

ANIMAL

Physicochemical effects of different processing temperatures on 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and the volatile flavor of domestic honey

Suk-Ho Choi^{1,†}, Myoung Soo Nam^{2,†,*}

¹Department of Animal Biotechnology, Sangji University, Wonju 26339, Korea

²Division of Animal and Dairy Science, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

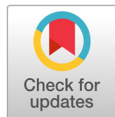
[†]These authors contributed equally to this study as first author.

*Corresponding author: namssoo@cnu.ac.kr

Abstract

This study was performed to suggest concentration methods leading to the production of honey with an excellent flavor by examining the effects of the concentration temperature and method on changes in 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (5-HMF) levels and the flavor components of honey. The 5-HMF contents of honey samples concentrated in a tray concentrator at 45, 50, 60, and 70°C were 2.1, 2.3, 2.5, and 3.1 mg·kg⁻¹, respectively, demonstrating that the 5-HMF contents increased as the concentration temperatures were increased. The honey vacuum-concentrated at 70°C showed a higher 5-HMF content than that at 60°C, similar to the tray-concentrated honey at different temperatures. The main and other minor flavor components of the honey were volatilized and significantly reduced after vacuum concentration. In the tray concentration, all of the honey samples concentrated at 40, 50, 60, and 70°C showed flavor component patterns similar to each other, and most of the main and other minor flavor components in the honey were volatilized and significantly reduced after tray concentration. As such, most of the main and other minor flavor components of the honey were mostly removed at 70°C after both the vacuum concentration and tray concentration processes. The effects of the concentration method and temperature on the viscosity, 5-HMF level, and flavor components of the honey were found to be significant in this study. Given that the components of honey were shown to undergo significant physicochemical changes depending on the concentration method used and temperature during laboratory-scale production, the concentration methods devised in this study can be applied industrially.

Keywords: honey, tray concentration, vacuum concentration, volatile flavor, 5-HMF (5-hydroxymethyl-2-furaldehyde)



OPEN ACCESS

Citation: Choi SH, Nam MS. Physicochemical effects of different processing temperatures on 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and the volatile flavor of domestic honey. Korean Journal of Agricultural Science 48:899-910. <https://doi.org/10.7744/kjoas.2021.0076>

Received: september 15, 2021

Revised: November 01, 2021

Accepted: November 11, 2021

Copyright: © 2021 Korean Journal of Agricultural Science



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Introduction

꿀은 자당의 수분 증발과 분해를 통해 단물 또는 꿀물로부터 효소 반응에 의해 단순당으로 전환된 천연의 달콤한 물질(Ball, 2007)로서, 감각기관을 자극하는 향미 특성을 가지며 영양

분이 우수한 생산물이다. 꿀은 항산화 및 항균 활성, 면역개선 및 항종양 활성을 위해 전통의약으로 사용되어왔다 (Fukuda et al., 2010). 꿀은 약 80%는 당류(포도당, 과당, 자당, 맥아당 등), 19% 물(Majtan, 2014) 및 1% 기타 구성 성분을 함유한다. 꿀의 pH 값은 3.4에서 6.1 사이이고 꿀에서 가장 풍부한 아미노산은 프롤린으로 총 아미노산의 약 70% 정도이다(Rückriemen et al., 2015). 꿀의 많은 휘발성 성분은 꽃의 화밀로부터 오고, 꽃의 종류에 따라 꿀은 휘발성 성분의 독특한 양상을 가지고 있다(Tan et al., 1989). 예를 들면 라벤다 꿀은 hexanal, heptanal, 유칼립투스 꿀은 dihydroxyketones, sulphur compounds, alkanes을 성분을 나타낸다(Bouseta et al., 1992). 꿀은 300 종류 이상의 휘발성 성분을 포함하고 있는데 예를 들면, acids, alcohols, ketones, aldehydes, terpenes, esters 등이다(Crane, 2020). 꿀에서 잘 알려진 헤테로고리 화합물인 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (5-HMF)는 일반적으로 장기간 보관 또는 고온에 노출 후 또는 두 경우 모두인 경우 형성된다. 5-HMF 형성은 꿀의 품질을 저하시키고 안료와 같은 고분자 전구체를 생산하는 가장 중요한 요소 중 하나로 밝혀졌다(Aslanova et al., 2010). 꿀에서 5-HMF 형성은 환원당의 산촉매 분해작용으로 인하여 Maillard 반응으로 인한 것으로 생각되어진다(Capuano and Fogliano, 2011). 5-HMF는 잠재적인 독소이며 돌연변이 유발원 및 인간에 대한 발암물질(Michaïl et al., 2007)이며, 꿀벌에 매우 유독하다(LeBlanc et al., 2009). 국내 꿀은 수분 함량이 20% 이상인 꿀을 채취하여 수분 함량이 20% 미만인 되도록 진공 농축하여 소분 포장하여 유통한다. 그러나 진공 농축한 꿀은 꽃 꿀에서부터 유래하는 휘발성 방향 성분이 제거되므로, 밀개된 소방에서 채취한 꿀에 비해 향미가 적을 수 있다. 꿀의 표면적을 증대시키고, 꿀을 40 - 50°C로 열풍 또는 열수로 가열하고, 열풍의 습도를 낮추어 꿀 표면에 붙어주어 건조하면 향미의 손실이 적다. 꿀은 고유의 향미 성분이 있어 커피, 홍차, 또는 탄산음료의 감미료로서 사용하기가 어려운데, 이는 향미 성분 중 일부가 다른 식품에서는 이취로 인식될 수 있기 때문이다. 또한 꿀의 휘발성 방향 성분들을 분류하면 에스테르, 알코올, 알데히드, 유기산 등이 있는데 이 중 유기산에는 지방의 산패에 의해 생성되는 휘발성 지방산이 포함되어 있어 꿀을 다른 식품에 첨가할 때에 소비자에게 이취로서 감지되어 꿀에 대한 선호도를 떨어뜨릴 수 있다. 최근에 Choi와 Nam (2019)은 감로꿀, 밤꿀, 아카시아꿀, 짙레꿀의 이화학적 매개변수를 분석하여 분류 기준을 마련하여 보고하였다. 하지만 국내산 꿀의 품질 향상을 위한 기초 연구가 부족한 실정이다. 이와 관련하여 국내산 꿀의 건조 중에 온도와 건조 시간에 따른 휘발성 방향 성분의 손실과 갈변화 산물(5-HMF)의 증가에 대한 체계적이고 과학적인 연구 자료가 부족하여 본 연구에서는 건조 방법과 온도에 따른 꿀의 향미 성분과 갈변화 물질(5-HMF)의 변화를 조사하여 우수한 풍미의 꿀을 생산하는 농축 방법을 제시하고자 한다.

