

버진, 퓨어, 포마스 올리브유의 이화학적인 특성 비교를 통한 품질등급 구분에 관한 연구

조 은 아 · *이 영 상*

승의여자대학교 식품영양과, *관세청 중앙관세분석소

A Study on the Classifying Quality Standard by Comparison with Physicochemical Characteristics of Virgin, Pure, Pomace Olive Oil

Eun-Ah Cho and *Young-Sang Lee*

Dept. of Food and Nutrition, SoongEui Women's College, Seoul 100-751, Korea

**Central Customs Laboratory & Scientific Service, Korea Customs Service, Jinju 660-845, Korea*

Abstract

This study investigated the classification of olive oils that are mainly distributed in Korea via imports. The fatty acid contents, degree of color, pigments, anti-oxidants, and sterol contents are analyzed on the different types of olive oil as follows: 10 kinds of extra virgin olive oil, 5 kinds of pure olive oil, and 5 kinds of refined olive-pomace oil. As a result of fatty acid analysis, the majority of oleic acid ($C_{18:1}$) and palmitic acid ($C_{16:0}$), and minority of linoleic acid ($C_{18:2}$) and stearic acid ($C_{18:0}$) were detected without any significant differences between the grades of olive oils. The UV spectrum is related to the ΔK , and it is a part of the analysis factor for the purity and degree of degradation of the oil. Extra virgin olive oil had ΔK of almost 0, pure olive oil had 0.07~0.12, and refined olive-pomace oil had 0.1~0.13. These differed from extra virgin oil, and the pure or pomace oil ΔK had a confirmed distinct difference. The color degrees of chlorophyll with a low L^* value and $(-)a^*$ (green) and carotenoid with $(+)b^*$ (yellow) were confirmed to have correlation between extra virgin and other olive oils. To compare chlorophyll and carotenoid as natural pigment in olive oils, 417 nm and the ratio of the absorbance at 480 nm (417/480) was calculated at 1.62 of extra virgin, 1.85 of pure olive oil, and 3.32 of refined olive-pomace oil. Therefore, it will be possible to distinguish when the extra virgin or pure olive oil are mixed with olive-pomace oil. The total amount of tocopherol, an anti-oxidant, were 19.06 in extra virgin, 10.91 in pure olive oil, and 27.88 in refined olive-pomace oil. The high content of tocopherol in pomace oil caused recovery of solvent extraction from olive pulp. Thus, extra virgin oil and pure olive oil were distinguished by olive-pomace oil. Polyphenol compounds in extra virgin olive oil measured high only in ferulic acid with 0.543 mg/kg, caffeic acid with 0.393 mg/kg, and other vanillic acid, vanillin, and p-coumaric acid had similar amount of 0.3 mg/kg. All grade of olive oils had the highest β -sitosterol content. Af (Authenticity factor) value were estimated with campesterol and stigmasterol content ratio (%). Af value was 19.2 in extra virgin olive oil, 17.1 in pure olive oil, 16.9 in refined olive-pomace oil, which were distinctive from sunflower oil with 3.7, corn oil with 2.4, and soybean oil with 2.0. It can provide important indicator of olive oil adulteration with other cheap vegetable oils. The results of this study can be used as a database for the classification of olive oil grade and distinguishing between the different types of oils.

Key words: extra virgin, pure, refined olive-pomace oil, fatty acid content, color and pigments, tocopherol and sterol content

* Corresponding author: Young-Sang Lee, Central Customs Laboratory & Scientific Service, Korea Customs Service, Jinju 660-845, Korea. Tel: +82-55-792-7332, Fax: +82-55-763-7393, E-mail: happylife203@customs.go.kr

서 론

웰빙식품에 대한 관심이 높아지면서 식용유지류 중의 기능성 지방에 대한 다양한 생리활성이 주목되고 있다. 엑스트라 버진 올리브유에는 콜레스테롤 레벨을 조절하는 올레산과 관상동맥 심장병 및 암의 위험을 낮추는 주요 필수지방산(리놀레산과 리놀렌산 등)이 적절한 함량으로 존재한다. 정제 공정 없이 먹을 수 있는 식물성 유지일 뿐 아니라, 소량의 탄화수소, 페놀, 알코올, 스테롤, 색소, 토코페롤 및 비타민 등의 불검화 성분이 1~2% 정도 포함되어 있다(Heo 등 2012). 버진 올리브유에는 30여 종의 페놀성분이 포함되어 있고, 총 함량은 품종, 원산지, 재배방법, 숙성도, 추출법, 저장조건 등에 따라 50~1,000 mg/kg으로 다양하지만, 다른 등급에 비해 높은 함량을 함유하고 있다(Baiano 등 2009). 올리브유에서 영양학적으로 건강에 도움이 되는 많은 성분 중에 하나인 스테롤은 올리브유를 다른 유류와 구분 짓는 성분이기도 하다. 임상학적으로 phytosterol의 섭취는 정상적인 식사 또는 소장에서 흡수를 억제함으로써 콜레스테롤을 감소시키는데 도움을 주는 기능식품이며, 항염증, 항균성, 항궤양, 항산화 등의 기능을 가지는 것으로 제안되어 왔다(Alves 등 2005).

올리브유는 스페인, 이탈리아, 그리스 등 지중해 연안지역에서 주로 생산되며, 열매에서 채취한 연녹색의 독특한 풍미를 가지고 있는 불건성유로 비중 0.914~0.929(15°C), 굴절률 1.465~1.468(25°C), 비누화가 185~197, 요오드값 70~90의 특징을 갖는다(Nam 등 2007; Kim 등 2003). 다른 식물성 종자유에 비해 올리브유는 낮은 포화지방산과 높은 단일 불포화지방산 함량으로 인해 자동산화의 유도기가 길어져 산화 안정성이 우수하며 페놀성 화합물, 토코페롤과 카로티노이드와 같은 천연 항산화물질을 많이 함유하고 있다(Baiano 등 2009).

