

亞麻氰甙(Cyanogenic Glycoside)去毒處理之探討

陳環斌

摘 要

亞麻籽具有豐富保健物質，國內亞麻籽進口量有逐年增加趨勢，由於含有毒性潛在物質~氰甙化合物，當亞麻籽經由咀嚼過程中或體內腸道菌群存在，均與 β -葡萄糖苷酶產生水解作用，釋放氰化氫(Hydrogen Cyanide)，會增加食用者中毒之風險。本文就亞麻籽氰甙成分含量、亞麻 β -葡萄糖苷酶活性及去毒處理方法介紹，讓國人對亞麻氰甙化合物去毒方式有進一步的了解，降低氰化氫中毒風險。

前 言

亞麻(*Linum nutitatisimum L.*)英名 flax，為亞麻科(屬)之一年生草本植物，亦是世界上最古的纖維作物之一。目前國內無栽培面積，經稅務署統計資料查詢系統 101 年國內進口 1,582 噸之亞麻籽，有逐年增加趨勢，主要其種子(flaxseed 或 linseed)富含油脂(包含 α -次亞麻油、亞麻油酸、油酸)、膳食纖維、蛋白質、木酚素及果膠等營養成分物質兼具保健功效，但也含有毒性潛在物質~氰甙(Cyanogenic glycoside)，有限制亞麻籽及亞麻籽粕在食品及單胃動物飼料利用之疑慮。基本上氰甙本身並無任何毒性，當亞麻籽經由生物體咀嚼過程中或生物體腸道菌群存在，均會與 β -葡萄糖苷酶產生水解作用，使氰甙化合物分解及釋放氰化氫(Hydrogen Cyanide)，會增加食用者中毒之風險。所以氰甙化合物中毒風險，完全取決於氰甙化合物降解成有毒氰化氫或氫氰酸(Hydrocyanic acid)量之多寡。有鑒於此，這些以氰甙形式存在之毒性潛在化合物，必須於食用前有效管控去除或破壞氰甙，甚至抑制 β -葡萄糖苷酶的活性以避免釋出氫氰酸，因此，如能深入探討亞麻氰甙化合物去毒處理，以降低氰化物中毒的風險，提供國人利用亞麻籽之參考。

內 容

一、亞麻籽氰甙成分含量

亞麻籽中所含氰甙種類主要為雙糖苷類型(Cyanogenic disaccharide)-Linustatin (簡稱 LN)、Neolinustatin (簡稱 NN)，含有少量單糖苷類型(Cyanogenic monosaccharide)-Linamarin，有些品種則無含 Linamarin (Oomah *et al.*, 1992; Irena, 1998)，對熱十分穩定。其氰甙種類隨之品種、籽實成熟度不同而變化，而氰甙含量亦受氣候、季節及品種影響。成熟亞麻籽每 100 克氰甙化合物含量 402~550 mg (表 1)，大部分為雙糖苷占總氰甙含量(比率)範圍介於 365~550 mg (92%~100%)；其中 Linustatin 含量(比率)占總氰甙含量約 213~352 mg (54~76%)，Neolinustatin 含量(比率) 91~203 mg (19~36%)，此外，含單糖苷類型 Linamarin，其含量占總氰甙含量(比率)範圍介於 0~31.9 mg (0~8%)，其熔點為 139~141°C，外觀顏色為無色結晶體而 Linustatin 及 Neolinustatin 為雙糖苷(Cyanogenic disaccharide)，熔點分別為 123~125°C、190~192°C，外觀顏色為無色結晶體(孫和許，2007)。

表 1. 在不同亞麻品種中籽實氰甙含量

Table 1. Cyanogenic Glucoside Content of Flax Cultivars

| cultivar | cyanogenic glucosides, mg/100 g of seed | | | total |
|-----------|---|------------------------|------------------------|--------------------------|
| | linamarin | linustatin | neolinustatin | |
| Andro | 16.7 ± 3.8 ^{cd} | 342 ± 38 ^a | 203 ± 24 ^a | 550 ± 53 ^a |
| Flanders | 13.8 ± 3.7 ^d | 282 ± 55 ^c | 147 ± 22 ^{bc} | 432 ± 47 ^{cde} |
| AC Linora | 19.8 ± 5.4 ^{bcd} | 269 ± 28 ^c | 122 ± 20 ^d | 402 ± 51 ^{def} |
| Linott | 22.3 ± 8.2 ^{bcd} | 213 ± 29 ^e | 161 ± 25 ^b | 396 ± 54 ^{ef} |
| McGregor | 25.5 ± 4.0 ^{abc} | 352 ± 56 ^a | 91 ± 19 ^e | 464 ± 76 ^{bc} |
| Noralta | 20.3 ± 3.4 ^{bcd} | 271 ± 34 ^c | 163 ± 18 ^b | 455 ± 50 ^{bcd} |
| NorLin | ND | 295 ± 46 ^{bc} | 201 ± 37 ^a | 496 ± 81 ^b |
| NorMan | ND | 231 ± 63 ^{de} | 135 ± 37 ^{cd} | 365 ± 97 ^f |
| Somme | 27.5 ± 12.1 ^{ab} | 322 ± 46 ^{ab} | 149 ± 25 ^{bc} | 489 ± 78 ^b |
| Vimy | 31.9 ± 8.4 ^a | 262 ± 31 ^{cd} | 115 ± 21 ^d | 409 ± 54 ^{cdef} |

