

산 가수분해 방법에 의한 감자 glycoalkaloid성분의 정량성 검토

윤경순 · 변광인*
영남대학교 식품외식학부

Studies on Potato Glycoalkaloid Determination by Acid-hydrolysis Method

Kyung-Soon Yoon, Gwang-In Byun*

Department of Food Technology & Food Service Industry, Yeungnam University

Abstract

This paper was conducted to evaluate aglycones and carbohydrates produced by acid hydrolysis of three potato glycoalkaloids [(PGA); α -chaconine, α -solanine, and demissine] in potatoes. Standard solanidine and demissidine were dissolved in 1N HCl and then heated at 100°C for 10-120 min. Solanidine was rapidly decomposed during acid hydrolysis and one peak that was identified as solanthrene ($M^+ = 379$) by GC-MS was detected. The transformation solanidine to solanthrene was approximately 50% complete after 10 min, approximately 90% complete after 60 min and 100% complete after 120 min. Demissidine was hydrolyzed using the same method that was used to hydrolyze the solanidine. However, demissidine produced only one peak upon GC-MS ($M^+ = 399$) analysis and was found to be very stable at increased temperatures. Acid hydrolysis of α -chaconine, α -solanine and demissine resulted in the decomposition of α -chaconine and α -solanine to solanidine and solanthrene, respectively. Therefore, this hydrolysis method should not be utilized to produce PGA combining with solanidine as aglycone. The individual carbohydrates produced by the two PGAs by hydrolysis were very stable at increased temperatures; therefore, it was possible to quantify these PGAs based on calculation of the individual carbohydrate content. Conversely, because demissidine produced by the hydrolysis of demissine was extremely stable at increased temperatures, it was possible to quantify the PGA based on the aglycone produced by hydrolysis.

Key Words: potato, glycoalkaloid, solanidine, demissidine, gas chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry, aglycon

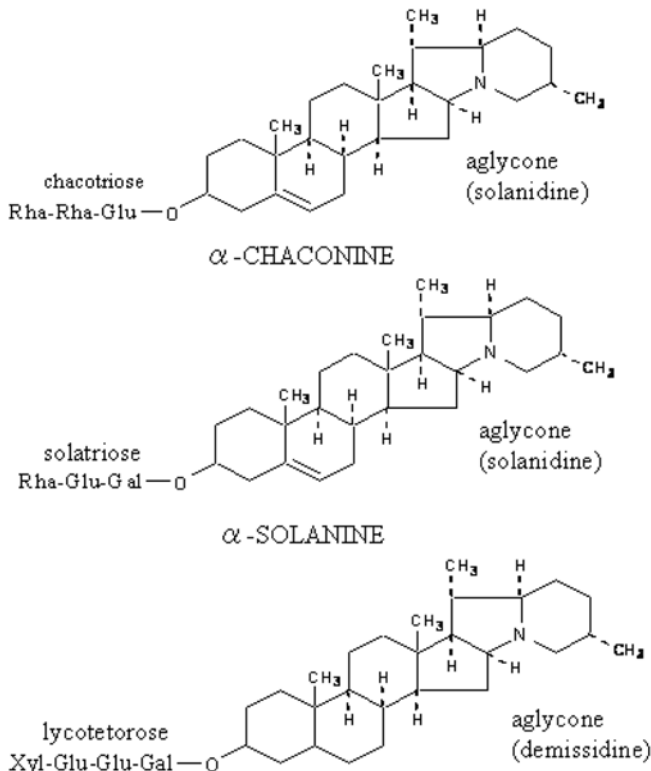
1. 서 론

감자(*Solanum tuberosum* L.)는 연간 약 3억 2천만 톤이 수확되고 있는 세계의 주요 농작물 중의 하나로서(FAOSTAT 2006), 단위 면적당 수확량이 많고 안정된 공급이 가능하기 때문에 세계 전반에 걸쳐 각종 요리 및 가공제품의 소재로 폭 넓게 이용되고 있다(Mondy 등 1967; Friedman & McDonald 1997).

