

中图分类号: S532 文献标识码: A 文章编号: 1672-3635(2022)02-0155-10

DOI: 10.19918/j.cnki.1672-3635.2022.02.008

综 述

马铃薯糖苷生物碱的结构特征、生物合成、毒性及加工对其含量的影响

曾凡逵*

(中国科学院兰州化学物理研究所环境材料与生态化学研究发展中心, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 马铃薯属于茄科植物, 以其含有天然毒素形式的糖苷生物碱而闻名。尽管如此, 马铃薯仍然是一种主要的、廉价的低脂肪食物来源, 其富含能量、高质量的蛋白质、纤维、维生素和矿物质。马铃薯主要含有 α -卡茄碱和 α -茄碱, 但也含有少量的 β -、 γ -和茄啶形式的水解产物。马铃薯糖苷生物碱的合成可分为3个阶段, 第1个阶段涉及C5单元的形成和缩合, 块茎糖苷生物碱的合成主要发生在栓内层细胞。高浓度糖苷生物碱的毒性可能是由于破坏中枢神经系统的抗胆碱酯酶活性、诱导肝损伤和破坏细胞膜, 从而对人体消化系统和基础代谢造成不良影响。考虑其毒性, 非正式的指南确定将马铃薯新品种的总糖苷生物碱含量限制在200 mg/kg鲜重。马铃薯糖苷生物碱能耐受高温, 但商品马铃薯加工产品中糖苷生物碱的含量相对于新鲜马铃薯块茎中的含量要低很多, 原因是加工过程对马铃薯进行了去皮处理, 很多糖苷生物碱被去除。酸热絮凝法从马铃薯淀粉加工分离汁水中回收的蛋白, 糖苷生物碱含量大约为2 000 mg/kg, 需要进行水解脱毒以后才能作为动物饲料。文章就马铃薯糖苷生物碱的结构特征、生物合成、毒性以及加工对马铃薯糖苷生物碱含量的影响方面进行综述。

关键词: 马铃薯; 糖苷生物碱; α -卡茄碱; α -茄碱

Structural Characteristics and Biosynthesis, Toxicity, and Effects of Processing on Content of Potato Glycoalkaloids

ZENG Fankui*

(Research and Development Center for Eco-material and Eco-Chemistry, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract: Potatoes are members of the notorious nightshade (Solanaceae) family, well known for their content of natural poisons in the form of glycoalkaloids. Nonetheless, potatoes serve as a major, inexpensive low-fat food source of energy, high-quality protein, fiber, vitamins, and minerals. Potato contain primarily the glycoalkaloids α -solanine and α -chaconine, although smaller levels of the hydrolysis products, the β -, γ -, and aglycone forms, can also be present. The biosynthesis of glycoalkaloids can be divided into three segments, with the first segment involving the formation and condensation of C5 units, and the main biosynthesis of tuber glycoalkaloids occurs in the phelloderm cell layers. The toxicity of glycoalkaloids at appropriately high levels may be due to such adverse effects as anticholinesterase activity on the central nervous system, induction of liver damage, and disruption of cell membranes adversely affecting the digestive system and general body metabolism. These considerations have led to the establishment of informal

收稿日期: 2022-04-20

基金项目: 财政部和农业农村部国家现代农业产业技术体系(CARS-09)。

作者简介: 曾凡逵(1980-), 男, 博士, 研究员, 主要从事马铃薯加工研究。

*通信作者(Corresponding author): 曾凡逵, E-mail: zengfk@licp.cas.cn。

guidelines limiting the total glycoalkaloid concentration of new potato cultivars to 200 mg/kg of fresh weight. Potato glycoalkaloids can withstand high temperatures, but the amount of glycoalkaloids in marketable potato processed products is much lower than that in fresh potato tubers because potatoes are peeled and most of the glycoalkaloids are removed during processing. The potato protein concentrates recovered from the potato fruit juice by acid and heat coagulation contains approximately 2 000 mg/kg glycoalkaloids, which needs hydrolysis and detoxification before it can be used as animal feed. In this review, the structural characteristics, biosynthesis, toxicity, and processing effects on content of potato glycoalkaloids were discussed.

Key Words: potato; glycoalkaloids; α -chaconine; α -solanine

茄族的糖苷生物碱属于植物的含氮次生代谢产物,除了马铃薯,其他植物来源的茄属植物如茄子和番茄中都含有糖苷生物碱^[1]。茄子当中最主要的糖苷生物碱是澳洲边茄碱和澳洲茄碱,茄子当中的糖苷生物碱与番茄和马铃薯当中的糖苷生物碱一样具有良好的热稳定性,常规烹饪方式不能明显降低其含量。番茄当中的糖苷生物碱——番茄碱由2种组成: α -番茄碱和脱氢番茄碱,这2种糖苷生物碱在番茄果和叶子中都存在,未成熟的绿色番茄1 kg干物质含有高达500 mg番茄碱,圣女果当中番茄碱的含量是普通大番茄的数倍。番茄当中的番茄碱会随着番茄的成熟而分解降低,成熟变红的番茄糖苷生物碱含量非常低,大约为5 mg/kg干重。

从食用角度来看,糖苷生物碱被认为是抗营养化合物,如果摄入过量,可引起呕吐等不良病症^[2]。另一不良特点是,糖苷生物碱可在较高浓度

下出现苦味^[3]。在美国,新开发的马铃薯品种含有的糖苷生物碱总量必须少于200 mg/1 000 g鲜重^[4]。

王旺田等^[5]、陈铭等^[6]、梁克红等^[7]、Ginzberg等^[8]和Friedman^[2,9]对马铃薯糖苷生物碱的研究进展进行了综述,内容涉及马铃薯糖苷生物碱的各个方面,侧重点各不相同。本文结合最新研究进展,就马铃薯糖苷生物碱的结构特征、生物合成、毒性以及加工对马铃薯糖苷生物碱含量的影响方面进行综述。

