

참조기의 천연색소와 인위적으로 착색된 황색색소류 판별법에 관한 연구

김희연* · 홍진환 · 김동술 · 한상배 · 이은주 · 이정성 · 강길진 · 정형욱
송경희 · 박혜경¹ · 박종석² · 권용관³ · 진명식⁴ · 박희옥⁵ · 오세화⁶
신일식⁷ · 이창국⁸ · 박희열⁹ · 하상철¹⁰ · 조재선¹¹

식품의약품안전청 식품규격과, ¹식품의약품안전청 영양과, ²식품의약품안전청 식품미생물과,
³식품의약품안전청 천연첨가물과, ⁴식품의약품안전청 통상정보담당관실, ⁵조선대학교 식품영양학과,
⁶한국화학연구원 응용화학연구부, ⁷강릉대학교 해양생명공학부, ⁸한국해양수산개발원 해양수산물기술센터,
⁹선박검사기술협회, ¹⁰대구미래대학 제과제과코레이션과, ¹¹경희대학교 식품공학과

Studies on the Rapid Discrimination of Yellow Pigments Colored on Yellow Croakers and Natural Yellow Pigment of Croakers

Hee-Yun Kim*, Jin-Hwan Hong, Dong-Sul Kim, Sang-Bae Han, Eun-Ju Lee, Jeung-Seung Lee,
Kil-Jin Kang, Hyung-Wook Chung, Kyung-Hee Song, Hye-Kyung Park¹, Jong-Seok Park²,
Yong-Kwan Kwon³, Myung-Shik Chin⁴, Hee-Ok Park⁵, Sae-Hwa Oh⁶, Il-Shik Shin⁷,
Chang-Kook Lee⁸, Hee-Yul Park⁹, Sang-Chul Ha¹⁰ and Jae-Sun Jo¹¹

Food Standard Division, Korean Food and Drug Administration

¹*Nutrition Division, Korean Food and Drug Administration*

²*Food Microbiology Division, Korean Food and Drug Administration*

³*Natural Food Additives Division, Korean Food and Drug Administration*

⁴*International Trade & Information Office, Korean Food and Drug Administration*

⁵*Department of Food and Nutrition, Chosun University*

⁶*Applied & Engineering chemistry Division, Korean Reserch Institute of Chemical Technology*

⁷*Faculty of Marine Bioscience and Technology, Kangnung National University*

⁸*Maritime & Policy Research Division, Korea Maritime Institute*

⁹*Korean Society of Ship Inspection & Techonology*

¹⁰*Department of confectionery Decoration, Daegu Mirae College*

¹¹*Department of Food Science and Technology, Kyung Hee University*

This study was performed to establish the precise and rapid method to distinguish croakers through the pigment analysis of colored imported white croakers for adulteration. We surveyed the coloring behaviors, extraction test by water and organic solvent and using pigments such as targeting, curcumine, and azo dye products. The pigment of yellow croaker is not stained on wet cloth or tissue which is rubbed on epidermis of yellow croaker and was not eluted in water extraction test, while adulterated pigments were easily extracted by water and acetone, but edible diluted yellow, Yellow No. 4 and Yellow No. 5 were not extracted. Reactive pigment was detected easily by extraction with water and dispersed pigment was also detected by extraction test. As a result of discoloring characteristics of carotene having similar structure to yellow croaker and azo dye by oxidation and reduction, azo dyes were not discolored by oxidation with sodium percarbonate or peracetic acid but that were discolored by oxidation with Fenton reagent after 1hr and by hypochlorite promptly. On the other hand, carotenes were not discolored by sodium precarbonate and Fenton reagent but discolored by sodium hypochlorite after 2 hr and by peracetic acid promptly. Azo dyes were discolored by reduction with sodium hydrosulfite and sodium carbonate but carotenes were not discolored by these reagents. This discoloring test was applicable to detect adulterated pigments and other marine product.

Key words: adulterated pigments, oxidation, reduction

*Corresponding author : Hee-Yun Kim, Food Standard Division,
Korean food and drug administration, 5 Nokbun-Dong Eunpyung-
Ku, Seoul 122-704, Korea
Tel: 82-2-380-1686, Fax: 82-2-354-1399
E-mail: pmheekim@kfda.go.kr

서 론

우리나라는 예로부터 양질의 단백질 섭취를 조기를 비롯한 수산물에 의존하고 있다. 그 중에서 국내산 참조기는 맛이 좋고 영양이 풍부하여 전래적으로 우리 국민이 선호하는 수산식품의 하나이나, 최근 수산자원의 고갈에 따라 수입물량이 점차적으로 증가하고 있다^(1,2).

