

국내 유통되는 올리브오일의 품질특성 실태조사

김현위* · 배수경 · 이해순
 오투기 중앙연구소

Research on the Quality Properties of Olive Oils Available in Korea

Hyeon-Wee Kim*, Soo-Kyung Bae and Hai-Soon Yi
 Ottogi Research Center

An investigation of various olive oils available in Korea was carried out to assess their quality properties such as color, oxidative stability, fatty acid composition, tocopherol content, sterol content and benzo(a)pyrene content. In color measurement, by using a Lovibond color scale and Hunter color difference meter, both a and b values of extra virgin olive oil were higher than those of pure olive oil by Tintometer (Lovibond PFX995). However, extra virgin olive oil showed higher a value and lower L value than pure olive oil by the Hunter color difference meter. In the rancimat test, the induction period of extra virgin olive oil (38.03~8.47 hr) was longer than that of pure olive oil (32.40~9.94 hr). In fatty acid composition, C18:1 (72.01~78.53 wt%) was present in the greatest amount, with lesser amounts of C18:2 (4.88~10.36 wt%) and C18:3 (0.56~1.09 wt%). The tocopherol content ranged from α -Toc 4.09~13.89 mg/100 g, β -Toc 0.57~1.34 mg/100g, and γ -Toc 3.41~8.03 mg/100 g, and α -tocopherol was found to be the main isomer in all oil samples. Therefore, there was little difference in the fatty acid composition and tocopherol content among the different types of olive oils. In sterol content, β -sitosterol (124.52~19.33 mg/100 g) and campesterol (1.10~0.62 mg/100 g) of extra virgin olive oil were higher than that of pure olive oil (β -sitosterol 92.68~17.44 mg/100 g, campesterol 0.59~0.35 mg/100g). Benzo(a)pyrene was found in almost all samples, with 0.287~0.106 μ g/kg in extra virgin olive oil and 1.204~2.130 μ g/kg in pure olive oil.

Key words: olive oil, color, oxidative stability, fatty acid composition, tocopherols, sterols, benzo(a)pyrene

서 론

올리브유는 올리브(*Olea europaea* L., *Oleaceae*) 열매에서 채취한 담황색의 불건성유(不乾性油), 감람유(橄欖油)로, 비중 0.914~0.929(15°C), 굴절률 1.4654~1.4683(25°C), 산가 3.6, 비누화값 185~197, 요오드값 70~90의 성질을 가지며⁽¹⁾, 스페인, 에스파냐 등의 남미와 이태리, 그리스, 터키 등의 남유럽에서 주로 생산된다⁽²⁾. 국내 올리브유는 직수입하거나 또는 원유를 수입하여 정제, 판매되고 있으며 시장은 약 2백억원 규모로서 2000년 이후 급속히 시장이 확대되면서 매년 30~40%의 성장세를 보이고 있다⁽³⁾.

올리브오일에 대한 연구는 주로 생산과 소비가 많은 국가들을 중심으로 이화학적 특성과 항산화성, 이종의 기름혼입을 알아내는 방법 등 다양하게 진행되었다. 항산화력에 관해서는 올리브오일이 낮은 포화지방산(~16%)과 높은 단일불포

화지방산(~70%)함량 때문에 다른 식물종자유들에 비해 자동산화시의 유도기간이 길어서 산화안정성이 좋으며⁽⁴⁾ 천연 항산화물질을 많이 함유하므로 다른 종자유와 구분된다고 하였다⁽⁵⁾. 특히, 천연 항산화물질 중 올리브오일에 존재하는 페놀화합물이 지질산화의 연쇄과정 중 수소원자의 donate로서 작용하여 지질산화를 방지⁽⁴⁾하게 되는데 Brenes 등⁽⁶⁾은 hydroxytyrosol, tyrosol, vanillic acid, p-coumaric acid, ferulic acid, vanillin 등과 더불어 새로운 물질인 4-(acetoxylethyl)-1, 2-dihydroxybenzene을 분리하였고, Tasioula-margari 등⁽⁷⁾도 단순 페놀화합물과 복합페놀화합물에서 3,4-dihydroxyphenyl ethanol(hydroxytyrosol) 유도체와 p-hydroxyphenyl ethanol(tyrosol) 유도체 함량이 70% 이상을 차지한다고 보고하였으며, pinorelinol, 1-acetoxypinorelinol 등의 새로운 페놀화합물을 분리, 보고⁽⁸⁾ 하였다. 한편, 극성화합물 분획물의 분석을 통한 원료 올리브의 상태예측 및 올리브오일의 저장기간설정 등에 관한 연구⁽⁹⁾ 외에도 폴리페놀화합물들과 관련한 여러 연구들⁽¹⁰⁻¹¹⁾이 진행되어 올리브오일에서의 폴리페놀화합물의 중요성이 부각되었다. 올리브 수확시의 숙성정도의 지표가 되는 올리브오일의 chlorolhyll과 carotenoid 등의 색소성분들에 대한 연구들도 있는데 chlorophyll은 빛 존재 시 일중항산소를 생성하는 광감체로 작용하여 지질산화를 촉진하지만 β -carotene이

*Corresponding author : Hyeon-Wee Kim, Ottogi Reserch Center, 166-4 Pyeongchon-dong, Dongan-gu, Anyang, Kyeonggi-do 430-070, Korea
 Tel: 82-31-421-2139
 Fax: 82-31-421-2133
 E-mail: hwkim@ottogi.co.kr