CODEx STAN 33-1981에서 올리브유는 필수성분과 품질요인에 따라 virgin olive oil, refined olive oil, refined olive-pomace oil 등으로 구분된다. Virgin은 올레산으로 계산한 유리산 함량이 100 g당 0.8 g 미만인 extra virgin olive oil, 2.0 g 미만의 virgin olive oil, 3.3 g 미만인 ordinary virgin olive oil로 구분되며, 버진 올리브유를 정제하여 얻는 refined olive oil는 유리산(올레산) 함량이 0.3 g 미만이다. 우리나라의 식품공전에서는 올리브유류를 올리브과육을 물리적 방법에 의해 압착·여과한 압착올리브유, 올리브원유를 정제한 정제올리브유, 압착올리브유와 정제올리브유를 혼합한 혼합올리브유로 분류하고 있다. 본 연구에서는 엑스트라 버진 올리브유(extra virgin olive oil), 버진 올리브유와 정제된 올리브유를 혼합한 혼합 올리브유 또는 퓨어 올리브유(pure olive oil), 그리고 올리브박(olive pulp)에서 추출한 정제한 올리브-포마스유(refined olive-pomace oil)로 분류하여 구별하였다. 국내에

서는 엑스트라 버진과 퓨어 및 포마스 등급의 올리브유가 주로 유통되며, 퓨어는 엑스트라 버진을 8~20%, 포마스는 엑스트라 버진을 10~20% 혼합해 맛과 향을 개선하여 판매되고 있다(Kim 등 2003).

우리나라에서도 샐러드유, 서양요리, 부침용 등 올리브유의 활용범위가 확대되어지고 있는 가운데 최근 4년간 올리브유의 수입량은 엑스트라 버진 34,704 톤, 퓨어 6,581 톤, 포마스 3,826 톤으로 엑스트라 버진 등급이 약 77%를 차지하고 있다. 추세를 보면 엑스트라 버진 올리브유에 비해 저렴한 가격으로, 식용유 대체유로 사용할 수 있는 퓨어 등급의 올리브유 사용이 급증하고 있어 품질 등급에 대한 분류의 연구가 필요할 것으로 사료된다. 또한 고가의 올리브유를 대체하기 위해 값싼 기타 식물유들이 혼합되어 판매될 우려가 있으며, 올리브유의 등급이 다양한 만큼 부정확한 혼용 판매의 가능성을 생각해 볼 수 있기 때문에 올리브유의 등급 간의 차이에 대한 구분이 필요하며, 올리브유의 순도를 구분하여 품질을 결정짓는 요인들에 관한 연구가 필요하다.

본 연구는 우리나라에서 수입되어 유통되고 있는 올리브유 중 대부분을 차지하는 엑스트라 버진과 퓨어 및 포마스 올리브 등급의 올리브유를 시료로 지방산 조성, 색도 및 색소 함량, 페놀성 화합물 및 토코페롤 함량, 스테롤 함량, 향기 성분 등을 분석하여 비교함으로써 국내에서 유통되는 올리브유의 품질연구 및 등급을 구별하는 데에 대한 기초자료로 활용하고자 한다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

국내에서 주로 유통되는 외국산 브랜드의 올리브유 중 엑스트라 버진 올리브유 10종, 퓨어 올리브유 5종, 포마스유 5종을 구입하여 분석시료로 사용하였다(Table 1).

2. GC를 이용한 지방산 조성 분석

시료는 AOAC법 41.1.28(AOAC, 1990)에 의해 메틸레이션하여 전처리 후 gas chromatography(GC)법으로 지방산 조성을 분석하였다. 분석 장비는 GC(7890A, Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였고, 분석 칼럼은 HP-INNOWAX(30 m×0.25 mm×0.25 μm, J&W Scientific, USA)를 사용하였다. 오븐의 온도는 60°C에서 시료 주입 후 170°C까지 5°C/min의 속도로 승온하고 5분간 유지, 다음 185°C까지 2°C/min로 승온 후 1분간 유지, 220°C까지 2°C/min로 승온 후 20분간 유지하였다. 시료 주입량은 1 μL, 이동상으로는 헬륨을 2.0 mL/min로 주입하였다. 주입구 및 검출기의 온도는 250°C이었으며, 검출기는 flame ionization detector(FID)를 사용하였다.

Table 1. Description of the extra virgin, pure and refined pomace olive oils

Grade	No.	Origin	Composition
Extra virgin olive oil	1	Italy	E 100%
	2	Spain	E 100%
	3	Italy	E 100%
	4	Italy	E 100%
	5	Greece	E 100%
	6	Spain	E 100%
	7	Italy	E 100%
	8	Turkey	E 100%
	9	Italy	E 100%
	10	Italy, Greece	E 100%
Pure olive oil	1	Italy	R 90% + E 10%
	2	Italy	R 85% + E 15%
	3	Spain	R 80% + E 20%
	4	Italy	R 92% + E 8%
	5	Spain	R 80% + E 20%
Refined olive-pomace oil	1	Spain	P 90% + E 10%
	2	Turkey	P 85% + E 15%
	3	Spain	P 80% + E 20%
	4	Italy	P 80% + E 20%
	5	Italy	P 85% + E 15%

E means extra virgin olive oil; R means refined olive oil; P means refined olive-pomace oil

3. UV 스펙트럼 분석

올리브유 0.5 g을 50 mL mass flask에 정확히 취하고 iso-octane에 용해 후 정용하였다. UV absorption spectrometer로 측정하였으며, quartz cell을 사용하였다. Blank는 iso-octane을 사용하였고, 측정범위는 200~300 nm에서 측정하였고, absorption value는 K232 nm, K262 nm, K268 nm, K274 nm의 값을 사용하였다.