조기(*Pseudosciaena manchurica*)는 민어과(*Sciaenidae*)의 바닷물고기로서 참조기(*yellow croaker*), 부세, 수조기(*white croaker*), 흑조기, 보구치 등 여러종류가 있다. 최근에는 민어과에 속하는 부세 등을 참조기류로 위장하거나 중국 등에서 수입한 조기를 신선하게 보이기 위해 위화(adulteration) 목적으로 치자황색소 등을 인위적으로 착색시키고 있어 유통질서에 문제가 되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 수입식품에 대한 제반검사를 하고 있으나, 색소사용여부를 확인하기 위한 분석방법이 확립되어 있지 않고 이와 관련된 연구도 미미한 실정이다. 따라서 수산물 등에 색소사용여부를 과학적으로 판정할 수 있는 근거를 마련하고 위화 목적으로 착색한 수입산 모조참조기류에 대해 색소사용여부 판별법 확립이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

조기류의 품질평가에 관한 연구로는 크로세틴을 지표물질로 하는 식품중 치자황색소의 확인⁽³⁾, PDA검출기를 이용한 HPLC 질량분석계에 의한 식품중의 치자황색소 분석법⁽⁴⁾, 치자황색소중의 geniposide 분리정량 및 시판품의 실태⁽⁵⁾, 치자과실에서 추출한 황색천연색소의 품질 및 시판품의 실태⁽⁶⁾, 식품중의 천연색소 분석 geniposide를 지표로 한 치자황색소의 확인^(7,8), 굴비제조중의 유리아미노산의 변화⁽⁹⁾, 저 식염 조기젓에서의 휘발성성분의 변화⁽¹⁰⁾, 굴비 제조중의 N-nitrosamine의 생성⁽¹¹⁾, 염장생선의 저장성 연장을 위한 저온삼투압탈수법에 관한 연구⁽¹²⁾, 한국근해 참조기의 자원량 변동에 관한 연구⁽¹³⁾, 어육의 가열조건에 따른 몇가지 정미성분 함량의 변화⁽¹⁴⁾, 어육의 가열조건에 따른 유기산 함유율의 변화⁽¹⁵⁾ 등 여러 방법들이 보고되고 있으나, 이러한 방법들이 조기류에 색소사용여부를 확인하는 것과는 연관성이 거의 없는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 수산물 등에 천연색소의 사용여부를 과학적으로 판정할 수 있는 근거를 마련하고 또한 위화 목적으로 착색한 수입산 모조 참조기류에 대해 황색색소의 판별방법을 확립하여 조기류의 황색색소와 인위적으로 착색한 황색색소의 특성을 규명하여 국내산 조기와 수입산 조기 또는 위화된 것의 색소 사용여부 판별시 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

참조기, 부세 및 수조기 등 조기시료는 국립수산물검사소의 협조를 받아 어선에 승선하여 동지나해에서 15일 정도('99. 2. 12-'99. 2. 26) 조업하여 시료를 직접 구입하였으며, 목포 및 군산의 근해안강망 및 기선저인망에서 어획된 시료를 구입하여 실험에 사용하였다.

색소분석에 사용한 색소표준품으로 식용색소는 curcumin, carotene, food yellow No. 4, food yellow No. 5는 Tokyo

kasei kogyo Co.(Tokyo, Japan) 제품을, tagetes extract, carthamus red, gardenia yellow 및 annatto extract는 Wako Co.(Osaka, Japan) 제품을 구입하여 사용하였으며, food diluted yellow pigment(glucose 91%, food yellow No. 4. 9%)와 food diluted compound red pigment(glucose 94%, food red No. 2. 3.9%, food yellow No. 4. 2.1%)는 food yellow No. 4와 food yellow No. 5를 희석하여 사용하였으며, 공업용 색소인 disperse dye와 reactive dye (reactive black 5)는 Tokyo kasei kogyo Co. 제품을 사용하였다. TLC분석에 사용된 TLC plate는 Silica 60 F254(20×20 cm, Merck)를, peracetic acid(CH₃CO₃H)는 Aldrich Co.(Milwaukee, USA) 제품을, sodium hypochlorite(NaOCl), sodium percarbonate, sodium hydrosulfite(Na₂S₂O₄) 등의 시약은 Wako Co. 제품을, 그 밖의 추출용매인 petroleum ether, i-butanol, n-propanol, ethyl acetate, acetone, n-hexane 등은 일급시약을 사용하였다.

