

辛味種고추의 追熟에 關한 生理化學的 研究

[第 6 報] 部位別과 Capsaicin 同族體別로 본 辛味成分의 變化

李 盛 雨

(嶺南大學校 食品營養學科)

(1971.9.1, 수리)

Physio-chemical studies on the after-ripening of hot pepper fruits (part 6)

Hot-taste component in different parts and of capsaicin homologues

Sung Woo Lee

(Dept. of Food & Nutrition, Yeung Nam University)

(Received Sept. 1, 1971)

Summary

Variations of hot-taste constituents during the age of after-ripening in different anatomical parts and capsaicin series components of hot-pepper fruits were studied

1. Capsaicin homologues were composed nearly same portion during the after-ripening.
2. Percent amounts of hot-taste constituents per dried pepper fruit (except seeds) increased constantly during the after-ripening. And this suggests the production of hot-taste constituents and changeable mutual relations between various constituents.
3. Notable amounts of hot-taste constituents were contained in placenta and dissepiment and increased in succession until the climacteric onset stage, but after this period decreased. On the contrary, a constant increasing tendency were shown in pericarp. These results are presumable to understanding the role of the pepper fruits in regulating constituents transport from one part to another.
4. In the seeds, there was not marked amounts of hot-taste constituents, but increased quite slightly during the after-ripening.

緒 言

筆者는 前報⁽¹⁾에서 辛味種고추의 果肉部를 凍結 乾燥하여 追熟에 따른 辛味成分의 變化를 各 同族體로 分離하지 않고 capsaicinoid 로서 測定하였으나, 今般은 高추 生體에서 直接 辛味成分을 抽出하는 方法을 檢討하는 한편 高추를 果皮部, 胎座 및 隔壁部, 種子部로 나누어 이들에 含有되는 辛

味成分 同族體를 T.L.C. 法에 의하여 分離하고 이 들 各各의 追熟에 따른 變化를 測定·考察하였기에 그 結果를 報告코져 한다.

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

大邱市 東村에서 栽培하여 6月 2日 開花한 在

來義城고추를 開花後 37 日에 採取하여 常溫에서 追熟시켜 前報⁽²⁾에 따라 pre-cli., cli.-onset, cli., post-cli. 의 4 stage 로 나누어 各各을 果皮胎座 및 隔壁, 種子의 3 部位(Fig.1)로 區分하여 實驗材料로 삼았다.

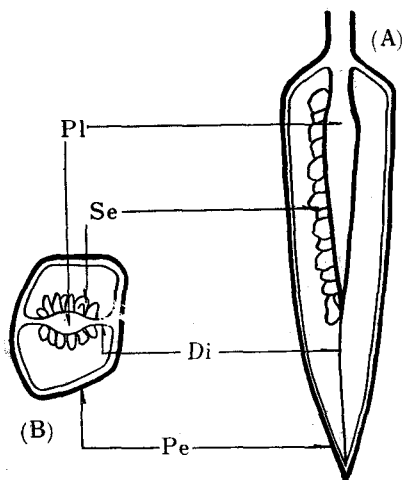


Fig. 1. Cross section & tangential longitudinal section of hot pepper fruit

Pl : placenta Se : seed
Di : dissepiment Pe : pericarp

2. 辛味成分의 抽出

生體 20g을 採取하여 acetone 과 함께 homogenize 하고 이것을 soxhlet 抽出器에 넣어 4 時間 동안 抽出하였다. 이 acetone 抽出液을 減壓乾燥한 다음 다시 acetone 을 加하여 還流抽出한 抽出液을 減壓乾燥하고 여기에 ether 을 加하여 抽出濾過한 濾液을 다시 減壓乾燥한 것에 ethanol 을 一定量 넣어 溶解시켜서 分離定量用試料로 삼았다.

3. Capsaicin Homologues 의 分離·定量

Leete 等⁽³⁾이 使用한 方法에 따라 T.L.C. 法에 依하여 辛味成分同族體를 分離하고 이들 各各을 Karawya 의 方法⁽⁴⁾에 準하여 定量하였다.

