

## 국내 유통 벌꿀의 안정동위원소 비율에 관한 연구

조운제 · 김재영 · 장문익 · 강경모<sup>1</sup> · 박용춘<sup>2</sup> · 강일현 · 도정아 · 권기성<sup>3</sup> · 오재호\*

식품의약품안전청 식품의약품안전평가원 식품위해평가부 화학물질과, <sup>1</sup>식품의약품안전청 신소재식품과, <sup>2</sup>식품의약품안전청 식품의약품안전평가원 식품위해평가부 식품감시과학팀, <sup>3</sup>부산지방식품의약품안전청 시험분석센터

### A Study on Stable Isotope Ratio of Circulated Honey in Korea

Yoon-Jae Cho, Jae-Young Kim, Moon-Ik Chang, Kyung-Mo Kang<sup>1</sup>, Yong-Chjun Park<sup>2</sup>,  
Ilhyun Kang, Jung-Ah Do, Kisung Kwon<sup>3</sup>, and Jae-Ho Oh\*

Food Chemical Residues Division, Department of Food Safety Evaluation,

National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Korea Food and Drug Administration

<sup>1</sup>Novel Food Division, Korea Food and Drug Administration

<sup>2</sup>Scientific Food Investigation Team, Department of Food Safety Evaluation, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Korea Food and Drug Administration

<sup>3</sup>Center for Food and Drug Analysis, Busan Regional Korea Food and Drug Administration

**Abstract** This study examines the authenticity discrimination of the circulated honey by using stable isotope ratio methods. In the case of domestic honey, the range of  $\delta^{13}\text{C}$  for the samples labeled as pure honey was about  $-27\text{--} -21\text{‰}$  at the  $\text{C}_3$  origin, and the range of that for artificial honey was over  $-19\text{‰}$  at the  $\text{C}_4$  origin. The range of  $\delta^{13}\text{C}$  for all imported honey was over  $-27\text{--} -23\text{‰}$  originating from the  $\text{C}_3$  plant. According to the nectar-source,  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  for domestic honey were significantly different for 6 and 5 groups, respectively. However, we could not explain the detailed relationship as well as the geographical feature of  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ . The difference for  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in the wide range of latitude, such as between Australia and Canada, was more or less shown. However, it was difficult to find out the trends of  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  for imported honey versus the geographical information in the similar latitudinal country.

**Keywords:** honey, stable carbon isotope ratio, stable hydrogen isotope ratio, stable oxygen isotope ratio

## 서 론

국내 식품공전에 따르면 벌꿀류의 정의는 “꿀벌들이 꽃꿀, 수액 등 자연물을 채집하여 벌집에 저장한 것을 채밀한 것 또는 일벌의 인두선에서 분비되는 분비물을 그대로 또는 섭취가 용이하도록 가공한 것을 말한다.”로 되어 있으며, 식품 유형 중 벌꿀은 “꿀벌들이 꽃꿀, 수액 등 자연물을 채집하여 벌집에 저장한 것을 채밀한 것으로, 채밀 후 화분, 로얄젤리, 당류, 감미료 등 다른 식품이나 식품첨가물을 첨가하지 아니한 것을 말한다.”로 기술하고 있다. 벌꿀의 기준 및 규격은 수분(20.0% 이하), 물불용분(0.5% 이하), 산도(40.0 meq/kg 이하), 전화당(60.0% 이상), 자당(7.0% 이하), HMF(hydroxy methyl furfural: 80.0 mg/kg 이하), 타르색소(검출되어서는 아니 된다), 인공감미료(검출되어서는 아니 된다) 및 이성화당(음성이어야 한다) 등으로 규정하고 있다(1). 또한, EU

및 CODEX 등의 국제기구에서도 벌꿀의 기준 및 규격을 국내의 식품공전과 유사하게 설정하고 있다(2,3). 그러나 이러한 규정은 벌꿀 구성 성분의 이화학적 특성에 근거한 평가만을 수행하고 있어 최근 소비자들이 관심을 가지고 있는 순수 여부 확인에 어려움이 존재한다.

현재 통상적으로 벌꿀의 순수 여부 확인에 사용되고 있는 검사 방법은 AOAC(Association of Official Analytical Chemists: Official methods of analysis)에 등재된 EA-IRMS를 활용한 탄소 동위원소 비율 측정법(4)이다. 이 방법은  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 와  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 의 이온빔을 동위원소 분석기를 이용하여 비교 분석하는 것이며, 식물의 탄수화물을 생성시키는 광합성 경로에 따라 Calvin 광합성 사이클을 이용한  $\text{C}_3$  식물군( $-21\text{‰}$  이하) 및 Hatch-Slack 광합성 사이클을 이용하는  $\text{C}_4$  식물군( $-19\text{‰}$  이상)으로 분류되어 구분이 가능하다(5-7). 이러한 구분은 벌꿀의 밀원 확인에 이용될 수 있는데 벌꿀을 생산하는 밀원이 대부분  $\text{C}_3$  식물로 이루어져 있기 때문이다. 이에 반해 수소 및 산소 동위원소 비율 측정법은 탄소 동위원소 비율에 비해 통상적으로 사용되고 있지는 않다. 그러나 수소 및 산소 동위원소 비율은 이론적으로 접근하자면 원산지 추적 면에서 활용 여지가 충분하다. 수소 및 산소 동위원소 비율의 기본적인 원리는 적도 지역의 바다에서 발생하는 수증기가 위도 및 고도에 따라 증발하면서 무거운 무거운 물질은 빨리 가라앉고 가벼운 물질은 높이 올라가 멀리 이동하는 원리를 이용한 것이다. 즉, 높이 올라가는 기류속의 물 분자에는 바닷물보다 무거

\*Corresponding author: Jae-Ho Oh, Food Chemical Residues Division, Department of Food Safety Evaluation, National Institute of Food & Drug Evaluation, Korea Food and Drug Administration, Cheongwon, Chungbuk 363-700, Korea  
Tel: 82-43-719-4203  
Fax: 82-43-731-4200  
E-mail: chopin68@korea.kr  
Received April 20, 2012;  
accepted May 16, 2012

은 물질인  $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ 가 상대적으로 적게 분포하는 것으로 알려져 있다(8). 따라서 위도에 따라 수소 및 산소 동위원소 비율 양상이 판단될 것으로 보인다.

식품의 진위 판별 및 원산지 추적에 관한 최근 연구 동향은 국내외에서 급속하게 발전하고 있다. 그 예로 EU는 TRACE 프로그램(9)을 진행하여 여러 식품에 동위원소 비율 분석법을 적용 중에 있는데, 육류, 유제품, 와인, 밀, 쌀, 과일주스, 해양수 등 각 국가의 특성에 따라 적용되고 있다. 육류의 대표적인 예로 소 사육지의 지하수 특성에 따른 산소 동위원소 비율을 활용한 방법(10), 탄소 및 질소 동위원소를 활용한 식이의 추적(11) 등 신뢰도가 높은 분석법을 활용해 생산 지역의 쇠고기에 대한 지역적 차이를 구별하고 있다. 또한 이외에 유제품(12), 포도주(13), 과일주스(14), 음용수(15), 커피(16), 벌꿀(5) 및 로얄젤리(17), 쌀(18), 밀(19), 식용유(20), 각종 과채류(21,22) 등에 활용하여 다양한 식품의 원산지 추적에 동위원소 비율 분석법 기술이 활용되고 있다.

식품의 진위 판별 및 원산지 추적에 관한 국내 연구 동향은 해외국과 비교하여 아직도 미미한 실정이다. 현재까지 몇몇 공공기관의 연구소에서 자체 연구 사업을 통해 얻어진 결과가 전부이며, 원산지 추적 연구로서는 적외선 분광법(23,24), NMR법(25), X-선 형광 분석법(26), 미량 원소법(27) 등의 방법이 대부분으로 이화학적 특성에 근거한 결과들이었다. 최근에는 신뢰도가 높은 동위원소 비율 분석기를 활용한 ‘경안정동위원소(light stable isotope)’를 이용한 식품의 원산지 추적(28), ‘국내 유통 중인 생수, 탄산수 및 해양심층수에 대한 다중동위원소 비율을 활용한 판별법’(29), ‘동위원소 비율을 이용한 쇠고기의 원산지 판별’(30) 등의 안정동위원소 비율 연구가 발표되고 있다. 그러나 식품류에 대한 동위원소 비율 분석 연구는 연구 활동 범위가 극히 좁아 국내의 일부 연구 기관에 한하여 진행되기 때문에 대부분의 경우 국외 연구 자료에 의존하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구는 국내 및 국외에서 생산된 다양한 벌꿀에 대해 탄소, 수소 및 산소의 안정동위원소 비율을 분석하고, 이로부터 얻어진 결과를 통해 국내 유통 벌꿀의 순수여부 등 과학적 벌꿀 관리를 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 시료

시료는 국내에 유통 중인 벌꿀을 대상으로 원산지 및 밀원에 따라 인터넷 쇼핑몰 및 대형마트에서 구매하였다. 국내산은 밀원별로 아카시아꽃꿀(56종), 잡화꿀(39종), 사탕꿀(25종), 밤꽃꿀(12종), 도종꿀(7종), 유채꽃꿀(4종), 벚꽃꿀(4종), 매죽나무꽃꿀(3종), 싸리나무꽃꿀(3종), 울나무꽃꿀(3종), 밀감꽃꿀(3종), 복분자꽃꿀(2종), 오디꽃꿀(2종) 등 총 163종, 수입산은 원산지 및 밀원에 따라 뉴질랜드산 22종(마누카꽃꿀(14종), 잡화꿀(6종), 에코포레스트꽃꿀(2종)), 호주산 7종(잡화꿀(4종), 레드우드꿀(3종)), 미국산 4종(잡화꿀(2종), 선인장꽃꿀(2종)), 캐나다산 2종(잡화꿀(2종)), 쿠바산 2종(잡화꿀(2종)), 멕시코산 2종(잡화꿀(2종)), 독일산 4종(아카시아꽃꿀(2종), 잡화꿀(2종)), 이탈리아산 2종(밤꽃꿀(2종)), 슬로베니아산 2종(아카시아꽃꿀(2종)), 루마니아산 3종(아카시아꽃꿀(3종)), 폴란드산 2종(소나무꿀(2종)) 등 총 52종으로 국내 및 수입산 총 215종을 수거하여 분석에 사용하였다.

