

原著論文

光照射によるジャガイモ芽中のグリコアルカロイド生成量への影響

眞木俊夫、清川鮎夏、久保田渚絵

Influence of Light Irradiation on the Glycoalkaloid Content of *Solanum tuberosum*

Toshio MAKI, Ayuka KIYOKAWA, and Nae KUBOTA

Three genotypes, *Solanum tuberosum* which were obtained from retail stores were irradiated by sunlight, a fluorescent lamp, an ultraviolet ray lamp and an infrared ray lamp for 25 hours. α -Solanine and α -chaconine as poisonous glycoalkaloid in sprouts of light-irradiated *Solanum tuberosum* were determined by using high performance liquid chromatography. By comparison with the *Solanum tuberosum* preserved in the dark, the highest level of glycoalkaloid was found in the *Solanum tuberosum* exposed to sunlight and fluorescence was the second level, however, the glycoalkaloid did not generate by an ultraviolet ray lamp and an infrared ray lamp. The wavelength of a fluorescent lamp was divided into three ranges. It was found that the wavelength from 500nm to 570nm range was contributing to the formation of increase and the generation rates of α -solanine and α -chaconine were 1.6 fold highest than the other wavelength, respectively. In this research, the *Solanum tuberosum* which has been sold under a fluorescent lamp at large stores or indirect sunlight at retail stores were found to have problems on food hygiene.

緒言

ジャガイモ (*Solanum tuberosum*) などナス科植物は有毒なグリコアルカロイドを含有している。特にジャガイモの芽部位や緑化した周辺には多量含まれ、これを喫食し食中毒が発生している¹⁾。有毒なグリコアルカロイドは、 α -ソラニン (α -sol) と α -チャコニン (α -cha) 以外に構成糖が異なる β -、 γ -ソラニン、 β -、 γ -チャコニンも存在するが、主成分は α 型が殆どを占めている²⁾。

通常、ジャガイモは収穫後から 2℃～10℃前後の冷暗所に長期保蔵されるので、 α -sol、 α -cha の生成する速度は緩慢で極少量である³⁾。しかし日光に曝された場合には芽部位の緑化などにより α -sol などが多量に生成する⁴⁾。小売店では間接的に日光に曝され

販売されているケースや大型店舗では蛍光灯の下で陳列販売されていることが多い。特に蛍光灯による照射でもグリコアルカロイドが生成すると指摘されている⁵⁾。

これまで光照射によるジャガイモ中のグリコアルカロイドの影響⁶⁾に関して森⁷⁾は太陽光に曝されたときの緑化とグリコアルカロイド含量との関係、久野らは⁸⁾光源の明度による α -sol の変動、小机ら⁹⁾は光照射度と照射時間の差異、Lafta ら¹⁰⁾は高温と低日射量によるグリコアルカロイド含量、真空状態に保存したときの生成抑制効果^{10, 11)}、原田らは遠赤外線照射による α -sol への影響¹²⁾などの報告がある。しかし照射波長を設定し調査した報告は殆どない。

そこで日光照射以外に光源として紫外線 (254nm)、

三波長型蛍光灯(可視400~740nm)、赤外線(0.7 μ m~100 μ m)を用いて波長の違いが芽中の α -solや α -chaの生成に関与するか検討を行うことにした。さらに三波長型蛍光灯の照射により上記2成分の生成が誘導されるのなら、いかなる波長領域が関与しているか、HPLC分析により2成分の生成量の追跡調査を行い、その生成量から衛生学的評価を行った。

実験方法

(1) 試料

農家で保蔵されている種芋(出島)、休眠中の男爵、市販の男爵と北あかりの4種を用いた。

(2) 照射条件

1日5時間、連続5日間照射を行った。光源は日光以外に三波長型蛍光灯、紫外線ランプ、赤外線ランプを用いた。さらに蛍光灯には青色、緑色、赤色のセロファンで覆い照射した。照射を行わない夜間帯は全て暗所にて保存した。