곧 $AgNO_3$ 및 H_3BO_3 로 침적한 silicagel G 를 吸着劑로 使用한 T.L.C. plate 에 上記分離·定量用 試料를 3 個 spot 하여 外側의 2 個는 pilot spot 用, 中央部의 1 個는 定量用으로 삼았다. 이것을 $CHCl_3 : C_2H_5OCOCH_3$ (1 : 1)로 展開하고 location reagent 로 發色시켜 辛味成分同族體의 位置를 確認하고 그 部位를 scrap 하여 얻은 粉末을 microcolumn (0.4×10cm)에 채워 ether 로 溶出하고 이

것을 減壓乾燥한 다음 70% ethanol 5ml 에 녹여 濾過한 濾液 4ml 에 發色劑로서 Diazonium salt reagent T.S. 0.5ml 를 넣고 다시 70% ethanol 로 正確히 定容으로 하여 波長 485m μ 에서 O.D. 를 測定하고 檢量線에 依하여 定量하였다.

結果 및 考察

1. 辛味成分 抽出에 對한 檢討

고추의 成熟中の 各 stage 에서 辛味成分을 抽出 定量하는데 小管等⁽⁵⁾은 各 stage 의 材料를 風乾 粉末化하고 太田⁽⁶⁾은 silicagel 로 乾燥粉末化하여 여기서 辛味成分을 抽出하고 있는바 筆者는 고추가 乾燥中에도 生理作用이 繼續되어 成分이 變化한다고 보아 적어도 成熟中 또는 追熟中の 辛味成分을 測定하자면 要求되는 各 stage 에서 生理作用을 停止시켜야 되겠다는 생각에서 前般⁽¹⁾은 各 stage 의 材料를 凍結乾燥하였으나 今般은 各 stage 의 生體에서 直接 辛味成分을 抽出코져 試圖한 것이다.

一般으로 alkaloid 는 生體中에서 oxalic acid, tartaric acid 等の 有機酸과 鹽을 이루어 存在하므로 이것을 抽出하자면 우선 alkali 에 依하여 alkaloid 를 遊離시킨다음 有機溶媒에 移溶하고 있으나 capsaicin 은 phenolic alkaloid 이므로 alkali 處理를 하지않고 有機溶媒만으로 抽出이 可能하다는 생각에서 前記한바와 같은 acetone, ether, ethanol 連續 抽出法을 採擇하였다.

이때 一次抽出에서는 生體中の 脫水和 capsaicin 의 抽出을 考慮하여 acetone 을 使用하였고 二次抽出에서는 T.L.C. 法實施에의 妨害物質의 除去를 爲해 ether 를 使用하였으며 三次抽出에서는 ethanol 을 使用하였는 바 이것은 妨害物質의 除去 및 spot 時의 正確性を 考慮한 것이다.

이와같이 抽出하므로써 殘留物에 對한 alkaloid 反應이 negative 임을 確認할수 있었고 또 上記實驗法의 T.L.C. 操作에서 tailing 이 생기지 않았기에 妨害物質이 除去된 것을 알수 있었다.

그리하여 溶媒의 種類를 달리하여 고추에서 capsaicin 을 完全抽出하는데 所要되는 時間을 測定하여 보았던바 그 結果는 Table I 에서 보는 바와 같이 acetone 이 가장 效果의이고 더욱이 生體에서 capsaicin 을 抽出하는데 時間이 매우 短縮될수 있어서 一次抽出의 solvent 로써 acetone 을 採擇한 것이다.

Table 1. Required time for complete extraction of capsaicin from hot pepper fruit.

solvents samples	(hr)					
	acetone	ether	ether:acetone	ether:acetic acid	ethanol: methanol	ethylacetate
dried powder	6	10	10up	10	10up	8
fresh	4	inc.ex.*	10up	inc.ex.	10up	inc.ex.

※ inc.ex. : incomplete extraction

2. Capsaicin homologues 의 分離 · 定量에 對한 檢討

고추의 辛味成分을 小管⁽⁷⁾ 등은 P.P.C. 法으로 capsaicin 과 dihydrocapsaicin 을 分離하였고 Leete 等⁽⁸⁾ 은 T.L.C. 法으로 小管과 마찬가지로 capsaicin 과 dihydrocapsaicin 으로 分離하였다. 그러나 Jeutsch⁽⁹⁾ 은 T.L.C. 法으로 上記 두成分以外에 homodihydrocapsaicin 을 分離하였다.

