

탄소 동위원소 분석에 의한 벌꿀의 품질평가법에 관한 연구

허우덕[†] · 하재호 · 남영중

한국식품개발연구원

(1992. 3. 16 접수)

The Quality Assessment of Honey by Stable Carbon Isotope Analysis

Wooderck Hawer[†], Jaeho Ha and Youngjung Nam

Korea Food Research Institute, Songnam, Kyongki-do, 463-420

(Received Mar. 16, 1992)

요 약. 최근 연구가 활발한 동위원소 질량분석기를 이용하여 꿀의 탄소동위원소 비율을 측정, 당의 생성원을 추정하는 새로운 분석방법을 벌꿀의 품질평가법에 도입하기 위하여 우리 나라에서 생산되는 순수한 꿀에 대해 기존의 방법과 비교분석을 실시하여 동위원소 분석법의 이용 가능성을 분석하였다.

ABSTRACT. Stable Isotope Mass Spectrometric technique was studied for quality assessment of Korean Honey and compared with the current regulation for the feasibility of adaptation to the regulation.

Key Word : honey, stable isotope

1. 서 론

꿀의 진위 여부를 가리는 방법이나 품질평가에 관한 연구는 매우 오래 전부터 많은 과학자들에 의해서 연구되어 왔다. 연구된 여러 가지 방법 중에서 가장 일반적으로 적용되어온 방법은 꿀의 주성분인 당의 조성을 이용하는 방법에 관한 연구이다¹⁻³. 꿀의 주성분인 당의 조성은 fructose와 glucose가 주종을 이루어 이들의 함량은 전체의 약 70~80% 정도인 반면 설탕은 소량이 함유되어 있다. 따라서 가장 보편적 감미료인 설탕을 꿀에 혼합할 경우에는 용이하게 검출되어 대신 설탕의 산가수분해물을 꿀에 첨가하는 사례가 빈번하였다. 이와 같은 산가수분해를 검출하기 위한 여러 가지 방법이 연구되었으며 이 중 resorcinol(Fieche) 측정법

이나 aniline(Feder) 측정법에 의한 정색반응이 가장 집중적으로 연구되어 왔다⁴⁻⁶. 이 방법은 설탕의 산가수분해에 의해서 생성된 hydroxy-methylfurfural(HMF)과 정색반응을 일으키는 원리를 이용한 방법이다. 그러나 HMF는 산가수분해로 인해서 생성될 뿐만 아니라 꿀을 장기저장할 때에도 자체적으로 생성되는 경우도 있어 1950년대에는 HMF의 생성인자에 대한 연구가 활발히 수행되었었다.

또한 설탕은 가격이 다소 비싸 설탕을 가수분해하여 가하는 사례는 줄어들고 대신 다른 종류의 증량제를 사용하게 되었다. 이러한 목적의 가장 대표적인 증량제는 나폴레옹시대 Kirchoff에 의해 연구된 전분의 산가수분해법으로 개발된 glucose로, 최근까지 이 방법으로 생산되어 왔다⁷. 그러나 이와 같은 방법으로 생산된

glucose는 조악하여 꿀에 혼합하기에는 순도가 너무 낮았으며 현재에는 glucose를 꿀에 혼입할 경우에 고속액체크로마토그래프에 의해서 용이하게 검출되므로 더 이상 꿀에 첨가하는 것은 곤란하게 되었다.

최근에는 생물공학적인 방법이 도입되어 효소를 이용한 가수분해법이 개발되었으며 가수분해 효율도 매우 높게 되었고 생산량도 실험실적 규모에서 대량 생산이 가능하게 되었다. 1970년대 초반에는 glucose isomerase를 사용하여 glucose를 fructose로 전환시키는 효소를 이용하여 high fructose corn syrup(HFCS)을 생산하게 되었으며 당의 조성은 glucose가 52%, fructose가 42%를 차지하고 있어 꿀의 조성과 매우 유사한 당을 생산하게 되었다. 따라서 HFCS를 꿀에 첨가할 경우에는 HPLC를 이용하여 당의 조성을 분석하더라도 혼입 여부의 판별이 거의 불가능하게 된다.

