

국내산 및 수입산 참조기류 중 황색색소의 이화학적 특성 및 유통저장중의 변화

김희연* · 권용관 · 홍영표 · 안영순 · 김태운¹ · 박희옥²
진명식² · 장해춘² · 이명렬² · 신일식³ · 조재선¹

식품의약품안전청, ¹경희대학교 식품공학과, ²조선대학교 식품영양학과, ³강릉대학교 해양생명공학부

Physicochemical Properties of Yellow Pigments in Domestic and Imported Yellow Croakers and Their Changes During Distribution and Storage

Hee-Yun Kim*, Yong-Kwan Kwon, Young-Pyo Hong, Young-Sun An, Tae-Un Kim¹,
Hee-Ok Park², Myung-Shik Chin², Hae-Choon Chang²,
Myung-Yul Lee², Il-Shik Shin³ and Jae-Sun Jo¹

Korean Food and Drug Administration

¹Department of Food Science and Technology, Kyung Hee University

²Department Food and Nutrition, Chosun University

³Faculty of Marine Bioscience and Technology, Kangnung University

This study compared the physicochemical characteristics of yellow pigments in domestic and imported yellow croakers during distribution and storage. The croaker is generally adulterated by mixed color product of red and yellow pigment. This study found that the yellow pigment was stable during pH and temperature changes, but the red pigment was less stable than the yellow pigment. As for the light effect on the yellow pigment and the red pigment, there was no change in the remaining rate of the pigment stored in a dark place. The moisture content decreased according to the storage period, and the width of changes was large in the order of croaker stored at 5°C, croaker stored at 15°C and dried croakers. The yellowness value of the abdomen of the adulterated white croaker did not show any large difference at the initial stage and for a storage period of 10 days at 5°C. However, the yellow croakers showed a decreasing trend according to the storage period at 15°C. The croaker can be generally adulterated by a mixed color of red and yellow pigment. For the texture change in accordance with the storage condition of the croakers, both the yellow and white croakers showed a gradually increasing trend of hardness when stored at 5 °C and 15°C.

Key words: physicochemical characteristics, yellow croakers, adulterated croaker, pigment, texture

서 론

조기(Yellow Croaker, *Pseudociaena manchurica*)는 해룡어(海龍魚), 황어(黃魚), 강어(江魚)라 불리우며, 몸빛깔은 회색을 띤 황금색으로 특히 입술이 홍색을 띠고 있고 새강 및 장간막이 흑색이며 전장이 300 mm 내외인 민어과에 속하는 생선이다. 우리나라 서해안에서 주로 어획되며 그 대표적인 염건가공품인 굴비는 독특한 맛과 질감을 갖는 전통수산물

공식품이다⁽¹⁾. 우리나라 근해에서 어획되는 조기는 한국사람들이 즐겨 먹어온 고유의 수산식품으로 주로 굴비 및 젓갈 등으로 소비되어 왔다. 그러나, 최근 한국근해의 참조기는 자원이 크게 감소하여 재생산 능력까지 잃어가고 있는 것으로 알려져 있다⁽²⁾.

외국의 경우 조기류와 품질이 유사한 Atlantic croaker가 연구되고 있으나 식용으로 사용되는 부분은 극히 적어 그에 대한 연구가 소홀한 편이며 동결저장에서의 단백질 변성 및 nucleotide류의 연구에 국한되고 있다. 국내에서도 많은 양이 소비되어 온 조기류에 관한 연구는 매우 미비한 실정으로 특정 조기류나 굴비류에 관한 연구로서 굴비 가공중의 유리 아미노산의 변화에 관하여 보고된 바 있고⁽³⁾ 소금 절임 및 가열조리에 의한 조기의 물리적인 변화, 굴비 저장 중에 일어나는 미생물군의 변화와 그 호염성 세균에 관한 보고, 굴비

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

의 지방산 조성과 malonaldehyde 함량변화에 관하여 보고한 바 있으며 굴비 제조중 아민류, 포름알데하이드 및 지방산 분포의 변화에 대하여 보고된 바 있다⁽⁴⁻⁷⁾. 최근 참조기의 자원 감소에 따라 민어과에 속하는 부세 등을 참조기류로 위장하는 위화(adulteration)문제가 사회문제화 되고 있으며, 특히 외양의 변조를 위하여 색소를 사용하는 경우가 많아서 이를 판별하여 유통질서를 확립하는 것이 시급한 과제로 대두되게 되었다. 이러한 문제의 해결을 위해서 품질판별을 위한 색소 판별법 개발이 매우 중요한 의미를 가지게 되었다. 변조에 사용되는 대표적인 색소로 치자색소가 많이 사용되고 있는데 관련된 연구로는 치자황색소와 크로세틴의 정성 그 밖에 치자황색소 연구에 대한 보고가 있다⁽⁸⁻¹⁴⁾. 조기에 사용되는 색소는 비정상적인 처리에 의한 것이므로 외국에서는 전혀 연구된 바가 없고 국내에서도 각종 생선류의 성분에 관한 연구보고가 있지만⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ 위화된 조기류의 색소의 판별에 대하여 연구된 바는 없다. 앞으로 조기류 및 굴비의 수요증대로 인하여 한정된 국내 생산량으로는 수요를 충족할 수 없는 실정임으로 외국산의 수입은 불가피하게 될 것이고 따라서 유사품의 판정 등 품질관리기술의 개발이 필수적 과제로 대두되고 있다⁽¹⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 참조기의 천연색소와 인위적으로 착색된 황색색소류 판별법확립의 일환으로 국내산 및 수입산 참조기류 황색색소의 이화학적 특성 및 색상에 미치는 요인 구명, 조기류의 구성물질 및 조건에 따른 물리 화학적 변화 비교(황색색소의 안정성 구명), 유통저장조건에 따른 황색색소의 이화학적 변화, 유통저장조건에 따른 색상변화, 착색여부 판별법 적용시험 검토 등을 연구하였다.

재료 및 방법

실험재료

연구에 사용된 조기류는 남지나해 어획현장에서 채취한 후 즉시 냉동하여 수송한 다음 냉동 보관하였고 그 밖의 시료는 안장만 조합 및 수산업 협동조합 등의 도움으로 부산, 마산, 삼천포, 목포, 여수, 군산 및 영광 등의 어시장에서 구입하여 실험에 사용하였고 시료의 일부는 중량대비 30%의 식염을 뿌려 7일간 절이거나 포화염용액에 3일 침지한 후 4°C와 -20°C에 저장하는 염지의 방법을 사용하여 저장, 사용하였다.