(3) 試薬

1) α -ソラニン標準溶液： α -ソラニン(EXTRASYN-THESE S. A.社製)10mgをメタノールで溶解し10mLとした。

2) α -チャコニン標準溶液： α -チャコニン(EXTRASYNTHESSES. A.社製)5mgをメタノールで溶解し10mLとした。

3) 混合標準溶液： α -ソラニン標準溶液、 α -チャコニン標準溶液を混合し、10~50ppmの3種の濃度に調整して検量線用標準液とした。

Figure 1.に α -sol、 α -chaの構造式を示した。

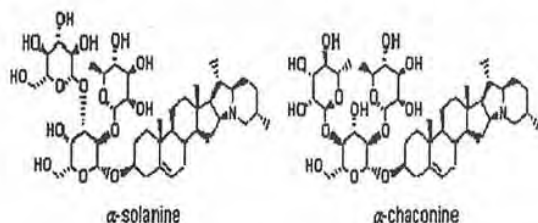


Figure 1. Chemical structure of α -solanine and α -chaconine

4) 固相抽出カラム：Sep-Pak Classic C18(Waters社製)、予めメタノール10mL、次に水10mLで洗浄しコンデショニングをした。

5) その他の試薬：アセトニトリル、メタノールは高

速液体クロマトグラフ用、その他試薬は特級品を用いた。

(4) 装置

1) 高速液体クロマトグラフ：ポンプLC-20AT(SHIMADZU製)、検出器SPD-20

2) ワーリングブレンダー：ULTRA-TURRAX T-25

3) 三波長型蛍光灯(Panasonic)27W：青色セロファンで遮光し450~490nm、緑色セロファンで遮光し500~570nm、赤色セロファンで遮光し620~740nmの波長を利用した。セロファンは、オキナ巻カラーセロファン、青色、緑色及び赤色を用いた。

4) ハンデー紫外線ランプ SLUV-6型(AS ONE製)

5) 赤外線ランプ500W(DAICHI ELECTRIC製)

(5) 高速液体クロマトグラフィ測定条件

カラム：LiChrosorb NH₂ 5 μ m 4.6 \times 250(Merck社製)
移動相：アセトニトリル：0.02mol/Lリン酸1カリウム(4:1) pH5.5、

検出波長：208nm

流速：1.5mL/min

注入量：20 μ L

(6) 試験溶液の調製

ジャガイモの発芽部分1gを精秤し細切した後、メタノール20mLを加え、ホモジナイズし、吸引ろ過した。残渣にメタノール10mLを加え、同様の操作を2回繰り返した。ろ過後に残渣をメタノール5mLで洗い流した。濾液を集め、50mLにした後に5mLの水8mLに加えて混合し、予めコンデショニングしたSep-Pak Classic C18カートリッジに負荷した。さらに40%メタノール5mLで洗浄した後、メタノール15mLで溶出した液を減圧乾固し、この残留物をメタノール2mLで溶解後HPLC試料溶液とした。

結果

(1) HPLC分析条件の検討

ジャガイモの α -sol及び α -chaをHPLCで定量するために、カラムとしてアミノプロピル化学結合シリカゲルLiChrosorb NH₂、LiChrosorb RP18、Inertsil ODS-4の3種を、移動相はアセトニトリルと0.02mol/Lリン酸1カリウムpH5.5及びpH6.5に調整し、それぞれ75:25及び80:20に混合した溶液を、測定波長を202nm、208nm、212nmに設定し、それぞれの条件で検討した。その結果、LiChrosorb NH₂、pH5.5の混合溶液80:20とした移動相、測定波長208nmのときが最も

分離が優れていた。妨害ピークもなく、約 18 分以内に極めて安定したピークが得られた。Figure 2 に HPLC クロマトグラムを示した。以後、上記の分析条件を用いた。次に濃度の異なる α -sol 及び α -cha 混合標準溶液を用いて検量線を作成したところ 10~50ppm の範囲で直線性を示した。また本法を用いてジャガイモからの回収率を求めたところ、 α -sol で 82%、 α -cha で 83% と良好な結果が得られた。

