トウガラシ中の抗酸化物質

藤本健四郎*・関 万 徳*・金田 尚 志*

Antioxygenic Substances in Red Pepper

KENSHIRO FUJIMOTO*, KAZUNORI SEKI* and TAKASHI KANEDA*

In spite of the unstability of carotenoid pigments, the color of the red pepper, *Capsicum annum*, is preserved for a long time even in the dried state. This suggests the occurrence of some antioxygenic substances in *Capsicum*.

In order to determine the effective compounds, *Capsicum* was extracted with chloroform-methanol (2:1) and water and the antioxidant activity of each fraction was estimated by oven test method.

The antioxygenic substances were found in lipids fraction and the active substances were divided into two fractions by silicic acid column chromatography. By thin layer and gas liquid chromatographies, antioxygenic substances in *Capsicum* were identified as α -tocopherol and capsaicins. Capsaicins were known as the pungent principles in *Capsicum*, but the antioxidant activity has not been reported.

It was also proved that both of these substances were effective to the preservation of the carotenoid pigments of *Capsicum* (capthanthin and capsorbin). (Received Jun. 30. 1973)

従来油脂類の抗酸化剤として、BHT、BHA などの合成フェノール誘導体が広く用いられてきた。これらの化合物は、生体内で各種呼吸酵素を阻害することが知られている¹⁾が、油脂の劣化による商品価値の喪失や毒性の発生を防ぐため、止むを得ず使用されており、より無毒な抗酸化剤の発見が待たれている。この観点から、天然物中の抗酸化物質の検索が行なわれ、植物油中から見出されたトコフェロールをはじめとして、グリーンオニオン、グリーンペパー、ネギ、ニンニク、ショウガ、タイム、クローブ、ローズマリー、セージ、メース、オレガノなどの野菜および香辛料が抗酸化性を示すことが明らかにされ、その有効成分としてケルセチン²⁾、アリルサルファイド³⁾、ジンゲロン、ショウガオール、オイゲノール、シネオール、ゲラニオール³⁾⁴⁾などが分離されている。

一般にカロチノイド色素は酸化を受けやすくすみやかに退色するが、トウガラシの赤色色素（カプサンチンおよびカプソルビン）は乾燥状態でも長期間保持されることは日頃よく経験するところで、このことはなんらかの抗酸化性物質の存在を示唆している。ところがトウガラ

シ中の抗酸化物質については、CHIPAULT ら⁵⁾が red pepper の石油エーテルおよびアルコール可溶性区分が抗酸化性を示すことを報告しているが、その有効成分についての詳細な研究はされていないので、その分離同定を試みた。

実験方法

1. 試料

トウガラシ *Capsicum annum* L. は鮮度のよい市販品を使用した。品種はタカノツメである。

2. 抗酸化試験法

(1) オープン試験法

OLCOTT ら⁶⁾の方法に準じてつぎのように行なった。基質油はサフラワー油より常法どおり不ケン化物を除去後、メチルエステルとし減圧蒸留したものを実験に供した。この脂肪酸メチル 1g を 10 ml 容のピーカに入れ、トウガラシから分離した各画分を一定量添加して 45°C で incubate し、酸素吸収による重量増加が始まるまでの日数を測定した。

(2) カロチノイド色素による抗酸化試験

* 東北大学農学部食糧化学科（仙台市堤通雨宮町 1-1）

Department of Food Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University. Sendai-shi.

トウガラシ種皮から DELAMAR ら⁷⁾の方法に準じてカロチノイド色素を抽出した。すなわち、50% メタノール中でホモジナイズし、残査はさらに 50% メタノールで 3 回抽出した。つぎにアセトンで無色になるまで抽出を反復し、全抽出液を合し、ケン化した。エーテル可溶部をヘキサン-エーテルの溶剤系でケイ酸クロマトグラフィーを行なった。主色素（カプサンチンおよびカプソルピン）はヘキサン：エーテル（1：1）の区分に溶出した。この区分は T.L.C. (Plate: Wakogel B-5, 展開剤：酢酸エチル：メチレンクロライド=1：9) で調べるとほとんど両色素からなっていたが、他に 1 個の弱いスポットが検出された。これら色素混合物 1 mg に対し、前記のオープンテストで抗酸化性が認められた各化合物を等量あるいは倍量加えて試験管内に一ような薄膜としたのち、35°C 蛍光灯照射下で incubate した。一定量のアセトンに溶解後、480 nm の吸光度から色素の残存量を求め、抗酸化効果を判定した。