조기류의 조성 및 유통저장중의 이화학적 변화

조기류의 일반성분분석으로 시료의 수분은 AOAC방법(상압가열건조법), 조단백질은 Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet추출방법, 회분은 회화법으로 각각 그 함량을 측정하였다. 염장조건과 저장조건에 따른 아미노산 함량의 변화는 이 등의 방법⁽⁹⁾과 심 등의 방법⁽¹⁶⁾을 이용하여 총 아미노산을 측정하였다. 이를 이용하여 HPLC(waters, USA)로 유리 아미노산을 측정하였으며 조작조건은 Table 1에 나타내었으며 색도는 초기의 조기류(참조기, 부세 및 수조기 등), 염 절임 후 및 건조 후의 부위별로 나누어 색도계(Minolta, CR300, Japan)를 이용하여, L, a, b값을 실온에서 측정하였다⁽¹⁹⁾.

Table 1. The operating conditions for determination of amino acids by HPLC

Column	AccQ-Tag column (3.9×150 mm)
Detector	Fluorescence detector (Ex. 250 nm Em. 395 nm)
Mobile phase	Gradient method ¹⁾
Cycle time of injection	50 min
Injection volume	5 µL
Column temperature	37°C

¹⁾%A: 0.14 M sodium acetate trihydrate+0.05% triethylamine (pH 5.0 adjusted with phosphoric acid), %B: 60% acetonitrile.

착색용 색소용액의 제조 및 측정

조기류의 천연색소와 비슷한 식용 적색 및 황색 색소에 대한 여러 pH 조건하에서의 안정성을 조사하기 위하여 Murray P. Deucher 등의 방법⁽¹⁹⁾으로 pH 3.0, pH 7.0, pH 10.0의 세가지 Buffer 용액을 제조하였다. 파장 실험은 식품첨가물 공전의 방법에 따라 0.02 N ammonium acetate 100 mL에 0.1 g의 황색과 적색색소를 녹인 후 최대 흡수파장을 알아보기 위하여 UV/Vis spectrophotometer(varian DMS-300, USA)를 사용하였다.

pH, 온도, 빛에 의한 영향

pH 3, 7, 10의 완충용액 100 mL에 황색색소와 적색색소를 최종 흡광도가 1.0정도 되도록 첨가하여 시료를 준비하였다. 준비된 시료는 20°C의 암소에 보관하면서 적색은 504 nm, 황색은 412 nm의 최대흡수 파장에서 저장 중 황색색소와 적색색소의 파장의 변화를 관찰하였다. 색소의 잔존량은 다음 식에 의해서 계산하였다.

$$\text{Red pigment} = \frac{A_{(504)} \text{ timeT}}{A_{(504)} \text{ timeO}} \times 100$$

$$\text{Yellow pigment} = \frac{A_{(412)} \text{ timeT}}{A_{(412)} \text{ timeO}} \times 100$$

식용 황색색소와 적색색소의 온도에 따른 영향을 조사하기 위하여 pH 3, 7, 10의 buffer용액에 적색색소는 504 nm, 황색은 412 nm의 파장에서 흡광도가 1.0이 되도록 한 후 5 mL vial에 4 mL씩 담아 40, 60, 80°C의 온도로 설정된 water bath에 넣은 후 5시간 간격으로 시료를 취하여 냉각한 뒤 흡광도의 변화를 관찰하였다.

빛에 따른 색소변화 측정을 위하여 pH 3.0의 0.1 M citrate 완충용액에 색소용액을 흡광도가 1.0정도가 되도록 첨가하여 시료를 제조하였다. 제조된 시료를 25°C incubator에서 20,000 Lux로 조정된 빛에 노출시켜, 빛에 대한 분해정도를 12시간 마다 측정하였으며, 대조구로는 은박지로 빛을 차단한 시료를 동일한 조건에서 측정하여 암소에서의 색소분해정도를 측정하였다. 또한 자연광에 의한 색소분해정도를 측정하였는데 동일한 조건의 시료를 일광 중에 노출시켜 시료의 흡광도의 변화를 1시간 간격으로 관찰하였다.

유통저장 중 조기류와 위화조기류의 색상변화 및 색소의 변화 분석

실험에 사용된 조기는 참조기, 백조기를 사용하였으며 위화용 조기는 백조기 배부분을 물 2L에 황색색소 2g과 적색소 0.5g을 녹인 용액에 침지시켜 본래 참조기의 황색과 유사하게 하여 실험에 사용하였다. 구입한 백조기, 착색한 백조기, 참조기를 냉장온도(5°C) 및 실온(15°C)에서 저장하였고, 굴비는 무게 중량의 30% 염을 시료에 뿌리고 1주일 동안 염장한 후 실온에서 건조하면서 실험하였다. 구입한 조기류(백조기, 착색한 백조기, 참조기)의 일반성분으로 수분, 조단백질, 조지방, 회분의 함량을 측정하였고, 조기류의 texture 측정은 백조기, 참조기의 중간 배 부위를 가로, 세로 1×1.5 cm의 크기로 절단하고 높이를 버니어캘리퍼스로 측정한 다음 압축 시험(compression test)⁽²⁰⁾을 실시하였다. 압축시험은 Rheometer(Sun scientific Co. LTD, Model CR-2000 & CR-150)를 이용하여 각 시료의 hardness를 측정하였다. 이때 압축시험시의 plunger의 직경은 18 mm, X-speed는 150 mm/min, chart speed는 300 mm/min로 하였으며, 변형율은 30%로 하였다. Strain은 응력완화 곡선의 peak점까지의 변형을 시료의 두께로 나누어 측정하였고 hardness는 이 곡선의 peak stress를 strain으로 나누어 secant modulus로 계산하였다.

$$\text{STRAIN} = \frac{\text{Deformation}}{\text{Sample Height}}$$

$$\text{HARDNESS (Compression)} = \frac{\text{Peak Stress}}{\text{Strain}}$$

조기류의 염색 및 색도 측정

위화용 색소를 여러 가지 배합비로 조제, 조기에 염색한 후 경희대학교 대학원생들을 대상으로 시각적으로 참조기와 가장 유사한 것을 육안으로 고르도록 하여 황색색소 2g/2L, 적색색소 0.5g/2L의 배합비를 결정하여 염색한 후 색도를 측정하였다. 색도측정은 백조기, 착색한 백조기, 참조기를 저장기간에 따라 부위별(머리부분, 배부분, 꼬리부분)로 색도계를 이용하여 L, a, b 값을 실온에서 측정하였다.

