

저장에 의한 감자(수미)의 Glycoalkaloid 함량의 변화

김정애
위덕대학교 외식산업학부

Changes in glycoalkaloid contents of 'Superior' potato tubers by storage

Joung-Ae Kim
Division of Food Service Industry, Uiduk University

Abstract

The purpose of this study was to examine how potato glycoalkaloid(PGA) contents changed as storing temperatures and periods changed for potatoes(Superior) cultivated in Korea. Some potatoes were stored at 5°C for 80 days, and others were stored at 20°C for 40 days. PGA contents were measured every 20 days for the potatoes stored at 5°C and 10 days for those stored at 20°C. The results can be summarized as follows. The amounts of α-chaconine and α-solanine measured on the first day of storage were 54.22 mg/100 g and 26.57 mg/100 g, respectively. Thus, the α-chaconine content was almost twice as much as the α-solanine content. The sprouts of potatoes stored at 5°C grew by 0.4 cm in 20 days, 1 cm in 40 days, 1.8 cm in 60 days, and 5.2 cm in 80 days. Furthermore, the PGA content increased by 3.5% in 20 days, 11.6% in 40 days, 23.4% in 60 days, and 41.4% in 80 days, compared to the PGA content on the first day. The sprouts of potatoes stored at 20°C grew by 0.5 cm in 10 days, 2.3 cm in 20 days, and 7.4 cm in 40 days. Furthermore, PGA content increased by 12.5% in 10 days, 36.6% in 20 days, 44.8% in 30 days and 48.4% in 40 days, compared to the PGA content on the first day. Thus, we determined that potatoes stored at 20°C showed faster sprout growths and faster increases in PGA content than those stored at 5°C.

Key words : Potato glycoalkaloid, storing temperature, α-chaconine, α-solanine

I. 서 론

감자에는 자연독 중의 하나인 glycoalkaloid가 함유되어 있다. 당의 결합정도와 종류에 따라 α, β, γ-chaconine과 α, β, γ-solanine으로 구분되고 α-chaconine과 α-solanine이 전체 potato glycoalkaloid(PGA)의 95%를 차지하고 있으므로 α-chaconine과 α-solanine이 감자의 대표적인 glycoalkaloid이다(Bushway RJ와 Ponnampalam R 1981). 그러나 이 화합물들은 쓴맛이 있으며 이들을

함유한 감자를 다량 섭취할 경우 인체에 중독 증상을 일으킨다(Jadhav SJ와 Salunkhe DK 1975, Keeler RF 등 1976, Keeler RF 1986). 또한 감자내의 α-chaconine은 α-solanine보다 2-3배의 독성을 가지며 약 2배 더 많이 존재한다(Friedman M와 McDonald GM 1997). Glycoalkaloid 중독의 주요 증상으로는 메스꺼움, 구토, 설사, 위와장의 통증, 두통, 발열 등의 소화기계 장애와 맥박의 불규칙, 빠른 호흡, 환각, 정신착란 그리고 혼수상태 등의 신경 장애를 유발하고 경우에 따라서는 사망하는 경우도 있다(McMilan M와 Thompson JC 1979). Glycoalkaloid가 인체 내에서 중독 증상을 일으키는 양은 개인차가 있으며 이에 대한 보고(Hopkins J 1995, Willard M 1993)는 많으나 체중 1kg당 1-2mg의 섭취는 위험하다고 하며 5-6 mg 이상은 치명적이라고 한다

Corresponding author: Kim, Joung-Ae, Division of Culinary Art, Uiduk University, 525, Gangdong, Gyeongju 780-713, Korea
Tel: 82-54-760-1607
Fax: 82-54-760-1709
E-mail: jakim@uu.ac.kr

(Friedman M와 McDonald GM 1997). 미국에서는 식중독에 대한 “Guide line(안전기준치)”을 정하고 있으며 전체 glycoalkaloid의 함량은 생감자 100당 20 mg을 초과하지 않도록 권장하고 있다(Friedman M와 McDonald GM 1997).

우리나라에서 재배되고 식용으로 이용되는 감자 품종의 하나인 수미(superior)는 1961년 미국에서 육성된 품종으로 국내에는 1975년 도입되었고 형태는 편원형 또는 장방형이고 황갈색을 띠며 껍질은 그물모양의 줄무늬가 있고 눈의 깊이는 얕다. 육색은 백색이며 식용 및 칩 가공용 품종이다(농촌진흥청).