그리고 Bennett 等⁽⁹⁾ 은 Mass spectrophotometry 로 capsaicin (69%), dihydrocapsaicin (22%), nordihydrocapsaicin(7%), homocapsaicin (1%), homodihydrocapsaicin (1%)의 다섯을 分離하였다.

筆者는 Leete 等과 마찬가지로 system 의 T.L.C. 法에 依하여 辛味成分을 展開하였던바 Fig. 1 에서 보는 것처럼 capsaicin, dihydrocapsaicin 以外에 Rf 值 0.2 의 spot 를 하나 더 檢出할 수 있었다.

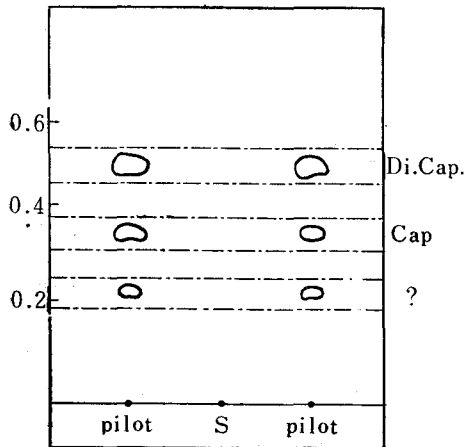


Fig 2. TLC of capsaicin homologues.
 developer : $\text{CHCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_3$ (1 : 1)
 adsorbent : Silicagel G (30g) impregnated with AgNO_3 (1g) and H_3BO_3 (1g)
 location reagent: 1% KMnO_4 T.S. in Na_2CO_3 soln.

이것은 Benett 等⁽⁹⁾이 말한 3 번째로 많은 同族體인 nordihydrocapsaicin 인지, Jeutsch 等⁽⁹⁾이 말한 同族體의 하나인 homodihydrocapsaicin 인지 또는 品種의 差異에서 오는 전혀 다른 同族體인지에 關하여는 今後 研究檢討될 것을 期待한다. 그러나 이것은 含量이 微量으로써 化學的 組成을 究明하지 못하여 定量하지 못하였다.

capsaicin 의 比色定量法으로는 藤田⁽¹⁰⁾, Büchi⁽¹¹⁾, 小管⁽⁶⁾, 李⁽¹²⁾, Karawya 等⁽⁴⁾이 檢討한 結果를 報告하고 있는데 이 가운데서 操作이 比較的 簡易한 Karawya 의 方法에 準하였던 바 呈色液이 485 m μ 에서 極大吸收를 나타내고 capsiacin 이 ml 당 10 ~ 70 γ 濃度範圍에서 Lambert-Beer's law 가 成立하였으며 또 呈色液이 常溫에서 約 5 時間까지 安定하였기에 이 方法을 採擇하였다.

3. 追熟에 따른 重量變化

追熟에 따른 辛味成分의 變化를 部位別로 考察하기 爲하여 우선 全果에 對한 部位別의 重量比의 變化를 測定하였던바 그 結果는 Table 2 에서 보는 바와 같이 種子는 乾物重으로 볼 때 新鮮重의 境遇보다 全果에 對한 重量比가 훨씬 커지고 또 追熟에 따라 全果에 對한 重量比가 크게 增加하고 있으며 果皮는 이와 反對의 現象을 나타내는 것이 注目되었다.

그리고 이때의 部位別 水分含量을 測定한 結果는 Table 3 과 같다.

한편 追熟에 따른 一果當의 重量變化를 測定한 結果는 Table 4 에서 보는 바와 같이 新鮮重으로 따질때 重量減少가 매우 크다는 것을 알수 있겠고 또 乾物重으로 따질때도 亦是 重量減少가 일어나고 있음을 볼수있다.

4. Capsaicin 同族體의 含量變化

完熟고추의 辛味成分은 몇몇사람에 依하여 同族體別로 分離定量되었으나 成熟 · 追熟에 따른 辛味成分의 變化를 同族體別로 分離定量한 報告는 없

Table 2. Changes in weight ratio of various parts per fruit during the after-ripening period.
(%)

res. stages parts	pre-cli.		cli.-onset		cli.		post-cli.	
	F.W.	D.W.	F.W.	D.W.	F.W.	D.W.	F.W.	D.W.
pericarp	72.2	58.3	70.2	60.3	68.9	56.9	62.5	46.6
pla.+diss.	11.6	8.5	12.5	8.0	11.8	7.8	13.9	8.8
seed	16.2	33.2	17.3	31.7	19.3	35.3	23.6	44.6

