

## Gas Liquid Chromatography에 의한 고추 部位別 糖 및 有機酸 組成에 관한 研究

李 盛 雨  
漢陽 大學校, 食品 榮養 學科  
(1979년 8월 10일 수리)

### Gas Liquid Chromatographic Studies on Sugars and Organic Acids in Different Portions of Hot Pepper Fruit (*Capsicum annuum L.*)

Sung Woo Lee

Department Food and Nutrition, Hanyang University, Seoul

(Received August 10, 1979)

#### Abstract

Sugars and organic acids in Korean hot pepper fruit (*C. annuum L.*) according to its portions, pericarp, seeds and placenta, were determined by gas liquid chromatography (GLC).

$\alpha$ - and  $\beta$ -fructoses,  $\alpha$ - and  $\beta$ -glucoses, galactose, sucrose and maltose were identified. Major sugar in pericarp was fructose, while those in seeds and placenta were sucrose and fructose. Amount of free sugars in seeds was higher than that in pericarp or placenta.

Succinic, fumaric, malic, tartaric, citric and quinic acids were found. Citric acid was a major organic acid found in pericarp and placenta. The amount of each identified organic acid, however, was similar in seeds. Quantity of total organic acids identified in pericarp or placenta was higher than that in seeds.

#### 序 論

著者は 前報<sup>(1)</sup>에서 고추의 追熟 生理를 檢討키 위하여 慶北 英陽產 고추의 果皮部를 試料로 삼고 追熟 段階別로 遊離糖의 組成을 여지 크로마토그래피에 의하여 測定 하였고, 遊離酸의 組成은 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피에 의하여 測定 하였는 바 各 成分 가운데서 몇몇은 그 同定이 분명하지 않았다.

본 연구에서는 고추의 品質 評價, 生理, 育種등의 基礎 資料를 얻는 同時에 前報<sup>(1)</sup>의 分析 結果를 再檢討코져 「새고추」를 試料로 삼고 果皮, 胎座, 種子의 3部位로 나누어 遊離糖과 有機酸의 組成을 가스 크로마토그

라피(GLC)에 의하여 各 測定하고 檢討 하였기에 그 結果를 報告 하는 바이다.

#### 材料 및 方法

##### 實驗 材料

慶南 東萊郡 書洞의 在來種 고추를 選拔 育成한 「새고추」를 完熟 狀態에서 수집하여 果皮, 種子, 胎座의 3部位로 나누어 사용 하였다.

##### 可檢液의 調製

前報<sup>(1)</sup>의 方法에 따라 70% 에탄올 抽出液을 이온 교환 수지 크로마토그래피에 의하여 糖과 有機酸을 分離하여 調製 하였다.

GLC에 의한 糖, 有機酸의 測定法

가. Ester化 (TMS : trimethylsilylation)

果皮, 種子, 胎座의 糖 溶液에 内部 標準 物質(internal standard)로서 mannitol 溶液을 加하고 silylation 用 pyridine (Pierce Chemical Co., Rockford, Ill.), hexamethyldisilazane (Pierce Chemical Co., RI), trimethylchlorosilane (Pierce Chemical Co., RI)를 使用해서 trimethylsilylation 시켰다. 有機酸 溶液에는 内部 標準 物質로서 glutaric acid 溶液을 加하고 위와 같은 方法으로 trimethylsilylation 시켰다.

나. GLC의 分析 條件과 定量 方法

TMS시킨 各 部位의 糖 및 有機酸 溶液 2 μl을 취하여 Varian aerograph model 1400 (Varian Instrument Co., Walnut Creek, CA) 가스 크로마토그래피로 分析하였으며, peak 面積은 SIC model 500A integrator (System Instruments Co., Ltd., Japan)에 의하여 求하였다.

糖의 GLC 條件은 다음과 같다.

Column : glass 1/8 inch 2 m, liquid phase : SE-30, carrier gas: He 15 ml/min, H<sub>2</sub>: 20 ml/min, air: 300 ml/min, injection temp.: 210°C, detector temp.: 270°C, program rate: 130°C→4°C/min→290°C, chart speed: 5 mm/min, sample size: 2 μl

또한 有機酸의 GLC 條件은 다음과 같다.

Column, liquid phase, carrier gas, H<sub>2</sub>, air, chart speed, sample size는 糖의 경우와 같고 injection temp.는 230°C, detector temp.는 280°C, program rate는 120°C→4°C이었다.