4. 색도 및 색소 함량 분석

색차계 spectrophotometer CM-5로 분석하였으며, 석영재질의 CM-A98(10 mm) cell을 사용하였고, 색도값은 CIE 표색계 체계에 근거하여 시료의 L^* , a^* , b^* 를 투과방식으로 3회 반복 측정하여 평균값을 구함으로써 분석하였다.

올리브유에 함유된 chlorophyll과 carotenoid계 색소 함량은 UV absorption spectrometer로 분석하였다. 올리브유 1 g을 iso-octane에 용해하여 10 mL로 정용하였다. Chlorophyll은 670 nm에서, carotenoid는 470 nm에서 흡광도 값으로 구하였다. Chlorophyll과 carotenoid 함량은 올리브유 kg 당 pheophytin과

lutein의 mg으로 표현되며, pheophytin은 $E_0=613$, lutein은 $E_0=2000$ 의 특정한 소광계수로 계산하였다.

$$\text{Chlorophyll (mg/kg)} = A * 670 \times 10^6 / (613 \times 100 \times d)$$

$$\text{Carotenoid (mg/kg)} = A * 450 \times 10^6 / (2000 \times 100 \times d)$$

A^* is the absorbance and d is the spectrophotometer cell thickness (1 cm).

5. 토코페롤 함량 분석

올리브유 5 g과 에탄올 40 mL를 혼합하여 초음파에 30분 간 추출하고, 10% TCA 1 mL를 혼합 하여 50 mL로 정용한 후 0.45 μm syringe filter로 여과하여 분석에 사용하였다. 페놀성 화합물의 정량은 HPLC(Agilent-1200 series, Agilent technology, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였으며, ZORBAX Eclipse XDB-C18(4.6 \times 250 mm, 5-micro, Baltimore, MD, USA) column을 사용하였다. 이동상 용매로는 메탄올을 1.0 mL/min으로 하였고, column의 온도는 40 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하였으며, 시료의 검출은 295 nm에서 측정하였다.

6. 폴리페놀 분석

올리브유 100 g을 헥산 100 mL에 용해하고, 80% 에탄올 수용액 200 mL를 첨가하여 분액깔때기에서 추출하고 에탄올 수용액층을 감압 농축하였다. 이것을 80% 메탄올 수용액 3 mL에 용해하여 0.45 μm syringe filter로 여과하여 분석에 사용하였다. 페놀성 화합물 성분의 정량은 HPLC(Agilent-1200 series, Agilent technology, Santa Clara, CA, USA)를 이용하였으며, ZORBAX Eclipse XDB-C18(4.6 \times 250 mm, 5-micro, Baltimore, MD, USA) column을 사용하였다. 이동상 용매는 2% acetic acid(용매 A), methanol: acetonitrile(1:1 v/v)(용매 B)를 사용하여 gradient를 주어 페놀성 화합물을 용출 분석하였다. 이동상 농도 구배 조건은 0분, 용매A:용매B(95:5); 50분, 용매A:용매B(34:66); 60분, 용매A:용매B(0:100); 70분, 용매A:용매B(0:100); 80분, 용매A:용매B(95:5); 85분으로 하였으며, 용출 속도는 1.0 mL/min, column의 온도는 35 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였고, 시료의 검출은 295 nm에서 측정하였다.

7. 스테롤 분석

시료 5 g을 50 mL 삼각플라스크에 정밀히 취한 후 내부표준용액(5- α -cholestane)을 0.5 mL를 첨가하였다. 여기에 1 mol/L KOH 에탄올 용액 50 mL를 가하고, 냉각관을 부착한 후 진탕하면서 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 검화 후 실온까지 냉각하고, 내용물에 물 50 mL, 석유에테르 50 mL를 사용하여 200 mL 분액여두에 옮겼다. 1분간 격렬히 진탕 후 분리된 두 층 중 석유에테르층을 취하고, 석유에테르 50 mL로 2회 반복추출을

실행하였다. 석유에테르층을 합하여 물 40 mL로 세액이 페놀 프탈레인시약으로 홍색을 띠지 않을 때까지 세정한 다음, 석유에테르층을 무수황산나트륨으로 탈수 여과하고 감압진공농축기로 농축, 헥산에 용해하여 시험용액으로 사용하였다. 분석조건은 GC(7890A, Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였고, 분석 칼럼은 HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm, J&W Scientific, USA)를 사용하였다. 오븐은 265°C에서 60분간 유지하였으며, 시료 주입량은 1 μL, 이동상으로는 헬륨을 1.2 mL/min로 주입하였다. 주입구 온도는 270°C, 검출기의 온도는 300°C이며, split ratio는 10:1, 검출기는 flame ionization detector(FID)를 사용하였다.

결과 및 고찰

1. GC 분석 결과

시료 15종의 엑스트라 버진, 퓨어 및 포마스 올리브유의 지방산 조성 분석한 결과, C_{22:0}의 경우 분석시료 모두 0.2를

초과하고 있어서 CODEX STAN 33-1981에 의한 엑스트라 버진과 퓨어 올리브 오일은 각각 0.2 이하, 포마스 올리브유는 0.3 이하의 범위에서 벗어나 있다. 그러나 우리나라 규격에서는 이를 따로 정하고 있지 않으므로 위법한 사항은 아니다. 지방산 조성은 등급 구분 없이 단일포화지방산인 oleic acid (C_{18:1}) 함량이 특이적으로 높았고 그 외 palmitic acid(C_{16:0}), linoleic acid(C_{18:2}), stearic acid(C_{18:0}) 등이 확인되어, 동일 등급 간에는 큰 차이가 없음을 확인하였다(Table 2). 올리브유 중 많은 함량을 차지하는 oleic acid는 올리브 품종에 따른 것으로 등급별 C_{18:1}/C_{18:2}의 비율을 비교해 보면 올리브유가 4.15~15.84로, Rondanini 등(2011)의 포도씨유 1.3, 카놀라유 3.1, 대두유 0.56, 해바기씨유 0.3보다 상당히 높음을 알 수 있다. C_{18:1}/C_{18:2}의 비율은 올리브유의 맛에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 또한 MUFAs/PUFAs의 비는 올리브유가 4.08~13.86로 Hahempour 등(2010)의 포도씨유 3.29, 카놀라유 2.27, 대두유 0.49, 해바기씨유 0.3보다 상당히 높음을 확인할 수 있었다. 올리브유가 다른 식물유에 비해 낮은 포화지방산 함

