

## 유통 올리브유의 잔류 헥산에 대한 연구

김남숙<sup>1</sup> · 이정희<sup>1</sup> · 허옥순<sup>2</sup> · 이기택<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 식품공학과  
<sup>2</sup>대전지방식품의약품안전청

### Study of the Presence of Residual Hexane in Olive Oils

Nam-Sook Kim<sup>1</sup>, Jeung-Hee Lee<sup>1</sup>, Ok-Soon Heo<sup>2</sup> and Ki-Teak Lee<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

<sup>2</sup>Daejeon Korea Food & Drug Administration, Daejeon 302-713, Korea

#### Abstract

The presence and content of residual hexane in the olive oils were studied. Total 41 olive oils of imported and domestic brands, which were labeled as extra virgin and refined (mixed), were collected from the market. For analysis, electronic nose and headspace SPME-GC/MS were used. Electronic nose equipped with 12 metal oxide sensors was used for the discrimination of odor pattern of olive oils against the different concentrations of hexane. From the results, it is assumed that the contents of residual hexane in the collected olive oils were below 5 ppm. For qualitative and quantitative analysis of hexane, polydimethylsiloxane (PDMS) fiber was employed for SPME-GC/MS. In the results, the peak of residual hexane was detected in 8 samples from 41 olive oils. But the detected level was no more than 1 ppm that is under the regulation limit (5 ppm) by Korea Food Additive Code.

**Key words:** olive oil, residual hexane, electronic nose, headspace SPME-GC/MS

#### 서 론

최근 국민소득 향상과 건강에 대한 관심 증대로 다량의 단순불포화지방산을 포함하고, 페놀화합물들을 함유하고 있으며 low-density lipoproteins(LDL)-콜레스테롤을 저하시킨다고 알려진 올리브유의 수입이 증가하고 있다(1). 현재 유통되는 대부분의 올리브유(olive oil)는 스페인, 그리스 등 지중해 연안의 국가에서 수입하고 있으며, 비교적 고가이다(2). 최고급인 extra virgin급은 올리브 과육을 압착 후에 물리적 필터링 등을 한 것이고, 하위등급(정제/혼합)의 올리브유는 압착후의 올리브과육으로부터 유기용매(주로 헥산; hexane)를 이용하여 추출/정제한 것 및 이의 혼합유이다(3). Extra virgin급 올리브유에 하위등급의 올리브유의 의도적 혼합은 엄격히 규제되고 있으나, 재배지의 환경적 오염 및 유통, 포장과정과 올리브과육 내의 대사 등에 의하여 extra virgin급의 올리브유에서 헥산이 검출될 가능성이 있고, 불완전한 정제, 유통 및 포장 과정 등에 의한 하위등급 올리브유에서의 헥산 검출 가능성도 존재한다.

우리나라의 경우 유지성분추출 및 정제를 목적으로 사용되는 유기용매는 식용유지 및 건강보조식품에 한하여 사용할 수 있으며 사용된 유기용매는 최종 제품 전에 반드시 제

거하여 유기용매의 독성으로부터 안전성을 확보하도록 규정하고 있고, 유지의 추출 및 정제에 이용되는 유기용매(헥산)의 잔류 허용량을 5 ppm 이하로 한정하고 있다(3). 미국의 경우에는 헥산, 에틸아세테이트(ethyl acetate), 아세톤(acetone) 등이 제한적으로 추출에 허용되고 있으며 약 10~30 ppm으로 허용된 추출용매의 잔류농도를 규제하고 있다(3,4). 따라서 식품의 안전성 확보에 대한 소비자의 관심 증대에 따라 국내외에 유통되는 올리브유에 비의도적으로 잔류된 헥산의 함량분석을 위한 재현성이 높고 신속한 분석법의 확립이 요구되고 있고, static headspace 방법을 사용한 GC 분석에 의하여 식물유지 성분 중 잔류 헥산의 함량을 측정할 연구 결과가 보고되었다(5). 또한, headspace SPME-GC/MS 분석을 이용하여 다양한 유지류의 종류 및 보관 정도 파악 등에 응용하고 있을 뿐만 아니라, 올리브유의 품질 및 진위여부 구별에 관련된 연구가 수행된 바 있다(6-8).

한편, 전자코(electronic nose)는 내부의 서로 다른 화학적 센서들에서 휘발성분이 전기/화학적 반응을 일으킴으로써 발생하는 각 센서의 감응도를 전기적 신호로 변환시키는 원리에 기초한 분석으로, 이후 수반되는 판별분석(discriminated analysis) 및 주성분분석(principal component analysis)에 의하여 시료 내 휘발성분의 감별 및 시료 간의 전체적인 향

\*Corresponding author. E-mail: ktleee@cnu.ac.kr  
Phone: 82-42-821-6729, Fax: 82-42-822-6729

패턴 비교가 가능하다(9). 사람의 후각 인지 체계를 모방한 전자코 분석이 비교적 비파괴적이면서 신속/편리하게 수행됨에 따라 농산물의 산지 판별이나 우유의 신선도 예측 등 식품 산업 분야에서 품질관리를 목적으로 응용되고 있다. 뿐만 아니라, 전자코 분석 시 향기 패턴 관찰을 위해 일반적으로 수행되는 주성분분석이 식용유지의 산화(oxidation)분석이나 혼합 참기름의 판별 등의 연구를 위해 응용된 바 있다(9,10).