착색여부의 판별법 연구

조기류의 합성색소 착색을 위하여 실험에 사용한 합성색소는 적색색소(보원식품, 포도당 94%, 식용색소 적색 2호 3.9%, 황색 5호 2.1%)와 황색색소(보원식품, 포도당 91%, 식용색소 황색 4호 9%)로 위화용 색소는 여러 가지 배합비로 조제한 후 조기에 착색시켜 시각적으로 참조기와 가장 유사하게 보이는 것으로 적색색소 0.5g/2L과 황색색소 2g/2L을 선택하여 사용하였다. 치자황색소 착색 시에도 합성색소와 마찬가지로 여러 농도로 제조한 후 시각적으로 참조기와 가장 유사하게 보이는 것을 선택하였으며, 배합비는 1g/2L을 선택하여 사용하였다. 착색조기의 부위별, 조직별 색도 측정을 위하여 색도 측정 범위를 Fig. 1과 같이 1~10번 구역으로 나누고 참조기는 구역마다 표피, 진피, 결합조직, 근육조직의 색도를 측정하였고, 인공색소와 치자색소로 착색된 참조기와 백조기는 표피의 색도만을 색도계를 이용하여 L, a, b 값을 실온에서 측정하였다. 착색된 합성식용색소 및 천연

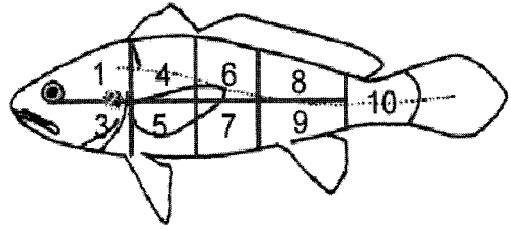


Fig. 1. The profile of croaker.

색소의 조건에 따른 용출정도를 알아보기 위하여 4°C 냉장 온도, 20°C의 실온, 50°C, 그리고 조리온도인 100°C의 물 속에서 5분간 방치한 후 용출된 색소의 정도를 UV spectrophotometer를 이용하여 합성색소는 405 nm에서, 천연치자황색소는 420 nm에서 흡광도를 측정하였다.

착색변조의 육안판별

참조기와 백조기에 각각 치자 색소와 인공색소를 착색하여 위화여부를 관능검사로 알아보았다. 시료는 6종류(참조기, 백조기, 치자색소 착색 참조기와 백조기, 인공색소 착색 참조기와 백조기)를 일렬로 놓고 조기의 모양에 의한 판별을 피하기 위해 가로와 세로 7×4 cm의 직사각형 구멍을 낸 흰색 판자로 배부분만 보이도록 하였다. 신선도와 얼룩의 균질성 항목은 9 cm line scale법으로 하여 0점에 가까울수록 신선하지 않으며 색의 분포가 균일하지 않고, 9점에 가까울수록 매우 신선하고 색이 균일한 것을 나타내도록 하였다. Data의 통계처리는 SAS(Statistical Analysis System)를 이용하여 각각 일원배치분산분석(One-way ANOVA Test)을 하고 Duncan의 다중비교분석법(Duncan's multiple range test)으로 3번 반복 실험하여 각 시료간의 유의성을 5% 내에서 검정하였다.

결과 및 고찰

유통저장 중 참조기와 백조기류의 일반성분 변화

유통저장조건에 따른 조기류의 일반성분 변화로 수분함량과 지방, 단백질, 회분함량 변화를 알아보았다. 수분함량은 Fig. 2에서 보듯이 온도에 관계없이 약 70%에서 50%로 감소하는 경향을 보였으며 굴비의 경우는 초기 수분함량이 조기에 비해서 낮았고 저장중에도 다소 완만한 감소경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 지방, 단백질 및 회분은 증가되었는데 이것은 수분의 감소에 따라 상대적으로 증가한 것이며 절대량에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 조기류(참조기, 백조기)의 아미노산 함량은 Table 2에서와 같이 glutamic acid, aspartic acid, lysine, leucine 순으로 나타났으며 참조기가 백조기에 비해서 각각의 아미노산의 함량이 높은 것으로 나타났다. 한편, 염장과 건조과정을 거치는 동안에 아미노산 함량이 증가하는 것으로 나타났는데 이는 수분함량이 상대적으로 감소한 결과에 의한 것으로 보여진다. 유통저장 온도에 따른 조기류의 근육의 경도를 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. 5°C의 경우 저장기간에 따라 참조기와 백조기 모두 hardness가 완만하게 증가하는 경향을 나타냈으며 초기에는 참조기가 약간 높은 값을 나타냈으나 3일 후부터는 백조기

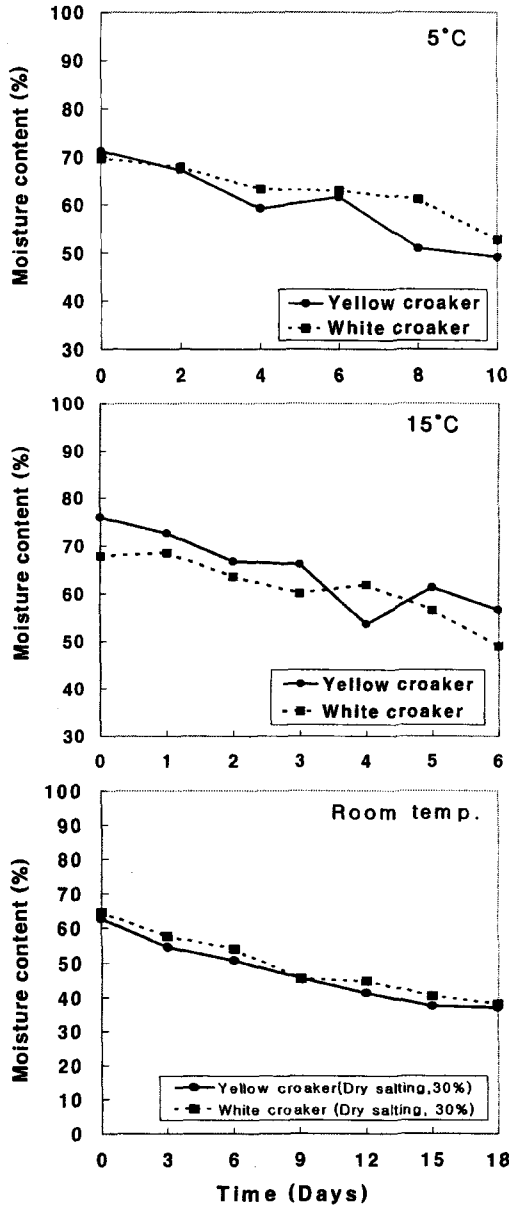


Fig. 2. Changes in moisture content of the yellow croaker and white croaker during storage at 5, 15°C and room temperature.

