報 文

緑および赤ピーマン中の脂質成分について

木 村 恵 子, 和 田 照 美

遠 藤 牧 子, 岩 田 伊 平

日本女子大学家政学部食物学科

Lipids in Green and Red Bell Peppers

Keiko KIMURA, Terumi WADA,

Makiko ENDO, Ihei IWATA

*Department of Food and Nutrition, Japan Women's University,
Bunkyo-ku, Tokyo*

As one step to prove why a color of bell pepper turns from green to red, we deal with identification of some lipids in green and red bell peppers. Total lipids were extracted with ether from bell pepper smashed in acetone. Solvent extracts were saponified. Identifications of fatty acids (ethyl esterified), tocopherols and sterols were performed by comparisons with gas-chromatographic retention time of standard compounds. Unsaturated ones ($C_{18:1}$, $C_{18:2}$ and $C_{18:3}$) in total fatty acids were 80.8% in the green and 66.2% in the red. While, $C_{12:0}$, $C_{14:0}$, $C_{16:0}$, $C_{17:0}$ and $C_{18:0}$ as saturated fatty acids were detected. In unsaponifiable matter, α -tocopherol, campesterol and β -sitosterol were detected in both bell peppers and α -tocopherol was especially contained in the red much more than the green.

Furthermore, concerning red bell pepper, acetone extract after removal of xanthophylls from total lipids by silica gel TLC were fractionated by celite 545-magnesium oxide column chromatography. Major components in each fraction which was saponified and extracted with *n*-hexane were investigated by GC, MS, IR and $^1\text{H-NMR}$. As a result, isophorone, 6-hydroxy-4,6-dimethyl-3-heptene-2-one, phytol and geranyl geraniol were identified from the red. These components were also detected in the green by GC, but an amount of geranyl geraniol was a trace.

(Received September 9, 1981)

ピーマンは学名が *Capsicum annuum* L. var. *angulosum* Mill.¹⁾, 英名が Bell pepper, Sweet pepper などであり, 唐辛子 (*Capsicum annuum* L.) 系統の植物である。食用としては, 果色が緑色のうちに収穫されるが, 熟するに従って, 一部赤味を帯び, 完熟期には鮮赤色になる。Curl²⁾³⁾ は, 緑および赤ピーマンのカロチノイド色素について, Davies ら⁴⁾ や Camara ら⁵⁾ は, 唐辛子のそれらについて報告している。Curl²⁾ によれば, 赤ピーマンのカロチノイドの 35% はカプサンチンであるとしその他に, β カロチン, ビオラキサンチン, クリプトキサンチン, カプソルビンなどが含まれていると報告している。一般的に, ピーマンが緑色から赤色に変化する現象は, 葉の紅葉と同じようにクロロフィルが分解するた

めに, カロチノイドの色が残ри, 赤色になると考えられている。また緑ピーマンのクロロフィル類が, 完熟時にはまったく消失し, どのような化合物となって赤ピーマン中に存在するのかがまだ明らかにされていない。

そこで, クロロフィルはフィトールを構成成分とし, クロロフィル自身が脂溶性成分であることから, フィトールをも含め, クロロフィルの変化した物質を調べるための手始めとして, 緑および赤ピーマンの脂質成分の同定を行なった。

実 験 方 法

1. 試 料

緑および赤ピーマンは, 昭和 54 および 55 年の 8 月から 10 月にかけて, 茨城県水戸市飯富町の農家から購入した。冷凍庫中に保存し, 使用直前に室温で解凍した。こ

れを半割して、へたおよび種子を取り除き、細切して分析用の試料とした。

2. 全脂質成分の抽出

細切したピーマンはミキサーに入れ、アセトンを加えて1分間粉碎した。これを吸引濾過し濾液と残渣とに分けた。残渣はミキサーにもどし、アセトンを加えて前述の方法で、白くなるまでくり返し抽出した。濾液は、エーテルで抽出し、エーテル層を水洗、脱水および減圧濃縮して全脂質成分を得た。