현재, 우리나라에 수입/유통되는 올리브유의 소비가 증가되고 있으나, 이의 잔류용매에 대한 실태조사는 미흡한 실정이다. 따라서 국내에 유통 중인 extra virgin, 혼합/정제 올리브유에 함유된 잔류 헥산의 함량을 조사하기 위해 전자코와 headspace-solid phase microextraction(SPME)법을 사용한 GC/MS 분석방법을 이용하여 잔류량을 정성 및 정량하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

국내에서 유통되는 국내외 브랜드의 extra virgin 올리브유와 정제/혼합 올리브유를 분류, 수집하여 잔류 헥산 정량 분석을 위한 시료로 사용하였다. 2005년 4월과 10월에 걸쳐 1차로 수집한 시료는 총 22종(국내 extra virgin 올리브유 5종, 국외 extra virgin 올리브유 10종, 국내 정제/혼합 올리브유 4종, 국외 정제/혼합 올리브유 3종)이었으며, 2차로 수집한 시료는 총 19종(국내 extra virgin 올리브유 5종, 국외 extra virgin 올리브유 7종, 국내 정제/혼합 올리브유 4종, 국외 정제/혼합 올리브유 3종)으로 모두 41종의 시료를 수집하여 분석에 사용하였다. 2차 시료 수집 시에 1차 수집에서와 같은 브랜드제품을 수집하고자 하였으나, 1차에서 수집된 제품들 중에서 4종의 국외브랜드인 extra virgin급 올리브유의 수집이 불가하였고, 1차 수집에서 포함이 되지 않았던 1종을 2차 수집 시에 포함시켰다. 이후 저온(-4°C) 보관하면서 분석에 사용하였다. 검량선 작성을 위한 표준용액 제조를 위하여 헥산(99.9%)과 헵탄(99.9%)를 구입(Junsei Chemical Co., Ltd., Japan)하여 사용하였다.

### 전자코를 활용한 헥산 잔류 판별

전자코는  $\alpha$ -FOX 3000 Electronic Nose System(Alpha M.O.S., France)으로 센서들은 12개의 metal oxide sensor, 즉 SY/LG, SY/G, SY/AA, SY/Gh, SY/gCTI, SY/gCT, T30/1, P10/1, P10/2, P40/1, T70/2, PA2로 구성되어 있다(11,12). 분석조건은 dry/humid air의 ratio가 20%가 되도록 온도는 36°C, 압력은 5 psi, air flow는 150 mL/min으로 air conditioning unit를 활용하여 설정하였다. 휘발성 성분은 20 mL vial에 시료 2 g을 취해서 각각 3 반복으로 휘발촉진 시간은 20 min, 온도는 60°C, shaking speed는 500 rpm으로 하여 headspace로부터 획득하였다. 여기서 얻은 휘발성 성

분 2 mL의 volume을 65°C 유지되는 syringe에 취해서 0.5 mL/sec의 속도로 injection port에 주입하고 이때 auto injector와 sampler가 이용된다. 분석 간격은 20 min으로 센서가 충분히 안정화를 이룬 다음에 분석이 실행되도록 설정하였다. 휘발성 성분 패턴분석 결과 얻은 각 센서별 감응도 ( $\Delta R_{gas}/R_{air}$ ) 즉, 공기 저항값( $R_{air}$ )에 대한 시료 휘발성 성분의 저항값( $R_{gas}$ )의 변화율로 주성분분석(principal components analysis; PCA)을 실행하여 제1주성분 값 및 제2주성분 값을 구하여 결과를 도출하였다(1).

### Solid phase microextraction-GC/MS를 활용한 잔류량 측정

분석기기는 Saturn 2000 GC/MS(Varian, USA)를 사용하였으며 칼럼은 HP-5 capillary column(cross linked 5% PHME siloxane, 30 m $\times$ 0.32 mm i.d. $\times$ 0.25  $\mu$ m film thickness, Hewlett-Packard, USA)을 사용하였다(1,12). GC 칼럼 온도프로그램은 35°C에서 5분간 유지 후 60°C까지 4°C/min의 비율로, 140°C까지 2°C/min의 비율로, 220°C까지 4°C/min의 비율로 승온시켜, 그 온도에서 4 min간 유지하여 분석하였다. Injector 온도는 250°C로 설정하였고 이송기체는 He를 사용하였다. MS 사용 시 ionization source는 electron ionization(EI mode)으로 전압은 70 eV이고, 40~400 범위에서 scan이 이루어진다. MS의 trap, manifold, transferline temperature는 각각 200°C, 80°C, 200°C로 설정하였으며 휘발성분 포집은 SPME(solid phase microextraction) method를 활용하였다(13,14). 휘발성 성분(잔류 용매 포함) 포집을 위해 두 가지 물질, 즉 carboxen<sup>TM</sup>/polydimethylsiloxane(CAR/PDMS; 75  $\mu$ m, Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA)으로 코팅된 fiber와 polydimethylsiloxane(PDMS 100  $\mu$ m thickness)만으로 코팅된 fiber를 사용하여 헥산 잔류량을 조사하였고, 실험결과에 따라 두 종류의 fiber중에서 PDMS가 코팅된 fiber를 선택하여 이후의 실험을 진행하였다. Fiber로 휘발성 성분을 포집 후 injector에 2 min간 정지시켜서 휘발성분들이 column을 통과하도록 하여 chromatogram을 얻었다. 시료 4 g을 22 mL의 vial에 넣은 후 TFE/silicon septum과 hole cap을 이용하여 밀폐 후 70°C에서 30 min간 stirring bar를 이용하여 시료의 휘발촉진과정 후 발생된 headspace로부터 휘발성 성분들을 포집하였다. GC/MS 분석으로 얻은 mass spectrum을 GC/MS의 software로 내장된 WILEY library(registry of mass spectral data, 6th edition, USA)와 NIST library(mass spectral search program, version 4.5, USA)를 함께 이용하였고, 헥산 표준용액과 비교 확인하여 잔존 용매 성분을 분석하였다.