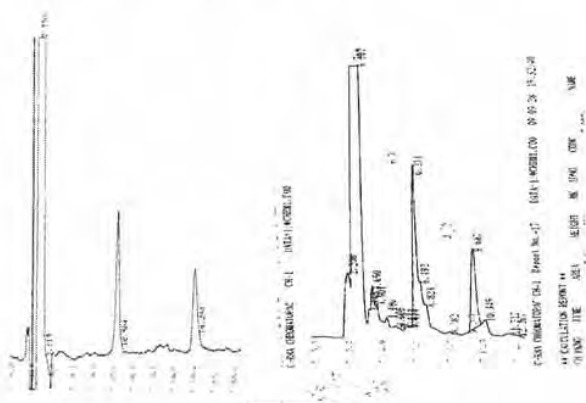


Fig. 2. HPLC chromatograms of α -solanine (right peak) and α -chaconine (left peak)
Operating conditions, column: LiChrosorb NH2
mobile phase: Ch3CN:0.02M-KH2PO4 pH5.5 (4:1)

2) 各種照射により α -ソラニン及び α -チャコニンの生成量の増減

農家で種芋として保蔵されていた出島、休眠中の男爵の 2 種を用いた。光源は上記 4 種を用いて 1 日 5 時間、5 日連続照射を行った。夜間は暗室に保存した。 α -sol 及び α -cha の生成量を光源別にまとめ Figure 3 に示した。出島と男爵の芽中の α -cha は α -sol よりも生成量が多かった。これはどの照射においても同様の傾向であった。 α -cha は休眠中の男爵であるにも係らず検出されたが、その量は出島の 10 分の 1 程度であった。Percival ら⁴⁾も休眠中の芋もソラニンが生成することを確認している。出島及び男爵とも pre (照射前) と dark (暗室) に 5 日間保存したときの 2 成分の生成量に殆ど変化がなかった。一方、sun (日光照射) では著しい増加が見られた。次に増加が見られたのは flu (三波長型蛍光灯) のときで三波長型蛍光灯からの光の影響が認められた。しかし UV (紫外線) 及び IR (赤外線) 照射は、照射前と暗室保存と比較しても大差のない

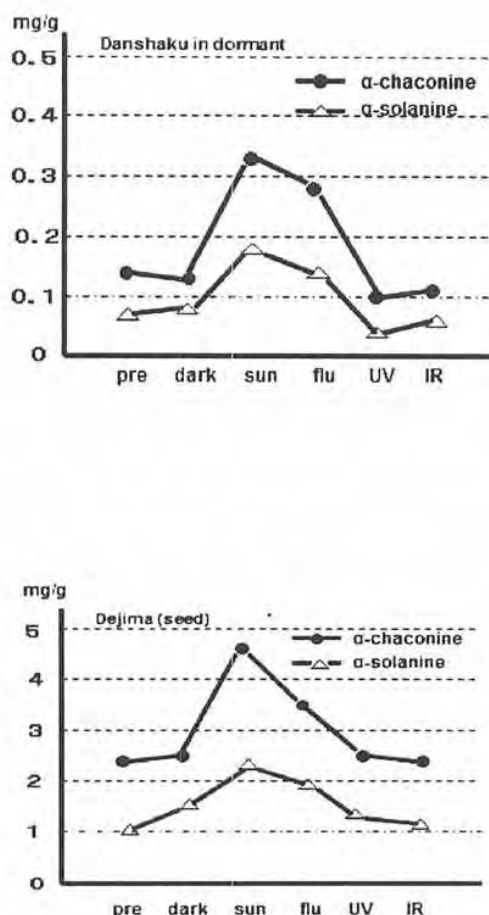


Figure 3. Glycoalkaloid contents of "Dejima" (upper) and "Danshaku" (down) in the sprout after light irradiation