(3) 薄層プレート上の抗酸化性物質の検出

清野ら⁸⁾の方法に準じて行なった。すなわち、あらかじめ抗酸化物質を展開したプレート上にリノール酸メチルを噴霧し、20 分間紫外線を照射後 N, N-dimethyl-p-phenylene-diamine dihydrochloride を噴霧して検出した。

3. トウガラシからの抗酸化物質の分離

トウガラシはクロロホルム-メタノール混液（2：1）で抽出し、(Fr-1)、つぎに水抽出 (Fr-2) を行ない、上記 2 区分と残査 (Fr-3) の 3 つの区分に分け、それぞれをオープン試験により抗酸化効果を調べた。

Fr-1 はさらにケイ酸カラムクロマトグラフィーにより、Table 1 のように I-1 から I-6 までの区分に分別し、それぞれについてオープン試験を行なった。

Table 1. Fractionation of red pepper lipids on silicic acid column

Fr.	Eluate solvents	Yield
I-1	n-Hexane	1.7%
I-2	3% Ether in Hexane	36.2
I-3	15% Ether in Hexane	17.7
I-4	30% Ether in Hexane	9.9
I-5	Ether	16.9
I-6	Methanol	17.7

結果と考察

1. トウガラシ中の抗酸化物質の存在について

トウガラシから抽出した各区分の抗酸化効果を比較したところ、クロロホルム-メタノール抽出区分 (Fr-I) のみ効果が認められた。(Fig. 1)

そこで Table 1 に示した Fr-I の 6 区分についてオープン試験を行なったところ、Fig. 2 にみられるように、I-2 および I-5 区分に著しい抗酸化性が認められ、I-6 区分は弱い効果を示した。

Fr-I-2 は T.L.C. を行ない、抗酸化物質を検出すると 1 個のスポットが検出され、いずれの展開溶剤系においても α -トコフェロールと R_f 値が一致した。(Fig. 3) また、G.L.C. の結果も、Fig. 4 に示したように、 α -トコフェロールと保持時間が一致し、Fr-I-2 の抗酸化は α -トコフェロールによるものと考えられる。

Fr-I-5 は辛味を持ち、トウガラシの辛味成分カプサ

Fig. 1. Antioxidant activity of each fraction separated from red paper. Incubated at 45°C.

Fr.-I: Chloroform-methanol (2:1) fr.
Fr.-II: Aqueous fr. Fr.-III: Residue
Added ratio: I and II, 0.4%; III 10%.

Fig. 2. Comparative effect of red pepper-lipids fractionated by silicic acid column chromatography as antioxidants on methyl esters of sufflower oil fatty acids

Incubated at 45°C. Each fraction was added as 0.4% of substrate esters.

Fig. 3. Thin layer chromatograms of Fr.-I-2
Detected by the method of Kiyono et al.⁷⁾

Fig. 4. Gas-liquid chromatograms of tocopherols
and Fr.-I-2
Condition: Column, 2% SE-30, 1.5 m.
Column temp., 260°C.

イシンの存在が推測された。そこで T.L.C. で展開 (Plate: Wakogel B-5, 展開剤: クロロホルム-エタノール=99:1) 後 (Fig. 5), 抗酸化物質が検出された区分を抽出し, 官能検査を行なったところ, 辛味が強く感じられた。また, この区分の IR 吸収スペクトルは小管⁹⁾のカプサイシン類 (混合物) のスペクトルとよく一致した。トウガラシの辛味成分はカプサイシンを主成分とし, 脂肪酸部分が相異なったジハイドロカプサイシン, ノルジハイドロカプサイシン, ホモジハイドロカプサイシンなどからなるとされている¹⁰⁾。そこで抗酸化性を示したスポットをかき取って抽出し, 25% KOH エタノール溶液に溶かし 30 分還流加熱を行なって加水分解した。遊離した脂肪酸はメチルエステル化後, G.L.C. を行なった (Fig. 6)。溶出パターンは小管の結果ときわめてよ

