

中图分类号: S532 文献标识码: B 文章编号: 1672-3635(2013)03-0144-04

不同贮藏条件下马铃薯块茎皮中龙葵素含量的变化

张 薇¹, 邱 成¹, 高 荣¹, 熊兴耀^{2*}

(1. 湖南农业大学理学院, 湖南 长沙 410128; 2. 中国农业科学院蔬菜花卉研究所, 北京 100081)

摘 要: 马铃薯块茎在不同温度和光照条件下贮藏 6~18 d, 用乙醇-乙酸法提取块茎皮中的 α -茄碱, 用高效液相色谱法测定其含量, 研究块茎皮中龙葵素含量的变化。结果表明, 在有光照、贮藏温度为 8, 15, 25 °C 条件下贮藏 6 d, 样品中 α -茄碱的含量分别为 1.35%, 4.96% 和 9.67%; 在有光照、贮藏温度 15 °C 的条件下, 贮藏时间为 6, 12, 18 d, 样品中 α -茄碱的含量分别为 4.96%, 8.78% 和 12.76%; 在 25 °C、贮藏时间 6 d 条件下, 有光照和无光照处理的样品中 α -茄碱含量分别为 9.67% 和 7.61%。块茎皮中的 α -茄碱含量随贮藏温度和时间的增加而增加, 光照条件下块茎皮中的 α -茄碱含量明显增加。

关键词: 马铃薯; 块茎皮; α -茄碱; 龙葵素; 贮藏条件

Content of Solanine in Tuber Peel of Potato (*Solanum tuberosum* L.) Under Different Storage Conditions

ZHANG Wei¹, QIU Cheng¹, GAO Rong¹, XIONG Xingyao^{2*}

(1. Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China;

2. Institute of Vegetable and Flower, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100081, China)

Abstract: Changes in solanine content in the tuber peel of potato (*Solanum tuberosum* L.) were studied under different temperature and light conditions and storage periods. Solanine was extracted by ethanol-acetic acid, and measured by High Performance Liquid Chromatography. The contents of solanine in peel of tuber under the store temperature of 8, 15 and 25 °C for 6 days combined with light illumination were, respectively, 1.35%, 4.96% and 9.67%. The contents of solanine in skin of tuber under the storage period of 6, 12 and 18 d at 15 °C with light were, respectively, 4.96%, 8.78%, and 12.76%. The contents of solanne in skin of tuber stored at 25 °C for 6 d with and without light were, respectively, 9.67% and 7.61%. The contents of solanne in skin of tuber increased with storage temperature and period, and noticeably increased under light.

Key Words: potato; tuber peel; solanine; storage condition

马铃薯(*Solanum tuberosum* L.)块茎在贮藏过程中会产生龙葵素^[1]。超量摄入龙葵素会导致中毒, 严重时致畸或导致死亡^[2-8]。近期研究^[9-10]表明, 马铃薯龙葵素与马铃薯块茎的食用品质和加工品质及马铃薯自身的抗病虫能力等密切关系, 同时也是一种新的医药资源, 能抑制消化道肿瘤细胞的增殖, 对胃癌、直肠癌有尤其明显的抑制作用, 因此, 研究马铃薯中龙葵素含量的变化对马铃薯的安全食用和综

合利用有重大意义。目前, 在马铃薯龙葵素提取的研究中, 马铃薯块茎中龙葵素的提取用乙醇-乙酸双溶剂法^[5,11-15], 马铃薯块茎中 α -茄碱含量的测定用高效液相色谱法(HPLC)^[16-17]。在不同贮藏温度、光照和时间下马铃薯块茎肉质部分 α -茄碱含量的变化已有报道^[18], 但关于不同贮藏条件下马铃薯皮中龙葵素含量变化的报道尚少。笔者研究不同贮藏温度、光照和时间下马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量的变化,

收稿日期: 2013-05-09

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(11JJ3029); 农业部马铃薯产业技术体系(CARS-10-P19)。

作者简介: 张薇(1962-), 女, 教授, 主要从事应用化学研究。

* 通信作者(Corresponding author): 熊兴耀, 教授, 主要从事马铃薯栽培生理研究, E-mail: xiongxingyao@caas.cn。