감자는 덩이줄기의 외피층과 발아부분에 유독 물질인 감자 글리코알칼로이드(PGA; Potato glycoalkaloid)가 존재하며 이 물질을 한 번에 많은 양을 섭취하게 되면(총 PGA량의 20 mg% 이상) 설사, 복통, 구토 등의 위장 장애와 어지럼증, 졸음 및 가벼운 의식 장애의 증상을 나타낼 뿐 아니라, 드물게는 중추 신경계의 기능 저하에 의해 그 상태가 심각해지거나 때로는 사망 할 수 있다는 연구 보고가 있다(McMillan & Thompson 1979; Keeler 1986; Friedman & McDonald 1999a; Friedman & McDonald 1999b). 이

로 인해 식품 영양, 식품위생 분야에서는 PGA의 측정법이 중요시되고 있으며, 지금까지의 연구 보고에서는 박층 크로마토그래피법(TLC; Thin-Layer Chromatography) (Bennett 1966; Rozum 등 1969; Cadle 등 1978), 가스 크로마토그래피법(GC; Gas Chromatography)(Herbs 등 1975; King 1980; Gregory 등 1981), 고속 액체 크로마토그래피법(HPLC; High Performance Liquid Chromatography) (Bushway 등 1979; Crabbe & Fryer 1980), 액체 크로마토그래프 질량분석법(LC-MS; Liquid Chromatography-Mass Spectrometry)(Friedman & Levin 1992; Friedman 등 1994), Radio immunoassay법(Vallejo & Ercegovich 1978; Harvey 등 1985), X선 분석 등(Höhne 등 1966; Valverde 등 1993)이 보고되고 있다. 그러나, 분광법과 TLC 이외는 가격이 비싸고 또한 조작성에 문제가 제기되고 있어 가장 간단하고 단시간에 측정이 가능한 방법으로는 산가수분해법이 있다(Sinden 등 1978). 산가수분해법은 PGA에 염산이나 황산을 첨가하여 100°C의 조건에서 몇 분에서 2

*Corresponding author: Gwang-In Byun, Department of Food Technology & Food Service Industry, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea
Tel: 82-53-810-2952 Fax: 82-53-810-4668 E-mail: big2011@ynu.ac.kr



<Figure 1> Structure of potato glycoalkaloids evaluated in the present study. *Rha=rhamnose; Glu=glucose; Gal=galactose; Xyl=xylose.

시간 정도 가수분해를 하여 생성되는 산분해물을 추적하는 것으로, PGA의 정량이 가능하다. 그러나 지금까지 산분해법에 의한 PGA에 관한 연구보고는 정량적 연구가 대부분으로, 산 분해 과정중의 PGA의 변화 특히 아그리콘(aglycone)의 열안정성에 관한 연구보고는 없는 실정이다.

이에 본 연구는 먼저 *S. tuberosum*과 *S. andigena*(재배종)과 *S. acaule*(원종)의 PGA 즉, α -chaconine, α -solanine과 demissine(Figure 1)의 구성 아그리콘인 solanidine 및 demissidine의 산 분해에 의한 영향을 조사하였으며, 그와 동시에 표준품 α -chaconine, α -solanine, demissine을 이용한 동일한 방법으로 산 분해 반응을 시켜 이 과정 중 열안정성과 산 분해에 의한 alkaloid 분석에의 적용 가능 유무를 검토하여 이를 보고하고자 하였다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험 재료

표준품 solanidine(98%)은 MP Biomedicals, Inc (Ohio, USA), α -chaconine(95%), α -solanine(95%)과 demissidine(98%)는 Sigma사 (MO, USA)로부터 구입하여 사용했다. Demissine는 *S. acaule*의 외피층에서 PGA를 추출한 후, HPLC로 demissine를 분획하여 순수한 demissine을 정제 하였다(Kozukue 등 1999). Hexamethyl-

disilazane, trimethyl silyl chloride 과 pyridine(99.9%)은 Pierce Chemicals (Rockford, IL, USA)의 특급 시약을 사용하였으며, hydrochloric acid(35%), ammonia water(28%), chloroform(Deajung co ltd, Incheon, Korea) 및 ethanol(Merck, Darmstadt, Germany)도 특급 시약을 사용하였다. Hydrochloric acid 와 ammonia water는 1N의 것을, ethanol은 증류수를 이용하여 80%로 희석한 것을 실험에 사용하였다.

2. 실험 방법

1) Solanidine 및 demissidine 용액의 조제

용량이 10 mL인 유리 vial에 표준품의 solanidine(98%, MP Biomedicals, Inc, Ohio, USA) 및 demissidine (98%, Sigma, MO, USA)를 각각 1-2 mg을 넣고 1 N hydrochloric acid 2 mL를 첨가하여 내부 용액이 외부로 유출되지 않게 밀봉한 다음, 100°C의 항온기(TZ4SP, Dongwon Scientific Co, Busan, Korea)에서 10, 30, 60, 120분 동안 가수분해 처리하였다.