3. 全脂質成分の分画

緑または赤ピーマン 100 g から得られた全脂質成分は、5% エタノール性苛性カリ溶液を加えて、50°C の湯浴中で10分間ケン化した。冷却後、少量の水を加えてエーテルで抽出し、エーテル層と水層とに分けた。エーテル層からは、水洗、脱水および減圧濃縮後、不ケン化物を得た。収量は緑ピーマンが0.17 g、赤ピーマンが0.42 g であった。水層は、次のように処理した。

4. 脂肪酸エチルエステルの調製

前述の水層は、2 N の塩酸水溶液で微酸性とし、エーテルで抽出した。エーテル層は、水洗、脱水および減圧濃縮した。残留物に1 N 塩化水素無水エタノール溶液を加え、85°C で2時間還流加熱した。冷却後、*n*-ヘキサンで抽出し、*n*-ヘキサン層は、水洗、脱水および減圧濃縮してガスクロマトグラフィー (GC) にかけた。収量は、緑ピーマンが30.6 mg、赤ピーマンが18.6 mg であった。また、各脂肪酸エチルエステルの同定は、標品との GC 上の保持時間 (t_R) を比較することによって行なった。組成比は、GC 上のピークの総面積に対する各ピーク面積の比率 (%) であらわした。ピーク面積の算出は、半値幅法によった。

5. 赤ピーマン不ケン化物成分の単離および同定

1) 薄層クロマトグラフィー (TLC) による全脂質成分の分画 赤ピーマン1 kg から得られた全脂質成分は、キサントフィル類を除くため次のような TLC を行なった。薄層板 (シリカゲル G, 厚さ 0.5 mm, 20×20 cm) の原線に、全脂質成分を帯状にスポットした。*n*-ヘキサン-アセトン (98:2) を用いて展開し、原線付近の赤色の色素を取り除いた。その他の部分は、かき取りアセトンで抽出した。この赤ピーマンアセトン抽出物の一部は、ケン化しエーテル抽出して、エーテル層を GC 分析した。残りのアセトン抽出物は、次のようなカラムクロマトグラフィーを行なった。

2) 赤ピーマンアセトン抽出物のカラムクロマトグラフィー 酸化マグネシウムとセライト 545 の混合物 (1:1, w/w) を、内径 2.5 cm のガラスカラムに、長さ 30 cm に充填した。ここへ前述のアセトン抽出物を吸着させ、*n*-ヘキサンおよび *n*-ヘキサンにアセトンを2また

は5% 添加した溶媒を用いて順次展開した。溶出液は一定容ずつ分画し、各フラクションを減圧濃縮した後、それぞれ5% エタノール性苛性カリ溶液を加えて、ケン化した。冷却後、ヘキサン抽出し、ヘキサン層を水洗、脱水および減圧濃縮して、GC 分析を行なった。GC 上、同一の成分を含むフラクションを合わせた。

各フラクションの主成分を単離精製するために、セライト 545-シリカゲル (1:1, w/w, 内径 2 cm, 長さ 20 cm) カラムまたは、セライト 545-酸化マグネシウム (1:1, w/w, 内径 2 cm, 長さ 20 cm) カラムを用いて、再クロマトグラフィーを行なった。単離した化合物は、それぞれ質量スペクトル (MS), 赤外吸収スペクトル (IR) およびプロトン核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$) を測定した。

6. 機器分析

1) ガスクロマトグラフィー ガスクロマトグラフは、島津 GC-4B-PTF 型で、水素炎イオン化検出器を用いた。分析条件は次の2種の方法によった。

i) カラム: 10% Silicon SE-30 (Uniport B, 60~80 mesh, ϕ 4 mm×1 m, ガラス製), カラム温度: 250°C, 窒素ガス流量: 80 ml/min.

ii) カラム: 5% DEGS (Shimalite W, 60~80 mesh, ϕ 4 mm×2 m, ガラス製), カラム温度: 150 または 200°C, 窒素ガス流量: 30 ml/min.

