따라서 헛개나무꿀의 항산화능은

뉴질랜드산 마누카꿀보다 낮았지만, 아카시아꿀 보다 높게 나타났다. 또한 3종류 꿀 모두 0.25%이하의 처리군에서는 항산화능이 미미하고, 인체 체액의 농도 0.9%와 근접한 1%처리군의 농도에서도 그 효과가 낮았음을 볼 때 음용시 체내흡수를 통한 세포에서의 항산화작용에서는 대조군인 비타민 C보다 현저히 낮은 영향을 미칠 것으로 보인다.

## 적 요

국내산 벌꿀의 새로운 기능성 식품을 개발하기 위하여 헛개나무꿀의 화학적 특성을 연구하였다. 알콜 추출물의 농축 수유율은 79.5%였으며, GC-MS분석으로 유기용매별 추출한 주요 유기화합물은 Trichloromethane, Acetoxyethane, Cyclopentane, Methane trichloride 등이 검출되었다. 또한 SPME분석에 의한 주요 향기성분 물질은 Benzoic aldehyde, Carbamide, Isourea, Oxacyclobutane, Propionaldehyde, Dimazine 등이 검출되었다. 일반성분은 수분함량 22.19%, 조단백질 0.30%, 조지방 0.34%, 조회분 0.36%, 탄수화물 76.81%였고, 이는 대조군으로 실험한 아카시아꿀의 조단백질(0.1%)과 조회분(0.06%) 및 뉴질랜드산 마누카꿀의 조단백질(0.23%)과 조회분(0.34%) 함량보다 높았다. HPLC로 분석한 유리당은 총당류 67.35%, Fructose 36.60%, Glucose 28.75%였고, 이는 아카시아꿀의 총당류(72.81%)와 과당의 값(48.52%) 및 마누카꿀의 총당류(70.23%)와 과당의 값(39.07%) 보다 낮았음을 알 수 있었으며, 비타민 C는 3종류 벌꿀 모두에서 검출되지 않았다. ICP분석에 의한 무기질 성분은 총 24종류로 K 10.695ppm, Si 6.121ppm, Na 5.898ppm, Ca 1.985ppm 순으로 높게 검출되었다. 특히 아카시아꿀 보다 K은 헛개나무꿀이 3.47배, 마누카꿀이 3.84배 높아서 체내에서 더 효율적인 Na배출작용으로 고혈압 예방에 도움이 될 것으로 보이며, Ca은 헛개나무꿀에서 6.75배, 마누카꿀에서 7.56배 및 Mg은 헛개나무꿀에서 1.66배, 마누카꿀에서 1.23배 높게 측정되었다. 따라서 헛개나무꿀과 마누카꿀은 상대적으로 아카시아꿀보다 인체에 필요한 무기질 성분을 많이 함유하고 있음을 확인할 수 있었다. DPPH 자유라디칼소거능에 의한

항산화 시험결과는 0.0625% 처리군에서 대조군인 비타민 C의 경우 약 81%의 항산화능을 보였으나 헛개나무꽃에서는 약 0.5383%의 항산화능이 나타났다. 3종류 꿀은 모두 농도 의존적인 항산화능을 보였는데, 헛개나무꽃은 5% 처리군에서 약 67.23%가 확인되어 아카시아꽃(35.83%) 보다 높았으며 마누카꽃(73.31%) 보다 낮았다.