1 结构特性及生物合成

1.1 结构特性

茄族的糖苷生物碱属于植物的含氮次生代谢产物,在多种植物来源的茄属植物如茄子、番茄和马铃薯^[9]中都存在(图1),糖苷生物碱被认为是人类饮食当中毒性极强的物质之一。

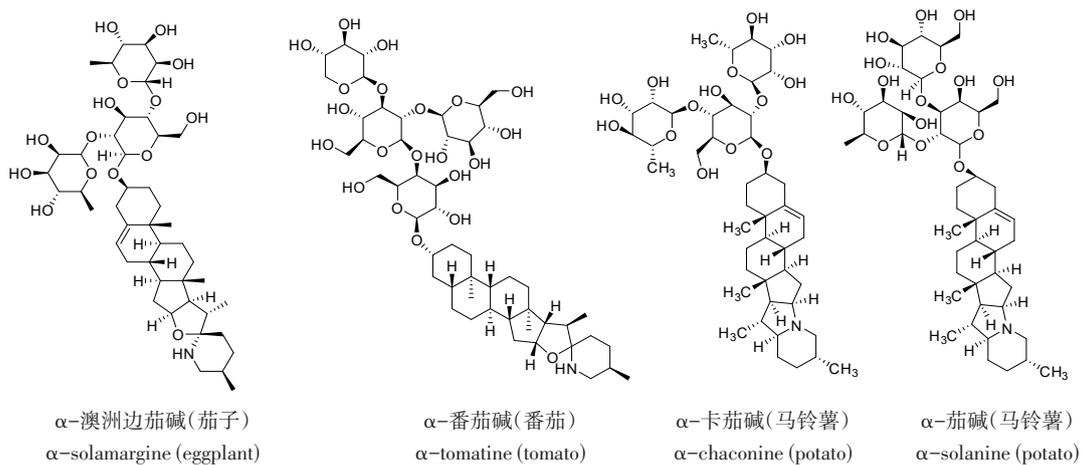


图1 茄属植物中发现的苷元和糖苷生物碱的结构

Figure 1 Structures of the aglycones and glycoalkaloids found in *Solanum*

马铃薯中的糖苷生物碱主要由 α -卡茄碱和 α -茄碱组成, 2种糖苷生物碱的含量之和大约占马铃薯总糖苷生物碱的95%, 其余为 β_1 -卡茄碱、 β_2 -卡茄碱、 β_1 -茄碱、 β_2 -茄碱、 γ -卡茄碱和 γ -茄碱。通常马铃薯样品中 α -卡茄碱与 α -茄碱的含量比例随品种的不同而不同, α -卡茄碱较 α -茄碱的毒性强。 α -卡茄碱与 α -茄碱的比例范围为1.2~2.6, 薯皮中的比例大约在2.0范围内, 高于薯肉中的比例, 其值接近1.5。 α -卡茄碱和 α -茄碱含有相同的糖苷配基——茄啶, 不同的是 α -卡茄碱包含1个D-葡萄糖和2个L-鼠李糖, 而 α -茄碱包含1个D-半乳糖、1个D-葡萄糖和1个L-鼠李糖。马铃薯糖苷生物碱的水解过程会逐个脱除糖分子, 毒性也会降低。马铃薯块茎中糖苷生物碱的含量受到品种、栽培环境和采后贮藏条件(光照、机械损伤等)等多种因素的影响, 通常发芽和皮发绿马铃薯块茎中糖苷生物碱的含量比较高, α -卡茄碱和 α -茄碱标准品通常都是从马铃薯芽当中分离提取出来的。

1826年, Baup首次报道了马铃薯糖苷生物碱的存在^[5]。2013年, Petersson等^[10]通过氘原子标记示踪法、GC-MS和LC-MS/MS, 报道了马铃薯糖苷生物碱合成特定的前体物质是胆固醇。胆固醇是通过甲羟戊酸途径(Mevalonate pathway, MVA)合成的, 再经过羟基化、转氨作用、糖基化作用等生成不同的马铃薯糖苷生物碱, 具体包括 α 、 β 、 γ -卡茄碱和 α 、 β 、 γ -茄碱6种, β -茄

碱和 γ -茄碱是 α -茄碱的水解产物^[2]。马铃薯块茎中主要糖苷生物碱是 α -卡茄碱和 α -茄碱, 被认为是马铃薯中主要的抗营养因子, 会影响人体的肠胃消化功能, 造成神经紊乱, 占马铃薯块茎总糖苷生物碱的95%左右^[11], 而 α -卡茄碱含量又占总糖苷生物碱的60%左右。

在野生马铃薯品种中, 除了卡茄碱和茄碱外, 还含有其他种类的糖苷生物碱, 糖苷配基包括茄解啶、番茄啶、垂茄啶、茄玛碱、勒帕茄次碱、乙酰勒帕茄次碱等。2008年, Shakya和Navarre^[12]报道了野生型和栽培型马铃薯块茎中含有约50个不同的糖苷生物碱, 这些糖苷生物碱中主要的糖苷配基是龙葵次碱烷和龙葵次碱烷苷。

1.2 生物合成

陈铭等^[6]和Ginzberg等^[8]对马铃薯糖苷生物的生物合成进行综述。马铃薯糖苷生物碱的生物合成是以倍半萜和三萜衍生物作为前体物质进行的, 离不开各种各样的初级和次级代谢反应。

科研工作者对马铃薯块茎中糖苷生物碱的含量和分布非常感兴趣。Valkonen等^[13]报道, 在块茎中周皮下1.5 mm的组织中检测到最高浓度的糖苷生物碱。马铃薯的周皮是由3个不同类型的组织构成的(图2), 最外层为木栓层, 由一层分生细胞(木栓原)衍生而来的木栓原细胞组成。靠近木栓层为栓内层, 由一种类似于薄壁组织的栓质细胞组成。Krits等^[14]研究认为, 马铃薯块茎糖苷生物碱的生物合成主要发生在栓内层细胞。