실험방법

식용색소 및 공업용 염료의 인공적 착색

참조기와 유사한 색을 나타내는 curcumin(심황색소), food diluted yellow pigment(식용희석황색소), food diluted compound red pigment(식용희석혼합적색소), carthamus red(홍화적색소), gardenia yellow(치자황색소), tagetes extract(마리골드색소), food yellow No. 4(식용색소황색제4호), food yellow No. 5(식용색소황색제5호), annatto extract(안나토색소), carotene(카로틴) 등 식용색소와 공업용 염료인 disperse dye(분산염료)와 reactive dye(반응염료)를 조기의 황색색소가 없는 부위의 표피를 떼어낸 후 물기를 제거한 다음 완전히 용해시킨 색소들을 표피에 바른 후 냉장고에서 하룻밤을 보관한 후 색소의 착색여부를 관찰하였다.

착색된 색소의 물성

식용색소 및 공업용 염료의 인공적 착색여부를 확인한 후, 착색된 생선 표피조각과 참조기 색소 부위의 표피조각을 물과 아세톤을 넣어 색소를 추출한 다음 착색된 색소들과 참조기 색소의 수용성과 지용성의 비교 테스트를 통해 인공착색 색소와 참조기 색소의 차이점을 비교 분석하였다.

카로틴색소(참조기색소와 구조가 유사한 색소)와 azo염료의 산화·환원 반응에 따른 소색 반응

환원반응⁽³⁾: Sodium hydrosulfite(Na₂S₂O₄)와 sodium carbonate(Na₂CO₃)를 사용하여 60°C의 물에 sodium carbonate를 용해시킨 후 교반하면서 reactive black 5와 카로틴 색소를 각각 첨가하였다. 계속 교반하면서 환원제인 sodium hydrosulfite와 sodium carbonate를 번갈아 가면서 첨가한 후 소색 여부를 관찰하였다.

산화반응⁽³⁾: ① Sodium hypochlorite 사용하여 60°C 물에 reactive black 5와 카로틴 색소를 각각 넣은 다음 교반하면서 12% NaOCl 용액을 적가하였다.

② 실온에서 reactive black 5를 물에 용해시킨 후 교반하면서 sodium percarbonate를 첨가하고 카로틴 색소에 chloroform, H₂O 및 methyl alcohol을 넣어 색소를 CHCl₃ 층으로

전이지켰다. 카로틴 색소가 용해된 CHCl₃ 층에 소량의 H₂O와 sodium percarbonate를 첨가하였다.

③ 실온에서 reactive black 5를 물에 용해시킨 후 교반하면서 fenton 시약을 첨가하였다. 카로틴 색소를 같은 방법으로 CHCl₃로 용해시킨 후 교반하면서 fenton 시약을 첨가하였다.

④ 실온에서 reactive black 5를 물에 용해시킨 후 교반하면서 peracetic acid를 첨가하였다. 카로틴색소를 같은 방법으로 CHCl₃에 용해시킨 후, 교반하면서 peracetic acid를 첨가한 다음 색소의 소색여부를 관찰하였다.

색소의 TLC 분석

참조기 색소 부위의 표피를 떼어내어 소량의 아세톤으로 색소를 추출한 다음 아세톤과 petroleum ether를 가하여 색소를 완전히 용해시킨 다음 포화소금물을 첨가하여 수용액층과 petroleum ether층으로 분리한 후, petroleum ether층을 감압증류하여 박층크로마토그래피를 행하였다. 인위적으로 착색된 색소의 경우는 아세톤으로 색소를 추출시 염료에 따라 완전히 용해되어 추출되는 것과 추출되지 않는 것으로 구분되는데 아세톤에 용해되어 추출되는 색소는 추출 후 감압증류한 다음 i-buthanol : n-propanol : ethyl acetate : H₂O(2 : 4 : 1 : 3)의 용매조건(I)과 acetone : n-hexane(1 : 1)의 용매조건(II)에서 박층크로마토그래피를 행하였다. 각각의 식용색소를 녹이기 위해 사용된 용매로는 curcumin, food diluted yellow pigment(glucose 91%, food yellow No 4. 9%), food diluted compound red pigment(glucose 94%, food red No 2. 3.9%, food yellow No 4. 2.1%), tagetes extract는 methanol, carthamus red, gardenia yellow는 water, annatto extract는 alkali solution, carotene는 chloroform, methanol 및 water, food yellow No. 4, food yellow No. 5는 acetone, yellow croaker pigment는 acetone, petroleum ether을 사용하였다.