### 안정동위원소 비율 분석의 기기 조건 및 측정 방법

안정동위원소 비율은 AOAC에 등재된 벌꿀의 탄소 동위원소 비율 분석법(4)과 Chesson 등의 수소 및 산소 동위원소 비율 분

석법(31)을 이용하여 측정하였다. 분석기기는 원소분석기(EA: elemental analyzer, Vario micro cube, Elementar, Hanau, Germany)를 장착한 동위원소 질량 분석기(IR-MS: isotope ratio mass spectrometer, Isoprime, Cheadle, UK)를 사용하였다. 탄소 동위원소 비율은 벌꿀 시료 약 150  $\mu\text{g}$ 을 주석 캡슐에 넣어 세밀하게 밀봉한 후 원소분석기에 주입하였고, 이를 1150°C의 고온으로 유지된 원소분석기 상에서 산소 공급 하에 연소로와 환원로의 컬럼을 거쳐 완전하게 연소시킨 후 흡착 컬럼에 의해 잔존하는 수분을 완전히 제거하여 얻어진 가스를 He을 운반 기체로 하여 표준 기체( $\delta^{13}\text{C}$ :  $\text{CO}_2$ )와 함께 동위원소 질량 분석기에 주입하여 동위원소 비율의 값을 자동으로 측정하였다. 수소와 산소 동위원소 비율은 벌꿀 시료 각각 약 350, 100  $\mu\text{g}$ 을 실버 캡슐에 넣어 세밀하게 밀봉한 후 원소분석기에 주입하였고, 이를 원소분석기에 장착된 1300°C의 고온으로 유지된 열분해 컬럼(pyrolysis column)에서 열분해한 후 유리탄소 칩(glassy carbon chips)이 충전된 컬럼을 통과시킨 후 흡착 컬럼에 의해 잔존하는 수분을 완전히 제거하여 얻어진 가스를 He을 운반 기체로 하여 표준 기체( $\delta^2\text{H}$ :  $\text{H}_2$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $\text{CO}$ )와 함께 동위원소 질량 분석기에 주입하여 동위원소 비율의 값을 자동으로 측정하였다.

탄소, 수소 및 산소 동위원소 비율의 측정을 위한 질량 분석기의 조건으로 accelerating voltage는 각각 약 3500, 4800 및 3700 V, extraction voltage는 75%AV 이하, half plate differential (V)와 Z-plate voltage(V)는 최고 감도를 보이는 조건, trap current는 각각 200-800, 400-800 및 200-600  $\mu\text{A}$ , electron volt는 각각 70-100, 95-100 및 95-100 eV, Ion repeller voltage는 각각 -2, -10, +45 및 -2, -10 V, magnet current는 각각 약 4000, 900 및 3000 mA으로 하였다.

분석에 사용된 가스는 운반 기체로 헬륨(He), 표준 기체로 이산화탄소( $\text{CO}_2$ ), 수소( $\text{H}_2$ ) 및 일산화탄소( $\text{CO}$ ) 등으로 순도 99.999% 이상인 것을 사용하였다. 표준물질은 국제 원자력 기구(IAEA: International Atomic Energy Agency)에서 인증된 것으로 탄소 동위원소 비율은 IAEA-CH-6(Sucrose:  $-10.449 \pm 0.033\text{‰}_{\text{VPDB}}$ , IAEA, Vienna, Austria), 수소 동위원소 비율은 IAEA-CH-7(polyethylene:  $-100.3 \pm 2.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ , IAEA, Vienna, Austria), 산소 동위원소 비율은 IAEA-602(benzoic acid:  $+71.4 \pm 0.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ , IAEA, Vienna, Austria)를 사용하였다.

동위원소 비율 값은 relative delta per mil( $\delta\text{‰}$ )을 단위로 하여 표준물질인 Vienna Pee Dee Belemnite(VPDB)과 Vienna Standard Mean Ocean Water(VSMOW)의 동위원소 비율에 대한 시료의 동위원소 비율을 환산하여 다음 계산식에 의하여 산출하였다.

$$\delta^{13}\text{C}\text{‰} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} \times 1000$$

$$\delta^2\text{H}\text{‰} = \frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{sample}} - (^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{VSMOW}}}{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{VSMOW}}} \times 1000$$

$$\delta^{18}\text{O}\text{‰} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW}}} \times 1000$$

### 전화당 함량

F/G(Fructose/Glucose) 비율에 활용할 전화당(fructose, glucose)의 분석은 식품공전 상 벌꿀의 기준 규격 시험법 중 전화당 함량의 액체크로마토그래피법(32)에 따라 측정하였다. 100 mL의 메스플

라스크에 시료 1 g을 정밀히 달아 증류수 25 mL로 넣어 녹이고, 아세트니트릴로 표선까지 정용한 후, 0.20 μm membrane filter로 여과하여 시험용액으로 사용하였으며, 기기는 Waters HPLC systems(e2695, Waters, Milford, MA, USA)을 이용하여 분석하였다. 이때 HPLC 조건은 Prevail Carbohydrate ES(4.6×250 mm, 5 μm; Grace davison discovery sciences, Deerfield, IL, USA) 컬럼을 사용하였고, 컬럼 온도는 40°C, 이동상은 아세트니트릴:증류수(75:25, v/v)를 사용하여 분당 1.0 mL 속도로 유지시켰으며, 주입량은 10 μL로 하여 굴절계검출기(2414; Waters)를 사용하여 분석하였다. 표준용액은 glucose, fructose 및 sucrose(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)을 사용하여 1%의 stock solution을 조제한 후 1, 0.5, 0.25%로 희석하여 분석된 결과로 작성된 검량선을 이용하여 계산하였다.

**통계처리**

분석항목에 대한 실험은 3회 반복하였고, 얻은 결과들은 Excel software를 사용하여 평균 및 표준오차를 작성하였다. 또한 One way ANOVA에 의해  $p < 0.01$ 에서 Duncan's multiple test로 구간 유의차를 검증하였다.

**결과 및 고찰**

**국내 유통 벌꿀의 원산지 및 밀원 현황**

본 연구에서는 국내에 유통 중인 벌꿀을 제품 표시사항에 따라 수거하였다. 그 결과, 국내산은 아카시아꽃, 잡화꽃, 밤꽃 및 사양 벌꿀의 비율이 국내산 수거량의 34, 24, 7 및 15%를 차지함으로써 전체의 81% 해당하는 비율로 판매됨을 추정할 수 있었다. 따라서 벌꿀의 주 밀원이 아카시아꽃, 잡화 및 밤꽃 등으로 이루어져있음을 확인하였다. 수입산의 경우에는 원산지에 따라 수거하였는데 국내에 판매되는 벌꿀은 뉴질랜드산이 전체의 42.3%로 가장 높게 나타났으며, 뒤를 이어 호주, 미국, 독일 등의 순으로 판매되는 경향이였다.

**국내 유통 벌꿀의 탄소 동위원소 비율 양상**

식물의 주요 구성 성분인 탄수화물은 식물체의 종류에 따라 두 가지의 서로 다른 광합성 경로에 의하여 만들어지며 그 경로에

따라 축적되는 탄소 동위원소 비율이 다르다. 이는 Calvin 광합성 사이클을 이용한 C<sub>3</sub> 식물군(-21‰ 이하)과 Hatch-Slack 광합성 사이클을 이용하는 C<sub>4</sub> 식물군(-19‰ 이상)으로 분류되며(5-7), 이러한 구분은 벌꿀의 밀원 확인에 이용될 수 있다.

