

고추品種에 따른 capsaicinoids 함량

李 甲 郎

嶺南大學校 食品營養學科

Capsaicinoids contents of several varieties of red pepper

Kap-Rang Lee

Dept. of Food and Nutrition, Yeong Nam University

Abstract

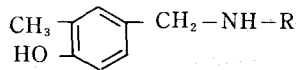
The total capsaicinoids content of red pepper were determined according to the varieties and places of production. These samples were also analyzed on the analogues and homologues of capsaicinoids of the pepper.

The following results showed that the capsaicinoids content was highly different between varieties of the pepper, and the ratio of capsaicin to total capsaicinoids was higher in product of China(66~73%) than that of Japan(49~57%) and Korea(38%). However, product of Korea(46~48%) showed higher ratio of dihydrocapsaicin than that of Japan(27~37%) and China(22~27%).

序 論

고추의 辛味成分인 capsaicin은 Nelson等¹⁾에 의해 그 구조가 확립된 이래, 최근 質量分析^{2)~4)}, 가스 크로마토그래피-質量分析⁵⁾에 의해 4개의 同族體가 존재함이 밝혀졌으며, 이들을 총칭하여 capsaicinoids라 부르고 있다. 이들 同族體는 vanillylamine을 共通 구조로 하며, 여기에 결합된 分枝側 지방산의 炭素數의 長短 및 二重結合의 有無에 의해 그 구

조를 달리하고 있다(Fig. 1)



- R = $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ capsaicin
- $-\text{CO}(\text{CH}_2)_6-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ dihydrocapsaicin
- $-\text{CO}(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ nordihydrocapsaicin
- $-\text{CO}(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ homodihydrocapsaicin
- $-\text{CO}(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ homocapsaicin

Fig. 1. Structures of capsaicinoids

total capsaicinoids의 측정方法으로서는 종래 가스 크로마토그래피^{6)~8)}, 박층크로마토그래피(TLC)^{9)~11)} I-R 및 NMR 分析法¹²⁾, UV¹³⁾ 및 比色分析法^{14), 15)} 등이 利用되어 왔다. 그러나 이들 방법은 대개 檢出 感度가 microgram level에 지나지 않으며 또한 이들의 同族體를 각각 나누어 定量할 수 없었으므로 이들 capsaicinoids의 각각에 관한 食品化學的 및 生 化學的 高찰이 거의 불가능하게 되어 왔다. 최근 李 등¹⁶⁾은 이들 同族體를 가스크로마토그래피-質量分 析裝置와 多重 ion 檢出器를 이용한 mass fragmento- graphy(MF)에 의해 이들 同族體의 同時 微量 分析 法을 보고하였다.

本 實驗은 고추 중의 capsaicinoids 同族體의 含量 을 mass fragmentography에 의해 分析하고 몇 개의 品種 및 產地에 따른 이들 同族體의 含量을 調査하 였다.

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料.

本 實驗에 사용한 材料는 風乾한 고추를 사용하였 으며 日本產 辛味種 고추인 Santaka, Hontaka, Ta- kanotsume, Nobutaka 및 中國產 辛味種 고추는 日 本 京都 所在 市中 market에서 購入하였으며, 韓國 產 在來種 고추는 慶北 星州 所在 一般農家에서 栽培 한 것과 大邱市 七星市場에서 구입한 재래종 고추를 試料로 사용하였다.

2. 實驗方法

1) capsaicinoids의 抽出

乾燥粉末 고추를 acetone 및 ethyl ether로 李等¹⁶⁾의 方法에 따라 抽出하였다.

2) thin-layer chromatogram scanner(TLC scanner)에 의한 total capsaicinoids의 定量

위에서 얻은 抽出液을 減압 농축하고 冷 acetone으로 處理하여 phospholipids 등을 함유한 gum質을 제거한 후 다시 acetone으로 定容하고 一定液(5~20 μl)을 silica gel G plate(250 μ 두께)에 spot 하고 chloroform-ethanol(98 : 2, V/V)의 溶媒로 전개한 후 0.1% 2, 6-dichloroquinone-chloroimide 液을 분무하고 ammonia 증기에 쬐어서 發色시킨후 Table 1에 나타낸 조건에서 李等¹⁷⁾의 方法에 의해 TLC scanner를 사용하여 total capsaicinoids 含量을

측정하였다. 이들 chromatogram의 積分値와 capsaicinoids 농도의 平方根은 Fig. 2에서 보는 바와 같 이 zero에서 5 μg 사이에 직선 관계가 成立하였다.