이외에도 꿀의 향기성분 조성을 이용하여 꿀의 품질을 평가하려는 방법⁸, 꿀에 존재하는 무기질의 함량을 측정하여 Na/K의 비율로 혼입 여부를 판별하는 방법⁹⁻¹², 유기산의 조성으로 판별하는 방법^{13, 14}, 효소의 역가를 측정하는 방법¹⁵⁻¹⁷ 등 여러 가지가 있으나 이들 방법 각각의 당위성과 꿀의 다양성, 즉 밀원별, 벌의 분류학상의 종별, 계절적인 인자 및 지역적인 차이 등을 고려할 때 벌꿀의 품질평가법으로 적용하는 데에는 문제가 있는 것으로 생각된다.

그러나 최근 식품화학 분야에 이용되기 시작한 탄소동위원소 측정법은 식물이 광합성에 의해서 대기 중의 탄소를 고정할 때에 서로 다른 두 경로를 거치게 되며 이들 두 부류에 속하는 식물군들은 탄소동화작용으로 고정되는 ^{12}C 와 ^{13}C 와의 비율이 상이하여 이들의 저장 에너지를 분석하면 근원되는 식물군의 판별이 가능하게 된다¹⁸. 이러한 사실이 중요한 것은 꿀을 생산하는 식물군은 모두 C_3 군에 속하는 반면 꿀에 흔히 혼입되는 설탕이나 HFCS의 원료인 사탕수수 및 옥수수는 C_4 군에 속하며, 이들로부터 얻어진 탄소원은 어떠한 물리화학적 처리에도 불구하고 일정한 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 갖는다. 따라서 꿀의 탄소동위원소 비율을 측정, 당의 생성원을 추정하는 새로운 분석방법을 벌꿀의 품질평가법에 도입하기 위하여 우리 나라에서 생산되는 순수한 꿀에 대하여 기존의 방법과 비교분석을 실시하여 동위원소분석법의 이용 가능성을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

표준 유체꿀은 제주도 남군 표선면 가시리에 있는 야산에서, 표준 아카시아꿀은 경남 구미시 근교 및 충남 연기군 서면의 야산에서 채취하여 표준시료로 사용하였다. 기타 증량제로 흔히 사용되는 물엿, 이성화당, 백설탕 및 황설탕 등의 당류는 시판되고 있는 제품을 구입하여 사용하였다.

나. 분석방법

1) 수분, hydroxymethyl furfural, 이성화당은 식품공전¹⁹에 의하여 분석하였다.

2) 당분석

당의 분석은 Waters Co. Ltd.의 고속액체크로마토그래프에 의해서 분석하였다. 시료 약 5g 을 100ml 정용 플라스크에 취하고 증류수로 정용한 다음 이를 한외여과 ($0.22\mu\text{m}$)하여 $5\mu\text{l}$ 를 HPLC에 주입하였다. 사용한 기종은 Waters Associates사의 6000A 펌프로 1ml/min의 용매($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}=20:80$)를 급송하였다. Carbohydrate column($4.6\text{mm}\times 20\text{cm}$)에 의해서 분리된 당은 굴절검출기(R410)에 의해서 검출되었으며 크로마토그램의 정량분석은 Spectra-Physics사의 SP4290 적분계를 사용하여 계산하였다.

3) 탄소동위원소비율의 측정:

탄소동위원소비율의 측정은 영국 VG ISOTECH사의 Prism II를 사용하여 분석하였으며, 시료의 전처리 는 이탈리아 Carlo Erba사의 Nitrogen Analyzer 1500 Series II를 결합시켜 기체상태의 시료를 유도관을 통하여 기기에 주입하였다. 이때 운반기체는 헬륨을 사용하였으며 약 10mg의 시료를 채취하여 연소부의 온도를 1000°C 로 조절하고 고순도의 산소와 함께 연소시켰다. 산화된 시료가스는 환원과 탈수과정을 거친 다음 알코올과 고체탄산으로 냉각된 포집관으로 급송되었으며 이때 포집관에 응축된 이산화탄소는 유도관을 통하여 동위원소 분석기에 주입하였다. 이의 측정방법은 표준물질인 Pee Dee Belemnite(PDB)의 동위원소비율에 대한 시료의 동위원소 비율을 측정하여 다음과 같은 식에 의하여 산출하였다.

