

## 국내 유통되는 퓨어 및 정제 올리브유의 이화학적 특성 및 향기 분석

남하영<sup>1</sup> · 이주운<sup>2</sup> · 홍장환<sup>3</sup> · 이기택<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 식품공학과

<sup>2</sup>한국원자력연구원 방사선과학연구소 방사선식품생명공학팀

<sup>3</sup>네오메가(주)

### Analysis of Physicochemical Characterization and Volatiles in Pure or Refined Olive Oils

Ha-Young Nam<sup>1</sup>, Ju-Woon Lee<sup>2</sup>, Jang-Hwan Hong<sup>3</sup>, and Ki-Teak Lee<sup>1\*</sup>

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

<sup>2</sup>Team for Radiation Food Science & Biotechnology, Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongseup 580-185, Korea

<sup>3</sup>Neomega Corp., Chungnam National University TBI Center 302, Daejeon 305-764, Korea

#### Abstract

Seven selected commercial pure or refined olive oils were obtained from the market, and their physicochemical properties and volatile characterizations were investigated. Fatty acid profiles of the analyzed olive oils showed oleic (61.2~74.7 mole%), palmitic (10.2~16.8 mole%), linoleic (9.4~18.0 mole%), stearic (1.9~3.0 mole%), palmitoleic (0.7~2.4 mole%) and linolenic acid (0.5~0.9 mole%). According to Hunter's color measurement, pure or refined olive oils showed L\* value of 92.2~99.0, a\* value of -22.2~-3.2, and b\* value of 18.5~55.0. Their total phenol contents ranged from 1.9 to 13.3 mg/100 g while  $\alpha$ -tocopherol content showed 7.91~13.88 mg/100 g. Oxidation stability of the pure or refined olive oils were observed by Rancimat. The induction period ranged from 17.37 to 34.72 hr while their POV were 6.83~20.31 meq/kg oil. Electronic nose and gas chromatograph-mass spectrometry with head-space solid phase microextraction were applied to identify and discriminate the volatile compounds and flavors in pure or refined olive oils, respectively.

**Key words:** pure or refined olive oil, Rancimat, volatile compounds, electronic nose, SPME GC-MS

#### 서 론

올리브유(*Olea europaea* L. Oleaceae)는 스페인, 이태리, 그리스, 튀니지 등의 지중해 연안지역에서 주로 생산되며(1) 올리브 과육에서 채취한 연녹색의 독특한 풍미를 갖고 있는 불건성유로 비중 0.914~0.929(15°C), 굴절률 1.4654~1.4683(25°C), 비누화가 185~197, 요오드 값 70~90의 성질을 나타낸다고 알려져 있다(2). 특히 올리브유는 다른 식물성유에 비해 단일불포화지방산(monounsaturated fatty acid)을 많이 함유하고 있어(약 65% 이상), 혈중의 나쁜 콜레스테롤인 LDL cholesterol을 낮추어 동맥경화, 심장병 등 성인병 예방에 효과적이며, 또한 천연 산화방지 물질인 tocopherol, polyphenol 등을 함유하고 있어 노화방지효과 등이 있는 것으로 알려져 있다(3). 이러한 이유로 국내의 올리브유 시장은 2000년 이후 급속히 시장이 확대되면서 2006년 약 1002억원의 규모를 보이고 있다(4). 우리나라에서도 최근 샐러드유,

이태리 등 서양요리, 부침용 등으로써 올리브유의 사용범위가 확대되어지고 있고, 그에 따라 수입되는 올리브유의 종류도 다양하다. 비교적 고가인 엑스트라 버진급 올리브유(extra virgin olive oil)는 올리브과육으로부터 추출되는 오일의 변질을 방지하는 온도 조건에서 압착하며 얻는다. 압착 후의 올리브과육(pomace)에서 고온, 화학처리의 정제과정을 거쳐 만든 것이 정제 올리브유이고, 이를 엑스트라 버진급 올리브유 등과 혼합하여 만든 것이 퓨어 올리브유(pure olive oil)이다. 보통 국내에서 구입할 수 있는 것은 엑스트라 버진과 퓨어등급인데 엑스트라 버진급은 샐러드유로 주로 적합하며 올리브유 특유의 영양소들을 파괴 없이 섭취할 수 있다. 하지만 퓨어급의 올리브유는 샐러드유로 사용되기보다는 튀김이나 부침용으로 사용하기에 더 적합하다. 일반적으로 퓨어 올리브유는 향이 약하고 맛도 부드러우며 값이 저렴해서, 열을 가하여 조리하는 음식에는 식용유 대체유로 퓨어 올리브유가 적합하다. 이에 따라 퓨어 올리브유의

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

실용성이 높아지고, 소비자의 관심과 사용이 급증하고 있고 이들에 대한 품질연구도 필요할 것으로 사료되며, 이를 통해 엑스트라 버진급과 퓨어급의 올리브유, 올리브 박유를 구별하여 혼합의 유무를 검출하거나 주로 식용으로 부적합한 엑스트라 버진급 올리브유를 검출할 수 있을 것으로 기대된다. 국내에서 올리브유에 대한 연구는 Kim(5)의 올리브유, 옥수수유, 대두유, 해바라기유를 첨가한 저지방 소시지 개발에 관한 연구, Kim 등(6)의 국내 유통되는 올리브유의 품질특성 실태조사, Nam과 Lee(7)의 유통 압착올리브유의 이화학적 특성 등의 비교연구가 있고, 퓨어 및 정제 올리브유의 품질을 결정짓는 요인들에 대한 연구는 부족한 실정이다.