※ F.W. : Fresh weight ※ D.W. : Dry weights

※ pla.+diss. : placenta with dissepiment

Table 3. Changes in water contents in various parts of fruit during the after-ripening period.

res. stages parts	pre-cli.		cli.-onset		cli.		post-cli.	
	pericarp	86.5		84.7		83.5		80.3
pla.+diss.	87.6		88.5		86.8		83.2	
seed	66.3		67.1		63.5		50.0	

Table 4. Changes in weight per fruit during the after-ripening period.

res. stages	pre-cli.	cli.-onset	cli.	post-cli.
number of fruits	20	20	20	20
fresh weight per fruits (g)	7.540	6.916	5.585	4.043
dry weight per fruits(g)	1.224	1.252	1.115	1.064

Table 5. Changes in amounts of capsaicin homologues in various parts of fruit during the after-ripening period.

(%--dry wt.)

res. stages		pre-cli.	cli.-onset	cli.	post-cli.
homologues pericarp	capsaicin	0.100(54)	0.125(55)	0.176(53)	0.295(57)
	dihydrocapsaicin	0.085(46)	0.101(45)	0.156(47)	0.223(43)
pla.+diss.	capsaicin	0.786(54)	0.929(54)	0.880(52)	0.668(54)
	dihydrocapsaicin	0.670(46)	0.793(46)	0.813(48)	0.569(46)

() demonstrates percent total capsaicin

다. 이에 筆者는 追熟에 따른 果皮部와 胎座 및 隔壁部의 辛味成分의 變化를 capsaicin 과 dihydrocapsaicin 으로 分離하여 乾物重當 含有率(%)을 測定하여 이들 各各이 차지하는 相互比率을 算出하

있든 바 그 結果는 Table 5와 같다.

完熟果에 對한 capsaicin 과 dihydrocapsaicin 의 比率을 小管⁽⁷⁾은 7:3 Benett 等⁽⁸⁾은 69:22, Leete⁽³⁾는 47:53 이라고 報告하고 있는바 本實驗에서는 pre.-cli. stage 에서 果皮部, 胎座 및 隔壁部 다같이 54:46 이고 이 比率이 追熟의 進行에 따라 거의 變動이 없음을 보았다.

한편 筆者⁽¹⁸⁾는 辛味種 고추의 成熟에 따른 capsaicin 과 dihydrocapsaicin 의 含量比를 測定하였던바 開花後 7일부터 줄곧 55:45 程度의 比率을 維持하였다.

이로써 辛味種 고추의 capsaicin 同族體의 組成이 成熟이나 追熟에 따라 큰 變動이 없음을 보았다.

5. 乾物重當 및 一果當으로 본 部位別 辛味成分의 變化

筆者는 前報⁽¹⁾에서 種子를 除去한 果肉部의 追熟에 따른 辛味成分의 乾物重當 含有率變化를 測定하였는바 이때의 生理作用을 더욱 考察코자 今般은 乾物重當과 一果當으로 部位別 辛味成分 變化를 測定·算出하여 Table 6, 7과 같은 結果를 얻었다.

Table 6. Changes in amounts of hot taste component in various parts during the after-ripening period.

		(% dry wt)			
res. stages					
parts		pre.-cli.	cli.-onset	cli.	post.-cli.
pericarp		0.185	0.224	0.333	0.518
pla.+diss.		1.456	1.722	1.693	1.237
seed		0.062	0.098	0.095	0.103
whole fruit		0.252	0.304	0.355	0.396
per.+pla.+diss.*		0.376	0.398	0.497	0.631

* per.+pla.+diss. : pericarp and placent with dissepiment.

Table 7. Changes in amounts of hot taste component in various parts per whole fruit during the after-ripening period.

		(mg/fruit)			
res. stages					
parts		pre.-cli.	cli.-onset	cli.	post.-cli.
pericarp		1.324(42.6)	1.675(44.2)	2.114(53.4)	2.556(60.9)
pla.+diss.		1.532(49.4)	1.725(45.4)	1.472(37.2)	1.158(27.5)
seed		0.250 (8.0)	0.396(10.4)	0.372 (9.4)	0.489(11.6)
whole fruit		3.106(100)	3.796(100)	3.958(100)	4.213(100)
per.+pla.+diss.		2.856(92.0)	3.397(89.5)	3.586(90.6)	3.714(88.4)

() demonstrates percent whole fruit.