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} \times 1000 \right]$$

3. 결과 및 고찰

1) 수분

수집된 꿀의 수분 함량은 일정치 못하여 아카시아꿀의 경우에는 18~22%였으며 유채꿀의 경우에는 이보다 다소 높아 20~27%까지 분석되었다. 꿀에서 수분 함량에 대한 규제는 미국 FDA가 25%까지 허용하고 있으나 Codex와 우리나라의 품질규격에는 수분의 함량을 21%로 규정하고 있어 이러한 각도에서 보면 규격기준에 못 미치는 것으로 볼 수 있다.

이와 같이 꿀의 수분 함량이 높은 것은 계절적으로 우기에 채집되었고 또한 채집된 꿀이 벌에 의해서 탈수되는 과정을 거치기 전에 채밀한 것이 주원인으로 생각된다. 예로서 Mesallam과 El-Shasrawy의 연구보고에 의하면 사우디의 꿀은 수분 함량이 13.8~15.6%라고 보고하였으며 White 등의 연구에서 490여종의 꿀을 분석한 결과 수분의 함량이 15.7~21.3%로 보고한 적이 있다²⁰. 한편, 전화당이나 물엿 등의 수분 함량은 오히려 꿀보다 낮아 16.0~21.7%로 나타났다.

꿀의 수분 함량은 꿀의 품질에 미치는 영향보다는 오히려 꿀의 성상에 미치는 영향이 커 꿀을 오랫동안 방치하거나 저장온도가 낮으면 때로는 흰색의 결정이 석출하는 경우가 있다. 이것은 glucose가 결정화된 것으로 이러한 현상이 벌꿀의 진위 여부와 관련이 있는 것으로 생각하고 있으나 꿀의 결정화와 품질간에는 전혀 상관관계가 없는 것으로 밝혀져 있다. Lothrop의 연구에 의하면 glucose의 용해도는 fructose의 농도에 비례하여 증가되는 것을 발견하였으며²¹, 이와 같은 현상은 glucose의 무수물과 결정화된 수화물 사이의 평형 관계에 기인하는 것으로 생각되었다. fructose의 함량이 높은 경우에 평형은 무수물쪽을 선호하여 자유수에 대한 용해도를 증대시키며 반대로 fructose의 함량이 낮을 경우에는 수화물 상태를 선호하여 상대적으로 자유수의 함량이 낮게 되며, 따라서 glucose의 용해도가 감소하게 된다. 또한 glucose의 무수물과 수화물의 변이는 30°C 이하에서 일어나는 것도 발견되었다²². 따라서 꿀은 수분 함량, fructose 및 glucose의 함량에 따라 결정의 생성 여부가 좌우된다고 볼 수 있다.

2) hydroxymethylfurfural(HMF)

꿀에서 HMF의 함량을 규제하는 것은 꿀에 가장 보편적 감미료인 설탕의 혼입이나 과도한 가열을 방지하기 위해서 설정된 것으로 볼 수 있다. 가장 널리 이용되는 HMF의 측정법은 Fieche test를 이용한 Winkler법이다. Shade법도 있으나 이는 3.0 mg/100g 이상의 수준에서 분석이 가능하지만 Winkler법은 이보다 더욱 정밀하여 0.2~3.0 mg/100g의 함량에서도 분석이 가능하다²².

HMF의 생성은 육탄당과 fructose가 산의 촉매하에서 탈수될 때에 생성되는 furan 유도체로 식품의 Maillard 반응에서 갈색화의 중간단계에 생성되며, 매우 반응성이 큰 물질이다. 일반적으로 꿀에는 대략 0.06~0.2mg/100g이 함유되어 있다. White 등의 연구에 의하면 꿀의 가열이나 저장에 의해서도 상당량이 HMF가 생성되는 것으로 밝혀졌다. 이들의 실험에 의하면 천연의 꿀을 25°C에서 1년간 저장할 경우에 HMF의 함량은 3.0mg/100g으로 증가하였으며 만일 60°C로 저장할 경우 3일 이내에 이 수준에 도달하는 것을 발견하였다. 때로는 결정화와 발효의 증진을 위해서 꿀을 가열하는 경우도 있어 이러한 경우에 온도와 가열시간 등에 대하여 세심한 주의가 필요하다. 또한 많은 나라에서 꿀의 과도한 가열에 대한 지표로 HMF를 적용한다.