Materials and Methods

꿀 시료

아카시아 꿀(Ansung, Korea)은 한국양봉농협에서 당해 연도에 생산된 것을 제공받아 사용하였다.

꿀의 농축

진공농축기(Fig. 1)는 R-300 Rotavapor (Buchi Co., LTD., Flawil, Switzerland), Tray 농축기(Fig. 2)는 Dry Oven (DS SEMICON Co., Ltd., Anyang, Korea)을 이용하였다. 수분 26.6%의 아카시아 꿀을 농축 온도 45, 50, 60, 70°C에서 실시하였고 수분 함량이 20% 전후가 되도록 농축하여 시료로 사용하였다.

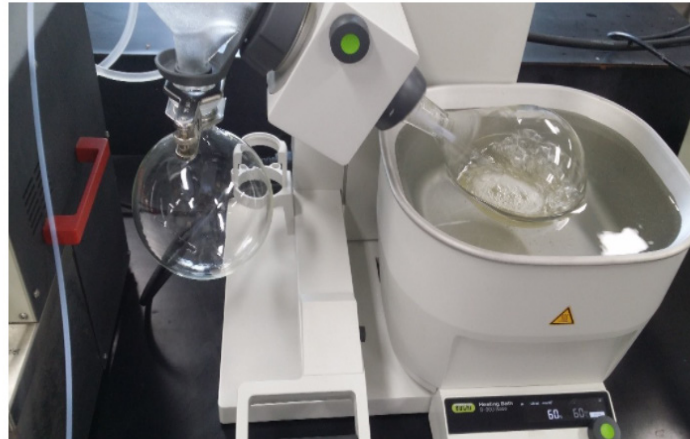


Fig. 1. Instrument of vacuum concentration.



(A)



(B)

Fig. 2. Instrument of tray concentration. A, inner shape; B, outer shape.

수분, 점도 및 5-HMF 함량 조사

농축한 꿀 시료는 수분 측정기 HHR-2N (ATAGO, Totyko, Japan)로 측정하였다. 점도 측정은 Viscometer (Tokimec, Toyko, Japan)로 측정하였다. 한편 5-HMF 분석은 시험 용액 제조로 시료(꿀) 1g을 달아 증류수 50 mL에 완전히 녹이고 0.45 μm 필터로 여과하고 여과액을 시험용액으로 사용하였다. 표준용액 제조는 5-HMF (hydroxymethylfurfural) $\text{mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ 를 제조하고 10, 5, 2.5, 1, 0.5 ppm으로 희석하여 사용하였다. 5-HMF 분석은 UV 검출기가 장착된 HPLC는 HP 1260 Infinity LC (Agilent Technologies, CA, USA)를 사용하였고, column은 ACQUITY UPLC BEH C18 (17 μm , 2.1 \times 50 mm, Waters, MC, USA)를 이용하였다. 분석 조건은 주입량은 1 μL 이고 이동상은 5% MeOH, 유속은 0.5 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 측정 파장은 280 nm이다. 계산은 표준용액으로 검량선을 작성한 후 결과를 대입하여 확인하였다.

GCMS를 이용한 향미성분 분석

향미성분은 gas chromatography mass spectrometer (GCMS), (Clarus 600 series+ TurboMatrix HSS Trap, PerkinElmer, MA, USA)로 분석하였다. Column은 HP-5MS (0.25 μm \times 30 m \times 0.32 mm, Agilent Technologies, CA, USA)를 사용하였고, 오븐 온도는 50°C로 2분간 머문 후 300°C까지 10°C \cdot min⁻¹ 속도로 승온 후 300°C에서 5분간 유지하였다. Inlet은 280°C로 유지하였으며 운반기체는 헬륨가스를 사용하였고 Mass range는 30 - 600으로 설정하였다. 전처리

방법은 꿀 50 g을 디클로로메탄 60 mL를 혼합하여 30°C, 300 rpm의 조건으로 60분간 진탕하였고, 상등액 20 mL를 채취하여 질소가스로 100 µl까지 농축하여 준비했다(Castro-Vazquez et al., 2003).

전자코를 이용한 향미성분 분석

전자코(electronic nose)를 이용하여 향미 성분을 분석하였고, 전자코(α -FOX 3000 Electronic Nose System, Alpha M.O.S., Toulouse, France)는 10개의 metal oxide sensor (MOS), 즉 SY/G, SY/AA, SY/Gh, SY/gCT1, T30/1, P10/1, P10/2, P40/1, T70/2, PA2 로 구성되었다. 각 향기패턴 구별을 위한 센서들 중 P10/1, p10/2, SY/AA 센서들은 non polar volatiles를, PA2, T30/1, SY/gCT1 센서들은 유기용매를 감지하며, P40/1 센서는 fluoride 및 chloride 들을, SY/G 센서는 ammonia 및 sulfur 화합물을, T70/2 센서는 꿀의 향기와 휘발성분들을 감지한다. 분석조건은 dry/humid air의 비율이 20%가 되도록 온도는 36°C, 압력은 5 psi, 공기 흐름은 150 mL·min⁻¹으로 공기조절시스템을 활용하여 설정하였다. 향기 성분은 20 mL vial에 시료를 10 g 취해서 각각 5 반복으로 배양 시간은 3분, 온도는 50°C, 진탕은 500 rpm으로 하여 headspace로부터 획득하였다. 여기서 얻은 향기 성분 2.5 mL의 용량을 자동 시료 채취기 및 주입기를 이용하여 55°C로 유지되는 주사기에 취해서 0.5 mL·sec⁻¹의 속도로 주입 port에 주입하였다. 분석 간격은 3분으로 센서가 충분히 안정화를 이룬 다음에 분석을 실행하였다.

