

광선의 영향에 따른 감자의 Chlorophyll과 Glycoalkaloid의 함량 변화

김정애[†] · 小机信行 · 한재숙

위덕대학교 외식산업학부

The Changes of Chlorophyll and Glycoalkaloid Contents in Potato Tubers after Exposure of Fluorescent and UV Light

Joung-Ae Kim[†], Kozukue Nobuyuki and Jae-Sook Han

Division of Food Service Industry, Uiduk University, Gyeongju 780-713, Korea

Abstract

To determine changes of chlorophyll and potato glycoalkaloid(PGA) contents in potato tubers after lightening, Dejima potatoes cultivated in Korea were used and PGA was analyzed by HPLC. Potatoes were stored under fluorescent and UV light exposure or darkness for 7 days at 5°C. The contents of chlorophyll and glycoalkaloid in the peel of potatoes exposed to fluorescent light were increased to 84%, 69.5% respectively compared to potatoes stored without lightening. While a marked effect of lightening on the peel of potatoes exposed to fluorescent light, UV light lead to no change of chlorophyll and less increase in glycoalkaloid than fluorescent did. The increase of chlorophyll was provoked by only fluorescent light. Cortex part did not accumulate any chlorophyll or glycoalkaloid.

Key words : Potato glycoalkaloid, α-chaconine, α-solanine, chlorophyll, light exposure.

서 론

감자(*Solanum tuberosum* L.)는 빛에 노출이 되면 chlorophyll의 축적으로 감자가 녹색으로 변하게 된다(Anstis PJ & Morthcote DH 1972). Chlorophyll 자체는 무미, 무해하나 녹색으로 변한 감자는 인체에 유해하여 식용으로 적합하지 않은 것으로 알려져 있다(Edwards & Cobb 1999). 이것은 감자가 광선의 영향에 의해 녹색으로 변할 때 독성분인 glycoalkaloid도 축적이 되기 때문이다(Conner HW 1937). 감자에 함유된 potato glycoalkaloid(PGA)의 대표적인 성분은 α-chaconine과 α-solanine으로 이들을 20 mg/100 g 이상 섭취할 때에는 구토, 복통, 설사와 가벼운 의식장애 등의 증상이 나타나며, 중추신경계의 기능 저하에 의해 중증 또는 사망에까지 이른다고 보고되었고 그 함량이 많을 시에는 쓴맛의 원인이 된다(Friedman M 1996a, Friedman & McDonald 1997, Jadhav & Salunkhe 1975). 특히 수확한 후 부적절한 취급이나 저장조건 등으로 껍질이 녹색으로 변하는 것은 빛에 노출되면 일어나기 쉽고 chlorophyll의 생성과 함께 glycoalkaloid의 함량도 증가한다(Salunkhe et al 1972)고 보고되었다. 감자의

glycoalkaloid는 쪽을 제외하고는 감자의 껍질에 상당량이 존재하며 섭취 시 식중독을 일으키는 위험성이 있으므로 주의가 요구된다(Friedman M 1996a). 그러므로 감자는 껍질을 벗긴 후 조리를 하는 것이 바람직하나 감자를 껍질 채 통으로 조리, 섭취를 하거나 껍질이 함유된 감자칩, 후렌치 후라이, 감자 스낵류 등도 널리 소비가 되고 있다(Woolfe JA 1987). 또한 감자는 자연광선뿐만 아니라 형광등 등의 조명에 노출이 된 채로 전시 판매되고 있으며 감자 가공품을 생산하는 과정 중에도 이러한 빛에 노출이 되기가 쉽다(Percival GC 1999). 이에 본 연구는 감자를 저장, 판매, 가공 시 광선에 의한 영향과 PGA 식중독을 예방하고 경제적인 손실을 줄이기 위하여 국내에서 재배된 감자를 이용하여 두 가지 다른 광선에 노출시킨 후 chlorophyll과 glycoalkaloid의 생성관계와 함량 변화를 알아보고 측정한 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

광선의 조사(照謝)에 따른 chlorophyll과 PGA의 함량을 측정하기 위하여 2003년 4월 경기도 수원시 고령지 농업시험장 작물과로부터 제공받은 '대지(Dajima)' 감자를 사용하였다. 흙집이 없고 크기와 중량이 비슷한 감자를 선별한 후 각각

