

# 不同贮藏条件对亚麻饼中生氰糖苷含量的影响

杨晨煜<sup>1</sup>, 张海明<sup>2</sup>, 齐文良<sup>1</sup>, 郝林<sup>1\*</sup>

(1. 山西农业大学食品科学与工程学院, 晋中 030801; 2. 山西农业大学信息学院食品与环境学院, 晋中 030800)

**摘要:** **目的** 研究在热处理及不同贮藏条件下亚麻饼中生氰糖苷的含量变化。**方法** 将亚麻饼分别在 121 和 100 °C 下, 处理不同时间, 测定其生氰糖苷含量; 分别以冷榨和热榨亚麻饼为原料, 在 27 或 4 °C、有氧或无氧条件下贮藏, 定期测定生氰糖苷含量, 最后测定其酸价和过氧化值。**结果** 121 °C 处理亚麻饼, 生氰糖苷含量减少了约 91%, 100 °C 处理生氰糖苷含量减少了约 89%, 且温度越高生氰糖苷含量减少速度越快; 冷榨和热榨亚麻饼中的生氰糖苷含量在 27 或 4 °C、有氧或无氧条件下贮藏都会逐渐减少, 且 27 °C 贮藏比 4 °C 减少速度快, 有氧贮藏比无氧贮藏减少速度快。**结论** 亚麻饼的热处理能有效减少生氰糖苷含量, 但是高温易破坏营养成分。常温贮存也能减少亚麻饼中生氰糖苷含量, 虽然不会破坏营养成分, 但是耗时较长, 亚麻饼中酸价和过氧化值已超标。

**关键词:** 亚麻饼; 生氰糖苷; 贮藏

## Effects of different storage conditions on cyanogenic glycosides in flax cakes

YANG Chen-Yu<sup>1</sup>, ZHANG Hai-Ming<sup>2</sup>, QI Wen-Liang<sup>1</sup>, HAO Lin<sup>1\*</sup>

(1. School of Food Science and Engineering, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030801, China;

2. School of Food and Environment, College of Information, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030800, China)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the content of cyanogenic glycosides in flax cakes under heat treatment and different storage conditions. **Methods** The flax cakes were treated at 121 and 100 °C for different time, and the content of cyanogenic glycosides was determined. The cold pressed and hot pressed flax cakes were respectively stored at 27 or 4 °C under aerobic or anaerobic conditions, and the cyanogenic glycoside content was measured periodically, and the acid value and peroxide value were finally determined. **Results** At 121 °C, the content of cyanogenic glycosides decreased by 91%, and the content of cyanogenic glycosides decreased by 89% at 100 °C, and the higher the temperature, the faster the reduction of cyanogenic glycoside content. The cyanogenic glycoside content in cold pressed and hot pressed flax cake was gradually reduced at 27 or 4 °C under aerobic or anaerobic conditions. The content of cyanogenic glycosides decreased faster at 27 °C than 4 °C, and the aerobic storage decreased faster than the anaerobic storage. **Conclusion** The heat treatment of the flax cake can effectively reduce the content of cyanogenic glycosides, but the high temperature is easy to destroy the nutrients. Storage at room temperature can also reduce the content of cyanogenic glycosides in the flax cake. Although it does not destroy the nutrients, it takes a long time, and the acid value and peroxide value in the flax cake have exceeded the standard.

**KEY WORDS:** flax cake; cyanogenic glycoside; storage

基金项目: 山西省重点研发计划项目(201603D211104-03)

Fund: Supported by Key Research and Development Project of Shanxi Province (201603D211104-03)

\*通讯作者: 郝林, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品生物技术。E-mail: haolinsxd@126.com

\*Corresponding author: HAO Lin, Professor, School of Food Science and Engineering, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030800, China. E-mail: haolinsxd@126.com