이에 본 연구에서는 국내 유통되는 국내외 브랜드 퓨어 및 정제 올리브유의 지방산 조성, 색도분석, 총 페놀함량, 토코페롤 함량 조사와 POV(과산화물가; peroxide value), rancimat method에 의한 산화 안정성을 비교하였고, GC/MS를 이용하여 이들의 향기 성분을 조사하였으며 향의 패턴을 전자코로 측정, 비교하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에 사용된 재료는 국내에서 유통되는 국내외 브랜드의 올리브유 중 퓨어 및 정제 올리브유 7종을 2005년 9월에 대전시 서구 대형 할인점(E사)에서 구입하여 -4°C에 저온 보관하면서 분석시료로 사용하였고, 각각의 시료 정보를 Table 1에 제시하였다. 표준물질로 사용된 heptadecanoic acid,  $\alpha$ -tocopherol, folin-ciocalteu's phenol reagent, gallic acid와 위치별 지방산 조성을 분석하기 위한 pancreatic lipase(from hog pancreas), 담즙산염은 Sigma사(Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, USA)로부터 구입하였고, 기기분석에 사용된 용매는 모두 HPLC grade(J.T.Baker, Phillipsburg, NJ, USA)이었다.

### Pancreatic lipase analysis

퓨어 및 정제 올리브유의 sn-2과 sn-1,3 위치의 지방산 조성 분석을 위하여 pancreatic lipase에 의한 가수분해를 실시하였다. 시료 7 mg에 1 M Tris-HCl buffer(pH 7.6) 7 mL, 0.05% 담즙산염 1.75 mL, 2.2% CaCl<sub>2</sub>, 0.7 mL 및 pan-

creatic lipase 7 mg을 첨가 후 37°C 항온수조에서 3분 가운 진탕 1분을 3~4회 반복하였다. 그 후 diethyl ether 2 mL 첨가 진탕하고 위층만 분리하여 sodium sulfate anhydrous column을 이용하여 수분 및 불순물을 제거한 후 n-hexane, diethyl ether, acetic acid의 50:50:1 부피 비 전개용매를 사용 TLC(10×10 cm, Merck, Germany) 분석하였고, 표준물질인 2-monoolein 및 1,2-diolein(Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, USA)를 전개하여 얻어진 R<sub>f</sub> 값을 기준으로 R<sub>f</sub> 값이 0.03인 2-MAG을 분리하였다(8).

### 지방산 조성 분석

퓨어 및 정제 올리브유 0.1 g과 TLC를 통해 분리된 2-MAG에 6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 함유한 methyl alcohol 3 mL를 넣고, 내부표준물질로써 heptadecanoic acid(1 mg/mL in n-hexane) 50  $\mu$ L을 넣은 후 진탕시켜 70°C dry oven에서 1시간 동안 methylation하였다. 그 후 n-hexane 2 mL를 넣어서 다시 진탕한 후 n-hexane층을 취해 sodium sulfate anhydrous column를 통과시킨 후 GC로 분석하였다. GC(Hewlett-Packard 6890 series, PA, USA) 분석을 위한 column은 Supelcowax<sup>TM</sup>-10(60 m×0.25 mm i.d.×0.25  $\mu$ m film thickness, Supelco, PA, USA)을 사용하였으며 주입 온도는 250°C, 검출기는 260°C로 설정된 flame ionized detector(FID)를 사용하였으며, carrier gas는 52.5 mL/min 유속의 N<sub>2</sub>를 사용하였다. 또한 승온프로그램을 위한 column oven 온도는 100°C에서 5분간 유지시킨 후 220°C까지 분당 4°C씩 증가시켜 220°C에서 20분간 유지시켰다. 시료를 GC에 1  $\mu$ L 주입하여 지방산 분석을 실시하였으며 constant flow mode를 이용하였고, 이때 split ratio는 50:1이었다. 한편 sn-1,3 조성 계산은 Fomuso와 Akoh(9)가 제시한 계산식 sn-1,3(%)=(3TAG-sn-2)/2에 준하여 구하였고, 이때 TAG는 유지 전체의 지방산 조성 각각의 함량을 의미한다.

### 색도분석

퓨어 올리브유의 색도는 색차계(Color Techno System Corp, Tokyo, Japan)에 의해 Hunter 체계에 근거한 시료의 L\*(0/100 lightness/darkness), a\*(+/-, redness/greenness) 및 b\*(+/-, yellowness/blueness)를 3회 반복 측정하여 평균 값을 구함으로써 측정하였고, 증류수를 기준물질로 하여 total color difference( $\Delta E$ )값을 구하였다. Total color difference( $\Delta E$ ) 계산식은 아래와 같다.

$$\text{Total color difference } (\Delta E) = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

### $\alpha$ -토코페롤 함량, 총 페놀함량 분석

25 mL vial에 60 mg의 시료와 10 mL의 hexane을 가하고 PTFE syringe filter(25 mm, 0.2  $\mu$ m, Whatman, USA)를 이용하여 여과시킨 후 HPLC(Hewlett Packard 1100 series, USA)를 이용,  $\alpha$ -토코페롤 함량을 분석하였다. UV detector(UV 730D, Younglin Acme, Anyang, Korea)의 파장

Table 1. Description of the pure or refined olive oils

	Brand	Place of origin	Composition
Domestic	olive1	Spain	R 90%+E 10% <sup>1)</sup>
	olive2	Spain	R 90%+E 10%
	olive3	Spain	R 90%+E 10%
	olive4	Spain	R 90%+E 10%
Imported	olive5	Italy	R 100%
	olive6	Italy	R 100%
	olive7	Spain	R 80%+E 20%

<sup>1)</sup>R means refined olive oil. E means extra virgin olive oil.

은 295 nm로 설정하였으며, column은 LiChrosorb DIOL(5  $\mu\text{m} \times 3 \times 100$  mm, Varian, USA)을 사용하였다. 시료를 10  $\mu\text{L}$  주입하였으며, 1 mL/min 유속 조건에서 n-hexane : acetic acid, 1000:1 비율의 이동상을 등용리로 하여 25분간 분석하였다. 올리브유  $\alpha$ -토코페롤 함량은 토코페롤 표준물질(Sigma, St. Louis, MO, USA)로 얻은 외부표준곡선을 작성하여 정량하였다. 퓨어 및 정제 올리브유의 페놀성 물질은 folin-ciocalteu method(10)에 의해 추출하였고, 올리브유 추출물에 함유되어있는 총 페놀함량을 Folin-Dennis method에 의해 정량하였다(11). 표준물질로는 gallic acid(Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, USA)를 0, 0.5, 1, 2, 4, 8 mg/10 mL(of 10% methanol)의 농도로 시료와 같은 조건에서 작성한 standard curve를 이용하여 환산하였고, 시료당 2회 반복 실험한 결과의 평균값을 제시하였다.

