

# 辛味種고추의 追熟에 關한 生理化學的 研究

## 第3報 脂質의 變化

李 盛 雨

(嶺南大學校 食品營養學科)

(1971.2.20. 수리)

### Physio-chemical studies on the after-ripening of hot pepper fruits (Part 3)

#### Changes in lipids

Sung Woo Lee

Dept. of Food & Nutrition, Yeung Nam University

(Received Feb. 20, 1971)

#### Summary

Changes in fatty substance of hot pepper fruit during the after-ripening period were studied for both neutral and polar fatty substance. The results obtained from these studies are tabulated as follows;

1. Total fatty substance decreased as the after-ripening proceeded, while neutral fatty substance was least during the climacteric period. Polar fatty substance showed sudden drop in the amount during the post-climacteric period.
2. Fatty acid composition in neutral fatty substance showed that there is decrease in linoleic acid during the post-climacteric period, and in myristic acid and oleic acid respectively during the climacteric period. Stearic acid contents also drops sharply as after-ripening proceeds.
3. Value for saturates to unsaturates in and the amount of neutral fatty substance became least during the climacteric period, indicating that there is relationship between metabolism of neutral fats and climacteric rise.
4. Fatty acid composition of polar fatty substance showed that there is decrease in linoleic acid when after-ripening takes place whereas linolenic acid increases. These became reverse in the amounts after the climacteric period, suggesting that these changes may be useful to indicate true maturity of the fruits.

#### 緒 言

채소 果實에는 일반적으로 脂質含量이 적지만 이것의 成熟·追熟에 따라 일어 나는 生理的 役割은 매우 重要하다. 그러나 이에 關한 研究報告는 적고 특히 고추에 있어서는 成田<sup>(1)</sup>의 韓國產 在來種 고추의 種子油에 關한 研究報告와 Marion等<sup>(2)</sup>의

Bell pepper의 fatty acid 組成에 關한 研究가 있으며, 또 McArthur等<sup>(3)</sup>의 고추 成熟에 따른 fatty acid 組成의 變化에 關한 研究報告가 있을 뿐이다. 그러나 이들의 研究報告에 있어서는 고추의 脂質을 中性脂質과 極性脂質로 分劃하지 않고 있다. 그리하여 筆者는 辛味種고추의 追熟에 따른 脂質의 生理化學的 意義를 研究하기 위하여 고추 果肉部

에서 抽出한 脂質을 中性脂質과 極性脂質로 分割하여 이들 各各에 對하여 重量의 變化와 fatty acid 組成의 變化를 測定하여 若干의 結果를 얻었기에 報告하는 바이다. 그리고 本研究를 도와주신 大阪府立大學의 緒方邦安教授와 南出隆久·増田寬行兩氏에 謝意를 表하는 바이다.

### 實驗材料 및 方法

#### 1. 實驗材料

日本 大阪市 鶴橋國際市場에서 購入한 韓國在來種 고추를 前報<sup>(4)</sup>의 方法에 따라 眞空凍結乾燥한 것을 供試하였다.

#### 2. 實驗方法

1) 脂質의 抽出은 Freeman等<sup>(5)</sup>의 方法에 따라 試料에 10倍容의 冷 chloroform: methanol (1:1 V/V) 混合液을 넣어서 homogenize 하여 이것을

遠心分離(0°C, 4,000 rpm, 15min.)하는 操作을 3回 되풀이 하여 얻은 液相部를 分液 funnel에 받아 少量의 물을 넣고 chloroform層과 水層으로 分離하여 chloroform層을 分取하고 나머지 水層에 chloroform을 넣어서 다시 分離하는 操作을 5回 되풀이 한다. 이 處理에 의하여 脂質成分은 완전히 抽出된다. 이 抽出操作에서 使用한 chloroform과 methanol은 無水黃酸-Na로 脫水한 後 蒸溜한 것이다.

#### 2) 中性脂質과 極性脂質의 分割

Takayama等<sup>(6)</sup>의 方法에 따라 silica gel column로 中性脂質과 極性脂質로 區分하였다. 곧 silica gel를 110°C, 1hr 活性化하여 chloroform에 懸濁시켜 column에 채우고, 여기에 위의 方法으로 抽出한 粗脂質液을 注入한 다음에 chloroform을 流入하여 中性脂質과 色素를 流出하였다.