그리고 糖 및 有機酸의 同定은 標準糖과 標準 有機酸의 가스 크로마토그램상의 R<sub>t</sub>를 비교하였고, 定量은 内部 標準法에 의하여 内部 標準 物質에 대한 各 糖과 有機酸의 面積比를 求하여 檢量線에서 그 含量을 算出하였다.

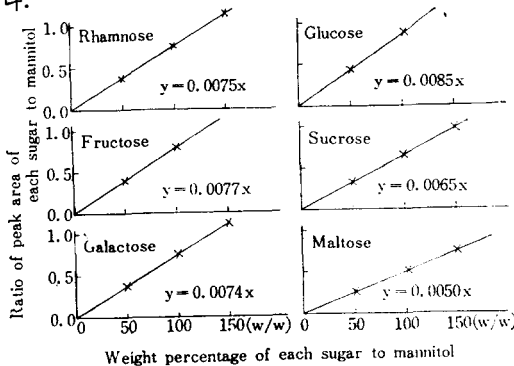


Fig. 1. Calibration curves of TMS derivatives of authentic sugars

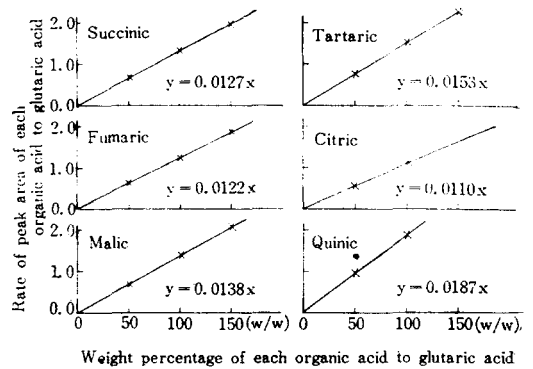


Fig. 2. Calibration curves of TMS derivatives of authentic organic acids

糖 및 有機酸의 檢量線은 각각 Fig. 1과 Fig. 2와 같다.

結果 및 考察

고추 部位別로 示 糖 組成

標準糖의 가스 크로마토그램은 Fig. 3과 같고 標準糖 각각의 retention time, 檢出 溫度, 内部 標準物로 使用한 mannitol의 retention time을 1로 보았을 때의 상대적 retention time을 整理한 것은 Table 1과 같다.

그리고 고추 各 部位別 遊離糖의 가스 크로마토그램은 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 고추 果皮에는 β 및 α-fructoses, α 및 β-glucose, galactose, sucrose, maltose의 存在를 확인할 수 있었으나 標準

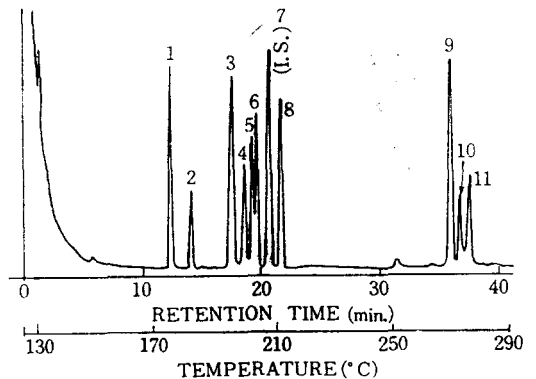


Fig. 3. Gas chromatogram of TMS derivatives of authentic sugars

- |                                  |                 |
|----------------------------------|-----------------|
| 1. rhamnose I,                   | 2. rhamnose II, |
| 3. β-fructose,                   | 4. α-fructose,  |
| 5. α-glucose,                    | 6. galactose,   |
| 7. internal standard (mannitol), |                 |
| 8. β-glucose,                    | 9. sucrose,     |
| 10. α-maltose,                   | 11. β-maltose   |

Table 1. Retention time, detector temperature and relative retention time of TMS derivatives of authentic sugars

Sugars	Retention time (min)	Detector temp. (°C)	Relative retention time (mannitol=1.00)
Rhamnose I	12.90	181.60	0.60
Rhamnose II	14.63	188.53	0.69
β-Fructose	18.17	202.68	0.85
α-Fructose	19.18	206.72	0.90
α-Glucose	19.88	209.52	0.93
Galactose	20.29	211.16	0.95
Mannitol*	21.33	215.32	1.00
β-Glucose	22.30	219.20	1.05
Sucrose	36.65	276.48	1.72
α-Maltose	37.33	279.32	1.75
β-Maltose	38.15	282.60	1.79