참조기의 천연색소와 합성색소의 특성 및 판별법 조사

물 젖은 가제수건이나 휴지로 색소부위의 표피를 문지르는 방법과 색소가 있는 부위의 표피에 peracetic acid를 4~5

방울을 적가한 다음 색소의 소색여부를 관찰하였다. 그리고 색소가 있는 부위의 표피를 떼어내어 소량의 아세톤으로 추출하여 추출여부를 관찰하고 petroleum ether로 분획한 다음 박층크로마토그래피를 행하였다.

결과 및 고찰

식용색소 및 공업용 염료의 인공적 착색 결과

수집한 색소인 심황색소, 식용희석황색소, 식용희석혼합적색소, 홍화색소, 치자황색소, 마리골드색소, 식용색소황색제4호, 식용색소황색제5호, 안나토색소, 카로틴 색소를 조기에 인공적으로 착색시켜 착색유무와 착색상태 등을 조사하였다. 생선의 황색색소가 없는 부위의 표피를 떼어내어 물기를 제거한 후 완전히 용해시킨 색소들을 표피에 바른 후 냉장고에서 하룻밤을 보관한 후 이들 색소들을 표피에 인공적으로 착색시켜 본 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다. Table 1에 나타난 바와 같이 참조기의 색소와 유사한 색으로 착색되는 색소들은 심황색소, 식용희석황색소, 마리골드색소, 식용색소황색제4호, 안나토색소, 카로틴색소이며, 식용희석혼합적색소, 홍화색소, 식용색소황색제5호는 참조기색소와 전혀 다른 색을 나타내었고, 치자황색소는 착색이 잘 되지 않았다.

착색된 색소의 물성

착색된 색소들과 참조기 색소의 수용성과 지용성(유기용매 아세톤 사용)의 비교 테스트를 통해 인공착색 색소와 참조기 색소의 추출여부를 비교 분석하였다. 첫번째, 착색된 생선 표피조각과 참조기 색소 부위의 표피조각을 물에 넣어 색소를 추출하였고, 두 번째로 착색된 생선 표피조각과 참조기 색소 부위의 표피조각을 아세톤에 넣어 색소를 추출한 결과는 Table 2와 같았다. 참조기의 착색 부위 표피를 떼어내어 유기용매인 아세톤으로 색소를 추출할 경우 참조기 색소는 아세톤에 옅은 황색용액으로 추출되었으며, 상당히 많은 부위의 표피에서 추출하여 TLC를 행하였을 때도 색소가 육안으로 보이지 않았다. 반면에 인공적으로 착색된 색소부위 표피를 아세톤으로 추출했을 때는 색소마다 다른 결과를 나타내었다. 아

Table 1. A measure of coloration for each pigment added artificially to yellow croakers

Pigment	Coloration	Remarks
Curcumin	○	
Food diluted yellow pigment ¹⁾	○	
Food diluted compound red pigment ²⁾	○	Showing different color
Carthamus red	○	Showing different color
Gardenia yellow	×	
Tagetes extract	○	
Food yellow No 4.	○	
Food yellow No 5.	○	Showing different color
Annatto extract	○	
Carotene	○	
Reactive dye	○	
Disperse dye	△	Gathering of color-particle not colored

¹⁾: Glucose 91%, Food yellow No 4. 9%.
²⁾: Glucose 94%, Food red No 2. 3.9%, Food yellow No 4. 2.1%.
 ○: colored △: colored a little ×: not colored.

Table 2. A measure of extraction for each pigment added artificially to yellow croakers

Pigment	Water	Acetone
Yellow croaker pigment	×	○
Curcumin	○	○
Food diluted yellow pigment ¹⁾	×	×
Food diluted compound red pigment ²⁾	×	×
Carthamus red	△	○
Tagetes extract	○	○
Food yellow No 4.	×	×
Food yellow No 5.	×	×
Annatto extract	○	○
Carotene	○	○
Reactive dye	△	×

¹⁾: Glucose 91%, Food yellow No 4. 9%.

²⁾: Glucose 94%, Food red No 2. 3.9%, Food yellow No 4. 2.1%.

○: extracted △: extracted a little ×: not extracted.