### 표준용액 제조 및 검량선 작성

전자코 분석을 위하여 혼합/정제 올리브유와 국내외 브랜드 extra virgin급 올리브유 각각 1종, 즉 혼합/정제 올리브유(Table 1의 시료번호 18번)와 extra virgin급 올리브유(국

내 브랜드 시료번호 2번, 국외 브랜드 시료번호 11번)를 선택하고, 이들에 헥산(99.9%)을 0, 5, 10, 15, 20 ppm 농도로 인위적으로 첨가하여 표준용액으로 제조한 후, 전자코 분석을 실행하였다(8,15). Headspace-SPME법 GC/MS 분석을 위한 표준용액 제조를 위하여 정제된 대두유를 30분 동안 질소가스로 충분히 휘발시킴으로써 휘발성분들을 제거한 후 이를 표준용액의 matrix로 사용하였다(8). 이들 matrix에 헥산(99.9%)을 0, 5, 10, 15, 20 ppm의 농도로 준비하였고, 내부표준물질로는 헵탄(99.9%)을 2 µL/20 g의 농도로 첨가하여 표준용액을 제조하였다. 제조된 각 시료를 60, 70, 80°C에서 30 min 동안 휘발축진과정을 통하여 얻은 headspace로부터 휘발성분을 fiber에 흡착한 후 GC/MS 분석을 실행하여 휘발축진 온도에 따른 검량선을 작성하여 분석에 활용하였다.

결과 및 고찰

전자코를 사용한 헥산 잔류 판별

국내에서 유통되는 올리브유에 함유된 잔류 헥산의 함량을 전자코(Alpha M.O.S., France)를 사용하여 판별하였다. 1차로 수집된 5종의 국내 브랜드 extra virgin급, 10종의 국외브랜드 extra virgin급과 7종의 국내외 브랜드인 혼합/정제 올리브유를 대상으로 분석하였다.

표준용액(헥산 0, 5, 10, 15, 20 ppm) 및 표준용액과 5종의 국내 브랜드 extra virgin급 올리브유를 전자코를 이용하여 분석한 후 얻은 PCA 결과를 Fig. 1의 A와 B에 각각 나타내었다. Fig. 1A에서 전체적인 구분 정도를 설명하는 discrimination index가 95를 나타내었고, 제1주성분 값의 기여율은 94.52%를 나타내며 헥산의 농도가 증가할수록 제1주성분 값이 negative값에서 positive값으로 이동하는 경향을 보였다.

따라서 Fig. 1A에 제시된 바와 같이, 국내 브랜드 extra virgin급 올리브유에 함유된 헥산의 유무 및 농도에 따라 전자코로 구분할 수 있다고 사료된다. 한편, 사용된 표준용액과 5종의 국내 브랜드 extra virgin급 올리브유의 PCA를 같이 보았을 때, Fig. 1B에서 보는 바와 같이 헥산 0 ppm 주위에 5종 모두가 위치함을 볼 수 있었으며, 헥산 5 ppm을 포함한 10, 15, 20 ppm과 구분되었다.

국외 브랜드 extra virgin급 올리브유의 경우도 비슷하였다. 판별에 사용된 표준용액(Fig. 2A)의 경우 헥산(99.9%)의 농도에 따라 discrimination index가 99를 나타내며 서로 구분되었고, 이때 국내산 extra virgin급 올리브유로 제조한 표준용액에서의 경향과 마찬가지로 헥산의 함량이 높을수록 제1주성분 값이 negative에서 positive로 이동하는 경향을 보였다. 사용된 표준용액과 10종의 국외 브랜드 extra virgin급 올리브유의 PCA를 같이 보았을 때, Fig. 2B에서 보는 바와 같이 헥산 0 ppm 주위에 10종 모두가 위치함을 볼 수 있었으며, 헥산 5 ppm을 포함한 10, 15, 20 ppm과 구분되었다.

마지막으로 혼합/정제 올리브유를 이용하여 제조한 표준용액의 PCA결과(Fig. 3A), discrimination index가 94, 제1주성분 값의 기여율은 98.89%로써 앞선 다른 경우와 마찬가지로 헥산의 농도가 높을수록 제1주성분 값이 negative에서 positive로 이동하는 경향을 나타내며 서로 구분되었다. 사용된 표준용액과 7종의 국내외 브랜드 혼합/정제 올리브유의 PCA를 같이 살펴보았을 때, Fig. 3B에서 보는 바와 같이 앞선 다른 경우들처럼 헥산 0 ppm 주위에 7종 모두가 위치함을 볼 수 있었으며, 헥산 5 ppm을 포함한 10, 15, 20 ppm과 구분되었다.