본 연구에서 국내산 밀원은 아카시아꽃 등 12종, 수입산 밀원은 뉴질랜드 등 10개 국가에서 마누카꽃 등 7종 밀원에 대해 조사하였는데, 이러한 밀원별 벌꿀은 탄소 동위원소 비율에 의해 Table 1 및 2와 같이 분류되었다. 국내산의 경우, C<sub>3</sub> 그룹과 C<sub>4</sub> 그룹으로 크게 양분화 되는 경향을 나타내었다. 꿀벌이 채집하는 주요 밀원인 꽃은 대부분이 C<sub>3</sub> 식물로 이루어져있고, 사계절이 뚜렷한 우리나라 기후 특성 상 꽃이 부족한 겨울에는 설탕 시럽을 꿀벌의 먹이로 사용하여 수명을 늘림으로써 양봉 소득에 도움을 주는데(33), 이때 사용되는 설탕 시럽은 주원료가 사탕수수이며 C<sub>4</sub> 식물로 이루어져있다. 따라서 벌꿀의 탄소 동위원소 비율 결과를 통해 C<sub>3</sub> 식물 그룹과 C<sub>4</sub> 식물 그룹으로 추정할 수 있었다. 수입산 벌꿀은 원산지 및 밀원에 관계없이 52종(Table 2) 모두가 C<sub>3</sub> 그룹인 경향을 나타내었다. 이는 국외의 기후 및 지리적 환경이 관여하는 것으로 알려져 있는데, 호주, 미국 및 캐나다 등과 같이 국토의 면적이 넓은 국가는 지정학적 위치에 따라 계절이 다른 다양한 기후 환경을 가지고 있어 양봉업자들은 벌꿀을 생산하기 좋은 기후 지역으로 이동하면서 충분한 밀원을 확보할 수 있다(34). 따라서 수입산의 경우에는 설탕 시럽을 먹여 생산하는 벌꿀의 경우가 극히 적은 것으로 판단된다.

따라서 탄소 동위원소 비율 결과를 통해 나타난 밀원별 벌꿀의 탄소 동위원소 비율 양상을 살펴본 결과는 Fig. 1과 같다.

국내산 밀원으로 확인된 아카시아꽃(45종), 잡화(28종), 밤꽃(11종), 토종꿀(2종), 벚꽃(3종), 매죽나무꽃(3종), 싸리나무꽃(3종), 옷나무꽃(3종), 밀감꽃(1종), 복분자꽃(2종), 오디꽃(2종)은 -24.23±1.01 (-26.19- -21.33)‰으로 나타났으며, 기타 벌꿀(5종)은 -19.90±0.68 (-20.90- -19.13)‰, 사양꿀(55종)은 -13.18±1.60(-18.96- -11.11)‰인 것으로 조사되었다. 수입산(52종)은 원산지와 밀원에 관계없이 모두 순수 벌꿀의 범위를 나타내었는데, 뉴질랜드산의 경우 -24.87 ±0.47(-25.44- -23.53)‰, 호주는 -24.38±0.36(-24.73- -23.91)‰으로 나타났다. 아메리카를 지역으로 하는 미국산은 -25.45±0.15 (-25.63- -25.27)‰, 캐나다산은 -24.24±0.02(-24.25- -24.23)‰, 쿠바산과 멕시코산은 각각 -26.80±0.16(-26.92- -26.69)‰, -25.87±

**Table 1.** δ<sup>13</sup>C values on the nectar-source in domestic honey

Nectar	Total sample number (ea)	δ <sup>13</sup> C range (‰), (Number of sample)		
		-21- -32 (C <sub>3</sub> )	-21- -19	-19- -11 (C <sub>4</sub> )
Artificial honey	25	-	-	-15.05- -11.42 (25)
Acacia	56	-25.75- -22.68 (45)	-20.91- -20.89(1*)	-15.10- -11.11 (10)
Poly-flower	39	-25.86- -21.58 (28)	-19.98- -19.13(3)	-16.29- -12.43 (8)
Chestnut	12	-26.19- -23.76 (11)	-20.07- -20.04(1*)	-
Native-bee honey	7	-22.61- -21.53 (2)	-	-13.30- -12.25 (5)
Rape	4	-	-	-14.65- -12.26 (4)
Cherry	4	-23.38- -21.33 (3)	-	-18.94- 18.92 (1*)
Snowbell	3	-26.04- -24.21 (3)	-	-
Bushclover wood	3	-25.30- -24.81 (3)	-	-
Rhus verniciflura	3	-25.61- -23.99 (3)	-	-
Mandarin orange	3	-21.75- -21.72 (1*)	-	-18.96- -15.64 (2)
Rubus coreanus	2	-24.68- -24.63 (2)	-	-
Mulberry	2	-24.74- -23.27 (2)	-	-
Total	163	-26.19- -21.33 (103)	-20.91- -19.13 (5)	-18.96- -11.11 (55)

\*The selected sample is indicated the replicated plot data in case of 1 specie.

**Table 2.**  $\delta^{13}\text{C}$  values on the country-of-origin and nectar-source in imported honey

Country	Nectar	Total sample number (ea)	$\delta^{13}\text{C}$ range (‰),
			(number of sample) -21- -32 (C <sub>3</sub> )
Newzealand	Manuka	14	-25.36- -23.53 (14)
	Poly-flower	6	-25.44- -24.60 (6)
	Ecoforest	2	-25.05- -24.98 (2)
	Total	22	-25.44- -23.53 (22)
Australia	Poly-flower	4	-24.69- -23.91 (4)
	Leatherwood	3	-24.73- -24.58 (3)
	Total	7	-24.73- -23.91 (7)
USA	Poly-flower	2	-25.63- -25.48 (2)
	Cactus	2	-25.41- -25.27 (2)
	Total	4	-25.63- -25.27 (4)
Canada	Poly-flower	2	-24.25- -24.23 (2)
Cuba	Poly-flower	2	-26.92- -26.69 (2)
Mexico	Poly-flower	2	-25.96- -25.77 (2)
	Acacia	2	-24.19- -24.18 (2)
Germany	Poly-flower	2	-25.55- -25.45 (2)
	Total	4	-25.55- -24.18 (4)
Italia	Chestnut	2	-25.56- -25.29 (2)
Slovenia	Acacia	2	-24.63- -24.57 (2)
Rumania	Acacia	3	-24.49- -24.21 (3)
Poland	Fine tree	2	-26.69- -26.48 (2)
	Total	52	-26.92- -23.53 (52)

0.13(-25.96- -25.77)‰으로 나타났다. 또한 유럽 지역의 경우, 독일산은 -24.84±0.76(-25.55- -24.18)‰, 이탈리아산은 -25.43±0.19(-25.56- -25.29)‰이었으며, 슬로베니아산과 루마니아산은 각각 -24.60±0.04(-24.63- -24.57)‰, -24.32±0.15(-24.49- -24.21)‰으로 나타났고, 소나무가 밀원인 폴란드산의 경우는 -26.59±0.15(-26.69- -26.48)‰으로 나타났다.

이와 같이 탄소 동위원소 비율 분석법은 어떠한 물리·화학·생물학적 처리와 무관하게 결과를 나타내기 때문에 정확하고 일관성 있는 데이터를 얻을 수 있다(35). 본 연구의 결과를 통해 유

통되는 벌꿀의 구분에 효과적으로 활용될 것으로 사료되며, 기존 연구자들에 의해 보고된 벌꿀의 탄소 동위원소 비율 값의 결과(5,35-41)와 유사한 경향으로 본 연구의 결과는 C<sub>3</sub> 식물 그룹 범위(-27- -21‰), C<sub>4</sub> 식물 그룹 범위(-19‰ 미만)로 확인한 차이를 나타냈다. 따라서 현재 벌꿀 제품 표시사항의 탄소 동위원소 비율 자율 표시제(42)에 관하여 보완적인 평가 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

**국내 유통 벌꿀의 수소 동위원소 비율 양상**

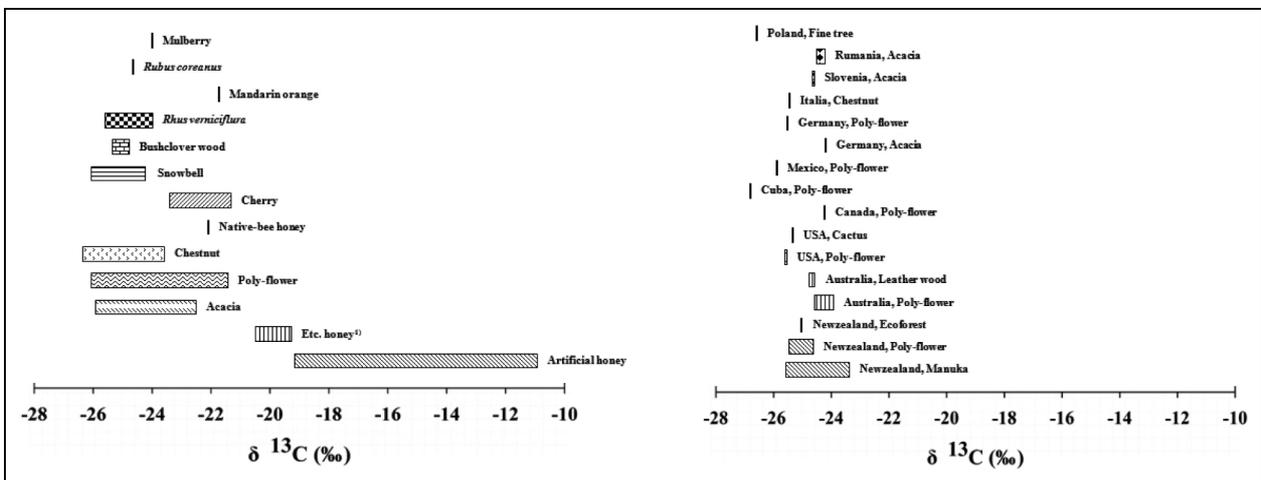
국내 유통 벌꿀의 탄소 동위원소 비율 결과를 통해 나타난 밀원별 제품의 수소 동위원소 비율 양상을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다.