[†] Corresponding author : Joung-Ae Kim, Tel: +82-54-760-1607, Fax: +82-54-760-1609, E-mail: jakim@uu.ac.kr

가로로 2등분하였다. 형광선 조사용 감자는 투명 플라스틱 랩으로, 대조군은 알루미늄 호일로 감싼 후 트레이에 담아 5 °C의 항온실에 껍질부분을 위로 하여 두고 조사군은 형광선(27 W, 1000 lux)을 쬐고 대조군은 어두운 곳에 두었다. 자외선 조사용은 한쪽에는 투명 랩을 씌우고, 다른 한쪽은 자외선 차단필름(Toshiba, NNLF-20)을 씌웠다. 랩을 씌운 감자와 자외선 차단 필름을 씌운 감자를 함께 트레이에 담아 5°C의 항온실에 두고 트레이로부터 20 cm 위에서 자외선 발생장치(ULTRA-VIOLET, model SL-2537)를 7일간 조사하였다. 7일 후 이를 감자를 모두 실험 재료로 이용하였다.

2. 시료조제 방법

광선을 조사 또는 조사하지 않은 감자들의 PGA 추출을 위한 시료의 조제 방법은 다음과 같다. 먼저 감자 표면의 흙을 물로 씻어서 제거하고 타월로 물기를 제거한 후 맹아 부위와 짹을 모두 제거하였다. 일반 가정에서 사용하는 필러를 사용하여 광선을 조사한 감자와 대조군 감자 각각을 껍질(두께 2 ± 0.2 mm)을 벗겨 껍질(peel)과 둥근 테가 있는 유관속부(環狀維管束部)의 내측인 육질(cortex)로 나누었다. 시료는 잘게 썰어 잘 섞은 후 PGA 추출을 위하여 껍질 5 g, 육질 10 g을, chlorophyll 추출을 위하여 각각 2 g 씩을 추출 시료로 사용하였다.

3. 실험방법

1) 감자의 PGA 추출법

감자의 PGA의 추출은 Friedman(Friedman *et al* 2003)과 Kozukue(Kozukue *et al* 1999) 방법에 의하여 Fig. 1과 같이 각 시료를 추출용매인 chloroform/methanol (2:1, v/v)용액 80 mL를 homogenizer에 넣고 10분간 마쇄한 후 여과지(Whatman No. 2) 2장을 겹쳐 흡인 여과하였다. 잔사에 같은 용매 100~150 mL를 넣고 충분히 PGA를 추출하였다. 이와 같은 조작을 3회 반복하여 추출한 액을 40°C에서 5~10 mL가 되도록 감압 농축하였다. 농축한 추출액에 0.1 N 염산용액 50 mL를 넣어 초음파 처리를 하여 충분히 용해시킨 후 12,000 rpm으로 10분간 원심분리 하였다. 상등액을 삼각플라스크에 모아 암모니아수 5 mL를 넣고 90°C water bath에 90분간 넣어 둔 후 꺼내어 냉장고에 하루 밤 방치하여 생성된 침전물을 10분간 12,000 rpm으로 원심분리 하였다. 침전물은 2 %의 암모니아로 초음파 처리를 한 후 충분히 세정하여 다시 원심분리 하였다. 최종 분리된 침전물을 ethyl alcohol 20 mL를 넣고 40°C에서 감압 건조하여 PGA를 추출하였다(Fig. 1).

2) HPLC에 의한 PGA 측정 조건

감자로부터 추출한 PGA는 HPLC로 분석하였으며 PGA 측정을 위한 HPLC 분석 조건은 Table 1과 같다. 각 시료로부터 얻은 건조 PGA에 용매[tetrahydrofuran : phosphate buffer : acetonitrile(50:25:25, v/v)]를 껍질부에는 2 mL, 육질부에는 1mL를 넣어 용해시킨 다음 원심분리(12,000 rpm, 10분)하여 얻어진 상등액 10~20 μL를 직접 HPLC에 주입하였다. 사용한 HPLC 기기는 Hitachi(model 655A-11))이고, detector는 Shimadzu(SPD-10Avp)을 사용하였으며 detection wavelength는 208 nm로 설정하였다. Column은 stainless관(4.0 mm I.D.×25 cm)에 Inertsil NH₂, 5 μm(GL Science, Tokyo)를 충전한 column을 사용하였다. Solvent는 acetonitrile: 20mM KH₂PO₄ (80:20, v/v)를 이용, flow rate 1 mL/min, column temperature는 column oven(SHIMADZU CTO-10Asvp)을 이용하여 20°C로 설정하였다.