Table 2. Fatty acid composition of extra virgin olive oil, pure olive oil and refined olive-pomace oil

Grade	No.	C _{16:0}	C _{16:1}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C _{20:0}	C _{22:0}	C _{18:1} /C _{18:2}	MUFA ¹⁾	PUFA ²⁾	MUFAs/PUFAs
Extra virgin olive oil	1	15.92	1.90	2.50	63.00	15.17	0.73	0.44	0.24	4.15	64.90	15.90	4.08
	2	11.84	0.99	3.74	77.13	4.87	0.76	0.42	0.23	15.84	78.12	5.63	13.86
	3	10.40	0.50	2.35	78.20	7.07	0.67	0.42	0.37	11.06	78.70	7.74	10.17
	4	11.56	0.88	2.51	76.96	6.69	0.58	0.44	0.34	11.50	77.84	7.27	10.71
	5	10.91	0.58	2.81	77.98	6.17	0.69	0.50	0.30	12.61	78.56	6.86	11.45
	6	11.36	0.86	3.61	77.91	4.94	0.67	0.40	0.23	15.61	78.77	5.61	14.04
	7	10.53	0.70	3.10	78.33	5.92	0.65	0.45	0.28	13.23	79.03	6.57	12.03
	8	11.01	0.64	2.75	76.36	7.75	0.68	0.44	0.33	9.85	77.00	8.43	9.13
	9	12.96	1.14	2.59	72.01	9.85	0.67	0.45	0.29	7.31	73.15	10.52	6.95
	10	13.35	1.23	2.72	69.73	11.54	0.68	0.45	0.28	6.04	70.96	12.22	5.81
	Average	11.96	0.94	2.87	74.76	8.00	0.68	0.44	0.29	9.34	75.70	8.68	8.72
Pure olive oil	1	13.35	1.49	2.24	70.59	11.09	0.57	0.38	0.26	6.36	72.08	11.66	6.18
	2	13.16	1.48	2.21	71.23	10.66	0.59	0.37	0.27	6.68	72.71	11.25	6.46
	3	11.40	0.83	3.25	74.56	8.58	0.63	0.43	0.28	8.69	75.39	9.21	8.19
	4	14.21	1.49	2.63	68.38	11.97	0.58	0.45	0.27	5.71	69.87	12.55	5.57
	5	11.44	0.83	3.27	74.50	8.57	0.63	0.44	0.28	8.69	75.33	9.01	8.36
	Average	12.71	1.22	2.72	71.85	10.17	0.60	0.41	0.27	7.06	73.08	10.74	6.80
Refined olive-pomace oil	1	10.20	0.67	3.09	75.76	8.78	0.64	0.44	0.39	8.63	76.43	9.42	8.11
	2	12.10	0.74	2.94	71.68	10.98	0.65	0.51	0.36	6.53	72.42	11.63	6.23
	3	12.10	0.74	2.93	71.67	11.00	0.66	0.52	0.37	6.52	72.41	11.66	6.21
	4	13.16	0.95	2.44	71.48	10.48	0.58	0.45	0.39	6.82	72.43	11.06	6.54
	5	13.15	0.95	2.45	71.54	10.48	0.58	0.45	0.37	6.83	72.49	11.06	6.55
	Average	12.14	0.81	2.77	72.43	10.34	0.62	0.47	0.38	7.00	73.24	10.97	6.67

¹⁾ MUFA means monounsaturated fatty acid; ²⁾ PUFA means polyunsaturated fatty acid

량과 높은 단일불포화지방산 함량을 가지고 있는 것은 건강 식품으로서의 가치를 입증하는 것이기도 하다.

2. UV 스펙트럼 분석 결과

일정 파장 UV의 흡수는 공액 이중결합과 관련이 있다. 리놀렌산과 리놀레산은 이중결합 위치에 산소를 고정해 과산화물을 생성하며, 공액 디엔(diene) 시스템을 통해 위치를 변경하여 232 nm의 파장을 최대 흡수한다. 산화가 진행되는 동안 탄소-산소 결합을 형성하여 260~280 nm에서 최대 흡수를 보이고, 공액 트리엔(triene) 시스템은 268 nm와 232nm에서 최대 흡수를 가지는 triple band를 나타내는데, 일부 산화 생성물의 영향으로 270 nm의 흡수가 증가된다. 흡광도로부터 계산되는 $\Delta K(K_{268} - \{(K_{262} + K_{274}) / 2\})$ 는 오일의 순수성과 저하 정도(degree of degradation)를 확인하는 데에 중요한 요소이다(Lercker & Rodriguez-Estrada, 2000).

각 파장별 흡광도 값은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 올리브유의 등급별 차이를 확인할 수 있다. 측정된 흡광도로부터 계산된 엑스트라 버진 올리브유의 ΔK 는 -0.006~0.001로 거의 0.0에 가까웠으며, 퓨어 올리브유 0.07~0.12, 정제된 올리브포마스유 0.1~0.13은 유사한 값을 보여, 엑스트라 버진 올리브유와 구별 가능한 차이가 있음을 확인하였다.