감자는 수확 후에도 glycoalkaloid가 합성되며 취급방법과 저장 조건에 따라 이들 화합물의 증가는 계속된다. 특히 수확한 후 부적절한 취급이나 저장조건 등으로 껍질이 녹색이거나 상처가 난 감자는 그 함량이 급격히 증가한다고 한다(Jadhav SJ와 Salunkhe DK 1975).

따라서 본 연구에서는 국내에서 재배된 수미 감자를 이용하여 저장온도와 기간을 달리 하여 이를 조건이 감자의 glycoalkaloid 함량에 미치는 영향을 알아보고자 하며 또한 PGA에 대한 최신 분석방법으로 알려진 HPLC를 사용하여 감자에 들어 있는 glycoalkaloid를 분리, 분석하고 그 함량을 측정함으로써 감자중의 glycoalkaloid에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험 재료

본 실험에 사용한 감자는 2004년 4월 경기도 수원시 고령지 농업 시험장 작물과로부터 제공받은 수미(Superior)를 사용하였다. 감자는 흙집이 없고 크기가 일정한 감자(평균 무게 145 ± 5 g)만을 선정하여 5°C와 20°C의 항온실(습도 80%)에 저장하였다. 5°C 저장 감자는 20일 간격으로 80일 동안을, 20°C에서는 10일 간격으로 40일 동안 저장하였으며 각각 3개씩을 플라스틱백(크린백 25×35 cm)에 저장하여 시료로 사용하였다.

2. 시료조제 방법

감자의 저장에 따른 PGA함량을 측정하기 위한 시료의 조제 방법은 다음과 같다. 먼저 감자 표면의 흙을 씻어서 제거하고 물기를 제거한 후 맹아 부위와 쪽을 모두 제거하였다. 모든 시료는 선행연구(Kim JA 등

2005)에 따라 Fig. 1과 같이 감자의 중앙 부위만을 취한 후, peeler를 사용하여 껍질(두께 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 껍질 5 g, 육질 10 g을 추출시료로 하였다.