빛의 filtering 효과로 일중항산소를 제거하여 지질산화 억제 기능을 가지며^(12,13), 또한 비타민 전구물질, 항암성, 항균양성도 나타낸다고 한다⁽¹⁴⁾. 또 다른 천연 항산화물질로서 올리브오일의 tocopherol 은 다른 종자유에 비해 그 함량도 높지 않으며 β -, δ -tocopherol 은 존재하지 않고 γ -tocopherol 1.34 mg/100 g, α -tocopherol이 11.91 mg/100 g 존재한다는 보고⁽¹⁵⁻¹⁸⁾가 있기 때문에 tocopherol에 의한 항산화력은 낮은 것으로 보인다. 이 외에도 탈취된 올리브오일 종류물에서 스쿠알렌 포획연구⁽¹⁹⁾, virgin, refining olive oil에서 n-8-heptadecene, squalene, steroidal hydrocarbon 등의 hydroxy derivatives 등이 함유된 C14-C35 hydrocarbon fraction에 관한 연구⁽²⁰⁾, 올리브오일의 용매추출에 의한 오염물을 밝혀내기 위한 wax ester 분석⁽²¹⁾ 등 다양한 연구들이 많이 진행되었다. 우리나라에서도 최근 샐러드유, 이태리 등 서양요리, 부침용 등 그 활용범위가 확대되어지고 있는 가운데 올리브오일의 혈장 내에 LDL cholesterol의 감소효과 및 몇몇 암의 예방 등의 생리활성 효과⁽²²⁾ 등도 알려지게 되면서 소비량의 증가와 함께 수입되는 올리브오일의 종류도 다양하게 되었으나 국내에서 이러한 올리브유에 대한 연구는 전무한 실정이다. 현재 국내 올리브오일의 경우 'extra virgin'과 'pure' 등급으로 구분되어 유통되고 있는데 이들 분류의 기준은 천연올리브오일의 질에 의해 결정된다⁽²²⁻²⁴⁾. 즉, 'extra virgin' 등급의 경우 상처가 없고 잘 익은 올리브에서 압착추출한 유리지방산 함량이 1% 미만의 오일을 의미하며, 이 때 유리지방산함량이 1%보다 높은 올리브유는 'fine' 또는 'semifine'으로 구분된다. 천연올리브오일의 질이 이보다 더 떨어질 때는 착유한 올리브유를 다시 정제하여 'lampante' 또는 'pure'로 구분하고 virgin 등급을 일부 혼용하여 향과 맛을 좋게 한 후 최종 제품으로 판매하게 된다. 1차 압착 후 남은 올리브는 용매로 추출하여 정제과정을 거쳐 virgin 등급의 올리브유와 혼합하여 'olive pomace oil'인 저가의 올리브유로 최종 분류된다. 이 외에도 상업적으로 고가의 올리브유를 대체하기 위해 여러 식물유들이 올리브유와 혼용되어 판매되는 경우도 있으며, 올리브유의 등급이 많은 만큼 혼용가능성이 더욱 커지기 때문에 이들 올리브유의 여러 등급간의 차이를 구분하기 위하여 지방산 조성^(15,25,26) 및 스테롤 함량^(15,16,27), 토코페롤⁽¹⁵⁻¹⁸⁾ 등에 관한 연구들이 이루어졌으며, 최근에는 'olive pomace oil'에서 발암성 물질인 benzo(a)pyrene 등이 검출되기도 하였다. 그러나, 관능적인 특성만으로는 올리브오일의 순도를 구분하기 힘들기 때문에 올리브오일의 품질을 결정짓는 요인들에 대한 관심이 커지게 되었으며 또한 현재 국내에서 유통되는 올리브오일의 품질에 대한 연구의 필요성도 커지게 되었다. 따라서 본 연구에서는 국내 유통되는 extra virgin 등급 7종과 pure 등급 6종에 대하여 이들의 품질을 결정짓는 특성 및 영양성분, 유해성분(benzo(a)pyrene)을 분석하여 올리브오일의 품질 특성 및 안전성에 대하여 알아보고자 한다.

재료 및 방법

재료

국내에서 유통되는 올리브오일 중 제조일자 2001년 3월~5월인 extra virgin type 7종과 pure type 6종을 백화점 및 할

인점에서 구입하여 시료로 사용하였다.

색도측정⁽²⁸⁾

올리브오일의 색도는 cell size가 10 cm인 Tintometer(Lovibond PFX 995)와 색차계(Hunter Lab 9000, reston, USA)로 측정하여 Lovibond color와 Hunter scale에 의한 L, a, b값으로 나타내었으며, 표준색판은 백색판(L=91.92, a=-0.90, b=-0.88)을 사용하였다.

Rancimat 실험^(29,30)

Metrohm Rancimat(Model 679, Swiss)을 사용하여 산화안정성을 측정하였다.

지방산 분석

시료를 환저플라스크에 취하고 0.5 N 메탄올성 수산화나트륨 용액 1.5 mL를 가한다. 플라스크 위에 환류냉각기를 설치하고 5-10분간 수욕상에서 균질한 용액이 얻어질 때까지 가열한 다음 14% 트리플루오르보란메탄을 용액 약 5 mL를 환류냉각기를 통해 가하고 2분 동안 계속하여 가열한다. N-헵탄 2~5 mL를 냉각기를 통해 가하고 1분간 더 가열하고 수욕조와 냉각기를 제거한다. 수 mL의 염화나트륨 포화용액을 가하여 플라스크를 휘저은 후 염화나트륨 포화용액을 더 가하여 헵탄층이 플라스크의 목 부분까지 올라오게 한다. 상층에서 약 1 mL의 헵탄을 취한 후 이에 소량의 무수황산나트륨을 가하여 탈수시킨 것을 시험용액으로 한다. 분석조건은 GC(Hewlett Packard 6890 series, USA), 컬럼은 SUPELCO WAX10(30 m×0.32 mm×0.25 μ m), split mode, 주입구온도: 230°C, 컬럼온도 180°C → 5°C/min → 230°C(16 min), 검출기온도 250°C, 운반가스(헬륨)유량 0.7 mL/min(11psi), split ratio는 40:1로 하였다

토코페롤 분석^(16,18)

시료 1 g을 정확히 달아 헥산으로 녹여 50 mL로 한 후, 그 중 일정량을 취해 헥산으로 다시 희석한 것을 시험용액으로 한다. 분석조건은 HPLC(Hewlett Packard 1100 series, USA), 컬럼은 Hypesil-Silica(200 mm×4.6 mm), 이동상은 Hexane: Isopropyl alcohol: Acetic acid(100/0.5/0.5, v/v/v), 검출기는 Photodiode array detector(PDA 1050, Hewlett Packard, USA), UV detection at 295 nm, 유속은 1.5 ml/min, 주입량은 10 μ l로 하였다. 각 이성체의 규명은 Merck사의 토코페롤 표준품(α -tocopherol 99.5%, β -tocopherol 99.5%, α -tocopherol 99.5%, δ -tocopherol 99.6%)을 분석하여 비교 확인하였으며, 이들을 일정 농도로 조제한 후 외부표준법으로 정량하였다.