\* Internal standard

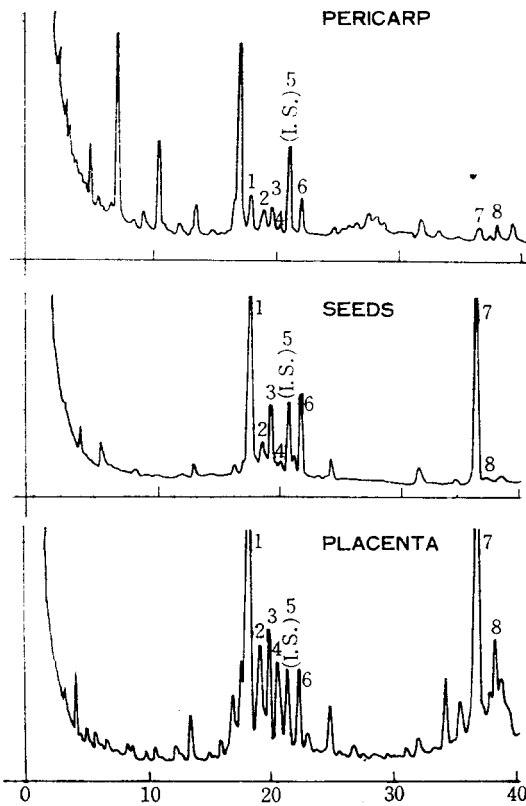


Fig. 4. Gas chromatogram of TMS derivatives of sugars in pericarp, seeds and placenta of hot pepper fruit

1. β-fructose, 2. α-fructose, 3. α-glucose,
4. galactose, 5. mannitol (internal standard), 6. β-glucose, 7. sucrose,
8. α-maltose

糖으로 사용한 rhamnose의 존재는 同定할 수 없었다. 일반적으로 TMS화한 糖을 GLC로 分離시키면 糖의 retention time은 炭素數가 커짐에 따라 늘어나고 또 같은 炭素數의 糖에서는 alkyl 誘導體나 deoxy sugars의 retention time이 보다 짧아진다.

著者は 前報<sup>(1)</sup>에서 여지 크로마토그래피에 의하여 5가지를 分離 하였는데 그 가운데의 하나를 raffinose로 推定 하였다. Raffinose는 分子量으로 미루어 본 크로마토그램에서는 maltose 밖으로 peak가 나타날 것이나 확인은 못하였다. 그리고 前報에서 확인 하지 못한 maltose의 존재를 同定할 수 있었다.

또 본 크로마토그램에서 β-fructose 앞에 많은 peak가 나타나는 가운데서도 특히 뚜렷한 peak 4個가 나타나고 있다. 이들은 rhamnose가 아닌 6탄당 유도체인 거나 5탄당인 것으로 추정된다<sup>(2)</sup>.

種子와 胎座에서도 果皮와 같은 종류의 糖을 同定할 수 있었는데, 種子의 크로마토그램에는 peak가 가장 적고 胎座에서는 매우 많은 peak가 나타났다.

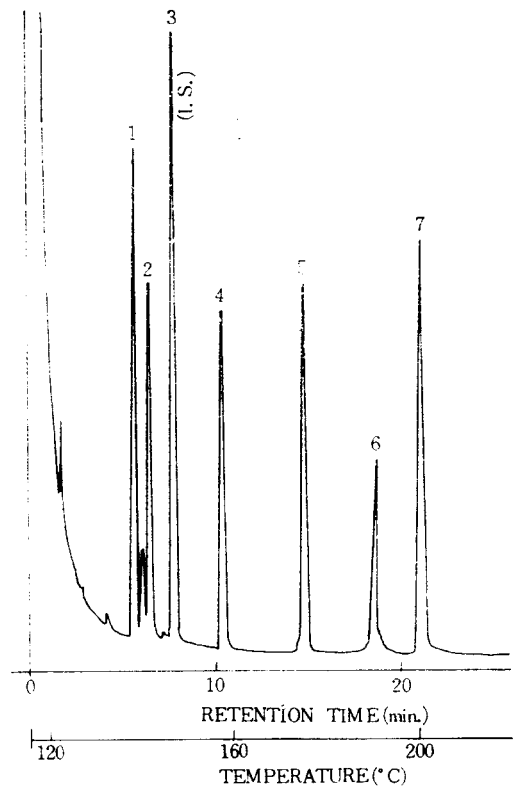


Fig. 5. Gas chromatogram of TMS derivatives of authentic organic acids

1. succinic acid, 2. fumaric acid,
3. glutaric acid (internal standard),
4. malic acid, 5. tartaric acid,
6. citric acid, 7. quinic acid