그러나 과도한 HMF의 함량은 설탕을 산가수분해하여 제조한 전화당의 혼입에 대한 의심을 받게 된다. 오래 저장되었던 꿀이나 과도하게 가열되었던 꿀은 3.0~10.0mg/100g이지만 산 가수분해된 당이 첨가된 경우 15.0mg/100g 또는 그 이상의 HMF가 함유되게 된다. 따라서 꿀에 산 가수분해된 설탕을 첨가할 경우에 꿀 자체에 함유된 HMF의 양과 혼입된 설탕으로부터 유입된 양을 분석하여 이들의 차이로 검출하는 방법과 HMF의 최대 허용한계치를 정하여 산 가수분해된 당의 혼입을 방지하여 왔다. 이러한 견지에서 볼 때 실제적으로 HMF의 규제만으로 전화당의 혼입 여부를 단정하는 것은 불합리하여 이에 대한 재검토가 필요한 것으로 생각된다. 현재 우리 나라의 규격기준에는 40mg/100g으로 제정되어 있으며 분석된 대부분의 시료에서 HMF의 함량은 20mg/100g 이하의 수준이었다. 따라서 실제적인 품질판정기준의 지표로 보기에는 다소 부적절한 것으로 사료되었다.

3) 이성화당

박층크로마토그래프에 의한 이성화당 혼입 여부의 검출 가능성을 추적하기 위하여 순수한 벌꿀에 이성화당을 각각 1%, 2%, 3%, 5%, 10% 및 15%를 첨가하여 분석한 결과 10% 이상의 이성화당이 혼입된 처리구에서부터 확실히 발색되는 흔적을 볼 수 있었으며, 그 이하의 첨가량에 대한 처리구에서는 각각의 흔적에 나타난 색깔에 대한 채도의 차이가 그다지 크지 못하였다.

박층크로마토그래프에 의한 벌꿀 중의 이성화당 검출법은 이성화당 자체를 분석하는 것이 아니고 전분을 분해하여 이성화당을 생성하는 과정에서 미처 분해되지 못한 higher oligosaccharides를 검출하는 방법으로 이와 같은 방법에 의해서 어느 정도 효율적으로 higher oligo-saccharides의 검출이 가능하다. 따라서 이와 같은 방법으로는 상당량의 이성화당이 벌꿀에 직접 혼합된 경우에 적용이 가능할 것으로 생각된다. 그러나 이와 같은 이성화당을 꿀에 직접 혼입하지 않고 벌에 급여하여 벌이 이를 먹고 벌집에 저장하며 계속적으로 발효시킬 때에도 혼입된 이성화당으로부터 영입된 oligosaccharides가 그대로 존재하는지의 여부가 확실히 규명되지 않아 이와 같은 방법을 이성화당 혼입 여부의 판별에 대한 객관적인 판단자료로 사용하는 데에는 다소 부적합한 것으로 사료된다.

4) 당의 조성

수집된 꿀의 당조성은 Table 1과 같다. 순수한 아카시아꿀, 유채꿀, 그리고 시중에 유통되고 있는 시판 꿀의 당조성은 그다지 큰 차이가 없이 fructose가 35~52%, glucose는 22~40%, sucrose가 0.3~6%로 벌꿀 시료별로 조성비가 일정치 못하고 차이가 크게 나타났으며 시판되는 꿀의 당조성도 순수한 꿀과 같이 조성비가 일정한 경향을 나타내지 못하며 전체적인 범위에서만 비슷한 수치를 나타내어 일관성이 없었다. 아카시아꿀과 유채꿀에서 fructose의 함량 범위는 그다지 큰 차이를 나타내지 않았으나 glucose의 경우에는 아카시아꿀이 유채꿀보다 훨씬 적은 함량을 나타내어 아카시아꿀이 25~32%인 반면 유채꿀에는 31~41%로 유채꿀에서 glucose의 함량이 일반적으로 높게 나타났다.