(1) 果肉部 辛味成分의 乾物重當 含有率의 變化
追熟에 따른 果肉部(果皮部, 胎座, 隔壁部) 辛味成分의 乾物重當 含有率(%)의 變化를 Table 6에서 보니 前報⁽¹⁾와 마찬가지로 追熟에 따라 줄곧 增加하고 있다.

이것은 고추 一果當의 果皮部 辛味成分 含量이

追熟에 따라 增加하고(Table 7) 또 前報⁽¹⁾에서 果皮部의 PAL 活性度가 cli.-stage 까지 增加하고 있다는 事實等과 아울러 生覺할때 追熟의 進行에 따라 辛味成分이 生成蓄積되고 있음을 말해주는 것이라 하겠다. 한편 Table 2에서 보는것처럼 乾物重이 追熟에 따라 減少하고 있으니 이것은 追熟中

固形物이 呼吸基質等으로 消費되어 最終代謝產物인 capsaicin은 自然 濃도가 높아져서 追熟에 따른 乾物重當 含有率이 높아지는 다른 하나의 理由가 된다고 말할수 있을 것 같다.

이로써 辛味成分의 乾物重當 含有率의 變化는 辛味成分의 生成蓄積과 固形物의 消長사이에 相關의으로 나타나는 結果라 보겠다.

實際로 筆者⁽¹³⁾는 고추의 成熟에 따른 辛味成分 含量變化를 測定하였던바 開花後 54일의 赤熟期에 乾物重當 含有率이 開花後 48日보다 減少하고 있고 이時期에 乾物重의 量은 增加하고 있다. 이것은 成熟의 進行에 따라 辛味成分의 生成率 보다 固形物의 增加率이 앞섰기 때문에 나타난 相關關係의 結果라고 보겠다.

(2) 一果當 果皮部와 胎座·隔壁部 사이의 辛味成分 含量變化

追熟에 따른 一果當 果皮部와 胎座·隔壁部 사이의 辛味成分 含量變化를 測定한 結果는 Table 7에서 보는것 처럼 果皮部는 줄곧 增加하고 있으며 胎座·隔壁部는 cli-onset stage에서 maximum을 이루고 그 以後는 減少하고 있다. 또 全果에 對한 이들 서로의 比率를 算出하여 보니(Table 7) precli. stage에서는 胎座·隔壁部가 果皮部보다 많으나 cli-onset stage에서는 거의 같아지고 cli. stage 以後는 逆轉하여 果皮部가 오히려 많아지고 있다. 그런데 胎座·隔壁部에 生成된 辛味成分이 最終代謝產物이기에 그대로 蓄積된다면 減少하지 않을 것이나 이것이 實際로 減少하고 있는 것은 어떤 形態로던지 辛味成分이 他部位에 移動한 것이 아닌가 추측된다.

生成된 辛味成分의 移動에 關하여 太田⁽¹⁴⁾은 辛味成分이 胎座나 隔壁의 表皮細胞에서 分泌되고 分泌細胞의 바로 隣쪽의 貯藏器에 갈무리 되었다가 貯藏器表面의 얇고 弱한 cuticle layer가 찢어지면 capsaicin이 果皮에 飛散附着하고 이것이 바로 果皮의 辛味成分을 이루는 것으로 말하고 있다. capsaicin의 結晶을 大氣中에 放置하여 두면 徐徐히 揮散하는 것으로 미루어 이 說明이 首肯이 가는듯 하나 한편 Cromwell⁽¹⁵⁾은 alkaloid는 生體部位의 濃도가 어느 程度에 이르면 低濃度の 他部位로 擴散한다는 것이다.

지금 胎座·隔壁部의 乾物重當 含有率과 一果當의 含量이 cli-onset stage에서 maximum을 이루고 그後는 減少하는데 比하여 果皮部의 乾物重當 含有率과 一果當의 含量이 追熟의 進行에 따라 줄

곧 增加하고 있다는 事實(Table 6,7)을 上記 太田과 Cromwell의 說明에 비추어 볼때 辛味成分이 胎座·隔壁部에서 旺盛하게 生成하고 果皮部에서 生成되지 않거나 조금 씩 生成되는지를 檢討하지 못하였으나 어쨌던 追熟에 따라 辛味成分이 胎座·隔壁部에서 低濃度の 果皮部로 揮散附着 또는 擴散으로 移動하는 것만은 짐작 할수 있겠다.