따라서 전자코를 이용하여 올리브유에 함유된 헥산의 존

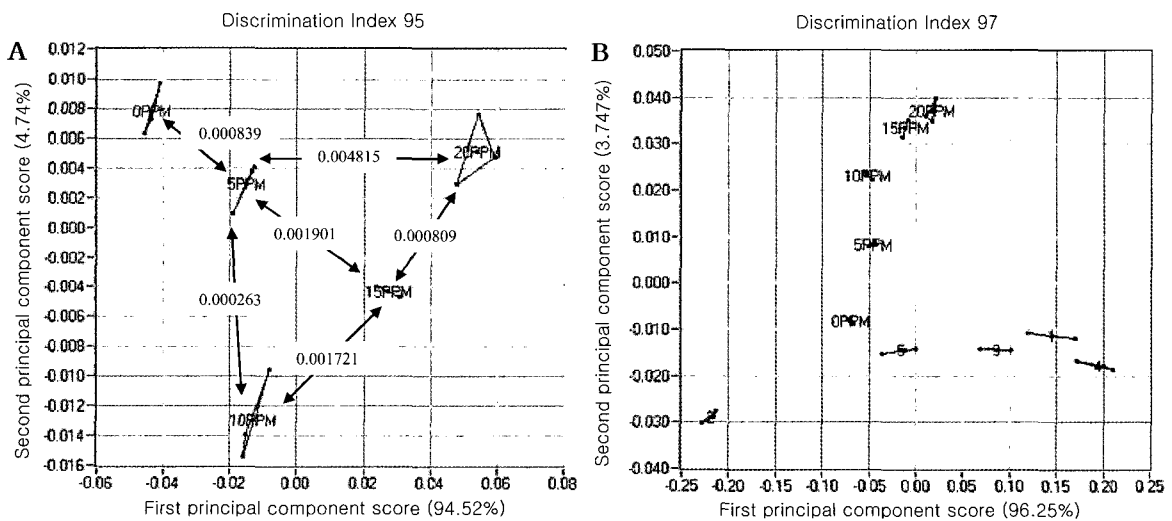
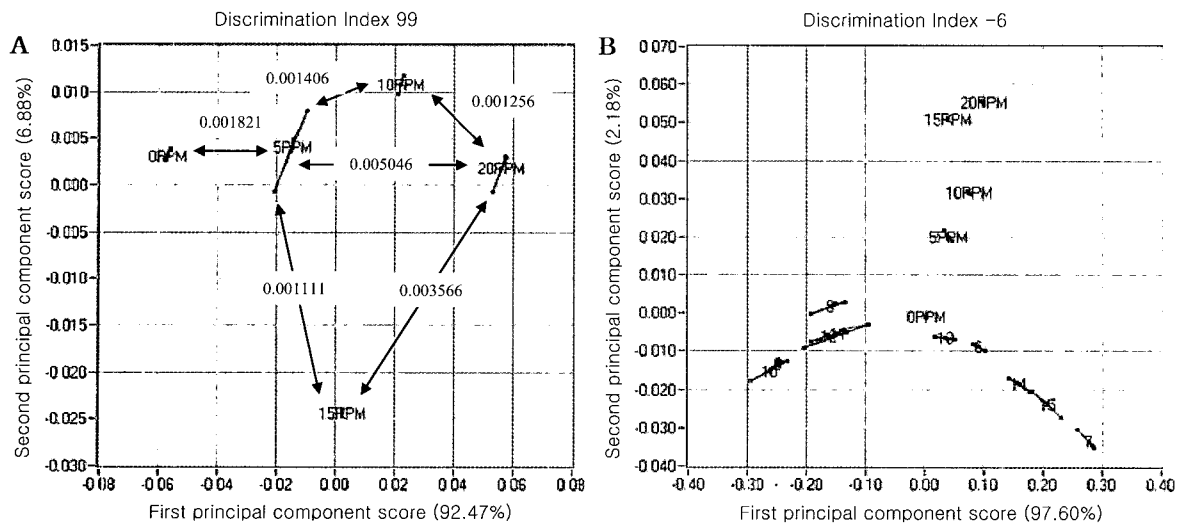


Fig. 1. Principal component analysis (PCA) profiles from electronic nose on the standards and the extra virgin olive oils (domestic brand).

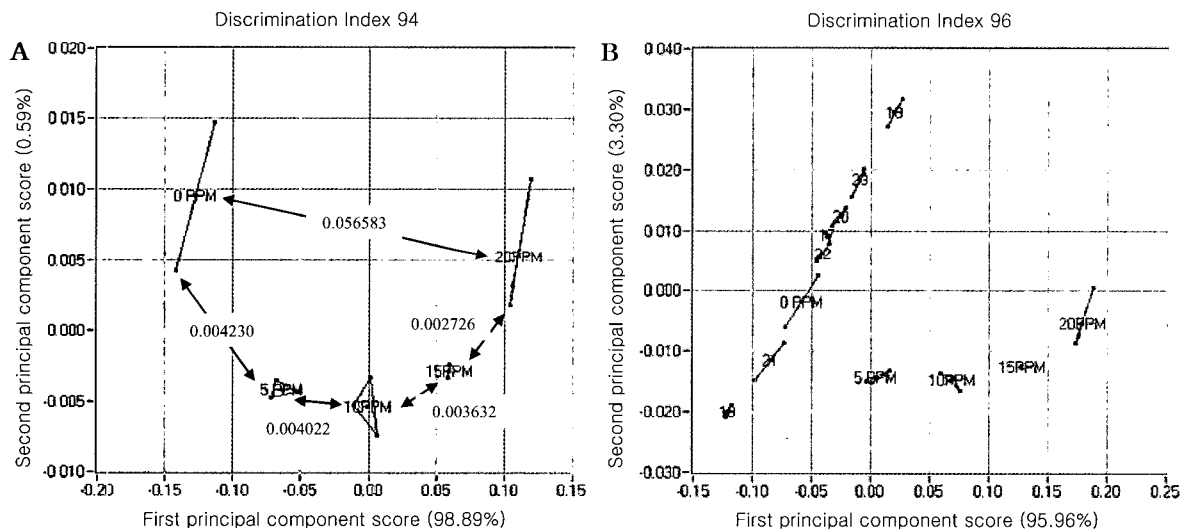
A: standards based on sample no. 2 olive oil with different hexane concentrations (0, 5, 10, 15, 20 ppm).

