

不同处理方法降低亚麻籽中氰化氢含量的效果

杨宏志^{1,2} 毛志怀¹

(1. 中国农业大学 工学院,北京 100083; 2. 黑龙江八一农垦大学 食品学院,黑龙江 大庆 163319)

摘要 用烘烤、蒸煮、溶剂提取、微波加热等方法对亚麻籽进行处理,采用苦味酸盐法测定亚麻籽中氰化氢(HCN)含量,比较分析不同处理方法对降低亚麻籽中 HCN 含量的效果。试验结果表明,未加工的亚麻籽中 HCN 的质量分数为 $380 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;微波加热后减少了 82%,蒸煮法减少了 27%,溶剂法提取 1、2 和 3 次分别减少了 52%、80%和 89%,烘烤减少 18%,水煮法减少 100%。微波法对 HCN 的去除率最高,烘干法最低;溶剂法相对于微波加工法更易实现规模化生产;蒸煮法和水煮法在特殊情况下才可考虑使用。

关键词 亚麻籽;烘烤;蒸煮;溶剂提取;微波加热;水煮;氰化氢

中图分类号 TQ 641

文章编号 1007-4333(2004)06-0065-03

文献标识码 A

Effects of different processing methods on reducing hydrogen cyanide content of flaxseed

Yang Hongzhi^{1,2}, Mao Zhihui¹

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. College of Food, Heilongjiang August First Lang Reclamation University, Daqing 163319, China)

Abstract Flaxseed is rich in ω -linolenic acid, lignans and other nutritional components; however, the presence of cyanogenic glucosides limits its application in feedstuff and foodstuff. A study was conducted to investigate the effectiveness of flaxseeds processing methods in reducing hydrogen cyanide (HCN) content of flaxseed experimentally. Flaxseed was processed by means of oven heating, solvent extracting, autoclaving, microwave roasting, and water boiling. The effectiveness in reducing HCN in flaxseed by these processes was evaluated through HCN measurements by the picrate measurement method. HCN content is 380 mg/kg in raw flaxseed, which will be reduced by 82% by microwave roasting method; by 27% by autoclaving flaxseed method; by 52% by solvent extracting method once, by 80% twice, and by 89% thrice; by 18% by oven heating method and by 100% by water boiling method. Among these the microwave roasting method is the most effective method in removal of HCN; while the oven heating method the worst; the solvent extracting method is easier to realize an industrialized production, the autoclaving and water boiling methods can be used only under special circumstance.

Key words flaxseed; oven heating; solvent extracting; microwave roasting; water boiling; HCN

亚麻籽中富含亚麻油、蛋白质、木脂素、可溶性纤维、矿物质及维生素等营养成分^[1~3](表 1),但也含有一些抗营养因子。过去,人们往往把亚麻油作为工业油,而把提油后富含蛋白质等营养成分的亚麻籽粉部分作为饲料,绝大部分作为肥料或废料。亚麻籽中的抗营养因子主要是生氰糖苷和抗维生素 B₆ 的成分。抗维生素 B₆ 成分的毒性可通过添加维

生素 B₆ 得到抑制。生氰糖苷的毒性是由于 β -糖苷酶的作用而使氰化氢(HCN)释放的结果,而 HCN 是一种呼吸抑制剂。人们做了许多的尝试去除亚麻籽粉中的生氰化合物。常用的亚麻籽去毒方法有水煮法、温热处理法、酸处理-湿热处理法和干热处理法^[4]。近年来研究较多的混合溶剂浸出法去毒效果较好。笔者对以上 5 种去毒方法进行了试验研

收稿日期: 2004-07-19

作者简介: 杨宏志,博士研究生;毛志怀,教授,博士生导师,主要从事农产品贮藏与加工工程的研究。

究,并对去毒效果和机理进行了比较分析。

表1 亚麻籽中的营养成分及其含量

Table 1 Nutritional components and their contents in flaxseed

成分	含量	成分	含量
蛋白质/g	19.5	铜/mg	1.1
总油脂/g	34.0	锌/mg	4.2
总消化纤维/g	27.9	锰/mg	3.3
灰分/g	3.5	维生素 A/ IU	0.0
水/g	8.8	维生素 E/ mg	5.0
钾/mg	681.0	维生素 B ₆ / mg	0.9
钙/mg	199.0	维生素 B ₁₂ / mg	0.0
镁/mg	362.0	维生素 C/ mg	1.3
磷/mg	498.0	维生素 B ₁ / mg	0.2
铁/mg	8.3		
能量/(kJ ·(100 g) ⁻¹)		2 059	