2) Solanidine 및 demissidine의 산 가수 분해물의 분석

산 분해 처리를 한 다음 반응 용기에 1 N 암모니아수(2 mL)를 첨가하여 중화시켰다. 이 반응 용액에 클로로포름(1 mL)을 첨가하여 충분히 교반시킨 다음 클로로포름 층이 투명하게 되는 시점을 기준으로 다른 층과 섞이지 않게 클로로포름층만을 모았다. 이 조작을 5회 반복하여 모은 클로로포름 용액을 30°C에서 감압 건조하였다. 이를 solanidine 및 demissidine의 산 가수 분해물 시료로 하였다.

3) α -chaconine, α -solanine, demissine의 산 가수 분해물 분석

α -chaconine, α -solanine, demissine(표준품) 0.5-2 mg을 2 mL의 vial에 넣고 1 N 염산을 1 mL 첨가하여 테플론 캡이 있는 뚜껑을 이용하여 100°C에서 10, 30, 60분 동안 가수분해 하였다. 일정 시간 경과 후, 이 반응 액에 1 N 암모니아수 1 mL 첨가하여 중화시켰다. 이렇게 생성된 아그리콘은 클로로포름을 첨가하여 2)의 방법과 동일하게 추출하였다(1회 1 mL: 총 5회 추출). 클로로포름 층은 30°C에서 감압 건조한 것을 클로로포름의 500 μ L를 이용하여 용해 시켰다. 이 용액 1-5 μ L를 GC 및 GC-MS에 직접 주입하는 방법으로 아그리콘을 분석하였다.

한편, 각 alkaloid의 당 조성의 분석은 아그리콘을 추출 후, 그 용액을 1 N 염산을 이용하여 pH 2로 조절한 것을 양이온 교환수지(IR-120, H+)와 음이온 교환수지(CG-400, HCOO-)로 충전된 컬럼을 통과시켜 탈염 처리하여 이를 감압 건조하였다.

이 시료에 pyridine/hexamethyldisilazane/trimethylchlorosilane(6/3/1, v/v)의 혼합 용액 100 μ L를 첨가하여

60°C에 10분간 가열처리 한 다음, 실온에서 12시간 방치하였다. 이와 같은 조작으로 얻어진 당의 TMS(trimethylsilyl) 유도체 용액(1-5 µL)을 GC로 분석하였다.

4) 가스 크로마토그래피(GC) 및 가스 크로마토그래피 질량분석기(GC-MS)

GC장치는 Hitachi-063형을, 검출기는 수소염 검출기를 이용하였다. 컬럼은 유리 컬럼(3 mm×2 m)에 3% 실리콘 GE SE-30(Chromosorb W AW DMCS 80 mesh; GL Science, Tokyo, Japan)이 충전된 것을 사용하였다. 컬럼 온도는 120°C에서 205°C까지 1분에 2°C씩 상승시키는 방법을 이용하였다. Injection 및 Detector의 온도는 각각 240°C와 270°C로 설정하였으며 캐리어 가스는 Helium gas, 유속은 40 mL/min의 조건으로 하였다. GC-MS의 장치는 Hitachi RUM-6 MG를 사용하였고, 컬럼 및 분석 조건은 GC와 동일한 조건으로 하였다. 질량분석기의 분석 조건은 매스스펙트럼의 전압: 20 eV, 이온 전원 온도: 200°C, 이온 가속 전압: 3.2 kV, emission current: medium으로 하였으며 매스 스펙트럼(m/z)의 범위는 0-500이었다.