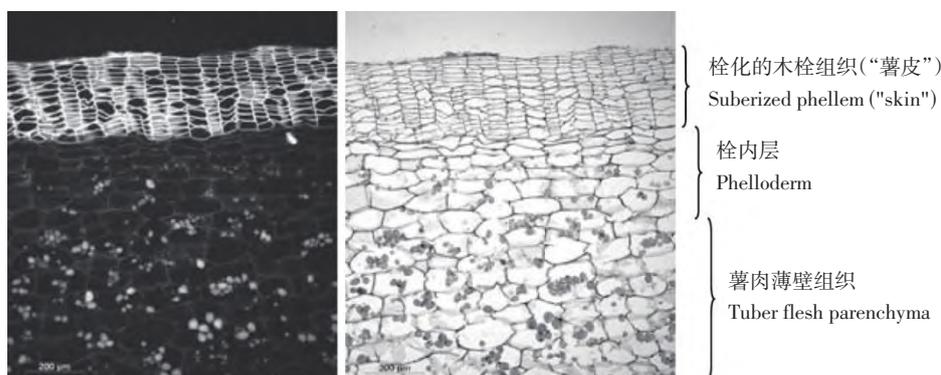


图2 成熟马铃薯块茎的周皮

Figure 2 Periderm of a mature potato tuber

马铃薯糖苷生物碱的生物合成可分为3个阶段, 合成过程需要编码酶蛋白的结构基因和编码转录因子的调节基因共同参与(图3)。第1阶段为C5单元的合成, 即乙酰辅酶A通过甲羟戊酸途径(MVA)在一系列酶的催化下形成C5类异戊二烯单位, 3个类异戊二烯单元再通过头尾相连形成2-反式,6-反式法呢基焦磷酸(Farnesyl pyrophosphate, FPP)。糖苷生物碱生物合成的第2阶段是甾醇的生物合成, 即将环阿屯醇合成为胆固醇。糖苷生物碱

生物合成的前2个阶段被认为是初级代谢, 由胆固醇合成糖苷生物碱的转化(第3阶段)被定义为次级代谢, 涉及产生糖苷生物碱的百合科和茄科植物特有的酶。已鉴定出将茄啶转化为茄碱和卡茄碱的茄啶糖基转移酶(Solanidine glycosyltransferase, SGT)包括半乳糖基转移酶(SGT1)、葡萄糖基转移酶(SGT2)和鼠李糖基转移酶(SGT3)。其中, SGT1和SGT3催化茄啶转化为茄碱, SGT2和SGT3催化茄啶转化为卡茄碱^[15]。