스테롤 분석⁽²⁷⁾

균질한 시료 1~5 g을 50 mL 삼각플라스크에 정밀히 취한 다음 5 α -cholestane 내부표준용액을 0.5 mL 첨가한다. 여기에 1 mol/L KOH 에탄올용액 50 mL를 가하고 냉각관을 부착 후 가급적 진탕하고 흔들어 주면서 80°C에서 1시간 검화한다. 검화를 종료한 다음 실온까지 냉각하고 내용물을 물 50 mL, 석유에테르 50 mL를 사용하여 200 mL분액여두에 옮긴다. 1분간 격렬히 진탕한 후 방치시켜 2층으로 분리시켜 석유에

테르층을 채취하고 석유에테르 50 mL로 다시 2회 추출을 행한다. 석유에테르층을 합하여 물 40 mL로 세척이 페놀프탈레인시약으로 홍색을 띠지 않을 때까지 세정한 다음 석유에테르층을 무수황산나트륨으로 탈수한 후 여과하고, 감압진공농축기로 농축, 헥산에 용해하여 시험용액으로 한다. 분석조건은 GC(Hewlett Packard 6890 series, USA), 컬럼은 HP-1 (30×0.25 mm×0.25 μm), Constant Pressure mode, 주입구 온도: 250°C, 컬럼온도 200°C → 5°C/min → 250°C(10 min), 검출기온도 250°C, 운반가스(헬륨) 9.0psi, split ratio는 10:1로 하였다

Benzo(a)pyrene 분석

Speer 등⁽³¹⁾에 의한 방법에 따라 분석하였다. 즉, 시료 약 10 g을 헥산 100 mL에 녹여 분액깔때기(I)에 옮기고 N,N-dimethylformamide-water(9:1, v/v) 50 mL를 넣어 심하게 흔들어 섞은 후 정치하여 N,N-dimethylformamide-water층을 다른 분액깔때기(II)에 옮긴다. 헥산층에 N,N-dimethylformamide-water 25 mL씩을 넣고 위와 같이 2회 되풀이하여 N,N-dimethylformamide-water층을 위의 분액깔때기(II)에 합친다. 이 층을 1% sodium sulfate 용액 100 mL로 희석한 후 헥산 50 mL를 넣어 흔들어 섞은 후 정치하여 헥산층을 분액깔때기(III)에 옮긴다. N,N-dimethylformamide-water층에 헥산 35 mL씩을 넣고 위와 같이 2회 되풀이하여 헥산층을 위의 분액깔때기(III)에 합친다. 이에 물 40 mL씩을 넣고 흔들어 섞은 후 정치하여 물층은 버리는 조작을 2회 되풀이한다. 헥산층을 무수황산나트륨을 넣은 여지로 여과한 다음 여액을 40°C 이하의 수욕상에서 감압하에 약 2 mL로 농축한다. 불순물을 제거하게 위하여 adsorption chromatography용 Silica gel(12% 수분함유) 5 g을 glass column(200×10 mm)에 충전한 다음 여기에 농축물(2 mL)을 헥산 85 mL와 함께 흘린다. 초기 10 mL는 버리고 나머지 10~85 mL를 최종 1 mL로 질소 하에 농축하고 남은 잔사를 2 mL acetonitrile로 용해한 것을 시험용액으로 한다. 분석조건은 HPLC(Hewlett Packard 1100 series, USA), 컬럼은 HP Hypesil-ODS(200 mm×4.6 mm), 이동상은 Acetonitrile: Water (80:20, v/v), 검출기는 Fluorescence Detector FLUOR LC304(294, 404 nm), 유속은 1.0 mL/min, 주입량은 10 μL로 하였다.

결과 및 고찰

색도

일반적으로 식용유의 색은 정제과정이나 시장에서 품질결정의 중요한 요소로 주로 폴리페놀성분, gossypol, chlorophyll, carotenoid 등에 따라 각각 고유의 색을 나타내므로 이들이 규격으로 설정되어 관리되며, 식용유 산업에 있어서 Lovibond color는 색의 간단한 측정지표로 널리 이용된다⁽³²⁾. 이외에도 올리브유의 색상 측정법은 여러 가지가 있지만 CIELAB 법이 가장 신뢰성 있는 결과를 준다고 하였으며⁽³³⁾, 올리브유의 색상은 종자의 종류나 숙성도에 따라 달라지며 색소함량, a, b값과 상관성이 있고, 특히 carotenoid와 b값은 높은 상관계수를 가지기 때문에 이들로서 virgin olive oil의 품질을 평가할 수도 있다⁽³⁴⁾.

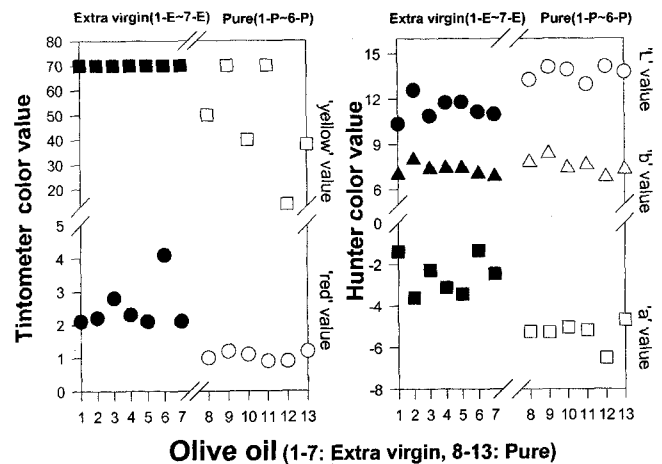


Fig. 1. Color value of olive oils by Tintometer and Hunter color difference meter.

1) 1~7: company number, 2) E: extra virgin, 3) P: pure.