Table 3. Results of oxidation and reduction for carotene and reactive Black 5

Reagent	Carotene	Reactive Black 5
Sodium hypochlorite (NaOCl)	Not colored	Discolored
Sodium hypochlorite (NaOCl)	Discolored after 2 hr	Discolored 1 hr
Sodium percarbonate (~25% H ₂ O ₂ contain)	Not colored	Not colored
Fenton reagent (Fe ⁺⁺ +H ₂ O ₂)	Not colored	Discolored
Peracetic acid (CH ₃ CO ₃ H, 32wt%)	Discolored	Not colored

세톤으로 색소를 추출했을 때 아세톤 추출용액은 뚜렷한 색을 나타내었으며, TLC를 행했을 때 육안으로 색소가 관찰되었다. 참조기색소, 심황색소, 홍화색소, 마리골드색소, 안나토색소, 카로틴 색소는 아세톤에 추출되는 색소들이며, 식용희석황색소, 식용색소황색제4호, 식용색소황색제5호는 아세톤에 추출되지 않았다.

한편, 물 젖은 가제수건이나 휴지로 색소부위 표피를 문지를 경우 참조기 색소는 표면에 전혀 묻어 나오지 않으나 인공적으로 착색된 색소의 경우에는 물에 의해 색소가 뚜렷하게 묻어 나옴을 알 수 있었다. 심황색소, 식용희석황색소, 마리골드색소, 안나토색소, 카로틴색소는 물에 용출되는 색소들이고, 참조기색소, 식용색소황색제4호는 물에 용출되지 않았다.

카로틴색소(참조기 색소와 구조가 유사한 색소)와 azo염료의 산화·환원 반응에 따른 색소 반응 거동

참조기의 색소처럼 물에 용출되지 않도록 염착이 가능한 공업적으로 사용되는 합성염료인 반응성 염료와 물에 용해되지 않지만 아세톤에는 용해되는 분산염료의 착색거동에 대해 실험하여 참조기의 천연색소와 비교 분석하였다. 반응성 염료는 조기에 착색되지만 물 젖은 휴지로 착색부위를 문지를 경우 색소가 용출 되고, 아세톤에는 추출되지 않는 착색거동을 나타내 참조기 색소와 구별됨을 알 수 있었다. 분산염료는 인공적으로 착색시 염료가 고르게 착색되지 않고 염료가 입자를 형성하며, 물 적신 휴지로 색소부위를 문지를 경우 색소가 용출 되고 또한 아세톤에도 색소가 뚜렷하게 용출되어 참조기 색소와 판별되는 착색거동을 나타내었다.

참조기의 노란 색소인 carotinoid 계통의 crocetin은 카로틴 색소와 유사한 구조를 갖고 이종결합의 특성이 있다. 또한

Table 4. Result coloring of azo dye and carotene by reduction using sodium hydrosulfite and Sodium carbonate

Colorants	Reagents Sodium hydrosulfite (Na ₂ S ₂ O ₄) and Sodium carbonate (Na ₂ CO ₃)
Azo dye	Discoloring
Carotene	Not coloring

인공적으로 착색이 가능한 대개의 색소들은 azo기를 포함하고 있으므로 이종결합과 azo기의 산화·환원 시약에 대한 반응의 차이를 파악하여 참조기의 판별에 이용할 수 있을 것으로 생각된다. 이때 사용한 아조(azo)염료는 색상의 변화를 확연히 구분하기 위하여 black염료를 사용하였다.

카로틴색소(참조기 색소와 구조가 유사한 색소)와 azo염료의 산화·환원 반응에 따른 소색 반응 거동에서는 합성식용 색소들을 포함하여 인공적으로 착색이 가능한 염료들은 대부분 azo기를 포함하고 있으므로 azo기가 있는 합성염료와 참조기의 발색구조와 유사한 색소인 이종결합을 갖고있는 카로틴색소의 화학적 반응성을 검토한 결과, Table 3~5에 나타난 바와 같이 산화반응에서 azo염료는 sodium percarbonate (~25% H₂O₂ 포함)와 peracetic acid(CH₃CO₃H)에서는 소색이 되지 않았으나, fenton시약(Fe⁺⁺+H₂O₂)에서는 1시간후 소색되었고, sodium hypochlorite(NaOCl)에서는 바로 소색되었다. 이에 비하여 카로틴색소는 sodium percarbonate(~25% H₂O₂ 포함) 및 fenton시약(Fe⁺⁺+H₂O₂)에서 소색되지 않았으나, sodium hypochlorite(NaOCl)에서는 2시간 후 소색되었고, peracetic acid(CH₃CO₃H)에서는 바로 소색되었다. 또한, sodium hydrosulfite(Na₂S₂O₄), sodium carbonate(Na₂CO₃) 사용한 환원반응

Table 5. Result coloring of azo dye and carotene by oxidation

Colorants	Reagents	Sodium hypochlorite (NaOCl)	Sodium percarbonate (~25% H ₂ O ₂ contain)	Fenton reagent (Fe ⁺⁺ +H ₂ O ₂)	Peracetic acid (CH ₃ CO ₃ H)
Azo dye		Discolored after 1 hr	Not colored	Discolored	Not colored
Carotene		Discolored after 2 hr	Not colored	Not colored	Discolored