국내산 벌꿀은 밀원에 따라 -62.83- +14.86‰ 범위로 나타났으며, (밀감꽃) (벚꽃, 아카시아꽃) (아카시아꽃, 사양꽃, 복분자꽃, 폐죽나무꽃, 율나무꽃, 기타꿀) (사양꽃, 복분자꽃, 폐죽나무꽃, 율나무꽃, 기타꿀, 오디꽃, 잡화) (복분자꽃, 폐죽나무꽃, 율나무꽃, 기타꿀, 오디꽃, 잡화, 싸리나무꽃) (오디꽃, 잡화, 싸리나무꽃, 밤꽃, 토종꿀) 등 6개 그룹으로 유의성이 인정되었다(p<0.01). 그러나 각각의 밀원에 따라 편차가 크게 나타나 유의성이 있는 그룹 간에 중복되는 밀원이 다수 존재하여 밀원 간의 차이를 뚜렷하게 확인할 수 없었다.

이와 같이 국내산 벌꿀의 밀원별 양상이 뚜렷하지 않아, 지정학적 위치에 따른 지역별 수소 동위원소 비율 양상을 살펴보았다. 지역별 양상은 경기, 강원, 충북, 충남, 전북, 전남, 경북, 경남, 제주 등 행정 지역에 따라 조사하였으며, 그 결과는 Table 3과 같다.

지역별 수소 동위원소 비율 값이 가장 높게 나온 지역은 제주 지역으로 -21.90±15.56(-33.37- +14.86)‰로 나타났고, 가장 낮게 나온 지역은 충북 지역으로 -43.73±10.50(-61.11- -28.24)‰을 나타내었다. 또한, (제주, 경북, 전남) (경북, 전남, 강원, 충남, 경기, 전북) (강원, 충남, 경기, 전북, 경남) (충남, 경기, 전북, 경남, 충북) 등 4개 그룹으로 유의성이 인정 되었다. 그러나 밀원별 차이와 동일하게 각 지역별 벌꿀의 수소 동위원소 비율 값이 편차가 크며 서로 중복되는 그룹이 다수 존재하여 지역별 차이 역시 뚜렷하지 않은 경향이었다. 따라서 국내산 벌꿀의 생산지 및 밀원 확인법으로 수소 동위원소 비율의 활용은 어려운 것으로 판단되었다.

수입산의 원산지에 따른 수소 동위원소 비율의 밀원별 측정값의 범위는 Fig. 2에 나타내었다. 수입산 밀원은 마누카꽃, 에코포



**Fig. 1.** Patterns of  $\delta^{13}\text{C}$  on the country-of-origin and nectar-source in circulated honey. <sup>1)</sup>Etc. honey:  $\delta^{13}\text{C}$  values are ranged -21- -19‰.

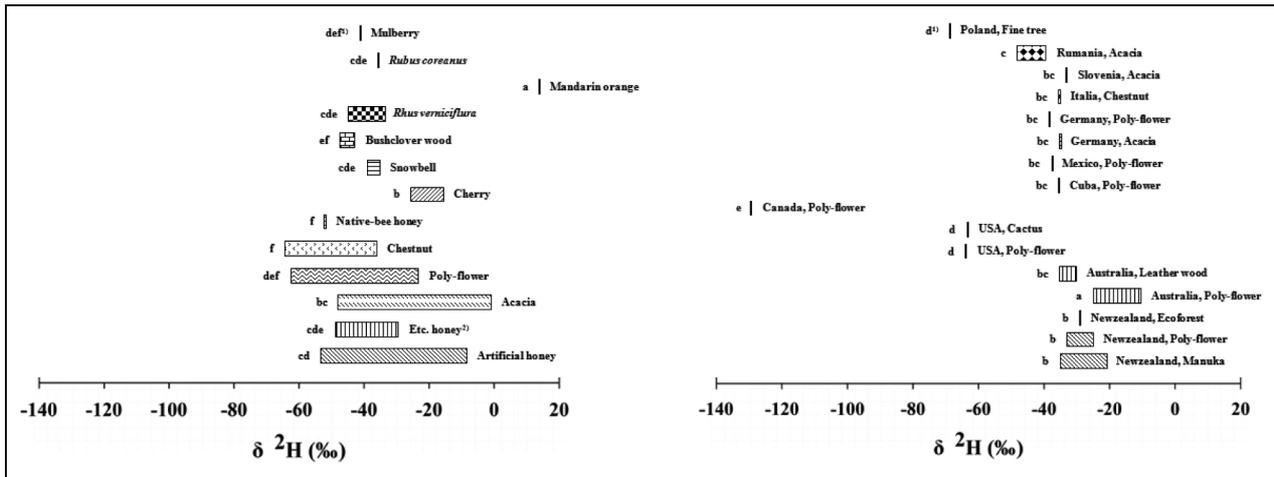


Fig. 2. Patterns of  $\delta^2\text{H}$  on the country-of-origin and nectar-source in circulated honey. <sup>1)</sup>a-f: Mean with the same lettered superscripts in a column's are not significantly different at the 1% level by Duncan's multiple range test, <sup>2)</sup>Etc. honey:  $\delta^{13}\text{C}$  values are ranged  $-21$  -  $-19\%$ .

Table 3.  $\delta^2\text{H}$  values on the region in domestic honey

Country	Average $\pm$ SD (‰)			Range (‰)		
	C <sub>3</sub> groups	C <sub>4</sub> groups	Total	C <sub>3</sub> groups	C <sub>4</sub> groups	Total
Gyeong-gi	-38.13 $\pm$ 10.22	-33.06 $\pm$ 7.67	-37.41 $\pm$ 9.80 <sup>bcd1)</sup>	-62.83- -15.59	-38.99- -16.10	-62.83- -15.59
Gang-won	-29.31 $\pm$ 13.92	-35.87 $\pm$ 4.59	-32.78 $\pm$ 13.02 <sup>bc</sup>	-54.11- -7.76	-42.08- -29.43	-55.40- -7.76
Chung-buk	-43.92 $\pm$ 10.95	-41.53 $\pm$ 2.04	-43.73 $\pm$ 10.50 <sup>d</sup>	-61.11- -28.24	-40.08- -42.97	-61.11- -28.24
Chung-nam	-42.32 $\pm$ 11.15	-30.08 $\pm$ 11.50	-33.56 $\pm$ 12.22 <sup>bcd</sup>	-58.25- -30.26	-44.51- -13.54	-58.25- -13.54
Jeon-buk	-40.09 $\pm$ 10.36	-43.78 $\pm$ 3.80	-40.87 $\pm$ 8.74 <sup>bcd</sup>	-59.13- -31.02	-47.48- -37.33	-59.13- -24.58
Jeon-nam	-35.05 $\pm$ 13.71	-22.72 $\pm$ 13.81	-30.43 $\pm$ 14.24 <sup>ab</sup>	-52.17- -16.29	-37.83- -10.73	-52.17- -10.73
Gyeong-buk	-30.02 $\pm$ 12.13	-35.44 $\pm$ 1.08	-30.40 $\pm$ 11.74 <sup>ab</sup>	-52.64- -2.45	-34.67- -36.20	-52.64- -2.45
Gyeong-nam	-41.75 $\pm$ 10.06	-42.60 $\pm$ 7.24	-42.17 $\pm$ 8.43 <sup>cd</sup>	-60.98- -31.90	-51.84- -33.01	-60.98- -31.90
Jeju	+14.10 $\pm$ 1.07	-26.40 $\pm$ 8.27	-21.90 $\pm$ 15.56 <sup>a</sup>	+13.35- 14.86	-33.37- -9.79	-33.37- 14.86

<sup>1)</sup>a-d: Mean with the same lettered superscripts in a column's are not significantly different at the 1% level by Duncan's multiple range test.

레스트꽃, 레더우드꽃, 선인장꽃, 밤꽃, 소나무 등 원산지 환경에 따라 서로 다른 밀원을 가진데 반해, 잡화 밀원은 캐나다, 미국, 독일, 멕시코, 쿠바, 뉴질랜드, 호주산에 동일하게 존재하였고, 아카시아 밀원의 경우 루마니아, 독일, 슬로베니아산에 동일하게 존재하였다. 그러나 지정학적 위치가 유사한 지역을 제외하면 동일한 밀원일지라도 원산지에 따라 각각 다른 그룹을 나타내었다. 이는 수소 동위원소 비율이 밀원의 생산지가 다를 경우 그 지역의 기후적 요건, 즉 지정학적 위치에 따른 주위 환경의 변화가 주요 인자로 나타나 서로 다른 값을 나타내어 원산지 구분이 가능하다고 보고한 결과에서 그 원인을 찾을 수 있었다(43).