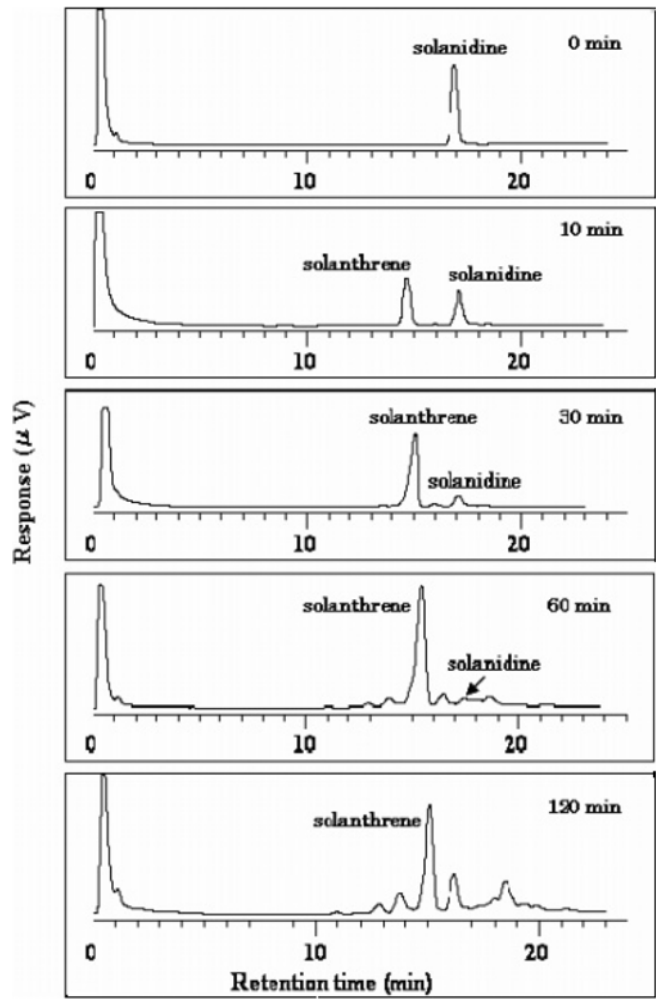
III. 실험 결과 및 고찰

1) 표준품 solanidine의 산 분해

(Figure 2)와 (Table 1)은 표준품의 solanidine을 Vial에 넣고 1 N 염산을 첨가하여 100°C에서 10, 30, 60, 120 분 동안 산 가수분해 처리한 다음 증화시켜 클로로포름으로 산분해물을 추출하여 GC로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 반응 10분 후부터 solanidine이 급속히 분해되었고 solanidine의 분해 산물로 추정되는 물질(solanthrene)이 형성되었다. 이러한 현상은 처리 시간의 증가함에 따라 solanthrene도 증가하였다. 이와는 반대로 solanidine은 현저하게 감소되어 120분 후에는 solanidine이 완전히 소실되었다. 이러한 결과로부터 GC의 크로마토그램 상에서 검출된 2개의 피크를 분류하기 위하여 GC-MS를 이용한 산분해 처리 10분 후에 검출된 2개의 피크에 대한 매스 스펙트럼(MS) 해석을 하였다(Figure 3).

GC분석에서 17분경에 검출된 피크의 MS(Figure 3-A)에서는 solanidine의 분자 이온 피크(M⁺=397)가 검출되었고, 또한 solanidine으로 추정되는 fragment ion(204, 150)도 검출되었다. 한편, 새롭게 생성된 피크(14.5분)에서는 solanthrene의 분자 이온 피크(M⁺=379)가 검출되었고(Figure 3-B), 그 외에도 204와 150의 fragment ion도 검출되었다.

이러한 결과들로부터 solanidine는 산 분해 처리에 의해 급속히 분해되었고 분해산물인 solanthrene이 생성되었다. 이 반응(solanidine-solanthrene)은 높은 온도와 시간에 따라 반응이 진행되었다.



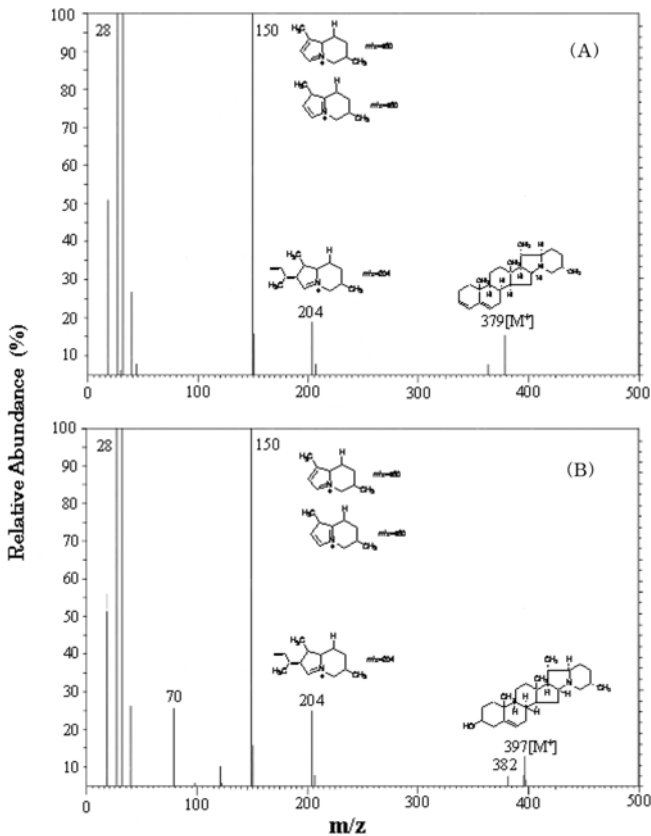
<Figure 2> Gas chromatograms of decomposition of solanidine by heat treatment at 100°C. Conditions, column temp; 120°C programming to 205°C at 2°C/min.