結果であった。通常、三波長型蛍光灯の光は、青色域、緑色域、赤色域の三原則を利用した蛍光灯である。波長領域としては 450~700nm 付近の波長を発光していることから、いかなる波長領域が 2 成分を増加させるか、再度、市販の男爵 2 種と北あかり 1 種を用いて検討した。青色、緑色及び赤色セラファンをそれぞれ三波長型蛍光灯に覆い被せ 1 日 5 時間、5 日間連続照射を行った。照射後の芽中の α -sol と α -cha 生成量を波長別にまとめ Table 1 に示した。青色の波長領域 450~490nm、緑色の波長領域 500~570nm、赤色の波長領域 620~740nm が主な範囲である。450~490nm のときの非照射試料の α -sol は、平均 3.5mg/g、照射したと

Table 1. Influence of Light Irradiation on the Individual Glycoalkaloid Contents of Sprouts (mg/g)

genotype	Blue wavelength (450~490nm)				Green wavelength (500~570nm)				Red wavelength (620~740nm)			
	α -solanine		α -chaconine		α -solanine		α -chaconine		α -solanine		α -chaconine	
	light irradiation		light irradiation		light irradiation		light irradiation		light irradiation		light irradiation	
	none	post	none	post	none	post	none	post	none	post	none	post
Danshaku	3.4, 3.8	4.2, 3.8	8.3, 9.2	9.1, 6.5	1.3, 1.7	2.2, 3.5	4.0, 4.5	6.0, 7.2	2.3, 2.5	2.6, 2.7	5.1, 5.8	5.9, 7.6
Kitaakari	3.4	3.6	7.8	6.4	3	3.7	7.2	8.4	3.5	3.1	8.9	6.5
average	3.5	3.9	8.4	7.3	2	3.1	5.2	7.2	2.7	2.8	6.6	6.6

Table 2. Generation ratio on the Individual Glycoalkaloid of Sprouts

wavelength	α -solanine			α -chaconine		
	450~490nm	500~570nm	620~740nm	450~490nm	500~570nm	620~740nm
ratio	1	1.6	1	1	1.6	1.1

きは平均 3.8mg/g と照射しない試料と大差がなかった。 α -cha は、非照射試料が平均 8.4mg/g、照射試料は平均 7.3mg/g でやや減少傾向にあった。次に 500~570nm の場合、非照射試料の α -sol は平均 2.0mg/g、照射した試料は平均 3.1mg/g で増加していた。 α -cha は非照射試料が平均 5.2mg/g、照射は平均 7.2mg/g と増加していた。620~740nm の場合、非照射試料の α -sol は平均 2.7mg/g、照射の場合、平均 2.8mg/g とほぼ同レベルであった。 α -cha の非照射試料は平均 6.6mg/g、照射した場合は平均 6.6mg/g と同濃度で増量することはなかった。

次に非照射試料の平均含有量に対して照射試料の平均含有量で割った値を増減比として Table 2 にまとめた。 α -sol の生成比は 450~490nm が 1.0、500~570nm は 1.6、620~740nm は 1.0、最も高い増加率を示したのは 500~570nm の波長領域であった。一方 α -cha の生成比は 450~490nm が 1.0、500~570nm が 1.6、620~740nm は 1.1 であった。2 成分とも 500~570nm の波長領域が生成に強く関与していた。

考 察

有毒な α -sol、 α -cha は、基本骨格がテルペノイド等非アミノ酸に由来し、窒素源をアンモニア性窒素とするグリコアルカロイド¹³⁾だが、双方は結合位置の異なる 3 個の糖とソラニジンから構成されている極めて類似する化合物である。このグリコアルカロイドの約 95% は α -sol、 α -cha であることから、照射による生成量の調査を行った。試料はジャガイモの芽が 0.3~

0.5cm 前後伸びた状態のものを基準として使用した。照射時間の設定は、日光照射の観点から 1 日の日差し強い時間帯を考え 5 時間程度が適切と考え、またジャガイモが店内陳列されて全て消費者の手に渡るまで 4~5 日以内という都内スーパーの統計に従い 5 日間に設定した¹³⁾。また照射距離はスーパー等の店舗の平均的な天井の高さが 3.5m~4m で 110W、約 2m の蛍光灯を使用していることから、その比を求め三波長型蛍光灯の照射距離を 60cm とした。

