

유통 압착올리브유의 이화화학적 특성

남하영 · 이기택[†]

충남대학교 식품공학과

Analysis of Characterization in Commercial Extra Virgin Olive Oils

Ha-Young Nam and Ki-Teak Lee[†]

Dept. of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

Abstract

To analyze and differentiate volatile compounds of 13 extra virgin olive oils from market, solid-phase micro extraction (SPME) GC-MS and electronic nose (EN) equipped with metal oxide sensors were applied. The volatiles identified in extra virgin olive oils include hexanal, 4-hexen-1-ol, (Z)-3-hexen-1-ol, acetic acid, and 2,4-dimethyl-heptane, etc. Response from EN was analysed by the principal component analysis. Proportion of the first principal component was 99.70%, suggesting that each aroma pattern of the 13 extra virgin olive oils could be discriminated by EN. Fatty acid compositions were oleic (61.1~77.9 mole%), palmitic (11.7~16.5 mole%), linoleic (4.7~9.7 mole%), stearic (2.5~2.9 mole%), palmitoleic (0.8~2.4 mole%), and linolenic acid (0.7~1.2 mole%). In color study, extra virgin olive oil showed L* value of 81.7~92.9, a* value of -28.3~13.5 and b* value of 52.2~139.0. Total phenol and α -tocopherol contents were 6.2~24.9 mg/100 g and 5.5~12.8 mg/100 g, respectively. In Rancimat test, the induction period of 13 extra virgin olive oils showed 31.76~54.04 hr while their POV ranged from 13.5 to 22.9 meq/kg oil.

Key words: extra virgin olive oil, electronic nose, SPME-GC/MS, aroma pattern, Rancimat

서 론

올리브유는 올리브(*Olea europaea* L., Oleaceae) 열매에서 채취한 담황색의 불건성유로 감람유라고도 하며 스페인, 이탈리아, 그리스, 튀니지, 모로코 등의 지중해 연안 지역에서 주로 생산된다(1). 보고된 바로 올리브유에 가장 많이 함유되어 있는 지방산은 불포화지방산인 올레산(oleic acid)으로써 약 70~82%를 차지하고 있으며, 포화지방산인 팔미트산(palmitic acid)이 약 9% 내외 존재하면서 다가 불포화지방산인 리놀레산(linoleic acid)의 함량이 약 6% 내외로 비교적 적게 함유되어 있기 때문에 다른 식물성유들보다는 산화에 안정하다(2). 올리브유는 혈중의 high-density lipoprotein(HDL)의 정도를 높이고 low-density lipoprotein(LDL)의 함량을 낮춘다고 알려져 있고, 특히 천연 tocopherol과 polyphenol 등을 함유하여 고혈압이나 심장질환 등의 성인병 예방의 생리활성 효과와 노화방지 효과가 알려져면서 최근 국내소비량이 증가하고 있다(3).

일반적으로 올리브 과육을 저온에서 압착하여 한번 추출한 기름인 압착올리브유(extra virgin olive oil)는 자연산성도가 1% 미만이고, 자연산성도 1.5~2% 미만일 경우 파인

버진 올리브유(fine virgin olive oil), 자연산성도 2~3.3% 미만일 경우 세미파인 버진 올리브유(semi-fine virgin olive oil)로 품질 등급이 분류된다(4). 이들 압착올리브유를 추출하고 남은 올리브 과육을 다시 유기용매로 추출한 후, 정제공정을 거쳐 만든 것이 정제올리브유(pure olive oil)이다. 한편, 정제올리브유와 압착올리브유를 일정 비율 혼합하여 제조한 것이 혼합올리브유라고 분류되며, 현재 국내 시장에서 판매되는 올리브유 제품은 주로 압착올리브유와 혼합올리브유로 나뉜다. 최근 압착올리브유를 대체하기 위해 여러 식물유들이 올리브유와 혼합되어 판매되고 있기도 하고, 올리브유의 등급이 품질에 따라 나누어져 있기 때문에 특히 비교적 고가인 압착올리브유의 특성에 대한 연구가 요구되고 있다. 국내에서 압착올리브유의 특성에 관한 연구는 Kim 등(5)의 국내 유통되는 올리브유의 품질특성 실태조사, Lim 등(6)의 올리브유를 첨가한 빵 반죽의 리올로지 특성, Moon 등(7)의 자동산화 및 가열산화에 대한 압착 및 혼합 올리브유의 산화안정성 등의 비교 연구가 있을 뿐 많지 않은 실정이다.

이에 본 연구에서는 국내 유통되는 국산 및 수입산 압착올리브유들을 GC/MS를 이용하여 이들의 향기 성분을 조사하

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

였고, 향의 패턴을 전자코로 측정, 비교하였으며, 올리브유의 총 및 위치별 지방산 조성, 색도분석, total phenolic compounds, tocopherol 함량 조사와 과산화물가(peroxide value, POV), Rancimat method에 의한 산화 안정성을 비교하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 재료는 2005년 9월 국내에서 유통되는 국산 및 수입산 올리브유 중 압착올리브유 13종을 대전시 서구 대형 할인점(E사)에서 구입하여 시료로 사용하였고, 각각의 시료 정보를 Table 1에 제시하였다. 기기분석에 사용된 시약은 모두 특급을 사용하였다.

SPME-GC/MS analysis

올리브유의 주요 향기 성분을 위해 각각 4 g씩 25 mL vial에 취하여 TFE/silicon septum과 open-top cap을 이용하여 sealing하여 분석에 이용하였다. 향 성분 포집은 Lee 등(8)의 연구에 의해 다음과 같은 SPME(solid phase micro-extraction) method를 활용하였으며, 사용된 fiber는 polydimethylsiloxane/divinylbenzene(PDMS/DVB, 65- μ m thickness, Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA)로 코팅된 것을 이용하였다. 시료를 50°C에서 10분간 heating 시켜, 향의 발생을 촉진한 후 fiber를 septum을 통해 삽입하여 20분 동안 headspace로부터 포집한 후, gas chromatograph(GC)에 주입시키고 injector port에서 5분간 유지시켰다. 분석기기는 Varian Saturn 2000 MS가 장착된 Varian Star 3400CX gas chromatograph(Varian Inc., Palo Alto, CA, 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 μ m film thickness, Hewlett-Packard, Santa Clara, CA, USA)이었다. Column 온도는 35°C에서 5분간 유지 후 60°C까지 4°C/min의 비율로, 140°C

까지 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 Carrier gas는 He이었다. Mass spectrometry에서 ionization source는 electron ionization(EI mode)로 전압은 70 eV, trap은 180°C, manifold는 50°C, transfer line은 180°C로 설정하였으며 시료당 2회 반복하여 분석하였다. GC/MS 분석으로 얻은 mass spectrum을 GC/MS 소프트웨어로 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, 또한 이미 보고된 연구결과와 비교 확인하여 향 성분을 분석하였다.