Table 2. Free sugar contents in pericarp, seeds and placenta of hot pepper fruit

Parts,	Sugar contents (mg/100 g f.w., mean±S.D.)				
	Fructose*	Glucose*	Galactose	Sucrose	Maltose*
Pericarp	170.6± 5.2	121.5±1.4	trace	46.7± 3.5	69.4±11.3
Seeds	1,038.1±43.2	387.7±5.2	50.62± 8.2	1,072.6±62.7	trace
Placenta	1,705.0± 3.9	433.5±1.4	309.45±13.3	1,833.6±82.9	488.0± 0.8

\* Fructose, glucose and maltose represented as the sum of  $\alpha$ - and  $\beta$ -types

同定된 各 糖의 部位別 含量을 内部 標準法으로 定  
量한 結果는 Table 2와 같다. Table 2에서 보는 것  
처럼 果皮에서는 前報의 PPC의 경우 glucose의 含量  
이 가장 많았으나 今般의 GLC에서는 fructose의 含  
량이 오히려 많아서 170.6 mg%에 이르고, 種子와 胎  
座에서는 fructose 및 sucrose 含量이 매우 높다. 全  
體的으로 볼 때는 果皮보다 種子나 胎座의 糖含量이  
한결 높다는 것을 알 수 있다.

#### 고추 部位別로 본 有機酸의 組成

標準 有機酸의 가스 크로마토그램은 Fig. 5와 같고,  
각 有機酸의 retention time, 檢出 溫度, 内部 標準物로  
使用한 glutaric acid의 retention time을 1로 보았을  
때의 relative retention time를 整理한 것은 Table 3  
과 같다. 그리고 고추 각 部位別 有機酸의 가스 크로마  
토그램은 Fig. 6과 같다.

Fig. 6에서 보는 것처럼 고추 果皮에는 標準 有機酸  
으로 使用한 succinic, fumaric, malic, tartaric, citric,  
guinic acids의 6種 有機酸을 모두 同定할 수 있었다.  
따라서 컬럼 크로마토그래피에 의한 前報<sup>(1)</sup>에서 檢出한  
fumaric, succinic, malic, citric acids 以外로 tartaric,  
quinic acids를 새로이 檢出할 수 있었다. 被子 植物의  
일<sup>(3)</sup>이나 포도<sup>(4)</sup>등에 존재하는 quinic acid가 고추에

Table 3. Retention time, detector temperature and relative retention time of TMS derivatives of authentic organic acids

Organic acid	Retention time (min)	Detector temp. (°C)	Relative retention time (glutaric =1.00)
Succinic	6.18	144.72	0.73
Fumaric	7.01	148.04	0.83
Glutaric*	8.41	153.64	1.00
Malic	11.08	164.32	1.32
Tartaric	15.57	182.28	1.85
Citric	18.95	190.84	2.25
Quinic	21.93	207.72	2.61