## 1 引言

亚麻是一种历史悠久的油料作物,其中含有丰富的脂肪酸,蛋白质和纤维素。目前多用于榨油,亚麻脱脂后的副产品称为亚麻饼<sup>[1,2]</sup>,主要用作饲料。亚麻饼含有优质的植物蛋白和矿物质,能促进动物胃肠蠕动、改善被毛,提高动物性食品的营养价值<sup>[3]</sup>。然而,亚麻饼中含有有毒物质和抗营养成分<sup>[4-6]</sup>,尤其是生氰糖苷的存在使亚麻饼只能限量用于反刍动物饲料<sup>[7]</sup>,造成亚麻饼资源得不到充分利用。生氰糖苷本身无毒,但是含有生氰糖苷的植物被动物采食后,植物组织的结构遭到破坏,在适宜的条件下,生氰糖苷与其共存的水解酶作用产生氰化氢(HCN)引起动物中毒<sup>[8-12]</sup>。目前,脱毒后的亚麻饼被广泛应用于动物饲料,国内大部分学者均研究不同方法减少亚麻饼中生氰糖苷的含量,提高它的利用价值,使其成为优质的蛋白饲料。常用的方法有加热脱毒法、溶剂脱毒法、挤压膨化脱毒法等,这些方法虽然能有效脱除亚麻饼中生氰糖苷含量,但是营养成分却大量流失,因此还需进一步研究更优的方法。虽然,已有相关报道指出,亚麻饼中生氰糖苷的含量会在贮藏过程中下降<sup>[13]</sup>,但是是否能够降低到使用范围,以及不同贮藏条件对亚麻饼生氰糖苷含量的影响,还未有研究。因此,研究不同贮藏条件对亚麻饼中生氰糖苷含量变化具有重要意义,对未来研究亚麻饼生氰糖苷的脱除有重要参考。

本研究探讨了亚麻饼中的生氰糖苷含量在不同贮藏条件下的变化,并探讨此方法减少亚麻饼中生氰糖苷含量是否具有可行性,以期对亚麻饼粕作为动物饲料的开发利用提供参考。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

#### 2.1.1 主要仪器与设备

YWQ-LS-18S1 不锈钢手提式压力灭菌器(上海博迅实业有限公司医疗设备厂); Mogene1810a 基因型摩尔实验室超纯净水器(上海摩勒生物科技有限公司); BS210S 电子天平(北京赛多利斯天平有限公司); RE-52AA 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)。

#### 2.1.2 主要原料与试剂

冷榨和热榨亚麻饼(均为新榨油后得到); 试银灵显示剂(分析纯,上海展云化工有限公司); 硝酸银晶体(分析纯,浓度>99.7%,天津银晟有限公司); NaOH(分析纯,天津市北辰方正试剂厂); 硫代硫酸钠(分析纯,无锡市亚泰联合化工有限公司); 95%乙醇(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司); 氢氧化钾(分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司); 可溶性淀粉(分析纯,天津市登科化学试剂有限公司); 三

氯甲烷(分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司); 冰乙酸(分析纯,浙江中墨化工试剂有限公司)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 生氰糖苷的测定方法

参考滴定法<sup>[14,15]</sup>测定饲料中氰化物的,改良(滴定法结合比色法)方法具体如下:亚麻饼粉碎,迅速称取 10.00 g,置 500 mL 蒸馏瓶中,加 200 mL 蒸馏水使样品全部浸没,塞严瓶口,室温下放置 4 h,连接好旋转蒸发仪全部装置,冷凝管下端插入盛有 50 mL 10 g/L NaOH 溶液的 250 mL 锥形瓶中的液面下,缓缓加热,蒸馏,收集蒸馏液 100 mL,取下锥形瓶,加蒸馏水至 250 mL,此碱性馏出物为待测定总氰化物。准确称取 100 mL 上述待测液,滴 4~5 滴试银灵显示剂,用微量滴定管以 0.01 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 标准溶液测定终点(颜色由黄色变为砖红色即为终点),记录消耗体积。相同条件下,用蒸馏水做试剂空白实验,记录 AgNO<sub>3</sub> 标准溶液的消耗体积。

生氰糖苷含量/(mg/kg)= $C \times (V - V_0) \times 54 \times 250 / 100 \times 1000 / m$   
其中:

C—AgNO<sub>3</sub> 浓度, mol/mL;

V—样品消耗 AgNO<sub>3</sub> 的体积, mL;

V<sub>0</sub>—空白消耗 AgNO<sub>3</sub> 的体积, mL;

54—氢氰酸的摩尔质量数;

250—待测液总体积, mL;

100—待测液, mL;

1000—单位换算;

m—称取的样品质量, g。

#### 2.2.2 亚麻饼的热处理

取约 50 g 冷榨亚麻饼在高压锅中,在 121 和 100 °C 条件下,分别处理 10、15、20、30、45 和 60 min(温度上升后开始计时),测定生氰糖苷含量。

#### 2.2.3 不同贮藏条件对亚麻饼生氰糖苷的影响

分别将约 100 g 的冷榨和热榨亚麻饼在 27 或 4 °C、有氧或无氧条件下贮藏,每隔一个月,分别测不同贮藏条件下样品的生氰糖苷含量。

#### 2.2.4 亚麻饼酸价的测定

将样品粉碎,称取 10~20 g 放入 50~150 mL 预先中和过的乙醚乙醇混合液中溶解。用 0.1 mol/L 氢氧化钾溶液边摇动边滴定,直到显示剂显示终点(酚酞变为粉红色最少维持 10 s 不褪色)<sup>[16]</sup>。

$$\text{酸价}/(\text{g}/\text{mg})=V \times C \times 56.1 / m$$

其中:

V—所用氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

C—所用氢氧化钾标准溶液的准确浓度, mL;

m—试样的质量, g;

56.1—氢氧化钾的摩尔质量, g/mol。

2.2.5 亚麻饼过氧化值的测定

选取有代表性样品, 在玻璃研钵中研碎, 将粉碎的样品置于广口瓶中, 加入 2~3 倍样品体积的石油醚, 摇匀, 充分混合后静置浸提 12 h 以上, 经装有无水硫酸钠的漏斗中过滤, 取滤液, 在低于 40 °C 的水浴中, 用旋转蒸发仪减压蒸干石油醚, 残留物即为待测试样, 称取 2~3 g 置于 250 mL 碘量瓶中, 加入 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液, 轻轻振摇使试样完全溶解。准确加入 1.00 mL 饱和碘化钾溶液, 塞紧瓶盖, 并轻轻振摇 0.5 min, 在暗处放置 3 min。取出加 100 mL 水, 摇匀后立即用硫代硫酸钠标准溶液(过氧化值估计值在 0.15 g/100 g 及以下时, 用 0.002 mol/L 标准溶液; 过氧化值估计值大于 0.15 g/100 g 时, 用 0.01 mol/L 标准溶液)滴定析出的碘, 滴定至淡黄色时, 加 1 mL 淀粉指示剂, 继续滴定并强烈振摇至溶液蓝色消失为终点。同时进行空白实验。空白实验所消耗 0.01 mol/L 硫代硫酸钠溶液体积  $V_0$  不得超过<sup>[17]</sup>。

$$\text{过氧化值}/(\text{g}/100\text{g})=(V-V_0)\times C\times 0.1269/m\times 100$$

其中:

- $V$ —样品消耗硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;
- $V_0$ —空白试样消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;
- 0.1269—与 1 mL 硫代硫酸钠标准溶液相当的碘的质量, g;
- $m$ —试样质量, g;
- 100—换算系数。

3 结果与分析

3.1 热处理对亚麻饼生氰糖苷含量的影响

由图 1 可以看出亚麻饼在 121 和 100 °C 条件下进行热处理, 随着时间的不断延长, 生氰糖苷含量逐渐减少, 121 °C 处理 20 min 时生氰糖苷含量最低(减少了 91%), 之后不再变化; 100 °C 处理 45 min, 生氰糖苷含量达到最低(减少了 89%), 之后不再变化。结果表明, 温度越高, 亚麻饼中生氰糖苷含量减少速度越快、减少量越多。

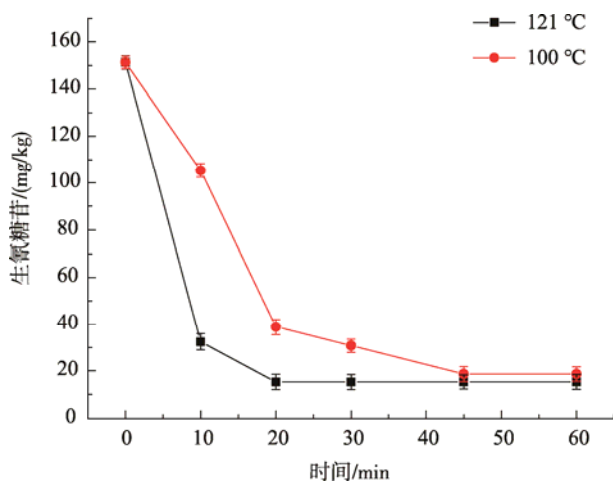


图 1 亚麻饼中生氰糖苷热处理后含量变化(n=3)

Fig.1 Content change of cyanogenic glycosides in flax cake after heat treatment (n=3)

3.2 贮藏对冷榨亚麻饼中生氰糖苷含量的影响

由图 2 可以看出冷榨亚麻饼在 4 °C 贮藏, 生氰糖苷含量随着时间的延长不断减少, 且有氧比无氧贮藏减少速度快。生氰糖苷含量减少速度最快的是在 27 °C 有氧贮藏, 6 个月含量减少了 80%; 4 °C 无氧贮藏速度最快, 6 个月含量减少仅 18%。结果表明, 温度和氧气对亚麻饼中生氰糖苷含量有一定的影响, 温度越高, 减少速度越快, 有氧贮藏比无氧贮藏减少速度快。