今回、実験に用いた種芋の出島と休眠中の男爵の発芽成長に大きな差が生じた。この差は休眠中であることが影響したと思われる。休眠中の男爵は殆ど発芽が認められず、 α -sol と α -cha の生成量に影響が見られた。グリコアルカロイドは日光照射により著しく生成することが指摘されている^{6~8)}。日光線は多数の波長をもつ光が地球上に降り注いでいることから強く関与することは十分に考えられた。森ら⁷⁾は日光に曝されたときの緑化はグリコアルカロイド生成を促進させると述べている。またジャガイモを生育中、地上にできた塊茎中のグリコアルカロイドは、地下茎にあるときよりも高く、光照射や傷によりグリコアルカロイドの生成が促進されることを Percival ら¹⁵⁾は報告している。さらに尾崎ら¹⁶⁾は光照射によりジャガイモの表面の緑化が促進し、グリコアルカロイド生成に影響をもたらしたと述べている。いずれも日光線が関与し、ジャガイモの発芽周辺の緑化が促進されたことを意味していた。さらに三波長型蛍光灯がもつ狭い波長領域であるにも係らず、僅か 25 時間の照射で 2 成分に影響を

与えることがわかった。特定の波長が関与することは大変興味深い。しかしながら紫外線や赤外線による照射の感受性は、殆ど見られず照射前の試料や暗室保存の試料と同レベルであった。原田ら¹²⁾は遠赤外線による照射では α -solの増加は起こらなかったと述べている。遠赤外線の波長は約4~1000 μ mと幅広い電磁波であるが、僅かな波長の違いが2成分の生成に影響することが分かった。生成するメカニズムに関しては今後の研究に待たれるところである。

三波長型蛍光灯照射による生成増加が認められたことから、蛍光灯から発光する色の三原則、即ち青色、緑色、赤色をもつ波長領域を3区分に設定した。青色が450~490nm、緑色は500~570nm、赤色は620~740nmの波長領域に相当する。この蛍光灯の光波長は、混合波長で自然光により近い色もつ蛍光灯である。この混合波長のどの領域が生成に強く関与しているか、それぞれ青色、緑色、赤色のセロファンで蛍光灯を覆って限定した波長で照射実験を行った。

緑色の波長領域は、青色や赤色をもつ波長領域よりも α -solで1.6倍、 α -chaでも同様に1.6倍増加させた。2成分の光感作用は、双方の化学構造が酷似していることと深く関係していると推定した。その要因として緑色をもつ波長領域はクロロフィルの緑化が促進されたためではないかと推定した。しかし今回用いたジャガイモの芽の周辺の緑化は可視的に確認できなかったが、HPLC分析では2成分を確実に検出させることができた。日光線には緑の波長が最も多く含まれていることから、蛍光灯から発する緑の波長による生成増加と一致する結果になった¹⁵⁾。従って日光照射のみならず三波長型蛍光灯による照射を長期間続けていたのなら著しい増加が生じ、中毒量に達する危険性があると考えられる。

市販されているジャガイモは、殆どの店舗で裸のままか、透明なビニール袋に入れられ陳列販売されているので遮光効果は無い。また陳列から販売までは4、5日間と言われていることから、この期間中に生成増加し続けていると思われる。今回のジャガイモの芽は1ケにつき約0.5g程度までは成長したが、中野ら¹⁷⁾は発芽したジャガイモの皮や芽を取り除くと α -sol含有量は約60%除去できると試算した。昼間中、店先に陳列されたり、長時間蛍光灯の下に置くことは避けるべき試算値である。緑の波長をカットするビニールまたは光は通さないビニールで包装するなど工夫をしな

い限り、いずれは中毒を引き起こす量になる可能性がある。食品衛生上その陳列方法に工夫が必要と考える。

要 約

種芋、休眠中の男爵、市販の男爵及び北あかりの4種を用いて1日5時間、計25時間照射を行い、ジャガイモ芽中の α -ソラニン、 α -チャコニン生成量の調査を行った。日光照射以外に紫外線、三波長型蛍光灯、赤外線による照射を行い、最も高い生成は日光線、次に三波長型蛍光灯であった。紫外線や赤外線照射は殆ど生成増加することはなかった。三波長型蛍光灯のうち500nm~570nmの波長領域が生成に強く関与していることが分かった。他の波長と比較して α -ソラニンは1.6倍、 α -チャコニンが1.4倍増加した。三波長型蛍光灯の下に長時間曝すことは、食品衛生上好ましいことではなく包装形態などの工夫が必要であった。