3. 실험방법

1) 감자의 glycoalkaloid 추출법

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

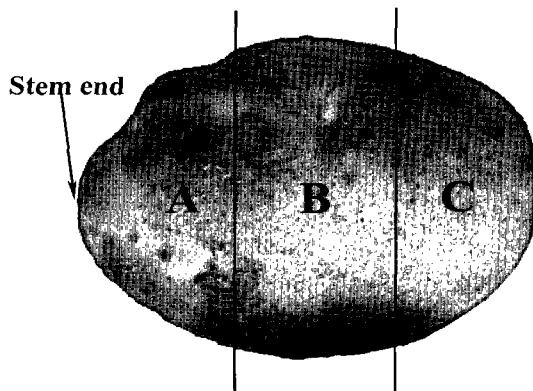


Fig. 1. Sections divided for glycoalkaloid determination of the potato tubers

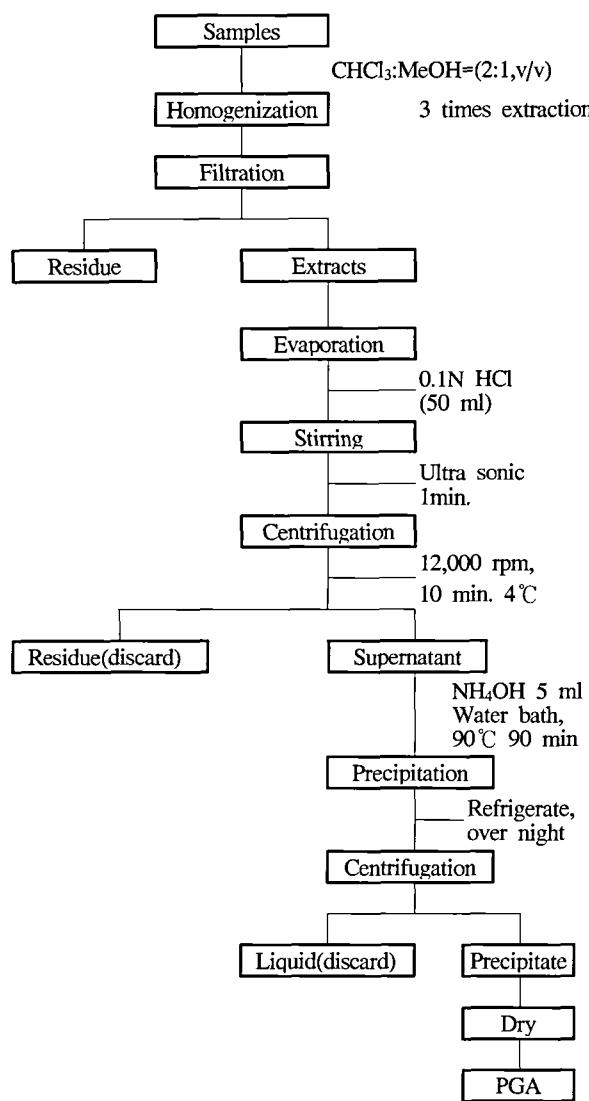


Fig. 2. Extraction of glycoalkaloid from potato

2) HPLC에 의한 PGA 측정 조건

감자로부터 추출한 PGA는 HPLC로 분석 하였으며 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 껌질부에는 2 ml, 육질부에는 1 ml를 넣어 용해시킨 다음 원심 분리(12,000 rpm, 10분)하여 얻어진 상등액 10~20 μ l를 직접 HPLC에 주입하였다. 사용한 HPLC기기는 HITACHI(model 655A-11))이고, detector는 SHIMADZU (SPD-10Avp)을 사용하였으며 detection wavelength는 208 nm로 설정하였다. Column은 stainless관(4.0 mm

I.D. \times 25 cm)에 Inertsil NH₂, 5 μ m(GL Science, Tokyo)를 충진한 column을 사용하였다. Solvent는 acetonitrile : 20 mM KH₂PO₄(80:20, v/v)를 이용, flow rate 1 ml/min, column temperature는 column oven(SHIMADZU CTO-10Asvp)을 이용하여 20°C로 설정하였다. 검출된 감자의 PGA는 표준 α -chaconine(Sigma Chemical Co. Lot. 89H7032)과 α -solanine(Sigma Chemical Co. Lot. 47 H7080)을 사용하여 검증하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 감자로부터 추출한 PGA의 HPLC chromatograms

추출한 감자의 PGA를 HPLC로 분석한 chromatograms 은 Fig. 3과 같다.

Fig. 3-A는 표준 α -chaconine 및 α -solanine의 HPLC chromatogram으로 α -chaconine의 retention time(Rt)은 13.6분, α -solanine은 24.8분이었다. 한편, Fig. 3-B는 검출된 수미 감자의 chromatogram으로 이 peak들은 표준 물질의 retention time 과 비교하여 각각 α -chaconine 및 α -solanine임을 확인하였다.

검출된 α -chaconine 및 α -solanine의 함량을 비교해 보면 감자 내의 α -chaconine이 α -solanine보다 많았으며, 이는 Friedman M과 McDonald GM(1997), Edwards EV 와 Cobb AH(1999)의 연구와도 일치된 결과를 보였다 (Friedman M와 McDonald GM 1997, Edwards EV와 Cobb AH 1999). 각 시료 중에 함유된 PGA의 양은 100 g중에 함유된 mg으로 환산하여 제시하였다.

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

Column	GL Science Inertsil NH ₂ (5 μ m, 4.0 \times 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
Integrator	HITACHI D-2500
Column temperature	20°C(SHIMADZU Column oven CTO-10vp)
Flow rate	1 ml/min
Injection Volume	20 μ l
Detection wavelength	UV: 208 nm

2. α -chaconine과 α -solanine의 검량선 작성

표준 α -chaconine과 α -solanine(각각 2-23 μg)을 감자로부터 추출한 α -chaconine 및 α -solanine과 동일한 조건으로 HPLC 분석을 하여 각각의 검량선을 작성한 것이 Fig. 4이다. 그림에서 보는 바와 같이 상관계수는 $r^2=0.99$ 로서 양호한 결과를 나타내었다.

