

# ジャガイモにおけるポテトグリコアルカロイド とクロロフィルの相関性

江越和夫・岡輝美

## Correlation between Glycoalkaloids and Chlorophylls in Potato Cortex Layer

EGOSHI Kazuo and OKA Terumi

Potatoes (26 samples) from Kagoshima, Saga, Nagasaki and Kumamoto prefectures were stored at the window side facing the south of the room for 1 to 77 days, and the amounts of Glycoalkaloids (solanine and chaconine) and chlorophylls (a and b) in cortex layer were measured and correlated.

When plotting the amounts of solanine (x) and chlorophyll-a(y), the regression line was  $y=0.0333x+4.275$ , the correlation coefficient was 0.459, correlation was observed at the 2% significance level. On the other hand, when plotting the amounts of chaconine (x) and chlorophyll-b (y), the correlation coefficient was as low as 0.149, and no correlation was found.

Correlation coefficients between solanine and chlorophyll-a in each production area were 0.843 in Kagoshima (4 samples), 0.902 in Saga (5 samples), 0.942 in Nagasaki (5 samples), 0.942 in Kumamoto (12 samples) was 0.780, and potatoes from Saga, Nagasaki and Kumamoto showed correlation at a significance level of 5%.

Key words: correlation, chlorophylls, glycoalkaloids, potato cortex

キーワード: 相関性, クロロフィル, グリコアルカロイド, ジャガイモ皮質部

ジャガイモによる食中毒が、依然として小学校校で発生しており<sup>1,2)</sup>、理科の実験で栽培した未熟なジャガイモを常温で3日間保管したことが原因である<sup>1)</sup>。(財)日本中毒センターの情報ではグリコアルカロイドによる発症量は、成人で200~400mg、小児で15.6~40mgとされており、小学生は感受性が高く、ジャガイモの芽、皮質部及び緑色部に含まれるグリコアルカロイ

ドの $\alpha$ -ソラニン(以下、ソラニン)や $\alpha$ -チャコニン(以下、チャコニン)により中毒を起こしたものである<sup>3)</sup>。ジャガイモ品種の中でもメークインは、ソラニンとチャコニン含有量が高く、緑色皮質部には多量に含まれる<sup>4)</sup>。クロロフィル量が多い濃緑色の皮質部に多量のグリコアルカロイドが含まれるといわれるが、ジャガイモ皮質部のグリコアルカロイド量とクロロ

フィル量との相関性を調べた報告はみあたらない。

本研究では、メークインを室内に常温放置し、皮質部のグリコアルカロイド量とクロロフィル量を測定し相関性を調べたので報告する。

## 実験方法

### 1. 試料

2017年4～9月にスーパーより購入した鹿児島・佐賀・長崎・熊本県産のメークイン(合計26検体)をそれぞれバットに広げ、室内南向きの窓際に1～77日間保管後試験に供した(Table 1)。

### 2. 試薬

抽出溶媒のメタノール及びアセトン、HPLC用移動相に用いた蒸留水、アセトニトリル及び酢酸エチルは、和光純薬製の特級を用いた。

### 3. HPLC 分析条件

既報に基づき<sup>5)</sup>、グリコアルカロイド及びクロロフィルの測定を行った。高速液体クロマトグラフは、(株)日立製のL-6000型ポンプに(株)日立製の紫外・可視部検出器を接続し、データ処理は(株)日立製のインテグレーターD-2500を用いた。

### 4. 抽出方法

ジャガイモ皮質部のクロロフィル及びグリコアルカロイドの抽出は既報<sup>5)</sup>に基づき以下のように行った。すなわち、U字型のピーラーを用い、ジャガイモを厚さ1mm程度に剥き皮質部とし、3.5～4.0gを乳鉢(内径=75mm、深さ=38mm)に入れ、クロロフィルの抽出を行った。海砂1g及びアセトン4mL程度を加え5分間乳棒で磨砕し、5分間静置後の上清を試験管に採取した。残渣には、アセトンを加え同様の操作を合計3回繰り返した。3回目の操作のときに、