^a Means ± SD in a column followed by the same letter are not significantly different by Duncan's multiple range test at 5% level. Each value is the mean of six samples (duplicate injections of three extractions) analyzed individually. ND, not detected.

(Oomah *et al.*, 1992)

二、亞麻 β-葡萄糖苷酶活性

氰甙本身不呈現毒性，當亞麻籽可能受到外界潛在危險(如動物採食咀嚼)時，作物組織結構遭到破壞，受先氰甙受到與其共存的水解酵素反應，生成氰醇(α-Hydroxynitrile)，氰醇化合物不穩定，可自行分解或經由氰醇酶(α-Hydroxynitrile

lyase)，產生 HCN 引起中毒。所以 Yamashita 等人(2007)利用在不同溫度 20~200 °C 處理之下亞麻粉釋放 HCN 量，推估不同溫度下 β -葡萄糖苷酶活性大小，結果(圖 1)發現在 120°C 之 HCN 釋放量減少約 150 $\mu\text{g/g}$ ，顯示 β -葡萄糖苷酶在 120°C 時會產生變性(denaturation)。此外，以不同來源水解酵素(不添加、Linamarase from butter bean、甜杏仁 β -glucosidase 及內生水解酵素)添加至熱壓(製程溫度 120°C)、冷壓(製程溫度 50°C)、新鮮等三種亞麻粉，顯示不添加水解酵素、添加 Linamarase、添加 β -glucosidase 在熱壓亞麻粉釋放 HCN 量極少量 2.5~7.9 $\mu\text{g/g}$ 而添加新鮮亞麻粉則 HCN 釋放 400.3 $\mu\text{g/g}$ 大於冷壓亞麻粉之釋放量，顯示冷壓及新鮮亞麻粉去毒過程本身已含足夠水解酵素而熱壓材料具較少活性水解酵素，同時其對亞麻氰甙具有較強之專一性(specificity)。

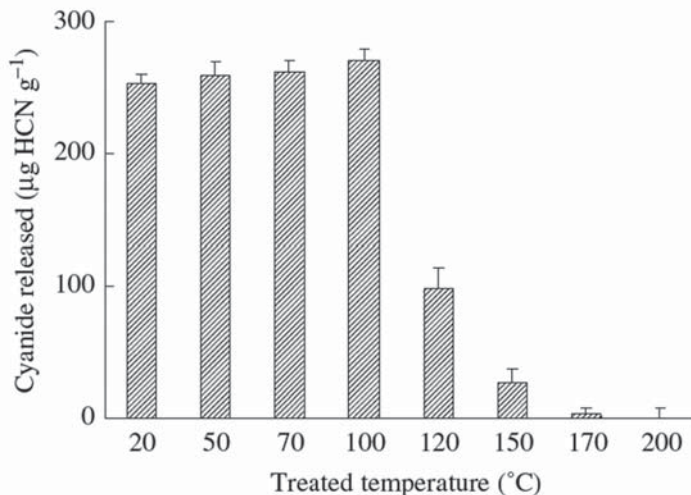


圖 1.亞麻籽在不同溫度之下 HCN 釋放量(引自 Yamashita *et al.*, 2007)。

二、亞麻氰甙去毒處理

常用的亞麻籽去毒處理方法有烘乾法、水煮法、蒸煮法、微波法、溶劑法、壓熱法、微生物法以降解亞麻籽中氰甙化合物，減少攝食亞麻籽食物之氰化物中毒的風險。

(一)烘乾法(Roasting)

烘乾法為傳統加熱去毒處理，亞麻籽粉碎後經溫度為 110、120、130°C 烘烤，烘烤時間為 5、10、15、20、25 min 時，如圖 2 顯示烘烤初期 10 min 內 HCN 轉化率較快，其因於升高溫度可以使 β -葡萄糖苷酶活性增加，加速使氰甙轉化為 HCN，當 20 min 時 120、130°C 烘烤下 HCN 轉化率幾乎下降為零，最大去毒率僅為 37.6%。由於 120°C 以後，由於蛋白質及黏多醣變性使得烘乾亞麻籽粉表面形成一層硬殼及持續高溫下使其水分降低，阻礙 HCN 揮發(HCN 沸點 26°C)及轉化，使其去毒效果較差(楊等人, 2008)。