B: the extra virgin olive oils (domestic brand, sample no. 1~5) with standards.



**Fig. 2. Principal component analysis (PCA) profiles from electronic nose on the standards and the extra virgin olive oils (imported brand).**

A: standards based on sample no. 11 olive oil with different hexane concentrations (0, 5, 10, 15, 20 ppm).  
 B: the extra virgin olive oils (imported brand, sample no. 6~15) with standards.



**Fig. 3. Principal component analysis (PCA) profiles from electronic nose on the standards and the refined (mixed) olive oils (domestic and imported brand).**

A: standards based on sample no. 18 olive oil with different hexane concentrations (0, 5, 10, 15, 20 ppm).  
 B: the refined (mixed) olive oils (domestic and imported brand, sample no. 17~23) with standards.

재 유무 및 농도를 예측할 수 있을 것으로 사료되며, 위 결과로 1차 수거된 국내에 유통 중인 5종의 국내 브랜드 extra virgin급, 10종의 국외브랜드 extra virgin급과 7종의 국내의 브랜드인 혼합/정제 올리브유의 경우 핵산의 잔류 함유량은 잔류되어 있지 않거나, 또는 잔류되어 있다고 하더라도 국내 허용치인 5 ppm 미만으로 예측되었다. 전자코는 분석시간이 상대적으로 짧고, 비파괴적 분석법으로 이와 같은 방법에 따라 올리브유를 비롯한 다른 유지시료의 유기용매, 특히 핵산의 존재유무 및 함량 판별이 비교적 간편하게 알 수 있을 것이라고 사료된다. 이에 따라 보다 정확한 정량적인 결

과를 위하여 SPME를 이용한 GC/MS를 이용하여 분석하였다.

GC/MS분석을 위한 SPME fiber 선정 및 검량선 작성  
 본 연구에의 이용에 적합한 SPME fiber를 선택하기 위하여 두 개의 물질 carboxen™(CAR)/polydimethylsiloxane (PDMS)로 코팅된 fiber와 polydimethylsiloxane(PDMS)만으로 코팅된 fiber를 사용하여 핵산 잔류량을 검출, 확인하였다(Fig. 4).

그 결과 CAR/PDMS fiber를 사용하여 분석하였을 경우, 올리브유 특유의 휘발성분, 특히 acetic acid들이 흡착되어서 목적으로 하는 핵산 peak와 겹쳐지는 문제점이 관찰되었다.

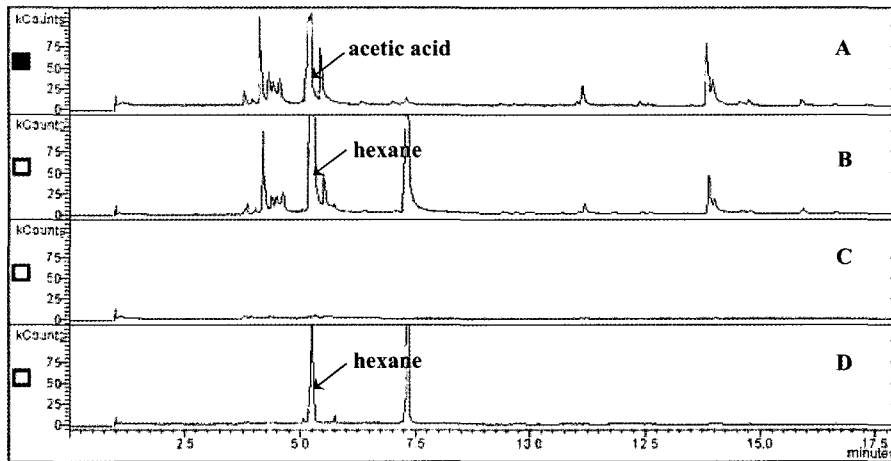


Fig. 4. Chromatograms of olive oils analyzed by GC/MS with different SPME fibers. A: CAR/PDMS fiber+hexane 0 ppm, B: CAR/PDMS fiber+hexane+heptane, C: PDMS fiber+hexane 0 ppm, D: PDMS fiber+hexane+heptane.