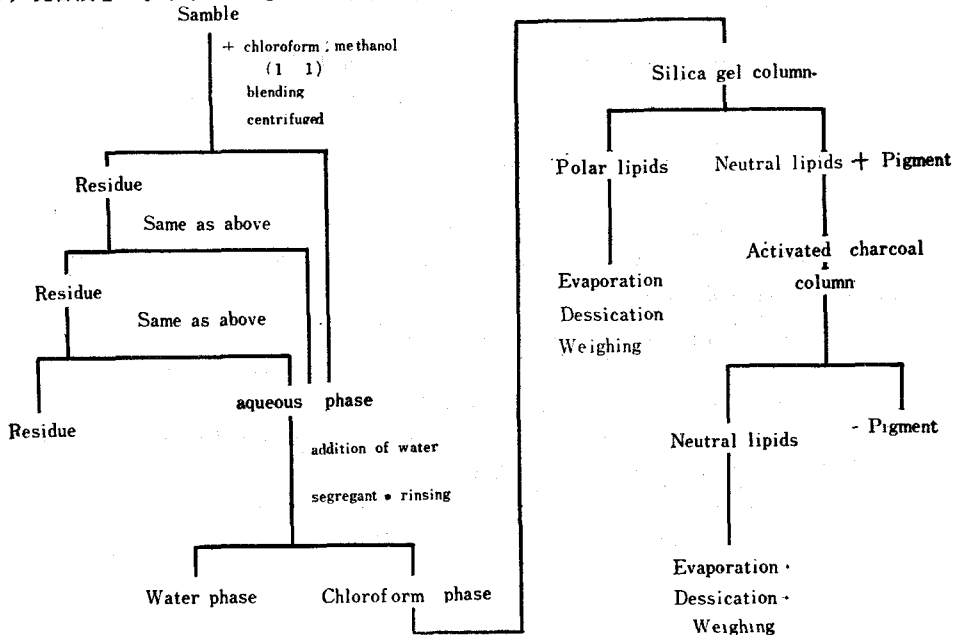


Fig 1. Extraction and separation of lipids

column에는 極性脂質이 吸着되어 있기 때문에 이것을 methanol로 溶出하여 rotary evaporator로 窒素氣流下에서 減壓濃縮乾固하여서 秤量하고 이것을 極性脂質量으로 삼았다.

#### (3) 活性炭 處理

110°C, 30分間 活性化한 活性炭(Norit A)을 chloroform에 懸濁시켜 column에 채우고 上記한 流出液을 넣고 chloroform을 流入하면 中性脂質은 流出하고 大部分의 色素는 吸着된다. 流出液을 N<sub>2</sub>下에서 減壓濃縮乾固하여 秤量하고 이것을 中性脂質量으로 삼았다.

#### 4) 脂質의 鹼化와 脂肪酸의 methyl ester化

分割한 中性脂質과 極性脂質에 各各 5% KOH-Alcohol을 넣어 二日間 放置하여 鹼化하고 石油 ether로 不鹼化物을 除去하였다. 여기에 10% HCl을 pH 2가 되기까지 넣고 fatty acid를 遊離하여 ether로 抽出한 것을 Schlenk 등의 diazomethane法<sup>(7)</sup>에 의하여 diazomethane ether液을 適當量 넣고 黃色이 사라지기까지 放置함으로써 methylester化하였다.

#### 5) Methyl ester化的 確認

free fatty acid의 methyl ester化를 確認하기 위

하여 標準의 fatty acid, 標準의 methyl ester化 fatty acid, methyl ester化한 試料을 各各 thin layer plate에 spot 하여 石油 ether: ether: 醋酸 (81 : 18 : 1)으로 展開하고 0.1% I-methanol 液으로 發色시켰든바 Fig. 2와 같이 分離하되었.

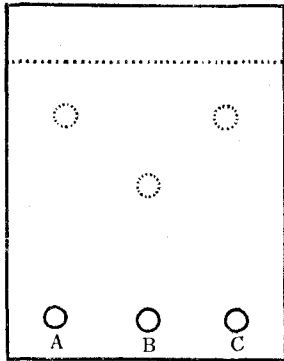


Fig 2. TLC of methyl esterified fatty acid  
 A. methyl esterified sample  
 B. standard fatty acid  
 C. methyl esterified standard fatty acid.

萬一 試料が 完全히 methyl ester化 하지 않았 다면 標準 fatty acid의 Rf值 部에 發色點이 나타 날 것이나 나타나지 않았기에 完全히 methyl ester化 하였음이 確認되었다.

6) GLC의 條件

裝置 : Yanagimoto GLC 550 F.P.