2) MS, IR および $^1\text{H-NMR}$ MS は、日立マスマスペクトルメーター-RMU-6L 型を用いた。IR は、日本分光 IR-S 型により、フィルム状で測定した。 $^1\text{H-NMR}$ は、日本電子 JNM-MH-100 型 (100 MHz) を用い、試料を重クロロホルムに溶解して、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として測定した。表示は δ 値 (ppm) で記し、s は一重線、d は二重線、t は三重線および m は多重線の略記で示した。

7. 標準試薬

カンベステロールおよび β -シトステロールは、常法に従って大豆油から調製したものをを用いた。脂肪酸エチルエステル類として、 $\text{C}_{12:0}$ 、 $\text{C}_{14:0}$ 、 $\text{C}_{16:0}$ 、 $\text{C}_{17:0}$ および $\text{C}_{18:0}$ については、市販品をエチルエステル化し、真空蒸留して用いた。 $\text{C}_{18:1}$ 、 $\text{C}_{18:2}$ および $\text{C}_{18:3}$ については、それぞれオリーブ油、サフラワー油およびアマニ油から尿素付加法により分別したものを、おのおのエチルエステル化し精製して標品とした。 α -トコフェロール、フィトール、イソホロンおよびフタル酸ジ-*n*-ブチルは、市販の特級試薬を用いた。

実験結果

1. 不ケン化物のガスクロマトグラフィー

緑および赤ピーマン不ケン化物のガスクロマトグラム

Fig. 1. Gas chromatograms of unsaponifiable matter in green and red bell peppers.

Column : 10% Silicon SE-30 on Uniport B (60~80 mesh), 4 mm (i.d.) $\times$ 1 m, glass. Column temp. : 250°C. Flow rate : 80 ml/min (N_2). Detector : FID. Peak identification : a, α -tocopherol; b, campesterol; c, β -sitosterol.

を, Fig. 1 および 2 に示した。Fig. 1 は, カラムの充填剤が 10% Silicon SE-30 によるもので, Fig. 2 は, 5% DEGS によるものである。

Fig. 1 からガスクロマトグラム上のピーク a, b および c は, 標品の t_R と比較することによって, α -トコフェロール, カンベステロールおよび β -シトステロールであると同定した。これらのうち, α -トコフェロールは, 緑ピーマンにはあまり含まれていないが, 赤ピーマンには多くみられた。

Fig. 2 から, トコフェロールやステロール類以外の不ケン化物は, 緑ピーマンと赤ピーマンでは顕著な差がみられず, ガスクロマトグラム上のピーク 11 については, 赤ピーマンに多く含まれていることがわかる。

2. 脂肪酸組成

Table 1 に, 緑および赤ピーマンの脂肪酸組成を示した。総脂肪酸のうち, 不飽和脂肪酸は, 緑ピーマンが 80.8%, 赤ピーマンが 66.2% であった。不飽和脂肪酸の主成分は, いずれのピーマンにおいても $C_{18:2}$ および $C_{18:3}$ であり, その他には $C_{18:1}$ がわずかに含まれていた。飽和脂肪酸については, $C_{12:0}$, $C_{14:0}$, $C_{16:0}$, $C_{17:0}$ および $C_{18:0}$ がみられ, 最も多く含まれるものは, 緑, 赤いずれのピーマンにおいても $C_{16:0}$ であった。 $C_{14:0}$ は, 緑に比べ赤ピーマンに多く存在した。

Fig. 2. Gas chromatograms of unsaponifiable matter in green and red bell peppers.

Column : 5% DEGS on Shimalite W (60~80 mesh), 4 mm (i.d.) $\times$ 2 m, glass. Column temp. : 200°C. Flow rate : 30 ml/min (N_2). Detector : FID. Peak identification : 1, isophorone; 2, 6-hydroxy-4, 6-dimethyl-3-heptene-2-one; 8, phytol; 10, di-*n*-butyl-phthalate; 11, geranyl geraniol.