Metal oxide sensor로 구성된 전자코에 의한 향기패턴 분석

압착올리브유 사이의 향 패턴 분석에 이용된 전자코는 Alpha M.O.S Fox 3000 Electronic Nose System(Alpha M.O.S., SA, Toulouse, France)으로 SY/LG, SY/G, SY/AA, SY/Gh, SY/gCTI, SY/gCT, T30/1, P10/1, P10/2, P40/1, T70/2, PA2로 12개의 metal oxide sensor(MOS)로 구성되어 있다. 분석조건은 air conditioning unit를 활용하여 온도는 36°C, 압력은 5 psi로 하여 dry/humid air의 비율이 20%가 되도록 설정, 공기의 흐름은 150 mL/min이 되도록 하였다. 향기 성분은 20 mL vial에 시료 2 g을 취해서 각각 3번복으로 incubation 시간은 30분, 온도는 50°C, 진탕은 600 rpm으로 하여 headspace로부터 포집하였다. 여기서 얻은 향기성분 2.5 mL의 volume이 autosampler에 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 향기패턴분석 결과 얻은 각 센서의 감응도($\Delta R_{gas}/R_{air}$) 즉, 공기 저항값(R_{air})에 대한 시료 휘발성 성분의 저항값(R_{gas})의 변화율로 주성분 분석(Principal component analysis: PCA)을 실행하고 제1주성분 값 및 제2주성분 값을 구하였다.

지방산 조성 분석

6% H₂SO₄이 희석된 MeOH 3 mL와 시료 100 mg을 25 mL test tube에 혼합한 후 내부표준물질인 heptadecanoic acid(1 mg/mL hexane)를 50 μ g 첨가한 다음, 90°C oven에서 30분간 반응시켰다. 반응 후 hexane층만을 위하여 자동주입기가 장착된 GC(Hewlett-Packard 6890 series, Avondale, PA, USA)를 사용하여 지방산 분석을 실시하였다. 분석에 사용된 column은 SupelcowaxTM-10(60 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m film thickness, Bellefonte, PA, USA)을 이용하였고 시간에 따라 온도변화(100°C 5 min \rightarrow 4°C/min \rightarrow 220°C 20 min)를 주어 peak의 분리 효율을 높였으며 flame ionization

Table 1. Extra virgin olive oils and their native geographical origins

Brand	Sample No.	Geographic origin
Domestic	Olive 1	Spain
	Olive 2	Spain
	Olive 3	Spain
	Olive 4	Spain
	Olive 5	Spain
Imported	Olive 6	Italy
	Olive 7	Spain
	Olive 8	Greece, creta
	Olive 9	Greece, creta
	Olive 10	Tunisia
	Olive 11	Italy
	Olive 12	Spain
	Olive 13	Spain

detector(FID)를 통하여 검출하였다. 이동상은 N_2 gas를 이용하였고, injector와 detector 온도는 각각 $250^\circ C$, $260^\circ C$ 로 설정하였다. 또한 압착올리브유의 triacylglycerol(TG) 분자 내 sn-2위치의 지방산 조성분석을 위해 pancreatic lipase (from hog pancreas, Sigma, St. Louis, MO, USA)를 이용, 가수분해를 실시하였다(9). Test tube(25 mL)에 압착 올리브유를 각각 5 mg씩 취하고 1 M Tris-HCl buffer(pH 7.6, 5 mL), 0.05% bile salts(1.25 mL), 2.2% $CaCl_2$ (0.5 mL), 그리고 pancreatic lipase(5 mg)를 가하였다. 혼합물을 $37^\circ C$ water bath에서 3분 동안 가운, 1분 동안 반응시키는 과정을 2회 반복 실시하고, diethyl ether(2 mL)를 가하여 추출한 후 sodium sulfate anhydrous column을 이용하여 수분 및 불순물을 제거하였다. Hexane : diethyl ether : acetic acid = 50:50:1(volume ratio)인 전개용매를 사용하고 반응물 50 μL 를 취하여 TLC silica plate(10×20 cm, Merck, Columbia, MD, USA)에 전개시켰다. 표준물질로 전개된 R_f 값을 기준으로 2-monoglyceride(MG)를 분리하였다. GC분석은 전술한 바와 같은 조건에서 이루어졌다.

색도분석

압착올리브유의 색도 분석을 통하여 Hunter L^* (+/-, lightness/darkness) 값, a^* (+/-, redness/greeness) 값 및 b^* (+/-, yellowness/blueness) 값을 측정하였으며, 측정에는 표준백판($L=92.1$, $a=0.5$, $b=3.2$)으로 보정된 JC801 colorimeter(Color Techno System Corp., Tokyo, Japan)을 사용하였다. 증류수를 기준물질로 하여 total color difference(ΔE) 값을 구하였고, 색도 분석 결과의 평균값을 통계분석을 통한 유의성 검정을 실시하여 결과에 제시하였다.

Total phenolic compounds 함량

압착올리브유의 페놀성 물질의 추출은 Folin-Ciocalteu method(10)에 의해 수행하였고, 추출한 올리브유 추출물에 함유되어있는 total phenolic compounds 함량을 Folin-Dennis method에 의해 정량하였다(11). 시료 각각을 100 μL 씩 취하고 50 μL 의 Folin-Ciocalteu's phenol reagent(Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, USA)를 첨가한 후 3분 후에 100 μL 의 Na_2CO_3 saturated solution(in distilled water)과 증류수 2.5 mL를 다시 첨가하고 1분간 진탕한 후 90분간 암소에 보관하여 발색시켰다. UV-visible spectrophotometer(UV-1700, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하여 765 nm에서 발색된 색의 흡광도를 측정하여 total phenol 함량을 구하였다. 표준물질로는 gallic acid(Sigma-Aldrich, Inc.)를 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 통계분석을 통한 유의성 검정을 실시하여 결과에 제시하였다.