檢出器 : 水素炎 ion化型

Column: stainless製 3mm×2m

固相 : Neopack AS 60~80 mesh

液相 : DEGS 15%

運轉條件 : N<sub>2</sub>-15ml/min. H<sub>2</sub>-30ml/min.

air-0.8l/min.

Column溫度 : 恒溫 200°C, 昇溫 150°~200°C

(program rate 6°C/min.)

Chart speed: 1cm/min.

7) 脂肪酸의 同定 및 定量

GLC로 分析한 試料의 構成脂肪酸의 炭素數 및 二重結合數를 알기 위하여 試料과 同一條件으로

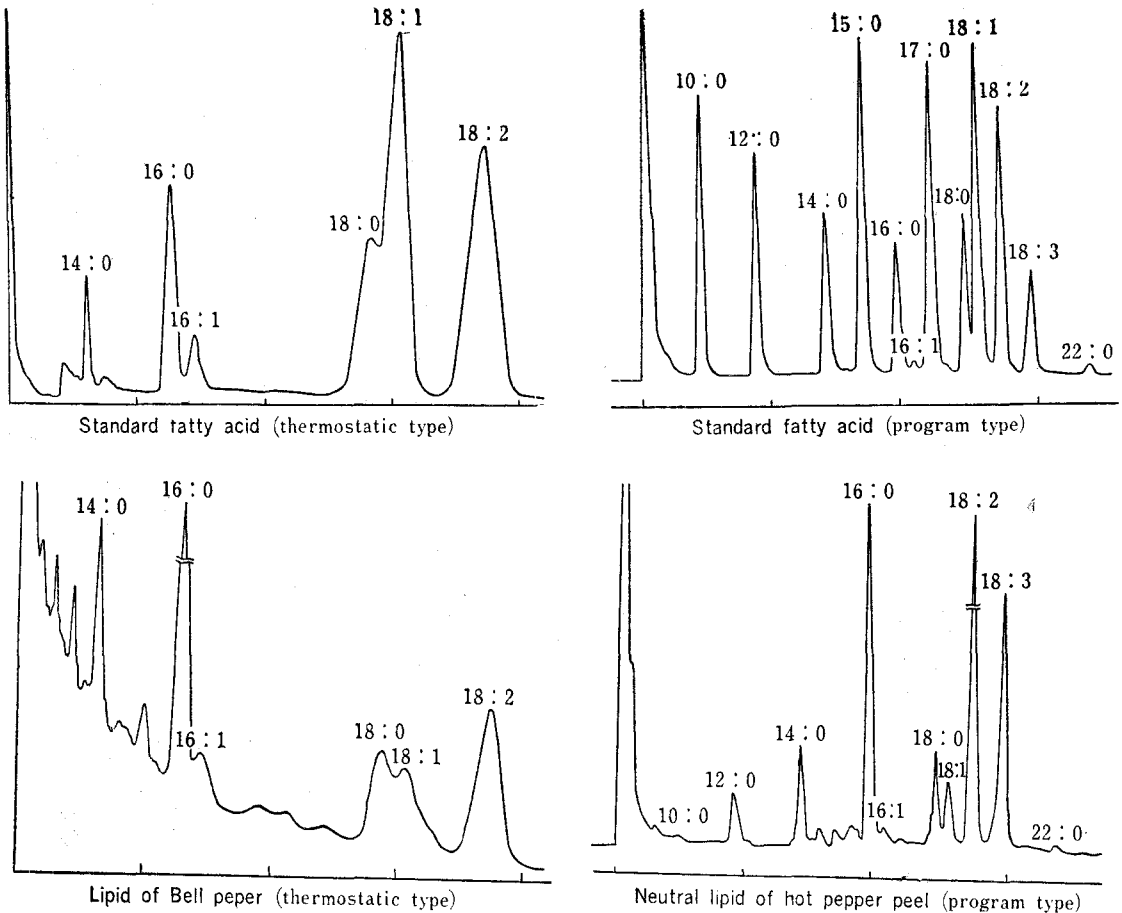


Fig. 3. Gas chromatograms of methyl esterified fatty acids

既知 試料를 分析하고 保持時間 (Rt)을 比較하여 同定하였다. (8) (9)

恒溫式으로는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 peak의 分離가 좋지 않았기때문에 本 實驗에서는 昇溫式에 의하였다.