<Table 1> The remaining percent (%) of solanidine by heat treatment*

Time of heat treatment (min)	Solanidine (%)	Solanthrene (%)
0	100	0
10	43.2	56.8
30	10.9	89.1
60	3.3	96.7
120	0	100

*Standard solanidine was acid-hydrolysed by 1N-HCl at 100°C.

한편 solanidine을 산 분해하였을 경우, 어떠한 경로를 통하여 solanthrene이 생성되는지는 불분명하나, solanidine의 스테로이드 골격인 C5와 C6의 결합이 double bond (C=C)로 이루어져 있기 때문에 기저 상태(ground-state)에서는 이중 결합의 π전자가 여기하지 않아 안정한 상태를 유지하지만 산이나 열처리에 의해 이중 결합의 π전자에 여기가 생겨 불안정하게 되는 것으로 추측된다. 그 결과 그 부근에 이중 결합을 하나 더 가지는 공역이중 결합으로 이행

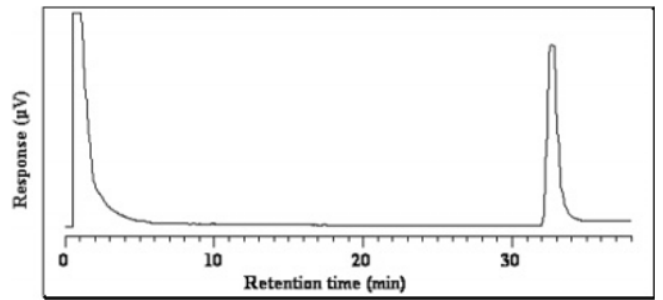


<Figure 3> Mass spectra of solanthrene (A) and solanidine (B) on gas chromatogram.

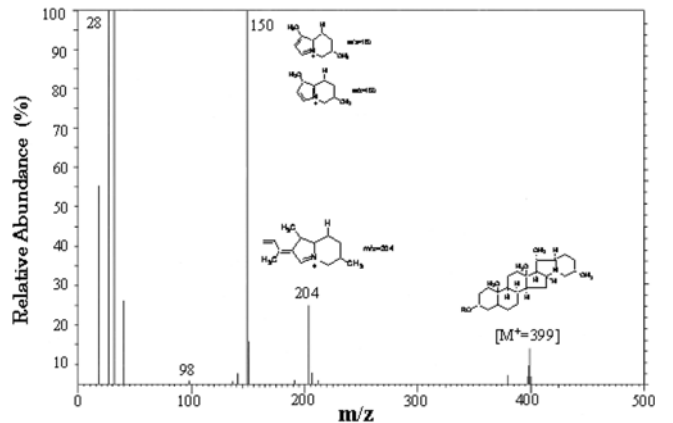
하여 안정화하려는 결과로 solanthrene이 생성된 것으로 추측된다. 결론적으로 이상의 결과로부터 solanidine을 공통의 아그리콘으로 하는 PGA의 정량에는 산 분해에 의해 생성되는 아그리콘을 지표로서 정량하는 방법에는 문제를 일으킬 수 있는 가능성이 있음을 알 수 있었다.

2) 표준품 demissidine의 산 분해

Demissidine(표준품)을 solanidine와 같은 방법으로 가수분해 하여 GC 및 GC-MS로 분석한 결과, solanidine의 경우와 다르게 GC의 크로마토그램상에서는 demissidine의 단일 피크만이 검출되었고 solanthrene은 검출되지 않았다 <Figure 4>. 또한 GC-MS를 이용한 분석에서도 demissidine ($M^+=399, 204, 150$)만이 검출되었다 <Figure 5>. 이러한 결과는 demissidine이 산 가수분해에 의한 분해는 일어나지 않는다는 것을 증명하는 것이다. 이러한 사실로부터 demissidine을 아그리콘으로 하는 PGA의 demissidine, commersonine, dehydrocommersonine등의 함량 측정에는 이용이 가능하리라 생각된다. 이 demissidine은 열에 안정한 이유는 불명확하지만 solanidine의 골격과는 다르게 스테로이드 골격의 C5와 C6사이의 결합이 single bond인 것에 기인하고 있는 것으로 추측하고 있다.



<Figure 4> Gas chromatogram of demissidine acid-hydrolyzed with 1 N-HCl for 60mins at 100°C.