Results and Discussion

진공농축한 시료 준비

진공농축기(Fig. 1)에 시료 1 kg을 넣고 농축 온도 조건을 45, 50, 60, 70°C로 조정하여 농축하였다. 농축을 위해 농축장치 설치와 시료 주입 완료, 온도 조정 후 농축 시작, 농축 중 온도 상승으로 시료가 끓고, 농축 중 온도 상승으로 시료의 수분이 증발하면 꿀의 수분함량이 20%가 되도록 농축하였다.

진공농축한 시료의 수분, 점도 및 HMF 함량 조사

꿀은 특정 성분, 예를 들어 중금속(미량에서도), 일부 알칼로이드, 5-HMF 및 그 파생물은 꿀의 독성(Islam et al., 2014)에 기여할 것임에도 불구하고 영양과 의약으로 간주된다. 5-HMF는 식품 가공 또는 꿀의 장기 저장 동안 maillard 반응(비효소적 갈변반응)을 통한 당 분해에 의해 생산된 cyclic aldehyde이다(Markowicz, 2012). 꿀에 있는 단순 당(포도당 및 과당)과 많은 산, 미네랄은 이 물질의 생산을 더욱 향상시킬 수 있고(Kuster, 1990). 5-HMF 농도는 일반적으로 존재하지 않는다는(또는 신선한 꿀에서 매우 소량만 존재함) 이유로 꿀의 신선도에 영향을 미치는 매개변수로 널리 인식되고 있지만 반면에 가공 중 또는 숙성으로 인해 농도가 상승하는 경향이 있다. 저온 또는 신선한 조건에서 보관된 꿀은 5-HMF 농도가 낮거나 최소인 반면 숙성 또는 비교적 높거나 중간 온도에서 보관된 꿀은 5-HMF 농도가 높다. 보관 조건 외에도 금속 용기 및 꿀을 원료로 사용 5-HMF 수준에 영향을 미치는 중요한 요소이다(Shapla et al., 2018). 따라서, 더 높은 HMF 농도는 열악한 저장 조건 또는 꿀의 과도한 가열을 뜻한다(Fallico et al., 2004; Khalil et al., 2010). 그래서, Codex Alimentarius Standard 위원회는 제품은 가공 중 광범위한 가열을 거치지 않고 소비를 위한 안전(Alimentarius, 2001)을 확보하기 위해 꿀에 함유된 5-HMF의 최대 한도를 40 mg·kg⁻¹ (열대지방에서 생산된 꿀에 대해서는 80 mg·kg⁻¹의 더 높은 한계)으로 정했다. 또한 International Honey Commission에서는 가열되지 않은 꿀의 HMF 함량의 범위는 5 - 30 mg·kg⁻¹이라고 정했다(Bogdanov et al., 1999; Eshete and Eshete, 2019). 5-HMF는 꿀에만 존재하는 것이 아닌데, 아침 식사용 시리얼, 빵, 유제품 및 과일 주스에서 다양한 농도의 주류에 이르기까지

지 매일 열처리되고 설탕이 함유된 식품에도 거의 존재한다(Murkovic and Pichler, 2006; Teixidó et al., 2006). 따라서 5-HMF는 다양한 상업용 유청단백질, 당밀 및 기타 여러 제품(Dogan et al., 2005)의 주요 품질 지표 중 하나로 간주된다. 대부분의 이전 연구에서는, 5-HMF는 점막에 대한 세포 독성, 피부와 상부 호흡기; 변이원성; 염색체 이상; 인간과 동물에 대한 발암성과 같은 인체 건강에 부정적인 영향을 미친다고 보고했다(Glatt et al., 2005, Monien et al., 2012). 그러나 보다 최근의 광범위한 연구에서, 5-HMF는 항산화(Zhao et al., 2013), 항알레르기(Yamada et al., 2011), 항염증제(Kitts et al., 2012), 항 저산소제(Li et al., 2011), 항고요산혈증(Lin et al., 2012) 효과와 같은 광범위하게 긍정적인 효과가 있다는 것이 증명되었다. 수분, 점도 및 5-HMF 함량 조사 결과는 Table 1에 나타난 바와 같다. 농축 전 시료의 수분 함량은 26.6%, 점도는 1,350 cp, 5-HMF 함량은 1.2 mg·kg⁻¹으로 측정되었다. 소형 진공농축기로 농축한 시료에서 45°C인 경우 수분 함량은 19.8%, 점도는 1,450 cp, 5-HMF 함량은 1.4 mg·kg⁻¹로 측정되었고, 50°C에서 수분 함량이 20.0%에서는 점도는 1,750 cp, 5-HMF 함량은 1.5 mg·kg⁻¹으로 측정되었고, 60°C에서는 수분 함량이 18.8%에서는 점도는 2,050 cp, 5-HMF 함량은 1.6 mg·kg⁻¹으로 측정되었고, 70°C에서는 수분 함량이 18.1%, 점도는 2,350 cp, 5-HMF 함량은 1.6 mg·kg⁻¹으로 측정되어 온도가 상승할수록 점도도 증가하고, 5-HMF의 양도 소폭 상승한 것은 농축온도와 유지시간이 미친 영향으로 확인되었다. 이와 같이 다양한 온도로 수분 20%로 진공농축한 꿀의 5-HMF 함량은 Codex Alimentarius Standard 위원회에서 정한 최대 한도를 40 mg·kg⁻¹에는 훨씬 미치지 못하였다.

Table 1. Analysis of moisture, viscosity and 5-HMF of vacuum concentration honey.

Concentration temperature (°C)	Moisture (%)	Viscosity (cp)	5-HMF (mg·kg ⁻¹)
Control (before concentration)	26.6	1,350	1.2
45	19.8	1,450	1.4
50	20.0	1,750	1.5
60	18.8	2,050	1.6
70	18.1	2,350	1.6

5-HMF, 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde.