3) 감자의 Chlorophyll 추출 및 분석법

감자에 함유된 chlorophyll의 추출 및 분석법(Kozukue & Friedman 2003)은 다음과 같다. 시료 2 g을 막자사발에 넣고 80% acetone을 첨가하여 마쇄한 후, 시료의 색소 성분이 없어 질 때까지 80% acetone으로 씻어서 흡입 여과하였다. 여과액이 25 mL가 되도록 정용(定溶)하여 다시 여과(Advantec No. 2)한 후 UV-VIS Spectrophotometer(Shimadzu UV mini Model 1240)를 이용하여 663 nm와 645 nm에서 각각 흡광도를 측정하였다.

측정된 Chlorophyll-a와 Chlorophyll-b의 계산식은 다음과 같다.

$$\text{Chlorophyll-a}(\text{mg/L})=12.72 \times OD_{663} - 2.58 \times OD_{645}$$

$$\text{Chlorophyll-b}(\text{mg/L})=22.88 \times OD_{645} - 5.50 \times OD_{663}$$

$$\text{Total Chlorophyll}(\text{mg/L})=7.22 \times OD_{663} + 20.3 \times OD_{645}$$

결과 및 고찰

1. 추출한 PGA의 HPLC Chromatograms

추출한 감자의 PGA를 HPLC로 분석한 chromatograms은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2(A)는 표준 α-chaconine 및 α-solanine의 HPLC chromatogram으로 α-chaconine의 retention time(Rt)은 13.6분, α-solanine은 24.8분이었다. 한편, Fig. 2(B)는 검출된 “대지”감자의 피크로 표준물질과 비교하여 같은 시간에 검출되어 이를 각각 α-chaconine 및 α-solanine으로 동정하였다.

검출된 α-chaconine 및 α-solanine의 정량은 α-chaconine이 α-solanine보다 많았으며 다른 연구들(Edwards & Cobb 1999, Friedman & McDonald 1997)과도 일치된 결과를 보였다. 각 시료 중에 함유된 PGA의 양은 100g중에 함유된 mg으로 환