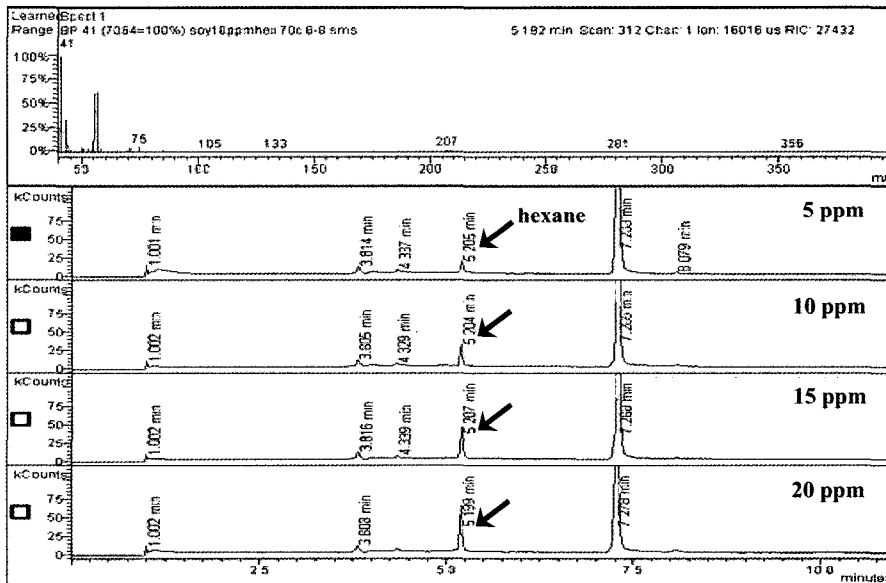


Fig. 5. Mass spectrum and chromatograms of hexane standards (5, 10, 15, and 20 ppm) using SPME-GC/MS.

따라서 다른 보고에서 제시한 바와 같이 비극성 화합물에 높은 흡착성을 보이는 PDMS로 코팅된 fiber를 사용하여 잔류 헥산량 조사에 이용하는 것이 적절한 것으로 사료되었다 (13,14). 검량선 작성을 위하여 대두유에 헥산(99.9%) 0, 5, 10, 15, 20 ppm의 농도로 준비하였고, 내부표준물질로 헵탄(99.9%)를 2  $\mu$ L/20 g의 농도로 첨가하여 표준용액을 제조하였다. 준비된 각각의 시료를 60, 70, 80°C에서 같은 시간(30 min) 동안 휘발추진과정을 통하여 얻은 headspace로부터 휘발성분을 fiber에 흡착한 후 GC/MS 분석을 실행하여 휘발추진 온도에 따른 검량선을 각각 준비하였다.

SPME-GC/MS 분석 결과 헥산의 peak는 5.2 min(retention time)에서 관찰되었으며 그 mass spectrum은 Fig. 5에 제시하였다. 헥산 및 헵탄을 이용한 내부표준법으로 작

성한 검량선(Fig. 6)의  $R^2$ 은 0.9841(60°C), 0.9999(70°C) 및 0.9896(80°C)으로 휘발추진 온도에 따라 다소 차이를 보였다. 따라서 본 연구에서는  $R^2$ 이 99.9%로 가장 재현성이 높게 나타난 70°C 휘발추진과정에서 얻은 검량선을 활용하여 이를 시료 내 함유된 잔류 헥산의 검출 및 정량에 이용하였다.

#### Headspace-GC/MS법을 이용한 올리브유의 잔류 헥산의 정성과 정량

국내에 유통되는 국내외 브랜드의 extra virgin급과 혼합/정제 올리브유에 함유된 잔류 헥산의 정량을 headspace-GC/MS를 이용하여 분석하였으며 분석한 올리브유의 목록과 검출여부에 대한 결과를 Table 1에 제시하였다. 시료의 휘발성 화합물을 SPME 방법을 이용하여 흡착한 후 GC/

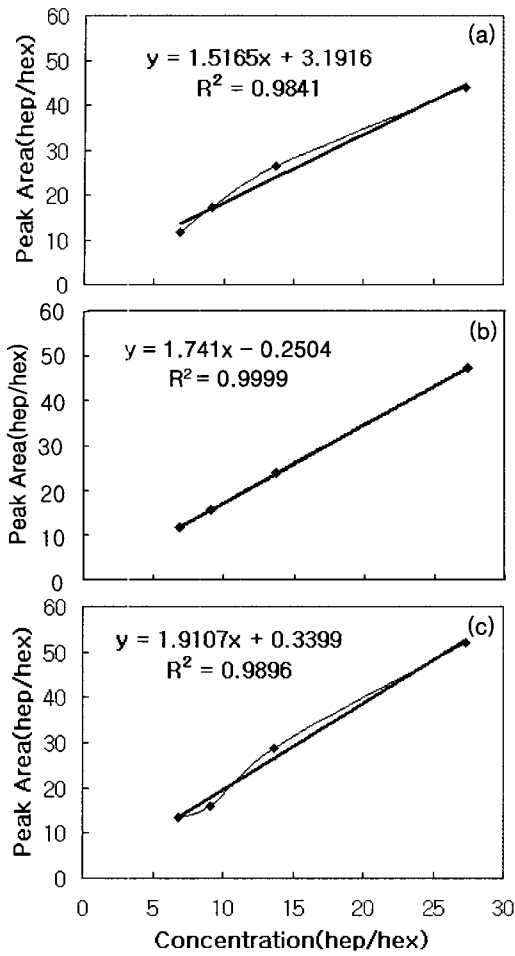


Fig. 6. Standard curves of hexane analyzed by SPME-GC/MS incubated at 60°C (a), 70°C (b) and 80°C (c), respectively.