진공농축한 시료의 GCMS에 의한 향미성분 분석

소비자에게 꿀의 일관된 품질, 풍미 및 향을 제공하기 위해 꿀을 추출하고 취급하기 위한 최적의 조건을 구성하는 것은 어려운 일이다. 꿀벌 군체 간의 차이, 특정 꿀에 대해 양봉가가 관리하는 방법 및 수확 시기와 같은 많은 요인을 고려해야 한다. 가장 중요한 요소는 꿀벌이 꿀 생산에 사용하는 식물로, 꿀의 맛과 색은 식물의 종류에 따라 다르다(Overton and Manura, 1999). Table 2는 GCMS에 의해 분석된 향미성분의 표준 리스트이고, Fig. 3는 진공농축기로 농축한 아카시아 꿀을 GCMS로 분석한 결과이다. 대조구는 전개 시간 12.80분에 2-furanmethanol, 19.16분에 n-hexadecanoic acid, 23.04분에 hexanedioic acid, 24.24분에 1,2-benzenedicarboxylic acid와 diisooctyl ester, 26.09분에 decanedioic acid와 bis(2-ethylhexyl) ester 성분들이 주 성분으로 나타났고 기타 많은 종류의 성분들이 함유되어 있는 것으로 확인되었다. 45°C로 농축한 꿀은 주 성분들의 변화는 미약했고, 기타 성분들은 휘발되어 많은 종류의 성분들이 감소된 것으로 나타났다. 50°C로 농축한 시료는 23.06분에 hexanedioic acid, 24.27분에 1,2-benzenedicarboxylic acid와 diisooctyl ester, 26.11분에 decanedioic acid와 bis(2-ethylhexyl) ester 성분들이 주 성분으로 나타났고, 기타 성분들은 휘발되어 상당히 많은 종류가 감소된 것으로 나타났다. 60°C로 농축한 시료는 주 성분 중 23.06분에 hexanedioic acid만 미량 나타났고 주 성분과 더불어 기타 성분들은 대부분 휘발되어 상당히 많은 종류가 감소되었다. 70°C로 농축한 시료는 60°C로 농축한 시료와 비슷한 양상으로 나타났고 주 성분과 더불어 기타 성분들은 대부분 휘발되어 상당히 많은 종류가 감소되었다. 따라서 농축 온도가 휘발성성분의 기화에 미치는 영향이 크다는 것을 확인하였다. 전형적인 꿀은 질량 분석기를 통해 식별된 chromatogram에서 50개에서 100개 이상의 peak를 나타내는데 꿀의 향미는 밀원의 종류에 따라 다양한데 꿀에는 benzaldehyde, furfural, isovaleraldehyde

및 phenylacetaldehyde와 같은 다양한 mono- and sesquiterpenoid 화합물과 향료가 포함되어 있는 것으로 나타났다. 향미 화합물인 benzaldehyde, furfural, isovaleraldehyde, phenylacetaldehyde는 아몬드 냄새, isovaler-aldehyde는 사과 냄새, phenylacetaldehyde는 lilac과 hyacinth를 연상시키는 냄새가 난다. Iraq alcohol의 이성질체인 산화 linalool과 tetrahydro-furfuryl-(2)-alcohol은 mountain laurel honey 벌꿀에서 검출되었으며, tupelo, 엉겅퀴에서 훨씬 더 높은 농도가 발견되었다. 반대로 3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one 및 2-cyclohexen-1-one 화합물의 고농도는 10개월 된 sourwood와 산 월계수 꿀에서 발견되었으며 여러 가지 종류의 극소량만 존재한다. 1년된 tupelo와 엉겅퀴 꿀. 1년 생 tulip poplar 꿀에는 linalool oxide, tetrahydro-furfuryl-(2)-alcohol, 3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one 및 2-cyclohexen-1-one이 포함되어 있다(Overton and Manura, 1999).

진공농축한 시료의 전자코에 의한 향미성분 분석

전자코 작동원리는 크게 3부분으로 나누는데 첫째, 향기를 모으고 둘째, 향기성분을 판독하고 셋째, 얻어진 결과를 해석할 수 있는 통계적인 기법들이 적용된다. 전자코의 분석은 신속하고 편리한 비파괴적 분석방법으로 성분 하나 하나를 분리하여 향을 분석하는 것이 아니라 인간이 감지하는 것처럼 제품에 배합된 전체의 향을 감지하는 특성을 가지고 있으며 사람의 기능을 100% 따라갈 수 없지만, 사람이 감지할 수 없는 화학물질까지도 반응하는 특징을 가지고 있다. Fig. 4는 진공농축기에 의해 농축한 시료의 전자코 분석을 나타낸 것이다. 대조구는 양의 방향으로 넓은 범위에서 나타났고, 45°C 농축 시료, 50°C 농축 시료, 60°C 농축 시료, 70°C 농축 시료는 모두 대조구와는 멀어진 음의 방향에 한 곳으로 몰려서 나타났다. 이는 대조구와 농축한 시료의 향미성분의 차이가 현저하게 크다는 것을 의미한다.

Table 2. The standard list of kinds and retention time of aroma compounds.