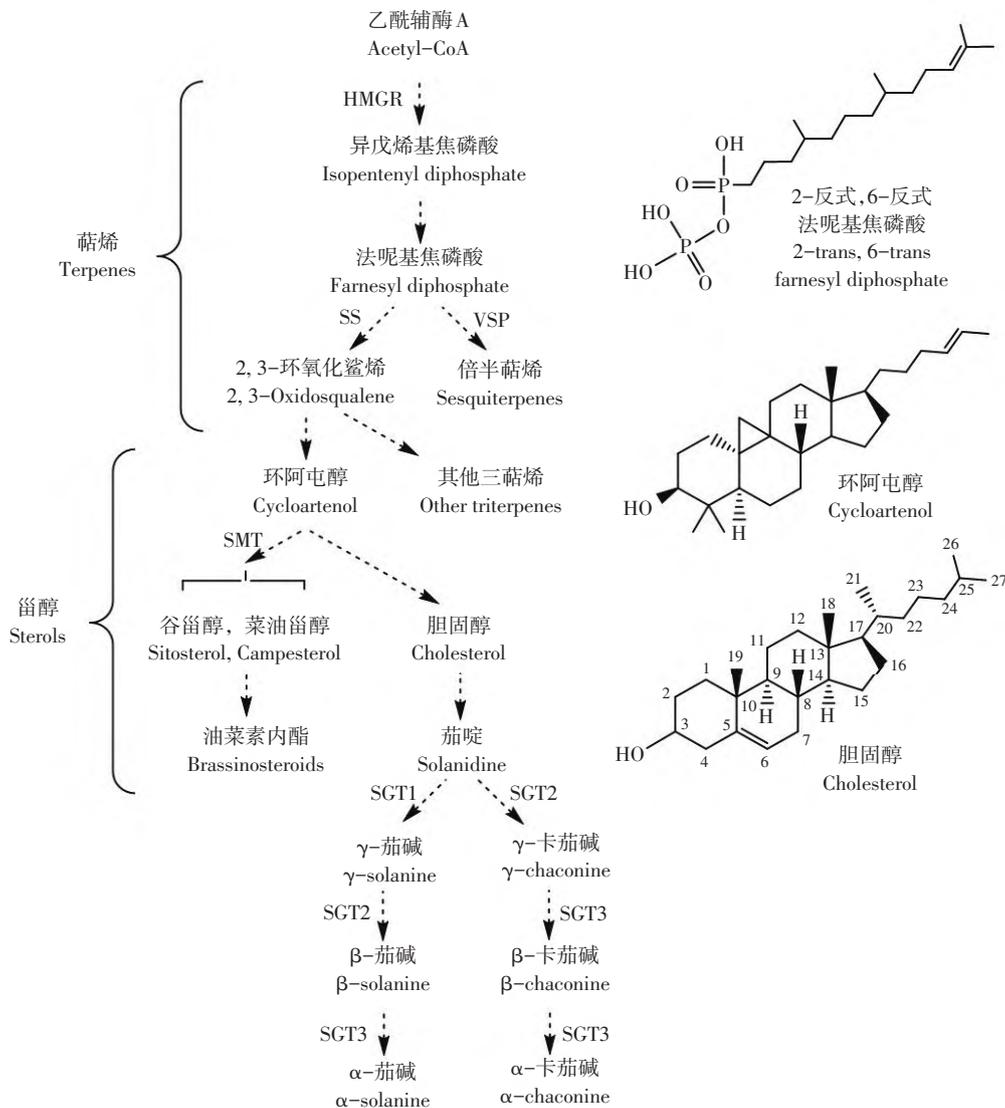


图3 马铃薯糖苷生物碱生物合成途径
Figure 3 Biosynthetic pathway for potato glycoalkaloids

马铃薯糖苷生物碱的合成在生物合成途径的不同点上都可以进行调控：甲基戊酸途径生成类异戊二烯的关键步骤包括将3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶A转化为甲基戊二酸，该反应是由3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶A还原酶(3-hydroxy-3-methyl-glutaryl-CoA reductase, HMGR)进行催化完成的。Choi等^[16]研究结果表明，同工酶HMGR1的表达与甾醇和糖苷生物碱积累的变化相关。Krits等^[14]研究表明，马铃薯HMGR1和SS1编码基因(*hmg1*和*pss1*)的高转录水平与高糖苷生物碱含量相关，这表明糖苷生物碱的生物合成调控不仅涉及甲基戊酸途径的各步骤，还包括糖苷生物碱合成的后续步骤。Sawai等^[17]证明甾醇侧链还原酶2(Sterol side chain reductase 2, SSR2)将环阿屯醇还原为环木菠萝烷醇，从而调控糖苷生物碱的含量。

2 糖苷生物碱的毒性

2.1 中毒症状及限量标准

马铃薯糖苷生物碱的毒性主要表现为麻痹呼吸系统和神经系统，具有很强的毒性和潜在的慢毒性。当浓度超过一定阈值时，糖苷生物碱会引起人体一系列的中毒症状，包括肠胃紊乱、意识混乱、幻觉、全身抽搐甚至昏迷和死亡。当块茎中糖苷生物碱含量超过140 mg/kg鲜重时，味道变苦，会对马铃薯的食用风味造成影响；当块茎中糖苷生物碱的含量超过200 mg/kg鲜重时，就超过了非正式指南的安全食用性阈值。人体对马铃薯糖苷生物碱的毒性具有很强的敏感性，但也会因个体差异而不同。导致严重中毒的剂量为1~5 mg/kg体重，当剂量达到3~6 mg/kg体重时，可能会致命^[18]。目前，已有2 000多例关于马铃薯糖苷生物碱引起食物中毒甚至致死的报道，引起畜禽中毒造成损失的报道更多^[19]。事实上，关于马铃薯糖苷生物碱引起中毒的报道一般都是轻度的。然而，由于马铃薯糖苷生物碱的中毒症状和其他普通的肠胃疾病症状极为相似，因此，这样的食物中毒很难被确诊并对症下药。马铃薯糖苷生物碱的含量受到品种、栽培季节、栽培方法、胁迫条

件等因素的影响，且目前对各种不同糖苷生物碱的理化性质尤其是毒性方面还缺乏了解，因此，有人建议将马铃薯糖苷生物碱的安全食用性阈值降低到60~70 mg/kg鲜重^[20]。

国际上目前关于马铃薯块茎中糖苷生物碱的含量有一个非正式的安全值，在新的马铃薯品种中总糖苷生物碱的含量不能超过200 mg/kg^[21]。确定这一值的根据是在志愿者体内进行过一个短期临床试验，研究测试了吃含有糖苷生物碱的马铃薯泥以后对肠胃的影响，发现马铃薯泥中糖苷生物碱的限制量为200 mg/kg。北欧人能接受的马铃薯块茎当中总糖苷生物碱含量的安全值为100 mg/kg。

2.2 毒性机理

进食含有高浓度糖苷生物碱的马铃薯对人类的毒性已经有据可查^[2]。症状包括腹部绞痛、腹泻、呕吐、出汗、脉搏加快、昏迷等。糖苷生物碱的生理作用主要是破坏细胞膜和抑制胆碱酯酶的活性。判断摄入糖苷生物碱的所需量发生变化而产生毒害作用，有一个建议范围为1~5 mg/kg体重，这大约相当于土的宁的作用，剂量高至5~6 mg/kg体重可能会致命^[22]。

卡茄碱的毒性要比茄碱高，这2种糖苷生物碱毒性变小伴随着糖的进行性损失，糖苷配基的毒性最低^[23]。糖苷生物碱胆碱酯酶抑制活性的重要决定因素似乎是糖苷配基的E环和F环^[24]。一般来说，茄次碱烷似乎比螺旋甾碱烷更具毒性。Friedman^[25]曾建议在马铃薯中用毒性较小的番茄碱来代替茄碱和卡茄碱，这也具有促进健康的特性。这个目标也许可通过转基因的方法或通过识别马铃薯中低茄碱/卡茄碱和高番茄碱的基因型来完成。

马铃薯糖苷生物碱毒性机理包括2种完全不同的作用方式：(1)卡茄碱和茄碱都是乙酰胆碱酯酶活性的抑制物。乙酰胆碱酯酶协调水解神经传递素乙酰胆碱为胆碱和乙酸，在神经冲动传递过程中起重要作用^[26]。糖苷生物碱抑制乙酰胆碱酯酶的活性以后，会造成乙酰胆碱的积累，就会出现虚弱、意识混乱、沮丧等糖苷生物碱的中毒症状；(2)糖苷生物碱具有裂解含固醇的膜的生物作

用^[27]。摄入糖苷生物碱以后, 吸收和运输过程会损害消化道及其他组织或器官, 如血液、肝脏。在此作用中, 卡茄碱对多种组织和膜系统破坏作用更强。卡茄碱和茄碱对动物不同系统的毒性作用效果不同, 由于糖苷生物碱对人体毒性的试验受到伦理的限制, 因此这一点尚不清楚。已经明确的是, α -卡茄碱的生物活性似乎比 α -茄碱的生物活性高3~10倍, 并且2种糖苷生物碱的某些组合可以协同发挥作用^[28], 导致糖苷生物碱总体毒性明显增强^[29]。值得注意的是, 马铃薯糖苷生物碱能耐受高温, 炒酸辣土豆丝甚至高温油炸等烹饪过程仍能保持其结构的稳定性和生物活性^[30]。