α -Tocopherol 함량 분석

High-performance liquid chromatography(HPLC, Hewlett

Packard 1100 series, USA)를 사용하여 α -tocopherol 함량을 분석하였으며, 이때 사용된 column은 Lichrosorb DIOL ($5 \mu m \times 3 \times 100$ mm, Varian)이었다. Detector는 UV detector를 사용하였고, 측정 파장은 295 nm이었다. 1 mL/min 유속 조건에서 hexane과 acetic acid의 1,000대1 비율의 이동상을 사용하여 올리브유 60 mg을 hexane 10 mL에 희석, PTFE syringe filter(25 mm, 0.2 μm , Whatman, USA)를 사용하여 여과시킨 후 10 μL 주입하여 분석하였다(12). 각 tocopherol 함량은 α -tocopherol 표준물질로 얻은 외부표준곡선을 작성하여 정량하였다. α -Tocopherol 함량의 평균값을 통계분석을 통한 유의성 검정을 실시하여 결과에 제시하였다.

POV 측정 및 Rancimat 분석

압착올리브유의 과산화물가(POV)는 AOCS(13)법으로 구하였고 산화안정성은 Rancimat을 이용하여 측정하였다(14). 시료를 각각 1 g씩 250 mL 삼각플라스크에 담고 AOCS 법에 의하여 초기 POV를 측정하였고, POV 평균값을 통계분석을 통한 유의성 검정을 실시하여 결과에 제시하였다. 자동산화 측정기체인 Rancimat(Rancimat 743, Metrohm, Herisau, Switzerland)을 사용하여 유지의 산화속도를 측정하였고, 시료의 온도는 $100^\circ C$, gas flow rate 20 L/hr의 조건에서 실시하였다.

통계처리

실험결과는 평균 \pm 표준편차로 나타내었고 각 시료 간의 유의성은 SAS(statistical analysis system, version 9.1) program의 Duncan's multiple range test를 실시하여 $p < 0.05$ 수준에서 검정하였다.

결과 및 고찰

SPME-GC/MS를 이용한 향기성분 구별

압착올리브유의 주요 향 성분을 구별하기 위해 GC/MS 분석을 실행하였다. 향기성분 포집은 SPME 방법을 사용하였고, 이는 향 성분을 포집하고 미량의 향 성분 정량 시 신속하고 감도가 좋으며 열 또는 유기용매를 배제하여 분석하는 방법으로 보고되고 있다(15). SPME-GC/MS 분석결과는 Fig. 1과 Table 2에 나타내었고, 각각의 향기성분의 sniffing을 제시하였다(16,17). 올리브유의 주요 향 성분으로 hexanal, 4-hexen-1-ol, (Z)-3-hexen-1-ol, acetic acid, 2,4-dimethyl-heptane 등이 동정되었고, 이 외에 heptanal, 2,4-heptadienal, pentanal, 1-octanol, 3-carene, copaene, α -farenene의 성분이 동정되었다. 이는 Contini와 Esti(16), Morales 등(18)이 보고한 결과와 유사하였다. 같은 원산지(스페인)의 압착올리브유(sample no. 1,2,3,4,5,7,12,13)들 중에서 2번 시료는 특히 다른 시료들보다 acetic acid의 peak area가 가장 높게 나타났고, 이는 전자코에서 향기 패턴 차이

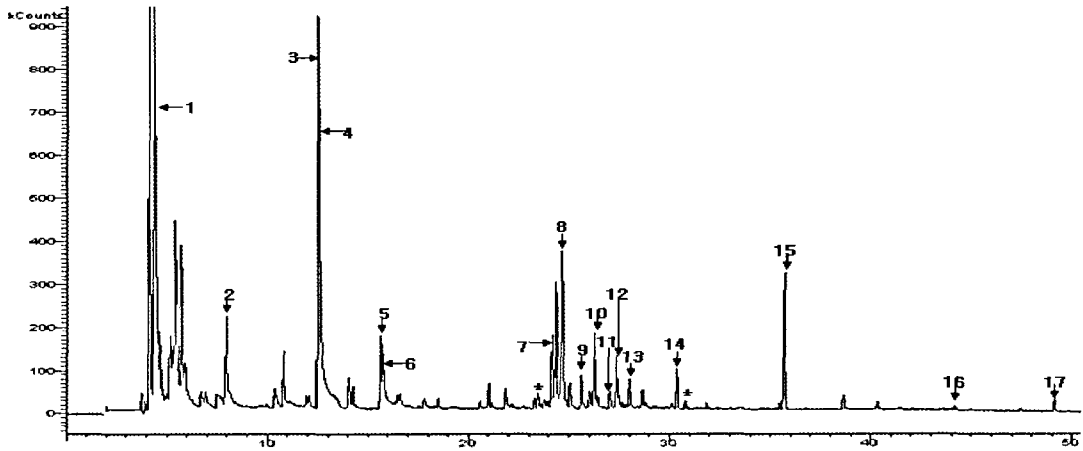


Fig. 1. GC/MS chromatograms of volatile compounds from extra virgin olive oils.
*: Volatile compounds from fiber (PDMS/DVB) or column materials.

가 구분되었다(Fig. 2). 올리브유에 대표적으로 많이 존재한다고 알려진 향기성분 중의 하나인 hexanal은 이 실험에서 분석된 대부분의 압착올리브유 시료들에서 높은 peak area를 보였으나, 주요 구성 향 성분들의 peaks는 압착올리브유의 국내/수입산, 원산지별에 따라 다소 증가 혹은 감소되는 차이를 나타내어 이들 압착 올리브유 간에 향 성분으로 인한 구별이 어려웠다. Hexanal 등과 같은 C₆ 구성성분은 'green volatiles'라고 불리며 이들 향 성분은 올리브 과육을 압착 시, 지방산의 분해와 산화를 촉진시키는 lipoxigenase pathway에 의해 생성된다. 이들 향 성분은 압착 올리브유의 headspace에 많이 존재하고, 일반적으로 이들의 농도가 올리브 품종에 기여한다고 보고되었다(19). GC/MS는 향기성분을 하나씩 분리·동정하는데 반하여 전자코는 시료 전체의 향을 감지하는 특성을 가지고 있어 시료간의 분별을 가능하게 한다. 따라서 전자코를 이용해 이들 압착올리브유의 향기패턴을 분석하였다.