\* Internal standard

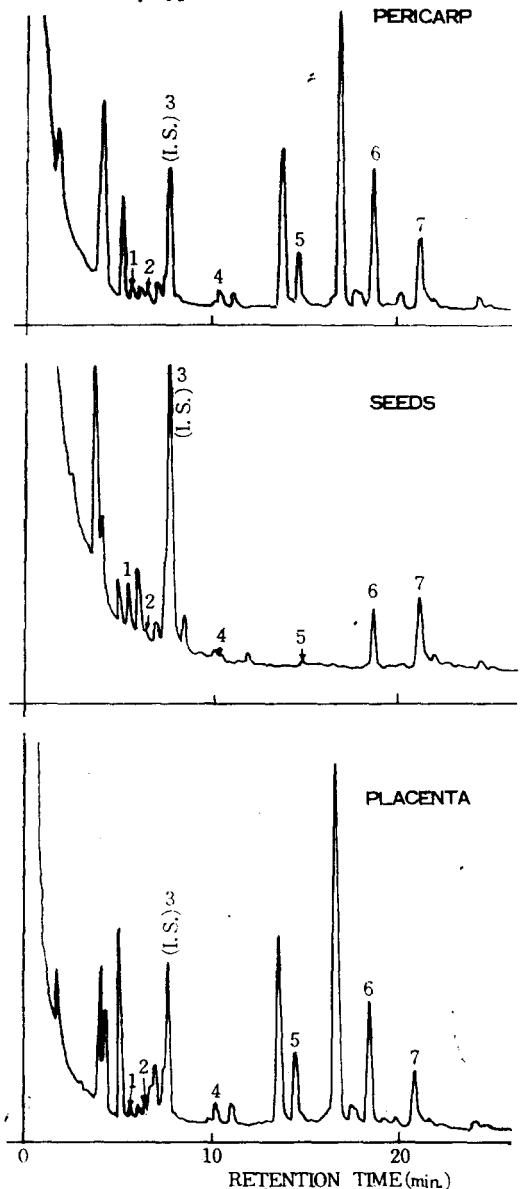


Fig. 6. Gas chromatogram of TMS derivatives of organic acid in pericarp, seeds and placenta of hot pepper fruit

1. succinic acid, 2. fumaric acid, 3. glutaric acid (internal standard), 4. malic acid, 5. tartaric acid, 6. citric acid, 7. quinic acid

Table 4. Organic acid contents in pericarp, seeds and placenta of hot pepper fruit

Parts	Organic acid contents (mg/100 g f.g., mean±S.D.)					
	Succinic	Fumaric	Malic	Tartaric	Citric	Quinic
Pericarp	187.7±1.0	113.7±1.6	42.5±1.8	175.5±5.6	709.0±30.1	218.0±21.4
Seeds	31.0±1.4	trace	4.0±0.5	4.2±0.6	42.2± 5.5	43.0± 6.0
Placenta	35.4±2.0	42.8±1.3	73.8±2.2	218.8±6.1	589.9±24.8	162.5± 4.1

도 함유되어 있음을 알 수 있다. 그리고 가스 크로마토그램상에 未確認의 뚜렷한 peak 4個가 나타났는데, 이것이 前報에서 推定한  $\alpha$ -ketoglutaric acid, glycolic acid들과의 一致 與否는 확인하지 못하였다.

種子和 胎座에서도 각각 標準 有機酸으로 使用한 6種의 有機酸을 모두 同定 할수 있었으나 가스 크로마토그램 상에 나타나는 몇몇 뚜렷한 peak를 확인하지 못하였다. 同定된 各 有機酸의 部位別 含量을 内部 標準法으로 算出한 結果는 Table 4와 같다. Table 4에서 보는 것처럼 果皮에는 citric acid가 뛰어나게 많아서 70.90 mg%에 이르러 前報<sup>(1)</sup>와 같은 傾向이고, quinic acid도 218.0 mg%나 함유되어 있다.

種子에서 fumaric acid 以外的 서로 비슷한 含量을 보여주고 있으나, 種子 有機酸의 絕對量은 果皮나 胎座보다 훨씬 적다. 胎座에서는 citric acid가 가장 많고 다음은 tartaric 및 quinic acid의 含量이 많다.

### 要 約

韓國產 고추를 果皮, 種子, 胎座의 세 部位로 나누어 遊離糖과 有機酸을 가스 크로마토그래피에 의하여 測

定한 結果는 다음과 같다.

1. 果皮, 種子, 胎座에서 다같이  $\alpha$ - 및  $\beta$ -fructoses,  $\alpha$  및  $\beta$ -glucoses, galactose, sucrose, maltose을 同定할 수 있었고, 果皮에서는 fructose, 種子和 胎座에서는 sucrose와 fructose의 含量이 가장 높았다. 그리고 遊離糖의 絕對量이 果皮에는 種子·胎座 보다 적었다.

2. 果皮·種子·胎座에서 다같이 succinic acid, fumaric acid, malic acid, tartaric acid, citric acid, quinic acid를 同定할 수 있었다. 果皮와 胎座에서는 citric acid의 含量이 가장 높았고, 種子에서 同定된 各酸의 含量이 비슷하였다. 그리고 有機酸의 絕對量이 種子에는 果皮와 胎座 보다 훨씬 적었다.

### 文 獻

1. 李 盛雨: 한국 농화학 회지, 14, 43 (1971)
2. Sweeley, C. C., Bentley, R., Makita, M. and Wells, W. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2497 (1963)
3. Boudet, A.: *Phytochem.*, 12, 363 (1973)
4. Johnson, L. A. and Carroll, D. E.: *J. Food Sci.*, 38, 21 (1973)