糖苷生物碱的毒性主要体现在对中枢神经系统中抗胆碱酯酶的活力造成了不利影响、对肝脏造成损伤、破坏细胞膜对消化系统和常规的身体新陈代谢造成不利影响。低剂量时, 糖苷生物碱的毒性会体现在导致肠胃紊乱如呕吐、腹泻和腹痛; 高剂量时, 会产生系统性毒性, 症状包括如发烧、脉搏加速、低血压、急喘和神经失调。已经报道了几例马铃薯糖苷生物碱致命的中毒事件^[31]。

日常饮食生活中摄入马铃薯糖苷生物碱是令人担忧的, 主要是因为他们的抗胆碱酯酶性质可能会对麻醉药的作用造成不利影响, 这些麻醉药的分解代谢是由乙酰胆碱酯酶和丁酰胆碱酯酶来完成的^[32]。组成马铃薯糖苷生物碱分子的茄啶在体外试验中表现出雌性激素的活性^[33], 糖苷生物碱分解以后会生成茄啶, 马铃薯糖苷生物碱的这种雌性激素活性对人类健康的影响还是未知的。马铃薯糖苷生物碱对个体的毒性可能受到其他因素的影响, 如饮食、健康状况、体质, 某些个体糖苷生物碱可能不会被很好地吸收。然而, 受损的肠壁可能发生综合效应, 当粘膜细胞已经受损时, 导致糖苷生物碱被快速吸收, 这一点可以解释低毒症状(胃肠道)和高毒症状(急性中度)。值得注意的是, 在番茄糖苷生物碱中出现了明显无毒的番茄碱, 这是由于在消化系统中番茄糖苷生物碱与胆固醇生成了络合物^[34], 说明开发高番茄碱含量、安全并能促进健康的马铃薯也是有可能的。

α -型糖苷生物碱水解产物有 β_1 -卡茄碱、 β_2 -

卡茄碱、 β_1 -茄碱、 β_2 -茄碱、 γ -卡茄碱和 γ -茄碱型, 这些水解产物的毒性较 α -型小, 可以用黑曲霉处理或者用酸处理将 α -型糖苷生物碱进行分解, 均能降低其毒性^[1]。另外, 在血液中流动的其他一些成分和营养素也可能影响糖苷生物碱的毒性。据报道, 叶酸、葡萄糖-6-磷酸盐和尼古丁腺嘌呤二核苷酸(Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate, NADP)能够阻止青蛙胚胎中 α -卡茄碱毒性的发生。叶酸是现在广泛被孕妇使用以防止胎儿畸形的药物, 有报道称先天性神经系统畸形胎儿、无脑儿和胎儿脊柱裂与母亲食用马铃薯之间有一定的联系。

何玉华等^[35]报道了马铃薯糖苷生物碱提取物对小鼠体重及免疫功能的影响, 对马铃薯的皮和芽进行提取, 利用其提取的 α -卡茄碱和 α -茄碱的混合物对小鼠进行灌胃试验。试验结果表明, 马铃薯糖苷生物碱对小鼠有一定的毒性作用, 能够抑制小鼠体重的增长, 不同浓度的马铃薯糖苷生物碱使小鼠免疫器官指数降低, IgA、IgM含量升高, 剂量达到300 mg/kg体重时, 马铃薯糖苷生物碱对小鼠有致死作用。

2.3 糖苷生物碱的生物功能

尽管高剂量的糖苷生物碱是有毒的, 但也有其有用的一面^[5,7], 如降低血液中的胆固醇、预防鼠伤寒沙门氏菌的感染和对癌症的化学预防作用^[1]。另外, 糖苷生物碱在防治昆虫方面也有潜在的应用价值, 可用于储粮害虫防治。

3 加工对马铃薯糖苷生物碱含量的影响

3.1 加工产品中糖苷生物碱含量

商业加工马铃薯产品中糖苷生物碱的含量如表1所示^[36]。从表1可以看出, 商业加工马铃薯产品中糖苷生物碱的含量相对于新鲜马铃薯块茎中的含量要低很多, 原因是商业化加工过程对马铃薯进行了去皮处理, 很多糖苷生物碱被去除。另外, 商业化加工对马铃薯原料的品种有要求, 会避免采用糖苷生物碱含量高的马铃薯品种原料。且表皮发绿面积 $\geq 1\%$ 的马铃薯会被认为存在糖苷生物碱含量超标的风险, 会被挑拣出生产线。

表1 商业加工马铃薯产品中糖苷生物碱含量
Table 1 Glycoalkaloid content of marketable potato products

样品(脱水粉末) Sample (dehydrated powder)	α -卡茄碱(A)($\mu\text{g/g}$) α -chaconine (A)	α -茄碱(B)($\mu\text{g/g}$) α -solanine (B)	总量(A + B)($\mu\text{g/g}$) Total (A + B)	比例(A/B)($\mu\text{g/g}$) Ratio (A/B)
法式炸薯条, I ^a French fries, I ^a	0.4	0.4	0.8	1.00
法式炸薯条, II ^a French fries, II ^a	4.2	4.2	8.4	1.00
马铃薯楔 ^a Potato wedges ^a	23.9	20.1	44.0	1.18
薯片, I Potato chips, I	13.0	10.5	23.5	1.23
薯片, II Potato chips, II	31.6	17.6	49.2	1.79
薯片, III Potato chips, III	58.8	50.2	109.0	1.17
马铃薯皮, I Potato skin, I	38.9	17.4	56.3	2.23
马铃薯皮, II Potato skin, II	44.0	23.6	67.6	1.86
马铃薯皮, III Potato skin, III	116.1	72.3	188.4	1.60
马铃薯皮, IV Potato skin, IV	119.5	83.5	203.0	1.43
薄煎饼粉, I Potato pancake powder, I	20.5	24.1	44.6	0.82
薄煎饼粉, II Potato pancake powder, II	24.8	19.4	44.2	1.27

注: ^a为脱水的干粉, 其余样品为原始样品。

Note: ^a Values are for dehydrated powders, and others are for original products.