Table 1 Contents of glycoalkaloids and chlorophylls in potato cortex

Production area	Potato weight (g)	Indoor storage period (day)	glycoalkaloids ( $\mu\text{g/g}$ )		chlorophylls ( $\mu\text{g/g}$ )	
			$\alpha$ -solanine	$\alpha$ -chaconine	a	b
Kagoshima pref.	62	28 (From April 24 to May 22)	216	454	27.2	20.8
	56		196	448	14.2	11.6
	46	64 (From April 24 to June 27)	166	371	19.1	18.8
	78		249	480	36.3	29.4
Saga pref.	83	3 (From June 2 to June 5)	237	505	19.4	15.0
	105		325	608	18.2	13.7
	90	67 (From June 2 to August 8)	483	794	27.0	21.1
	68		514	865	26.5	19.5
	71		479	844	24.0	18.7
Nagasaki pref.	76	64 (From June 5 to August 8)	395	651	26.3	19.6
	71		385	681	23.7	18.0
	57	1 (From June 5 to June 6)	186	446	0.9	0.4
	61		190	461	1.7	0.9
	51		537	802	27.4	20.4
Kumamoto pref.	43	15 (From June 12 to June 27)	315	629	10.1	6.1
	42		238	533	7.7	5.7
	39	67 (From June 12 to August 18)	590	1056	8.8	6.1
	16		720	1098	29.0	20.5
	54		194	506	7.9	5.8
	50	46 (From September 1 to October 16)	313	680	4.0	3.0
	44		234	555	5.5	4.2
	58	60 (From September 1 to October 30)	269	645	4.9	3.8
	76		295	695	7.7	5.4
	66		279	651	3.1	2.0
	62		292	636	10.4	7.7
	54		357	803	8.3	5.9

磨砕物懸濁液すべてを試験管に入れ、アセトンで20mLに定容した。この試験管を超音波洗浄装置(シャープ製 UT-304)で10分間照射後(発振周波数 39KHz、出力 300W)、遠心分離上清(3000rpm、5分間)30 $\mu$ Lをクロロフィル分析に供した。以上の操作はすべて遮光下で行った。

上記で得られた磨砕物懸濁液をナス型フラスコに入れ40 $^{\circ}$ C減圧下でアセトンを留去し、残渣にメタノールを加えグリコアルカロイドの抽出を行った。磨砕物メタノール懸濁液を試験管に入れ、20mLに定容後超音波洗浄装置で10分間照射後、遠心分離した(3000rpm、5分間)。得られた上清中の夾雑物を固相抽出カラム(吸着剤:C18、トーソー製)で除去し、HPLC分析に供した。

## 5. 統計処理

Excel 2013 の統計処理ソフトを用い、ピアソンの積率相関分析を行った。相関係数の有意水準は5%以下(両側検定)とした。

## 結果及び考察

### 1.HPLC分析

メークイン皮質部のグリコアルカロイド(Fig.1-A)及びクロロフィル(Fig.1-B)を分析したとき

のHPLCクロマトグラムを示した。Fig.1-Aでは、10.6分にソラニン、13.1分にチャコニンが認められ、Fig.1-Bでは、7.9分にクロロフィルb、9.8分にクロロフィルaが認められた。すべてのピークにおいて、妨害ピークもなく分離良好で精度良く定量可能と示唆された。

### 2.グリコアルカロイド量及びクロロフィル量

鹿児島県産のメークイン4検体、佐賀県産5検体、長崎県産5検体及び熊本産県12検体について、重量、室内に保管した期間、メークイン皮質部のソラニン・チャコニン量及びクロロフィル-a,b量を示した(Table 1)。