#### POV 측정 및 Rancimat 분석

250 mL 삼각플라스크에 퓨어 올리브유를 각각 1 g씩 담고 AOCS(12)에서 제시된 방법에 준하여 초기 POV를 측정하였고, 각각 2회 반복 측정으로 획득한 분석치를 평균값으로 나타내었다. 산화안정도를 알아보기 위해 자동산화 측정기인 rancimat(Rancimat 743, Metrohm, Herisau, Switzerland)을 사용하여 각각의 시료를 3 g씩 reaction vessel에 취하여 시료의 온도는 100°C, gas flow rate는 20 L/hr의 조건에서 퓨어 및 정제 올리브유의 산화속도를 측정하였다.

#### SPME-GC/MS 분석

분석기기는 Saturn 2000 GC/MS(Varian, USA)를 사용하였고, 분석에 사용된 컬럼은 HP-5 capillary column(cross linked 5% diphenyl and 95% dimethylpolysiloxane; 30 m  $\times$  0.32 mm i.d.  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$  film thickness, Hewlett-Packard, Santa Clara, CA, USA)이었다. Column 온도는 35°C에서 5분간 유지 후 60°C까지 4°C/min의 비율로, 140°C까지 2°C/min의 비율로, 220°C까지 4°C/min 비율로, 260°C까지 15°C/min 비율로 증가시켰으며 그 온도에서 4분간 유지시켰다. Injector 온도는 260°C이었고 이송기체는 헬륨이었다. 질량분석기에서 ionization source는 electron ionization(EI mode)로 전압은 70 eV, 180°C이었다. 향기성분 포집은 solid-phase microextraction(SPME) 방법을 사용하였고(13), fiber는 polydimethylsiloxane/divinylbenzene(PDMS/DVB, 65  $\mu\text{m}$  thickness, Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA)로 코팅된 것을 이용하였다. 향을 포집 후 injector에 5분간 정치시켜서 휘발성분이 컬럼을 통과하도록 하여 크로마토그램을 얻었다. 시료의 향기성분은 4 g의 시료를 25 mL의 vial에 넣은 후 septum과 hole cap을 이용하여 밀폐 후 50°C에서 10분간 heating 시켜, 향의 발생을 촉진한 후 headspace로부터 포집하였다. 분석 결과 얻어진 mass spectrum을 GC/MS 소프트웨어로 내장된 WILEY library(Registry of mass spectral data, 6th edition, USA)와 NIST li-

brary(Mass spectral search program, version 4.5, USA)로 함께 이용하였고, 또한 이미 보고된 연구결과와 비교확인하여 향 성분을 분석하였다.

#### 전자코를 이용한 향기패턴분석

향기패턴 분석에 이용된 전자코( $\alpha$ -Fox 3000 Electronic Nose System, Alpha M.O.S., Toulouse, France)는 12개의 metal oxide sensor(MOS)로 구성되어있어 특정향기 또는 냄새 성분이 SY/LG, SY/G, SY/AA, SY/Gh, SY/gCTI, SY/gCT, T30/1, P10/1, P10/2, P40/1, T70/2, PA2 센서로부터 사람의 후각인지 체제를 모방한 판별분석, 주성분분석 등의 분석을 통하여 패턴 지어져 냄새를 구분한다(14). 분석 조건은 dry/humid air의 비율이 20%가 되도록 온도는 36°C, 압력은 5 psi, air 흐름은 150 mL/min으로 air conditioning unit를 활용하여 설정하였다. 시료 2 g을 20 mL vial에 취해서 각각 3반복으로 온도는 50°C, 600 rpm으로 진탕시키면서 30분 동안 향을 발생시켜, headspace로부터 포집하고 2.5 mL의 volume이 auto sampler에 의해 55°C 유지되는 gas syringe에 취해진 후 0.5 mL/sec의 속도로 injection port에 주입되었다. Acquisition은 120초간 이루어졌으며 시료간의 delay time은 30분으로 센서가 충분히 안정화 후 다음 분석을 실행하였다. 향기패턴분석 결과 얻은 각 센서의 감응도 ( $\Delta R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$ ) 즉, 공기 저항값( $R_{\text{air}}$ )에 대한 시료 휘발성 성분의 저항값( $R_{\text{gas}}$ )의 변화율로 주성분 분석(Principal component analysis: PCA)을 수행하였다.

#### 통계처리

실험결과는 SAS(statistical analysis system, version 9.1) program을 이용하여 95% 신뢰구간( $p < 0.05$ )에서 Duncan's multiple range test(DMRT)로 각 유의성을 검증하였다.

## 결과 및 고찰

#### 지방산 조성분석

퓨어 및 정제 올리브유 7종의 지방산 조성을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 이들의 TAG 조성은 palmitic(16:0, 10.2~16.8 mole%), palmitoleic(16:1, 0.7~2.4 mole%), stearic(18:0, 1.9~3.0 mole%), oleic(18:1, 61.2~74.7 mole%), linoleic(18:2, 9.4~18.0 mole%) 및 linolenic acid(18:3, 0.5~0.9 mole%)로 분석되었다. 총 불포화 지방산(UFA)의 함량은 81.1~87.1 mole%을 나타내었고, 또한 이들 불포화 지방산 중 *trans* 형태의 이중결합을 가지며 주요 *trans* 지방산으로 알려진 elaidic acid(18:1t) 등의 함량은 분석한계 미만이었다. Pancreatic lipase 가수분해에 의한 sn-2 위치의 지방산 조성 분석결과는 palmitic, palmitoleic, stearic, oleic, linoleic 및 linolenic acid가 각각 1.6~5.9, 0.7~4.6, 0.3~0.9, 70.1~85.9, 10.7~24.7 및 0.4~1.8 mole%로 분석되었고,

Table 2. Fatty acid compositions of the pure or refined olive oils

(Unit: mole%)