3. 색도 및 색소 함량 분석 결과

1) 색도 분석 결과

올리브유의 색은 정제도를 확인하거나 제품의 품질을 결정하는 중요 요소로 올리브 종자의 종류와 숙성도, 추출법 등 여러 요인에 의해 달라진다(Kim 등 2003). 색도의 차이는 올리브

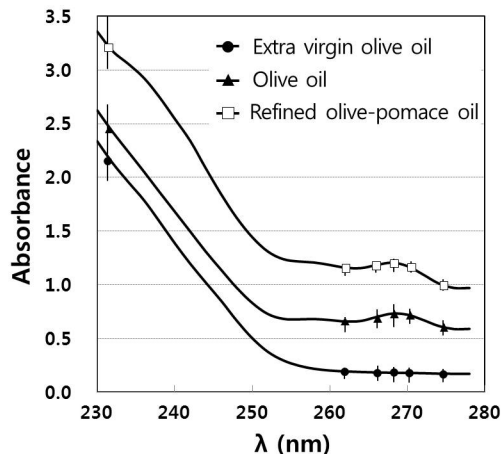


Fig. 1. UV spectrum of extra virgin olive oil (●), pure olive oil (▲), refined olive-pomace oil (□). The vertical bar represents the range of the absorbance at each wavelength.

유에 함유된 색소 함량에 기인하며, chlorophyll 색소는 L^* 값과 a^* 값에, carotenoids는 b^* 값에 상대적으로 큰 상관관계가 있다(Escolar 등 2007; Sikorska 등 2007). CIE 표색계 체계에 근거하여 시료의 L^* , a^* (green-red), b^* (yellow-blue)를 투과방식으로 측정된 결과, 엑스트라 버진 올리브유가 밝기(L^*)는 낮고 yellow(+ b^*)와 green(- a^*) 색상을 더 띠는 것을 확인하였다 (Table 3).

2) 색소 함량 분석 결과

올리브유의 천연색소인 chlorophyll과 carotenoid 함량(mg/kg)은 탈색공정을 거치지 않는 엑스트라 버진 올리브유에서 높은 수치를 보였다(Table 4). 올리브유의 carotenoids와 chlorophylls은 각각 lutein과 pheophytin으로 자동산화 및 광산화기전과 관련이 있다(Hashempour 등 2010; Giuliani 등 2011). Chlorophylls는 417 nm에서, carotenoids는 480 nm의 파장을 주로 흡수하므로 이 파장의 흡수도를 비교할 수 있다(Escolar 등 2007). 평균 417/480의 비를 비교해 보면 엑스트라 버진 올리브유

Table 3. CIE L^* , a^* , b^* values of extra virgin olive oil, pure olive oil and refined olive-pomace oil

Grade	No.	L^* value	a^* value	b^* value
Extra virgin olive oil	1	91.81	-12.75	90.78
	2	91.16	-11.64	101.4
	3	86.95	-9.00	114.1
	4	86.59	-8.81	111.58
	5	87.27	-9.77	102.96
	6	92.38	-12.25	93.31
	7	90.60	-11.24	97.90
	8	91.93	-12.69	94.69
	9	90.19	-11.77	97.03
	10	91.03	-12.10	93.84
Average		89.99±2.21	-11.20±1.48	99.76±7.83
Pure olive oil	1	97.72	-6.74	23.29
	2	98.06	-5.86	20.84
	3	97.75	-6.98	25.58
	4	98.28	-5.70	19.86
	5	97.71	-6.95	25.51
Average		97.90±0.26	-6.45±0.62	23.02±2.63
Refined olive-pomace oil	1	95.73	-11.2	36.89
	2	95.72	-9.75	32.39
	3	95.75	-9.93	32.99
	4	92.74	-11.34	37.94
	5	92.74	-11.34	37.85
Average		94.54±1.64	-10.71±0.80	35.61±2.71

Table 4. Chlorophyll and carotenoid contents of extra virgin olive oil, pure olive oil and refined olive-pomace oil

Grade	No.	Chlorophyll(mg/kg)	Carotenoid(mg/kg)	417(nm)	480(nm)	417/480
Extra virgin olive oil	1	7.72	6.55	0.503	0.313	1.61
	2	10.22	8.72	0.585	0.446	1.31
	3	16.91	10.82	0.913	0.518	1.76
	4	18.48	10.62	0.941	0.503	1.87
	5	16.31	8.42	0.819	0.406	2.02
	6	5.66	6.67	0.427	0.335	1.27
	7	11.53	8.22	0.616	0.409	1.51
	8	6.58	6.48	0.488	0.312	1.56
	9	12.45	7.92	0.641	0.388	1.65
	10	11.64	7.65	0.600	0.378	1.59
	Average	11.75±4.42	8.21±1.54	0.653±0.18	0.401±0.07	1.62±0.23
Pure olive oil	1	2.07	1.45	0.133	0.069	1.92
	2	1.63	1.22	0.105	0.058	1.81
	3	1.90	2.50	0.185	0.133	1.39
	4	2.67	1.67	0.133	0.087	1.53
	5	1.90	1.20	0.176	0.068	2.59
	Average	2.03±0.39	1.61±0.53	0.146±0.03	0.083±0.03	1.85±0.47
Refined olive-pomace oil	1	1.03	1.87	0.237	0.065	3.65
	2	1.69	1.98	0.228	0.072	3.17
	3	1.79	1.27	0.222	0.065	3.42
	4	2.66	1.87	0.310	0.100	3.10
	5	2.11	2.52	0.345	0.105	3.28
	Average	1.86±0.60	1.90±0.44	0.268±0.06	0.081±0.02	3.32±0.22

1.62, 퓨어 올리브유 1.85, 정제된 올리브-포마스유 3.32로, 포마스유를 엑스트라 버진 올리브유나 퓨어 올리브유에 혼합한 경우, UV 스펙트럼으로 확인이 가능함을 확인하였다.

색도 및 색소 함량 분석 결과, 동일한 등급에서의 차이는 종자에 따른 영향으로 보이며, 정제한 것과 정제하지 않은 색도의 차이는 추출방법에 따라 다른 것으로 이들 간에 구분점이 있음을 확인할 수 있었다.