Table 1. Chromatogram scanner operation conditions

Instrument	: Shimadzu Dual Wavelength TLC Scanner model CS-900
Wavelengths	: 610 nm for sample 710 nm for reference
Slit widths	: 1.25 mms.
Scanning mode	: Zig zag scanning
Scanning Speed	: 10 mm/min

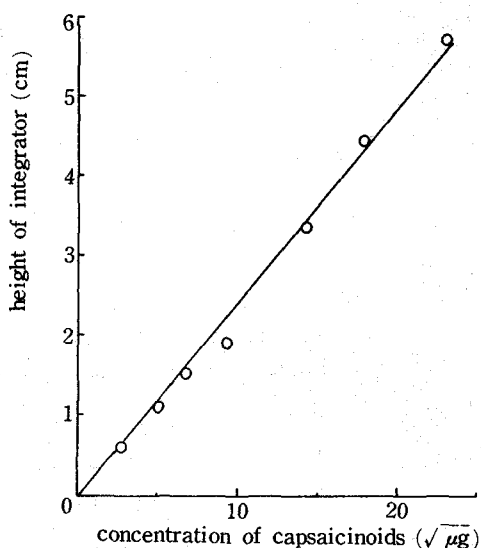


Fig. 2. Standard curve for the quantitative determination of capsaicinoid by the Dual Wavelength Thin-layer Chromatogram Scanner.

이 方法은 capsaicinoids를 分析時 TMS derivative를 만들거나^{5), 6), 16)} TLC 分離 후 切取抽出¹⁵⁾하는 조작없이 간편히 측정할 수 있으므로 MF에 의 한 同族體別 分析과 併行하여 사용하였다.

3) TLC에 의한 粗 capsaicinoids의 分離

MF 分析用 試料을 조제하기 위해 고추에서 얻은 oleoresin을 silica gel G plate에 spot 하여 capsaicinoids에 해당하는 부분을 切取한 후 ethylacetate로써 완전히 抽出한 후¹⁶⁾ 減압 濃축 후 五酸化磷酸을 사용한 減압 脱水기에서 1夜乾燥하여 分

析用 시료로 삼았다.

4) capsaicinoids 同族體의 mass fragmentography

위에서 얻은 capsaicinoids fraction에 과잉의 N, O-Bis(trimethylsilyl) acetamide 를 가하고 常溫에서 1夜放置하여 trimethylsilyl 化하여 이들 同族體를 分析하였으며¹⁶⁾ 그 조건은 Table 2와 같다. capsaicinoids 중 이들 同族體의 97% 이상을 차지하는 主成分을 측정하기 위해 TMS-capsaicin은 m/e 377, TMS-dihydrocapsaicin은 m/e 379, TMS-nordihydrocapsaicin은 m/e 365, 그리고 internal standard로 사용한 5- α -cholestane은 m/e 372로 측정될 수 있도록 mass spectrometer 및 multiple ion detector를 調整하였다.

結果 및 考察

고추 品種 및 產地에 따른 total capsaicinoids 및 이들 同族體別 含量은 Table 3에서 보는 바와 같이 品種에 따라 많은 차이가 있음을 알 수 있다.

品種에 따른 total capsaicinoids 含量에 관한 보고는 Suzuki¹⁸⁾, 李¹⁹⁾, 李²²⁾ 등의 보고가 있다.

capsaicinoids의 함량은 고추의 品質評價 기준에 있어 主色素인 carotenoid, 糖 및 기타 有機成分과 더불어 중요한 要素가 되어 왔다. 그러나 香辛料로서 重要成分인 capsaicinoids 및 그 同族體에 대한 研究는 아직 많지 못하다.