Fatty acid	Pure or refined olive oils						
	1	2	3	4	5	6	7
TAG							
16:0	10.2±0.1 <sup>1)</sup>	13.2±0.2	14.6±0.3	15.7±0.1	16.8±0.1	12.6±0.1	15.1±0.1
16:1	0.7±0.1	1.4±0.1	1.9±0.1	2.4±0.1	2.3±0.1	0.9±0.1	1.7±0.1
18:0	2.7±0.1	3.0±0.1	1.9±0.1	1.9±0.1	2.1±0.1	2.6±0.1	2.3±0.1
18:1	74.7±0.2	72.6±0.2	65.4±0.1	61.2±0.1	62.5±0.1	73.0±0.1	67.2±0.2
18:2	10.8±0.2	9.4±0.1	15.4±0.4	18.0±0.1	15.5±0.1	9.9±0.1	12.8±0.4
18:3	0.9±0.1	0.5±0.1	0.7±0.1	0.9±0.1	0.8±0.1	0.9±0.1	0.9±0.1
18:1t	nd <sup>2)</sup>	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣUFA <sup>3)</sup>	87.1±0.1	83.8±0.2	83.5±0.4	82.4±0.1	81.1±0.1	84.8±0.1	82.6±0.2
ΣSFA <sup>4)</sup>	12.9±0.1	16.2±0.2	16.5±0.4	17.6±0.1	18.9±0.1	15.2±0.1	17.4±0.2
Sn-1,3							
16:0	14.5±0.1	19.0±0.2	19.0±3.5	22.7±0.3	24.3±0.1	17.3±0.3	21.8±0.1
16:1	0.7±0.1	1.7±0.1	0.6±2.0	2.9±0.1	2.6±0.1	0.9±0.1	2.0±0.1
18:0	3.7±0.1	4.4±0.1	2.8±0.1	2.8±0.1	3.0±0.1	3.5±0.1	3.3±0.1
18:1	70.2±0.1	66.0±0.1	63.1±3.0	55.9±1.1	56.1±0.1	68.5±0.5	60.8±0.4
18:2	10.0±0.1	8.7±0.1	14.3±1.4	14.7±1.5	13.4±0.1	9.0±0.1	11.2±0.6
18:3	1.0±0.1	0.4±0.1	0.3±1.2	1.1±0.1	0.7±0.1	0.9±0.1	1.1±0.1
ΣUFA	81.8±0.1	76.7±0.1	78.2±3.6	74.5±0.3	72.8±0.1	79.2±0.4	74.9±0.2
ΣSFA	18.2±0.1	23.3±0.1	21.8±3.6	25.5±0.3	27.2±0.1	20.7±0.4	25.1±0.2
Sn-2							
16:0	1.6±0.2	1.6±0.2	5.9±5.9	1.8±0.4	1.8±0.1	3.2±0.6	1.8±0.1
16:1	0.7±0.3	0.9±0.1	4.6±4.2	1.5±0.1	1.7±0.1	1.0±0.2	1.2±0.1
18:0	0.7±0.3	0.5±0.2	nd	nd	0.6±0.1	0.9±0.1	0.3±0.1
18:1	83.8±0.9	85.9±0.4	70.1±6.2	71.7±2.6	75.3±0.1	82.1±0.9	80.1±0.4
18:2	12.4±0.3	10.7±0.2	17.7±1.6	24.7±3.3	19.9±0.1	11.9±0.1	16.1±0.2
18:3	0.9±0.1	0.6±0.1	1.8±2.5	0.4±0.1	0.9±0.1	1.1±0.1	0.7±0.1
ΣUFA	97.8±0.5	98.0±0.4	94.1±5.9	98.2±0.4	97.7±0.1	95.9±0.7	98.0±0.1
ΣSFA	2.3±0.5	2.0±0.4	5.9±5.9	1.8±0.4	2.4±0.1	4.1±0.7	2.0±0.1

<sup>1)</sup>Mean±SD. <sup>2)</sup>nd: not detected. <sup>3)</sup>The sum total of unsaturated fatty acids. <sup>4)</sup>The sum total of saturated fatty acids.

sn-1,3 위치의 지방산의 분포는 14.5~24.3(16:0), 0.6~2.9(16:1), 2.8~4.4(18:0), 55.9~70.2(18:1), 8.7~14.7(18:2) 및 0.3~1.1 mole%(18:3) 나타내어 주요 지방산인 oleic acid 가 sn-2(70.1~85.9 mole%) 및 sn-1,3(55.9~70.2 mole%) 위치에 주로 분포하였고, 총 불포화지방산은 sn-2 위치에 94.1~98.2 mole%로 대부분을 차지하였으며 포화지방산인 palmitic, stearic acid는 주로 sn-1,3 위치에 각각 14.5~24.3, 2.8~4.4 mole%로 분포하였다.

#### 색도분석

퓨어 및 정제 올리브유의 색도결과를 Table 3에 제시하였다. Hunter 체계에 준한 색도 측정 결과 총 7종의 퓨어 올리브유에서 L\*(+/-, lightness/darkness)값은 92.2~99.0, a\*(+/-, redness/greenness)값은 -22.2~-3.2, b\*(+/-, yellow-

ness/blueness)값은 18.5~55.0을 나타내었다. L\*값의 경우 서로 다른 국내 브랜드이나 원산지가 스페인으로 같은 1번과 2번 시료 사이, 그리고 4번(국내 브랜드, 스페인산)과 5번(수입 브랜드, 이태리산) 시료간의 유의적 차이가 없었으며, a\*값은 1번과 4번 시료 사이, 그리고 2번과 5번 사이에서 유의적인 차이를 보이지 않았다(p<0.05). 전체적으로 퓨어 및 정제 올리브유의 색차(ΔE)값을 살펴보았을 때, 1번(국내 브랜드, 스페인산)과 2번(국내 브랜드, 스페인산), 그리고 5번(수입 브랜드, 이태리산) 시료가 서로 유사하였고(p<0.05), 특히 6번(수입 브랜드, 이태리산) 시료는 L\*값이 99.0로 조사된 7종의 퓨어 및 정제 올리브유 중에서 가장 높은 명도를 나타내었으나, a\*값은 다른 시료들에 비해 -22.2로 가장 낮았다. b\*값은 7번(수입 브랜드, 스페인산) 시료가 가장 높아 다른 퓨어 올리브유보다 진한 yellow색을 보였다. 올리브유