4. 토코페롤 함량 분석 결과

엑스트라 버진 올리브유의 α -토코페롤 평균 함량은 11.19 mg/kg, β -토코페롤 5.09 mg/kg, γ -토코페롤 2.78 mg/kg, 퓨어 올리브유는 α -토코페롤 9.27 mg/kg, β -토코페롤 1.37 mg/kg, γ -토코페롤 0.27 mg/kg이며, 정제된 올리브-포마스유는 α -토코페롤은 13.44 mg/kg, β -토코페롤 9.82 mg/kg, γ -토코페롤 4.62 mg/kg을 확인하였다(Table 5). 정제된 올리브-포마스유가 다른 등급의 올리브유에 비해 상대적으로 높은 토코페롤 함량을 나타내는 것은 포마스유가 올리브박(olive pulp)을 용제 추출하는 기름이므로 용제 추출 시 남아 있는 토코페

롤이 거의 회수되었기 때문으로 보고 있다(Baydar 등 2007).

5. 폴리페놀류 함량 분석 결과

올리브유의 폴리페놀은 세포막에서 호르몬이나 화학물질의 신호가 세포내로 쉽게 전달되도록 돕는 항산화성분이다. 올리브 과육과 잎에 가장 많은 성분은 oleuropein이며, vanillic acid, p-coumaric acid, caffeic acid, ferulic acid 등과 같은 phenolic acids와 3,4-dihydroxyphenyl ethanol, p-hydroxyphenyl ethanol 과 같은 phenolic ethanol 등이다(Lee 등 2007). 정량 분석한 평균값은 엑스트라 버진 올리브유가 ferulic acid 0.543 mg/kg, caffeic acid 0.393 mg/kg이며, 이외의 vanillic acid, vanillin, p-coumaric acid는 0.3 mg/kg 내외로 비슷한 함량임을 확인하였다(Fig. 2). 엑스트라 버진 올리브유는 ferulic acid와 caffeic acid의 함량이 높았고, 퓨어 올리브유와 포마스유는 폴리페놀이 거의 검출되지 않아 폴리페놀 성분은 엑스트라 버진 올리브유에만 유의한 수치로 검출됨을 알 수 있었다. 이것은 올리브유를 정제하는 과정에서 폴리페놀류가 대부분 제거되기 때문이다(García 등 2006). 따라서 엑스트라 버진 올리브유의

Table 5. Tocopherol composition (mg/kg) of extra virgin olive oil, pure olive oil and refined olive-pomace oil

Grade	No.	α -T ¹⁾	β -T ²⁾	γ -T ³⁾	Total
Extra virgin olive oil	1	11.5	7.61	4.05	23.16
	2	13.40	5.37	3.15	22.27
	3	11.05	-	-	11.05
	4	9.35	-	-	9.35
	5	9.71	3.27	-	12.98
	6	13.20	2.96	-	16.16
	7	10.45	5.45	4.21	20.11
	8	10.65	8.55	5.89	25.09
	9	10.93	8.32	5.17	24.42
	10	11.68	9.34	5.05	26.07
Average		11.19±1.32	5.09±2.45	2.78±0.97	19.06±6.20
Pure olive oil	1	8.9	2.85	0.56	12.31
	2	9.73	1.50	0.40	11.63
	3	10.85	-	0.32	11.17
	4	9.10	2.5	-	11.6
	5	7.85	-	-	7.85
Average		9.27±1.11	1.37±0.70	0.27±0.12	10.91±1.76
Refined olive-pomace oil	1	18.2	10.15	6.33	34.68
	2	11.50	10.30	3.70	25.5
	3	13.43	9.20	5.25	27.88
	4	12.9	8.94	4.15	25.99
	5	11.17	10.50	3.65	25.32
Average		13.44±2.82	9.82±0.70	4.62±1.15	27.88±3.94

¹⁾ α -T means α -tocopherol; ²⁾ β -T means β -tocopherol; ³⁾ γ -T means γ -tocopherol

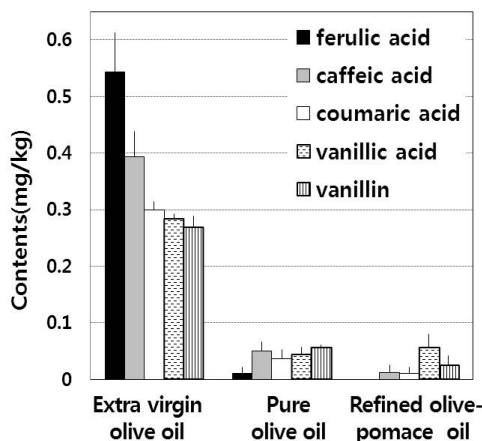


Fig. 2. Polyphenolic compound contents of extra virgin olive oil, pure olive oil and refined olive-pomace oil. ■, ferulic acid; ■, caffeic acid; □, coumaric acid; ▨, vanillic acid; ▩, vanillin

높은 폴리페놀 함량은 올리브유 등급을 구분하는 기준으로 가능할 것으로 보인다.

6. 스테롤 분석에 따른 옥수수유, 대두유 혼입 여부 구별

올리브유는 높은 함량의 β -sitosterol과 그 외 campesterol, stigmasterol, cholesterol 등의 phytosterol을 함유한다고 알려져 있다(Kim 등 2003; Al-Ismail 등 2010). 스테롤 함량(mg/kg) 분석 결과, 모든 오일에서 β -sitosterol 함량이 가장 높았고, 각 등급별 사이에는 함량이 차이가 있음을 확인하였다(Table 6). 그러나 각 함량에 대한 전체적인 비율(%)을 비교하면 각 등급 간에 유의적인 차이가 거의 없으므로 다른 식물유와 올리브유를 비교하기 적합할 것으로 보인다. Al-Ismail 등(2010)의 연구 자료에 의하면 옥수수유의 campesterol 함량 비율(%)은 20.5, stigmasterol 8.7이며, 대두유의 campesterol 함량 비율은 18.2, stigmasterol 14.7이고, 해바라기유의 campesterol의 함량 비율은 12.3, stigmasterol 8.9로 올리브유 campesterol 3.1~3.42, stigmasterol 1.62~2.48와는 비교 가능한 차이가 있음을 알 수 있다. 또한 Al-Ismail 등(2010)에 따라 stigmasterol과 campesterol의 함량 비율(%)에 대한 Af(Authenticity factor, 'Af = [100 - (campesterol % + stigmasterol %)] / (campesterol % + stigmasterol %)')를 비교하면 엑스트라 버진 올리브유의 Af는 19.2, 퓨어 올리브유 17.1, 정제된 올리브-포마스유 16.9이며, 해바라기유 3.7, 옥수수유 2.4, 대두유 2.0으로, 올리브유와 다른 식물유와의 혼합 여부를 확인할 수 있을 것이다(Fig. 3).