3.2 浓缩蛋白糖苷生物碱残留

马铃薯浓缩蛋白(Potato protein concentrate, PPC)是采用酸热絮凝法从马铃薯淀粉加工分离汁水中回收的蛋白, 马铃薯蛋白必需氨基酸含量高、营养价值好, 但由于糖苷生物碱残留问题导致其价值大打折扣^[37], 糖苷生物碱含量大约为2 000 mg/kg。已有相关文献报道马铃薯浓缩蛋白在水产饲料中的应用, 虹鳟鱼试验结果表明, 普通的马铃薯浓缩蛋白由于其糖苷生物碱含量高, 导致虹鳟鱼食欲严重下降, 甚至在5%添加量的情况下也会影响虹鳟鱼的食欲^[38]。

Tusche等^[39]分别用25%、50%、75%和100%马铃薯蛋白替代鱼粉作为原料制作成配方饲料喂养虹鳟鱼, 根据糖苷生物碱含量分成的低糖苷生物碱马铃薯浓缩蛋白(7.41 mg/kg)和高糖苷生物碱马铃薯浓缩蛋白(2 150 mg/kg), 分析了糖苷生物碱含量对虹鳟鱼健康状况和生长速率的影响。经过84 d喂养, 发现没有添加马铃薯蛋白的对照组生长状况最好。用25%低浓度糖苷生物碱含量的马铃薯浓缩蛋白替代鱼粉显著降低了虹鳟鱼进

食量、饲料利用率和生长速度, 也导致虹鳟鱼的肝脏组织和肠道组织发生改变。高浓度糖苷生物碱的配方饲料导致虹鳟鱼进食量和生长速率降低更明显, 而且大部分虹鳟鱼出现营养不良, 组织切片显示虹鳟鱼的肝脏出现蜡样色素堆积和前肠绒毛退化, 糖苷生物碱还造成了虹鳟鱼血液中甘油三酯、葡萄糖和蛋白质含量降低。因此马铃薯蛋白作为饲料只能在糖苷生物碱含量低的情况下才能使用, 糖苷生物碱含量过高会造成虹鳟鱼营养不良, 低生长率和肠道伤害。

Refstie和Tiekstra^[40]研究了低糖苷生物碱含量马铃薯浓缩蛋白部分替代鱼粉喂养大西洋鲑鱼, 这种马铃薯浓缩蛋白由荷兰AVEBE公司位于Veendam的一个子公司提供, 商品名为Protastar[®], 与普通马铃薯浓缩蛋白相比这种马铃薯浓缩蛋白多了一个酸处理过程, 几乎全部去除了糖苷生物碱(低于100 $\mu\text{g/g}$), 灰分含量低, 粗蛋白含量高, pH低。Refstie和Tiekstra^[40]的试验采用的饲料分别添加了0%、7%、14%和21%马铃薯浓缩蛋白替代鱼粉, 试验过程将82 g重的大西洋鲑鱼

在18~13℃的海水中持续养殖84 d, 分析了大西洋鲑鱼的食欲、饲料转化率、氮保留率等指标, 所有大西洋鲑鱼的重量最后都达到了249~256 g, 结果证明各种不同饲料的常量元素和氨基酸消化率没有差别, 低糖苷生物碱含量的马铃薯浓缩蛋白可以作为鱼粉的部分替代物。

如何去除马铃薯浓缩蛋白中的糖苷生物碱的毒性是一个亟待解决的问题。文献检索结果表明, 目前关于如何分解糖苷生物碱的报道不多, 仅有极少量的文献研究了微生物分解或者酸水解来分解糖苷生物碱, 而且都是用分离制备纯的糖苷生物碱做试验, 直接用马铃薯浓缩蛋白来做试验的还未见相关文献报道。

3.3 加工对糖苷生物碱的去除作用

马铃薯, 特别是作为加工产品(炸条、炸片等)消耗量逐年增大, 使糖苷生物碱在食品安全和质量方面具有重要影响。糖苷生物碱在发达国家已引起足够重视, 并进行了深入研究, 而中国在这方面报道很少。糖苷生物碱具有耐高温性, 马铃薯块茎当中糖苷生物碱的含量似乎很大程度上不受食品加工条件的影响, 如烘焙、烹饪和油炸^[41], 但马铃薯块茎皮当中糖苷生物碱含量比肉中含量高, 加工过程一般会去除, 另外清洗和高温加工过程对去除糖苷生物碱也有一定作用。

3.3.1 家庭烹饪与糖苷生物碱含量的关系

虽然马铃薯糖苷生物碱能耐受高温, 不易被烘烤、脱水干燥、煎炸等加工处理破坏, 但糖苷生物碱主要集中在马铃薯块茎1.5 mm的皮层, 因此去皮对降低糖苷生物碱的含量非常关键。Peķsa等^[42]报道, 不同品种马铃薯块茎在去皮前糖苷生物碱的含量差异极显著, 去皮后 α -卡茄碱和 α -茄碱的含量都下降到较低水平, 且品种间差异不显著。

Ponnampalam和Mondy^[43]报道了烹饪对马铃薯总糖苷生物碱含量的影响, 对‘Katahdin’‘Chipbelle’和‘Rosa’3个不同马铃薯品种分别采用不同的烹饪方法, 研究烹饪对总糖苷生物碱含量的影响。结果表明, 马铃薯皮焙烤以后的糖苷生物碱含量为25~76 mg/100 g(干基), 油炸以后糖苷生物碱含量为27~72 mg/100 g(干基); 马铃薯肉焙烤以