이에 Tintometer에 의한 Lovibond color와 Hunter scale에 의한 L, a, b값을 측정된 결과(Fig. 1), Tintometer에 의한 색도에서 yellow value는 extra virgin인 E-1~E-7이 모두 70으로 높은 반면, pure 등급인 P-1~P-6은 14~70범위로 상대적으로 낮았다. Red value도 E-1~E-7이 2.1~4.1로 P-1~P-6의 0.9~1.2보다 높아서 전체적으로 extra virgin이 pure보다 진한 것으로 나타났다. Hunter scale에 의한 색도에서는 밝기를 나타내는 L value의 경우 E-1~E-7는 10.34~12.59로 P-1~P-6의 12.96~14.12보다 다소 낮고, a value는 E-1~E-7이 -1.32~3.61로 P-1~P-6의 -4.69~6.51보다 높고, b value는 E-1~E-7이 6.84~7.96, P-1~P-6이 6.79~8.34로 비슷한 범위를 보여 전반적으로 extra virgin이 pure에 비해 붉은색을 띠어 진한 것으로 나타났다. 이는 extra virgin과 정제된 pure를 비교하였을 때 L값은 pure가 높고, a값은 거의 비슷하였으며, b값과 chlorophyll함량은 extra virgin이 더 높다고 한 Escolar 등⁽³³⁾의 보고와는 다소 차이가 있다.

이러한 색도의 차이는 올리브유에 존재하는 chlorophyll, pheophytin, β-carotene 등의 함량차이에 기인하는 것으로 추정되는데, 이들 함량은 종자별, 성숙도, 기름추출법 등 여러 요인에 의해 달라지기 때문이다. Rahmani 등⁽³²⁾ 성숙한 올리브로부터 제조한 올리브유의 β-carotene은 0.33~3.69 μg/g, chlorophyll과 pheophytin의 함량은 각각 1.0~10.0 μg/g, 0.2~24.0 μg/g라고 하였고, 올리브유 중의 β-carotene농도는 올리브 숙성과정 중 감소한다고 하였다. 또한 Roca 등⁽³⁵⁾은 Green olive와 semi-black olive로부터 추출한 virgin olive oil의 chlorophyll A, B 불검출, pheophytin B 불검출, Green olive와 semi-black olive에 있어서 pheophytin A는 평균 35.73 μg/g, 6.66 μg/g, β-carotene은 5.2 μg/g, 1.0 μg/g이라고 하였으며, virgin olive oil에서 추출한 색소의 silica gel GF254 TLC plate상의 밴드 색을 관찰한 결과, orange yellow~yellow이었다는 보고⁽³⁶⁾도 있다. Serani 등⁽³⁷⁾은 1989~1990년에 생산된 extra virgin olive oil의 pheophytin A함량은 3~12 ppm이며, 이는 온도와 광선에 의해 광분해되어 거의 직선적으로 감소한다고도 하였다.

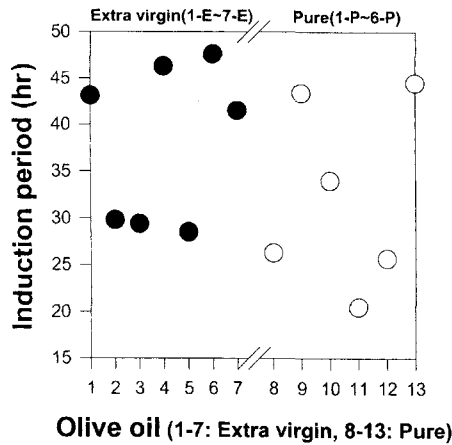


Fig. 2. Oxidative stability of olive oils by Rancimat test. 1) 1~7: company number, 2) E: extra virgin, 3) P: pure.

산화안정성

Rancimat 실험결과(Fig. 2), pure의 유도기간이 20.5~44.5 hr (32.40±9.94 hr)인데 반해 extra virgin의 경우는 28.5~47.6 hr (38.03±8.47 hr)로 다소 길어서 산화안정성이 비교적 양호한 것으로 나타났으나 제조사에 따라서 차이가 있기도 하였다. Extra virgin이 pure보다 산화안정성이 다소 좋은 것은 색도 결과에서 extra virgin이 pure에 비해 다소 색상이 진한 이유 즉, 항산화성을 나타내는 폴리페놀이나 β-carotene의 함량이 높는데 기인할 것으로 판단된다. deMan 등⁽³⁸⁾은 과산화물가가 100에 이르는 시간 즉, 고급지방산이 산화되면서 휘발성 저급지방산을 생성하여 전도도값의 변화를 일으키는 정도를 측정하는 AOM실험을 올리브유를 대상으로 한 결과, 41.5 hr 으로서 생성된 저급지방산은 formic acid가 72%, acetic acid가 16.5%, caproic acid가 9.1% 정도라고 보고하기도 하였으며, Lercker 등⁽²⁹⁾은 extra-virgin olive oil의 rancimat 측정결과가 15~16 hr라고 보고하여 본 실험의 결과와는 차이가 크다.

지방산 조성

지방산 조성은(Table 1) 등급 구분 없이 C18:1, C18:2, C18:3이 각각 72.01~78.53 wt%, 4.89~10.36 wt%, 0.56~1.09 wt%로 단일불포화지방산 함량이 특이적으로 높아서 대두유, 해바라기유 등의 C18:1(21.46, 29.47 wt%), C18:2(54.51, 59.76 wt%), C18:3(7.81, 0.18 wt%) 등과는 다른 지방산 조성을 나타내었다. 등급별로는 extra virgin의 경우 C18:1이 76.52±1.92 wt%, C18:2가 7.51±1.56 wt%, C18:3이 0.93±0.13 wt%로 pure의 C18:1이 75.89±2.16 wt%, C18:2가 7.88±1.79 wt%, C18:3이 0.87±0.17 wt%인 것과 거의 차이가 없었다. 이러한 지방산 조성은 Niekerk 등⁽¹⁵⁾이 C18:1 (71.8%) > C16:0(12.11%) > C18:2(10.2%) > C18:0(2.72%) > C16:1(0.97%) > C18:3(0.75%) 외에 C20:0, C20:1 등을 포함하고 있다는 한 보고 및 Kamal-Eldin 등⁽²⁵⁾이 보고한 C18:1 (71.6%) > C16:0(13.8%) > C18:2(9.0%) > C18:0(2.8%) > C16:1 (1.4%) > C18:3(1.0%)의 결과와 거의 비슷하였다.