Peak	Compound	Retention time (min)
1	Methyl alcohol	1.52
2	4-chlorobuten-3-yne	1.70
3	Trichloromethane	2.04
4	2-pentanol (internal standard)	2.58
5	2,4-dihydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furan-3-one	6.72
6	1,2,6-hexanetriol	7.52
7	Benzyl alcohol	7.65
8	2(3H)-furanone, 5-ethenyldihydro-5-methyl-	7.76
9	Decane, 2,4,6-trimethyl-	8.00
10	2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	8.87
11	Phenylethyl alcohol	8.93
12	3,7-octadiene-2,6-diol, 2,6-dimethyl-	10.05
13	2-furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	10.60
14	Acetic acid, 2-phenylethyl ester	11.05
15	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	11.37
16	2-furanmethanol, 5-ethenyltetrahydro- $\alpha,\alpha,5$ -trimethyl-, cis-	12.80
17	Phenol, 2,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	14.40
18	Hexadecane, 2,6,11,15-tetramethyl-	14.73
19	10-hydroxydecanoic acid	15.78
20	Trans-10-hydroxy-2-decenoic acid	16.30
21	Cyclohexanepropanoic acid, 3,4-dihydroxy-	17.32
22	n-hexadecanoic acid	19.16
23	trans-13-octadecenoic acid	20.82
24	Octadecanoic acid	21.01
25	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	23.04
26	1,2-benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	24.24
27	Decanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	26.09

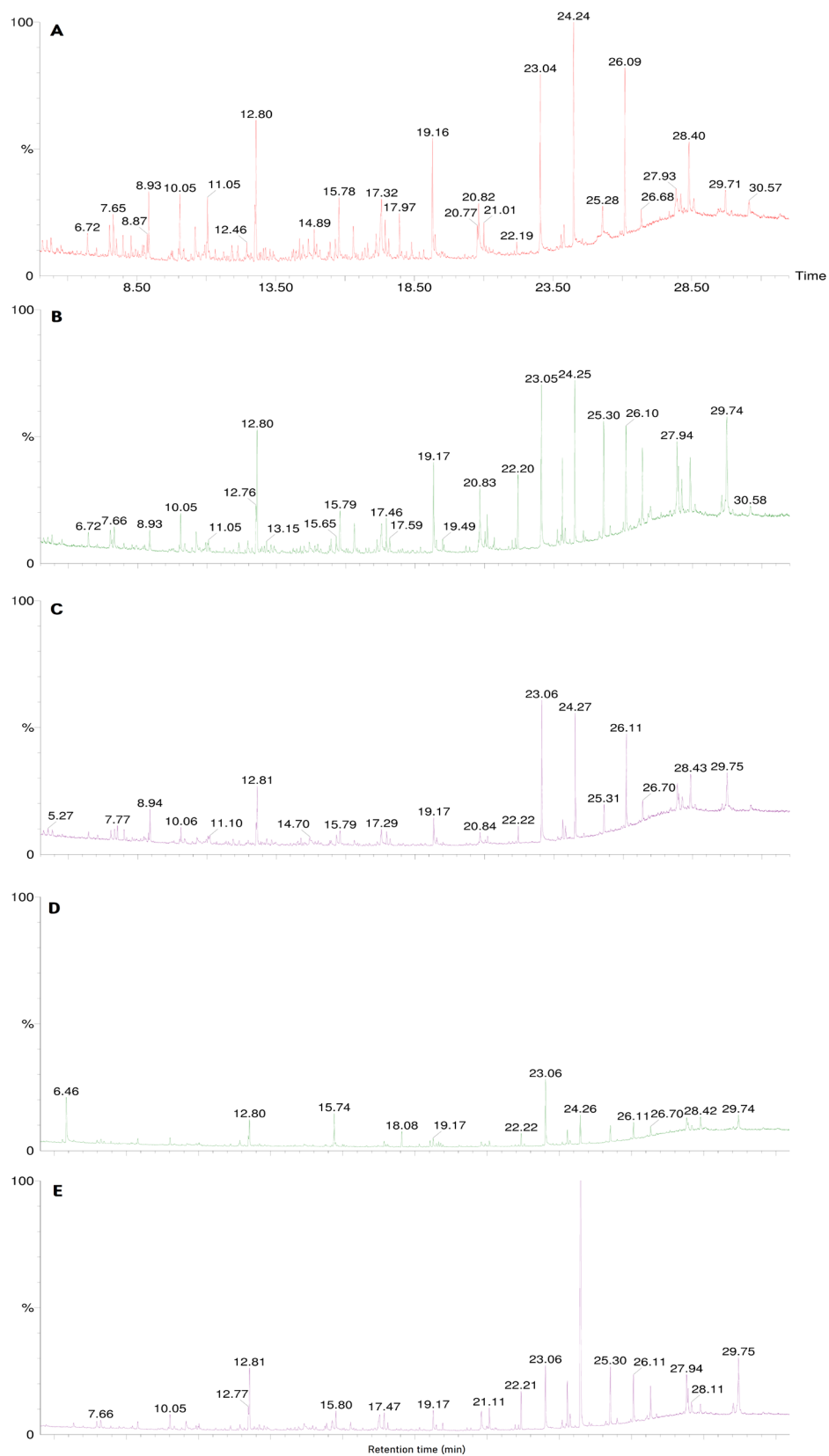


Fig. 3. Analysis of aroma compounds of vacuum concentration honey by GCMS. A, Control; B, 45°C; C, 50°C; D, 60°C; E, 70°C.

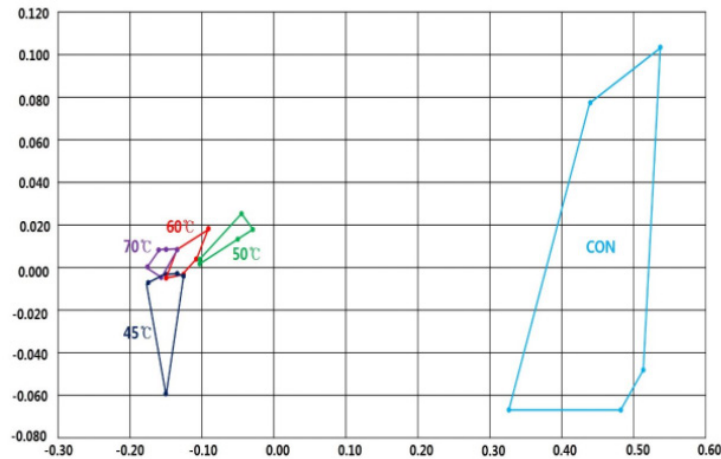


Fig. 4. Analysis of electronic nose of vacuum concentration honey.