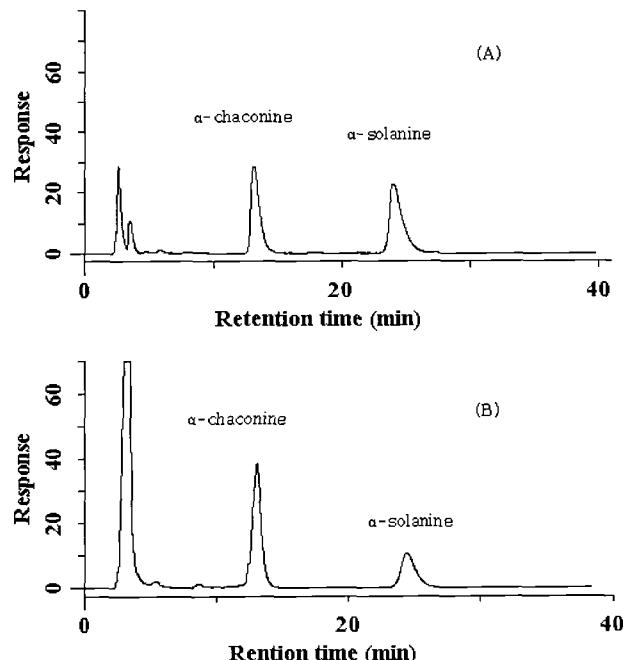


Fig. 3. HPLC chromatograms of standard α -chaconine and α -solanine (A) and glycoalkaloids extracted from the peel of "Superior" potato(B)

3. 저장에 따른 감자의 PGA함량

1) 저장 감자의 발아

5°C와 20°C 저장에 따른 수미 감자의 발아 상태는 Fig. 5, 6에 나타난 바와 같다.

5°C 저장 감자는 20일에 0.4 cm(± 0.68), 40일에 1.0 cm(± 0.91), 60일에 1.8 cm(± 1.50), 80일에는 5.2 cm