旨在为马铃薯的贮藏、食用以及块茎中龙葵素的综合利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材 料

马铃薯块茎购自湖南省长沙市马王堆菜市场。

1.2 主要仪器与试剂

主要仪器为 HPG-280-BX 型光照培养箱和安捷伦1260 高效液相色谱仪(Agilent 科技有限公司)。

主要试剂为 α -茄碱(标样, Sigma 公司, 纯度 $\geq 99\%$)、乙醇(AR 95%)、冰醋酸(AR)、甲醛(AR 37.0%~40.0%)、乙腈(CP)、氨水(AR 25.0%~28.0%)、硫酸(AR 95.0%~98.0%)、甲醇(CP)、磷酸(AR) 等。

1.3 方 法

将马铃薯块茎洗净后放入光照培养箱(HPG-280-BX 型)贮藏。

试验考查不同贮藏时间(6, 12, 18 d)、贮藏温度(8, 15, 25℃)和光照(有或无)条件下马铃薯块茎中 α -茄碱含量的变化, 共设 9 个处理(表1)。重复 3 次。

1.3.1 溶液制备

(1)标准溶液及试验所用药品配制

标准溶液: 准确称取 0.0128 g α -茄碱标样, 用甲醇溶解, 并定容至 25 mL, 再分别量取 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 mL 于 10.0 mL 容量瓶中, 用色谱纯甲醇稀释定容。

试验所用药品: 5%硫酸溶液; 1%氨水溶液; 乙醇-乙酸混合溶剂(体积比 100: 30); 0.4%磷酸溶液等。

(2)样品溶液制备

称取按表 1 设计的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 处理的马铃薯块茎皮(约 2 mm 厚) 80.0 g, 切碎后移入圆底烧瓶, 加入乙醇-乙酸 (100: 30 (V: V)) 溶剂 200 mL, 用磁力搅拌器搅拌 15 min, 过滤, 将滤液装入圆底烧瓶, 滤渣装入索氏脂肪提取器, 安装装置, 然后调节恒温水浴锅温度到 55~65℃, 抽提 16 h。合并滤液减压浓缩至浸膏状, 用 5% 硫酸溶解, 过滤, 滤液中加入浓氨水调节 pH 至 10~11, 冷冻离心, 弃取溶液沉淀再用 1% 氨水洗涤至洗涤液澄清, 将沉淀自然干燥, 即得粗品样品。准确称取一定量的粗品样品用色谱纯甲醇溶解定容至 10 mL,

得按表 1 设计的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 处理的马铃薯块茎皮部分的 α -茄碱样品, 待 HPLC 测定。根据峰面积求出 α -茄碱含量。

有关计算公式: $P_i = A_i/A_s \times M_s/M \times 100\%$

P_i - α -茄碱 100%含量;

A_i -样品峰面积;

A_s -标样峰面积;

M_s -标样质量 g;

M -样品质量 g。

表 1 试验设计
Table 1 Experimental design

处理 Treatment	贮藏时间(d) Storage period	贮藏温度(℃) Storage temperature	光照 Light
1	6	8	有光照
2	6	15	有光照
3	6	25	有光照
4	6	8	无光照
5	6	15	无光照
6	6	25	无光照
7	6	15	有光照
8	12	15	有光照
9	18	15	有光照

注: 有光照指在光照培养箱的光照度为 6000 lx; 无光照指将马铃薯用纸盒包装后于光照培养箱中避光贮藏。

Note: Light was referred to potato incubated in an incubator at 6000 lx of intensity of illumination; no light referred to potato put into paper box and then incubated in an incubator.