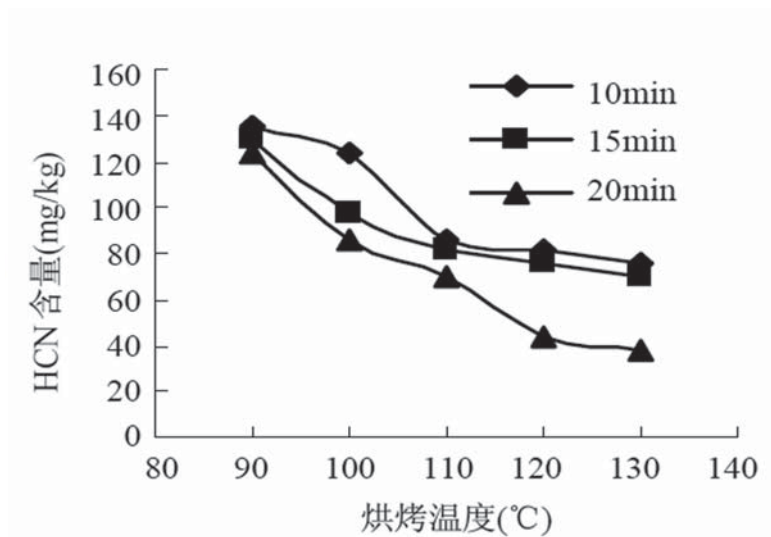


圖 2.不同烘烤時間對於亞麻籽 HCN 含量的影響(引自楊等人, 2008)。

(二)水煮法(Water Boiling)

亞麻籽中氰甙可用水浸提(Leaching)，經 β -葡萄糖苷酶或弱酸水解成 HCN，氰甙的浸提擴散速率受當時浸提液中黏多醣有關。楊等人(2008)指出亞麻籽與溶液水重量比 1:20 以後氰甙去毒量變動不變，而 1:5 時浸提液中溶出黏多醣濃度增大阻礙氰甙的擴散速率。從圖 3 中顯示溫度在 60~80°C 內去毒曲線平緩，表示 HCN 去毒率變化不明顯；而當在 90~100°C 內曲線成極速下降，以 100°C 為最佳水煮溫度，另分別由 10、15、20 min 為水煮時間，由 HCN 含量曲線發現 20 min 為最佳水煮時間。

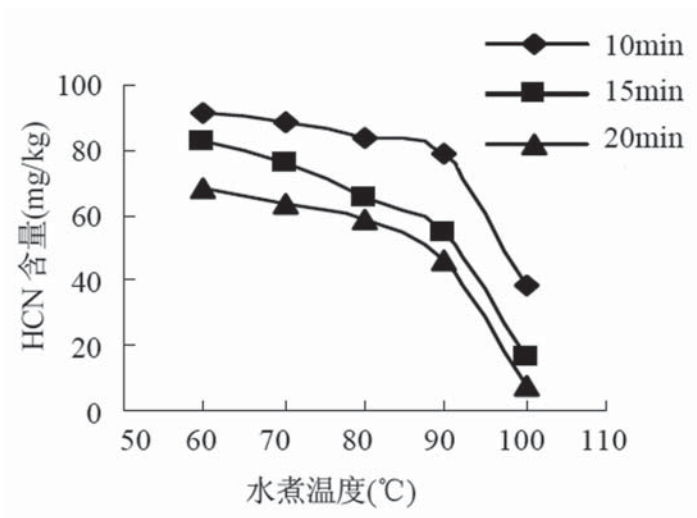


圖 3.不同水煮溫度對亞麻籽 HCN 含量的影響(引自楊等人, 2008)。

(三)蒸壓法(Autoclaving)

蒸壓法是一種在高溫高壓蒸汽滅菌鍋中進行去毒處理方式，壓力在 16.5 kg/cm²，圖 4 顯示當處理溫度由 105°C 提高 110°C HCN 去毒速率增大，可能是高壓作用也能使氰甙化學結構改變及隨溫度升高水蒸氣增多，可以促進 β-葡萄糖苷酶反應或提高其傳送 HCN 能力(李, 2006；楊等人, 2008；Feng *et al.*, 2003)。