요약 및 결론

국내 주로 유통되는 올리브유 중 extra virgin olive oil 10종, pure olive oil 5종 및 refined olive-pomace oil 5종의 지방산 조성, 색도, 색소, 향산화 성분 및 스테롤 함량을 분석하여 등급 간의 구별 및 기타 식물유의 혼입 여부를 확인하고자 하였다. 지방산 분석 결과, 등급 간에 큰 차이 없이 oleic acid(C_{18:1}) 함량이 특이적으로 높았고, 그 외 palmitic acid(C_{16:0}), linoleic acid(C_{18:2}), stearic acid(C_{18:0})를 확인하였다. UV 스펙트럼 분석을 통해 오일의 순수성과 저하 정도를 확인하는 중요 요소인 ΔK 를 확인하였다. 엑스트라 버진 올리브유의 ΔK 는 거의 0에 가까웠고, 퓨어 올리브유 0.07~0.12, 정제된 올리브-포마스유 0.1~0.13은 유사한 값을 보여, 엑스트라 버진 올리브유와는 구별되는 차이가 있음을 확인하였다. 색도분석에서 엑스트라 버진 올리브유의 chlorophylls는 낮은 L* 값과 (-)a* (green)에, carotenoids는 (+)b*(yellow)와의 상관관계를 확인하였다. 올리브유의 천연 색소성분인 클로로필과 카로티노이드를 확인하는 417 nm와 480 nm에서 흡광도의 비(417/480)를 비교하면 엑스트라 버진 올리브유 1.62, 퓨어 올리브유 1.85,

Table 6. Content (mg/kg) of the sterol of extra virgin olive oil, pure olive oil and refined olive-pomace oil, and its percentage (%)

Grade	No.	Cholesterol (%)	Campesterol (%)	Stigmasterol (%)	β -sitosterol (%)	Af ¹⁾
Extra virgin olive oil	1	0.78 (0.26)	10.81 (3.64)	5.26 (1.78)	280.37 (94.32)	17.45
	2	0.91 (0.14)	20.47 (3.27)	10.64 (1.70)	594.54 (94.89)	19.12
	3	1.03 (0.30)	12.85 (3.72)	8.43 (2.44)	322.78 (93.54)	15.23
	4	-	8.57 (2.81)	3.04 (1.00)	293.54 (96.19)	25.25
	5	1.16 (0.38)	9.76 (3.18)	4.11 (1.34)	291.65 (95.10)	21.12
	6	1.29 (0.18)	23.00 (3.25)	10.99 (1.56)	670.60 (95.01)	19.79
	7	0.75 (0.26)	10.71 (3.72)	3.65 (1.27)	273.06 (94.75)	19.04
	8	0.86 (0.25)	10.55 (3.02)	5.93 (1.70)	331.61 (95.03)	20.19
	9	-	12.69 (3.46)	5.06 (1.38)	349.18 (95.16)	19.66
	10	1.10 (0.21)	17.45 (3.34)	6.53 (1.25)	497.57 (95.20)	20.79
Average		0.79 (0.19)	13.69 (3.32)	6.66 (1.62)	390.50 (94.87)	19.24
Refined olive oil	1	1.30 (0.18)	25.19 (3.58)	15.14 (2.15)	661.01 (94.09)	16.45
	2	0.95 (0.18)	16.23 (3.08)	11.64 (2.21)	498.80 (94.53)	17.9
	3	1.12 (0.25)	14.69 (3.32)	8.58 (1.94)	418.14 (94.49)	18.01
	4	0.89 (0.19)	18.30 (3.86)	10.58 (2.23)	444.21 (93.72)	15.4
	5	1.28 (0.33)	12.39 (3.19)	7.72 (1.99)	367.06 (94.49)	18.31
Average		1.11 (0.22)	17.36 (3.42)	10.73 (2.12)	477.84 (94.24)	17.05
Refined pomace-olive oil	1	4.32 (0.45)	21.19 (2.21)	17.86 (1.86)	916.09 (95.48)	23.57
	2	4.04 (0.43)	28.76 (3.04)	27.17 (2.88)	884.89 (93.65)	15.89
	3	3.12 (0.38)	28.40 (3.47)	24.27 (2.97)	761.86 (93.18)	14.52
	4	3.01 (0.28)	36.12 (3.38)	26.04 (2.44)	1,002.01 (93.9)	16.18
	5	4.02 (0.28)	47.38 (3.32)	34.27 (2.41)	1,339.21 (93.99)	16.45
Average		3.70 (0.35)	32.37 (3.10)	25.91 (2.48)	980.8 (94.07)	16.89

¹⁾ Af = [100 - (Campesterol % + Stigmasterol %)] / (Campesterol % + Stigmasterol %)

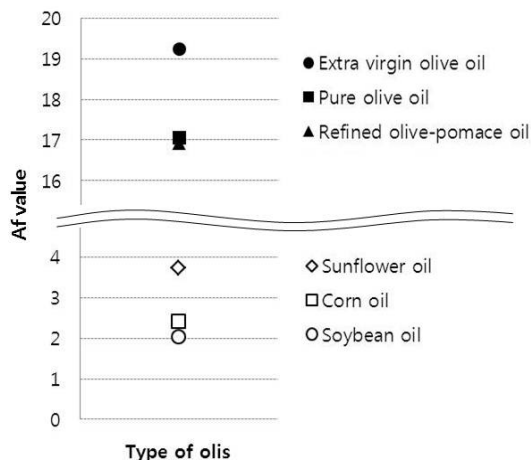


Fig. 3. Comparison with authenticity factor (Af) of each type of oils. Closed symbols indicated olive oil; extra virgin olive oil (●), pure olive oil (■), refined olive-pomace oil (▲). Open symbols indicated sunflower oil (◇), corn oil (□), soybean oil (○). The af value can be calculate as; Af = [100 - (Campesterol % + Stigmasterol %)] / (Campesterol % + Stigmasterol %).