鹿児島県産メークインの2検体(重量62g及び56g)は、購入後直ちに4月24日から5月22日までの28日間室内に保管後抽出分析を行った。その結果、皮質部1g当たり、ソラニン216及び196 $\mu$ g、チャコニン454及び448 $\mu$ gで、クロロフィルa 27.2及び14.2 $\mu$ g、クロロフィルb 20.8及び11.6 $\mu$ gであった。熊本県産は6月に4検体と9月に8検体を購入し、試験に供した。メークイン皮質部を調べた報告では<sup>4)</sup>、ソラニンが290 $\pm$ 21 $\mu$ g/g(n=5)、チャコニン570 $\pm$ 64 $\mu$ g/g(n=5)で、Table 1においても近い値が認められ、ソラニンよりもチャコニンの方が1.5~2.4倍程高い値を示した。

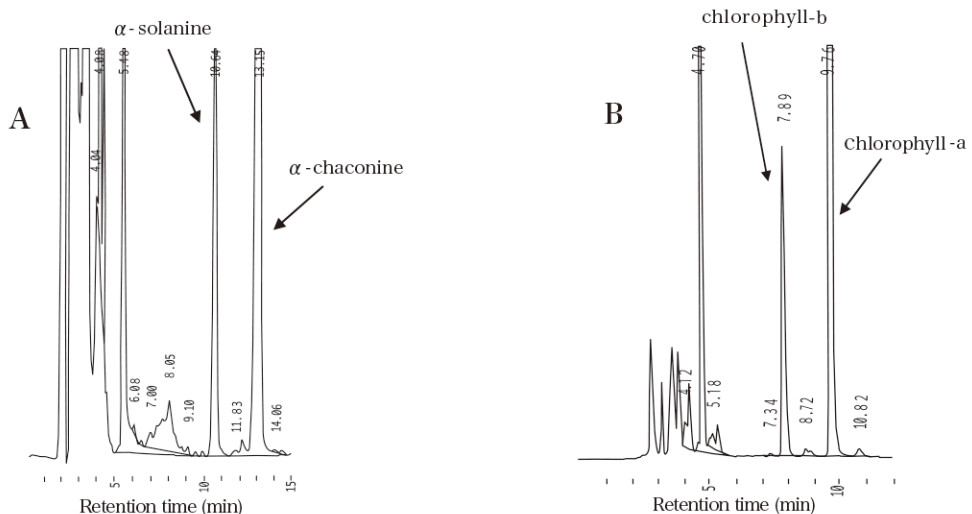


Fig.1 HPLC chromatographic profiles of glycoalkaloids (A) and chlorophylls (B) extracted from potato cortex

ジャガイモ皮質部のクロロフィル量を調べた報告はみられないが、本試験では、1日間室内に保管した長崎県産のメイクイン2検体では、皮質部1g当たりのクロロフィルa量が0.9及び1.7 $\mu\text{g}$ 、クロロフィルb量が0.4及び0.9 $\mu\text{g}$ で、共に茶褐色を呈していたが、室内に64日間保管すると緑色化し、クロロフィルa量は23.7及び26.3 $\mu\text{g}$ に、クロロフィルb量は18.0及び19.6 $\mu\text{g}$ に増加した。本試験で調べた26検体すべてにおいて、クロロフィルbよりaの方が高い値を示した。これは野菜を調べた報告<sup>6)</sup>でも同様で、レタスやキャベツでは1g当たり、クロロフィルa量は19及び3 $\mu\text{g}$ 、クロロフィルb量は4及び2 $\mu\text{g}$ であった。既報<sup>4,6)</sup>との比較により、本試験でのグリコアルカロイドやクロロフィル分析結果は妥当であると考えられた。

### 3. グリコアルカロイドとクロロフィルの相関

メイクイン26検体のクロロフィル量及びグリコアルカロイド量(Table 1)をプロットし、それぞれ回帰直線式及び相関係数(r)を算出した(Fig. 2-A~I)。Fig. 2-Aは、横軸(x)にソラニン量とチャコニン量の和を、縦軸(y)にクロロフィルa及びb量の和をプロットし、回帰直線式 $y=0.017x+10.245$ 、相関係数0.298となり、5%の有意水準で相関性は認められなかった。一方、横軸にソラニン量を、縦軸にクロロフィルa及びb量の和(Fig. 2-B)及びクロロフィルa量(Fig. 2-E)をプロットすると、相関係数は0.427及び0.459と上昇し、5%及び2%の有意水準で正の相関が認められた。また、横軸にチャコニン量をプロットした場合(Fig. 2-C, F, I)、相関係数は0.192、0.225及び0.149で低い値を示し相関性は認められなかった。