注: 均为 100 g 原料中含量。

1 材料与仪器

材料:亚麻籽产于黑龙江省兰西县,2003年6月购入。经筛选去杂后磨碎备用。

仪器及试剂:家用咖啡磨、增力搅拌器、真空泵、DZ-3BC型真空恒温干燥箱、高压锅、离心机、微波炉、恒温振荡水浴锅、紫外可见分光光度计、苦味酸盐法成套工具包。甲醇(体积分数为95%)、氨水、正己烷。

2 处理方法

1) 溶剂法^[5]。将 150 g 亚麻籽粉与 1 000 mL 体积分数 95% 的甲醇混合,加入 10% (质量分数) 的氨水,在一定转速下搅拌 2 min,然后静置 15 min。再加入 1 000 mL (正) 己烷,搅拌混合 2 min 后,用 Whatman No. 41 滤纸真空过滤,滤渣部分用总量为 250 mL 的甲醇(体积分数 95%) 冲洗 3 次后放入真空干燥箱内在 40 ℃ 下烘干 12 h。

2) 蒸煮法^[6]。将亚麻籽放在高压锅内的不锈钢圆盘上(料层厚度 3 cm),在压力为 16.5 kg · cm⁻²、温度 120 ℃ 的条件下蒸煮 15 min。

3) 微波加工法。将 200 g 亚麻籽放在 20 cm × 20 cm 的塑料托盘上,在输出功率为 750 W 的微波炉中加热 4 min。

4) 烘烤法^[6]。将 200 g 的亚麻籽放在烘箱中 130 ℃ 下烘烤 15 min。

5) 水煮法。将 50 g 亚麻籽粉加到 500 mL 沸水中,在沸腾状态下连续煮 15 min,过滤,用 10 倍于粉重的水冲洗,再加入 10 倍的水离心分离,将处理后的亚麻籽粉放入烘箱中烘干 12 h。

3 分析方法

亚麻籽及不同加工方法所得产品中 HCN 含量的测定采用“苦味酸盐法”^[7,8]。测定步骤如下:

1) 称取 100 g 亚麻籽粉放入平底塑料瓶中;
2) 加入定量的 0.1 mol L⁻¹ 的磷酸盐缓冲溶液 (pH6);
3) 将 1 条贴在塑料条上的黄色苦味酸盐纸放入瓶中(苦味酸盐纸一定不要接触瓶中的液体),立即盖上盖子;

4) 按照上述步骤再准备 1 份不含亚麻籽粉的样品作为空白;

5) 作为该方法的控制(或标准),把一个装有缓冲液和亚麻苦苷酶(用黑点标记)的滤纸圆盘放进一个塑料瓶里,加入粉红色亚麻苦苷纸,再加 0.5 mL 水和一块黄色苦味酸盐纸,立即盖上盖子;

6) 瓶子在室温下(20~35 ℃)放置 24 h;

7) 从苦味酸盐纸上去除塑料衬条;

8) 把苦味酸盐纸蘸入 0.5 mL 的水中,缓慢地摇动 30 min;

9) 取出空白苦味酸盐纸,去除塑料衬条,将其蘸入 0.5 mL 的水中,缓慢摇动 30 min;

10) 在 510 nm 下测定步骤 8) 中苦味酸盐溶液的吸光率,与 9) 中的空白溶液的吸光率做比较;

11) 计算总氰质量分数(mg · kg⁻¹):总氰质量分数 = 396 × 吸光率。

4 结果与分析

溶剂法处理 1 次可去除试样中 52% (表 2) 的 HCN,去除率在所研究的 5 种方法种位居第三。经过 2 次和 3 次处理后,HCN 的去除率分别达到了 80% 和 89%。溶剂法之所以能去除 HCN 是因为氰化物易溶于甲醇和水。氨水的作用是使复杂形式的氰化物水解成简单形式,最后以 HCN 的形式释放出来。利用 Methanol-ammonia-water/hexanes 系统(溶剂法)可以在提取亚麻籽油时进行脱毒,得到脱毒的亚麻籽油和亚麻籽粉。

表 2 5 种处理方法降低亚麻籽中氰化氢含量的效果

Table 2 Effects of five processing ways on reducing hydrogen cyanide content in flaxseed