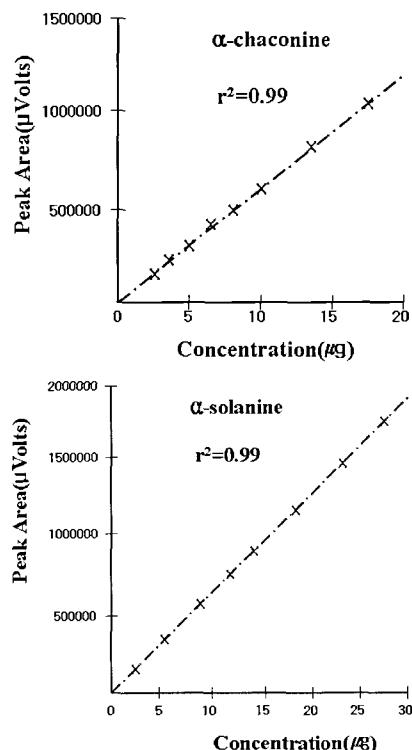


Fig. 4. Calibration curve of α -chaconine and α -solanine standards

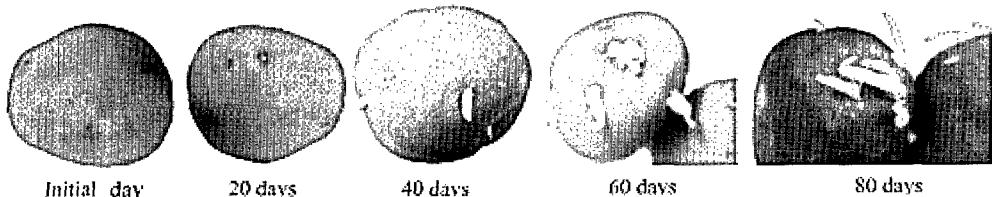


Fig. 5. Potatoes stored at 5°C for 80 days

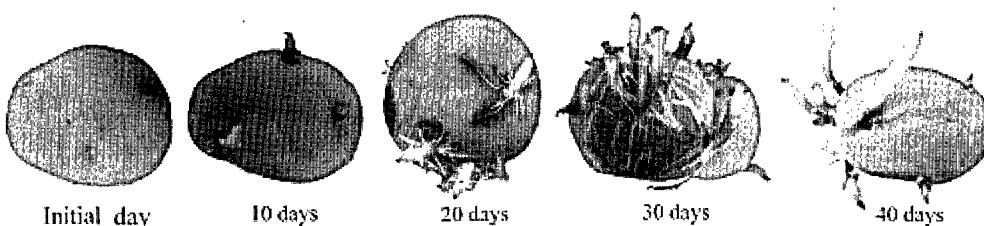


Fig. 6. Potatoes stored at 20°C for 40 days

(± 2.56)의 신장을 보였으며 특히 60일 이후 많은 신장을 나타내었다. 20°C 저장 감자는 10일에 0.5 cm (± 0.50), 20일에는 2.3 cm(± 0.98), 30일에는 4.0 cm (± 0.34), 40일에는 7.4 cm(± 1.52)의 짹이 신장되어 5°C 저장보다 20°C에서 저장한 감자가 급속한 짹의 신장을 보였다.

2) 저장에 따른 감자의 PGA 함량 변화

저장기간에 따른 수미 감자의 껍질과 육질에 함유된 PGA 함량의 변화는 Table 2, 3와 같다.

저장 전과 후의 감자에 함유된 PGA는 선행 연구 (Kim JA 등 2005)와 동일하게 육질에는 함유되어 있지 않았고 껍질에만 PGA가 나타났다. 저장 당일의 α -chaconine과 α -solanine의 함량은 chaconine이 54.22 mg/100 g으로 solanine의 26.57 mg/100 g의 약 2배의 함량을 나타내었다.

5°C 저장에 따른 껍질과 육질의 PGA 함량은 시간이 지남에 따라, 저장 당일에 비해 20일에는 3.5%, 40일에는 11.6%, 60일에는 23.4%, 80일에는 41.4%의 증가를 보였고 특히 짹이 약 1 cm 자란 40일 감자는 20일 감자보다 3배의 증가를 보였다. 그러나 같은 비율로 지속적인 증가는 보이지 않았고 60일과 80일간의 차이는 약 2배 정도였다.

20°C에 저장한 감자의 PGA의 변화는 저장 당일에 비해 10일에 12.5%, 20일에는 36.6%, 30일에는 44.8%, 40일에는 48.4%의 증가를 나타내었다. 10일 저장 감자의 짹의 길이가 0.5 cm에 불과하나 PGA 증가는 짹의 길이가 0.4 cm인 5°C 20일 저장 감자에 비하여 약 4배의 차이를 보였다.

5°C 20일 저장감자의 PGA 함량이 83.63 mg/100 g인데 비하여 20°C 20일 저장 감자는 110.32 mg/100 g으로 PGA가 더 많았다. 한편 5°C 40일 저장한 감자는 90.20 mg/100 g PGA를 함유한데 비하여 20°C 40일 저장감자는 119.89 mg/100 g으로 더 많은 PGA 함량을 나타내었다. 또한 짹이 나기 시작하고부터 1 cm이하까지는 급속한 증가를 보였으나 그 이후는 완만한 증가를 보였다. 5°C와 20°C 저장 모두 육질에서는 PGA가 검출되지 않았다.

5°C와 20°C 저장감자의 PGA증가와 발아의 상태와의 상관관계는 $r^2=0.97$ 로서 발아가 진행될수록 PGA도 증가하여 유의한 결과를 나타내었다($p<0.01$).

Cronk TC 등(1974)과 Fitzpatrick TJ 등(1977)은 감자를 수확한 후 저온에서 장기간 저장함에 따라 감자내의 solanine 함량이 증가한다고 하였고 Ahn SY 등 (1983)은 저온 저장에 따른 glycoalkaloid 변화에 대하여 solanine만을 측정한 결과로서 저장 3주부터 저장 말기인 15주까지 약간 감소된다고 하였다. 또한 Fitzpatrick TJ 등(1977)의 연구에서는 저장에 따라 glycoalkaloid가 어느 수준까지 최고 함량을 보이면 그 이후 저하된다고 하였고 Olsson K와 Roslund CA(1994)는 4°C 9개월 저장에 따른 glycoalkaloid의 변화 연구에서 증가와 감소의 반복이 일어났다는 보고 등이 있어 모두 다른 결과를 나타내었다. 그러나 Brewer TA 등(1990)과 Love SL 등(1994)은 토양의 비료, 저장 온도와 저장 기간에 따른 품종간의 glycoalkaloid의 함량에 관한 연구에서 감자의 저장 기간이 glycoalkaloid의 함량에 미치는 영향이 가장 큰 요인이라 하였다.