Table 2. Conditions of mass fragmentography

Instrument	: Shimadzu-LKB 9000 gas chromatographmass spectrometer, equipped with a 9060 S High-Speed Multiple Ion Detector - Peak Matcher (MID-PM)
Column	: 3% silicon SE-52 on Chromosorb W coiled glass column (2 m 3 mm I.D.)
Temp. of column	: 250°C
Temp. of molecular separator	: 270°C
Temp. of ion source	: 290°C
Ionizing voltage	: 20 eV
Accelerating voltage	: 3.5 kV
Trap current	: 60 μ A
Width of slit	: 0.1 mm
Scanning speed	: 7
Oscillograph chart speed	: 10 mm/min
Filter	: 20 Hz
Gains	: 2 for GC-MS and 5 for MID-PM
Helium flow-rate	: 30 ml/min

品種 및 產地에 따른 capsaicinoids 同族體의 含量을 측정한 報告는 아직 없으므로, MF에 의해 이들 同族體를 분석한 結果 Fig. 3에서 보는 바와 같이 GLC 등^{5), 20), 21)}에서는 分離가 되지 않던 主同族體를 感度 높게 分離, 測定할 수 있었다.

이와 같이 얻어진 mass fragmentogram은 李等¹⁶⁾의 방법에 따라 分析한 結果 Table 3에서 보는 바와 같이 品種 및 產地에 따라 현저한 差異가 있음을 알 수 있다. 즉 中國產 辛味種 고추의 total capsaicinoids에 대한 capsaicin의 함유 비율은 67~73%

를 차지하고 있다. 이는 한국산 在來種 고추의 비율보다 약 1.7배 이상 높은 비율을 보이고 있다.

한편 total capsaicinoids에 대한 dihydrocapsaicin의 비율은 韓國產 고추가 46~48%인 데 대하여 中國產 고추는 22~26%를 나타내고 있다. 이는 한국산 在來種 고추와 中國산 고추의 品種 및 재배 환경의 차이에 기인되는 것으로 생각된다. 이는 capsaicinoids의 生化學的 및 食品化學的인 면에서도 흥미있는 사실이다.

한편 미량 성분으로서 존재하는 homcdihydrocap-

Table 3. The contents of total capsaicinoids, nordihydrocapsaicin(NDC), capsaicin (C) and dihydrocapsaicin(DC) in various varieties of red pepper.

varieties	total capsaicinoids (mg/g dry wt)	NDC	C (mg/g dry wt)	DC
1. Product of Japan				
Santaka	4.40	1.06 (24)	2.16 (49)	1.19 (27)
Hontaka	7.10	0.85 (12)	3.91 (55)	2.34 (33)
Takanotsume	8.20	1.64 (20)	4.10 (50)	2.46 (30)
Nobutaka	13.40	0.94 (7)	7.64 (57)	4.82 (36)
2. Product of China¹⁾				
a	5.78	0.29 (5)	4.22 (73)	1.27 (22)
b	5.37	0.48 (9)	3.65 (68)	1.24 (23)
c	7.66	0.54 (7)	5.13 (67)	1.99 (26)
3. Product of Korea				
native kind ^{a)}	3.20	0.45 (14)	1.22 (38)	1.54 (48)
native kind ^{b)}	3.00	0.48 (16)	1.14 (38)	1.38 (46)

Parentheses indicate percentage of capsaicinoids to the total amounts.

Remarks :

- 1) a, b and c samples of red pepper were the imported products of Japan from China.
- a) Product of Sung-Joo.
- b) Purchased from the market in Daegu.

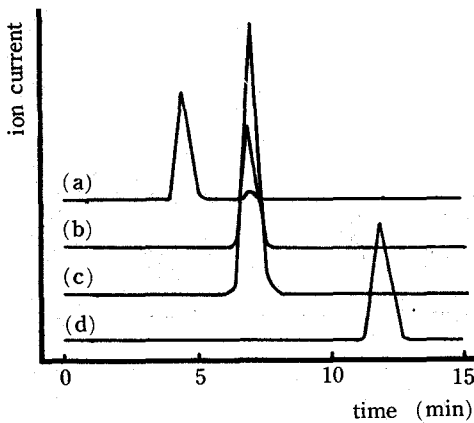


Fig. 3. Mass fragmentogram of TMS derivatives of capsaicinoid in Capsicum fruits of Korea.