가 높은 값을 나타내었고 15°C의 경우도 5°C와 비슷한 경향을 나타내었다. 실온의 경우는 측정기간 중 약간의 변화를 보였으나 전체적으로 두가지 시료 모두 큰 차이 없이 완만한 증가를 보이는 것으로 나타났다. 굴비의 경우 초기 염장 과정 중에 hardness값이 급격히 증가하다가 건조과정 중에는 다소 둔화되는 경향을 나타냈는데, 이는 수분의 탈수와 단백질의 gel화(setting) 현상에 의한 것이라 사료된다.

유통저장 중 조기류의 색도 변화

염지방법과 부위별에 따른 조기류의 황색을 나타내는 b* (yellowness)값의 변화는 냉장 저장에서 염수절임한 참조기, 백조기, 수조기의 경우 b*값이 63.56~13.32, 17.03~12.29, 37.25~17.64를 각각 나타내었고, 10, 20, 30%로 건식염지한 경우 70.33~36.05, 67.43~19.73, 68.91~17.23를 각각 나타내었

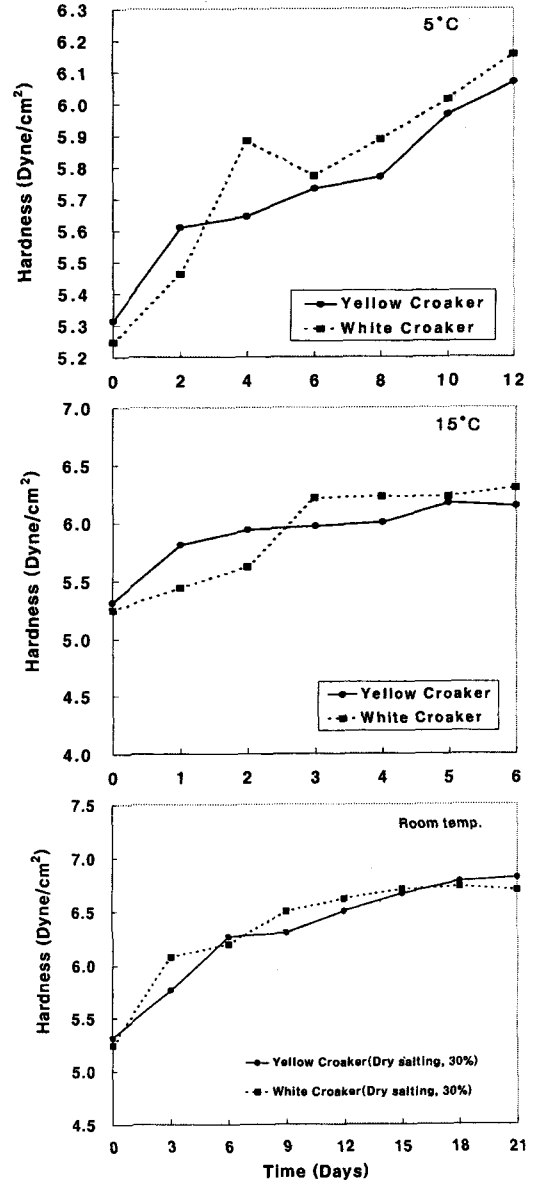


Fig. 3. Changes in hardness of Gulbi during storage at 5, 15°C and room temperature.

다. 한편, 실온에서의 b*값은 습식 및 10, 20, 30% 건식염지 처리한 참조기, 백조기, 수조기의 b*값은 65.01~22.47, 19.87~13.95, 46.99~21.44 및 54.42~66.81, 57.54~33.93, 53.48~18.85를 각각 나타내었다. 즉 냉장저장 중에는 염장방법에 관계없이 조기류의 b*값의 변화양상은 비슷한 경향을 보였고, 실온저장 중 건식염지한 조기의 b*값의 변화가 큰 것으로 나타났다. 대부분 실온 저장 중의 경우는 습식염지 처리한 조기보다 건식염지 처리한 조기의 b*값이 더 높은 것으로 나타났다. 특히 10%의 경우 부패가 일어나면서 b*값이 더욱 더 높아지는 경향을 나타내었다. 저장 중에는 습식염지 처리한 조기보다는 건식염지 처리를 한 조기에서 b*값의 변화가 큰 것으로 나타났다.

착색용 인공색소의 저장조건에 따른 변화

위화용 조기의 착색에 사용되는 식용적색 및 황색색소에 대

Table 2. Changes in amino acid and crude protein content of yellow croaker and white croaker during salting and drying

(unit: mg%)

Amino acid	Yellow croaker			White croaker		
	Initial	Salting (7 Days)	Drying (3 Days)	Initial	Salting (7 Days)	Drying (3 Days)
Asp	1928.1	2227.0	2591.4	1745.9	1961.6	2707.5
Ser	848.8	779.6	963.6	721.3	750.6	1061.4
Glu	2978.5	3117.3	3767.5	2544.6	2819.6	3834.5
Gly	1118.1	912.8	1126.1	1010.3	1013.6	1197.6
His	371.5	384.5	495.4	304.6	381.7	512.5
Thr	869.1	958.4	1177.8	770.1	859.8	1247.0
Arg	1277.9	1286.9	1601.5	1149.6	1211.0	1716.8
Ala	1139.3	1193.9	1540.2	1131.3	1229.3	1601.5
Pro	663.2	664.3	822.8	705.1	682.7	959.9
Cys	130.5	194.6	465.0	183.8	179.8	458.4
Tyr	691.2	730.7	911.9	561.7	663.0	966.9
Val	877.7	899.9	1195.7	688.8	861.2	1161.5
Met	642.3	685.3	823.1	544.6	637.4	890.4
Lys	1854.8	1996.4	2298.6	1560.4	1748.3	2453.2
Ile	786.4	744.8	1035.0	546.2	735.8	977.2
Leu	1543.0	1504.3	1992.0	1157.7	1458.6	1997.7
Phe	739.4	1117.0	902.0	921.8	1358.1	1003.5
Crude protein (%)	19.62	20.32	24.82	19.38	19.24	26.92