저장에 따른 감자의 PGA 함량에 대한 연구는 감자는 살아있는 개체로서 끊임없이 합성이 이루어지고 개체마다의 특성이 있으므로 채취시기, 품종, 저장 조건 등 다양한 요인들이 관계하므로 본 연구와 반드시 같은 결과를 얻을 수는 없다고 생각된다. 그리고 규칙적인 증가와 감소가 일어나지는 않았지만 일반적으로 저장기간에 따라 PGA는 지속적으로 증가하였고 특히 저장 온도가 높으면 짹이 자라면서 PGA함량도 증가함을 알 수가 있었다.

또한 감자의 껍질에 glycoalkaloid가 다량 존재한다는 선행 연구의 결과를 토대로 감자의 저장 온도와 기간에 따른 감자의 껍질에 함유된 glycoalkaloid의 증가 여부를 알아본 연구이다. 따라서 실제로 껍질만 섭취하는 경우는 드문 관계로 제한 섭취량을 제시하기는 아직 어렵다.

우리나라의 감자의 소비량은 구미에 비해 적은 편이고 감자를 조리할 때 대부분이 껍질을 제거한 조리 방법을 사용함으로 비교적 PGA를 섭취할 가능성은 적은 편이지만 여전히 감자의 PGA에 대한 연구가 미비하여 감자의 PGA로 인한 식중독에 관해서도 인지하지 못할 가능성이 크다. 그러나 최근 감자의 수요가 증가하고 감자를 껍질 채 조리한 식품들이 소개되고 있음으로 PGA 중독의 가능성을 간과할 수가 없다고 본다. 감자를 PGA의 위험을 줄여 안전하게 섭취하기 위해서는 학교 교육과 매스컴 등 다양한 방법을 통하여 감자

Table 2. Glycoalkaloid contents in Superior potato during the storage at 5°C
(Mean¹⁾±SD)(mg/100g)

Stored time	Part	α -chaconine	α -solanine	Total
Initial day	Peel	54.22±0.26	26.57±0.26	80.79
	Cortex	n.d.	n.d.	n.d.
20 days	Peel	55.81±2.46	27.82±0.75	83.63
	Cortex	n.d.	n.d.	n.d.
40 days	Peel	62.23±1.52	27.97±2.11	90.20
	Cortex	n.d.	n.d.	n.d.
60 days	Peel	70.11±1.74	29.57±2.28	99.68
	Cortex	n.d.	n.d.	n.d.
80 days	Peel	79.47±3.80	34.73±2.50	114.2
	Cortex	n.d.	n.d.	n.d.

¹⁾ Values are mean of three replicate

n.d.=not detected

에 대한 보다 정확한 정보가 제공되고 상식화될 수 있도록 홍보하여야 한다고 생각된다.

IV. 요 약

저장에 따른 감자의 glycoalkaloid(PGA)의 함량 변화를 알아보기 위하여 국내에서 재배된 수미 감자를 사용하여 5°C와 20°C의 항온실에 저장한 후, 5°C 저장 감자는 20일 간격으로 80일 동안을, 20°C는 10일 간격으로 40일 동안 감자의 glycoalkaloid 함량을 측정한 결과는 다음과 같다.

저장 당일 감자의 α -chaconine과 α -solanine의 함량은 chaconine이 54.22 mg/100 g으로 solanine의 26.57 mg/100 g의 약 2배의 함량을 나타내었다.

5°C에서 저장된 감자의 쪽의 성장은 20일째 0.4 cm의 발아를 보여 40일째는 1 cm, 60일째 1.8 cm 정도인 것이 이후에 많은 증가를 보여 80일에는 5.2 cm의 신장을 나타내었다. PGA 함량은 시간이 지남에 따라, 저장 당일에 비해 20일에는 3.5%, 40일에는 11.6%, 60일에는 23.4%, 80일에는 41.4%의 증가를 보였다.