그리고 GLC로 分析한 試料의 各 脂肪酸 peak를 半值幅法<sup>(10)</sup>으로 面積을 求하여 이들을 合計해서 全體에 對한 各各의 面積의 比를 %로 表示하여 脂肪酸組成比로 삼았다.

## 結果 및 考察

### 1. 追熟에 따른 各 脂質 區分의 重量變化.

Dolendo 등<sup>(11)</sup>은 脂質含量이 많고 代表的인 cli-

Table 1. Changes in weight of neutral and polar lipids in the fruit peel during the after-ripening period. (%-dry wt)

stage of ripeness	pre-cli.	cli. onset	cli.	post-cli.
neutral lipid	2.6	2.5	2.2	2.6
polar lipid	2.8	2.7	2.8	2.3

이것은 中性脂質含量의 變化가 合成과 酸化의 兩面의 影響이라고 생각할 때 脂質이 적은 고추는 Meigh等<sup>(12)</sup>, 上田等<sup>(13)</sup>의 推定한 것처럼 climacteric stage에서 中性脂質이 呼吸材料로 使用 되는 것 같으나, post-cli. stage에서는 非脂質에서 脂質이 合成되는 것이라 생각된다.

그리고 極性脂質은 climacteric stage에 이르기까지 거의 變動이 없다가 post-cli. stage에 이르러 細胞의 老化와 더불어 減少하였다.

### 2. 追熟에 따른 中性脂質의 脂肪酸 組成의 變化

고추 脂質의 fatty acid 組成에 關한 研究로서는 일찌기 成田<sup>(1)</sup>가 韓國產在來種 고추의 種子油에 對해서 實驗하여, 飽和脂肪酸은 palmitic acid, stearic acid가 主가 되고 不飽和脂肪酸은 linolenic acid가 主가 되며 oleic acid도 混在되어 있다고 報告하고 있으며, 그 후 Marion<sup>(2)</sup> 등은 Bell pepper를 種子·果皮·placenta로 나누어 各各에 對하여 脂肪酸組成을 GLC로 測定하여 linoleic acid가 主

macteric type의 果實인 avocado는 追熟過程에서 脂質이 거의 利用되지 않는다고 報告하고 있는데 比하여 Meigh等<sup>(12)</sup>은 脂質含量이 적은 채소 果實에서는 貯藏過程에서 脂質이 어느 程度 利用된다고 報告하고 있다.

한편 上田等<sup>(13)</sup>은 tomato의 中性脂質이 climacteric stage에서 最低值를 가리키고 있다고 報告하고 있다.

지금 辛味種고추 果皮의 追熟에 따른 中性脂質과 極性脂質의 含量의 變化를 各各 測定하여 본 結果는 Table 1에서 보는 바와 같이 中性脂質은 climacteric stage에서 含量이 낮아지고, post-cli. stage에서 얼마큼 增加하고 있다.

成分이라고 報告하고 있다.

그리고, McArthur等<sup>(3)</sup>은 pepper fruit의 plastids의 fatty acid 組成을 green, inter-mediate, red의 셋 stage로 나누어 測定한 結果 fatty acid의 saturates/unsaturates 值가 成熟度에 따라 달라진다고 報告하고 있다. 그러나 이들은 全脂質에 對하여 取扱하였을 뿐이고, 中性脂質과 極性脂質로 分割하지 않고 있다.

上田等<sup>(13)</sup>, 南出等<sup>(14)</sup>, 上田等<sup>(15)</sup>은 脂肪酸組成이 脂質全體로서는 큰 變動이 없어도 分割하여 보면 各 區分에 變化가 있을지 모른다는 見地에서 tomato의 脂質을 分割하여 各各에 對한 脂肪酸組成의 變化를 測定한 結果를 報告하고 있다.

筆著도 이와 같은 뜻으로 辛味種고추의 追熟에 따른 果肉 脂質을 中性脂質과 極性脂質로 分割하여, 中性脂質의 脂肪酸組成의 變化를 測定하였든 바 그 結果는 Table 2와 같다.