한 조건별 안정성을 살펴보기 위해 pH, 온도, 빛에 의한 영향을 조사하였다. 우선 pH에 따른 영향을 알아보기 위해 20°C 암소에서 세가지 pH로 2주일간 저장하였다. 저장기간 중 흡광도 결과는 황색, 적색 색소의 세가지 pH 모두에서 변화가 없는 것으로 나타나 각각의 색소들이 pH변화에 안정한 것으로 나타났다. 온도에 의한 영향을 알아보기 위하여 각각의 시료를 온도 40, 60, 80°C의 incubator에서 pH 3, pH 7, pH 10의 조건하에서 황색 및 적색색소의 잔존량을 5시간의 간격으로 25시간동안 살펴보았다. 그 결과는 Fig. 4 및 5에서와 같이 황색색소의 경우 모든 실험 온도와 pH 조건에서 상당히 안정한 것을 볼 수 있었으며, 적색색소의 경우 40°C에서는 모든 실험조건에서 안정하였고, 60°C와 80°C에서 실험한 경우에도 pH 3과 pH 7의 조건에서는 상당히 안정하였으나 pH 10에서는 60°C에서 10시간 경과 후부터는 저하되다가 25시간 뒤에는 53%로 현저히 저하되는 것으로 나타났다. 80°C에서는 실험시작 직후부터 급격히 저하되어 실험 15시간 경과 후에는 12%로 낮아졌음을 알 수 있었다. 따라서 황색색소는 산성, 중성, 염기성의 조건과 온도변화에 상당히 안정한 것으로 나타났으나, 적색색소는 산성과 중성의 조건에서는 온도의 변화에 대해서는 안정하나 고온의 염기성 물질에서는 상당히 불안정한 것으로 나타났다. 황색색소와 적색색소의 인공조명에 의한 영향은 Fig. 6 및 7에 보는바와 같이 광을 차단하여 보관한 경우 색소의 잔존율에 거의 변화가 없었으나 인공조명(20,000 LUX)하에서 보관한 경우 잔존율이 서서히 감소하여 실험 108시간이 경과한 후에는 황색색소의 잔존율은 50%로 감소하였고, 적색색소의 경우에는 67%로 감소하는 것으로 나타났다. 햇빛에 의한 색소의 잔존율은 적색색소의 경우 7시간이 경과 후 잔존량이 94%로 나타났으며, 황색색소의 경우 76%의 잔존율이 나타나 광에 의한 색소의 안정성은 적색색소가 황색색소보다 안정한 것을 알 수 있었다.

유통저장조건에 따른 참조기류와 착색한 위화조기류의 색도의 변화

시간의 경과에 따라 참조기와 백조기, 위화된 백조기의 각 부분에 따른 황색도의 변화를 측정하였는데 머리 부분의 황색도의 변화를 측정된 결과, 착색한 백조기의 경우는 초기에 감소한 후 계속적으로 일정한 값을 유지하여 안정적인 경향을 보여주고 있는 반면, 참조기의 경우는 황색도가 다소 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 색소성분의 여러 가지 이화학적 변화에 의한 것으로 생각되며 참조기에서 다소 불안정한 경향을 나타내고 있는 것이라 생각된다. 배부분의 황색도의 변화는 5°C의 경우, 초기와 10일 후의 값이 거의 차이를 나타내지 않았으나, 15°C의 경우 참조기는 저장기간에 따라 감소하는 경향이 크게 나타나 불안정한 것으로 나타났고, 반면에 위화된 백조기의 경우는 거의 변화가 없이 안정한 것으로 나타났다. 염장으로 제조되는 굴비의 경우, 염장 중에 참조기는 감소하는 경향을 나타냈으나 위화된 백조기는 거의 변화가 없는 것으로 나타나 참조기의 천연황색색소가 염장 중에 불안정한 경향을 보이는 것으로 나타났다. 착색조기의 판별을 위해 조기의 황색도 분포를 Fig. 1과 같이 구분하여 황색도를 측정된 결과 9번, 7번의 배부위는 비늘 밑의 진피부분에 색소가 분포되어 있음을 알 수 있었다. 어류의 체색은 진피중의 색소포와 광세포에 의해 결정되며 신경의 전달에 따른 수축과 신장, 세포내의 이화학적 변화 등 여러 가지 요인에 의하여 변하게 되는 것으로 알려져 있는데 조기의 흑점 부분(2번)의 색도를 측정된 결과, 색소로 위화시킨 초기에서는 황색도가 있는 것으로 나타났으나 참조기에서는 거의 없는 것으로 미루어 보아 위화여부를 판별하는데 있어 기초 자료로 이용할 수 있을 것으로 생각된다. 그리고 참조기 및 위화용 조기의 부위별, 조직별 색도 분포 측정에서 조기의 배부위인 9번 구획과 7번 구획에서는 황색도(b값)

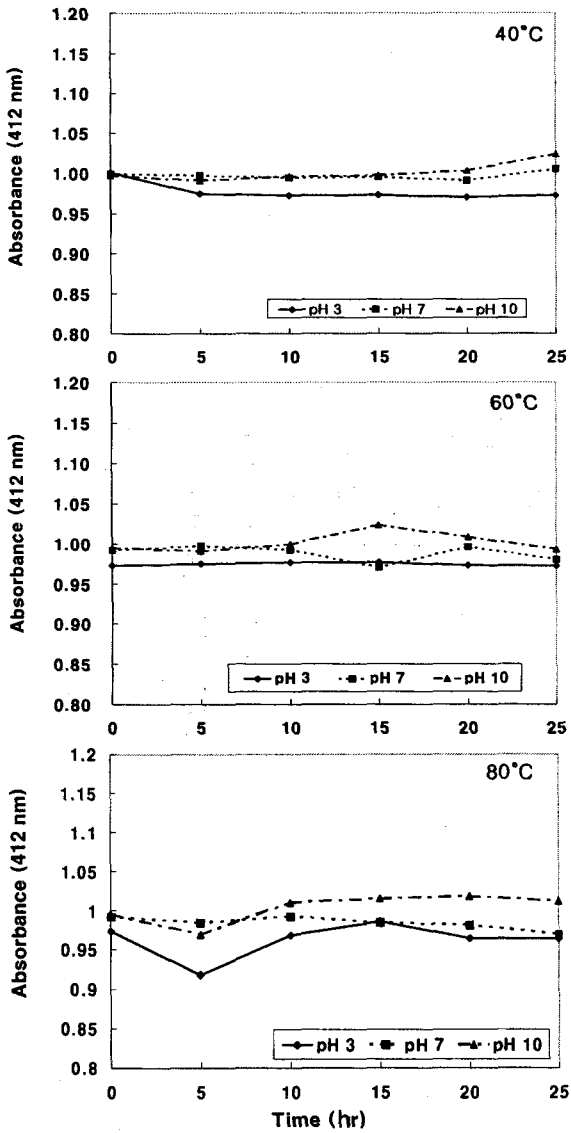


Fig. 4. Stability of yellow pigment at 40, 60, and 80°C.