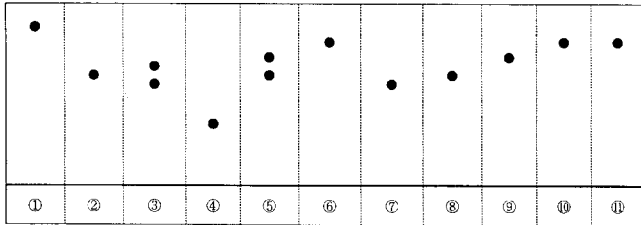


Fig. 1. TLC chromatogram of each pigment by TLC solvent I(i-Butanol : n-Propanol : Ethyl acetate : H₂O = 2 : 4 : 1 : 3).

① Curcumin, ② Food diluted yellow pigment¹⁾, ③ Food red No 2, ④ Carthamus red, ⑤ Gardenia yellow, ⑥ Tagetes extract, ⑦ Food yellow No. 4, ⑧ Food yellow No. 5, ⑨ Annatto extract, ⑩ Carotene, ⑪ yellow croaker pigment.

¹⁾: Glucose 91%, Food yellow No 4. 9%.

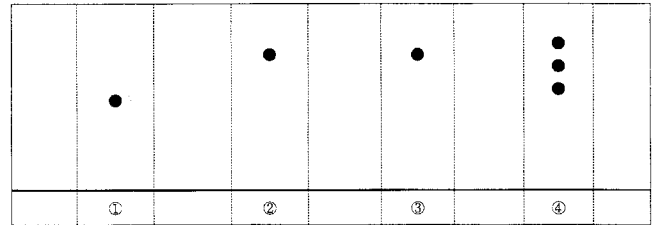


Fig. 2. TLC chromatogram of each pigment by TLC solvent (Acetone : n-Hexane = 1 : 1)

① Curcumin, ② Tagetes extract, ③ Carotene, ④ yellow croaker pigment

(1 : 1)의 용매조건에서 전개했을 때 확연히 구분이 가능하였다.

시험에서 azo염료는 소색되었으나, 카로틴색소는 소색되지 않았다. 이러한 결과를 통해 두 색소의 특징적 group을 제거할 때 나타나는 소색 결과를 토대로 진품참조기와 모조참조기의 판별에 이용할 수 있을 것으로 사료된다.

색소의 TLC 분석 결과

수집한 식용색소와 참조기 색소를 유기용매에 용해시킨 다음 각각의 색소를 대상으로 박층크로마토그래피를 행하였다. 식용색소들은 아세톤으로 추출한 참조기 색소와는 다른 TLC의 패턴을 나타내었다. Fig. 1과 2에서 보는 바와 같이 먼저 i-butanol : n-propanol : EtOH : H₂O(2 : 4 : 1 : 3)의 전개용매 조건에서 박층크로마토그래피를 행하였을 때, 대부분의 식용색소들은 참조기 색소와 구분되었고, 그리고 i-butanol : n-propanol : EtOH : H₂O(2 : 4 : 1 : 3)의 전개용매 조건에서 전개시켰을 때 비슷한 Rf치를 갖는 색소들은 acetone : n-hexane

참조기의 천연색소와 합성색소의 특성 및 판별법

물에 의한 오염 또는 누출에 의한 판별법: 참조기의 색소는 물에는 전혀 용출되지 않는다. 따라서 물 젖은 가제 수건이나 휴지로 색소 부위 표피를 문질렀을 때 물에 대한 색소의 오염 또는 누출은 모조품으로 판단할 수 있다. 인공적으로 착색된 색소의 경우에는 사용한 색소에 따라 다른 결과가 나타났다.

Peracetic acid에 의한 판별법: Peracetic acid에 대한 색소의 소색 반응여부로 진품참조기와 모조품은 판별할 수 있는데 참조기색소는 peracetic acid에 의해 색소가 하얗게 소색된다. 색소가 있는 부위의 표피에 32% peracetic acid 4~5방울을 적가하면 참조기는 노란 색소가 하얗게 소색되며 인공적으로 착색한 색소의 경우에는 Table 6의 결과에서처럼 색소에 따라 다른 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

아세톤 추출에 의한 판별법: 참조기는 색소가 아세톤에 의해 얻은 노란색 용액으로 추출되며, 추출된 색소에 petroleum

Table 6. Reaction of peracetic acid for colorants

Colorants	Result
Yellow croaker color extract	Discolored (Impossible distinction)
Curcumin	
☆Garthamus red	
Targets extract	
Annatto extract	
Food diluted yellow pigment ¹⁾	Not colored (Possible distinction)
☆Food diluted compound red pigment ²⁾	
Food yellow No. 4	
☆Food yellow No. 5	
Reactive dye	

¹⁾: Glucose 91%, Food yellow No 4. 9%.
²⁾: Glucose 94%, Food red No 2. 3.9%, Food yellow No 4. 2.1%.
 ☆: Different color.