ソラニンとクロロフィルaにおいて高い値を示したので、最も高いクロロフィルa量を示した検体のソラニン量を産地ごとに比較した。Table 1に示すように、鹿児島県産4検体の中で最も高いクロロフィルa量は36.3 $\mu\text{g}$ で、その検体のソラニン量は249 $\mu\text{g}$ であった。佐賀・長崎・熊本県産の中でクロロフィルa量が高い

値は、27.0、27.4、29.0 $\mu\text{g}$ で、それぞれのソラニン量は483、537、720 $\mu\text{g}$ で鹿児島産の1.9~2.9倍程高い値であった。グリコアルカロイド量と、クロロフィル量の相関性は、産地により異なることが示唆された。

次に、産地ごとのグリコアルカロイド量とクロロフィル量の相関を調べた(Table 2)。鹿児島県産(検体数=4)では、相関性を調べた9項目の中で、x軸にソラニン量をy軸にクロロフィルa量をプロットした場合の相関係数が0.843と最も高い値であったが、検体数が少なく5%の有意水準で相関は認められなかった。佐賀県産(検体数=5)では、ソラニン量とクロロフィルa量との相関係数が0.902、ソラニン量とチャコニン量の和とクロロフィルa量とが0.887、ソラニン量とクロロフィルa、bの和との相関係数が0.892でそれぞれ5%の有意水準で相関性が認められた。長崎県産(検体数=5)では、9項目の相関係数は0.939~0.995の範囲で、全て2%以下の有意水準で相関性が認められた。熊本県産(検体数=12)では、9項目の相関係数は0.646~0.780の範囲で、全て5%以下の有意水準で相関性が認められ、特にソラニン量とクロロフィルa量との相関係数が高かった。

以上より、産地により相関性の強さが異なることが示唆された。本試験で使用した26検体の結果から鹿児島県産の4検体を除くと、ソラニン量とクロロフィルa量との相関係数は0.459から0.724に上昇し、1%の有意水準で相関性が認められた。このことから、「鹿児島県産のメイクインは、太陽光の暴露によりクロロフィル量は増加してもグリコアルカロイド量は増加しにくい」という仮説が考えられるが、証明するためには検体数を増やして調べる必要がある。