Tray로 농축한 시료의 수분, 점도 및 5-HMF 함량 조사

Tray 농축 방법에 의한 시료의 수분, 점도 및 5-HMF 함량 조사는 Table 3에 나타난 바와 같다. 농축 전 시료의 수분 함량은 26.6%, 점도는 1,350 cp, 5-HMF 함량은 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 으로 측정되었다. Tray 농축기로 농축한 시료에서 45°C 인 경우 수분 함량은 20.8%, 점도는 1,700 cp, 5-HMF 함량은 $2.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 로 측정되었고, 50°C에서 수분 함량이 20.3%에서는 점도는 1,750 cp, 5-HMF 함량은 $2.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 으로 측정되었고, 60°C에서는 수분 함량이 20.3%에서는 점도는 2,050 cp, 5-HMF 함량은 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 으로 측정되었고, 70°C에서는 수분 함량이 18.6%, 점도는 2,450 cp, 5-HMF 함량은 $3.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 으로 측정되어 온도가 상승할수록 점도도 증가하고, 5-HMF의 양도 상승하여 농축온도에 따른 영향이 크다는 것을 알 수 있었다. 진공 농축기로 농축한 시료보다 5-HMF 함량이 높게 측정된 것은 트레이 농축은 수분 함량 조절에 시간이 많이 소요되기 때문에 온도에 따른 시간의 영향이 크게 영향을 미친다고 사료된다.

Table 3. Analysis of moisture, viscosity and 5-HMF of vacuum concentration honey.

Concentration temperature (°C)	Moisture (%)	Viscosity (cp)	5-HMF ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Control (before concentration)	26.6	1,350	1.2
45	20.8	1,700	2.1
50	20.3	1,750	2.3
60	20.3	2,050	2.5
70	18.6	2,450	3.1

5-HMF, 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde.

Tray로 농축한 시료의 GCMS에 의한 향미성분 분석

Fig. 5은 tray 농축기로 농축한 시료-2의 것으로 GCMS에 의한 향미성분을 분석한 결과이다. 대조구는 전개시간 11.08분에 분리된 acetic acid, 2-phenylethyl ester 성분이 주 성분으로 나타났고 기타 많은 종류의 성분들이 함유되어 있는 것으로 확인되었다. 45°C로 농축한 시료에서는 24.29분에 분리된 1,2-benzenedicarboxylic acid와 diisooctyl ester 성분이 적지만 주 성분으로 나타났고, 기타 성분들은 휘발되어 많은 종류의 성분들이 감소된 것으로 나타났다. 50, 60, 70°C로 농축한 시료는 시료 간에 비슷한 양상으로 나타났고 주 성분과 더불어 기타 성분들은 대부분 휘발되어 상당히 많은 종류가 감소되었다. 따라서 농축 방법과 온도가 휘발성성분의 기화에 미치는 영향이 크다는 것을 확

인하였다. 즉 진공농축은 밀폐된 상태에서 농축을 하고, 트레이 농축은 개방된 상태에서 농축을 수행하기 때문에 향미성분의 구성은 많은 차이가 있었다. 한편 Gupta 등(1992)과 Subramanian 등(2007)의 보고에 의하면 꿀을 6개월 저장 후 물리화학적 변화로 향미는 저장 온도가 낮을수록 잘 유지되었고 색깔도 변화가 적었다. 전체적인 품질의 수준은 5°C 저장 꿀이 40°C 저장 꿀보다 현저히 높았는데 이는 꿀의 저장 기간과 온도가 품질에 크게 영향을 미침을 제시한 것이다(Gupta et al., 1992; Subramanian et al., 2007; Kowalski et al., 2013).