3. 赤ピーマン不ケン化物成分の単離

TLC によってキサンチン類を除いた赤ピーマンアセトン抽出物は, ケン化後, ヘキサン抽出して GC 分析を行なうと, Fig. 2 に示した赤ピーマン不ケン化物のガスクロマトグラムと, ほとんど同じであった。

上記の赤ピーマンアセトン抽出物を, セライト 545-酸化マグネシウムカラムで分画することによって, 9 フラクションが得られた。このカラムクロマトグラフィーを Table 2 に示した。フラクション 2 および 6 の主成分は, それぞれ Fig. 2 のガスクロマトグラム上のピーク 8 および 11, 1 および 2 であった。また, その他のフラクションにはピーク 10 がおもに含まれていたため, 一つに合わせた。これら 3 種のフラクションは, 主成分の分離精製のため, それぞれセライト 545-シリカゲルカラムを用いて, 再クロマトグラフィーを行なった。展開溶媒としては, n -ヘキサンおよび n -ヘキサンにエーテルを 2~5% の割合に, 順次添加したものをを用いた。これによって, ピーク 1, 2, 8, 10 および 11 を単離した。ピーク 11 については, さらにセライト 545-酸化マグネ

Table 1. Fatty acid composition in green and red bell peppers.

Color of fruits	Fatty acid ethyl ester (%) [*]							
	C _{12:0}	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{17:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
Green	trace	0.4	14.4	0.8	3.6	2.0	40.8	38.0
Red	2.8	7.4	18.2	1.3	4.1	2.5	30.7	33.0

^{*} Percentages of peak areas in gas chromatograms after esterification.

Table 2. Column chromatography of acetone extract after removal of xanthophylls from total lipids in red bell pepper.

Fraction number	Solvent	Eluate volume (ml)	Major components identified by GC
1	hexane	75	10
2	hexane	50	8, 11
3	hexane	60	10
4	hexane	110	10
5	hexane	300	10
6	2% acetone in hexane	150	1, 2
7	2% acetone in hexane	200	10
8	5% acetone in hexane	600	10
9	5% acetone in hexane	300	10

シウムカラムで、*n*-ヘキサンを用いて精製した。

赤ピーマン 1 kg からの収量は、ピーク 1, 2, 8, 10 および 11 が、それぞれ 40, 18, 35, 3 および 12 mg であった。

4. 赤ピーマン不ケン化物成分の化学構造

1) ピーク 1 について MS *m/z*: 138 (*M*⁺, 15%), 82 (CH_3/CH_2)CCH=C=O, 100%), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm⁻¹: 2960,

1380, 1370 (CH_3/CH_2)C<C>, 1660 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), ¹H-NMR

$\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$: 1.03 (6H, s, CH₃- $\text{C}(\text{CH}_3)=$), 1.92 (3H, s,

CH_3
- $\text{C}=\text{CH}$), 2.07 (2H, s, , 132. (2H, s, ,

5.72 (1H, s, - $\text{C}=\text{CH}$ -) から、イソホロン (1) であると推定した。そこで文献値⁹⁾と比較したところ一致した。

2) ピーク 2 について MS *m/z*: 156 (*M*⁺, 2%), 141 (*M*⁺-CH₃, 17%), 138 (*M*⁺-H₂O, 21%), 83 (CH₃-CH₃- $\text{C}=\text{O}$, 100%), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm⁻¹: 3250 (-OH), 1670

($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 2980, 1440, 1380 (-CH₃), Fig.3 より,

¹H-NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$: 1.18 (6H, s, CH₃- $\text{C}(\text{CH}_3)=$), 1.91

(3H, s, - $\text{C}=\text{CH}$), 2.18 (3H, s, $\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 2.50 (2H, s, - $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 3.73 (1H, s, -OH), 6.01 (1H, s, - $\text{C}=\text{CH}$ -) から、6-ヒドロキシ-4,6-ジメチル-3-ヘプテン-2-オン (2) であると推定した。