MS를 이용하여 hexan peak의 정성 및 정량을 수행하였다(2,8). SPME-GC/MS 방법으로 각각 2회 반복하여 분석한 결과 (Table 1), 1차로 수집한 총 22개(5종의 국내 브랜드 extra

Table 1. The list of commercial olive oils for analyzing residual hexane

Sample no.	Place of origin & details in the label <sup>1)</sup>	Detection of residual hexane <sup>2)</sup>	
		1st	2nd
Extra virgin olive oils (domestic brand)			
1	Spain - E 99.9%	no	no
2	Spain - E 100%	no	no
3	Spain - E 100%	yes	no
4	Spain - E 100%	no	no
5	Spain - E 100%	yes	no
Extra virgin olive oils (imported brand)			
6	Italy - E 100%	no	no
7	Spain - E 100%	no	no
8	Greece, Creta - E 100%	no	yes <sup>3)</sup>
9	Greece, Creta - E 100%	no	* <sup>3)</sup>
10	Greece, Creta - E 100%	no	*
11	Greece, Creta - E 100%	no	*
12	Tunisia - E 100%	yes	no
13	Italy - E 100%	no	no
14	Spain - E 100%	no	no
15	France - E 100%	no	*
16	Italy - E 100%	*	no
Refined (mixed) olive oils (domestic brand)			
17	Spain - R 89.99%+E 10%	no	no
18	Spain - R 90%+E 10%	no	no
19	Spain - R 90%+E 10%	yes	no
20	Spain - R 90%+E 10%	yes	no
Refined (mixed) olive oils (imported brand)			
21	Italy R 100%	yes	no
22	Italy - R 85%+E 15%	no	no
23	Spain - R 80%+E 20%	no	yes

<sup>1)</sup>R means refined olive oil. E means extra virgin olive oil.  
<sup>2)</sup>Detection of residual hexane in olive oils collected at 1st and 2nd time by SPME-GC/MS.  
<sup>3)</sup>Olive oils could not be collected at the time of each analysis.

virgin급, 10종의 국외 브랜드 extra virgin급, 4종의 국내 브랜드인 혼합/정제 올리브유, 3종의 국외 브랜드인 혼합/정제 올리브유)의 올리브유 중 총 6개(국내브랜드 extra virgin

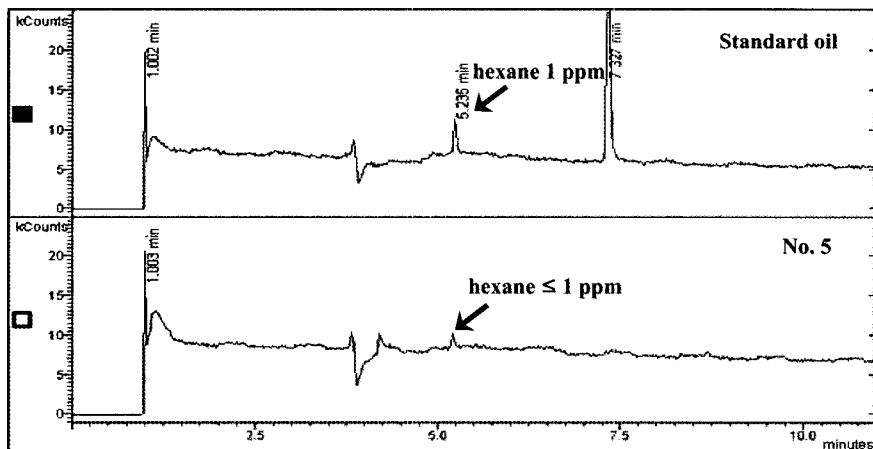


Fig. 7. The comparison of hexane peaks between hexane 1 ppm (standard) and the sample no. 5 (domestic brand of extra virgin olive oil).

급 올리브유 2종, 국외 브랜드 extra virgin급 올리브유 1종, 국내 혼합/정제 올리브유 2종, 국외 혼합/정제 올리브유 1종)의 시료에서 모두 Fig. 7의 예와 같이 5.2 min(retention time) 근처에 헥산 peak가 확인되었다. 확인된 peak의 spectrum을 표준용액 및 MS에 탑재된 library들과 비교/확인한 결과 peak는 헥산이었고, 이미 획득한 검량선을 바탕으로 검출된 헥산의 양을 계산한 결과, 국내 규정한계농도(5 ppm) 이하인 1 ppm 이하(0.3~0.8 ppm)의 범위를 가지는 것으로 확인되었다(Fig. 7). 한편, 2차로 수집한 총 19개(국내 브랜드 extra virgin급 올리브유 5종, 국외 브랜드 extra virgin급 올리브유 7종, 국내 혼합/정제 올리브유 4종, 국외 혼합/정제 올리브유 3종)의 올리브유 분석 결과에서는 총 2개(국외 브랜드 extra virgin급 올리브유 1종, 국외 브랜드인 혼합/정제 올리브유 1종)에서 헥산 peak가 검출되었으나, 이는 1차 수집된 올리브유들의 결과와 마찬가지로 규정한계 이하(1 ppm 이하)의 농도인 것으로 확인되었다. 따라서 미량(1 ppm 미만)으로 존재하고 있는 헥산의 검출은 위에 제시한 방법으로 가능하였고 국내에 유통 중인 국내외브랜드 올리브유에 대한 헥산 정량 결과, 대부분의 올리브유들에서는 헥산 자체가 검출되지 않았고, peak가 검출된 일부 올리브유 제품에서도 검출량은 유기용매(헥산)의 잔류 허용량인 5 ppm 이하였다.