전자코를 이용한 향기패턴 분석

본 실험에 이용된 전자코에 장착된 12개의 MOS sensor들은 시료로부터 non polar volatiles(P10/1, P10/2, SY/AA, SY/gcT), organic solvent(PA2, T30/1, SY/gCT1), ammonia & sulfur(SY/G), fluoride & chloride(SY/LG, P40/1), food aroma & volatile(T70/2)와 aromatic(SY/gH) volatiles 등을 감지하며(20), 각각의 센서들은 식품에서 서로 다른 휘발 성분들을 감지하므로 식품 전체의 향 패턴을 구별하는데 용이하다. 이들 MOS 센서별 감응도로 압착올리브유 향기패턴에 대한 기여율(proportion)을 구하여 주성분분석을 하였다. PCA결과 Fig. 2에 제시한 바와 같이 제1주성분 값의 기여율은 99.70%이었고, 제2주성분 값의 기여율은 0.16%이었다. 따라서 제1주성분의 값으로도 향기패턴 구분에 필요한 충분한 정보가 됨을 알 수 있었다. 전체 시료는 -0.3에서 0.3 사이에 집중된 분포를 보였고, 원산지가 그리스(no. 8,9, 수

입brand)와 튀니지(no. 10, 수입brand)인 압착올리브유들은 -0.3에서 -0.2 사이에 분포하며 비슷한 향 패턴을 나타내었다. 스페인이 원산지인 2번 시료(국내brand)는 다른 스페인산 올리브유(국내brand: no.1,3,4,5, 수입brand: 7,12,13)에 비해 다른 향 패턴을 보이며 -0.2~-0.1사이에 분포하였는데 이는 GC/MS 결과에서 알 수 있었듯이 특히 2번 시료 내의 acetic acid 향이 크게 감지되었던 것이 하나의 이유로 사료된다. 분석된 13종의 시료들 중에서 튀니지산(no. 10, 수입brand)과 스페인산(no. 4, 국내brand) 올리브유가 0.240053으로 다른 시료간보다 euclidean distance가 가장 큰 값을 보였는데, 이는 하나의 PCA plot 상에서 시료 향의 구별은 비교 시료들 간의 euclidean distance가 크면 클수록 구별이 잘됨을 나타내고, 따라서 가장 큰 향의 구별이 이루어졌음을 의미한다. 결과에서 보는 바와 같이, 국내 및 수입brand보다는 주로 원산지에 따라 압착올리브유의 비슷한 향기패턴을 보임을 확인할 수 있었다.

지방산 조성 분석

압착올리브유 13종의 지방산 조성을 분석한 결과는 튀니지산(no. 10, 수입brand)을 제외한 12종의 시료에서 비슷한 경향을 보였다(Table 3). 다른 압착올리브유들의 oleic acid가 약 70 mole% 이상 함유되어 있는 것에 비해 튀니지 산의 경우 61.1 mole%의 함량을 보였고, 다른 시료들보다 linoleic acid의 함량이 17.4 mole%를 보이며 높게 나타났다. 압착올리브유의 총 지방산 조성 분석 결과, oleic acid(18:1, 61.1~77.9 mole%)가 주요 지방산인 것으로 나타났으며 palmitic(16:0, 11.7~16.5 mole%), linoleic(18:2, 4.7~17.4 mole%), stearic(18:0, 1.9~3.6 mole%), palmitoleic(16:1, 0.8~2.2 mole%), linolenic acid(18:3, 0.7~1.2 mole%)의 순으로 구성되어 있었다(Table 3). Kamal-Eldin과 Andersson(21)은 올리브유의 지방산 조성을 18:1(71.6%), 16:0(13.8%), 18:2(9.0%), 18:0(2.8%), 16:1(1.4%)라고 보고하여 본 분석결과와

Table 2. Volatiles compounds identified in extra virgin olive oils

Peak No.	RT ¹⁾ (min)	Volatile compounds	Smiffing	[Unit: Area (total ion counts × 10 ⁴)]												
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	4.3	Acetic acid	sour, vinegary	nd ²⁾	246.0	101.4	67.3	nd	136.8	54.2	69.6	89.0	nd	nd	138.9	122.0
2	7.9	Heptanal	oily, fatty, woody	88.6	47.9	46.1	34.2	37.6	28.2	22.8	29.8	76.7	35.3	38.4	49.4	28.5
3	12.5	2,4-Dimethyl-heptane	-	282.5	82.1	93.1	102.2	49.5	66.8	43.9	26.6	56.6	32.0	37.3	366.5	52.7
4	12.6	Hexanal	green, apple	203.2	96.1	164.7	99.8	121.6	118.4	86.3	225.5	323.1	229.0	175.8	257.9	103.3
5	15.6	2,4-Hexadien-1-ol	fresh, green, floral, citric	nd	57.6	nd	25.7	143.6	nd	116.1	nd	nd	nd	nd	nd	97.9
6	15.8	(Z)-3-Hexen-1-ol	banana, fresh	81.3	68.6	99.6	43.4	90.0	91.2	81.2	241.9	136.7	0.8	nd	151.9	113.6
7	24.2	(E,E)-2,4-Heptadienal	fatty, rancid	73.8	33.1	10.6	10.5	7.8	15.1	6.5	77.8	62.9	7.3	42.1	26.6	13.8
8	24.6	4-Hexen-1-ol	-	166.6	103.1	206.7	94.3	48.7	107.3	93.0	261.3	154.6	8.7	53.3	150.4	71.4
9	25.6	Pentanal	woody, bitter, oily	32.7	18.1	51.6	24.3	1.2	10.7	nd	2.9	nd	1.2	2.3	nd	nd
10	26.2	1-Octanol	aromatic odor	64.1	30.7	91.0	43.3	4.6	10.0	nd	3.0	1.8	nd	nd	nd	nd
11	27.0	3-Carene	sweet, pungent	48.8	24.0	69.3	38.0	3.3	10.7	7.4	8.9	2.3	4.2	7.8	5.3	8.2
12	27.3	1-Decene	-	30.9	12.4	38.6	26.0	1.1	4.3	nd	1.3	nd	1.4	1.9	nd	nd
13	28.0	1-Pentanol	pungent	35.1	18.5	19.9	17.4	14.6	18.0	10.9	29.5	40.3	17.4	12.4	24.4	10.6
14	30.3	(Z)-3-Nonen-1-ol	-	107.7	65.3	90.4	75.0	49.1	52.3	49.9	36.4	33.1	6.8	10.0	93.3	47.6
15	35.7	(Z)-7-Hexadecene	-	3.1	9.1	10.4	2.4	3.5	6.4	7.7	1.8	2.6	1.6	14.1	18.0	13.9
16	44.1	Copaene	oily	9.3	9.1	8.9	8.1	4.0	4.3	7.1	nd	nd	0.9	2.6	6.0	5.1
17	49.1	α -Farnesene	apple	1245.0	933.3	1113.8	723.6	591.6	687.5	588.2	1012.5	983.9	352.0	395.3	1291.2	688.2
Total				1245.0	933.3	1113.8	723.6	591.6	687.5	588.2	1012.5	983.9	352.0	395.3	1291.2	688.2