The mass numbers were monitored by focusing on the molecular ion of (a) TMS-nordihydrocapsaicin (m/e 365), (b) TMS-capsaicin (m/e 377), (c) TMS-dihydrocapsaicin (m/e 379) and (d) 5-a-cholestane (m/e 372), as internal standard.

saicin 및 homocapsaicin 도 mass spectrum 上에서 검출되었으나 미량이므로 本 實驗에서는 측정하지 않았다.

本 實驗에 있어서 物心 양면으로 協助하여 준 日本 京都大學 食糧科學研究所 岩井和夫 教授와 鈴木鐵ヤ 博士께 本란을 빌어 深甚한 謝意를 表한다.

요 약

고추의 total capsaicinoid 함량을 몇 가지의 品種別, 產地別로 분석하고, 또한 이들 시료에 대해 capsaicinoid 同族體別로 分析한 결과 total capsaicinoid 함량은 品種에 따라 현저한 차이가 있었다.

total capsaicinoid 함량에 대한 capsaicin의 비율은 中國產 고추(66~73%)가 日本產(49~57%) 및 한국산 고추(38%)보다 훨씬 높은 비율을 보였다. 그러나 dihydrocapsaicin의 비율은 한국산 고추(46~48%)가 中國產(22~27%) 및 日本產 고추(27~37%)보다 높은 비율을 나타내었다.

References

- 1) Nelson, E. K. and L. E. Dawson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 2179 (1923).
- 2) Bennett, D. J. and G. W. Kirby, *J. Chem. Soc., C*, 442 (1968).
- 3) Kosuge, S and M. Furuta, *Agri. Biol. Chem.*, 34, 248 (1970).
- 4) Müller-Stock, A. R. K. Joshi, and Bühi, *J. Chromatogr.*, 79, 229 (1973).
- 5) Masada, Y, K. Hashimoto, T, Inoue and M. Suzuki, *J. Food Sci.*, 36, 858 (1971).
- 6) Hartman, K. T, *J. Food Sci.*, 35, 543(1970).
- 7) Morrison, J. I, *Ind. Chem. (London)*, 42, 1785 (1967).
- 8) Brauer, O. H and W. G. Schoen, *Angew. Bot.*, 36, 25 (1962).
- 9) Spanyol, P and M. Blazivich, *Analyst (London)*, 94, 1084 (1969).
- 10) Rangoonwala, R, *J. Chromatogr.*, 41, 265 (1969).
- 11) Heusser, D, *Planta Med.*, 12, 237 (1964).
- 12) Müller-Stock, A, R. K. Joshi and J. Büchi, *Helv. Chim. Acta*, 56, 779 (1973).
- 13) Gonzalez, A. T. and C. W. Altamirano, *J. Food Sci.*, 38, 342 (1973).
- 14) Tirimanna, A. S. L, *Analyst (London)*, 97, 372 (1972).
- 15) Karawya, M. S, S. I. Balbaa, A. N. Girgis and N. Z. Youssef, *Analyst (London)*, 92, 581 (1967).
- 16) Lee, K. R, T. Suzuki, M. Kobashi, K. Hasegawa and K. Iwai, *J. Chromatogr.*, 123, 119 (1976).
- 17) Lee, K. R, T. Suzuki, M. Kobashi and K. Iwai, in preparation.
- 18) Suzuki, J. I, F. Tausig and R. E. Morse, *Food Technol.*, 11, 100 (1957).
- 19) 李春寧, 朴性五: 韓農化誌, 4, 23 (1963)
- 20) Müller-Stock, A, R. K. Joshi and J. Büchi, *Pharm. Acta Helv*, 47, 7 (1972)
- 21) Müller-Stock, A, R. K. Joshi and J. Büchi, *J. Chromatogr.*, 63, 281 (1971)
- 22) 李盛雨, 金光秀, 李洙聖, 曹永官: 韓國藝誌, 13, 27~34 (1973)