이러한 지정학적 위치를 근거로 하여 원산지별 차이를 살펴본 결과(Table 4), (호주, 뉴질랜드, 슬로베니아) (뉴질랜드, 슬로베니아, 이탈리아, 쿠바, 독일, 멕시코) (슬로베니아, 이탈리아, 쿠바, 독일, 멕시코, 루마니아) (미국, 폴란드) (캐나다) 등 5개 그룹으로 유의성이 인정되었다( $p < 0.01$ ). 이러한 결과는 위도 차이에 따라 오세아니아, 유럽, 중남미 및 북미 등으로 구분되어 유사한 위치의 지역끼리 그룹이 인정되어 유의성을 나타냈다. 특히, 캐나다의 경우에는 다른 원산지에 비해 낮은 값을 나타내어 유의성이 두드러지게 나타났다. 수소 동위원소 비율은 바다에서 발생하는 수증기가 위도 및 고도에 따라 증발하면서 무게가 무거운 물질은 빨리 가라앉고 가벼운 물질은 높이 올라가 멀리 이동하는 원리를 이용한 것이기 때문에 지정학적 위치상에서 보자면 바다와의 거리가 큰 영향을 미치며, 강수 조건, 주변 기후 환경(온도,

습도), 식물의 신진 대사에 필요한 물의 순환 경로가 영향을 미친다(8,31,43-45). 따라서 지정학적 위치에 따라 서로 다른 경향을 나타내는 벌꿀의 수소 동위원소 비율이 원산지 확인 측면에서 활용이 가능할 것으로 사료된다. 그러나 위도가 일부 유사한 유럽과 중남미 지역의 수소 동위원소 비율은 각각의 범위가 서로 겹치는 경향을 나타내어 원산지 확인에 어려움을 나타내었다.

Table 4. Patterns of  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  on the country-of-origin in import honey

Country	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Newzealand	-28.11 $\pm$ 4.16 <sup>ab1)</sup>	49.30 $\pm$ 1.46 <sup>bc</sup>
Australia	-23.02 $\pm$ 11.40 <sup>a</sup>	52.86 $\pm$ 1.60 <sup>a</sup>
USA	-63.42 $\pm$ 0.64 <sup>d</sup>	46.33 $\pm$ 2.25 <sup>d</sup>
Canada	-129.25 $\pm$ 7.12 <sup>c</sup>	41.94 $\pm$ 0.15 <sup>c</sup>
Cuba	-35.40 $\pm$ 0.23 <sup>bc</sup>	46.17 $\pm$ 2.15 <sup>d</sup>
Mexico	-37.38 $\pm$ 0.51 <sup>bc</sup>	51.39 $\pm$ 0.12 <sup>ab</sup>
Germany	-36.58 $\pm$ 2.30 <sup>bc</sup>	48.04 $\pm$ 0.77 <sup>cd</sup>
Italia	-35.10 $\pm$ 7.22 <sup>bc</sup>	48.49 $\pm$ 1.39 <sup>cd</sup>
Slovenia	-33.08 $\pm$ 0.83 <sup>abc</sup>	48.58 $\pm$ 0.94 <sup>cd</sup>
Rumania	-43.31 $\pm$ 4.35 <sup>c</sup>	46.47 $\pm$ 1.71 <sup>cd</sup>
Poland	-68.56 $\pm$ 0.30 <sup>d</sup>	48.63 $\pm$ 0.01 <sup>cd</sup>

<sup>1)</sup>a-e: Mean with the same lettered superscripts in a column's are not significantly different at the 1% level by Duncan's multiple range test.

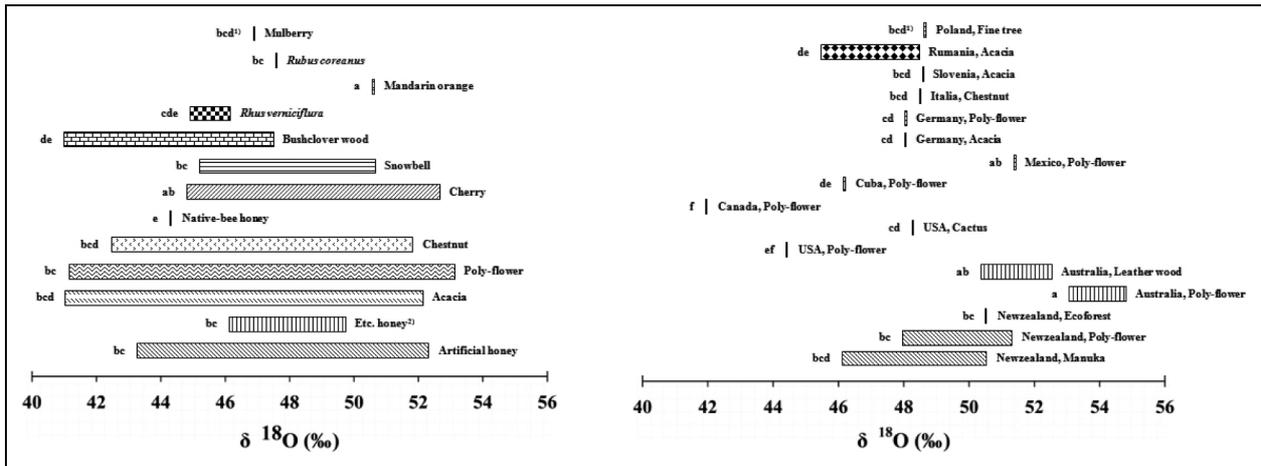


Fig. 3. Patterns of  $\delta^{18}\text{O}$  on the country-of-origin and nectar-source in circulated honey. <sup>1)</sup>a-e: Mean with the same lettered superscripts in a column's are not significantly different at the 1% level by Duncan's multiple range test, <sup>2)</sup>Etc. honey:  $\delta^{13}\text{C}$  values are ranged -21- -19‰.

Table 5.  $\delta^{18}\text{O}$  values on the region in domestic honey

Country	Average±SD (‰)			Range (‰)		
	C <sub>3</sub> groups	C <sub>4</sub> groups	Total	C <sub>3</sub> groups	C <sub>4</sub> groups	Total
Gyeong-gi	47.00±2.67	49.63±1.57	47.41±2.67 <sup>ab1)</sup>	41.01-52.94	47.55-52.16	41.01-52.94
Gang-won	48.35±1.70	49.87±1.63	48.83±1.73 <sup>a</sup>	45.80-50.98	47.92-51.99	45.80-51.99
Chung-buk	47.00±1.86	48.65±0.12	47.13±1.84 <sup>ab</sup>	42.05-49.17	48.56-48.74	42.05-49.17
Chung-nam	47.83±4.41	47.24±1.84	47.35±2.52 <sup>ab</sup>	42.76-51.66	43.46-49.97	42.76-51.66
Jeon-buk	46.85±2.57	47.66±1.29	47.36±2.07 <sup>ab</sup>	41.31-50.05	45.77-49.24	41.31-50.05
Jeon-nam	46.25±0.92	44.36±0.27	45.54±1.21 <sup>b</sup>	45.09-47.32	44.20-44.67	44.20-47.32
Gyeong-buk	47.74±1.78	45.50±0.13	47.58±1.81 <sup>ab</sup>	45.65-51.98	45.41-45.59	45.41-51.98
Gyeong-nam	47.11±2.17	47.10±2.02	47.10±2.01 <sup>ab</sup>	43.53-50.01	45.02-49.86	43.53-50.01
Jeju	50.60±0.02	48.78±1.47	48.99±1.50 <sup>a</sup>	50.59-50.61	47.45-51.36	47.45-51.36

<sup>1)</sup>a-b: Mean with the same lettered superscripts in a column's are not significantly different at the 1% level by Duncan's multiple range test.

따라서 적도를 중심으로 하여 위도 차이가 넓은 지역에서는 대략의 경향치가 보이기 때문에 구분이 가능하나 유럽 및 중남미와 같이 위도 위치가 좁은 지역은 원산지 구분에 어려움이 있는 것으로 사료된다.

**국내 유통 벌꿀의 산소 동위원소 비율 양상**

국내 유통 중인 국내산 벌꿀의 탄소 동위원소 비율 결과를 통해 나타난 밀원별 제품의 산소 동위원소 비율 양상을 조사한 결과는 Fig. 3과 같다.

국내산 벌꿀은 밀원에 따라 41.01-52.94% 범위로 나타났으며, (밀감꽃, 벚꽃) (벚꽃, 기타꽃, 사양꽃, 잡화, 떼죽나무꽃, 복분자꽃, 아카시아꽃, 밤꽃, 오디꽃) (기타꽃, 사양꽃, 잡화, 떼죽나무꽃, 복분자꽃, 아카시아꽃, 밤꽃, 오디꽃, 울나무꽃) (아카시아꽃, 밤꽃, 오디꽃, 울나무꽃, 싸리나무꽃) (울나무꽃, 싸리나무꽃, 토종꿀) 등 5개 그룹으로 유의성이 인정되었다( $p < 0.01$ ). 그러나 밀감꽃꿀을 제외한 나머지 밀원은 그룹 간에 중복되는 경우가 많아 수소 동위원소 비율과 동일하게 밀원 확인에 어려움이 존재하였다. 또한 Table 5와 같이 지역별 산소 동위원소 비율을 살펴본 결과, (제주, 강원, 경북, 경기, 전북, 충남, 충북, 경남) (경북, 경기, 전북, 충남, 충북, 경남, 전남) 등 2개 그룹으로 유의성은 인정되었으나( $p < 0.01$ ), 제주가 48.99‰로 가장 높고 경남이 47.10‰로 가장 낮았는데 그 차이가 1.89‰로 그룹 간의 차이가 낮아 중복되는 지역이 다수 존재하였다.