3) ピーク 8 について MS *m/z*: 296 (*M*⁺, 1%), 278 (*M*⁺-H₂O, 1%), 71[(CH₃)₂CHCH₂ $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -, 100%], 43[(CH₃)₂ $\dot{\text{C}}\text{H}$ -, 72%], IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm⁻¹: 3360 (-OH), 2920, 1370 (-CH₃), 2860, 1450 (-CH₂-), 1660, 990 (>C=C<), ¹H-NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$: 0.88[12H, d, *J*=7Hz,

CH_3/CH_2 >CH-, 2 (-CH-)], 1.25[18H, m, 3 (CH₂)₃],

CH_3
1.66 (3H, s, - $\text{C}=\text{CH}$), 1.98[3H, m, 3 (-CH-)], 2.17 (1H, s, -OH), 4.05 (2H, d, *J*=7Hz, -CH₂-OH),

5.36 (1H, t, *J*=7Hz, = $\dot{\text{C}}\text{H}$ -) からフィトール (3) であると推定した。そこで ¹H-NMR の文献値⁷⁾と比較し

Fig. 3. ^1H -NMR spectrum of peak 2 on gas chromatogram of unsaponifiable matter in red bell pepper.

Fig. 4. ^1H -NMR spectrum of peak 11 on gas chromatogram of unsaponifiable matter in red bell pepper.

たところ一致した。

4) ピーク 10 について MS m/z : 278 (M^+ , 6%),

149 (, 100%), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 2920, 1380

($-\text{CH}_3$), 1730, 1290, 1120 (, 740

( ) から、フタル酸ジ-*n*-ブチルであると推定し

た。そこで文献値⁹⁾と比較したところ一致した。

この化合物は、ピーマンの成分ではなく、ピーマンの全脂質成分抽出の際に用いた脱イオン水から、抽出溶媒中へ混入したものと考えられる⁹⁾。

5) ピーク 11 について MS m/z : 290 (M^+ , 3%),

272 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 4%), 69 (, 100%), 41

(50%), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 3420 ($-\text{OH}$), 2920, 1380

($-\text{CH}_3$), 1660, 1000 ($>\text{C}=\text{C}<$), Fig. 4 より, ^1H -NMR

$\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$: 1.58, 1.66 [s, s, 15H, , 3 ($-\dot{\text{C}}=$)],

1.95~2.20 [13H, m, 3 (CH_2)₂, $-\text{OH}$], 4.03 (2H, d, $J=7\text{Hz}$, CH_2-OH), 5.07 [3H, t, $J=7\text{Hz}$, 3 ($=\text{CH}-$)],

5.36 (1H, t, $J=7\text{Hz}$, $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$) から、ゲラニルゲラニオール (4) であると推定した。MS の文献値¹⁰⁾とも一致した。

考 察

赤ピーマンの脂肪酸組成を、*Capsicum annuum* L. に属するピメントおよびパプリカの赤色果実の文献値¹¹⁾¹²⁾と比較すると、次のようなことがわかる。赤ピーマンはピメントやパプリカよりも、不飽和脂肪酸の割合が小さいが、 $C_{18:3}$ の割合は顕著に大きい。このことは、不飽和脂肪酸の自動酸化を阻害する働きのある α -トコフェロールが、赤ピーマン中に多く含まれていることと関連あるように考えられる。

緑および赤ピーマン不ケン化物中に、フィトールが検出されたが、これは緑ピーマンについてみると、ケン化によってクロロフィルが加水分解されて、生じたものであると考えられる。赤ピーマンについてみると、緑ピーマン中のクロロフィルが、ピーマンの成熟にともない、なんらかの化合物となり、この化合物のエステル結合がケン化によって切れ、フィトールを生じたものであると考えられる。そこで、このフィトールのエステル化物を単離するために、キサントフィル類を除いた赤ピーマンアセトン抽出物を、セライト 545-酸化マグネシウムカラムを用いて分画したが、ゲラニルゲラニオールのエステル化物とともに溶出され、本報では単離することができなかった。このフィトールのエステル化物は、可視部に吸収がみられないことから、無色の化合物であることがわかる。