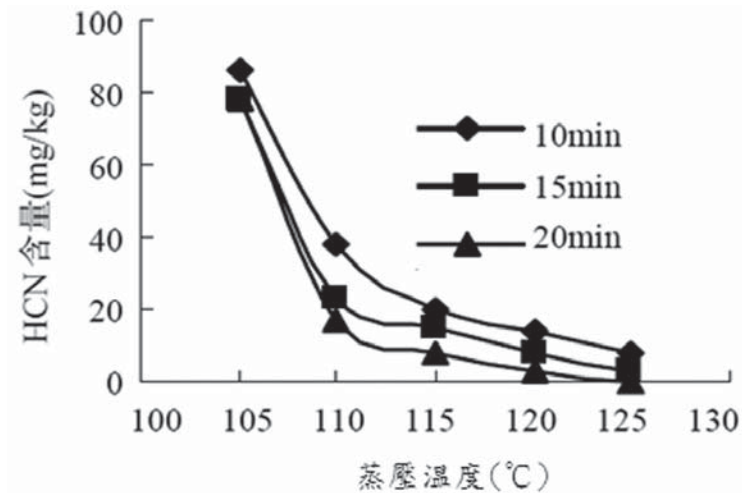


圖 4.不同蒸壓溫度對亞麻籽 HCN 含量的影響(引自楊等人, 2008)。

(四)微波法(Microwave)

微波法加熱與傳統由外而內的方式不同，藉微波具選擇性吸收特性可將極性物質隨著磁場的振盪而來回碰撞，互相摩擦而產生熱，所以水分吸收能量最快且升溫較快，激發 β -葡萄糖苷酶的活性，迅速將氰甙降解成 HCN 與水蒸氣釋放。此外，其加熱方式為使物質內外同時加熱與烘烤方式由外而內不同，這樣使亞麻籽加熱外表面不會先形成焦糊堅硬的外殼，HCN 與水蒸氣容易釋放(李, 2006)。利用輸出功率為 750 W、頻率 2450 Hz 的家庭用微波爐，將 200 g 亞麻籽粕以最大輸出功率加熱 4 min 後氰甙去毒率為 82~89.64% (李, 2006；楊等人, 2008；Feng *et al.*, 2003)。

(五)微生物發酵法(fermentation)

發酵法是利用微生物(黴菌、釀酒酵母菌、乳酸桿菌)在發酵過程中產生少量 β -葡萄糖苷酶，參與氰甙去毒反應過程，但微生物所生產酶活性較低，所以經 48 小時發酵，去毒率僅 59.01~65.9%，去毒效果較其他處理較差(李, 2006；Lambri *et al.*, 2013)。

結 語

亞麻氰甙(Cyanogenic Glycoside)去毒處理過程需考慮 β -葡萄糖苷酶活性因溫度增加，提高氰甙去除率，但不可以超過 120°C，否則產生變性(denaturation)；在 β -葡萄糖苷酶來源以亞麻內生酵素對亞麻氰甙具有較強專一性(specificity)，可加速氰甙去除。另外，除在提高溫度增加酶活性外，水蒸氣的存在可以促進酶反應或提高傳送 HCN 的能力。綜合考慮各方面的因素，去毒方法以蒸壓法(Autoclaving)可氰甙短時間內完全去除，其次為水煮法在 100°C、浸提時間 20 min，去除率可達 93.71%，而烘乾法、微波法及微生物發酵法去除率較差。

參考文獻

1. 李次力、繆銘 2006 亞麻籽粕不同脫毒方法的比較研究 食品科學 27(12): 280-282。
2. 楊宏志、孫偉潔、鐘運翠 2008 四種對於亞麻籽脫毒效果的研究 食品科學 29: 245-248。

3. 孫蘭萍、許暉 2007 亞麻籽生氰糖苷的研究進展 中國油脂 32(10): 24-27。
4. Feng, D., Y. Shen and E. Chavez. 2003. Effectiveness of different processing methods in reducing hydrogen cyanide content of flaxseed. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 83(8): 836-841.
5. Irena, N. S. 1998. Cyanogenic glucosides in *Linum usitatissimum*. *Phytochemistry*. 49: 59-63.
6. Lambri, M. D. Fumi, A. Roda and D. M. Faveri. 2013. Improved processing methods to reduce the total cyanide content of cassava roots from Burundi. *African Journal of Biotechnology*. 12: 2685-2691.
7. Oomah, B. D., G. Mazza and E. O. Kenaschuk. 1992. Cyanogenic compounds in flaxseed. *J. Agric. Food Chem.* 40: 1346-1348.
8. Yamashita, T., T. Sano, T. Hashimoto and K. Kanazawa. 2007. Development of a method to remove cyanogen glycosides from flaxseed meal. *International journal of food science and technology*. 42(1): 70-75.