Table 3. Hunter color values (L\*, a\*, and b\*), total phenols, α-tocopherol of the pure or refined olive oils

No.	L* value (lightness/darkness)	a* value (redness/greenness)	b* value (yellowness/blueness)	ΔE	Total phenol (mg/100 g)	α-Tocopherol (mg/100 g)	Initial POV (meq/kg oil)	Induction period time (hr)
1	92.2±0.1 <sup>e1)</sup>	-4.5±0.4 <sup>c</sup>	24.3±0.1 <sup>f</sup>	18.2±0.4 <sup>e</sup>	3.3±0.3 <sup>c</sup>	7.91±0.08 <sup>d</sup>	18.05±0.37 <sup>b</sup>	25.09
2	92.6±0.1 <sup>e</sup>	-3.7±0.1 <sup>b</sup>	18.5±0.1 <sup>g</sup>	18.0±0.1 <sup>e</sup>	13.3±0.1 <sup>a</sup>	8.24±0.20 <sup>d</sup>	6.83±0.14 <sup>f</sup>	34.72
3	95.9±0.1 <sup>b</sup>	-3.2±0.1 <sup>a</sup>	31.2±0.1 <sup>c</sup>	19.9±0.1 <sup>c</sup>	2.2±0.1 <sup>e</sup>	9.99±0.66 <sup>c</sup>	14.60±0.35 <sup>c</sup>	18.50
4	95.0±0.1 <sup>c</sup>	-4.2±0.2 <sup>c</sup>	25.9±0.1 <sup>d</sup>	18.9±0.2 <sup>d</sup>	2.9±0.1 <sup>d</sup>	13.88±0.40 <sup>a</sup>	20.31±0.70 <sup>a</sup>	29.52
5	94.7±0.1 <sup>c</sup>	-3.6±0.1 <sup>b</sup>	25.5±0.1 <sup>e</sup>	18.1±0.1 <sup>e</sup>	2.2±0.1 <sup>e</sup>	11.48±0.16 <sup>b</sup>	9.85±0.07 <sup>e</sup>	17.48
6	99.0±0.4 <sup>a</sup>	-22.2±0.2 <sup>g</sup>	37.6±0.2 <sup>b</sup>	39.8±0.2 <sup>a</sup>	1.9±0.1 <sup>f</sup>	8.19±0.57 <sup>d</sup>	7.14±0.30 <sup>f</sup>	17.37
7	94.1±0.1 <sup>d</sup>	-6.3±0.1 <sup>d</sup>	55.0±0.1 <sup>a</sup>	38.2±0.1 <sup>b</sup>	5.1±0.1 <sup>b</sup>	10.55±0.34 <sup>bc</sup>	10.79±0.15 <sup>d</sup>	29.13

<sup>1)</sup>Means in the same column with different letters are significantly different (p<0.05).

의 색도는 종자의 종류나 성숙도, 기름추출법 등 여러 요인에 의해 달라지는데, 이는 올리브유에 존재하는 chlorophyll, pheophytin, polyphenol,  $\beta$ -carotene 등의 함량차이에 기인하는 것으로 사료된다(15). Escolar 등(16)은 스페인의 andalusian 지역에서 수거한 엑스트라 버진 올리브유의  $L^*$ ,  $a^*$  그리고  $b^*$  value가 각각 83.7~87.8, -16.5~-6.2, 106.7~133.2로 조사하였고, 반면 정제 올리브유는 95.3~95.7, -8.8~-2.9, 33.2~43.9의 범위를 가져 엑스트라 버진 올리브유보다 lightness가 높고, greenness와 yellowness는 낮다고 보고하였다.

**총 페놀 함량,  $\alpha$ -토코페롤 함량 분석**

퓨어 및 정제 올리브유의 총 페놀 함량 측정 결과(Table 3), 국내 브랜드 퓨어 올리브유에서는 2.2~13.3 mg/100 g, 수입 브랜드에서는 1.9~5.1 mg/100 g으로 판매 브랜드 간 차이가 있었고, 같은 원산지별로도 유의적인 차이를 보였다 ( $p < 0.05$ ). 이들의  $\alpha$ -토코페롤 함량은 7.91~13.88 mg/100 g의 분포를 보였고, 분석된 모든 시료에서는  $\gamma$ -,  $\delta$ -토코페롤이 검출되지 않아서 올리브유에 존재하는 대부분의 토코페롤이  $\alpha$ 형이라고 보고한 Garcia 등(17)의 결과와 유사하였다.  $\alpha$ -토코페롤의 함량은 4번(국내 브랜드, 스페인산)시료가 조사된 다른 시료들에 비해 유의적으로 가장 높게 나타내었다 (13.88 mg/100 g) ( $p < 0.05$ ). Teresa 등(10)은 이태리산 퓨어 올리브유의 총 페놀 함량을 8.12 mg/100 g라고 조사하였고,  $\alpha$ -토코페롤 함량을 14.75 mg/100 g으로 보고하였다. 이와 같이 올리브유 중에 존재하는 페놀 화합물들은 지질산화의 연쇄과정 중 수소원자의 donate로서 작용하여 지질 산화를 방지(18)하게 되고, 또 다른 천연 항산화물인 토코페롤의 함유로 인해 산화안정성이 높다고 보고되고 있다(19).