Table 7. Discrimination of TLC analysis and extract of acetone for colorants

Colorants	Solvent (Acetone)	TLC plate state
Yellow crocker extract	Extracted light yellow color	Not show the naked eye
Curcumin	Extracted dark yellow color	Show the naked eye
Food diluted yellow pigment ¹⁾	Not extracted	
Food diluted compound red pigment ²⁾	Not extracted	
Garthamus red	Extracted dark yellow color	Show the naked eye
Targets extract	Extracted dark yellow color	Show the naked eye
Food yellow No. 4	Not extracted	
Food yellow No. 5	Not extracted	
Annato extract	Extracted dark yellow color	Show the naked eye, clearly
Carotene	Extracted dark yellow color	Show the naked eye
Reactive dye	Not extracted	Show the naked eye

¹⁾: Glucose 91%, Food yellow No 4. 9%.

²⁾: Glucose 94%, Food red No 2. 3.9%, Food yellow No 4. 2.1%.

ether를 넣어서 완전히 용해시킨 다음 추출된 색소를 박층크로마토그래피를 행하였을 때 색소가 육안으로 보이지 않는다. 따라서 아세톤에 의한 색소의 추출은 진품 참조기와 모조품을 판별하는데 이용가능함을 알 수 있었다. 색소가 있는 부위의 표피를 떼어내어 소량의 아세톤으로 색소를 추출하면 참조기는 열은 노란색 용액으로 색소가 추출되며, 색소가 추출된 아세톤에 petroleum ether를 넣어 완전히 용해시킨 후 이 용액에 포화소금물을 첨가하여 ether층과 수용액층을 분리시킨 다음 위층(ether층)을 추출하여 박층크로마토그래피를 행하였을 때 참조기는 TLC plate에서 색소가 육안으로 보이지 않았다. 반면에 인공적으로 착색한 경우에는 색소에 따라 다른 결과를 나타내었는데, 색소가 전혀 추출되지 않아 표피가 계속 색을 띠고있는 경우와 표피의 색이 진한색으로 추출되어 직접 TLC를 할 수 있는 경우가 있는데 이들 모두는 따라서 참조기와 구별이 가능하였다(Table 7).

요 약

식용색소 및 공업용 염료의 인공적 착색여부를 조사한 결과, 심황색소, 식용희석황색소, 마리골드색소, 식용황색 4호, 안나토색소, 카로틴색소는 유사한 색으로 착색되었으며 다른 색소는 착색되지 않았다. 물에 의한 추출시험에서는 참조기 색소와 식용색소황색 제4호는 물에서 용출되지 않았다. 착색 후 색소의 물성실험을 한 결과 물 젖은 가제수건이나 휴지로 색소부위 표피를 문지를 경우 참조기 색소는 표면에 전혀 묻어 나오지 않으나 인공적으로 착색된 색소의 경우에는 물에 의해 색이 뚜렷하게 묻어 나왔으며 참조기의 착색 부위 표피를 아세톤으로 추출할 경우 참조기 색소는 아세톤에 열은 황색용액으로 추출되었다. 또한, 참조기의 색소처럼 물에 용출되지 않도록 염착이 가능한 공업적 합성염료인 반응성 염료와 분산염료의 착색거동에 대해 실험한 결과, 반응성 염료는 조기에 착색되지만 물 젖은 휴지로 착색부위를 문지를 경우 색소가 용출되었고, 아세톤에는 추출되지 않아 참조기 색소와는 쉽게 판별되었으며 분산염료는 염료가 고르게 착색되지 않고 염료가 입자를 형성하며, 물 적신 휴지로 색소부위를 문지를 경우 색소가 용출됨을 알 수 있었다. 카로