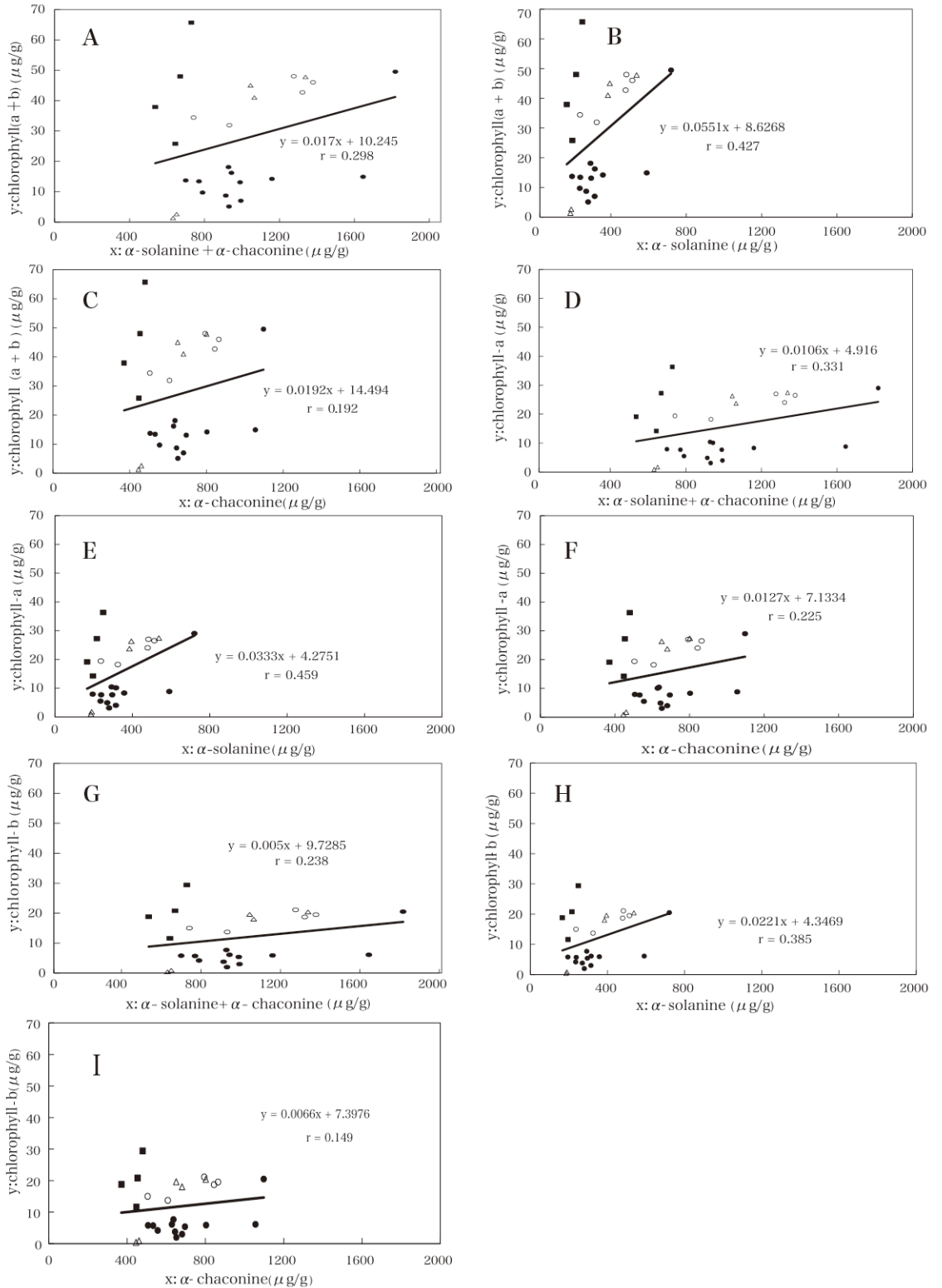


Fig.2 Correlational diagram of contents of glycoalkaloids and chlorophylls in potato cortex  
 Production area: ■Kagoshima pref.; ○Saga pref.; △Nagasaki pref.; ●Kumamoto pref.

Table 2 Regression line and correlation coefficient of glycoalkaloids and chlorophylls in potato cortex Kagoshima pref. (n\*=4)

	x: $\alpha$ -solanine + $\alpha$ -chaconine	x: $\alpha$ -solanine	x: $\alpha$ -chaconine
y:chlorophyll(a +b)	y = 0.1344x-42.328 r = 0.639	y = 0.3834x-34.911 r = 0.791	y = 0.1818x-35.342 r = 0.505
y:chlorophyll-a	y = 0.0854x-30.885 r = 0.708	y = 0.2343x-24.234 r = 0.843	y = 0.1207x-28.712 r = 0.585
y:chlorophyll-b	y = 0.049x-11.443 r = 0.537	y = 0.1491x-10.678 r = 0.709	y = 0.0611x-6.6307 r = 0.391