**산화안정성**

퓨어 및 정제 올리브유의 각각 초기 POV를 측정하고, 산화 안정성을 알아보기 위해 rancimat을 이용하여 유도 기간에 해당하는 induction time을 알아본 결과는 Table 3과 같

다. 초기 POV가 6.83~20.31 meq/kg인 상태에서 rancimat을 이용한 산화측진실험을 실시한 결과, 퓨어 및 정제 올리브유가 산패될 때까지의 기간, 즉 유도기간은 17.37~34.72 hr로 나타났다. 일반적으로 이 유도기간을 지나면 유지의 산소흡수속도와 산화생성물의 양이 급격히 증가되며, 유지의 여러 가지 화학적, 물리적 변화가 초래되어 산패가 일어나게 되는데, induction period가 가장 길게 나타난 2번 시료의 경우 총 페놀 함량(13.3 mg/100 g)이 가장 많이 나타났고,  $\alpha$ -토코페롤 함량은 8.24 mg/100 g으로 나타났다. 반면, induction period가 17.37 hr로 가장 짧게 나타난 6번 시료는 총 페놀 함량이 1.9 mg/100 g으로 가장 적게 분석되었고, 이때의  $\alpha$ -토코페롤 함량은 8.19 mg/100 g으로 나타났다. Teresa 등(10)은 올리브유에 존재하는 각각의 개별 페놀물질들의 항산화 능력을 조사하였는데, 각 물질 100 ppm의 존재 시에  $\alpha$ -토코페롤이 caffeic acid, ferulic acid, vanillic acid 등의 다른 페놀물질들보다 산화안정성에 대한 영향이 가장 적었다. 본 실험 결과에서 induction period와 총 페놀함량 간의 검량선의  $R^2$ 는 0.616으로, induction period와  $\alpha$ -토코페롤 간 작성한 검량선의  $R^2$ 는 0.0035로 나타내었고(본문에 data 미제시), 이는 퓨어 및 정제 올리브유의  $\alpha$ -토코페롤보다는 페놀 화합물이 산화안정성에 크게 기여하였기 때문으로 사료된다.

**휘발성분 분석**

퓨어 및 정제 올리브유의 주요 향 성분을 동정하기 위해 기존의 휘발성분 분석에 많이 이용되고 있는 방법 중의 하나인 GC/MS 분석을 실행하였다. SPME-GC/MS 분석결과는 Fig. 1과 Table 4에 나타내었고, 각각의 sniffing(20)을 제시하였다. 주요 향 성분으로 acetic acid, hexanal, heptanal, 2,4-dimethyl-heptane 등이 동정되었고, 이외의 성분으로 2,4-hexadien-1-ol, (Z)-3-hexen-1-ol, 4-hexen-1-ol, 1-octanol, 1-decene, (Z)-7-hexadecene 등이 동정되었으며 이는 Morales 등(21), Angerosa 등(22)이 보고한 결과와 유사하였다. Hexanal은 엑스트라 버진급 올리브유에 대표적

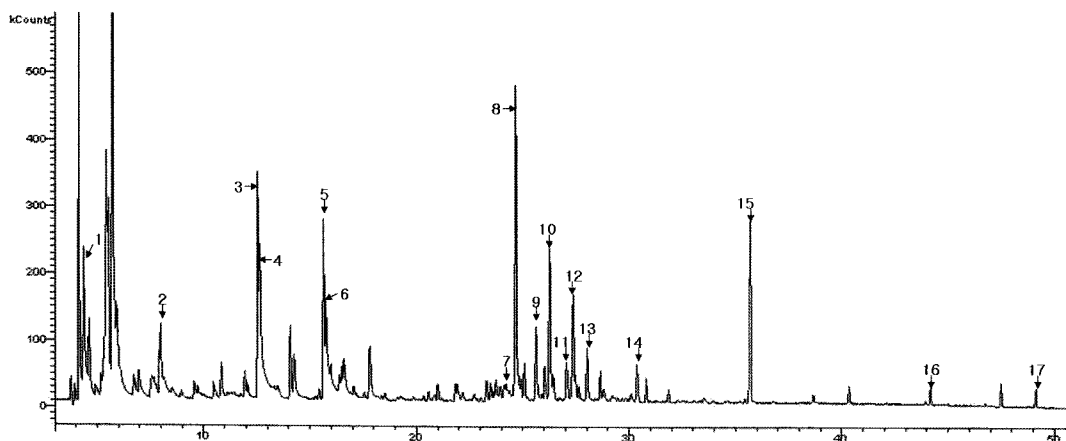


Fig. 1. Chromatogram of headspace volatiles in the pure or refined olive oils by SPME-GC/MS.

Table 4. Volatile compounds identified in the pure or refined olive oils

(Unit: Area [total ion counts $\times 10^4$ ])

Peak No.	RT <sup>1)</sup> (min)	Volatile compounds	Sniffing	Pure or refined olive oil						
				1	2	3	4	5	6	7
1	4.3	Acetic acid	sour, vinegary	159.6	102.2	138	199.3	237.4	70.7	105.9
2	7.9	Heptanal	oily, fatty, woody	61.7	41.5	17.1	25.4	27.6	22.4	45.6
3	12.5	2,4-Dimethyl-heptane	—	55.5	22.8	14.7	23.3	34.6	7.5	33.7
4	12.6	Hexanal	green, apple	85.2	36.7	34.6	58.2	122.7	66.8	40.8
5	15.6	2,4-Hexadien-1-ol	fresh, green, floral, citric	7.5	3.1	9.1	8.6	35.2	35.2	37.3
6	15.8	(Z)-3-Hexen-1-ol	banana, fresh	6.8	4.0	8.1	5.8	12.4	6.6	29.2
7	24.2	(E,E)-2,4-Heptadienal	fatty, rancid	8.3	2.7	nd <sup>2)</sup>	nd	5.5	nd	nd
8	24.6	4-Hexen-1-ol	—	19.5	11.8	7.9	9.8	14.5	3.8	24.8
9	25.6	Pentanal	woody, bitter, oily	24.7	7.4	3.8	7.6	1.9	13.5	nd
10	26.2	1-Octanol	aromatic oder	59.5	19.7	11.8	17.6	23.4	9.8	nd
11	27.0	3-Carene	sweet, pungent	6.1	nd	1.9	3.1	8.4	nd	3.1
12	27.3	1-Decene	—	42.2	16.1	10.5	14.2	3.5	8.9	nd
13	28.0	1-Pentanol	pungent	13.0	6.0	5.3	5.8	0.8	2.9	nd
14	30.3	Nonanal	fatty, waxy, painty, citrus	11.1	5.0	3.8	5.3	16.0	4.8	4.7
15	35.7	(Z)-7-Hexadecene	—	16.3	12.5	7.2	16.4	14.3	3.1	10.7
16	44.1	Copaene	oily	nd	nd	1.6	0.7	1.6	nd	4.0
17	49.1	$\alpha$ -Farensene	apple	1.6	1.1	nd	0.8	2.8	nd	1.1
Total				588.2	292.6	274.9	401.6	562.2	255.7	340.7

<sup>1)</sup>RT: retention time. <sup>2)</sup>nd: not detected.