수입산의 원산지에 따른 산소 동위원소 비율의 밀원별 측정값의 범위는 Fig. 3에 나타내었다. 산소 동위원소 비율 역시 지정학적 위치가 유사한 지역을 제외하면 원산지의 특수성에 기인해 동일한 밀원일지라도 서로 다른 경향을 나타내었다. 또한 지정학적 위치를 근거로 하여 원산지별 차이를 살펴본 결과(Table 4), (호주, 멕시코) (멕시코, 뉴질랜드) (뉴질랜드, 폴란드, 슬로베니아, 이탈리아, 독일, 루마니아) (폴란드, 슬로베니아, 이탈리아, 독일, 루마니아, 미국, 쿠바) (캐나다) 등 5개 그룹으로 유의성이 인정되었다( $p < 0.01$ ). 이처럼 산소 동위원소 비율의 양상은 수소 동위원소 비율과 동일하게 위도 차이에 따라 넓은 위치의 지역끼리 유의성이 인정되었다( $p < 0.01$ ). 특히, 캐나다산은 가장 낮은 값을 나타내며 확연한 유의성을 나타낸 점이 특이하였다. 그러나 위도가 유사한 유럽과 중남미 지역 일부는 산소 동위원소 비율 범위가 겹쳐 원산지 구분에 어려움을 나타내었다. 따라서 국내산 및 수입산 벌꿀의 산소 동위원소 비율은 수소 동위원소 비율의 양상과 유사한 경향으로 위도 차이가 넓은 지역에서는 대략의 경향치가 보여 구분이 가능하나 유럽 및 중남미와 같이 위도 위치가 좁은 지역에서는 원산지 구분에 어려움이 있는 것으로 사료된다.

**원산지별 수소 및 산소 동위원소 비율의 상관관계**

Fig. 4는 국내 유통 중인 벌꿀의 원산지별 수소 동위원소 비율과 산소 동위원소 비율 값을 선형 회귀 분석에 의해 얻어진 방정식에 따라 상관관계를 산출한 결과이다. 본 연구에서 구입한

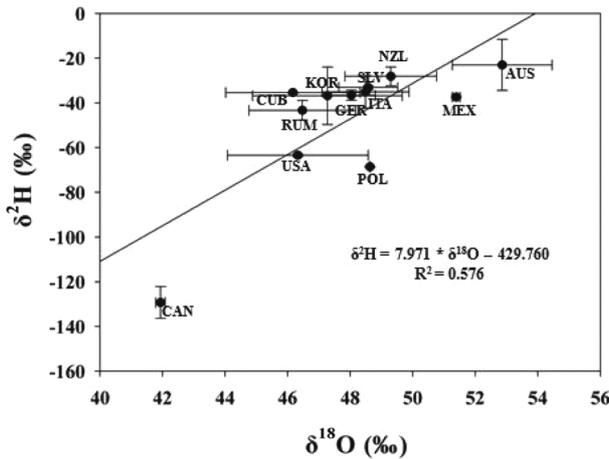


Fig. 4. Simple linear regression analysis of  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values on the country-of-origin.

벌꿀은 액체 상태로 존재하였는데 액상 벌꿀의 수소 및 산소 동위원소 비율은 원산지 지역의 주변 환경에 기인하는 것으로 알려져 있다. 대기 상에 존재하는 수증기는 기온, 상대 습도, 강수량 등의 기후 요인에 영향을 받아 액체 상태인 벌꿀은 수분 흡수가 진행되면서 상대적으로 수소 및 산소 동위원소 비율 값에 영향을 미친다(31). 따라서 벌꿀은 꿀벌이 자연에 존재하는 밀원을 채집하여 생산하고 판매되기까지 비교적 긴 유통 과정을 거치게 되는데 이때 다양하게 나타나는 주변 환경 요인의 영향을 받아 발생된 수분의 유입은 벌꿀 중의 수소 및 산소 동위원소 비율 값에 영향을 주게 되어 일관성 있는 결과가 도출하기는 어려울 것으로 판단되었다. 이러한 영향은 Fig. 4의 일부 회귀선에 벗어난 영역이 말해주고 있으며, 특히 수입산은 통관 과정 등의 유통과정이 긴 이유로 국내산에 비해 심하게 나타난 것으로 추측된다.

그러나 이러한 영향이 있음에도 불구하고 분석된 215종의 원산지 별 수소 및 산소 동위원소 비율의 값은 정의 상관관계( $\delta^2\text{H} = 7.971 \times \delta^{18}\text{O} - 429.760$ ,  $R^2 = 0.576$ )를 나타내었다. 또한, plot 상에서 지정학적 위치 즉, 위도 차이가 넓은 지역끼리는 확연한 차이를 나타내었으며, Fig. 2와 3에서의 수입산 결과와 동일한 결과임을 알 수 있다. 이는 Chesson 등(31)이 보고한 38개 벌꿀 시료에 대한 수소 및 산소 동위원소 비율의 값이 정의 상관관계( $\delta^2\text{H} = 6.03 \times \delta^{18}\text{O} - 250$ ,  $R^2 = 0.64$ )를 나타낸 결과와 유사함을 알 수 있었다. 따라서 수소 및 산소 동위원소 비율의 상관관계를 통해 위도가 유사한 국가 즉, 루마니아, 쿠바, 한국, 독일, 이탈리아 및 슬로베니아산 등의 경우처럼 위도가 유사한 국가끼리는 명확한 구분이 불가능하여 원산지 확인은 위도 상으로 지정학적 위치가 넓은 영역에서만 활용이 가능한 것으로 추정된다.

**탄소 동위원소 비율과 F/G 비율을 활용한 밀원 추적**

벌꿀의 주성분으로 알려진 전화당, 즉, fructose와 glucose 함량에 대한 비율(F/G 비율)의 결과를 탄소 동위원소 비율 값과 비교 조사한 결과는 Table 6 및 7과 같다.

탄소 동위원소 비율 값이 -21‰ 이하인 경우를 C<sub>3</sub> 식물군을 밀원으로 하는 순수 벌꿀로 파악하고 있는데 국내산의 순수 벌꿀에 대한 F/G 비율 값은 아카시아꽃꿀의 경우 1.55±0.07, 잡화꿀 1.43±0.18, 밤꽃꿀 1.95±0.27, 토종꿀 1.46±0.11, 벚꽃꿀 1.41±0.23, 떼죽나무꽃꿀 1.35±0.06, 싸리나무꽃꿀 1.62±0.02, 율나무꽃꿀 1.38±0.22, 밀감꽃꿀 1.20±0.01, 복분자꽃꿀 1.43±0.10, 오디꽃

Table 6.  $\delta^{13}\text{C}$  values and F/G ratios on the nectar-source in domestic honey

Nectar-source	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	F/G ratio	
		Average±SD	Range
Artificial honey	-13.18±1.60	1.22±0.09	1.02-1.48
Acacia	-24.36±0.72	1.55±0.07	1.36-1.72
Poly-flower	-23.91±1.05	1.43±0.18	1.08-2.03
Chestnut	-24.85±0.74	1.95±0.27	1.65-2.46
Native-bee honey	-22.07±0.76	1.46±0.11	1.38-1.54
Cherry	-22.58±1.09	1.41±0.23	1.25-1.67
Snowbell	-24.99±0.94	1.35±0.06	1.29-1.41
Bushclover wood	-25.04±0.25	1.62±0.02	1.61-1.64
Rhus verniciflura	-25.06±0.93	1.38±0.22	1.25-1.62
Mandarin orange	-21.73±0.03	1.20±0.01	1.20-1.20
Rubus coreanus	-24.65±0.04	1.43±0.10	1.36-1.51
Mulberry	-24.01±1.04	1.43±0.12	1.34-1.51
Etc. honey <sup>1)</sup>	-19.90±0.68	1.46±0.12	1.31-1.58

<sup>1)</sup>Etc. honey:  $\delta^{13}\text{C}$  values are ranged -21- -19‰.

꿀 1.43±0.12, 기타 꿀 1.46±0.12의 경향이었다. 탄소 동위원소 비율 값이 -19‰ 이상인 C<sub>4</sub> 그룹의 경우는 F/G 비율이 1.22±0.09로 순수 벌꿀에 비해 낮은 경향을 나타내었다(Table 6). 따라서 밀감꽃꿀을 제외한 나머지 C<sub>3</sub> 그룹의 꿀은 F/G 비율이 1.3 이상으로 C<sub>4</sub> 그룹의 꿀의 결과인 1.3 이하의 결과에 비해 높은 경향을 나타내어 벌꿀의 구분에 용이하게 이용될 수 있을 것으로 사료된다(Fig. 5). 또한 국내산의 대표적 밀원은 아카시아꽃, 잡화 및 밤꽃꿀 등이 이용되고 있는데 밤꽃꿀은 1.95 내외로 가장 높았고, 아카시아꽃꿀 1.55 내외, 잡화꽃꿀은 이보다 낮은 1.43 내외를 나타내어 밀원별 차이가 뚜렷하게 나타났다. 따라서 F/G 비율을 활용한 벌꿀의 구분은 밀감꽃꿀을 제외한 나머지 밀원 확인이 가능한 것으로 보이며, 대표적 밀원으로 아카시아꽃, 잡화, 밤꽃 등은 F/G 비율의 특성이 뚜렷한 경향을 나타내어 탄소 동위원소 비율 분석과 병행하여 활용한다면 벌꿀의 구분에 효과적으로 활용될 것이라 판단된다.