Fig. 5. T.L. chromatogram of Fr.-I-5

Antioxidants were detected by the method of Kiyono, et al.
Plate: Wakogel B-5
Solvent: CHCl₃: EtOH=99:1

Fig. 6. Gas chromatogram of methyl esters
of fatty acids derived from Fr.-I-5.
Condition: Column, 15% DEGS on Chromosorb W, 2.25 m.
Column temp., 100°C

Fig. 7. Effect of α -tocopherol and capsaicins on
the stability of carotenoid pigments in *Capsicum*.
1 mg of capsaicins and 2 mg of α -tocopherol and
BHT were added to 1 mg of pigments (Capthanthin
and capsorbin).

く一致し, P-1 はノルジハイドロカプサイシン, P-3 はジハイドロカプサイシン, P-4 はカプサイシンから得られた脂肪酸と考えられる。したがって, Fr-I-5 中の抗酸化物質は辛味成分であるカプサイシンを主成分とするバニリールアמידである。

以上の結果から, トウガラシには大別すると 2 種類の

抗酸化性物質が含まれていることが明らかになった。

2. トウガラシのカロチノイド色素の退色におよぼす α -トコフェロールおよび辛味成分の効果

トウガラシには前記の2成分が抗酸化性物質として含まれていることが明らかになったので、これらの物質がトウガラシの色の保持にどの程度効果を有するか検討した。

トウガラシ中の組成比に近似させ、混合色素 1mg に対し、 α -トコフェロール 2mg、カプサイシン類（混合物）1mg の割合で添加して incubation を行なった。

その結果、Fig. 7 に示したように α -トコフェロールおよびカプサイシン類はともに安定化に効果があり、とくに両者が共存する場合にはその効果が著しいことが明らかになった。したがって、乾燥したトウガラシの赤色が長期間保持されるのは、これら抗酸化性物質の存在によるところが大きいものと考えられる。

従来から各種香辛料が抗酸化作用を持つことが知られ、オイゲノールなどの化合物が有効成分として同定されているが、トウガラシ中のカプサイシン類の抗酸化性を明らかにしたのは今回がはじめてである。

カプサイシン類は強い辛味を有するため、そのままでは抗酸化剤としての応用範囲はせまいが、脂肪酸の炭素鎖長を変えると辛味が著しく弱まることが知られている¹¹⁾。したがって、抗酸化性を残し、辛味のない誘導体を調製すれば抗酸化剤として有効と思われる。

要 約

乾燥トウガラシの赤色が退色しにくい点に着目し、抗酸化性物質の検索を試みた。その結果、有効成分として α -トコフェロールと辛味成分であるカプサイシン類が検出された。

文 献

- 1) DADIC, M.: *Brew. Dig.*, **46**, 58 (1971).
- 2) PRATT, D. E. and WATTS, B. M.: *J. Food Sci.*, **29**, 27 (1964).
- 3) 藤尾秀治・日吉 明・浅利喬泰・住江金之：食品工誌, **16**, 241 (1969).
- 4) 藤尾秀治： *New Food Industry*, **11**, 25 (1969).
- 5) CHIPAULT, J. R., MIZUNO, G. R., HAWKINS, J. M. and LUNDBERG, W. O.: *Food Res.*, **17**, 46 (1952).
- 6) OLCOTT, H. S. and EINSET, E.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 161 (1957).
- 7) DELAMAR, R. R. and FRANCIS, F. J.: *J. Food Sci.*, **34**, 287 (1969).
- 8) 清野 肇・内藤洋子・礎部次男・阿部芳郎：第9回油化学討論会予稿集, p. 47, (1970).
- 9) 小管貞良・稲垣幸男・奥村 弘：農化, **35**, 923 (1961).
- 10) KOSUGE, S. and FURUTA, M.: *Agr. Biol. Chem.*, **34**, 248 (1970).
- 11) 小林：理研彙報, **4**, 527 (1925).

(昭和48年6月30日受理)