1.3.2 马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量的 HPLC 测定

(1)色谱条件 高效液相色谱仪: 色谱柱(Unitary C18); 4.6 mm $\times$ 150 mm, 5 μ m; 流动相: 乙腈与 0.4%磷酸溶液的体积比 25: 75; 流速: 0.800 mL/min; 检测波长: 210 nm; 柱温: 30℃。

(2) α -茄碱标准品含量的测定: 按文献[18]方法进行测定。

(3)马铃薯块茎皮样品中 α -茄碱含量的测定: 取各样品溶液 50 μ L 进样, 在上述色谱条件下进行 HPLC 分析, 测定 α -茄碱含量。

2 结果与分析

2.1 标准品 α -茄碱的 HPLC 的测定

用 HPLC 测定标样的 α -茄碱, 出峰时间和分离

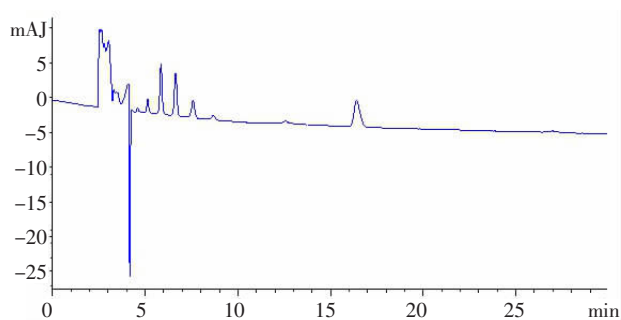
图 1 α -茄碱标样色谱图

Figure 1 Chromatograph of standard solanine sample

效果如图 1 所示。图 1 表明, α -茄碱在 1.3.2(1)色谱条件的保留时间约为 16.40 min, 分离较好。

2.2 贮藏温度对马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量的影响

按表 1 设计的 1, 2, 3, 4, 5, 6 处理马铃薯块茎皮中 α -茄碱的含量分别为 1.35%(图 2)、4.96%(图 3)、9.67%(图 4)、0%、0.703%、7.61%。光照条件下 8, 15, 25℃贮藏 6 d 的马铃薯块茎皮的外观均有明显的变绿现象, 8, 15℃看不出明显的发芽现象, 25℃已有明显发芽现象; 无光照

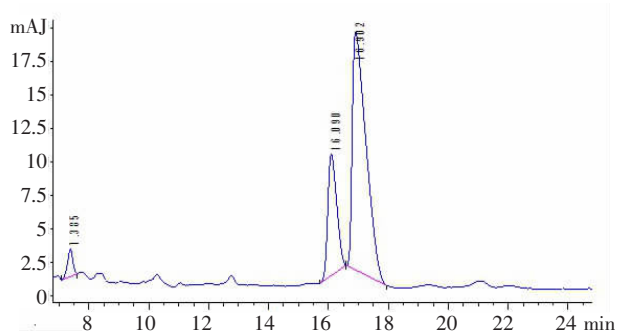
图 2 T_1 处理马铃薯样品的色谱图

Figure 2 Chromatograph of solanum solanine nigrum sample content under light at 8 °C for 6 days

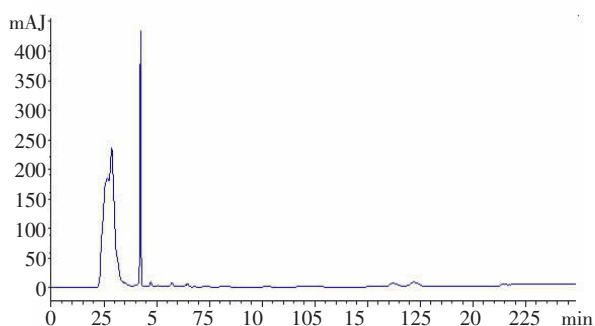
图 3 T_2 处理马铃薯样品的色谱图

Figure 3 Chromatograph of solanum nigrum sample content under light at 15℃ for 6 days

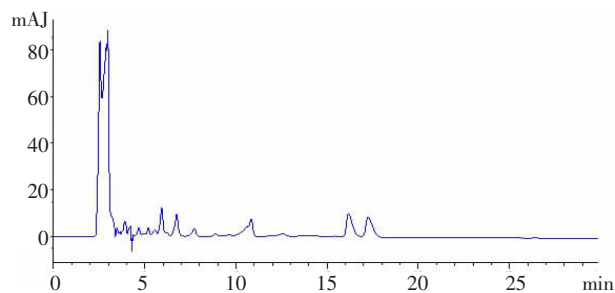
图 4 T_3 处理马铃薯样品的色谱图

Figure 4 Chromatograph of solanine nigrum sample content under light at 25 °C for 6 days