文 献

- 1) 八木沢和夫:食中毒等事件例 ジャガイモによる食中毒 2、食品衛生学雑誌 43 (5), J. 306-307 (2002).
- 2) 忠田吉弘、津田昌吾、高田明子、小林晃、森元幸、小林裕、吉田充:パレイシヨ中のグリコアルカロイドのLC/MSによる高感度分析法 食品研究成果情報 17, 50-51 (2005).
- 3) 新藤哲也、牛山博文、舘 公子、安田和男、斉藤和夫、ジャガイモ中の α -ソラニン、 α -チャコニンの含有量および貯蔵中の経時変化、食品衛生学雑誌、45 (5), 277-282 (2004).
- 4) Percival. G, Dixon G. R. : Glycoalkaloid Concentration in Aerial Tubers of Potato (*Solanum tuberosum* L), J. Sci. Food Agric 70 (4), 439- 448 (1996).
- 5) Griffiths, D. W., and Dale, M. F. B. : Effect of light Exposure on the glycoalkaloid content of *Solanum phureja* Tubers. J. Agric. Food Chem. 49, 5223- 5227 (2001).
- 6) Haddadin M S Y., Humeid M A, Qaroot F A : Effect of exposure to light on the solanine content of two varieties of potato (*Solanum tuberosum*) popular in Jordan, Food Chemistry 73 (2), 205-208 (2001).
- 7) 森元幸、小机信行:パレイシヨ塊茎のグリコアルカロイド含有:緑化程度による品種系統間差異、

- 日本作物学会九州支部会報、(61), 77-79 (1995).
- 8) 久野加代子、三浦博史、杉井通泰：長崎産パレイシヨの Solanine に関する研究 (第1報) 塊茎の Solanine 含量と光によるその変動の品種間差異、生薬学雑誌、34, 110-116 (1980).
 - 9) 小机信行、土田広信、水野 進；光照射ならびに照射時間の差異がパレイシヨ皮層部のクロロフィルおよびグリコアルカロイド含量に及ぼす影響、園芸学会雑誌、62 (3), 669-673 (1983).
 - 10) Lafta, A. M., Lorenzen, J. H. : Influence of High Temperature and Reduced Irradiance on Glycoalkaloid levels in Potato Leaves. J. Am. Soc. Hortic Sci. 125 (5) 563-566 (2000).
 - 11) Wu M T. Salunkhe D K., Effect of vacuum packaging on light-induced greening and glycoalkaloid formation of potato tubers. Can Inst Food Technol 8 (4), 185-187 (1975).
 - 12) 原田和夫、中村 賢：光を利用したジャガイモの萌芽抑制技術、北海道電力(株)総合研究所年報 41, (2010).
 - 13) アルカロイド (alkaloid) について
http://www2.odn.ne.jp/had26900/constituents/about_alkaloids.htm
 - 14) 串田篤彦、百田洋二：ジャガイモシストセンチュウ国内地域個体群の H1 抵抗性品種での増殖性 第2号日本線虫学会誌第35巻 2005
 - 15) Percival G: Light-induced glycoalkaloid accumulation of potato tubers (*Solanum tuberosum* L). J. Sci. Food Agric. 79 (10), 1305-1310 (1999).
 - 16) 尾崎英樹、三浦秀穂、森元幸：ジャガイモの光照射における緑化とグリコアルカロイド生成の品種間差異、育種学研究 11 (2), 158 (2009).
 - 17) 中野真衣、古賀秀徳、小川慶一：ポテトチップス中グリコアルカロイド含有量とその味覚への影響 日本官能評価学会誌 11 (2), 107-111 (2007).