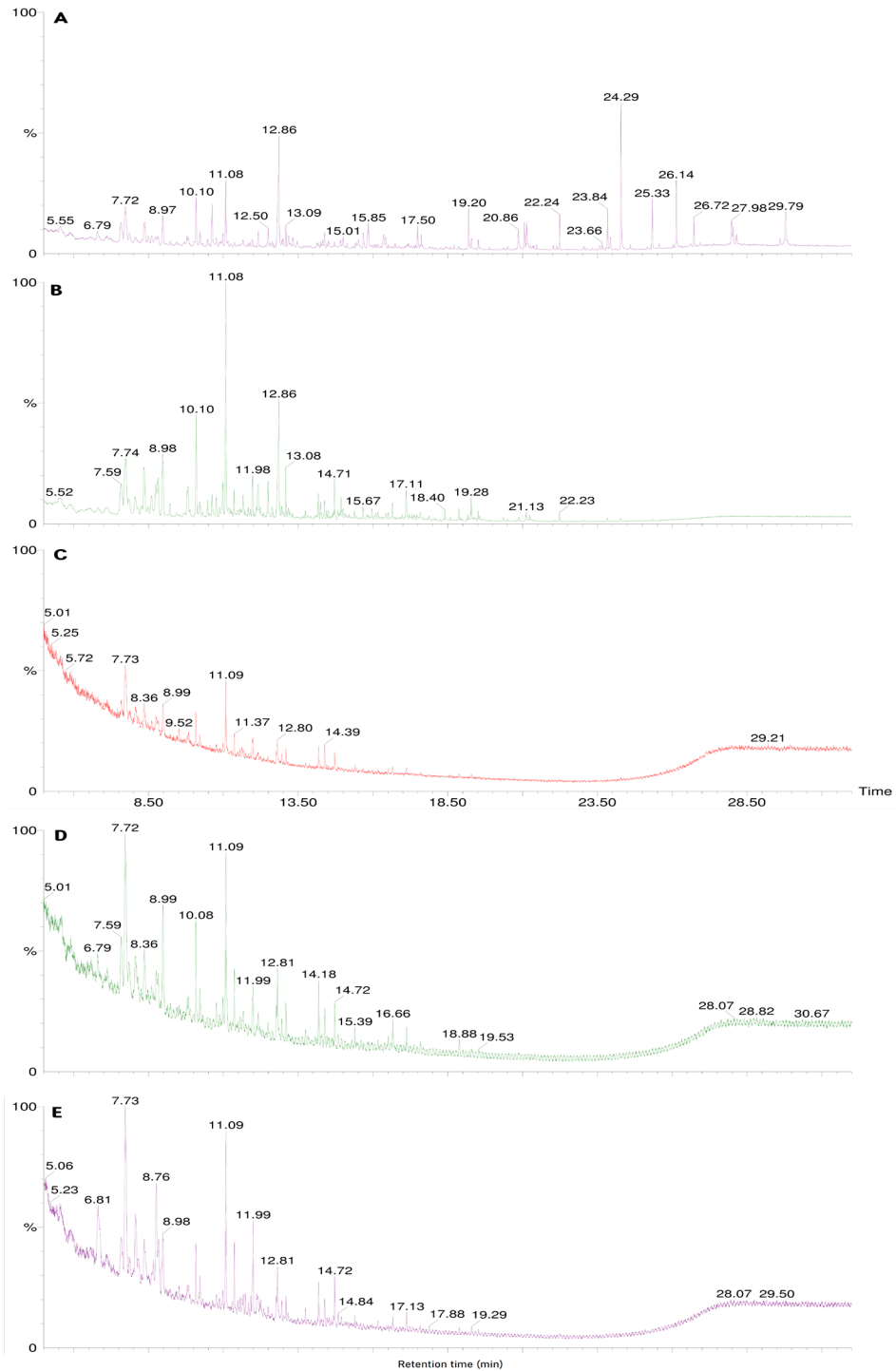


Fig. 5. Analysis of aroma compounds of tray concentration honey by GCMS. A, Control; B, 45°C; C, 50°C; D, 60°C; E, 70°C.

Tray 농축 시료의 전자코에 의한 향미성분 분석

Fig. 6은 tray 농축기에 의해 농축한 시료의 전자코 분석을 나타낸 것으로 대조구는 양의 방향으로 넓은 범위에서 역삼각형 모양으로 나타났다. 45°C 농축 시료, 50°C 농축 시료, 60°C 농축 시료, 70°C 농축 시료는 모두 대조구와는 떨어진 음의 방향 윗부분 한 곳으로 몰려있는데, 농축 온도가 낮은 데서 높은 곳으로 순서대로 음의 방향으로 나타났다. 따라서 대조구와 농축한 시료의 향미성분의 차이가 현저하게 크다는 것을 확인하였다.

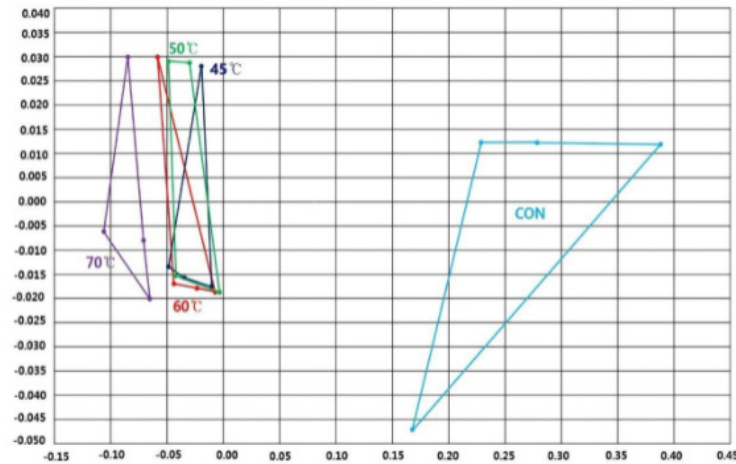


Fig. 6. Analysis of electronic nose of tray concentration honey.

Conclusion

꿀의 수분함량 조절을 위해 진공 농축방법과 tray 농축 방법으로 농축한 벌꿀의 5-HMF 함량은 Codex Alimentarius Standard 위원회에서 정한 최대 한도를 $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 에는 훨씬 못 미쳤고, 농축 온도 상승에 따라 소폭 증가하였다. 진공 농축방법은 밀폐된 상태에서, tray 농축방법은 개방된 상태에서 농축을 수행하기 때문에 시료의 향미성분의 구성은 많은 차이가 있었다. 따라서 농축 방법에 따른 향미성분의 관능검사를 실시하여 소비자가 선호하는 방법으로 농축 방법을 결정하는 것을 고려할 필요가 있다고 판단한다. 따라서 연구의 활용은 농축 방법과 최적 농축 온도를 설정하고 이에 따른 5-HMF 함량과 향미 성분의 기준을 결정하여 품질의 균일성을 유지할 필요가 있다.

Conflict of Interests

No potential conflict of interest relevant to this article was reported.

Acknowledgements

본 연구는 한국양봉농협의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Authors Information