그러나 전화당의 경우에 fructose와 sucrose의 함량은 꿀보다 약간 높게 나타났지만 glucose의 경우에는 48% 정도로 28~34%인 꿀보다 매우 높게 분석되었다. 이

Table 1. 꿀과 전화당의 당조성

시 료	당	평균치, %	std. dev.	범 위
아카시아꿀	fructose	44.3	2.07	35.7~50.2
	glucose	28.6	3.03	25.7~31.9
	sucrose	3.8	0.95	3.2~ 6.1
유채꿀	fructose	40.7	1.97	36.6~44.5
	glucose	34.8	2.12	31.3~40.9
	sucrose	1.3	1.05	0.3~ 1.9
전화당	fructose	45.4		
	glucose	48.3		
	sucrose	4.3		
	oligosacc- haride	2.1		
시판꿀	fructose	41.7		37.3~52.0
	glucose	29.1		22.0~40.7
	sucrose	1.7		0.2~ 7.5

러한 현상은 oligosaccharides의 경우에도 비슷하여 2.1%로 꿀에서의 trace보다 상당량이 많은 것을 알 수 있었다. 그러나 전화당이 혼입되었을 때 이러한 정도의 차이만으로는 전화당의 혼입 여부를 판별하는 것은 불가능할 것으로 생각된다. 따라서 이러한 당조성의 분석으로는 과량으로 꿀에 직접 첨가된 sucrose나 물엿의 혼입을 검출하는 데에는 적용이 가능하리라 생각된다.

Percival²⁰의 연구에 의하면 일반적으로 꽃의 nectar에는 glucose, fructose와 sucrose가 들어 있으며 이들의 당의 조성비는 식물체내에서 당의 분해경로에 따라 다르지만 동일한 종의 식물체에서는 조성비가 일정한 것을 발견하였다. 총 889 가지의 식물체로부터 채취한 꽃꿀을 분석한 결과 sucrose의 함량이 높은 부류, glucose, fructose와 sucrose의 함량이 동일한 부류, 그리고 glucose와 fructose의 함량이 많은 부류 등의 세 가지로 대별된다고 보고하였다. Sucrose가 많은 부류의 식물체는 꽃이 대롱처럼 길고 꿀샘이 깊이 들어가 있는 형태의 식물군이며, 꽃잎이 탁 트인 꽃에는 일반적으로 glucose와 fructose만 함유되어 있는 것을 발견하였다. 한편, Maurizio²⁰의 연구에 의하면 꽃의 꿀에서 glucose에 대한 fructose의 비율은 2~28배로 fructose의 함량이 월등히 많았으며 glucose의 함량이 많은 꽃은 단지민들레, 유채, 배 등 극히 드문 것으로 보고되었다. 또

한 벌들은 glucose 및 fructose와 sucrose의 함량이 동일한 꿀을 더욱 선호하는 것으로 밝혀졌다. 따라서 벌들은 sucrose의 함량이 많은 alfalfa꿀보다 이들 세 가지의 당이 적절한 비율로 혼합된 토끼꿀의 꿀을 더욱 좋아 하는 것이다.

5) 탄소동위원소비율

최근의 질량분석기기의 눈부신 발달은 동위원소를 이용한 과학분야의 질과 심도를 급격히 확장시켜 왔다. 동위원소 분석방법에 있어서의 감도와 정밀도가 향상됨에 따라서 동위원소 연구의 응용범위는 더욱 넓어져서 물질의 기원 및 생성환경을 연구하는 과학자들에게는 동위원소가 강력하고 효과적인 연구수단으로 자리잡게 되었으며³⁰⁻³², 최근에는 벌꿀의 품질평가에 이용되기 시작하였다³³⁻³⁵.

Table 2. 현재 미국에서 유통되는 꿀의 탄소동위원소 비율³⁶ (o/oo)

종류	시료수	평균	범위	S.D.	Coeff. of Var.,%
표준꿀	84	-25.2	-22.5~ -27.4	0.94	3.73
수입꿀	35	-25.8	-23.9~ -27.4	0.97	3.76
시판꿀	119	-25.4	-22.5~ -27.4	0.98	3.86
전화당	4	-9.7	-9.5~ -9.8	0.14	1.40

한편, 본 실험에서는 엄선된 우리나라 아카시아꿀 12점을 수거하여 탄소동위원소 비율을 분석한 결과 $\delta^{13}C/^{12}C$ 값이 평균 $-24.754o/oo$ 였으며 측정치의 범위는 $-24.225 \sim -26.152o/oo$ 로 매우 일정한 수치를 나타내었다. 또한 표준 유채꿀 10점에 대한 분석 결과에서도 평균 $\delta^{13}C/^{12}C$ 값이 $-26.794o/oo$ 로 아카시아꿀보다 다소 낮게 나타났으며 측정치의 범위 또한 $-26.464 \sim -27.082o/oo$ 로 일반적으로 아카시아꿀보다 낮게 분석되었다.