¹⁾RT: retention time. ²⁾nd: not detected.

Table 3. Fatty acid composition of extra virgin olive oils

Fatty acid	Extra virgin olive oils													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
16:0	12.1±0.1 ¹⁾	12.1±0.3	12.5±0.1	12.3±0.1	13.0±0.1	13.0±0.1	13.2±0.1	11.9±0.1	13.9±0.2	16.5±0.1	14.1±0.1	11.7±0.1	11.7±0.1	11.7±0.1
16:1	0.9±0.1	1.1±0.2	0.8±0.2	1.0±0.1	1.3±0.1	1.2±0.1	1.3±0.1	0.8±0.1	0.9±0.1	2.2±0.1	2.2±0.1	1.3±0.1	0.8±0.1	0.9±0.1
18:0	3.6±0.1	3.2±0.1	2.5±0.9	3.5±0.1	2.7±0.1	2.8±0.1	2.8±0.1	2.2±0.1	2.5±0.1	1.9±0.1	1.9±0.1	1.9±0.1	2.9±0.1	2.8±0.1
18:1	77.9±0.3	76.8±0.4	75.9±1.2	77.5±0.1	73.9±0.1	72.7±0.2	73.2±0.2	77.9±0.1	74.2±0.2	61.1±0.1	72.0±0.1	72.0±0.1	76.6±0.1	75.6±0.1
18:2	4.7±0.3	6.0±0.1	7.4±0.1	5.1±0.1	8.1±0.1	9.7±0.1	8.7±0.2	6.3±0.1	7.5±0.1	17.4±0.1	17.4±0.1	9.7±0.1	6.8±0.1	7.9±0.1
18:3	0.7±0.1	0.8±0.1	0.9±0.1	0.8±0.1	0.9±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	1.0±0.1	0.9±0.1	1.1±0.1	1.2±0.1	1.2±0.1	1.2±0.1
18:lt	nd ²⁾	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16:0	17.5±0.2	17.6±0.4	18.1±0.4	17.9±0.1	18.4±0.6	18.9±0.1	18.5±0.4	17.3±0.1	19.9±0.3	23.6±0.1	20.4±0.2	16.8±0.1	16.5±0.1	16.5±0.1
16:1	1.1±0.1	1.3±0.3	0.9±0.2	1.1±0.1	1.5±0.1	1.4±0.1	1.4±0.1	0.9±0.1	1.0±0.1	2.5±0.1	1.4±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1
18:0	5.1±0.1	4.5±0.1	3.5±1.3	5.0±0.1	3.8±0.1	4.0±0.1	3.9±0.1	3.1±0.1	3.5±0.2	2.7±0.1	2.7±0.1	4.2±0.1	3.9±0.1	3.9±0.1
18:1	71.6±0.4	70.4±0.6	70.3±1.8	71.0±0.1	69.7±1.7	66.8±0.4	68.2±0.1	72.4±0.1	67.9±0.5	55.5±0.1	66.6±0.2	71.4±0.1	71.1±0.1	71.1±0.1
18:2	4.3±0.4	5.5±0.1	6.6±0.2	4.5±0.1	5.9±0.9	8.3±0.4	7.5±0.2	5.7±0.1	6.8±0.1	14.7±0.1	8.0±0.1	5.5±0.1	6.7±0.1	6.7±0.1
18:3	0.7±0.1	0.8±0.1	0.9±0.1	0.7±0.1	0.9±0.1	0.8±0.1	0.7±0.1	0.7±0.1	1.0±0.1	1.0±0.1	1.1±0.1	1.3±0.1	1.2±0.1	1.2±0.1
16:0	16.6±0.4	1.1±0.1	1.5±0.4	1.1±0.1	2.4±1.0	1.2±0.1	2.6±1.0	1.4±0.1	2.0±0.1	2.3±0.2	1.5±0.1	1.7±0.1	2.2±0.4	2.2±0.4
16:1	0.8±0.1	0.7±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	1.0±0.1	0.9±0.1	1.2±0.1	0.7±0.1	0.8±0.1	1.7±0.1	1.1±0.1	0.7±0.1	0.9±0.1	0.9±0.1
18:0	0.6±0.2	0.6±0.0	0.4±0.1	0.5±0.1	0.6±0.4	0.4±0.1	0.9±0.1	0.5±0.1	0.6±0.1	0.4±0.1	0.3±0.1	0.4±0.1	0.7±0.1	0.7±0.1
18:1	90.6±0.1	89.7±0.1	87.3±0.1	90.5±0.2	82.3±3.5	84.3±0.3	83.2±0.9	89.1±0.2	86.9±0.6	72.4±0.2	83.0±0.2	86.9±0.1	84.9±0.4	84.9±0.4
18:2	5.7±0.1	7.1±0.1	9.2±0.4	6.3±0.1	12.7±2.0	12.4±0.4	11.2±0.1	7.5±0.1	8.9±0.1	22.7±0.1	13.3±0.1	9.4±0.1	10.2±0.1	10.2±0.1
18:3	0.9±0.1	0.9±0.1	1.0±0.1	0.9±0.1	1.1±0.2	0.9±0.1	1.1±0.1	1.0±0.1	0.9±0.1	0.7±0.1	1.0±0.1	1.0±0.1	1.3±0.1	1.3±0.1

¹⁾Mean ± SD. ²⁾nd: not detected.