\*:number of samples

Saga pref. (n=5)

	x: $\alpha$ -solanine+ $\alpha$ -chaconine	x: $\alpha$ -solanine	x: $\alpha$ -chaconine
y:chlorophyll(a +b)	y = 0.0224x + 15.239 r= 0.877	y = 0.0527x+19.116 r = 0.892	y = 0.0388x + 12.573 r = 0.863
y:chlorophyll-a	y = 0.0129x + 8.4577 r = 0.887	y = 0.0303x+10.686 r = 0.902	y = 0.0223x + 6.9249 r = 0.873
y:chlorophyll-b	y = 0.0096x + 6.748 r = 0.855	y = 0.0226x+8.3967 r = 0.870	y = 0.0166x + 5.6177 r = 0.841

Nagasaki pref. (n=5)

	x: $\alpha$ -solanine + $\alpha$ -chaconine	x: $\alpha$ -solanine	x: $\alpha$ -chaconine
y:chlorophyll(a +b)	y = 0.0739x-42.392 r = 0.995	y = 0.1481x-22.609 r = 0.946	y = 0.1466x-61.595 r = 0.949
y:chlorophyll-a	y = 0.0422x-23.99 r = 0.945	y = 0.0847x-12.682 r= 0.942	y = 0.0838x-34.963 r = 0.945
y:chlorophyll-b	y = 0.0321x-18.53 r = 0.943	y = 0.0643x-9.9196 r = 0.939	y = 0.0637x-26.899 r = 0.944

Kumamoto pref. (n=12)

	x: $\alpha$ -solanine+ $\alpha$ -chaconine	x: $\alpha$ -solanine	x: $\alpha$ -chaconine
y:chlorophyll(a +b)	y = 0.0238x- 9.6685 r= 0.713	y = 0.0573x-4.2734 r = 0.776	y = 0.0393x-12.531 r = 0.652
y:chlorophyll-a	y = 0.0141x- 5.8011 r = 0.716	y = 0.0338x-2.6126 r = 0.780	y = 0.0232x- 7.4928 r = 0.655
y:chlorophyll-b	y = 0.0097x- 3.8674 r = 0.706	y = 0.0234x- 1.6608 r = 0.769	y = 0.0161x-5.0377 r = 0.646

## 要 約

鹿児島・佐賀・長崎・熊本県産のメークイン 26 検体を室内南向きの窓際に 1-77 日間保管し、皮質部のグリコアルカロイド量とクロロフィル量を測定し相関性を調べた。横軸 (x) にソラニン量とチャコニン量の和を、縦軸 (y) にクロロフィル a 及び b 量の和をプロットすると、回帰直線式は  $y=0.017x+10.245$ 、相関係数 0.298 となったが、5% 以下の有意水準で相関性は認められ

なかった。横軸 (x) にソラニン量を、縦軸 (y) にクロロフィル a 量をプロットすると相関係数は 0.459 と上昇し、2% の有意水準で相関性が認められた。

各産地メークインのソラニン量とクロロフィル a 量の相関係数は、鹿児島県産 (4 検体) では 0.843、佐賀県産 (5 検体) 0.902、長崎県産 (5 検体) 0.942、熊本県産 (12 検体) が 0.780 となり、佐賀・長崎・熊本県産は 5% の有意水準で相関性が認められた。

## 参考文献

- 1) 鈴木 寛, 小学校で発生したソラニン類食中毒, 食品衛生学雑誌, 58巻 j-47-48 (2017)
- 2) 館雄一, 小学校で発生したジャガイモによる食中毒, 食品衛生学雑誌, 56巻 j-66-67 (2015)
- 3) 細貝祐太郎等, ジャがいも中毒, 新食品衛生学要説, 医歯薬出版, 82-84頁 (2018)
- 4) 新藤哲也等, ジャガイモ中の $\alpha$ -ソラニン,  $\alpha$ -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巻, 277-282頁 (2004)
- 5) 江越和夫等, HPLCによるジャガイモ芽のクロロフィル及びグリコアルカロイドの定量, 久留米信愛女学院短期大学研究紀要, 第40号, 1-7頁 (2017)
- 6) 満田幸恵等, 高速液体クロマトグラフィーによる野菜のカロテノイドおよびクロロフィルの同時分析, 日本食品科学工学会誌, 49巻 500-506頁 (2002)

(2018年3月30日受稿)