20°C에 저장한 감자의 쪽은 10일째에 0.5 cm로 발아하였으나 20일째에 2.3 cm, 40일에 7.4 cm로 급속한 쪽의 신장을 보였다. PGA의 변화는 저장 당일에 비해 10일에 12.5%, 20일에는 36.6%, 30일에는 44.8%, 40일에는 48.4%의 증가를 나타내었다.

즉, 저장 온도와 기간에 따른 PGA함량은 5°C의 저온에서 저장한 감자는 20°C에서 저장한 감자보다 발아의 지연과 함께 낮은 PGA증가율을 보였다.

Table 3. Glycoalkaloid contents in Superior potato during the storage at 20°C
(Mean¹⁾±SD)(mg/100g)

Stored time	Part	α -chaconine	α -solanine	Total
Initial day	Peel	54.22±0.26	26.57±0.26	80.79
	Cortex	n.d.	n.d.	n.d.
10days	Peel	60.86±1.90	30.02±0.78	90.88
	Cortex	n.d.	n.d.	n.d.
20days	Peel	74.21±3.65	36.11±1.87	110.32
	Cortex	n.d.	n.d.	n.d.
30days	Peel	78.63±3.49	38.37±2.08	117.0
	Cortex	n.d.	n.d.	n.d.
40days	Peel	77.70±2.04	42.19±1.63	119.89
	Cortex	n.d.	n.d.	n.d.

¹⁾ Values are mean of three replicate

n.d.=not detected

참고문헌

- 농촌진흥청: <http://www.rda.go.kr>
- Ahn SY, Choe EO, Park JJ. 1983. Changes of α -solanine content of potatoes during storage, J Korean Agric Chem Soc 26(3):177-182
- Brewer TA, Dunn JW, Powell RD, Carson JM, Cole RH. 1990. Evaluating the feasibility of storing potatoes for chipping. Appl Agric Res 5: 119-126
- Bushway RJ, Ponnampalam R. 1981. α -chaconine and α -solanine content of potato products and their stability during several modes of cooking. J Agric Food Chem 29:814-817
- Cronk TC, Kuhn GD, McArdle FJ. 1974. The influence of stage of maturity, level of nitrogen fertilization, and storage on the concentration of solanine in tubers of three potato cultivars. Bull Environ Contamin Toxicol 11:163-168
- 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
- Fitzpatrick TJ, Herb SF, Osman SF, McDermott JA. 1977. Potato glycoalkaloids: increase and variations of ratios in aged slices over prolonged storage. Am Potato J 54: 539-544
- Friedman M, McDonald GM. 1997. Potato glycoalkaloid : Chemistry, analysis, safety, and plant physiology. Critical Reviews in Plant Sci 16(1):55-132
- Hopkins, J. 1995. The glycoalkaloids: naturally of interest (but a hot potato?). Food Chem Toxicol 33: 323-328
- 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
- Keeler RF, Brown D, Douglas DR, Stallknecht GF, Young S. 1976. Teratogenicity of the Solanum alkaloid solasodine and of "kennebec" potato sprouts in hamsters. Bull Environ Contam Toxicol 15:522-524
- Keeler RF. 1986. Teratology of steroid alkaloids. In: Alkaloids, chemical and Biological Perspectives. Pelletier, SW, Ed., John Wiley & Sons, New York, pp 389-425
- Kim JA, Kozukue N, Han JS. 2005. The changes of chlorophyll and glycoalkaloid contents in potato tubers after exposure of fluorescent and UV light. J East Asian Soc Dietary Life 15(2):207-212
- Love SL, Hertman TJ, Thompson-Johns A, Baker TP. 1994. Effect of interaction of crop management factors on the glycoalkaloid concentration of potato tubers. Potato Res 37:77-85
- McMilan M, Thompson JC. 1979. An outbreak of suspected solanine poisoning in schoolboys: examination of criteria of solanine poisoning. Quat J Med 48:227-243
- Olsson K, Roslund CA. 1994. Changes in glycoalkaloid content of potato during long term storage. In: Abstracts from the joint meeting of the agronomy and utilization sections of the European association of potato research, Vila Real, Portugal, June pp 24-30
- Willard, M. 1993. Potato processing: past, present and future. Am Potato J 70:405-418

(2007년 2월 6일 접수, 2007년 4월 26일 채택)