토코페롤 함량

항산화성을 나타내는 토코페롤함량은(Table 2) extra virgin

의 경우 α체가 8.46±2.49 mg/100 g, β체가 0.94±0.22 mg/100 g, γ체가 5.62±1.29 mg/100 g이고, pure의 경우 α체가 10.97±4.03 mg/100 g, β체가 0.97±0.25 mg/100 g, γ체가 5.80±1.53 mg/100 g으로 전반적으로 α체 비율이 높았고 δ체는 검출되지 않았다. 다른 식물유에 비해 총 토코페롤함량이 낮았으며, pure급이 α체가 약간 많은 것으로 나타났다. 이와 관련한 연구로서 Niekerk 등⁽¹⁵⁾은 α-Toc 9.0±2.5 mg/100 g, β-Toc 0.16±0.08 mg/100 g, γ-Toc 0.47±0.28 mg/100 g, δ-Toc 0.04±0.01 mg/100 g임을, Syvaaja 등⁽⁶⁾은 α-Toc 11.91 mg/100 g, γ-Toc 1.34 mg/100 g, β-Toc, δ-Toc은 불검출임을 보고하였다. 또한 Dionisi 등⁽¹⁸⁾은 여러 생산국의 올리브유 형태별 토코페롤 함량을 LC분석하여 다른 종류의 기름이 혼입되었는지를 시도하였는데, extra virgin olive oil은 α체 12.5~23.7 mg/100 g, β+γ체 1.0~2.4 mg/100 g, virgin lampante olive oil은 α체 N.D.~22.1 mg/100 g, β+γ체 N.D.~3.5 mg/100 g, refined olive oil은 α체 9.6~14.4 mg/100 g, β+γ체 0.8~1.2 mg/100 g라고 보고한 바 있다.

스테롤 함량

체내 cholesterol 흡수저하 등과 관련된 phytosterol 함량 (Table 3, Fig. 3)은 β-sitosterol이 61.22~148.64 mg/100 g, campesterol이 0.26~2.31 mg/100 g 범위로 β-sitosterol, campesterol 순으로 검출되었다. 등급별로는 extra virgin(E-1~E-7)은 β-sitosterol이 124.52±19.33 mg/100 g, campesterol이 1.10±0.62 mg/100 g로, pure 등급(P-1~P-6)에서의 β-sitosterol 92.68±17.44 mg/100 g, campesterol 0.59±0.35 mg/100 g보다 상당히 높은 sterol 함량을 보이므로 pure 등급에 비해 extra virgin 등급의 영양성분함량이 우수하다고 판단되었다. 스테롤 함량과 관련해서는 Niekerk 등⁽¹⁵⁾이 β-sitosterol 732±279 ppm, campesterol 18.8±8.04 ppm임을 보고하였고, De Blas 등⁽²⁷⁾은 총스테롤 함량에 대한 β-sitosterol, campesterol, stigmasterol 각각의 %함량이 virgin은 84.9±1.9, 3.2±0.2, 0.59±0.09, refined는 84.9±1.4, 3.4±0.2, 0.9±0.3, extracted는 81±4, 1.3±0.3, 1.3±0.3로서 β-sitosterol은 세 형태간에 거의 차이가 없고, campesterol은 virgin과 refined는 거의 비슷한 수준이지만 extracted는 다소 낮고, 반면 stigmasterol은 세 형태간에 뚜렷한 차이가 있다고 하였다. 또한, Grob 등⁽³⁹⁾은 여러 형태의 올리브유에 있어서 스테롤 함량을 보고하였는데 즉, 열처리도 하지 않고 여과 외에는 어떤 정제처리도 하지 않고 얻는 올리브유 최고의 품질인 extra virgin olive oil (n=54)은 β-sitosterol 834~995 ppm, campesterol 29~36 ppm, 1% 이상의 유리산을 가지고 있고, 바람직하지 못한 향을 내는 cold-pressed인 lampante raw(n=13)는 β-sitosterol 945 ppm, campesterol 33 ppm, lampante를 정제한 lampante refined(n=16)는 β-sitosterol 692 ppm, campesterol 25 ppm, 압착 후 남은 잔여물로 제조하며, 더욱 강한 정제과정을 거쳐야 하는 용매추출유(santa)는 β-sitosterol 1234 ppm, campesterol 51 ppm, 이의 정제과정을 거친 용매추출유(santa)는 β-sitosterol 659 ppm, campesterol 25 ppm이라고 보고한 바 있어서 처리공정에 따라 스테롤 함량의 차이가 발생하는 것으로 보인다.

Table 1. Fatty acids composition of commercial olive oils (wt%)

Variety of olive oil	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0	SFA	MUFA	PUFA	P/S
1 ¹⁾ E ²⁾	11.52	0.79	2.83	75.11	8.38	0.68	0.42	0.26	15.03	75.90	9.06	0.60
2-E	9.28	0.75	3.19	76.97	7.98	1.09	0.41	0.32	13.20	77.72	9.07	0.69
3-E	10.61	0.85	3.82	78.23	4.88	0.95	0.39	0.26	15.08	79.08	5.83	0.39
4-E	9.30	0.66	2.69	78.21	7.54	0.88	0.39	0.33	12.71	78.87	8.42	0.66
5-E	11.25	0.72	2.75	73.97	9.63	0.92	0.42	0.35	14.77	74.69	10.55	0.71
6-E	9.93	0.63	3.14	78.53	6.10	0.96	0.39	0.31	13.77	79.16	7.06	0.51
7-E	11.90	1.02	2.67	74.62	8.05	1.05	0.40	0.29	15.26	75.64	9.10	0.60
Average ± SD	10.54 ± 1.07	0.77 ± 0.13	3.01 ± 0.41	76.52 ± 1.92	7.51 ± 1.56	0.93 ± 0.13	0.40 ± 0.01	0.30 ± 0.03	14.26 ± 1.02	77.29 ± 1.86	8.44 ± 1.55	0.59 ± 0.11
1-P ³⁾	12.53	0.98	2.92	72.01	10.32	0.56	0.43	0.25	16.13	72.99	10.88	0.67
2-P	10.19	0.76	3.38	77.27	7.13	0.57	0.41	0.30	14.28	78.03	7.70	0.54
3-P	11.11	1.07	2.75	74.95	8.37	1.05	0.40	0.31	14.57	76.02	9.42	0.65
4-P	11.12	1.02	2.71	74.90	8.76	0.81	0.38	0.32	14.53	75.92	9.57	0.66
5-P	11.05	0.78	2.76	73.43	10.36	0.85	0.41	0.36	14.58	74.21	11.21	0.77
6-P	11.01	0.90	3.24	78.38	4.89	0.92	0.40	0.26	14.91	79.28	5.81	0.39
Average ± SD	11.17 ± 0.76	0.92 ± 0.13	2.96 ± 0.28	75.16 ± 2.36	8.31 ± 2.08	0.79 ± 0.19	0.41 ± 0.02	0.30 ± 0.04	14.83 ± 0.67	76.08 ± 2.33	9.10 ± 2.04	0.61 ± 0.13
Total (Average ± SD)	10.85 ± 0.95	0.84 ± 0.15	2.99 ± 0.35	75.89 ± 2.16	7.88 ± 1.79	0.87 ± 0.17	0.40 ± 0.01	0.30 ± 0.04	14.52 ± 0.89	76.73 ± 2.10	8.74 ± 1.74	0.60 ± 0.12