## 요 약

국내에서 유통되는 국내외 브랜드의 extra virgin급과 정제/혼합 올리브유에 잔류된 헥산의 함량을 측정하기 위하여 신속하고 간편한 headspace법을 이용한 전자코( $\alpha$ -FOX 3000, Alpha M.O.S., France)를 이용하여 분석하였으며, headspace-SPME 법을 사용한 GC/MS 분석방법을 이용하여 정량하였다. 전자코 분석결과, 올리브유에 함유된 헥산의 존재 유무 및 농도를 예측할 수 있을 것으로 사료되었으며, 1차로 수거된 국내에 유통 중인 5종의 국내 브랜드 extra virgin급, 10종의 국외브랜드 extra virgin급과 7종의 국내외 브랜드인 혼합/정제 올리브유의 경우 헥산의 잔류 함유량은 잔류되어 있지 않거나, 잔류되어 있다고 하더라도 국내 허용치인 5 ppm 미만으로 예측되었다. 잔류 헥산을 정량하기 위하여 polydimethylsiloxane(PDMS)으로 코팅된 fiber를 사용한 headspace SPME-GC/MS를 사용하였다. 이때 시료의 headspace 산출을 위한 최적의 휘발촉진 온도를 선정하기 위하여 각 온도별 검량선 작성한 결과  $R^2$ 값이 99.99%로 가장 재현성이 높을 것으로 판단되는 70°C에서 30 min 동안의 휘발촉진과정을 통하여 휘발성분을 fiber에 흡착하였다. 1차로 수집한 총 22개의 올리브유 중 총 6개의 시료에서 헥산이 검출되었고, 2차로 수집한 총 19개의 올리브유에서는 총 2개의 시료에서 헥산이 검출되었으나, 검출된 잔류 헥산의 양은 모두 국내 규정한계농도(5 ppm) 이하인 1 ppm 이하인 것

로 확인되었다.

## 감사의 글

본 연구는 2005년 대전지방식품의약품안전청 연구비 지원에 의해 수행한 결과이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

## 문 헌

1. Lee JH, Kim MR, Kim IH, Kim H, Shin JA, Lee KT. 2004. Physicochemical and volatile characterization of structured lipids from olive oil produced in a stirred-tank batch reactor. *J Food Sci* 69: 89-95.
2. Downey G, McIntyre P, Davies AN. 2002. Detecting and quantifying sunflower oil adulteration in extra virgin olive oils from the eastern mediterranean by visible and near-infrared spectroscopy. *J Agric Food Chem* 50: 5520-5525.
3. Korea Food & Drug Administration. 2005. Food Additives Code.
4. Korea Food & Drug Administration. 2006. Food Additive data-base. <http://rndmoa.kfda.go.kr:9020/index.html>.
5. Kumar N, Gow JG. 1994. Residual solvent analysis by headspace gas chromatography. *J Chromatogr A* 667: 235-240.
6. Vichi S, Castellote AI, Pizzale L, Conte LS, Buxaderas S, Lopez-Tamames E. 2003. Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. *J Chromatogr A* 983: 19-33.
7. Kanavouras A, Kiritsakis A, Hernandez RJ. 2005. Comparative study on volatile analysis of extra virgin olive oil by dynamic headspace and solid phase micro-extraction. *Food Chem* 90: 69-79.
8. Contini M, Esti M. 2006. Effect of the matrix volatile composition in the headspace solid-phase microextraction analysis of extra virgin olive oil. *Food Chem* 94: 143-150.
9. Yang YM, Han KY, Noh BS. 2000. Analysis of lipid oxidation of soybean oil using the portable electronic nose. *Food Sci Biotechnol* 9: 146-150.
10. Shin JA, Lee KT. 2003. The identification of blended sesame oils by electronic nose. *Korean J Food Sci Technol* 35: 648-652.
11. Intelligent electronic nose. 1998. *Fox user manual*. 2nd ed. Alpha M.O.S., SA, France.
12. Lee JH, Sung TH, Lee KT, Kim MR. 2004. Effect of gamma-irradiation on color, pungency, and volatiles of Korean red pepper powder. *J Food Sci* 69: 585-592.
13. Mildner-Szkudlarz S, Jele HH, Zawirska-Wojtasiak R, Wsowicz E. 2003. Application of headspace-solid phase microextraction and multivariate analysis for plant oils differentiation. *Food Chem* 83: 515-522.
14. Jele HH, Obuchowska M, Zawirska-Wojtasiak R, Wsowicz E. 2000. Headspace solid-phase microextraction use for the characterization of volatile compounds in vegetable oils of different sensory quality. *J Agric Food Chem* 48: 2360-2367.
15. Garcia-Gonzalez DL, Barie N, Rapp M, Aparicio R. 2004. Analysis of virgin olive oil volatiles by a novel electronic nose based on a miniaturized SAW sensor array coupled with SPME enhanced headspace enrichment. *J Agric Food Chem* 52: 7475-7479.

(2006년 8월 11일 접수; 2006년 11월 27일 채택)