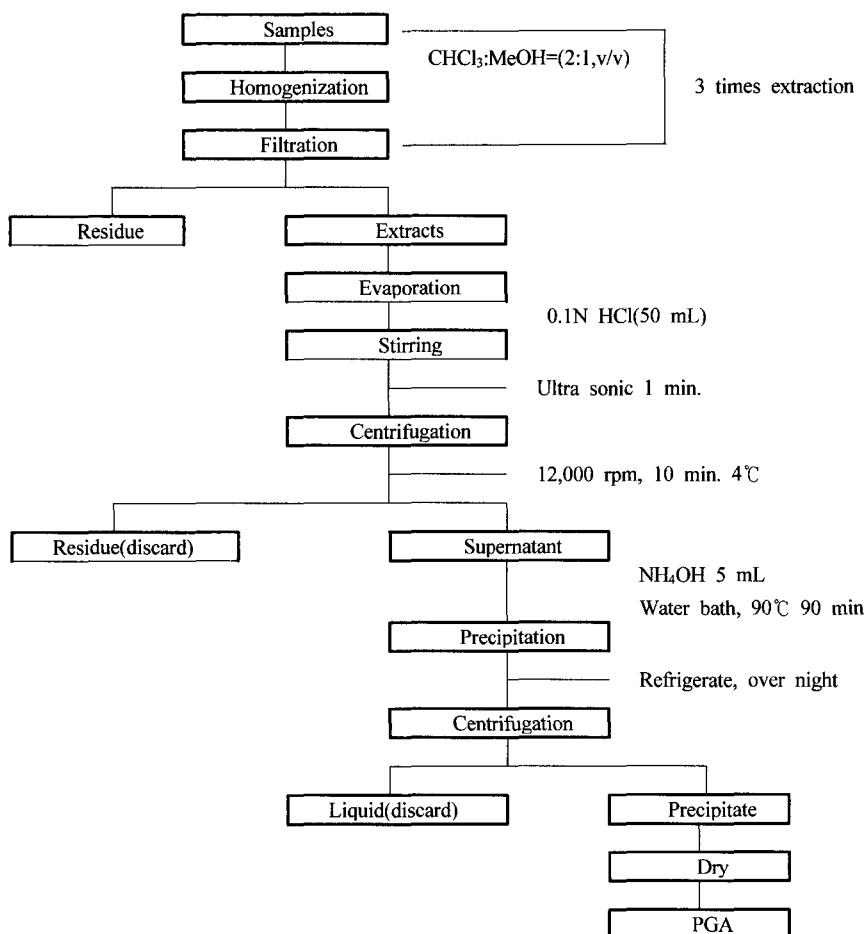


Fig. 1. Extraction of glycoalkaloid from potato.

Table 1. Apparatus and conditions for analysis of glycoalkaloid by HPLC

Column	GL Science Inertsil NH ₂ (5 μm, 4.0×250 mm)
Pumps	Hitachi L-6000
Solvent	Acetonitrile : 20 mM Phosphate buffer (80:20, v/v)
Detector	Shimadzu SPD-10A
Injector	Hitachi 655A-40 Auto Sampler
Intergrator	Hitachi D-2500
Column temperature	20°C (Shimadzu Column oven CTO- 10vp)
Flow rate	1 mL/min
Injection volume	20 μL
Detection wavelength	UV: 208 nm

산하여 제시하였다(Fig. 2).

2. α-Chaconine과 α-Solanine의 검량선 작성

표준 α-chaconine과 α-solanine(각각 2~23 μg)을 전술한 대지 감자로부터 추출한 α-chaconine 및 α-solanine과 동일한 조건으로 HPLC 분석을 하여 각각의 검량선을 작성한 것이 Fig. 3이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 상관계수는 $r^2=0.99$ 으로서 양호한 결과를 나타내었다(Fig. 3).

3. 형광선 조사에 의한 감자의 Chlorophyll 및 PGA 함량

5°C에서 7일간 형광선 조사 및 형광선 차단처리를 한 감자의 chlorophyll 및 PGA 함량은 Table 2, 3과 같다.

광선을 조사한 감자 껍질의 chlorophyll 함량은 3.98 mg/100g이었으며 광선을 차단한 감자는 2.16 mg/100g이었다. 광선을 차단한 감자에 비하여 광선을 조사한 감자껍질의 chlorophyll 함량은 약 84% 증가하였다. 감자 육질은 형광선 조사에 의해 chlorophyll이 생성되지 않았다.

광선을 차단한 감자껍질의 α-chaconine의 함량은 77.11 mg/100 g였으나 광선을 조사한 경우 α-chaconine의 함량이 122.79 mg/100 g으로 69.2% 증가하였다. 또한 α-solanine은 광선 차단 처리군의 함량이 31.91 mg/100g이었으나 자외선 조사군의 함량은 53.74 mg/100 g으로 69.7% 증가하였고 α-