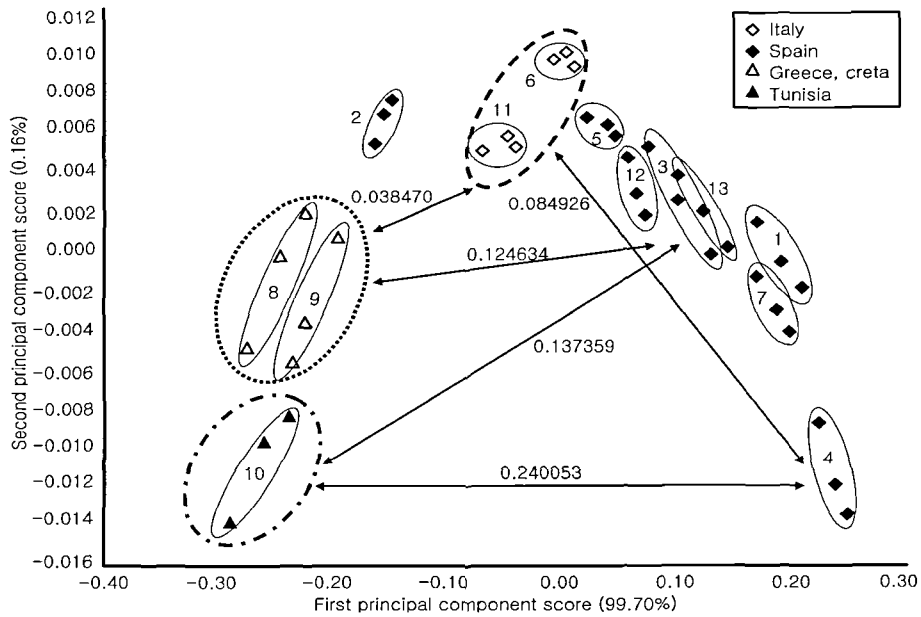


Fig. 2. Principal component analysis (PCA) plot from the electronic nose on extra virgin olive oils.

유사한 경향을 보였다. Pancreatic lipase 분석을 이용한 올리브유의 sn-2 위치 및 sn-1,3 위치별 지방산 조성 결과, 올리브유의 sn-2 위치 지방산 조성은 주로 불포화지방산인 oleic, linoleic 및 linolenic acid가 각각 72.4~90.6, 5.7~22.7 및 0.9~1.3 mole%로 분석되었으며, sn-1,3 위치의 지방산 조성은 포화지방산인 palmitic acid가 16.5~23.6, stearic acid가 2.7~5.1 mole%를 보이며 주로 존재하였고, 불포화지방산인 oleic acid가 55.5~72.4, linoleic acid가 4.3~14.7 mole%로 존재하면서 올리브유의 sn-1,3 위치 지방산 조성의 대부분을 차지하였다. 이는 Lee 등(8)이 보고한 결과와 유사하였다. 한편, 불포화지방산중 trans형의 이중결합을 가지는 trans지방산에 대한 식품안전 문제가 최근 고조되면서 그 관심이 집중되고 있다. trans지방산은 동맥경화를 유발하는 LDL수치를 높이고 HDL수치를 낮춤으로써 포화지방산

처럼 동맥경화의 위험을 높이게 된다. 따라서 13종의 압착올리브유에 대한 trans지방산의 함량을 조사하였는데, 분석결과 주요 trans지방산으로 알려진 elaidic acid(18:1t) 등의 함량은 분석한계 미만이었다(Table 3).

색도분석

압착올리브유의 색도결과를 Table 4에 제시하였다. 올리브유의 색상은 착유과립의 종류나 숙성도에 따라 달라지는데, Hunter L*(+/-, lightness/darkness) 값, a*(+/-, redness/greenness) 값 및 b*(+/-, yellowness/blueness) 값을 측정하여 색도변화를 관찰한 결과, 조사된 13종의 압착올리브유에서 L*값은 81.7~92.9, a*값은 -28.3~13.5, b*값은 52.2~139.0을 나타내었다. 이들 압착올리브유의 색차(ΔE) 값을 비교해보면 1번(국내brand, 스페인산)과 6번(수입brand, 이태리산) 시료, 5번(국내brand, 스페인산)과 6번 시료가 서로

Table 4. Hunter color L*, a*, and b* values of olive oils

No.	L* value (lightness/darkness)	a* value (redness/greenness)	b* value (yellowness/blueness)	ΔE ¹⁾
1	82.2±0.1 ^{g2)}	13.0±0.1 ^b	97.6±0.2 ^f	75.3±0.2 ^g
2	82.1±0.1 ^g	12.9±0.1 ^b	99.5±0.2 ^e	77.1±0.2 ^f
3	82.9±0.1 ^f	-7.6±0.1 ^f	121.5±0.4 ^b	101.2±0.4 ^b
4	84.5±0.1 ^c	-10.2±0.1 ^j	102.4±0.4 ^d	83.3±0.3 ^d
5	84.5±0.1 ^c	-9.4±0.1 ⁱ	91.9±0.2 ^g	73.8±0.1 ^h
6	85.9±0.1 ^b	-8.4±0.1 ^g	93.1±0.1 ^g	66.1±0.2 ^{gh}
7	81.7±0.1 ^h	7.3±0.1 ^d	88.0±0.2 ^h	70.8±0.1 ^j
8	83.4±0.1 ^e	1.3±0.2 ^e	92.2±0.1 ^g	116.5±2.6 ⁱ
9	82.1±0.3 ^g	13.5±0.2 ^a	139.0±2.6 ^a	73.0±0.2 ^a
10	92.9±0.1 ^a	-28.3±0.1 ^k	52.2±0.2 ⁱ	51.2±0.1 ^k
11	84.0±0.1 ^d	12.5±0.1 ^c	87.8±0.2 ^h	65.3±0.1 ^j
12	85.7±0.1 ^b	-8.7±0.1 ^h	116.4±0.3 ^c	96.4±0.3 ^c
13	84.5±0.3 ^c	-9.4±0.1 ⁱ	99.6±0.1 ^e	80.3±0.1 ^e

¹⁾Total color difference (ΔE) = (ΔL² + Δa² + Δb²)^{1/2}.