(3) 種子의 辛味成分

小管⁽¹⁶⁾은 고추種子를 少量의 硃砂와 摩擦하여 種子表面에 붙어 있는 種皮部를 完全除去하니 種子에는 辛味成分이 檢出되지 않았다고 報告하고 있다.

그러나 太田⁽¹⁴⁾은 果實이 完熟하여 乾燥할때 胎座·隔壁部에 있는 貯藏器의 cuticle層이 찢어져서 辛味成分이 種皮에 飛散 附着하기 때문에 種子が 辛味를 가진다고 하였다. 이에 筆者는 追熟에 따른 種子 辛味成分의 乾物重當 含有率(%)과 一果當 含量變化를 測定하였던바 그 結果는 Table 6,7에서 보는 바와 같다. 種子 辛味成分의 絕對量이 果皮部나 胎座·隔壁部 보다 훨씬 적기는 하나 乾物重當의 含有率은 追熟에 따라 增加하고 있고 Table 2에서 보는바와 같이 追熟에 따라 種子の 乾物重이 增加하고 있으니 自然 一果當의 種子 辛味成分 含量도 追熟에 따라 增加하여 果肉의 辛味成分 含量變化와 比例하고 있다.

이것은 種子에서 辛味成分이 生成되지 않는다고 볼때 胎座·隔壁部의 辛味成分의 增加에 따라 이것이 種子에 飛散附着 또는 擴散에 依하여 移動하여 蓄積되어 나가는 筈이라 생각된다.

要 約

辛味種 고추의 追熟에 따른 辛味成分의 變化를 部位別과 capsaicin 同族體別로 測定·考察한 結果는 다음과 같다.

- (1) 追熟에 따라 capsaicin homologues의 組成에 거의 變化가 없었다.
- (2) 果肉部(胎座, 隔壁, 果皮) 辛味成分의 乾物重當 含有率(%)이 追熟에 따라 增加하고 있다. 이것은 辛味成分의 生成과 固形物消長사이에 相關關係의 結果라고 보겠다.
- (3) 胎座·隔壁部의 辛味成分은 그 含量이 매우 높고 또 chi-onset stage까지 增加하고 그後는 減少하는데 比하여 果皮의 辛味成分은 줄곧 增加하고 있어서 辛味成分의 移動을 짐작할수 있었다.
- (4) 種子의 辛味成分은 含量이 매우 낮으나 追熟

에 따라 조금씩 增加하고 있다.

參 考 文 獻

- (1) 李盛雨 : 本研究第二報, 韓農化., 14(1), 29 (1971)
- (2) 李盛雨 : 本研究第一報, 韓國園藝誌, 9, 13 (1971)
- (3) Leete E., Mary C.L. Loudon : J. Am. Chem. Soc., 90(24), 6837(1968)
- (4) Karawya, M.S.S.I., Balbaa A.N. Girgis and N.Z. Youssef : Analyst, 92, 581(1967)
- (5) 小管貞良, 稻垣幸男 : 日農化., 33, 470 (1958)
- (6) 太田泰雄 : 日生研時報., 11, 63(1960)
- (7) 小管貞良, 稻垣幸男, 西邨美智雄 : 日農化., 33, 915(1958)
- (8) Jentsch K., H. Pock, W. Kubelka and O. Saik : Chem., 99(2), 661(1968)
- (9) Benett. D.J. and G. W. Kirby : J. Chem. Soc., (c), 442 (1968)
- (10) 藤田, 古谷, 川名 : 日藥誌., 74, 766 (1954)
- (11) Büchi, Hippenmeier : Pharm. Acta. Helv., 23, 237, 353 (1948)
- (12) 李泰寧, 朴性三 : 韓農化., 4, 23 (1963)
- (13) 李盛雨 : 韓國園藝誌., 14(2), 投稿中 (1971)
- (14) 太田泰雄 : 日育種雜誌, 12, 43 (1962)
- (15) Cromwell B.T. : The Alkaloids, 370 (1953)
- (16) 小管貞良, 稻垣幸男 : 日農加技研誌., 8, (6) 28 (1961)