后糖苷生物碱含量为5~12 mg/100 g(干基), 油炸以后的含量为3~10 mg/100 g(干基)。结果表明, 马铃薯皮当中的糖苷生物碱含量高于肉当中的含量, 差异极显著($P < 0.01$), 对于所有焙烤和油炸的马铃薯皮或者肉, 糖苷生物碱的含量都显著降低($P < 0.05$), ‘Katahdin’和‘Chipbelle’总糖苷生物碱含量显著高于‘Rosa’品种当中的糖苷生物碱含量。

3.3.2 薯片加工与糖苷生物碱含量的关系

Peķsa等^[44]报道了马铃薯加工成薯片的过程6个步骤中糖苷生物碱和硝酸盐含量的变化, 发现糖苷生物碱和硝酸盐含量在加工各环节逐步降低, α -卡茄碱和 α -茄碱的比例基本维持在2.5/1。糖苷生物碱主要是在去皮、切片、清洗和油炸过程中去除的, 硝酸盐主要是在去皮和油炸过程中去除的。

3.3.3 脱水马铃薯丁加工与糖苷生物碱含量的关系

Rytel^[45]报道了脱水薯丁加工过程中糖苷生物碱和硝酸盐含量的变化。采用‘Denar’‘Pasat’和‘Innovator’3个马铃薯品种为原料, 研究脱水马铃薯丁加工过程中糖苷生物碱和硝酸盐的含量变化趋势, 发现去皮和烫漂对去除糖苷生物碱的贡献最大, 分别为33%和17%; 硝酸盐降低最多的是在切丁后的清洗过程(13%)和烫漂过程(23%), 最终的产品含有初始原料44%的糖苷生物碱和40%的硝酸盐。

4 展 望

马铃薯已列为中国第四大主食, 由于糖苷生物碱的毒性, 应尽可能减少马铃薯块茎和加工产品中糖苷生物碱的含量。育种是降低马铃薯块茎中糖苷生物碱含量的重要手段, 建议将糖苷生物碱含量作为马铃薯新品种的评价指标。

今后需要进一步深入研究的内容包括:(1)糖苷生物碱的生物功能特性研究, 尤其是纯糖苷生物碱和含糖苷生物碱的植物性食物的体外抗癌作用, 动物试验抗癌结果是否对人体同样有效? 需要明确其生物活性的变化是取决于游离状态还是作为食物混合物的一个组成部分来进行测试或食

用。(2)马铃薯加工副产物中糖苷生物碱的水解与脱毒研究,马铃薯淀粉加工薯渣及马铃薯浓缩蛋白可作为重要的饲料原料,筛选出能高效水解糖苷生物碱的微生物,研究微生物菌种培养方法及其脱毒工艺。酶可直接应用于糖苷生物碱的水解,研究降低酶制剂的生产成本。实现薯渣和马铃薯浓缩蛋白中糖苷生物碱水解脱毒的产业化应用,提升马铃薯加工副产物的附加值。

[参 考 文 献]

- [1] Friedman M, Levin C E. Analysis and biological activities of potato glycoalkaloids, calystegine alkaloids, phenolic compounds, and anthocyanins[C]//Singh J, Kaur L. Advances in potato chemistry and technology. New York: Elsevier, 2009: 127-161.
- [2] Friedman M. Potato glycoalkaloids and metabolites: roles in the plant and in the diet [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(23): 8655-8681.
- [3] Sinden S L, Deahl K L, Aulenbach B B. Effect of glycoalkaloids and phenolics on potato flavor [J]. Journal of Food Science, 1976, 41(3): 520-523.
- [4] Wilson G S. A small outbreak of solanine poisoning [J]. Monthly Bulletin of the Ministry of Health and the Public Health Laboratory Service, 1959, 18: 207-210.
- [5] 王旺田, 张金文, 白江平, 等. 马铃薯糖苷生物碱研究进展 [J]. 分子植物育种, 2017, 14(2): 744-749.
- [6] 陈铭, 彭亚丽, 熊兴耀, 等. 马铃薯糖苷生物碱研究进展 [J]. 中国蔬菜, 2020(2): 13-19.
- [7] 梁克红, 卢林纲, 朱大洲, 等. 马铃薯糖苷生物碱的研究进展 [J]. 食品研究与开发, 2017, 38(21): 195-199.
- [8] Ginzberg I, Tokuhisa J G, Veilleux R E. Potato steroidal glycoalkaloids: biosynthesis and genetic manipulation [J]. Potato Research, 2009, 52(1): 1-15.
- [9] Friedman M. Chemistry and anticarcinogenic mechanisms of glycoalkaloids produced by eggplants, potatoes, and tomatoes [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(13): 3323-3337.
- [10] Petersson E V, Nurun N, Paul D, *et al.* Conversion of exogenous cholesterol into glycoalkaloids in potato shoots, using two methods for sterol solubilisation [J]. PloS One, 2013, 8(12): e82955.
- [11] 王翠翠, 许蕙金兰, 傅达奇. 茄属生物碱的研究进展 [J]. 中国生物工程杂志, 2015, 35(2): 99-104.
- [12] Shakya R, Navarre D A. LC-MS analysis of solanidane glycoalkaloid diversity among tubers of four wild potato species and three cultivars (*Solanum tuberosum*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(16): 6949-6958.
- [13] Valkonen J P T, Keskitalo M, Vasara T, *et al.* Potato glycoalkaloids: a burden or a blessing? [J]. Critical Reviews in Plant Sciences, 1996, 15(1): 1-20.
- [14] Krits P, Fogelman E, Ginzberg I. Potato steroidal glycoalkaloid levels and the expression of key isoprenoid metabolic genes [J]. Planta, 2007, 227(1): 143-150.
- [15] 安然, 张晶晶, 郭海霞, 等. 沉默马铃薯 *Sgt1-3* 基因减少块茎糖苷生物碱积累 [J]. 中国生物化学与分子生物学报, 2017, 33(8): 826-834.
- [16] Choi D, Ward B L, Bostock R M. Differential induction and suppression of potato 3-hydroxy-3-methylglutaryl coenzyme A reductase genes in response to *Phytophthora infestans* and to its elicitor arachidonic acid [J]. Plant Cell, 1992, 4(10): 1333-1344.
- [17] Sawai S, Ohyama K, Yasumoto S, *et al.* Sterol side chain reductase 2 is a key enzyme in the biosynthesis of cholesterol, the common precursor of toxic steroidal glycoalkaloids in potato [J]. Plant Cell, 2014, 26(9): 3763-3774.
- [18] 李会珍, 张志军. 马铃薯糖苷生物碱及其影响因素研究进展 [J]. 食品研究与开发, 2012, 33(11): 227-230.
- [19] 王才根, 张加进, 王淑钦. 一起发芽马铃薯引起的食物中毒 [J]. 卫生研究, 1994(1): 49-51.
- [20] Smith D B, Roddick J G, Jones J L. Potato glycoalkaloids: some unanswered questions [J]. Trends in Food Science and Technology, 1996, 7(4): 126-131.
- [21] Knuthsen P, Jensen U, Schmidt B. Glycoalkaloids in potatoes: content of glycoalkaloids in potatoes for consumption [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2009, 22(6): 577-581.
- [22] Morris S C, Lee T H. The toxicity and teratogenicity of Solanaceae glycoalkaloids, particularly those of the potato (*Solanum tuberosum*): a review [J]. Food Tech Australia,