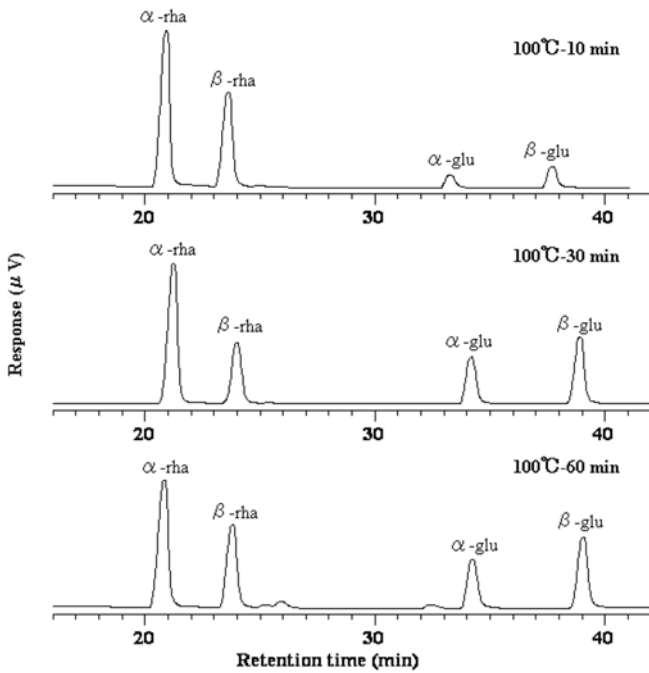


<Figure 5> Mass chromatogram of demissidine.

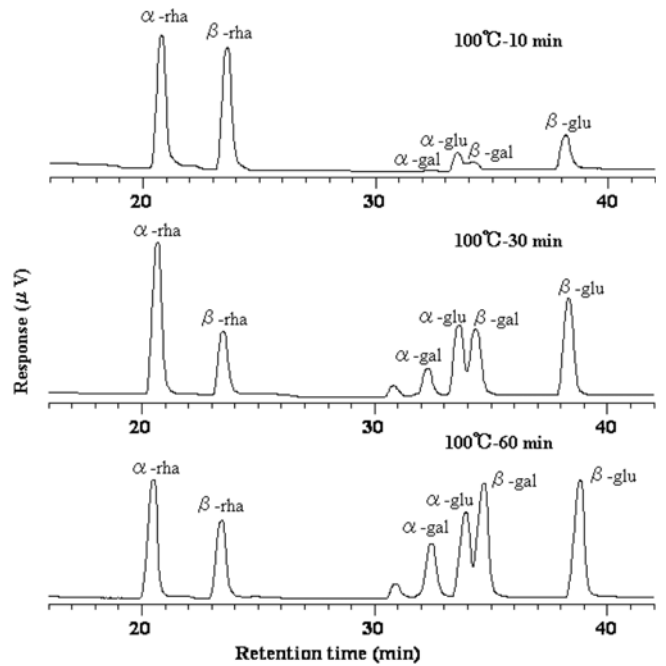
3) 표준품 α-chaconine, α-solanine 및 demissidine의 산 분해

표준품 α-chaconine, α-solanine 및 demissidine을 실험 3)과 동일한 방법으로 산 분해하여 각각의 아그리콘과 배당체의 당 조성을 분석하였다. α-chaconine과 α-solanine의 아그리콘은 모두 공통의 아그리콘(solanidine)을 가지고 있었으며, 가수분해 과정에서 solanidine은 감소하였고 그 반대로 solanthrene은 증가 하였다. 이 현상은 solanidine의 산분해의 결과와 일치하였다. Demissidine은 산분해에 의해 아그리콘인 demissidine만이 검출되었고 처리시간이 경과함에 따라 그 양도 증가하여 처리 60분 후에 최대량에 이르렀다. 따라서 demissidine을 아그리콘으로 하는 PGA는 산가수분해법을 이용하여 demissidine을 지표로서 정량이 가능하리라 사료된다.

α-chaconine과 α-solanine를 산 가수분해하여 생성되는 배당체를 TMS화 시약으로 TMS-유도체로 만든 다음 GC로 분석한 것을 <Figure 6>에 나타내었다. α-chaconine은 반응10분 후에 rhamnose와 소량의 glucose가 검출되었으나 30분 후에는 glucose가 확연하게 검출되었다. 분해 반응 60분 후에는 rhamnose와 glucose의 몰비(molar ratio)가 2:1로서 α-chaconine의 배당체 당조성의 이론 몰비(molar ratio)와 일치하였다(Rayburn 등 1994;



<Figure 6> Gas chromatograms of TMS derivatives of sugars separated from α -chaconine during acid-hydrolysis with 1 N-HCl at 100°C for 10, 30 and 60 mins. Conditions: column temp; programming from 120°C to 205°C at 2°C. *rha=rhamnose; glu=glucose; gal=galactose.