Suk-Ho Choi, <http://orcid.org/0000-0001-7759-2954>

Myoung Soo Nam, <http://orcid.org/0000-0003-0866-1041>

References

- Alimentarius C. 2001. Revised codex standard for honey. *Codex Standard* 12:1982.
- Aslanova D, Bakkalbasi E, Artik N. 2010. Effect of storage on 5-hydroxymethylfurfural (HMF) formation and color change in jams. *International Journal of Food Properties* 13:904-912.
- Ball DW. 2007. The chemical composition of honey. *Journal of Chemistry Education* 84:1643-1646.
- Bogdanov S, Lüllmann C, Martin P, von der Ohe W, Russmann H, Vorwohl G, Oddo LP, Sabatini AG, Marcazzan GL, Piro R, et al. 1999. Honey quality and international regulatory standards: Review by International Honey Commission. *Bee World* 80:61-69.
- Bouseta A, Collins S, Dufour JP. 1992. Characteristic aroma profiles of unifloral honeys obtained with a dynamic headspace GC-MS system. *Journal of Apicultural Research* 31:96-109.
- Capuano E, Fogliano V. 2011. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT- Food Science Technology* 44:793-810.
- Castro-Vazquez L, Perez-Coello MS, Cabezudo MD. 2003. Analysis of volatile compounds of rosemary honey. Comparison of different extraction techniques. *Chromatographia* 57:227-233.
- Choi SH, Nam MS. 2019. Classification of honeydew and blossom honeys by principal component analysis of physicochemical parameters. *Korean Journal of Agricultural Science* 47:67-81.
- Crane E. 2020. Honey, a comprehensive survey; illustrated edition. IBRA & NBB, Montgomery, IL, USA.
- Dogan M, Sienkiewicz T, Oral RA. 2005. Hydroxymethylfurfural content of some commercial whey protein concentrates. *Milchwissenschaft* 60:309-311.
- Eshete Y, Eshete T. 2019. A review on the effect of processing temperature and time duration on commercial honey quality. *Madridge Journal of Food Technology* 4:158-162. doi: 10.18689/mjft-1000124
- Fallico B, Zappala M, Arena E, Verzera A. 2004. Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chemistry* 85:305-313.
- Fukuda M, Kobayashi K, Hirono Y, Miyagawa M, Ishida T, Ejiogu EC, Sawai M, Pinkerton KE, Takeuchi M. 2010. Jungle honey enhances immune function and antitumor activity. *Evidence Based Complementary Alternative Medicine* 2011:1-8. doi. org/10.1093/ ecam/nen086
- Glatt H, Schneider H, Liu Y. 2005. V79-hCYP2E1-hSULT1A1, a cell line for the sensitive detection of genotoxic effects induced by carbohydrate pyrolysis products and other food-borne chemicals. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 580:41-52.
- Gupta JK, Kaushik R, Joshi V. 1992. Influence of different treatments, storage temperature and period on some physicochemical characteristics and sensory qualities of indian honey. *Journal of Food Science and Technology* 29:84-87.
- Islam N, Khalil I, Islam A, Gan SH. 2014. Toxic compounds in honey. *Journal of Applied Toxicology* 34:733-742.
- Khalil MI, Sulaiman SA, Gan SH. 2010. High 5-hydroxymethylfurfural concentrations are found in Malaysian honey samples stored for more than 1 year. *Food Chemical Toxicology* 48:2388-2392.
- Kitts DD, Chen XM, Jing H. 2012. Demonstration of antioxidant and anti-inflammatory bioactivities from sugar-amino acid Maillard reaction products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60:6718-6727.
- Kowalski S, Lukasiewicz M, Duda-Chodak A, Zięć G. 2013. 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF)-heat-induced formation, occurrence in food and biotransformation-a review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* 63:207-225. doi:10.2478/v10222-012-0082-4

- Kuster BFM. 1990. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A review focusing on its manufacture. *Starch* 42:314-321. doi.org/10.1002/star.19900420808
- LeBlanc BW, Eggleston G, Sammataro D, Cornett C, Dufault R, Deeby T, Cyr ES. 2009. Formation of hydroxymethylfurfural in domestic high-fructose corn syrup and its toxicity to the honey bee (*Apis mellifera*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57:7369-7376.
- Li MM, Wu LY, Zhao T, Xiong L, Huang X, Liu ZH, Fan XL, Xiao CR, Gao Y, Ma YB, et al. 2011. The protective role of 5-HMF against hypoxic injury. *Cell Stress Chaperones* 16:267-273.
- Lin SM, Wu JY, Su C, Feng S, Lo CY, Chiou RYY. 2012. Identification and mode of action of 5-hydroxymethyl-2-furfural (5-HMF) and 1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro- β -carboline-3-carboxylic acid (MTCA) as potent xanthine oxidase inhibitors in vinegars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60:9856-9862.
- Majtan J. 2014. Honey: An immunomodulator in wound healing. *Wound Repair and Regeneration* 22:187-192.
- Markowicz DB, Monaro E, Siguemoto E, Séfora M, Valdez B. 2012. Maillard reaction products in processed foods: Pros and cons. In *Food industrial processes-methods and equipment* edited by Valdez B. pp. 281-300. InTech, Rijeka, Croatia.
- Michail K, Matzi V, Maier A, Herwig R, Greilberger J, Juan H, Kunert O, Wintersteiger R. 2007. Hydroxymethylfurfural: An enemy or a friendly xenobiotic? A bioanalytical approach. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387:2801-2814.
- Monien BH, Engst W, Barknowitz G, Seidel A, Glatt H. 2012. Mutagenicity of 5-hydroxymethylfurfural in V79 cells expressing human SULT1A1: Identification and mass spectrometric quantification of DNA adducts formed. *Chemical Research in Toxicology* 25:1484-1492.
- Murkovic M, Pichler N. 2006. Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in coffee, dried fruits and urine. *Molecular Nutrition Food Research* 50:842-846.
- Overton SV, Manura JJ. 1999. Note 25: Flavor and aroma in natural bee honey. Scientific Instrument Services, CA, USA.
- Rückriemen J, Schwarzenbolz U, Adam S, Henle T. 2015. Identification and quantitation of 2-Acetyl-1-pyrroline in Manuka Honey (*Leptospermum scoparium*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63:8488-8492.
- Shapla UM, Solayman MD, Alam N, Khalil I, Gan SH. 2018. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) levels in honey and other food products: Effects on bees and human health. *Chemistry Central Journal* 12:35. doi.org/10.1186/s13065-018-0408-3
- Subramanian R, Hebbar HU, Rastogi NK. 2007. Processing of honey: A review. *International Journal of Food Properties* 10:127-143. doi: 10.1080/10942910600981708
- Tan ST, Wilkins AL, Molan PC, Holland PT, Reid M. 1989. A chemical approach to the determination of floral sources of New Zealand honeys. *Journal of Apicultural Research* 28:212-222.
- Teixidó E, Santos F, Puignou L, Galceran MT. 2006. Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1135:85-90.
- Yamada P, Nemoto M, Shigemori H, Yokota S, Isoda H. 2011. Isolation of 5-(hydroxymethyl) furfural from *lycium chinense* and its inhibitory effect on the chemical mediator release by basophilic cells. *Planta Medica* 77:434-440.
- Zhao L, Chen J, Su J, Li L, Hu S, Li B, Zhang X, Xu Z, Chen T. 2013. *In vitro* antioxidant and antiproliferative activities of 5-hydroxymethylfurfural. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61:10604-10611.