**Table 2.** Changes in fatty acid composition of neutral lipids isolated from the fruit peel during the after-ripening period (%-peak areas)

stage of ripeness	pre-cli.	cli. onset	cli.	post-cli.
10:0	0.4	0.4	trace	1.2
12:0	0.3	0.4	1.1	1.5
14:0	1.7	2.4	1.8	3.9
16:0	19.4	23.9	22.6	23.7
16:1	—	—	2.9	3.5
18:0	13.5	10.6	8.7	7.3
18:1	8.4	7.8	7.2	10.5
18:2	38.9	34.1	36.3	29.8
18:3	16.4	18.2	18.3	18.4
22:0	1.0	2.2	1.0	—

그리고 이때의 脂肪酸의 saturates/unsaturates 는 Table 3 과 같다.  
 値와 14/16, 14/18, 16/18 値를 各各 算出한 結果

**Table 3.** Changes in ratios of saturates to unsaturates, 14 to 16, 14 to 18 and 16 to 18 fatty acids of the fruit peels during the after-ripening period(neutral lipids)

stage of ripeness	pre-cli.	cli. onset	cli.	post-cli.
sat. to unsat.	0.58	0.66	0.55	0.60
14 to 16	0.09	0.10	0.07	0.14
14 to 18	0.02	0.03	0.04	0.06
16 to 18	0.25	0.34	0.36	0.41

곧 pre-cli. stage 에는 中性脂質의 脂肪酸가운데서 linoleic acid가 가장 많고 palmitic acid, stearic acid, linolenic acid 등이 重要한 脂肪酸을 이루고 있는바, 이들 脂肪酸의 組成은 追熟에 따라 조금씩 變化하는 가운데서도 linoleic acid가 漸減하고 myristic acid와 oleic acid는 cli. stage에서 減少하고 있으며, 또 다른 채소 果實에 비교적 적은 stearic acid가 pre-cli. stage에는 많았으나 追熟에 따라 急速히 減少하는 것 등이 注目된다.

그리고 追熟에 따른 脂肪酸의 saturates/unsaturates 値變化는 Table 3에서 보는 바와 같이 cli. stage에서 最低値를 가리키고 있다. 이것은 中性脂質 含量이 cli-stage에서 역시 最低値를 가리키는 것과 아울러 생각할 때 climacteric rise의 mechanism에 中性脂質의 代謝가 關係있는 것으로 推測되기는 하나 더욱 자세한 研究가 期待된다.

한편 fatty acid의 14/16, 14/18, 16/18 値는 다 같이 追熟에 따라 增加하는 傾向을 보여주고 있으니 고추 果肉의 中性脂質은 追熟에 따라 炭素數가

적은 것이 차지하는 比率이 커진다고 하겠다.

### 3. 追熟에 따른 極性脂質의 脂肪酸組成의 變化

中性脂質은 組織中에서 貯藏의 性質을 가지고 있는데 比하여 磷脂質을 主로 하는 極性脂質은 大野<sup>(10)</sup>의 解説에 의하면 生體內에서 主로 protein과 結合하여 lipoprotein으로서 細胞膜·原形質膜 등의 膜을 構成하는데 關係하는바, 이것은 單純한 隔壁으로서의 구실 뿐만 아니라 活潑한 物質出入의 通路 구실을 하고 있으니 이것의 生理的 意義가 매우 크다고 하겠다.

따라서 채소·果實에 있어서 極性脂質의 組成이나 그 變化는 成熟 또는 追熟에 따른 生理化學的인 問題를 究明하는 重要한 要素가 된다고 생각된다.

그리하여 고추 果皮의 追熟에 따른 極性脂質의 脂肪酸組成의 變化를 測定하였는데 그 結果는 Table 4와 같고, 이때의 fatty acid의 saturates/unsaturates 値 및 14/16, 14/18, 16/18 値를 算出한 結果는 Table 5와 같다.

**Table 4.** Changes in fatty acid composition of polar lipids isolated from the fruit peels during the after-ripening period (%-peak areas)

stage of ripeness component	pre-cli.	cli. onset	cli.	post-cli.
10 : 0	—	—	—	—
12 : 0	—	—	0.3	0.3
14 : 0	2.3	1.0	1.5	2.0
16 : 0	20.9	18.2	18.6	22.0
16 : 1	2.2	1.2	1.2	1.9
18 : 0	4.7	8.9	6.5	5.6
18 : 1	3.4	3.3	5.3	8.2
18 : 2	43.0	35.7	23.6	19.7
18 : 3	23.4	31.0	42.9	40.2
22 : 0	—	1.0	—	—

**Table 5.** Changes in ratios of saturates to unsaturates, 14 to 16, 14 to 18 and 16 to 18 fatty acids of the fruit peels during the after-ripening period(polar lipids)

stage of ripeness	pre-cli.	cli. onset	cli.	post-cli.
sat. to unsat.	0.39	0.41	0.37	0.43
14 to 16	0.10	0.05	0.08	0.08
14 to 18	0.03	0.01	0.02	0.03
16 to 18	0.31	0.24	0.25	0.32

곧 pre-cli. stage에는 極性脂質의 構成脂肪酸으로서 linoleic acid가 斷然 많고 palmitic acid, linolenic acid 등이 重要な fatty acid를 이루고 있다. 이들의 追熟에 따르는 變化로서는 linoleic acid의 比率이 줄곧 낮아져 지는데 比하여 linolenic acid의 比率은 높아져서 climacteric stage에서는 그 比率이 逆轉됨이 크게 注目된다.