수입산 벌꿀은 탄소 동위원소 비율이 모두 C<sub>3</sub> 식물의 범위인 -21‰ 이하로 나타났으며, 그 값을 원산지에 따른 밀원별 F/G 비율과 비교 조사한 결과는 Table 7과 같다. 뉴질랜드산의 경우 마누카꽃꿀이 1.27±0.06(1.18-1.42), 잡화꿀이 1.24±0.04(1.19-1.29), 에코포레스트꽃꿀이 1.39±0.24(1.22-1.56)의 범위를 나타내었다. 호주산의 경우 잡화꿀이 1.46±0.09(1.37-1.58), 레드우드꽃꿀이 1.34±0.12(1.22-1.46)의 범위를 나타내었고, 미국산은 잡화꿀이 1.15±0.02(1.13-1.17), 선인장꽃꿀이 1.11±0.10(1.04-1.18)의 범위, 캐나다산의 경우 잡화꿀이 1.16±0.20(1.02-1.31)의 범위, 쿠바산과 멕시코산의 잡화꿀은 각각 1.33±0.01(1.33-1.34), 1.10±0.02(1.09-1.11)의 범위를 나타내었다. 유럽산은 독일산의 경우 아카시아꽃꿀이 1.61±0.01(1.60-1.61), 잡화꿀이 1.30±0.01(1.29-1.30)의 범위를 나타내었고, 이탈리아산의 경우 밤꽃꿀이 1.62±0.28(1.42-1.82)의 범위, 슬로베니아산과 루마니아산의 아카시아꽃꿀은 각각 1.68±0.04(1.65-1.71), 1.50±0.05(1.45-1.56)의 범위, 폴란드산의 소나무꿀은 1.14±0.01(1.14-1.15)의 범위를 나타내었다.

이와 같은 결과에서 수입산 중의 아카시아꽃 및 밤꽃꿀은 1.50 이상, 잡화꿀은 1.46 이하의 결과를 나타내었는데, 국내산 벌꿀의 대표적 밀원인 아카시아꽃, 잡화꿀 및 밤꽃꿀의 1.55, 1.95 및 1.43 내외의 범위를 나타낸 결과와 유사한 경향을 나타내었다. 이

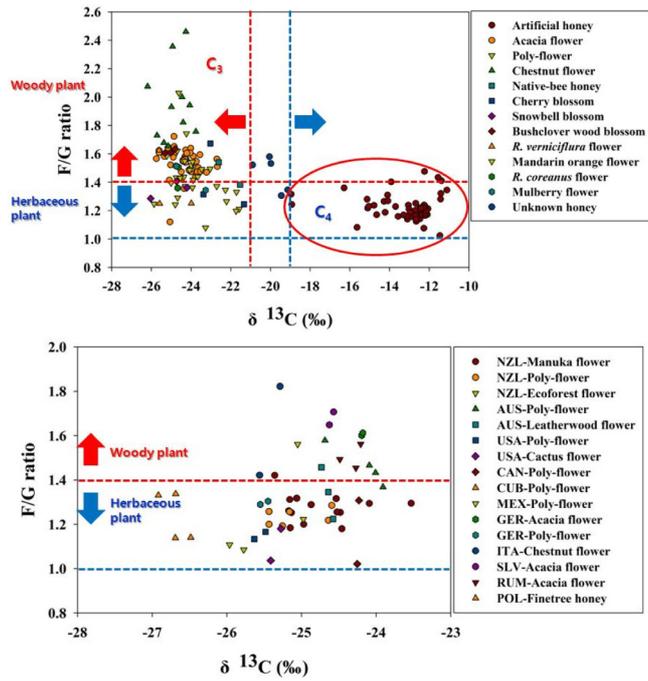


Fig. 5. Scattered plots of  $\delta^{13}C$  values and F/G ratios of circulated honey in Korea.

러한 결과는 원산지와 관계없이 아카시아꽃, 잡화 및 밤꽃꿀의 밀원 구분이 가능한 것으로 판단된다. 하지만 초본류의 밀원에 의해 생산된 꿀은 F/G 비율이 설탕과 유사한 경향인 1.0 수준으로 나타낸다고 보고된 바 있는데(46), 아메리카 지역이 원산지인 미국, 캐나다 등은 초본류 벌꿀이 많이 생산되고 있어 구분에 어

려움이 있을 것으로 사료된다. 이러한 경향은 뉴질랜드산의 마누카 및 에코포레스트꽃꿀, 호주산의 레더우드꽃꿀, 미국산, 캐나다산의 모든 벌꿀, 쿠바, 멕시코, 독일의 잡화꿀에서 보여주고 있으며, 이는 1.4 이하의 결과를 나타내어 수입산 벌꿀의 경우에는 F/G 비율을 활용한 구분은 어려울 것으로 판단된다. 또한 폴란드산의 경우는 밀원이 소나무로서 다른 밀원과 다르게 꽃꿀이 아닌 나무의 진액을 채집한 감로꿀이었는데, 그 결과는 초본류의 경향인 1.14 내외 수준을 나타내었다(Fig. 5).

이와 같이 국내산 벌꿀의 대부분 밀원은 목본류로 나타나 초본류의 값을 나타내는 사양 벌꿀과 다른 결과를 나타냄에 따라 구분이 가능할 것으로 사료되나, 수입산 벌꿀은 밀원이 초본류 및 목본류가 고루 분포되어 있어 구분이 어려울 것으로 판단된다. 또한 세계 여러 나라의 서로 다른 지정학적 위치(경위도)와 대륙의 면적에 따라 그 기후 환경이 현저하게 다르기 때문에 각기 다른 환경에서 성장하는 식물은 근원이 달라질 수도 있으며, 같은 밀원일지라도 각기 다른 환경 조건에 의해 식물의 생리적 구조가 달라져 다른 구성을 나타낼 수 있을 것으로 보인다(31,47).

따라서 벌꿀의 밀원에 따라 각기 다른 값을 나타내는 탄소 동위원소 비율만으로 확인이 어려울 경우, 국내산 벌꿀에는 F/G 비율 결과를 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

요 약

본 연구는 국내 및 국외에서 생산된 다양한 벌꿀에 대한 탄소, 수소 및 산소의 안정동위원소 비율을 분석하고, 국내 유통 벌꿀의 순수 여부 등 과학적 벌꿀 관리를 위한 기초 자료를 마련하고자 수행되었다. 이를 위한 분석은 국내에서 생산·유통 중인 국내산 및 수입산 모든 벌꿀을 대상으로 하여 동위원소 비율 양상을 조사하였다. 탄소 동위원소 비율은  $C_3$  식물군이  $-27 \sim -21\%$ ,

Table 7.  $\delta^{13}C$  values and F/G ratio on the country-of-origin in import honey

Country	Nectar-source	$\delta^{13}C$ (‰)	F/G ratio	
			Average±SD	Range
Newzealand	Manuka	-24.75±0.51	1.27±0.06	1.18-1.42
	Poly-flower	-25.09±0.38	1.24±0.04	1.19-1.29
	Ecoforest	-25.01±0.05	1.39±0.24	1.22-1.56
	Total	-24.87±0.47	1.27±0.09	1.18-1.56
Australia	Poly-flower	-24.17±0.35	1.46±0.09	1.37-1.58
	Leatherwood	-24.65±0.08	1.34±0.12	1.22-1.46
	Total	-24.38±0.36	1.41±0.11	1.22-1.58
USA	Poly-flower	-25.56±0.11	1.15±0.02	1.13-1.17
	Cactus	-25.34±0.10	1.11±0.10	1.04-1.18
	Total	-25.45±0.15	1.13±0.06	1.04-1.18
Canada	Poly-flower	-24.24±0.02	1.16±0.20	1.02-1.31
Cuba	Poly-flower	-26.80±0.16	1.33±0.01	1.33-1.34
Mexico	Poly-flower	-25.87±0.13	1.10±0.02	1.09-1.11
Germany	Acacia	-24.19±0.01	1.61±0.01	1.60-1.61
	Poly-flower	-25.50±0.07	1.30±0.01	1.29-1.30
	Total	-24.84±0.76	1.45±0.18	1.29-1.61
Italia	Chestnut	-25.43±0.19	1.62±0.28	1.42-1.82
Slovenia	Acacia	-24.60±0.04	1.68±0.04	1.65-1.71
Rumania	Acacia	-24.32±0.15	1.50±0.05	1.45-1.56
Poland	Fine tree	-26.59±0.15	1.14±0.01	1.14-1.15

C<sub>4</sub> 식물군이 -19% 이상인 것으로 크게 양분되는 현상을 보였다. 수입산의 경우 탄소 동위원소 비율은 모두 -27~-23%의 범위를 나타내어 수거된 제품은 모두 C<sub>3</sub> 식물군의 밀원에서 생산되어진 것으로 판단되었다. 수소 및 산소 동위원소 비율은 국내산의 경우, 각각의 밀원에 따라 결과 값의 범위가 넓어 차이가 뚜렷하지 않은 결과를 나타내었다. 또한 원산지에 따른 지역별 양상도 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 수입산은 위도 차이가 넓은 지역에서는 차이가 보이거나 위도 위치가 좁은 지역에서는 구분이 어려웠다. F/G 비율과 탄소 동위원소 비율을 비교 분석한 결과, 국내산은 밀감꽃을 제외한 C<sub>3</sub> 그룹이 1.3 이상으로 나타났고 C<sub>4</sub> 그룹은 1.3 이하를 나타내었다. 수입산은 다양한 밀원(초본류 및 목본류)을 가지는 경우, C<sub>3</sub> 그룹의 경우에도 1.3 이하의 경향을 나타내어 구분에 어려움이 있었다. 결론적으로 국내 유통 벌꿀의 순수 여부 판단에 탄소 동위원소 비율이 활용 가능하며, 보다 정확한 결과를 도출하기 위해 보완적으로 F/G 비율 결과를 병행하여 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

## 감사의 글

이 논문은 2011년도 식품의약품안전청 차세대발연구과제(11161 식품안001) 연구비로 수행된 결과의 일부로서 이에 감사의 글을 전합니다.