가 진피부분에서 가장 높은 값을 나타내어 비늘 아랫부분이 황색도가 가장 높은 것으로 나타났다. 이는 일반적으로 어류의 표피와 진피사이에 병렬되어 있는 색소세포(pigment cell)에 의해 나타난 것이라고 생각된다. 이는 육안으로도 확인되었으며, 또한 등 부분보다는 배 부분에 황색도가 더 높은 것으로 나타났다.

착색색소의 용출시험을 통한 착색여부의 판별법 연구

참조기와 백조기에 합성식용색소와 치자황색소를 이용하여 착색한 뒤 온도에 따른 색소의 용출정도를 살펴본 결과를 Fig 8~10에 나타내었다. 이 결과를 보면 온도가 높아질수록 색소의 용출정도가 높아지나 4, 20, 50°C간에는 크게 차이가 없는 것으로 나타났으며 100°C에서는 색소의 용출정도가 커짐을 알 수 있었다. 한편 백조기에 타르색소를 이용하여 착색한 뒤 이들 색소의 온도에 따른 용출정도를 살펴본 결과 역시 참조기의 결과와 동일한 양상을 나타내었다. 이는 치자황색소로 위화시킨 조기에서의 색소의 용출시험과 같은 경향을 나타내었

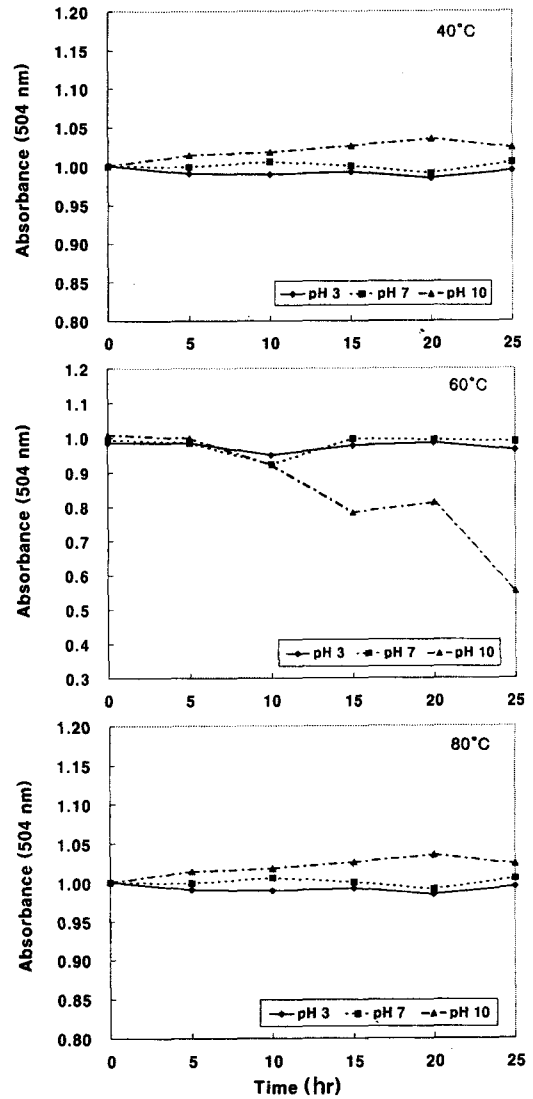


Fig. 5. Stability of red pigment at 40, 60, and 80°C.

으며 100°C에서의 위화색소 용출시험은 위화시킨 조기의 판별에 이용될 수 있을 것으로 생각된다. 처리군별로 살펴보면 치자황색소로 착색한 백조기와 참조기의 색소 용출정도는 4°C와 20, 50°C에서는 크게 차이가 없었으나 100°C에서 용출을 시킨 경우 참조기의 OD값이 0.135, 백조기는 0.071로 참조기의 색소 용출량이 크게 나왔다. 합성식용색소로 착색한 참조기와 백조기의 용출정도도 4°C와 20, 50°C에서는 거의 용출되지 않는 것으로 나타났으나 100°C에서는 용출정도가 높게 나타났으며 100°C의 경우 참조기의 OD값은 0.219로 백조기의 0.078에 비하여 큰 값을 나타내었다.

착색변조의 육안판별

참조기를 기준물질로 하여 인공색소와 치자색소로 위화한 참조기와 백조기를 구분할 수 있는지의 여부를 실험한 결과 Table 3에서 보는 바와 같이 치자색소 및 인공색소로 위화한 참조기와 위화하지 않은 참조기를 구분할 수 있는 정답률이 8.3%였고, 치자색소로 위화한 백조기는 50%, 인공색소로 위화한 백조기는 91%, 위화하지 않은 백조기는 100%의 정답

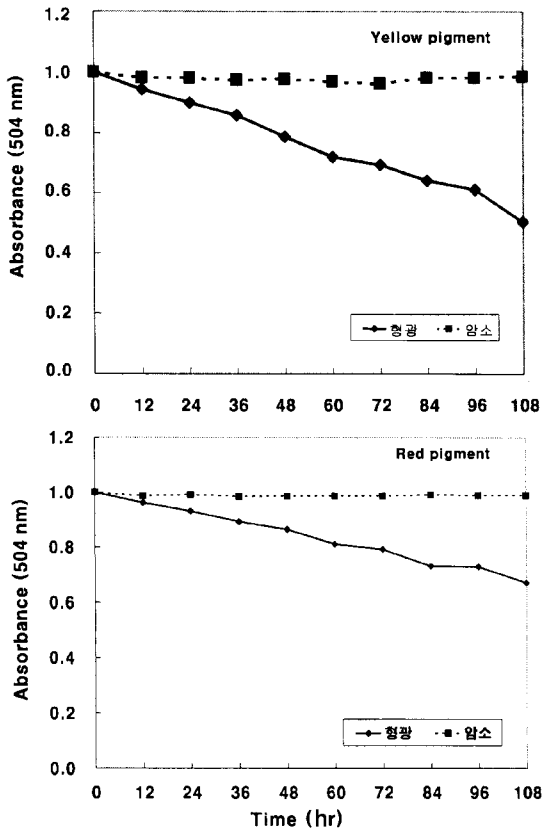


Fig. 6. Effect of light on yellow pigment and red pigment at pH 3 (20,000 LUX).