으로 많이 존재한다고 알려진 향기성분 중의 하나로 본 실험에서는 34.6~122.7 total ion counts의 범위를 보였으나, 조사된 7종의 퓨어 및 정제 올리브유에서는 hexanal보다 acetic acid의 함량이 70.7~237.4 total ion counts를 보이며 가장 높게 나타났다. 국내 브랜드 퓨어 올리브유(1,2,3,4번 시료)는 1-decene, 1-pentanol의 함량이 각각 10.5~42.2, 5.3~13.0 total ion counts를 보이며 수입 브랜드보다 높았고, 수입 브랜드 퓨어 및 정제 올리브유(5,6,7번 시료)는 국내 브랜드보다 2,4-hexadien-1-ol 등 'green volatiles'의 향이 많이 포집되었다. SPME-GC/MS 분석결과 퓨어 및 정제 올리브유의 원산지 및 국내·수입 브랜드 간에 향기성분 구별을 위한 특이한 경향을 찾아보기 어려웠다. 한편, Contini와 Esti의 보고에 따르면(20), 퓨어 및 정제 올리브유는 엑스트라 버진급 올리브유보다 얻어지는 peak area가 훨씬 낮았는

데, 이는 퓨어 및 정제 올리브유는 화학적인 정제과정을 거쳐 제조되었기 때문이고, 엑스트라 버진급 올리브유는 열을 가하거나 화학적인 과정 없이 오로지 압착법으로 채유되어 고유의 향 성분들의 손실이 적었기 때문이다.

#### 전자코를 이용한 향기패턴분석

본 실험에 활용된 전자코 센서는 MOS type으로 세라믹 지지체와 이를 통과하는 열선, 그리고 지지체를 덮고 있는 반전도성 필름(SnO<sub>2</sub>)로 구성되어 있다. 이 센서의 원리는 기기가 작동되면 센서에 산소가 접촉하여 전자를 빼앗아 전기전도도가 상승하는데, 이때 냄새 성분을 포함한 가스에 환원성 물질 등이 존재하면 전기전도도의 상승이 감소하고, 이 센서의 감응도를 측정하여 식품전체의 향을 감지하는 것이다(23). 12개의 MOS가 장착된 전자코는 각 12개의 센서들 중 P10/1, P10/2, SY/AA, SY/gCT 센서들은 non polar vol-

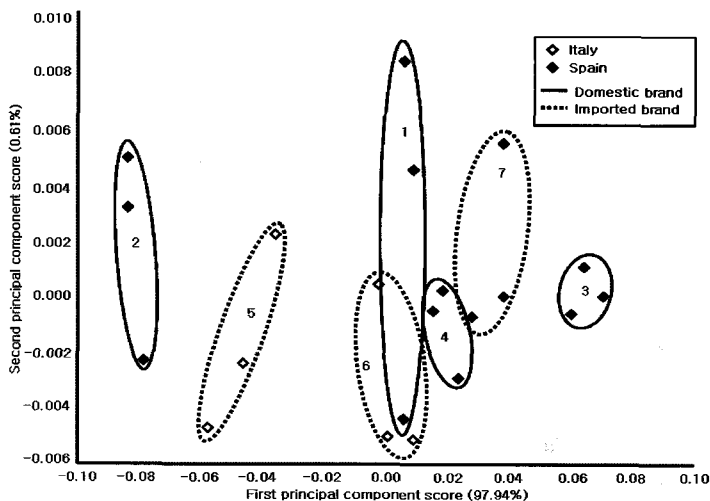


Fig. 2. Principal component analysis (PCA) plot of the obtained response from the electronic nose on the pure or refined olive oils.

atiles를, PA2, T30/1, SY/gCTI 센서들은 organic solvent 등을, SY/G 센서는 ammonia and sulphur 화합물을, T70/2 센서는 식품 향기와 휘발 성분들을 감지한다. 이들 MOS 센서별 감응도로 퓨어 및 정제 올리브유 향기패턴에 대한 기여율(proportion)을 구하여 주성분분석을 하였고, principal component analysis(PCA)로 얻은 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 제1주성분 값의 기여율은 97.94%, 제2주성분 값의 기여율은 0.61%를 나타내었으며, 따라서 제1주성분 값을 기준으로도 각 시료들 간의 향기 패턴 구분은 가능함을 알 수 있었다. 대부분의 스페인산 올리브유(1,3,4,7 시료)들은 제1주성분 축의 0.01에서 0.08사이에 집중된 분포를 보였으나, 스페인산 올리브유 2번 시료는 차별적인 향기 패턴을 보였다. 한편 전체적으로 국내 브랜드 퓨어 올리브유는 -0.08~0.08사이, 수입브랜드 퓨어 및 정제 올리브유는 -0.06~0.04사이에 고루 분포되어 국내·수입 브랜드 간에 전자코를 이용한 향의 구별은 쉽지 않았다. 또한, 혼합율이 정제 올리브유(R) 90%와 엑스트라 버진급 올리브유(E) 10%로 이루어진 시료(1,2,3,4번)는 -0.08에서부터 0.08까지 PCA 상에서 넓게 분포됨을 보였고, 혼합율이 R 80%와 E 20%인 7번 시료는 0.03에서 0.04사이에 분포하였으며, R 100%로 이루어진 5번과 6번 시료(수입 브랜드, 이태리산)는 각각 -0.06~0.04, 0.00~0.01에 분포되어 있어 혼합율에 의한 향기 성분 패턴 경향성 역시 찾아보기 어려웠다.