¹⁾company number, ²⁾extra virgin, ³⁾pure, SFA: saturated fatty acid, MUFA: monounsaturated fatty acid, PUFA: polyunsaturated fatty acid, P/S: PUFA/SFA

Table 2. Tocopherol contents of commercial olive oils

(mg/100 g)

Variety of olive oil		α-Tocopherol	β-Tocopherol	γ-Tocopherol	δ-Tocopherol
Extra virgin	1 ¹⁾ -E ²⁾	9.26	0.81	4.87	-
	2-E	7.85	0.96	5.77	-
	3-E	12.47	1.34	8.03	-
	4-E	9.96	0.99	5.93	-
	5-E	5.92	0.66	3.98	-
	6-E	8.71	0.99	5.92	-
	7-E	5.08	0.80	4.82	-
	Average ± SD	8.46 ± 2.49	0.94 ± 0.22	5.62 ± 1.29	
Pure	1-P ³⁾	9.11	0.57	3.41	-
	2-P	15.51	0.92	5.50	-
	3-P	13.89	1.01	6.09	-
	4-P	4.09	1.24	7.43	-
	5-P	12.07	0.84	5.01	-
	6-P	11.15	1.23	7.38	-
	Average ± SD	10.97 ± 4.03	0.97 ± 0.25	5.80 ± 1.53	
Total (Average ± SD)		9.62 ± 3.40	0.95 ± 0.22	5.70 ± 1.34	

¹⁾company number, ²⁾extra virgin, ³⁾pure.

Table 3. Sterol contents of commercial olive oils (mg/100 g)

Variety of olive oil	Campesterol	β-Sitosterol
Extra virgin	1 ¹⁾ -E ²⁾	124.57
	2-E	86.12
	3-E	135.31
	4-E	126.21
	5-E	131.06
	6-E	148.64
	7-E	119.71
	Average ± SD	124.52 ± 19.33
Pure	1-P ³⁾	91.57
	2-P	61.22
	3-P	107.93
	4-P	92.70
	5-P	109.93
	6-P	92.74
	Average ± SD	92.68 ± 17.44
Total (Average ± SD)		109.82 ± 24.22

¹⁾company number, ²⁾extra virgin, ³⁾pure.

Benzo(a)pyrene 함량

발암성의 다환방향족탄화수소(PAH) 중의 하나인 benzo(a)pyrene 은 산소가 부족한 상태에서 식품이나 유기물을 가열할 때 생기는 타르상 물질의 구성성분으로서 많은 식품에 안정한 오염물로 존재하며, 오염된 환경으로부터 흡수되거나 또는 식품제조과정에서 생성되는데, 특히 식물성유의 경우 주요 오염원은 공기를 통한 식물체의 오염, 추출 전 식물체를 훈증으로 건조하는 경우나 추출용매를 통한 오염에 의한 경우라고 한다⁽⁴⁰⁾. 이에 올리브오일의 유해성분으로서 언급된 바 있는 benzo(a)pyrene 함량을 extra virgin과 pure 등급을 대상으로 분석한 결과(Table 4, Fig. 4), extra virgin에서는 0.161~0.466(0.287 ± 0.106) µg/kg 범위를 나타내었으며, pure 등급

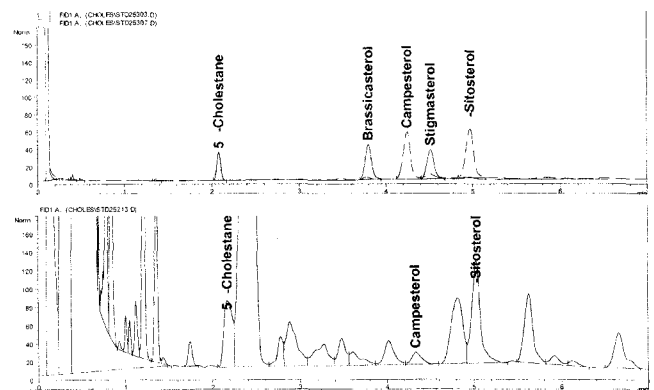


Fig. 3. GC chromatogram of sterols.

5α-cholestane: ISTD, (A): sterol standards, (B): sterols in olive oil

에서는 0.088~5.541(1.204 ± 2.130) µg/kg으로, pure등급에서의 함량이 높았는데 이는 특정의 한가지 제품(6-P 5.541 µg/kg) 때문이다. Extra virgin의 경우 우리나라 참기름과 동일하게 정제과정을 거치지 않고 압착 등의 방식으로 생산되는 유지류이며, 또한 benzo(a)pyrene의 규격치가 잠정적으로 3 µg/kg로 발표된 바가 있기에(아직 우리나라 규정은 정해져 있지 않으나 캐나다 등의 기준이 3 µg/kg 수준임) 천연 올리브에도 미량의 benzo(a)pyrene이 함유되어 있는 것으로 간주되며, pure 등급의 경우 10~20% 정도의 extra virgin과 정제된 올리브 오일의 혼용임을 생각할 때 pure등급 중에서 5.541 µg/kg으로 높게 분석된 제품의 경우는 용매추출되어 정제된 저급 올리브오일이 일정량 혼용되었을 가능성이 시사되었다. Pulpin 등⁽⁴⁰⁾은 브라질에서 시판되는 여러 종류의 올리브유 40종을 대상으로 실험한 결과, 거의 모든 종류에서 benzo(a)pyrene이 검출되었으며, 평균 10.9 µg/kg, 최고 164 µg/kg인 것도 있었고, 유럽에서 수입된 것의 함량이 가장 낮았다고 보고하였다. 일반적으로 benzo(a)pyrene 생성의 원인은