### 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 공동연구 국책기술개발 핵심전략기술개발사업(과제번호: PJ009378)의 지원에 의해 이루어진 것입니다.

### 인용문헌

- 김복남, 김택제, 최홍식. 1994. 강원도산 벌꿀의 무기물, HMF 및 비타민에 관한 연구. 한국영양식량학회지 23(4): 675-679.
- 박현국, 김상범, 심창환. 2008. 수용성 프로폴리스의 항균성. 한국식품영양학회지 21(1): 15-21.
- 박호용, 오현우, 박두상, 장영덕. 1995. 한국산 봉교추출물의 항생활성. 한국양봉학회지 18(4): 53-56.
- 백광육, 조부연. 1972. 로열젤리의 free amino acid에 관하여. 강원대학교 연구논문집 6: 7.
- 백원기, 궤애경, 오영주, 이명렬, 심하식. 2013. 국내산 헤어리베치(털갈퀴덩굴)꿀의 화학적 특성에 관한 연구. 한국양봉학회지 28(5): 345-354.
- 손영록. 2003. 프로폴리스 추출물의 항균 활성에 대한 연구. J. Fd Hyg. Safety 18(4): 184-194.
- 안상득, 장병조, 이명선, 권병선, 김무남, 정봉택. 2003. 개정 자원식물학개론. 선진문화사. pp. 178-184.
- 윤광로. 2003. 꿀의 건강기능성과 폐놀계 물질. 벌꿀, 프로폴리스의 약리 활성 효과 2003 자연의학 심포지움. 건국대학교 식품개발연구소. 3p.
- 이명렬, 김혜경, 이만영, 최용수, 김현복, 정현관, 김세현. 2007. 우리나라 밤꿀의 항산화와 항균 활성. 한국양봉학회지 22(2): 147-152.
- 이성우, 김광수, 김갑랑, 이강자, 김경희. 1971. 각종 식품의 정미 성분에 관한 연구. 한국식품과학회지 3: 168.
- 이수원, 김희재, 황보식. 2001. 국내산 프로폴리스의 화학적 특성에 관한 연구. 한국축산식품학회지 21(4): 383-388.
- 이수원, 황보식, 김희재. 2002. 국산 프로폴리스의 항균활성. 한국축산식품학회지 22(1): 66-71.
- 임지영, 문유선, 정승희, 이규임, 유수연, 심창섭, 박원봉. 2002. 알로에 베라 및 프로폴리스 혼합 추출물의 구강내 병원균에 대한 항균활성. 한국식품영양과학회지 31(5): 899-904.
- 정미애, 김천제, 백현동, 오재욱, 이시경. 2011. 다양한 꿀에 함유된 무기물 조성, Hydroxy Methyl Furfural 함량 및 꿀 단백질의 전기영동 패턴 비교. 한국축산식품학회지 31(2): 241-249.
- 정일윤. 2005. 프로폴리스에서 분리한 플라보노이드 화합물의 항산화 활성 및 방사선 방어효과. 한국식품영양과학회지 34(2): 162-166.
- 정원철, 김만욱, 송기준, 최연호. 1984. 한국산 꿀의 품질 특성. 한국식품과학회지 16: 17.
- 한국식품공업협회: 식품첨가물공전. 1997. 한국식품공업협회
- 한상미, 이광길, 우순옥, 김정민, 조미란, 백하주. 2013. 정제 봉독의 물리적 특성 및 증금속에 대한 안전성 분석. 한국양봉학회지 28(1): 75-78.
- 한재경, 김관, 김동윤, 김상규. 1991. 벌꿀의 조성구분과 저장중의 diastase 및 hydroxymethylfurfural 함량 변화. 한국식품과학회지 17: 155.
- Blaser, M.J. 1990. *Helicobacter pylori* and the pathogenesis of gastroduodenal inflammation. J. Infect. Dis. 161: 626-633.
- Chen, L, A. Mehta, M. Berenbaum. A. R. Zangerl and N. J. Engeseth. 2000. Honeys from different floral sources as inhibitors of enzymatic browning in fruit and vegetable homogenates. J. Agric. Food Chem. 48: 4997-5000.
- Chung, W.C., Kim, M.W., Song, K.J., and Choi, E.H. 1984. Chemical composition in relation to quality evaluation on Korean honey. Korean J. Food Sci. Technol. 16: 17-22.
- Davies, A. M. C. 1975. Amino acid analysis of from Eleun Countries. J. Apicultural Res. 4: 29.
- Ferrerres, F., Tomas-Barberan, F.A., Gil, B.I., Tomas-Lorents, F. 1991. An HPLC technique for flavonoid analysis in honey. J. Sci. Food Afric. 56: 49-56.
- Kushnir, I. 1979. Sugar and sugar products ; Sensitive thin layer chromatographic detection of high fructose corn syrup and other adulterants in honey. J. Assoc. Anal. Chem. 62: 917.
- Molan, P. C. 1992. The antibacterial activity of honey. Bee world 73: 5-28.
- Molan, P. 2001. Why honey is effective as a medicine. Bee world 82: 22-40.
- Molan, P. 2002. Not all honeys are the same for wound healing Bull. Eur. Tissue Rep. Soc. 9: 5-6.
- Rashed, M.N. and Soltan, M.E. 2004. Major and trace elements in different types of Egyptian mono-floral and non-floral bee honeys. J. Food. Comp. Anal. 17: 725-735.
- Sabatier S., M. J. Amiot, M. Tacchini and S. Aubert. 1992. Identification of flavonoids in sunflower honey. J. Food Sci. 57: 773-777.
- Shin, H. and Z. Ustunol. 2005. Carbohydrate composition of honey from different floral sources and their influence on

- growth of selected intestinal bacteria: An in vitro comparison. *Food Res. Int.* 38: 721-728.
- White, J. W. Jr., Riethof, M. L., Subers, M. H. and Kushnir, I. 1962. Composition of American honey. 1261p. Technical Bull., U.S. Dept. Agr., Washington, D.C.
- White, J. W. Jr. 1963. Determination of acidity, nitrogen and ash in honey. *J. Assoc. Anal. Chem.* 45: 548.
- White, J. W. Jr. and Kushnir, I. 1967. Composition of American honey; Protein. *J. Apicultural Res.* 4: 29.
- White, J. W. Jr. 1979. Methods for determining carbohydrates, hydroxyfurfural and proline in honey; Collaborative study. *J. Assoc. Ana. Chem.* 62: 515
- White, J. W. Jr. 1980. Detection of honey adulteration by carbohydrate anylysis. *J. Assoc. Anal. Chem.* 63: 11.
- Wilix, D. J., P. C. Molan and C. G. Harfoot. 1992. A comparison of the sensitivity of wound-infecting species of bacteria to the antibacterial activity of manuka honey and other honeys. *J. Appl. Bacteriol.* 73: 338-394.