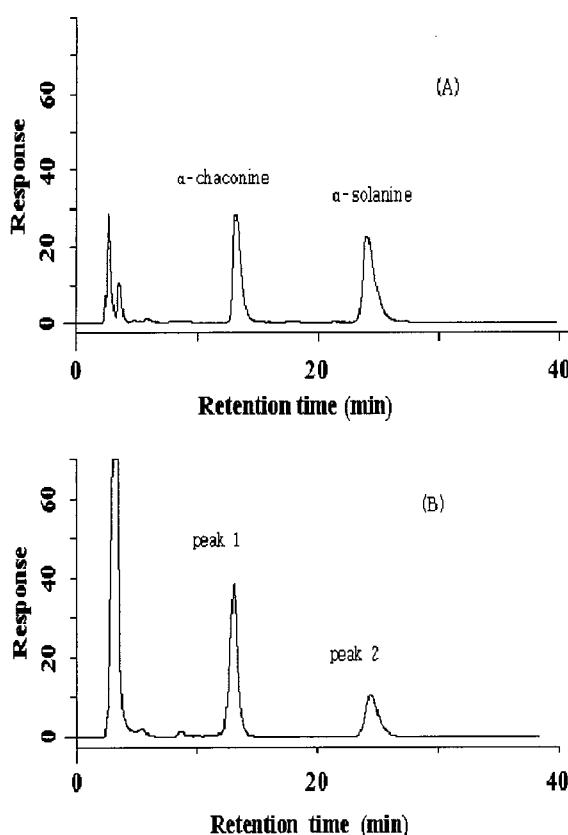


Fig. 2. HPLC chromatograms of standard α -chaconine and α -solanine (A) and glycoalkaloids extracted from the peel of Dejima (B). Conditions: Column; Inertsil NH₂ (5 μ m, 4.0×250 mm), Mobile phase; acetonitrile : 20 mM KH₂PO₄(80 : 20, v/v), Detector; 208 nm, Column temperature; 20°C, Flow rate; 1 mL/min, Chart speed; 2.5 mm/min, Sample size; 20 μ L.

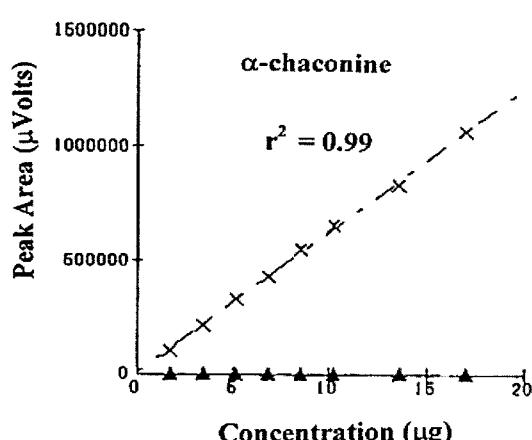


Fig. 3. Calibration curve of authentic α -chaconine and α -solanine.

chaconine과 α -solanine은 비슷한 비율로 증가하였다. 육질은 α -chaconine과 α -solanine 모두 광선조사에 의해 영향을 받지 않았다. Kozukue & Mizuno(1990)은 May Queen 감자를 15°C,

10일 동안 조사한 결과, α -solanine이 특히 높게 증가하였다고 보고하였고 Dao & Friedman(1994)은 White Rose 감자를 20일 동안 형광선에 조사한 결과, chlorophyll과 chlorogenic acid의 증가와 함께 glycoalkaloid가 300% 증가하였다고 한다.

4. 자외선 조사에 의한 감자의 Chlorophyll 및 PGA 함량

5°C에서 7일간 자외선 및 자외선 차단처리를 한 감자의 chlorophyll 및 PGA의 함량은 Table 4, 5와 같다.

감자 껍질의 chlorophyll 함량은 자외선 조사군 및 자외선 차단군 모두 2.16 mg/100 g으로 같은 함량을 나타내었다. 이것은 감자의 chlorophyll은 자외선 조사에 의하여 유도되거나 생성되지 않는 것을 나타내는 것으로 형광선 조사의 경우와는 다른 결과를 얻었다.

감자 껍질의 PGA 함량은 다소 자외선에 의한 영향을 나타내었다. 즉, 자외선 차단처리를 한 경우 껍질의 α -chaconine의 함량은 30.9 mg/100 g였으나 자외선을 조사한 경우 α -chaconine의 함량이 34.8 mg/100 g으로 약 12%가 증가하였다. 또한 α -solanine은 자외선 차단처리군의 함량이 22.2 mg/100g였으나 자외선 조사군의 함량은 26.8 mg/100g으로 약 20% 증가하였다. 이러한 결과로부터 감자를 자외선 조사할 경우 형광선 조사와 비교하여 α -chaconine과 α -solanine의 생성은 매우 적은 양이지만 자외선 차단군과 비교하면 약 12~20% 정도 증가한 것을 알 수 있었다. 그러므로 감자가 광선에 노출되어

Table 2. Total chlorophyll contents of Dejima potato tubers under fluorescent light exposure and darkness at 5°C for 7 days
(mg/100gfw, M±SD)

Treatment	Peel		Cortex
	Light	Dark	
Light	3.98±0.11 ^a		N.D
Dark	2.16±0.14		N.D

^a Mean±SD: means of three samples in duplicate determinations.
N.D=not detected.