이와 같은 결과는 이미 발표된 기존 문헌에서 보고된 바와 같이 여러 가지 각종 식물체로부터 채집된 꿀의 $\delta^{13}C/^{12}C$ 값인 $-23.4 \sim -26.4o/oo$ 와 일치하였다. 따라서 채집된 꿀은 순수한 것으로 생각되며 증량제로

흔히 사용되는 설탕은 백설탕과 황설탕의 차이가 없이 모두 $-11.14o/oo$ 였다. 한편, 물엿과 전화당의 경우에는 설탕보다 다소 높아 각각 $-10.0 \sim -9.7$ 이었으며 전화당의 경우 $-10.6 \sim -9.9$ 로 분석되었다.

Table 3. 우리나라 꿀 및 증량제의 탄소동위원소 비율($\delta^{13}C$, o/oo)

종류	시료수	평균	범위	std. dev.
아카시아꿀	12	-24.754	-24.225~ -26.152	0.676
유채꿀	10	-26.796	-26.464~ -27.082	0.395
백설탕	1	-11.136		
흑설탕	1	-11.430		
물엿	6	-9.859	-9.709~ -10.009	
고과당시럽	6	-10.254	-9.935~ -10.568	

이와 같은 동위원소의 비율은 이들이 어떠한 물리적·화학적 또는 생물학적 처리에도 불구하고 변함이 없다. 따라서 꿀에 이와 같은 증량제가 혼입될 경우 증량제의 혼입량에 따라서 동위원소비율은 1차적인 함수관계를 갖게 되며 증량제의 함량이 증가할수록 수치는 점점 높아져서 극단적으로는 증량제 자신의 비율인 $-10 o/oo$ 까지 이동하게 된다.

벌은 낮에 꽃으로부터 꿀을 채취하여 일단 아래쪽의 벌집에 임시 저장한 다음 밤에 다시 이를 먹고 위쪽

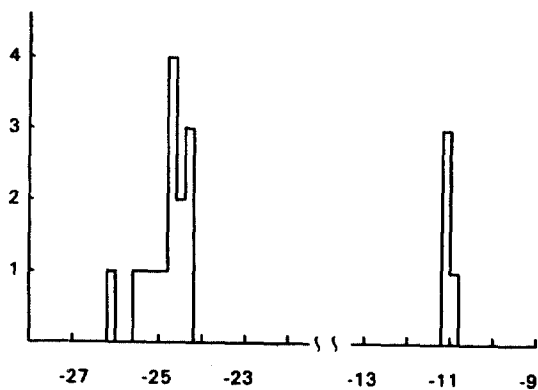


Fig. 1. 우리나라 아카시아꿀과 설탕의 $\delta^{13}C$ 분포도

의 벌집에 토해내며 날개로 바람을 부쳐 건조하는 동작을 반복적으로 계속하여 일정한 수분 함량 이하로 탈수가 되면 밀봉한다. 따라서 설탕이나 이성화당이 벌에 직접 급여될 경우 벌의 소화효소에 의해서 fructose와 glucose로 전화되거나 숙성과정을 거치는 동안 다당류가 분해되어 박층크로마토그래프로 분석할 경우 박층상에 다당류의 반점이 나타나지 않을 가능성도 배제할 수 없다. 또한 꿀의 장기저장이나 가열에 의한 HMF의 증가도 꿀의 정확한 품질평가에 영향을 미치게 된다. 그러나 동위원소분석은 꿀이 어떠한 물리적, 화학적 또는 생물학적 처리에도 불구하고 동일한 결과를 나타내므로 동위원소 분석법이 벌꿀의 품질평가에 가장 신빙성이 있고 정확한 방법으로 생각된다.