정제된 올리브-포마스유 3.32로, 포마스유를 엑스트라 버진 올리브유나 퓨어 올리브유에 혼합한 경우 흡광도로 확인 가능할 것이다. 항산화 성분인 토코페롤의 총 함량은 엑스트라 버진 올리브유 19.06, 퓨어 올리브유 10.91, 정제된 올리브-포마스유가 27.88로 포마스유에 높은 함량의 토코페롤은 올리브박으로부터 용제 추출 시 회수되는 것으로 보이므로, 포마스유와 버진유 및 퓨어 올리브유를 구별하는 기준이 될 것이다. 폴리페놀성 화합물은 엑스트라 버진 올리브유에서만 높게 측정되며, ferulic acid 0.543 mg/kg, caffeic acid 0.393 mg/kg, 이외의 vanillic acid, vanillin, p-coumaric acid는 0.3 mg/kg 내외로 비슷한 함량을 가진다. 올리브유의 스테롤은 모든 등급에서 β -sitosterol의 함량이 가장 높았으며, campesterol과 stigmasterol의 함량비(%)에 대한 Af(Authenticity factor)를 살펴보면 엑스트라 버진 올리브유의 Af는 19.2, 퓨어 올리브유 17.1, 정제된 올리브-포마스유 16.9이며, 해바라기유 3.7, 옥수수유 2.4, 대두유 2.0으로, 올리브유에 저가의 식물유가 혼입되었는지를 확인하는 중요한 기준이 될 수 있음을 확인하였다. 본 연구는 올리브유의 각 등급에 대한 구별 및 다른 식물

유의 혼합 여부에 대한 기준을 제시할 수 있는 유용한 기초자료가 될 것으로 기대한다.

References

- Al-Ismail KM, Alsaed AK, Ahmad R, Al-Dabbas M. 2010. Detection of olive oil adulteration with some plant oils by GLC analysis of sterols using polar column. *Food Chemistry* 121:1255-1259
- Alves MR, Cunha SC, Amaral JS, Pereira JA, Oliveira MB. 2005. Classification of PDO olive oils on the basis of their sterol composition by multivariate analysis. *Anal Chim Acta* 549:166-178
- AOAC. 1990. Official Method of Analysis (9.098-9.100). Association of Official Analytical Communities pp. 158
- Baiano A, Gambacorta G, Terracone C, Previtali MA, Lamacchia C, La NE. 2009. Changes in phenolic content and antioxidant activity of Italian extra-virgin olive oils during storage. *J Food Sci* 74:177-183
- Baydar NG, Ozkan G, Cetin ES. 2007. Characterization of grape seed and pomace oil extraction. *Grasas Y Aceites* 58:29-33
- CODEX STAN 33-1981. Codex standard for olive oils and olive pomace oils. pp. 1-8
- Escolar D, Haro MR, Ayuso J. 2007. The color space of food: virgin olive oil. *J Agric Food Chem* 55:2085-2093
- Garcia A, Ruiz-Mendez MV, Romero C, Brenes M. 2006. The effect of refining on the phenolic composition of crude olive oils. *J Am Oil Chem Soc* 83:159-164
- Giuliani A, Cerretani L, Cichelli A. 2011. Chlorophylls in olive and olive oil: Chemistry and occurrences. *Crit Rev Food Sci Nutr* 51:678-690
- Hashempour A, Ghazvini RF, Bakhshi D, Sanam SA. 2010. Fatty acid composition and pigments changing of virgin olive oil in five cultivars grown in Iran. *AJCS* 4:258-263
- Heo W, Lee SY, Lim SY, Pan JH, Kim HM, Kim YJ. 2012. The functionalities and active constituents of olive oil. *Kor J Food Sci Technol* 44:526-531
- Kim HW, Bae SK, Yi HS. 2003. Research on the quality properties of olive oils available in Korea. *Kor J Food Sci Technol* 35:1064-1071
- Lee OK, Kim YC, Kim KJ, Kim YC, Lee BY. 2007. The effects of bioactive compounds and fatty acid compositions on the oxidative stability of extra virgin olive oil varieties. *Food Sci Biotechnol* 16:415-420
- Lercker G, Rodriguez-Estrada MT. 2000. Chromatographic analysis of unsaponifiable compounds of olive oils and fat-containing foods. *J Chromatogr A* 881:105-129
- Nam HY, Lee JW, Hong JH, Lee KT. 2007. Analysis of physicochemical characterization and volatiles in pure or refined olive oils. *Kor J Soc Food Sci Nutr* 36:1409-1416
- Rondanini DP, Castro DN, Searles PS, Rousseaux MC. 2011. Fatty acid profiles of varietal virgin olive oils from mature orchards in warm and valleys of Northwestern Argentina. *Grasas Y Aceites* 62:399-409
- Sikorska E, Caponio F, Bilancia MT, Summo C, Pasqualone A, Khmelinskii IV, Sikorski M. 2007. Change in colour of extra-virgin olive oil during storage. *Pol J Food Nutr Sci* 57:495-498

접 수 : 2014년 3월 31일
 최종수정 : 2014년 4월 28일
 채 택 : 2014년 5월 2일