Table 3. Glycoalkaloid contents in of Dejima potato tubers under fluorescent light exposure and darkness at 5°C for 7 days
(mg/100 gfw)

PGA	Light		Dark	
	Peel	Cortex	Peel	Cortex
α -chaconine	122.79±2.18 ^a	N.D	77.11±2.61	N.D
α -solanine	53.74±3.12	N.D	31.91±1.71	N.D
Total	176.53	N.D	109.02	N.D

^a Mean±SD: means of three samples in duplicate determinations.

N.D=not detected.

Table 4. Total chlorophyll contents of Dejima potato tubers stored with and without UV cut film pack at 5°C for 7 days
(mg/100gfw, M±SD)

Treatments	Peel	Cortex
UV-irradiation	2.16±0.14 ^a	N.D
UV-cut film	2.16±0.20	N.D

^a Mean±SD: means of three samples in duplicate determinations.

N.D=not detected.

Table 5. Glycoalkaloid contents of Dejima potato tubers stored with and without UV cut film pack at 5°C for 7days
(mg/100g,fw, M±SD)

PGA	UV-irradiation		UV-cut film	
	Peel	Cortex	Peel	Cortex
α-chaconine	69.26±2.40	N.D	61.50±4.10	N.D
α-solanine	53.35±4.40	N.D	44.2±3.70	N.D
Total	122.61	N.D	105.70	N.D

^a Mean±SD: means of three samples in duplicate determinations.
N.D=not detected.

녹색으로 변하지는 않아도 PGA는 증가함으로 더욱 주의가 요구된다. 한편 육질은 α-chaconine과 α-solanine 모두 자외선 조사에 의한 영향을 전혀 받지 않았다.

요약 및 결론

빛의 영향에 따른 감자의 glycoalkaloid의 함량 변화를 알아보기 위하여 형광선과 자외선을 감자에 조사한 후 감자 껍질과 육질부에 함유된 chlorophyll과 glycoalkaloid의 함량을 HPLC에 의하여 측정한 결과는 다음과 같다.

5°C에서 7일간 형광선 조사 및 형광선 차단처리를 한 감자의 chlorophyll 함량은 광선을 차단하지 않은 감자에 비하여 광선을 조사한 감자 껍질의 chlorophyll 함량이 약 84% 증가하였다. 감자 육질은 형광선 조사에 의해 chlorophyll이 생성되지 않았다.

5°C에서 7일간 형광선을 조사하거나 조사하지 않은 감자 껍질의 PGA 함량은 광선을 차단하지 않은 감자껍질에서 α-chaconine이 차단한 감자껍질에 비하여 69.2% 증가하였다. 또한 α-solanine은 69.7% 증가하였고 α-chaconine과 α-solanine은 비슷한 비율로 증가하였다. 육질에서는 α-chaconine과 α-solanine 모두 광선 조사에 의해 영향을 받지 않았다.

5°C에서 7일간 자외선 및 자외선 차단처리를 한 감자의 chlorophyll 함량은 자외선 조사군 및 자외선 차단군 모두 같

은 함량을 나타내어 감자의 chlorophyll은 자외선 조사에 의하여 유도되거나 생성되지 않는 것으로 나타났다.

5°C에서 7일간 자외선을 조사한 감자와 자외선 차단처리를 한 감자의 PGA 함량은 자외선 차단처리를 한 경우 껍질의 α-chaconine의 함량이 약 12%가 증가하였다. 또한 α-solanine은 자외선 차단처리군의 함량이 약 20% 증가하여, 감자를 자외선 조사할 경우 형광선 조사와 비교하여 α-chaconine과 α-solanine이 적게 증가하였다. 한편 육질은 α-chaconine과 α-solanine 모두 자외선 조사에 의한 영향을 전혀 받지 않았다.