南出等<sup>(14)</sup>의 tomato에 對한 實驗에서는 이러한 現象이 보이지 않으나 적어도 고추에 있어서는 보다 研究가 必要하겠지만 climacteric rise에 따라 일어나는 膜成分의 變化를 말해주는 한 指標로 삼을 수 있을 것 같고 또 前報<sup>(17)</sup>에서 말한 climacteric rise의 mechanism을 說明하는 한 要素가 될 수 있을 것 같다.

그리고 極性脂質의 構成脂肪酸의 saturates/unsaturates 値은 Table 5에서 보는바와 같이 中性脂質의 경우와 한가지로 cli. stage에서 最低値를 가리키고 있는것이 注目된다. 한편 極性脂質은 中性脂質과는 달리 fatty acid의 14/16, 14/18, 16/18 値의 變動에 一定한 傾向이 보이지 않았다.

## 要 約

辛味種고추의 追熟에 따른 脂質의 變化를 中性脂質과 極性脂質로 分割하여 實驗한 結果는 다음과 같다.

1. 中性脂質의 含量은 cli. stage에서 最低値가 되고 極性脂質의 含量은 post-cli. stage에서 激減하고 있다.
2. 中性脂質의 脂肪酸으로서 主가 되는 것은 linoleic acid이고 이것은 追熟에 따라 漸減하고 있다.
3. 中性脂質 fatty acid의 saturates/unsaturates 値가 cli. stage에서 最低가 되는데, 이것을 中性脂質 含量도 cli. stage에서 最低를 가리키는 것과 아울러 생각할때 climacteric rise가 中性脂質의 代謝와 關係가 있는것 같다.
4. 極性脂質의 脂肪酸 組成은 追熟에 따라 linoleic acid가 줄곧 減少하고 linolenic acid가 增加하여 cli. stage에서 逆轉하고 있는데, 이것은 고추의 climacteric rise에 따라 일어나는 膜成分의 變化를 가리키는 한 指標가 될 수 있을 것 같다.

다.

### 引用文獻

1. 成田不二雄：京城醫專紀要, 3, 333 (1933), 5, 481 (1935).
2. Marin, J.E. and Dempsey, A.H.: J. Am. Oil Chem. Soc., 42, 548 (1964)
3. McArthur, J.A., Marsho, T.V. and Newman, D.W.: Plant Physiol., 39, 551 (1964).
4. 李盛雨：韓農化., 14, 29 (1971).
5. Freeman, C.A., Good, P., Davis, H.F., Chisum, P. and Fowler, S.D.: J. Am. Oil Chem. Soc., 43, 223 (1966)
6. Takayama, K.K. and Muneta, P.: J. Agr. Food Chem., 13, 269 (1966)
7. Schlenk, H., Gellerman, J.L.: Anal. Chem., 22, 1412 (1960)
8. Hofstetter, H.H. and Sen, N.; J. Am. Oil Chem. Soc., 42, 537 (1965)
9. Woodford, F.P., Vangout, C.M.: J. Lipid Research, 1, 188 (1960)
10. 日本化學會：實驗化學講座 續 9. Gas chromatography (丸善出版社) p 13. (1965)
11. Dolendo, A.L., Luh, B.S. and Prait, H.K.: J. Food Sci., 31, 332 (1966)
12. Meigh, D.F., Hulme, A.E.: Phytochem., 4, 863 (1963)
13. 上田悅範, 南出隆久, 緒方邦安, 釜田英雄：食品工誌, 17, 49 (1970)
14. 南出隆久, 上田悅範, 緒方邦安, 釜田英雄：食品工誌, 17, 104 (1970)
15. 上田悅範, 南出隆久, 安田充, 増田寛行, 緒方邦安：日本食品工業學會 第17回大會 研究發表要旨 (1970)
16. 大野公吉：化學と生物, 6, 258 (1968)
17. 李盛雨：本研究 第一報, 韓國園學誌, 9, 13 (1971)