处理方法	质量分数/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	去除率 / %
未处理(原料)	380.0	
溶剂处理 1 次	182.4	52
溶剂处理 2 次	76.0	80
溶剂处理 3 次	41.8	89
蒸煮	277.4	27
微波	68.4	82
烘烤	311.6	18
水煮	0.0	100

注: 去除率 = $[(\text{原料中氰化氢质量分数} - \text{处理后氰化氢质量分数}) / \text{原料中氰化氢质量分数}] \times 100\%$

采用蒸煮法处理时,在一定的温度下酶活性增加,这有利于生氰糖苷转化成 HCN,并使之释放。水蒸气的存在可以促进酶反应或提高其传送 HCN 的能力。另外,高压作用也能使生氰糖苷以及其他抗营养因子的化学结构受到破坏甚至失去毒性,从而起到脱毒的作用。本研究中 HCN 的质量分数只降低了 27% 是因为在高温条件下(121 $^{\circ}\text{C}$),亚麻籽中的糖苷酶被钝化而失去活力,从而不能有效地使生氰糖苷转化成 HCN 并使之释放。

烘烤法使 HCN 的质量分数降低了 18%。这是因为同蒸煮法相比该加工法是在干燥情况下进行的,没有(或很少)水分,抑制了酶的活性,从而不能有效地使生氰糖苷转化成 HCN 并使之释放;同时由于没有高压条件存在,故不能使生氰糖苷及其他抗营养因子的结构受到破坏。

本研究中,微波加工法对亚麻籽中 HCN 的去除率最高,亚麻籽原料中 HCN 的质量分数从 380 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 68.4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,去除率为 82%。这是由微波加热的特点所决定的:微波加热时水的耗损因子比其他介质大,故升温较快,这样不会导致其他物质升温过快,即所谓的“调平”作用。正是由于微波加热的调平作用,使得亚麻籽(含水率约为 8.7%)中的水迅速升温,从而激活了糖苷酶的活性(糖苷酶的升温速度较水的慢),使生氰糖苷迅速转化成氰醇,继而裂解成 HCN。形成的 HCN 与水一道被蒸发释放出来。另外,由于微波加热具有使被

加热物质里外同时加热的特点,这使得亚麻籽物料的外表面不会首先形成焦糊坚硬的外壳,从而使水和生成的 HCN 能比较容易地释放出来。

水煮法加工后的样品用此法未检测出 HCN,说明该方法对去除亚麻籽中的氰化物是行之有效的。其原因可能是样品在足量的水中足以使其中的糖苷酶充分地发挥效力,最终使生氰糖苷转化成 HCN,并得以释放。但这种方法在脱毒同时可能造成部分营养成分的损失(包括蛋白质和部分氨基酸),因此,在采用这种方法进行去毒时应视具体情况而定。

5 结 论

所采用的 5 种处理方法都能对亚麻籽进行去毒,但各种方法的去毒效果不同:微波加工法对 HCN 的去除率最高,烘干法最低;对于溶剂法,虽然增加溶剂提取次数才能达到较好的去毒效果,但对于微波加工法更易实现规模化生产。蒸煮法和水煮法在特殊情况下才可考虑使用。

参 考 文 献

- [1] 张建华,倪培德,华欲飞. 亚麻籽中的生氰糖苷[J]. 中国油脂,1998,23(5):58~60
- [2] 狄济乐. 亚麻籽作为一种功能食品来源的研究[J]. 中国油脂,2002,27(4):55~57
- [3] Madhusudhan K T, Singh Narendra. Effect of detoxification treatment on the physicochemical properties of linseed proteins[J]. Agri Food Chem, 1985, 33: 1219~1222
- [4] Wanasundara J P D, Amarowicz R, Kare M T, et al. Removal of cyanogenic glycoside of flaxseed meal[J]. Food Chemistry, 15 January 1993, 263~266
- [5] Wanasundara J P D, Shahdi F. Alkanol-ammonia-water/hexane extraction of flaxseed[J]. Food Chemistry, 15 March 1993, 39~44
- [6] Feng Dingyuan, Shen Yingran, Chavez E R. Effectiveness of different processing methods in reducing hydrogen cyanide content of flaxseed[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003, 83:836~841
- [7] Haque M R, Bradbury J H. Total cyanide determination of plants and foods using the picrate and acid hydrolysis methods[J]. Food Chemistry, 2002, 77:107~114
- [8] Egan S V, Yeoh H H, Bradbury J H. Simple picrate paper kit for determination of the cyanogenic potential of cassava flour[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1998, 76:39~48