<Figure 7> Gas chromatograms of TMS derivatives of sugars separated from α -solanine during acid-hydrolysis with 1 N-HCl at 100°C for 10, 30 and 60 min. Conditions: column temp; programming from 120°C to 205°C at 2°C. *rha=rhamnose; glu=glucose; gal=galactose.

Friedman & McDonald 1997; Friedman & McDonald 1999; Kozukue 등 1999). 산 분해 방법에 의하여 α -chaconine의 당 결합 방식이 rhamnose-glucose-solanidine으로 이루어져 있다는 것도 분명하게 확인 할 수 있었다. 또한 α -solanine은 <Figure 7>에서 나타내고 있듯이 분해 반응 10분 후에 rhamnose, glucose와 galactose가 검출되었고 그 양적 관계는 rhamnose>glucose>galactose의 순이었다. 분해 30분 후에는 glucose와 galactose가 증가하였고 분해 60분후에는 rhamnose: glucose: galactose의 몰비(molar ratio)가 1:1:1이 되어 α -solanine의 이론적인 몰비(molar ratio)와 일치하였다 (Bushway 등 1979; Rayburn 등 1994; Friedman & McDonald 1999; Kozukue 등 1999). 이상의 결과들로부터 α -solanine은 산 분해 반응 60분 후에 완전하게 아그리콘의 당쇄 결합이 절단 되어 유리당이 생성되었으며 이 분해 온도에서는 구성 당이 안정하다는 것도 알 수 있었다.

이상의 결과들로부터 α -chaconine과 α -solanine의 산 분해 반응에서 생성되는 아그리콘은 불안정하고 산 분해 반응 중 solanthrene으로 변화되기 때문에 생성된 아그리콘의 양으로 PGA를 정량하는 것은 불가능하였다. 한편, 분해에 의해 생성된 당을 지표로 하여 PGA량을 측정하는 것은 가능하리라 판단되며, 산 분해 과정에서 생성된 당은 안정하다는 것을 알 수 있었다.

IV. 요약

본 연구는 재배종 감자 덩이줄기에 존재하는 glycoalkaloid (PGA) 중 특히 α -chaconine, α -solanine, demessine을 산가수분해 처리하여 분해 생성물인 아그리콘 및 배당체를 분석하는 방법으로 PGA의 정량 가능 유무를 조사하였다.

1. 표준품의 solanidine을 1 N-HCl로 가수분해하면 산 가수분해 반응 10분 후부터 solanidine이 급속하게 감소하였고 새로운 피크가 급증하였다. 이 피크를 GC-MS로 분석한 결과, 분자 이온 피크($M^+=379$)가 검출되어 이 물질을 solanthrene으로 분류하였다. 이 solanidine-solanthrene의 반응은 시간의 경과에 따라 진행되었다.

2. 표준품의 demissidine을 solanidine과 같은 방법으로 가수분해하여 GC-MS로 분석한 결과, solanidine의 경우와는 상이하게 solanthrene은 검출되지 않았고 demissidine ($M^+=399, 204, 150$)의 피크만이 검출되었다. 이로써 demissidine은 산 가수분해 처리에 의한 분해가 일어나지 않는 것을 추측 할 수 있었다.

3. α -chaconine, α -solanine, demessine를 산분해하면 α -chaconine과 α -solanine은 solanidine에서 solanthrene으로 분해 반응이 일어났다. 이 두 물질의 아그리콘인 solandine을 측정하는 방법으로는 PGA량을 산출하는 것은 불가능하리라 생각된다. 그러나 산 분해에 의해

생성된 배당체는 매우 안정하여 이 배당체의 당함량을 측정하여 이 두 물질의 PGA 함량을 산출하는 것은 가능하였다. demissine는 산 분해에 의해 생성된 아그리콘(demissidine)은 매우 안정하여 생성된 아그리콘의 양으로부터 demissine 함량을 산출하는 것은 가능하였다.