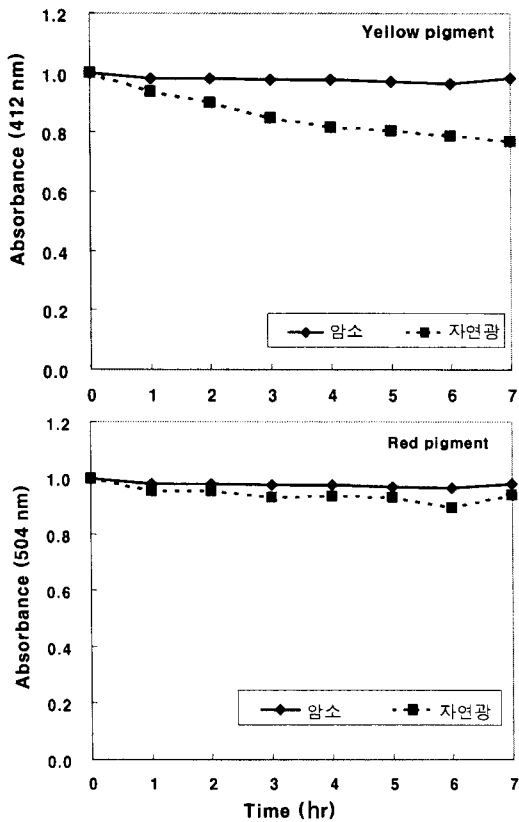


Fig. 7. Effect of natural light on yellow pigment and red pigment at pH 3.

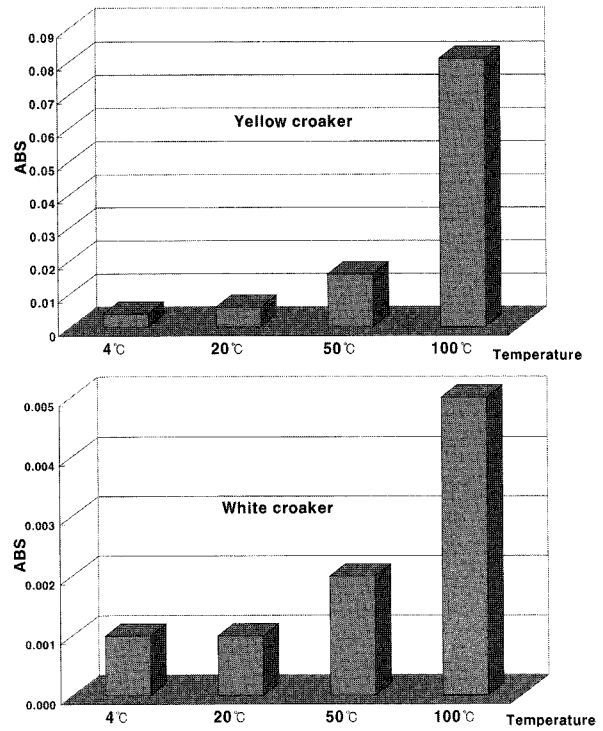


Fig. 8. Elution of yellow pigment from yellow croaker and white croaker at various temperature.

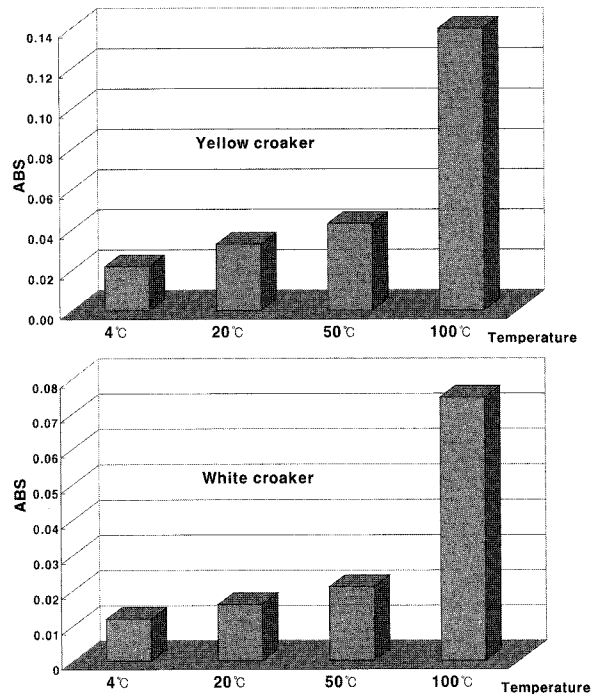


Fig. 9. Elution of yellow pigment from yellow croaker dyed and white croaker dyed with gardenia yellow at various temperature.

를 보였다. 이러한 결과로 보아, 참조기는 치자색소와 인공색소로 위화하여도 거의 구분을 하지 못한다는 것을 알 수 있었으며, 백조기는 치자색소로 착색을 하면 인공색소로 착색을 한 것 보다 더욱 더 참조기와 비슷하게 보여 구분 할

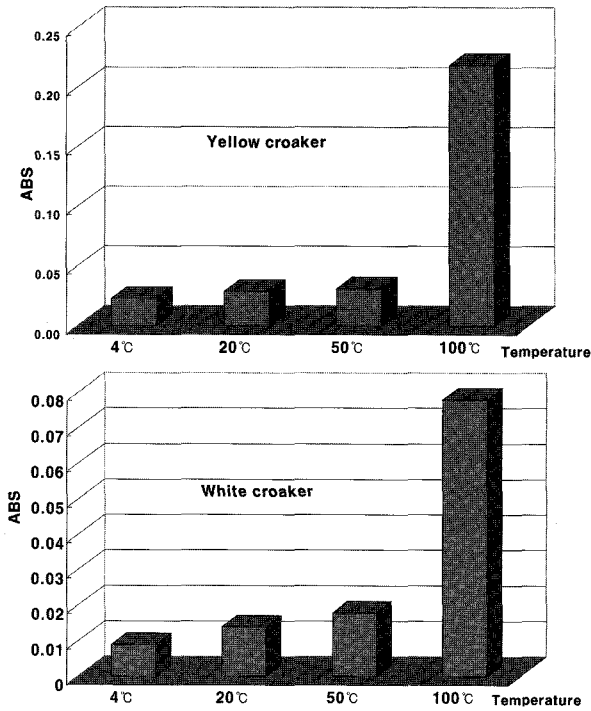


Fig. 10. Elution of yellow pigment from yellow croaker dyed and white croaker dyed with artificial pigment at various temperature.