8, 15, 25℃贮藏 6~18 d 的马铃薯块茎皮的外观均没有明显的变化。

2.3 光照度对马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量的影响

在有光照条件下, 将马铃薯块茎分别置于温度 8, 15, 25℃下贮藏 6 d, 6 d 后按 1.3.1 (2) 得到的按表 1 设计的 1, 2, 3 号样品, 用高效液相色谱测定 α -茄碱含量, 1, 2, 3 号样品中 α -茄碱含量分别为 1.35%、4.96%、9.67%。在无光照条件下, 将马铃薯块茎分别置于温度 8, 15, 25℃下, 贮藏 6 d 后按 1.3.1(2) 得到的 4, 5、6 号样品, 用高效液相色谱测定 4, 5, 6 号样品 α -茄碱含量, α -茄碱含量分别为 0%、0.703%、7.61%。经光照培养处理 6 d 的马铃薯块茎从外观观察有明显的变绿或发芽现象, 无光照培养处理 6 d 的从外观上看不出明显变化。

用 HPLC 测定样品的 α -茄碱, 出峰时间和分离效果如图 2, 3, 4 所示。图 2, 3, 4 表明, 在此色谱条件下分离好。1, 2, 3, 4, 5, 6 号样品的测定结果说明, 同温度下在光照下贮藏的外观明显绿化的马铃薯皮中 α -茄碱含量均高于外观无绿化的, 在相同贮藏温度、相同贮藏时间下, 光照贮藏的马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量比没光照贮藏的马铃薯块茎皮中的 α -茄碱含量均高, 例如在 8, 15, 25℃时, 光照下马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量分别比无光照下马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量高 1.35%、4.05%、2.06%。当贮存温度低于 15℃时, α -茄碱含量变化不大, 但高于 15℃时, α -茄碱含量会随温度变化明显变化, 温度升高 α -茄碱含量增加。

2.4 贮藏时间对马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量的影响

在有光照条件下, 将马铃薯块茎试样置于温度 15℃下, 分别贮藏 6, 12, 18 d 后。光照条件下分别培养 6, 12, 18 d, 外观均明显的绿化, 18 d 有明

显的发芽现象。用高效液相色谱测定7, 8, 9号马铃薯块茎皮样品中 α -茄碱含量, 7号(温度为15℃光照下处理6d样品)中 α -茄碱含量为4.96%, 8号(温度为15℃光照下处理12d样品)中 α -茄碱含量为8.78%, 9号(温度为15℃光照下处理18d样品)中 α -茄碱含量为12.76%。用HPLC测定7, 8, 9号样品的 α -茄碱, 7, 8, 9号马铃薯块茎皮样品中 α -茄碱含量测定结果说明, 在相同贮藏温度、光照条件下, 随着贮藏时间变化马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量在变化, 例如在15℃时, 光照条件下贮藏18d α -茄碱含量是贮藏6d α -茄碱含量的2.5倍、是贮藏12d α -茄碱含量的1.5倍。

3 讨论

马铃薯块茎皮部分 α -茄碱含量与其贮藏温度、光照条件及贮藏时间、密切相关。改变贮藏温度及光照强度的实验结果表明, 升高温度及光照均能刺激马铃薯块茎皮部分 α -茄碱的合成, 其中光照影响更为显著; 改变贮藏时间的实验结果表明, 随着贮藏时间的延长, 马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量也明显增加。在有光照贮藏温度为8, 15, 25℃条件下处理6d的马铃薯块茎肉质样品中 α -茄碱含量分别为0.9556%, 3.923%, 7.520%; 在有光照15℃贮藏时间为6, 12, 18d条件下马铃薯块茎肉质中样品中 α -茄碱含量分别为3.923%, 6.187%, 9.257%; 在有光照、无光照25℃条件下处理6d的马铃薯块茎肉质中样品中 α -茄碱含量分别为7.520%, 4.665%^[18]。而在有光照贮藏温度为8, 15, 25℃条件下处理6d的马铃薯块茎皮样品中 α -茄碱含量分别为1.35%, 4.96%, 9.67%; 在有光照15℃贮藏时间为6, 12, 18d条件下马铃薯块茎皮样品中 α -茄碱含量分别为4.96%, 8.78%, 12.76%; 在有光照、无光照25℃条件下处理6d的马铃薯块茎皮样品中 α -茄碱含量分别为9.67%, 7.61%。数据表明相同贮藏条件下马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量均比马铃薯块茎肉质中 α -茄碱含量高许多。另外, 光照或无光照条件下, 马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量随着贮藏温度的变化情况与马铃薯块茎肉质中 α -茄碱含量随着贮藏温度的变化相一致。马铃薯块茎皮中 α -茄碱含量的变化可以说明马铃薯块茎皮中龙葵素含量的变化。因此,