틴색소(참조기 색소와 구조가 유사한 색소)와 azo염료의 산화·환원 반응에 따른 소색 반응에서는 산화반응에서 azo 염료는 sodium percarbonate와 peracetic acid에서는 소색이 되지 않았으나, fenton시약에서는 1시간 후 소색되었고, sodium hypochlorite에서는 바로 소색되었다. 이에 비하여 카로틴색소는 sodium percarbonate 및 fenton시약에서는 소색되지 않았으나, sodium hypochlorite에서는 2시간 후 소색되었고, peracetic acid에서는 바로 소색되었다. 또한, sodium hydrosulfite, sodium carbonate를 사용한 환원반응시험에서는 azo염료는 소색되었으나, 카로틴색소는 소색되지 않았다. 이러한 결과를 통해 두 색소의 특징적 group을 제거할 때 나타나는 소색 결과를 토대로 진품참조기와 모조참조기의 판별에 이용할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 수산특정연구개발사업으로 수행된 결과의 일부로서 본 연구를 수행하도록 연구비를 지원하여 준 해양수산부 관계자에게 감사드립니다.

문 헌

1. Pyeun, J.H. and Lee, E.H. Microscopic observations of fat translocation in the tissue of yellow corvenia during salting and drying. Bull. Korean Fish. Soc. 1: 327-335 (1968)
2. Lee, E.H. and Kim, S.H. Degradation of nucleotides and their related compounds in yellow corvenia, *Pseudosciaena manchurica*, muscle during "Gulbi" processing. Bull. Nat'l Fish. Univ. Pusan (Nat'l Sci.) 14: 29-40 (1975)
3. Sadaji, Y. and Harumi, O. Adoption of crocetin as an indicator compound for detection of gardenia yellow in food products (analysis of natural coloring matters in food. V). J. Food Hyg. Soc. Japan 37: 372-377 (1996)
4. Takahito, I. and Yutaka, H. Determination of a food colorant, gardenia yellow pigment, in processed foods with a high performance liquid chromatograph/photodiode-array detector/mass spectrometer system. J. Food Hyg. Soc. Japan 36: 482-189 (1995)
5. Mieko, K. and Keiko, N. Chromatographic separation and determination of geniposide in commercial gardenia fruit extract color. J. Food Hyg. Soc. Japan 26: 517-523 (1984)

6. Mieko, K. and Keiko, N. Natural yellow colors extracted from gardenia fruit (*Gardenia jasminoides* ELLIS) and colors found in commercial gardenia fruit extract color-analysis of natural yellow colors by high performance liquid chromatography. *J. Food Hyg. Soc. Japan* 26: 150-158 (1984)
7. Naoki, N. and Sadaji, Y. Analysis of natural dye in foods. Determination of natural yellow dye from the fruits of gardenia by detecting geniposide. *Eisei Kagaku* 29: 7-12 (1983)
8. Syukuko, K., Koichi, S., Kyoshiro, O. and Katsutaka, S. Qualitative analysis of a natural food color gardenia yellow in foods. *Food Sanitation Res.* 46: 73-82 (1996)
9. Lee, E.H., Sung, N.J., Ha, J.H. and Chung, S.Y. Changes free amino acids of yellow corvenia, *Pseudosciaena manchurica*, during Gulbi processing. *Korean J. Food Sci. Technol.* 8: 117-121 (1976)
10. Cha, Y.J. and Park, D.C. Studies on the processing of low salt fermented sea foods, *Bull. Korean Fish. Soc.* 19: 529-536 (1986)
11. Sung, N.J., Lee, S.J. and Chung, M.J. The formation of N-nitrosamine in yellow corvenia during its processing, *J. Food Hyg. Safety* 12: 125-131 (1997)
12. Lee, E.H., Lee, J.S., Joo, D.S. Cho, S.Y., Choi, H.G., Kim, J.S., Cho, M.G. and Cho, D.J. Application of cold-osmotic dehydration method for Eetending the shelf life during frozen storage of filleted and salted fishes. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 722-729 (1997)
13. Zhang, C.I., Yoo, Y.M., Kim, S.J. and Ahn, S.M. A study on fluctuations in biomass of small yellow croaker, *Pseudosciaena polyactis*, of Korea. *Bull. Korean Fish. Soc.* 25: 37-44 (1992)
14. Shim, K.H., Lee, J.H., Ha, Y.L., Choi, J.S., Lee, Y.S. and Joo, O.S. Changes in contents of some taste compounds of fish meat by heating conditions, *Korean J. Food Sci. Technol.* 27: 199-204 (1995)
15. Shim, K.H., Lee, J.H., Hai, Y.L., Choi, S.D., Seo, K.I. and Joo, O.S. Changes of organic acid contents on heating conditions of fishes. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 23: 939-944 (1994)

(2002년 9월 10일 접수; 2002년 12월 12일 채택)