## 요 약

국내 시중에서 유통되는 국내외 브랜드의 퓨어 및 정제 올리브유에 대한 이화학적 특성 및 이들의 향기 성분을 비교 분석하였다. 총 7종의 퓨어 및 정제 올리브유의 지방산 조성을 비교한 결과 palmitic(16:0, 10.2~16.8 mole%), palmitoleic(16:1, 0.7~2.4 mole%), stearic(18:0, 1.9~3.0 mole%), oleic(18:1, 61.2~74.7 mole%), linoleic(18:2, 9.4~18.0 mole%) 및 linolenic acid(18:3, 0.5~0.9 mole%)로 분석되었다. 색도 분석에서 퓨어 및 정제 올리브유의 L\*값은 92.2~99.0, a\*값은 -22.2~-3.2, b\*값은 18.5~55.0을 나타내었다. 이들의 총 페놀 함량 측정 결과 국내 브랜드 퓨어 올리브유에서는 2.2~13.3 mg/100 g, 수입 브랜드 퓨어 및 정제 올리브유에서는 1.9~5.1 mg/100 g으로 나타났고,  $\alpha$ -토코페롤 함량은 7.91~13.88 mg/100 g로 조사되었다. 퓨어 및 정제 올리브유 시료들의 초기 POV는 6.83~20.31 meq/kg의 수치를 보였고, 이들의 induction period time은 17.37~34.72 hr로 나타났다. 주요 향 성분의 구별을 위해 SPME-GC/MS 분석을 실시한 결과, 올리브유의 주요 향 성분으로 acetic acid, hexanal, heptanal, 2,4-dimethyl-heptane 등이 동정되었고, MOS 유형의 전자코를 이용하여 퓨어 및 정제 올리브유 향기패턴에 대한 주성분분석을 한 결과, 이들의 원산지별

과 국내·수입 브랜드 및 혼합율에 의한 향기 성분 패턴 경향성을 찾아보기 어려웠다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부와 한국원자력연구원 기관고유사업인 2007년도 Top brand project의 지원을 받아 수행되었으며, 그 지원에 감사드립니다.

## 문 헌

1. El-Agaimy MA, Neff WE, El-Sayed M, Awatif II. 1994. Effect of saline irrigation water on olive oil composition. *J Am Oil Chem Soc* 71: 1287-1289.
2. The Korean Society of Food and Nutrition. 1998. *Dictionary of Food and Nutrition*. Korea Dictionary Research Publishing, Seoul, Korea. p 745-746.
3. Zamora R, Alba V, Hidalgo FJ. 2001. Use of high-resolution  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy for the screening of virgin olive oils. *J Am Oil Chem Soc* 78: 89-94.
4. Food and environmental news. 2007. FE Press, Seoul, Korea. <http://www.fenews.co.kr/>
5. Kim KK. 2001. Studies on the development of low-fat sausage containing olive oil, corn oil, soybean oil, and sunflower oil. *MS Thesis*. Konkuk University, Seoul, Korea.
6. Kim HW, Bae SK, Yi HS. 2003. Research on the quality properties of olive oils available in Korea. *Korean J Food Sci Technol* 35: 1064-1071.
7. Nam HY, Lee KT. 2007. Analysis of characterization in commercial extra virgin olive oils. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 36: 866-873.
8. Lee KT, Akoh CC. 1996. Immobilized lipase-catalyzed production of structured lipids with eicosapentaenoic acid at specific positions. *J Am Oil Chem Soc* 73: 611-615.
9. Fomuso LB, Akoh CC. 2002. Lipase-catalyzed acidolysis of olive oil and caprylic acid in a bench-scale packed bed bioreactor. *Food Res Int* 35: 15-21.
10. Teresa SM, Huang SW, Edwin NF. 1995. Effect of natural antioxidants in virgin olive oil on oxidative stability of refined, bleached, and deodorized olive oil. *J Am Oli Chem Soc* 72: 1131-1197.
11. AOAC. 1984. *Official Methods of Analysis*. 14th ed. Method 9.110. Association of Official Analytical Communities, Arlington, VA, USA.
12. AOCS. 1990. *Official methods and recommended practices*. 4th ed. American Oil Chemists' Society, Chicago, IL, USA. Cd 8-53.
13. 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.
14. Intelligent Electronic Nose. 1998. *FOX User Manual*. 2nd ed. Alpha MOS, Toubuse, France.
15. Minguez-Mosquera MI, Rejano-Navarro L, Gandul-Rojas B, Sanjez-Gomez AH, Garrido-Fernandez J. 1991. Color-pigment correlation in virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc* 68: 332-336.
16. Escolar D, Haro MR, Saucedo A, Ayuso J, Jimenez A, Alvarez JA. 1994. Color determination in olive oils. *J Am Oil Chem Soc* 71: 1333-1337.

17. Garcia A, Brenes M, Garcia P, Romero C, Garrido A. 2003. Phenolic content of commercial olive oils. *Eur Food Res Technol* 216: 520-525.
18. Shahidi F, Wanasumudara PD. 1992. Phenolic antioxidants. *Rev Food Sci Nutr* 32: 67-103.
19. Cinquanta L, Esti M, Di-Matteo M. 2001. Oxidative stability of virgin olive oils. *J Am Oil Chem Soc* 78: 1197-1202.
20. Contini M, Esti M. 2006. Effect of the matrix volatile composition in the headspace solid-phase microextraction analysis of extra virgin olive oil. *Food Chemistry* 94: 143-150.
21. Morales MT, Luna G, Aparicio R. 2005. Comparative study of virgin olive oil sensory defects. *Food Chemistry* 91: 293-301.
22. Angerosa F, d'Allesseandro N, Basti C, Vito R. 1998. Biogenesis of volatile compounds in virgin olive oil: Their evolution in relation to malaxation time. *J Agric Food Chem* 46: 2940-2944.
23. Shin JA, Lee KT. 2003. The identification of blended sesame oils by electronic nose. *Korean J Food Sci Technol* 35: 648-652.

(2007년 8월 20일 접수; 2007년 10월 15일 채택)