若为了马铃薯安全食用, 必须抑制龙葵素的快速合成, 因此马铃薯块茎应在无光照8~15℃贮藏, 并要严格控制贮藏时间, 以避免龙葵素的快速合成, 绿化的马铃薯块茎应去皮食用。若要综合利用马铃薯块茎中的龙葵素, 例如进行抗癌实验等则马铃薯应在有光照、15℃以上、培养18d以上, 这样来刺激马铃薯块茎中的龙葵素快速合成, 提高马铃薯块茎中龙葵素的含量。

[参考文献]

- [1] 宋占先. 茄科类物质与马铃薯块茎形成的关系[J]. 西北植物学报, 1992, 1(2): 224-230.
- [2] 刘春华, 李春丽, 尹桂豪, 等. 马铃薯及其制品中龙葵素的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(7): 3519-3520.
- [3] 段光明, 刘加, 李砚. 马铃薯糖苷生物碱的生物学作用及开发利用[J]. 资源开发与市场, 1995, 11(2): 61-65.
- [4] 段光明, 冯彩萍. 马铃薯糖苷生物碱[J]. 植物生理学通讯, 1992, 28(6): 457-461.
- [5] 段光明, 宗会. 不同溶剂系统对马铃薯糖苷生物碱的提取效果[J]. 植物生理学通讯, 1993, 29(5): 365-368.
- [6] 霍权恭, 范璐. 储藏条件对马铃薯品质的影响[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2005, 26(6): 47-49.
- [7] 吴耘红, 江成英, 王拓一. 储藏条件对马铃薯渣中龙葵素含量影响的研究[J]. 农产品加工, 2008, 22(7): 144-146.
- [8] 李梅, 田世龙, 颜敏华, 等. 不同颜色PE食品包装袋对马铃薯绿化和龙葵素含量的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 1002-6630.
- [9] 段光明, 周小梅. 马铃薯糖苷生物碱对人血胆碱脂酶的抑制[J]. 生物化学杂志, 1994, 10(5): 575-579.
- [10] 王学工, 李守柔, 何为公, 等. 马铃薯类生物碱的提取及其对小鼠胚胎致畸作用的研究[J]. 中华妇产科杂志, 1993, 28(2): 73-75.
- [11] 张薇, 熊兴耀, 李霞. 马铃薯中龙葵素的提取方法[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2006, 32(6): 665-667.
- [12] 张薇, 文雄, 潘双银, 等. 微波辅助提取马铃薯龙葵素[J]. 园艺学报, 2008, 35(9): 1393-1396.
- [13] 喻朝阳, 王晓琳. 生物碱提取与纯化技术应用进展[J]. 化工进展, 2006, 25(3): 259-263.
- [14] 霍权恭, 朱之光, 周展明, 等. 马铃薯中配糖生物碱总量测定方法研究[J]. 分析试验室, 1996, 15(6): 39-41.
- [15] 范华均, 栾伟, 李攻科. 微波辅助提取/HPLC分析大蒜中的生物碱[J]. 分析测试学报, 2006, 25(3): 27-30.
- [16] 王守兰, 朱佳. 高效液相色谱法测定马铃薯中 α -茄碱含量[J]. 食品科学, 1999, 20(6): 60-61.
- [17] 肖文军, 李勤, 熊兴耀, 等. 高效液相色谱法分析马铃薯中 α -茄碱[J]. 分析化学, 2011, 39(9): 1459-1460.
- [18] 杨亮, 张薇, 高荣, 等. 储藏条件对马铃薯块茎肉质部分 α -茄碱含量的影响[J]. 作物研究, 2012, 26(5): 478-481.