- 1984, 36(3): 118-124.
- [23] Friedman M, McDonald G M, Filadelfi-Keszi M. Potato glycoalkaloids: chemistry, analysis, safety, and plant physiology [J]. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 1997, 16(1): 55-132.
- [24] Roddick J G, Weissenberg M, Leonard A L. Membrane disruption and enzyme inhibition by naturally-occurring and modified chacoetriose-containing *Solanum* steroidal glycoalkaloids [J]. *Phytochemistry*, 2001, 56(6): 603-610.
- [25] Friedman M. Tomato glycoalkaloids: role in the plant and in the diet [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(21): 5751-5780.
- [26] Roddick J G, Rijnenberg A L. Effect of steroidal glycoalkaloids of the potato on the permeability of liposome membranes [J]. *Physiologia Plantarum*, 1986, 68(3): 436-440.
- [27] Roddick J G. The acetylcholinesterase-inhibitory activity of steroidal glycoalkaloids and their aglycones [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(10): 2631-2634.
- [28] Eltayeb E A, Al-Sinani S S, Khan I. Determination of the glycoalkaloids α -solanine and α -chaconine levels in 18 varieties of potato (*Solanum tuberosum* L.) grown in Oman [J]. *Potato Research*, 2003, 46(1-2): 57-66.
- [29] Caldwell K A, Grosjeant O K, Mendelfriedman P R H. Hepatic ornithine decarboxylase induction by potato glycoalkaloids in rats [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 1991, 29(8): 531-535.
- [30] 曾凡逵, 周添红, 康宪学, 等. HPLC法测定马铃薯块茎中糖苷生物碱的含量 [J]. *中国马铃薯*, 2015, 29(5): 263-268.
- [31] Korpan Y I, Nazarenko E A, Skryshevskaya I V, *et al.* Potato glycoalkaloids: true safety or false sense of security? [J]. *Trends in Biotechnology*, 2004, 22(3): 147-151.
- [32] Krasowski M D, McGehee D S, Moss J. Natural inhibitors of cholinesterases: implications for adverse drug reactions [J]. *Canadian Journal of Anaesthesia*, 1997, 44(5): 525-534.
- [33] Friedman M, Henika P, Mackey B. Effect of feeding solanidine, solasodine and tomatidine to non-pregnant and pregnant mice [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2003, 41(1): 61-71.
- [34] Friedman M, Fitch T, Yokoyama W. Lowering of plasma LDL cholesterol in hamsters by the tomato glycoalkaloid tomatine [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2000, 38(7): 549-553.
- [35] 何玉华, 秦贵信, 白明味. 马铃薯糖苷生物碱粗提品对小鼠体重及免疫功能的影响 [J]. *中国兽医杂志*, 2017, 53(10): 94-97.
- [36] Friedman M, Dao L. Distribution of glycoalkaloids in potato plants and commercial potato products [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1992, 40(3): 419-423.
- [37] Zeng F K, Liu H, Ma P J, *et al.* Recovery of native protein from potato root water by expanded bed adsorption with amberlite XAD7HP [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2013, 18(5): 981-988.
- [38] Xie S, Jokumsen A. Replacement of fish meal by potato protein concentrate in diets for rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum): growth, feed utilization and body composition [J]. *Aquaculture Nutrition*, 1997, 3(1): 65-69.
- [39] Tusche K, Berends K, Wuertz S, *et al.* Evaluation of feed attractants in potato protein concentrate based diets for rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Aquaculture*, 2011, 321(1-2): 54-60.
- [40] Refstie S, Tiekstra H A. Potato protein concentrate with low content of solanidine glycoalkaloids in diets for Atlantic salmon (*Salmo salar*) [J]. *Aquaculture*, 2003, 216(1-4): 283-298.
- [41] 赵雪淞, 孙芳, 郭永键, 等. 糖苷生物碱化学生态学研究进展 [J]. *生态学杂志*, 2007, 26(6): 948-953.
- [42] Pełksa A, Gołubowska K G, Rytel E, *et al.* Influence of harvest date on glycoalkaloid contents of three potato varieties [J]. *Food Chemistry*, 2002, 78(3): 313-317.
- [43] Ponnampalam R, Mondy N I. Effect of cooking on the total glycoalkaloid content of potatoes [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1983, 31(3): 493-495.
- [44] Pełksa A, Gołubowska K G, Aniołowski K, *et al.* Changes of glycoalkaloids and nitrate contents in potatoes during chip processing [J]. *Food Chemistry*, 2006, 97(1): 151-156.
- [45] Rytel E B. Changes in glycoalkaloid and nitrate content in potatoes during dehydrated dice processing [J]. *Food Control*, 2012, 25(1): 349-354.