## 문헌

1. KFDA. Food Code. Korea Food and Drug Administration, Cheongwon, Korea. pp. 5.29.7 (2010)
2. EU Council. Council Directive 2001/110/EC of 20 December 2001 relating to honey. Off. J. Euro. Commun. L10: 47-52 (2002)
3. CODEX Alimentarius Commission Standards. CODEX STAN 12-1981, Rev.2. CODEX Alimentarius Commission Standards, Rome, Italia (2001)
4. AOAC International. Official method of analysis 18<sup>th</sup> ed., Method 998.12. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, USA (2010)
5. Padovan GJ, De JD, Rodrigues LP, Marchini JS. Detection of adulteration of commercial honey samples by the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C isotopic ratio. Food Chem. 82: 633-636 (2003)
6. Calvin M, Bassham JA. The Photosynthesis of Carbon Compounds. W.A. Benjamin Inc., New York, NY, USA. pp. 8-67 (1962)
7. Hatch MD, Slack CR. Photosynthetic CO<sub>2</sub> fixation pathway. Annu. Rev. Plant Phys. 21: 141-162 (1979)
8. Kelly S, Heaton K, Hoogewerff J. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. Trends Food Sci. Tech. 16: 555-567 (2005)
9. Tracing Food Commodities in Europe. Tracing the origin of food. Available from: <http://trace.eu.org> Accessed April 18, 2005.
10. Hegerding L, Seidler D, Danneel HJ, Gessler A, Nowak B. Oxygen isotope-ratio-analysis for the determination of the origin of beef. Fleischwirtschaft 82: 95-100 (2002)
11. Schmidt O, Quilter JM, Bahar B, Moloney AP, Scrimgeour CM, Begley IS, Monahan FJ. Inferring the origin and dietary history of beef from C, N, and S stable isotope ratio analysis. Food Chem. 91: 545-549 (2005)
12. Camin F, Perini M, Colombari G, Bontempo L, Versini G. Influence of dietary composition on the carbon, nitrogen, oxygen and hydrogen stable isotope ratio of milk. Rapid Commun. Mass Sp. 22: 1690-1696 (2008)
13. Rossmann A, Reniero F, Moussa I, Schmidt HL, Versini G, Merle MH. Stable oxygen isotope content of water of EU data-bank wines from Italy, France, and Germany. Eur. Food Res. Technol. 208: 400-407 (1999)
14. Rossmann A. Determination of stable isotope ratios in food analysis. Food Rev. Int. 17: 347-381 (2001)
15. Calderone G, Nault N, Guillou C, Reniero F, Cortes AIB. Analysis of the <sup>13</sup>C natural abundance of CO<sub>2</sub> gas from sparkling drinks by gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Sp. 19: 701-705 (2005)
16. Serra F, Guillou CG, Reniero F, Ballarin L, Cantagallo MI, Wieser M, Iyer SS, Hberger K, Vanhaecke F. Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen, and boron stable isotope ratios. Rapid Commun. Mass Sp. 19: 2111-2115 (2005)
17. Stocker A, Rossmann A, Kettrup A, Bengsch E. Detection of royal jelly adulteration using carbon and nitrogen stable isotope ratio analysis. Rapid Commun. Mass Sp. 20: 181-184 (2006)
18. Kawasaki A, Oda H, Hirata T. Determination of strontium isotope ratio of brown rice for estimating its provenance. Soil Sci. Plant Nutr. 48: 635-640 (2002)
19. Branch S, Burke S, Evans P, Fairman B, Briche C. Apreliminary study in determining the geographical origin of wheat using isotope ratio inductively coupled plasma mass spectrometry with <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom. 18: 17-22 (2003)
20. Aramendía M, Marinas A, Marina J, Moreno J, Moalem M, Rallo L, Urbano F. Oxygen-18 measurement of Andalusian olive oils by continuous flow pyrolysis/isotope ratio mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Sp. 21: 487-496 (2007)
21. Perez AL, Smith BW, Anderson KA. Stable isotope and trace element profiling combined with classification models to differentiate geographic growing origin for three fruits: effects of subregion and variety. J. Agr. Food Chem. 54: 4506-4516 (2006)
22. Georgi M, Voerkeliu S, Rossmann A, Braßmann J, Schnitzler WH. Multielement isotope ratios of vegetables from integrated and organic production. Plant Soil 275: 93-100 (2005)
23. Kim EY, Kim JH, Lee NY, Kim SJ, Rhyu MR. Discrimination of geographical origin for astragalus root (*Astragalus membranaceus*) by capillary electrophoresis and near-infrared spectroscopy. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 818-824 (2003)
24. Lee NY, Bae HR, Noh BS. Discrimination of geographical origin of mushroom (*Tricholoma matsutake*) using near infrared spectroscopy. Korean J. Food Sci. Technol. 38: 835-837 (2006)
25. Rho JH, Lee SM, Kim YB, Lee TS. Discriminating domestic soybeans from imported soybeans by 20 MHz pulsed NMR. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 653-659 (2003)
26. Jeong MS, Lee SB. Discrimination of geographical origin for herbal medicine by mineral content analysis with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer. Korean J. Food Sci. Technol. 40: 135-140 (2008)
27. 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)
28. Bong YS, Lee KS, Shin WJ, Ryu JS. Comparison of the oxygen and hydrogen isotopes in the juices of fast-growing vegetables and show-growing fruits. Rapid Commun. Mass Sp. 22: 1-4 (2008)
29. Bong YS, Ryu JS, Lee KS. Characterizing the origins of bottled water on the South Korean market using chemical and isotopic compositions. Anal. Chim. Acta 631: 189-195 (2009)
30. Bong YS, Shin WJ, Lee AR, Kim YS, Kim KJ, Lee KS. Tracing the geographical origin of beefs being circulated in Korean markets based on stable isotopes. Rapid Commun. Mass Sp. 24: 155-159 (2010)
31. Chesson LA, Tipple BJ, Erkkila BR, Cerling TE, Ehleringer JR. B-HIVE: Beeswax hydrogen isotopes as validation of environment. Part I: Bulk honey and honeycomb stable isotope analysis. Food Chem. 125: 576-581 (2011)
32. KFDA. Food Code. Korea Food and Drug Administration, Cheongwon, Korea. pp. 5.29.10-11 (2010)
33. Oh DH, Park JR. Studies on present status of oriental bee keeping and quality of oriental bee honey. Korean J. Apic. 17: 59-68 (2002)
34. Kim DW, Jung CE. Current status of beekeeping industry in Australia and Korea. Korean J. Apic. 22: 201-210 (2007)
35. Yoo EC, Kong YK, Yoon BS. A study on the improved analysis-

- methods to determine adulterated honeys. Korean J. Apic. 25: 63-76 (2010)
36. Ruiz-Matute AI, Weiss M, Sammataro D, Finley J, Sanz ML. Carbohydrate composition of high fructose corn syrups (HFCS) used for bee feeding effect on honey composition. J. Agr. Food Chem. 58: 7317-7322 (2010)
37. Cabanero AI, Recio JL, Ruperez M. Liquid chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry: A new perspective on honey adulteration detection. J. Agr. Food Chem. 54: 9719-9727 (2006)
38. Gonzaález Martõán I, Marqueâs Macõas E, Saâchez Saâchez J, Gonzaález Rivera B. Detection of honey adulteration with beet sugar using stable isotope methodology. Food Chem. 61: 281-286 (1998)
39. Cho HJ, Ha YL. Determination of honey quality by near infrared spectroscopy. Korean J. Food Sci. Technol. 34: 356-360 (2002)
40. Simsek A, Bilsel M, Goren AC.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  pattern of honey from Turkey and determination of adulteration in commercially available honey samples using EA-IRMS. Food Chem. 130: 1115-1121 (2012)
41. Chung DH, Baek SH. Antibacterial activities of honeys on the *Staphylococcus aureus*. Korean J. Food Nutr. 15: 158-164 (2002)
42. KFDA. Self indication system operation for production and circulation of healthy honey. Available from: <http://www.foodnara.go.kr/portal/site/kfdaportal> Accessed July 31, 2009.
43. Schellenberg A, Chmielus S, Schlicht C, Camin F, Perini M, Bontempo M, Heinrich K, Kelly SD, Rossmann A, Thomas F, Jamin E, Horacek M. Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions. Food Chem. 121: 770-777 (2010)
44. Horacek M, Min JS. Discrimination of Korean beef from beef of other origin by stable isotope measurements. Food Chem. 121: 517-520 (2010)
45. Bong YS, Ryu JS, Lee KS. Application of stable isotopes to tracing geographical origin of food and to determining its authenticity. Econ. Environ. Geol. 42: 645-654 (2009)
46. Jung ME, Lee SK. Quality characteristics of various honeys from different sources. Korean J. Food Sci. An. 28: 263-268 (2008)
47. Sorkun K, Dogan C, Basoglu N, Gumus Y, Ergun K, Bulakeri N, Isik N. Physical, chemical, and microscopic analyses in distinguishing natural and artificial honey produced in Turkey. Mellifera 2: 45-53 (2002)