Table 4. Benzo(a)pyrene contents of commercial olive oils ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Variety of olive oil	Benzo(a)pyrene	
Extra virgin	1 ¹⁾ -E ²⁾	0.466
	2-E	0.312
	3-E	0.256
	4-E	0.161
	5-E	0.215
	6-E	0.379
	7-E	0.221
Average \pm SD	0.287 \pm 0.106	
Pure	1-P3)	0.519
	2-P	0.455
	3-P	0.293
	4-P	0.088
	5-P	0.325
	6-P	5.541
Average \pm SD	1.204 \pm 2.130	
Total (Average \pm SD)	0.710 \pm 1.457	

¹⁾company number, ²⁾extra virgin, ³⁾pure.

13종에 대한 영양성분 및 유해성분 분석을 통해 품질특성을 조사하였다. Tintometer 색도에서는 yellow값, red값 모두 extra virgin 등급이 pure 등급보다 높았으며, Hunter 색도에서는 a 값에서만 extra virgin 등급이 높고, L값은 pure 등급이 높아서 extra virgin급이 다소 색이 진한 것으로 나타났다. 산화안정성을 나타내는 Rancimat 실험을 한 결과, 유도기간이 extra virgin 등급(38.03~8.47 hr)이 pure 등급(32.40~9.94 hr)보다 다소 길어서 산화안정성이 비교적 양호한 것으로 나타났다. 영양성분 분석결과에 있어서는 지방산 조성은 C18:1(72.01~78.53 wt%), C18:2(4.88~10.36 wt%), C18:3(0.56~1.09 wt%) 순으로 높았다. Tocopherol 함량은 α 체 4.09~13.89 mg/100 g, β 체 0.57~1.34 mg/100 g, γ 체 3.41~8.03 mg/100 g 범위로 α -tocopherol 함량이 가장 많았다. 올리브 오일 등급간의 지방산 조성과 tocopherol 함량은 거의 차이가 없었다. Sterol 함량은 extra virgin 등급 올리브오일의 β -sitosterol이 124.52 \pm 19.33 mg/100 g, campesterol이 1.10 \pm 0.62 mg/100 g으로 pure 등급 (β -sitosterol 92.68 \pm 17.44 mg/100 g, campesterol 0.59 \pm 0.35 mg/100 g)보다 많았다. 유해성분인 benzo(a)pyrene 함량은 extra virgin 등급이 0.287 \pm 0.106 $\mu\text{g}/\text{kg}$, pure 등급은 1.204 \pm 2.130 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이었다.

문 헌

1. The Korean Society of Food and Nutrition. Dictionary of Food and Nutrition. Korea Dictionary Research Publishing, Seoul, Korea (1998)
2. El-Agaimy, M.A., Neff, W.E., El-Sayed, M. and Awatif, I.I. Effect of saline irrigation water on olive oil composition. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71: 1287-1289 (1994)
3. Anonymous. The Food and Distribution Yearbook. The Food Journal, Seoul, Korea (2003)
4. Shahidi, F. and Wanasumudara, P.D. Phenolic antioxidants. *Rev. Food Sci. Nutr.* 32: 67-103 (1992)
5. Cinquanta, L., Esti, M. and Di Matteo, M. Oxidative stability of virgin olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78: 1197-1202 (2001)
6. Brenes, M., Garcia, A., Garcia, P., Rios, J.J. and Garrido, A. Phenolic compounds in Spanish olive oils. *J. Agric. Food Chem.* 47: 3535-3540 (1999)
7. Tasioula-Margari, M. and Okogeri, O. Isolation and characterization of virgin olive oil phenolic compounds by HPLC/UV and GC/MS. *J. Food Sci.* 66: 530-534 (2001)
8. Brenes, M., Hidalgo, F.J., Garcia, A., Rios, J.J., Garcia, P., Zamora, R. and Garrido, A. Pinorecinol and 1-acetoxypinorecinol, two new phenolic compounds identified in olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77: 715-720 (2000)
9. Evangelisti, F., Zunin, P., Tiscornia, E., Petacchi, R., Drava, G. and Lanteri, S. Stability to oxidation of virgin olive oils as related to olive conditions; Study of polar compounds by chemometric methods. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74: 1017-1023 (1997)
10. Gordon, M.H., Covell, C. and Kirsch, N. Detection of pressed hazelnut oil in admixtures with virgin olive oil by analysis of polar components. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78: 621-624 (2001)
11. Montedoro, G., Servili, M., Baldioli, M., Selvaggini, R., Miniati, E. and Macchioni, A. Simple and hydrolysable compounds in virgin olive oil. 3. Spectroscopic characterizations of the secoiridoia derivatives. *J. Agric. Food Chem.* 41: 2228-2234 (1993)
12. Fakourelis, N., Lee, E.C. and Min, D.B. Effects of chlorophyll and β -carotene on the oxidation stability of olive oil. *J. Food Sci.* 52: 234-235 (1987)
13. Endo, Y., Usuki, R. and Kaneda, T. Prooxidants activities of chlorophylls and their decomposition products on the photooxidation

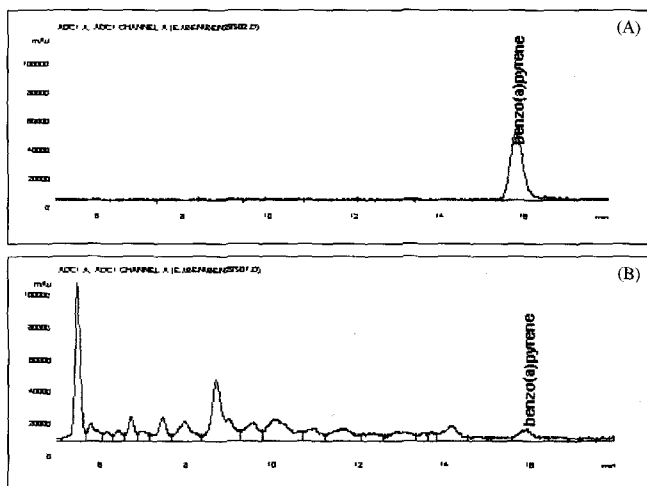


Fig. 4. HPLC chromatogram of benzo(a)pyrene. (A): benzo(a)pyrene standard, (B): benzo(a)pyrene in olive oil.