²⁾Means within a column with different superscripts are significantly different by Duncan's multiple range test (p<0.05).

유사하였고, 스페인산인 7번(수입brand)과 이태리산 11번 시료(수입brand)의 색차 값이 유사하였다($p < 0.05$). 특히 10번(수입brand, 튀니지산)의 명도 값은 92.9으로 최고치로 나타났으나($p < 0.05$), 다른 시료들에 비해 a*값과 b*값이 각각 -28.3, 52.2로 가장 낮았다. a*값은 같은 스페인산 1번과 2번(국내brand) 시료와 5번과 13번(수입brand, 스페인산) 시료가 유사하였고, b*값은 5번, 6번, 8번(수입brand, 그리스산) 사이에서 유의적인 차이를 보이지 않았으며, 7번과 11번 사이도 유사한 b*값을 보였다($p < 0.05$). 명도의 차이를 보기 위해 다른 식물성 유지와 비교해 볼 때, Lee 등(22)은 대두유와 해바라기유의 L*값을 각각 92.30과 91.65로 분석하였고, 본 실험에서 10번 시료를 제외한 대부분의 압착올리브유가 이들 식물유보다 낮은 명도를 보여 전반적으로 압착 올리브유가 어두웠고, 이는 올리브유에 존재하는 chlorophyll과 이의 분해산물인 pheophytin, polyphenol, β -carotene 등의 존재에 기인하는 것으로 사료된다(23).

Total phenolic compounds, tocopherol 함량 분석

압착올리브유의 total phenol 함량 측정 결과(Table 5), 국내brand 압착올리브유에서는 16.7~24.9 mg/100 g, 수입brand 압착올리브유에서는 6.2~19.5 mg/100 g으로 전체적으로 국내산이 수입산보다 total phenol 함량이 높게 나타났고, 같은 원산지별로도 서로 유의적인 차이를 보이는 경우가 있었다($p < 0.05$). 조사된 압착올리브유의 α -tocopherol 함량은 5.5~12.8 mg/100 g의 분포를 보였다. 6번 이태리산(수입brand)과 13번 스페인산(수입brand)의 경우 total phenol, α -tocopherol의 함량이 유사한 경향성을 보였다($p < 0.05$). 분석된 모든 압착올리브유에서는 γ -, δ -tocopherol이 검출되지 않았다. Moon 등(7)은 압착 올리브유의 total phenol 함량은 10.4 mg/100 g이라고 보고하였고, α -tocopherol은 14.7 mg/100 g으로 보고하였다. 이와 같은 polyphenol과 tocopherol 등의 천연 산화방지 물질의 함유로 인해 올리브유의

Table 5. Total phenols and α -tocopherol contents of extra virgin olive oils (Unit: mg/100 g)

No.	Total phenol	α -Tocopherol
1	18.0 \pm 0.2 ^{bc1)}	6.6 \pm 0.3 ^f
2	16.7 \pm 0.3 ^{cd}	9.1 \pm 0.2 ^d
3	24.2 \pm 0.1 ^a	11.1 \pm 0.7 ^c
4	20.4 \pm 0.4 ^b	10.1 \pm 0.1 ^d
5	24.9 \pm 4.3 ^a	12.8 \pm 0.5 ^a
6	11.6 \pm 0.4 ^e	9.3 \pm 0.4 ^d
7	13.9 \pm 0.1 ^e	12.4 \pm 0.1 ^{ab}
8	12.1 \pm 0.2 ^e	7.4 \pm 0.8 ^{ef}
9	14.2 \pm 0.1 ^{de}	5.5 \pm 0.1 ^g
10	6.2 \pm 0.1 ^f	11.4 \pm 0.9 ^{bc}
11	17.2 \pm 0.1 ^c	12.3 \pm 0.3 ^{ab}
12	19.5 \pm 0.9 ^{bc}	7.9 \pm 0.5 ^e
13	13.3 \pm 0.3 ^e	9.4 \pm 0.1 ^d

¹⁾Means within a column with different superscripts are significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

Table 6. Induction periods and initial peroxide value (POV) of extra virgin olive oils

No.	Initial POV (meq/kg oil)	Induction period time (hr)
1	18.8 \pm 1.1 ^{bc1)}	36.75
2	19.4 \pm 0.1 ^b	32.70
3	22.9 \pm 0.9 ^a	44.95
4	19.8 \pm 1.8 ^b	42.35
5	16.3 \pm 0.5 ^d	54.04
6	16.8 \pm 0.8 ^{cd}	47.97
7	17.2 \pm 1.3 ^{cd}	39.81
8	20.9 \pm 1.6 ^{ab}	41.71
9	22.7 \pm 0.6 ^a	31.76
10	15.1 \pm 0.4 ^{de}	19.88
11	13.5 \pm 0.4 ^e	43.52
12	18.8 \pm 0.3 ^{bc}	37.47
13	15.8 \pm 0.1 ^d	38.55

¹⁾Means within a column with different superscripts are significantly different by Duncan's multiple range test ($p < 0.05$).

산화 안정성이 높다고 알려져 있다(24).

산화안정성 연구

압착올리브유 각각의 초기 POV를 측정하고, Rancimat 테스트 한 결과를 제시하였다(Table 6). 압착올리브유 시료들의 초기 POV는 13.5~22.9 meq/kg oil의 수치를 보였다. 한편, Rancimat 분석을 실시한 결과, 압착 올리브유의 induction period, 즉 유지의 산화가 급격하게 진행되기 시작하는 시간은 10번 시료(19.88 hr)를 제외하고 대부분의 시료들에서 31.76~54.04 hr로 나타났다. Induction period가 가장 길게 나타난 5번 시료의 경우 total phenol(24.9 mg/100 g), α -tocopherol(12.8 mg/100 g)의 함량이 가장 많이 나타났고(Table 5), 반면 induction period가 19.88 hr로 가장 짧게 나타난 10번 시료는 total phenol 함량(6.2 mg/100 g)이 가장 적게 분석되어 이들 물질이 산화안정성에 영향을 주었던 것으로 사료된다. Kim 등(5)은 혼합올리브유의 유도기간이 32.40 \pm 9.94 hr인데 반해, 압착올리브유의 경우 38.03 \pm 8.47 hr로 다소 길어서 산화안정성이 비교적 양호하다고 보고하였다. 이는 압착 및 혼합올리브유 간의 oleic acid, 지방산 조성 간에 차이는 없으나(5) 산화억제 기능을 가지는 polyphenol, α -tocopherol, β -carotene과 같은 천연 항산화물질의 함유량 차이 때문이라고 판단된다.