인용문헌

1. A. Z. Planta, *Physiol. Chem.*, **10**, 227 (1886).
2. J. W. White, Jr. and J. Maher, *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, **37**, 466 (1954).
3. J. W. White, Jr. and J. Maher, *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, **37**, 478 (1954).
4. L. H. Lampitt, E.B. Hughes, H.S. Rooke, *Analyst*, **54**, 381-395 (1929).
5. J. W. Schade, G. L. Marsh, J. E. Eckert, *Fd. Res.*, **23**, 446-463 (1958).
6. H. Hadron, and A. S. Kovacs, *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.*, **51**, 373-390 (1960).
7. L. Croft, *Beecraft*, **12**, 367-371 (1985).
8. J. A. Maga, *Lebensm. Wiss. u.-Technol.*, **16**, 65-68 (1983).
9. R. S. Shallenbergen, W. E. Guild, Jr. and R.A. Morse, *New York's Food and Life Science*, **8**(3.), 8-10 (1975).
10. H. A. Schuette, and W. W. Woessner, *Food Res.*, **4**, 349 (1939).
11. J. E. Eckert, H. W. Allinger, *Calif Agric. Exp. Sta. Bull.*, 631 (1939).
12. S.S.C. Tong, R. A. Morse, C. A. Bache, and D.J. Lisk, *Arch. Environ. Health*, **30**, 329 (1975).
13. K. Farnsteiner, Der ameisenensäuregehalt des Honig. A. Unters. Nnahr-Genussm, *Gebrauchsgegenstaende*, **15**, 598 (1908).
14. E. E. Stinson, M. H. Subers, J. Petty and J.W. Whiter, *Arch. Biochem. Biophys.*, **89**, 6 (1960).
15. A. T. Thrasyvoulou, *J. of Agric., Res.* **25**(3.), 186 (1986).
16. C. A. Brown, *US Dept. Agric. Bur. Chem. Bull.*, **110**, 1 (1908).
17. O. Winkler, *Z. Lebensm. - Untersuch. -Forsch.*, **102**(3.), 161 (1955).
18. G. R. Waller, and O.C. Dermer, "Carbon Isotope Analyses in Food Technology, Mass Spectrometry Reviews," John Wiley & Sons, Inc. (1982).
19. 식품공전, 한국식품공업협회(1991).
20. J. W. White, Jr "Honey (Crane, E., ed.," william Heinemann Ltd., London (1975).
21. R. E. Lothrop, Thesis, "George Washington University, 1943
22. J. Z. Fiehe, *Unters Nahr. -u. Genussmitte*, **15**, 492, (1908).
23. A. Z. Planta, *Physiol Chem.*, **10**, 227 (1886).
24. G. R. Wykes, *New Phytol*, **51**, 210 (1952).
25. B. Furgala, T. A. Gochnauer, F. G. Holdaway, *Bee World*, **39**(8.), 203 (1958).
26. A. Maurizio, *Bee World*, **42**(3), 66(1962).
27. M. G. Kleinschmidt, A. K. Dobrenz, V.A.McMahon. *Plant Physiol.*, **43**, 665 (1968).
28. M. Battanglini, G. Bossi, *Abstr.*, **25**(2.), 110, (1974).
29. M. S. Percival, *New Phytol.*, **60**, 235 (1961).
30. B. N. Smith, and S. Epstein, *Plant Physiol.*, **47**, 380-384 (1971).
31. J. Bricout, L. Merlivat and J. Ch. Fontes, *C. R. Acad. Sci., Paris* **274**, 1803-1806 (1973).
32. A. Nissenbaum, A. Iifshitz and Y. Stepet, *Lebensm. -Wiss. Technol.*, **7**, 152-154 (1974).
33. L. Doner, and J. W., Jr., *Science*, **197**, 891-892 (1977).
34. H. Zeigler, W. Stichler, A. Maurizio and G. Vorwohl, *Apidologie*, **8**, 337-347 (1977).
35. H. Ziegler, A. Maurizio and W. Stichler, *Apidologie*, **10**, 301-311 (1979).
36. J. W. White, Jr. and L. W. Doner, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**(3.), 746-750 (1978).