대기, 토양, 물에서 자연유래하기도 하고, 원료의 가열처리, 훈제가공, 고기를 태우는 과정에서 다량으로 생성되는 것으로 알려지고 있다. 예를 들면 생선은 거의 benzo(a)pyrene 이 없는데 가스불꽃 위에서 태우면 0.57 ppb 정도까지 생성되고, 알루미늄호일에 싸서 태우면 검출되지 않았다고 하는 실험 결과도 있다⁽⁴¹⁾. 특히 식품에서는 아미노산, 전분, 지방산이 함께 600°C 이상 가열됨으로써도 생성되고 유지류의 경우는 용매추출과정에서 다소 생성된다고 하는 것 외에는 아직 정확하게 보고된 바가 없기 때문에 이에 관해서는 더 깊이 있는 연구가 필요하다.

요 약

국내에서 유통 중인 올리브오일 extra virgin 및 pure 등급

- of methyl linoleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 781-784 (1984)
14. Speek, A.J., Temalilwa, C.R. and Schrijver, J. Determination of β -carotene content and vitamin A activity of vegetables by high-performance liquid chromatography and spectrophotometry. *Food Chem.* 19: 65-74 (1986)
 15. Niekerk, P.J. and Burger, A.E.C. The estimation of the composition of edible oil mixtures. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62: 531-538 (1985)
 16. Syaaja, E.L., Piironen, V., Varo, P., Koivistoinen, P. and Salmiinen, K. Tocopherols and tocotrienols in finnish foods: oils and fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63: 328-329 (1986)
 17. Kamal-Eldin, A. and Andersson, R. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74: 375-380 (1997)
 18. Dionisi, F., Prodollet, J. and Tagliaferri, E. Assessment of olive oil adulteration by reversed-phase high-performance liquid chromatography/amperometric detection of tocopherols and tocotrienols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72: 1505-1511 (1995)
 19. Bondioli, P., Mariani, C., Lanzani, A., Fedeli, E. and Muller, A. Squalene recovery from olive oil deodorizer distillates. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70: 763-766 (1993)
 20. Lanzon, A., Albi, T., Cert, A. and Gracian, J. The hydrocarbon fraction of virgin olive oil and changes resulting from refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71: 285-291 (1994)
 21. Amelio, M., Rizzo, R. and Varazini, F. Separation of wax esters from olive oils by high performance liquid chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70: 793-796 (1993)
 22. Zamora, R., Alba, V. and Hidalgo, F. J. Use of high-resolution ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy for the screening of virgin olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78: 89-94 (2001)
 23. Zamora, R., Navarro, J.L. and Hidalgo, F.J. Identification and classification of olive oils by high-resolution ^{13}C nuclear magnetic resonance. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71: 361-369 (1994)
 24. Giovacchino, L.D., Solinas, M. and Miccoli, M. Effect of extraction systems on the quality of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71: 1189-1194 (1994)
 25. Kamal-Eldin, A. and Andersson, R. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74: 375-380 (1997)
 26. Synouri-Vrettakou, S., Komaitis, M.E. and Voudouris, E.C. Triglyceride composition of olive oil, cottonseed oil and their mixtures by low temperature crystallization and gas liquid chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 1051-1055 (1984)
 27. De Blas, O.J. and Gonzalez, A. del V. Determination of sterols by capillary column gas chromatography. Differentiation among different types of olive oil: virgin, refined and solvent-extracted. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73: 1685-1689 (1996)
 28. Fengxia, S., Dishun, Z. and Zhanming, Z. Determination of oil color by image analysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78: 749-752 (2001)
 29. Lercker, G., Frega, N., Bocci, F. and Servidio, G. "Veiled" extra virgin oils: Dispersion response related to oil quality. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71: 657-658 (1994)
 30. Laubi, M.W. and Bruttel, P.A. Determination of the oxidative stability of fats and oils; Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the rancimat method. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63: 792-794 (1986)
 31. Speer, K., Steeg, E., Horstmann, P., Kuhn, T. and Montag, A. Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in native vegetable oils, smoked fish products, mussels and oysters, and bream from the river Elbe. *J. High Res. Chromatogr.* 13: 104-111 (1990)
 32. Rahmani, M. and Csallany, S. Chlorophyll and β -carotene pigments in Moroccan virgin olive oils measured by high-performance liquid chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68: 672-674 (1991)
 33. Escolar, D., Haro, M.R., Saucedo, A., Ayuso, J., Jimenez, A. and Alvarez, J.A. Color determination in olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71: 1333-1337 (1994)
 34. Minguez-Mosquera, M.I., Rejano-Navarro, L., Gandul-Rojas, B., Sanchez-Gomez, A.H. and Garrido-Fernandez, J. Color-pigment correlation in virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68: 332-336 (1991)
 35. Roca, M. and Minguez-Mosquera, M.I. Changes in the natural ratio between chlorophylls and carotenoids in olive fruit during processing for virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78: 133-138 (2001)
 36. Minguez-Mosquera, M., Gandul-Rojas, B., Garrido-Fernandez, J. and Gallardo-Guerrero, L. Pigments present in virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67: 192-196 (1990)
 37. Serani, A. and Piacenti, D. Kinetics of pheophytin-A photodecomposition in extra virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69: 469-470 (1992)
 38. deMan, J.M., Tie, F. and deMan, L. Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 64: 993-996 (1987)
 39. Grob, K., Lanfranchi, M. and Mariani, C. Evaluation of olive oils through the fatty alcohols, the sterols and their esters by coupled LC-GC. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67: 626-634 (1990)
 40. Pupin, A.M., Toledo, M.C.F. Benzo(a)pyrene in olive oils on the Brazilian market. *Food. Chem.* 55: 185-188 (1996)
 41. Yamajaki, M. Toxin in Food Shokunogakakuseonseo, Japan (1990)

(2003년 9월 9일 접수; 2003년 11월 3일 채택)