■ 참고문헌

- Bennett RD, Heftmann F. 1966. Separation of closely related steroids by an improved technique for continuous development of thin-layer chromatograms. *J. Chromatogr*, 21(3):488-490
- Bushway RJ, Barden ES, Bushway AW, Bushway AA. 1979. High-performance liquid chromatographic separation of potato glycoalkaloids. *J. Chromatogr*, 178(2):533-541
- Cadle LS, Stelzig DA, Harper .L, Young RJ. 1978. Thin-layer chromatographic system for identification and quantification of potato tuber glycoalkaloids. *J. Agric. Food Chem*, 26(6):1453-1454
- Crabbe PG, Fryer C. 1980. Rapid quantitative analysis of solasodine, solasodine glycosides and solasodine by high-pressure liquid chromatography. *J. Chromatogr*, 187(1):87-100
- Friedman M, Levin CE. 1992. Reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of potato glycoalkaloids and hydrolysis products on acidic columns. *J. Agric. Food Chem*, 40(11):2157-2163
- Friedman M, Levin CE, McDonald GM. 1994. α -tomatine determination in tomatoes by HPLC using pulsed amperometric detection. *J. Agric. Food Chem*, 42(9):1959-1964
- Friedman M, McDonald GM. 1997. Potato glycoalkaloids: chemistry, analysis, safety, and plant physiology. *Critic Rev Plant Sci*, 16(1):55-132.
- Friedman M, McDonald GM. 1999. Postharvest changes in glycoalkaloid content of potatoes. In *Impact of Processing on Food Safety*; Jackson, L.S., Knize, M.G., Morgan, J.N., Eds.; Plenum: New York. pp 121-143
- Friedman M, McDonald GM. 1999. Steroidal glycoalkaloids. In *Naturally Occurring Glycosides: Chemistry, Distribution and Biological Properties*; Ikan, R./Ed.; Wiley: New York. pp 311-342
- Gregory P, Sinden SL, Tingey WM, Chassin DA. 1981. Glycoalkaloids of wild, tuber-bearing Solanum species. *J. Agric. Food Chem*, 29(6):1212-1215
- FAOSTAT data. 2006. Agricultural data found <http://faostat.fao.org/fapstat/>
- Harvey MH, Morris BA, McMillan M, Marks V. 1985. Measurement of potato steroidal alkaloids in human serum and saliva by radio immunoassay. *Hum. Toxicol.*, 4(5):503-512
- Herbs SE, Fitzpatrick TJ, Osman SE. 1975. Separation of potato glycoalkaloids by gas chromatography. *J. Agric. Food Chem*, 23(3):520-523
- Höhne E, Schreiber K, Ripperger H, Worch HH. 1966. Solanum alkaloids. IX. X-ray structure analysis of demissidine hydroiodide for the absolute configuration of solanidanes and 22, 26-iminocholestane at C-22. *Tetrahedron*, 22(2):673-678
- King RR. 1980. Analysis of potato glycoalkaloids by gas chromatography of alkaloid components. *J. Assoc. Off. Anal. Che*, 63(6):1226-1230
- Kozukue N, Misoo S, Yamada T, Kamijima O, Friedman M. 1999. Inheritance of morphological characters and glycoalkaloids in potatoes of somatic hybrids between dihaploid solanum acaule and tetraploid solanum tuberosum. *J. Agric. Food Chem*, 47(10):4478-4483
- Keeler RE. 1986. Teratology of steroidal alkaloids. In *The Alkaloids. Chemical and Biological Perspectives* Pelletier, S.W., Ed.; Wiley: New York. pp 389-425
- McMillan M, Thompson JC. 1979. An outbreak of suspected solanine poisoning in schoolboys. Examination of criteria of solanine poisoning. *Q.J. Med.* 48(2):227-243
- Mondy NI, Owens-Mobley E, Gedde-Dahl SB. 1967. Influence of potassium fertilization on enzymatic activity, phenolic content and discoloration of potatoes. *J. Food Sci*, 32(4):378-381
- Rayburn JR, Bantle JA, Friedman M. 1994. Role of carbohydrate side chains of potato glycoalkaloids in developmental toxicity. *J. Agric. Food Chem*, 42(7):1511-1515
- Rozumek KE. 1969. Thin-layer chromatographic separation of tomatidenol, solasodine and soladulcidine and yamogenin, diosgenin and tigonin. *J. Chromatogr*, 40(1):97-102
- Sinden SL, Schalak JM, Stoner AK. 1978. Effects of day length and maturity of tomato plants on tomatine content and resistance to Colorado potato beetle. *J. Food Sci*, 103(5):596-600
- Vallejo RP, Ercegovich CD. 1978. Analysis of potato for glycoalkaloid content by radioimmunoassay (RIA). In: *Methods and Standards for Environmental Measurements*, Publication 519, National Bureau of Standards, Washington. D.C, 333-340
- Valverde M, Lavaud C, Boustie J, El Badaoui H, Muguest B, Henry M. 1993. Solamargine: the main glycoalkaloid from the fruits of Solanum paludosum. *Planta Med*, 59(5):483-484