요 약

국내에서 유통되는 국산 및 수입산 압착올리브유에 대한 향 성분 및 화학적 특성을 비교 분석하였다. 주요 향 성분의 구별을 위해 SPME-GC/MS 분석을 실시한 결과, 올리브유의 주요 향 성분으로 hexanal, 4-hexen-1-ol, (Z)-3-hexen-1-ol, acetic acid, 2,4-dimethyl-heptane 등이 동정되었고, MOS 유형의 전자코를 이용하여 향기성분패턴 분석결과, 올리브원유의 원산지에 따라 각기 다른 향기패턴을 보임을 확

인할 수 있었다. 튀니지산(no. 10)을 제외한 12종의 압착올리브유는 유사한 지방산을 보였으며, 13종의 압착올리브유는 oleic acid(18:1, 61.1~77.9 mole%)가 주요 지방산인 것으로 나타났으며 palmitic(16:0, 11.7~16.5 mole%), linoleic(18:2, 4.7~17.4 mole%), stearic(18:0, 1.9~3.6 mole%), palmitoleic(16:1, 0.8~2.2 mole%), linolenic acid(18:3, 0.7~1.2 mole%)의 순으로 구성되어 있었다. 조사된 13종의 압착올리브유에서 L*값은 81.7~92.9, a*값은 -28.3~13.5, b*값은 52.2~139.0을 나타내었다. 국내brand 압착올리브유에서는 16.7~24.9 mg/100 g, 수입brand 압착올리브유에서는 6.2~19.5 mg/100 g으로 전체적으로 국내산이 수입산보다 total phenol 함량이 높게 나타났다. 조사된 압착올리브유의 α -tocopherol 함량은 5.5~12.8 mg/100 g의 분포를 보였다. 압착올리브유 시료들의 초기 POV는 13.5~22.9 meq/kg oil의 수치를 보였고, 이들의 induction period time은 10번 시료(19.88 hr)를 제외하고 대부분의 시료들에서 31.76~54.04 hr로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국원자력연구원(KAERI) 기관 고유사업의 지원에 의하여 수행된 연구 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

문헌

1. EI-Agaimy MA, Neff WE, EI-Sayed M, Awatif II. 1994. Effect of saline irrigation water on olive oil composition. *J Am Oil Chem Soc* 71: 1287-1289.
2. Triebold HO, Aurand LW. 1963. *Food Composition and Analysis*. D. Van Nostrand Co. Inc., New York, NY, USA. p 111-119.
3. Zamora R, Alba V, Hidalgo FJ. 2001. Use of high-resolution ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy for the screening of virgin olive oils. *J Am Oli Chem Soc* 78: 89-94.
4. Shahidi F, Wanasumudara PD. 1992. Phenolic antioxidants. *Rev Food Sci Nutr* 32: 67-103.
5. 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.
6. Lim SH, Kim SY, Lee NW, Lee CH, Lee SK. 2004. Rheological properties of the wheat flour dough with olive oil. *Korean J Food Sci Technol* 36: 749-753.
7. Moon JS, Lee OH, Son JY. 2005. The oxidation stability of virgin and pure olive oil on autoxidation and thermal oxidation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34: 93-98.
8. 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.
9. Cho EJ, Lee KT. 2003. Analysis of phytosterols and tocopherols, and production of structured lipid from the extracted plant oils. *Korean J Food Preserv* 10: 370-375.
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 Oil 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. Moreau RA, Powell MJ, Hicks KB. 1996. Extraction and quantitative analysis of oil from commercial corn fiber. *J Agric Food Chem* 44: 2149-2154.
13. AOCS. 1990. *Official Methods and Recommended Practices* 4th ed. American Oil Chemists' Society, Chicago, IL, USA. Cd 8-53.
14. Park RK, Lee KT. 2004. Synthesis and characterization of mono- and diacylglycerol enriched functional oil by enzymatic glycerolysis of corn oil. *Korean J Food Sci Technol* 36: 211-216.
15. Jelen HH, Obuchowska M, Zawirska-Wojtasiak R, Wasowicz 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.
16. 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.
17. Molales MT, Luna G, Aparicio R. 2005. Comparative study of virgin olive oil sensory defects. *Food Chem* 91: 293-301.
18. Morales MT, Alonso MV, Rios JJ, Aparicio R. 1995. Virgin olive oil aroma; relationship between volatile compounds and sensory attributes by chemometrics. *J Agric Food Chem* 43: 2925-2931.
19. Morales MT, Rios JJ, Aparicio R. 1997. Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: flavors and off-flavors. *J Agric Food Chem* 45: 2666-2673.
20. Intelligent Electronic Nose. 1998. *FOX User Manual*. 2nd ed. Alpha MOS, France.
21. Kamal-Eldin A, Andersson R. 1997. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc* 74: 375-380.
22. Lee JH, Kim MR, Kim HR, Kim IH, Lee KT. 2003. Characterization of lipase-catalyzed structured lipid from selected vegetable oils with conjugated linoleic acid: their oxidative stability with rosemary extracts. *J Food Sci* 68: 1653-1658.
23. Rahmani M, Csallany S. 1991. Chlorophyll and β -carotene pigments in moroccan virgin olive oils measured by high-performance liquid chromatography. *J Am Oil Chem Soc* 68: 672-674.
24. Cinquanta L, Esti M, Di-Matteo M. 2001. Oxidative stability of virgin olive oils. *J Am Oil Chem Soc* 78: 1197-1202.

(2007년 4월 2일 접수; 2007년 5월 9일 채택)