이와 같은 결과로부터 감자는 형광선 조사에 의하여 chlorophyll이 생성되어 감자 껍질이 녹색으로 변하고 더불어 PGA도 상당량 증가함을 알 수 있었으며 자외선 광선에 의해서는 chlorophyll이 생성되지는 않았으나 PGA는 증가함으로 주의가 요구된다.

일반적으로 감자를 저장할 때에 햇볕에 노출되는 것은 주의하지만 저장고나 판매대의 조명에 의한 영향은 그다지 주의하지 않고 있다. 감자를 판매할 때에 상자에 든 것을 제외하고는 진열대에서 형광등 빛에 노출된 채로 판매할 경우가 많으므로 실제로 판매되고 있는 감자가 녹색으로 변하는 것을 가끔 볼 수 있다. 이와 같이 감자의 껍질이 녹색으로 변한 경우 PGA의 함량이 높아지므로 주의가 요구된다. 그러므로 감자를 수확 후 저장 시에는 저온에서 자외선과 광선을 차단할 수 있는 저장시설을 이용하거나 냉장고를 이용하는 것이 권장되며 또한 감자 구입 후 검은색 포장지를 사용하는 것이 좋다고 생각된다. 아울러 감자를 판매할 때에 진열방법에 관해서도 적절한 개선방안이 연구가 되어야 하겠다.

문 헌

- Anstis PJP, Morthcote DH (1972) Development of chloroplasts from amyloplasts in potato tuber discs. *New Phytol* 72: 449-463.
- Conner HW (1937) Effect of light on solanine synthesis in the potato tuber. *Plant Physiol* 12: 79-98.
- Dao L, Friedman M (1994) Chlorophyll, chlorogenic acid, glycoalkaloids, and protease inhibitor content of fresh and green potatoes. *J Agric Food Chem* 42: 633-639.
- Edwards EV, Cobb AH (1999) The effect of prior storage on the potential of potato tubers (*Solanum tuberosum* L.) to accumulate glycoalkaloids and chlorophylls during light exposure, including artificial neural network modelling. *J Sci Food Agric* 79: 1289-1297.
- Friedman M (1996a) The nutritional value of proteins from

- different food source. A review. *J Agric Food Chem* 44: 6-29.
- Friedman M, McDonald GM (1997) Potato glycoalkaloids: chemistry, analysis, safety and plant physiology. *Critical Reviews in Sciences* 16: 55-132.
- Friedman M, Roitman JN, Kozukue N (2003) Glycoalkaloid and calystegine contents of eight potato cultivars. *J. Agric Food Chem* 51: 2964-2973.
- Jadhav SJ, Salunkhe DK (1975) Formation and control of chlorophyll and glycoalkaloids in tubers of *Solanum tuberosum* L. and evaluation of glycoalkaloids toxicity. *Adv Food Res* 21: 307-354.
- Kozukue N, Misoo S, Yamada T, Kamijima O, Friedman M (1999) Inheritance of morphological characters and glycoalkaloids in potatoes of somatic hybrids between dihaploid *Solanum acaule* and tetraploid *Solanum tuberosum*. *J Agric Food Chem* 47: 4478-4483.
- Kozukue N, Friedman M (2003) Tomatine, chlorophyll, β -carotene and lycopene content in tomatoes during growth maturation. *J Sci Food Agric* 83: 1-6.
- Kozukue N, Mizuno S (1990) Effects of light exposure and storage temperature on greening and glycoalkaloid content in potato tubers. *J Jpn Soc Hort Sci.* 59: 673-677.
- Percival GC (1999) The influence of light upon glycoalkaloid and chlorophyll accumulation in potato tubers(*Solanum tuberosum* L.). *Plant Sci* 145: 99-107.
- Salunkhe DK, Wu MT, Jadhav SJ (1972) Effects of light and temperature on the formation of solanine in potato slices. *J Food Sci* 37: 969-970.
- Woolfe JA (1987) Glycoalkaloids, proteinase inhibitors and lectins, in : J.A. Woolfe(ED), *The Potato in the human diet*. Cambridge University Press, Cambridge. 162.

(2005년 2월 15일 접수, 2005년 4월 8일 채택)