수 있는 확률이 40%정도 더 줄어든다고 볼 수 있었다. 신선도와 얼룩의 균일성은 모두 인공색소로 착색한 백조기가 가장 높게 나왔고 인공색소로 착색한 참조기가 위화하지 않은 참조기 보다 더욱 신선해 보인다는 결과를 얻을 수 있었다. 백조기는 색소착색의 경우 천연과 인공의 차이 없이 가장 신선도가 뛰어난 것으로 다음으로 인공색소로 착색한 황조기와 착색하지 않은 백조기가 유사한 신선도를 보이는 것으로 나타났다. 얼룩이 지는 정도에 있어서는 인공색소로 착색한 백조기와 착색하지 않은 백조기가 가장 나쁜 것으로 평가되었고 착색하지 않은 참조기의 경우가 가장 얼룩의 정도가 약한 것으로 나타났다.

요 약

본 연구에서는 조기류 성분의 유통저장중의 이화학적 변화와 조기류의 황색색소 및 착색용 황색색소의 이화학적 특성 및 유통저장조건에 따른 이화학적 변화를 규명하고자 하였다. 우선 각 인공색소의 저장조건에 따른 연구결과 황색색

소와 적색색소의 최대흡수 파장을 UV/Vis spectrometer로 측정된 결과 적색색소는 504 nm, 황색색소는 412 nm에서 최대흡수 파장을 나타내었으며, 황색색소는 산성, 중성, 염기성의 조건과 온도변화에 상당히 안정한 것으로 나타났으나, 적색색소는 산성과 중성의 조건에서는 온도의 변화에 대해서는 안정하였으나 고온의 염기성 물질에서는 상당히 불안정함을 나타내었다. 황색색소와 적색색소의 인공조명에 의한 영향은 광을 차단하여 보관한 경우 색소의 잔존율에 거의 변화가 없었으나 인공광에 의한 손실이 큰 것으로 나타났다. 저장기간 중의 일반성분 중 수분함량은 완만한 감소를 나타냈고 이에 따라 지방이나 단백질, 회분은 약간 증가하는 경향을 보였다. 참조기와 위화된 조기의 색도변화실험에서 참조기의 색소가 불안정한 것으로 나타났다. 이 조기류들의 색소 용출실험에서 100°C에서 색소의 용출정도가 큰 것으로 나타났으며 이러한 경향은 모든 위화색소에서 유사한 경향을 보여 위화조기의 판별에 이용될 수 있을 것으로 판단되었다. 그리고 착색 변조된 조기의 육안을 통한 판별실험 결과 위화시 육안 판별이 어렵다는 결론을 얻을 수 있었다.

문 헌

1. Park, Y.H., Jang D.S. and Kim S.B. Fishery Processing Technology. Hyungsueul Publication Co., Seoul, Korea (1995)
2. Zhang, C.I., Yoo, S.J., Kim, C.K. and Ahn, S.M. A study on fluctuations in biomass of small yellow croaker, *Pseudosciaena polyactis*, of Korea. J. Korean Fish. Soc. 25: 37-44 (1992)
3. Lee, E.H., Sung, N.J., Ha, J.H. and Jung, S.Y. Changes free amino acids of yellow corvenia, *Pseudosciaena manchurica*, during Gulbi processing. Korean J. Food Sci. Technol. 8: 117-121 (1976)
4. Byun, 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)
5. 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)
6. Cha, Y.J., Park, D.C. and Lee, E.H. Studies on the processing of low salt fermented sea foods. J. Korean Fish. Soc. 19: 529-536(1986)
7. Sung, N.J., Lee, S.J. and Jung, M.J. The formation of N-nitrosamine in yellow corvenia during its processing. J. Food Hyg. Safety 12: 125-131(1997)
8. KFDA. The general method, pp. 983-990. In: Food Additive Code. Ministry of Health & Welfare, Seoul, Korea (1996)
9. 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)
10. Sadaji, Y. and Harumi, O. Adoption of crocetin as an indicator

Table 3. The result of sensory evaluation on adulated croaker

Items	Yellow croaker	Yellow ¹⁾ croaker	White ²⁾ croaker	Yellow ³⁾ croaker	White ⁴⁾ croaker	White croaker
Identification	16.7%	8.3%	50%	8.3%	91.7%	100%
Freshness	3.942 ^b	4.250 ^b	7.483 ^a	5.342 ^{ba}	7.683 ^a	6.342 ^{ba}
Homegeniety of plaque	3.025 ^b	5.483 ^{ba}	6.155 ^{ba}	4.533 ^{ba}	7.150 ^a	6.308 ^a

¹⁾Colored with gardenia yellow.
²⁾Colored with gardenia yellow.
³⁾Colored with tar pigment.
⁴⁾Colored with tar pigment.

- 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)
11. Ichi, T., Higashimura, Y., Karayama, T., Koda, T. and Tada, M. Determination of a food colorant, gardenia yellow pigment, in processed foods with a high performance liquid chromatography/Mass spectrometer system. J. Food Hyg. Soc. Japan 36: 482-489 (1995)
 12. 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)
 13. Mieko, K. and Keiko, N. Natural yellow colors extracted from gardenia fruit (*Gardenia jasminoids* ELLIS) and colors found in commercial gardenia fruit extract color-analysis of natural yellow color by high performance liquid chromatography. J. Food Hyg. Soc. Japan 26: 150-159 (1984)
 14. 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)
 15. 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 extending the shelf life during frozen storage of filleted and salted fishes. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 722-729 (1997)
 16. 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)
 17. Shim, K.H., Lee, J.H., Ha, Y.L., Choi, S.D., Seo K.I. and Joo, O.S. Changes in organic acid content on heating condition of fish. Korean J. Food Nutr. 23: 939-944 (1995)
 18. KCS, Statistical Annual Report of Trade. Korea Customs Service, Seoul, Korea (1995)
 19. Ju, H.K. Food Analysis Method. Hyungseul Publication, Seoul, Korea (1997)
 20. Sung, J.C. Physical Properties of Foods. University of Ulsan Publication, Ulsan, Korea (1998)

(2003년 6월 26일 접수; 2003년 10월 14일 채택)