ゲラニルゲラニオールは、色素生成の中間体であるゲラニルゲラニルピロリン酸から生じたものであると推定される。

また、6-ヒドロキシ-4, 6-ジメチル-3-ヘプテン-2-オンから、脱水反応によってイソホロンが生じると考えられるが、ピーマン中でのそれらの生成経路は明らかでない。

要 約

緑および赤ピーマン中の脂質成分の同定を行なうために、細切したピーマンは、アセトン中で粉碎した。これ

をエーテルで抽出し、全脂質成分を得た。全脂質成分はケン化後、エーテル層と水層にわけ、不ケン化物が含まれるエーテル層は、GC 分析を行なった。一方、水層は、常法に従って脂肪酸エチルエステルを調製し、脂肪酸組成を調べた。さらに赤ピーマンの全脂質成分は、薄層クロマトグラフィーによって、キサントフィル類を取り除き、セライト 545-酸化マグネシウムで分画した。溶出した各フラクションはケン化後、*n*-ヘキサンで抽出して GC 分析を行なった。各フラクションの主成分は、再クロマトグラフィーによって単離精製し、MS, IR および $^1\text{H-NMR}$ を測定した。結果は次のとおりである。

- 1) 赤および緑ピーマンの不ケン化物から、 α -トコフェロール、カンベステロールおよび β -シトステロールが、GC によって検出された。 α -トコフェロールについては、緑ピーマンに比べ、赤ピーマンに多くみられた。
- 2) 総脂肪酸のうち不飽和脂肪酸は、緑ピーマンが 80.8%、赤ピーマンが 66.2% であった。不飽和脂肪酸の主成分は、 $C_{18:2}$ および $C_{18:3}$ で、その他に $C_{18:1}$ がわずかに含まれていた。飽和脂肪酸としては、 $C_{12:0}$ 、 $C_{14:0}$ 、 $C_{16:0}$ 、 $C_{17:0}$ および $C_{18:0}$ がみられた。
- 3) 赤ピーマン不ケン化物成分として、イソホロン、6-ヒドロキシ-4, 6-ジメチル-3-ヘプテン-2-オン、フィトールおよびゲラニルゲラニオールが単離同定された。これらの成分は、緑ピーマンの不ケン化物中にも検出されたが、ゲラニルゲラニオールの量はわずかであった。

本研究にあたり、機器分析の労を煩わせご協力いただいた東京大学農学部加藤博通教授、有意義なご助言をいただいた北海道大学農学部西村弘行博士に、深謝いたします。

文 献

- 1) 住江金之, 小原哲二郎: 原色食品図鑑, 192 (1979), 建帛社 (東京)
- 2) Curl, A.L.: *J. Agric. Food Chem.*, **10**, 504 (1962)
- 3) Curl, A.L.: *J. Agric. Food Chem.*, **12**, 522 (1964)
- 4) Davies, B.H., Matthews, S. and Kirk, J.: *Phytochemistry*, **9**, 797 (1970)
- 5) Camara, B. and Monéger, R.: *Phytochemistry*, **17**, 91 (1978)
- 6) 田中誠之: 有機化合物の構造決定法, 178 (1979), 産業図書 (東京)
- 7) Pouchert, C.J. and Campbell, J.R.: *The Aldrich Library of NMR Spectra*, Vol. 1, 106 (1978), Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin)
- 8) 田中誠之: 有機化合物の構造決定法, 155 (1979), 産業図書 (東京)
- 9) 片瀬隆雄, 磯野直秀: 科学, **42**, 407 (1972)
- 10) Rüdiger, W., Benz, J., Lempert, U., Schoch,

- S. and Steffens, D. : *Z. Pflanzenphysiol.*, 80, 131 (1976)
- 11) Marion, J.E. and Dempsey, A.H. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 41, 548 (1964)
- 12) Philip, T., Nawar, W.W. and Francis, F.J. *J. Food Sci.*, 36, 98 (1971)
- (昭和56年9月9日受理)