3.3 贮藏对热榨亚麻饼中生氰糖苷含量的影响

由图 3 可以看出与冷榨亚麻饼相同, 热榨亚麻饼在 27 °C 贮藏条件下, 生氰糖苷含量减少速度比 4 °C 减少速度快, 且有氧贮藏比无氧贮藏减少速度快。第 1 个月, 热榨亚麻饼中的生氰糖苷含量比冷榨亚麻饼低, 可能系因高温高压榨已降解部分生氰糖苷。贮藏 4 个月, 27 °C 有氧条件贮藏下生氰糖苷含量最低(下降了 58%), 之后不再变化。结果表明, 亚麻饼生氰糖苷热稳定性较差, 有氧可加速降解。

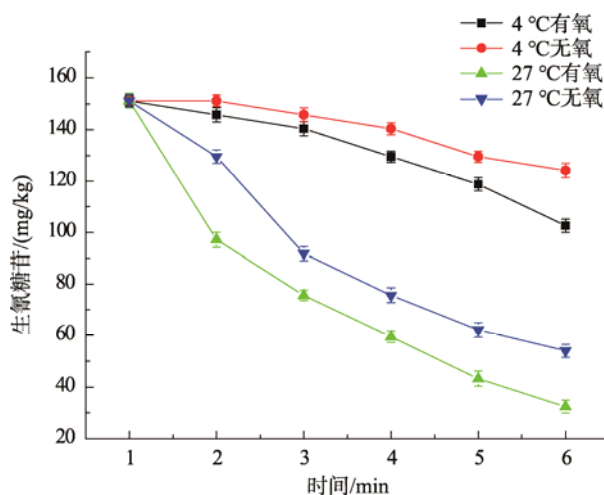


图 2 冷榨亚麻饼在贮藏过程中生氰糖苷含量的变化(n=3)

Fig.2 Changes of cyanogenic glycosides in cold pressed flax cake during storage (n=3)

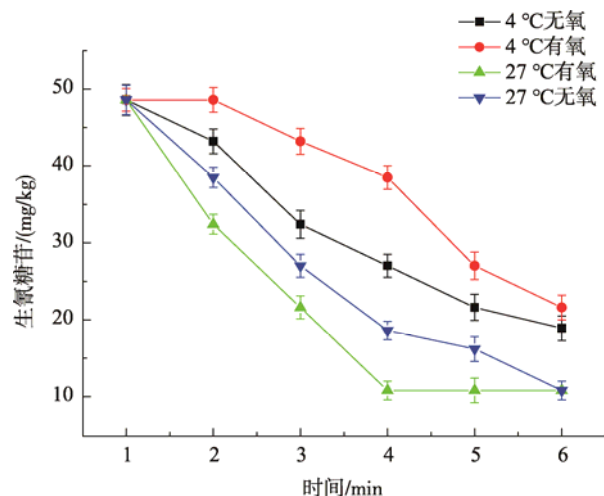


图 3 热榨亚麻饼在贮藏过程中生氰糖苷含量的变化(n=3)

Fig.3 Changes of cyanogenic glycosides in hot pressed flax cake during storage (n=3)

### 3.4 亚麻饼的酸价和过氧化值

由表1可以看出,无论冷榨还是热榨亚麻饼27℃贮藏6个月,酸价和过氧化值均明显超过食用油的<sup>[18]</sup>酸价( $\leq 1$ )和过氧化值( $\leq 0.10$ )标准,不具有食用性。

表1 27℃贮藏6个月亚麻饼的酸价和过氧化值  
Table 1 Determination of acid price and oxidation value of flax cake with storage at 27℃ for 6 months

项目	初始酸价 (mg/g)	酸价 (mg/g)	初始过氧化 值/(g/100 g)	过氧化值 (g/100 g)
冷榨 无氧	0.5	3.2	0.09	0.22
冷榨 有氧	0.5	3.3	0.09	0.23
热榨 无氧	0.7	3.1	0.08	0.23
热榨 有氧	0.7	3.2	0.08	0.24

## 4 结论与讨论

(1) 亚麻饼的热处理结果表明:在121℃条件下处理20 min时生氰糖苷含量达到最低,其含量减少了约91%。在100℃条件下处理45 min时,生氰糖苷含量达到最低,并减少了约89%。即温度越高,亚麻饼生氰糖苷含量减少速度越快,减少量越多。

(2) 冷榨亚麻饼中生氰糖苷在不同贮藏条件下含量的变化结果表明:冷榨亚麻饼在27℃有氧贮藏5个月生氰糖苷含量减少了约79%,27℃无氧贮藏6个月生氰糖苷含量减少了约79%。4℃有氧贮藏6个月含量减少了约29%,4℃无氧贮藏6个月含量减少约15%。

热榨亚麻饼中生氰糖苷在不同贮藏条件下含量的变化结果表明:27℃有氧贮藏4个月生氰糖苷减少了约77.8%,27℃无氧贮藏6个月减少了约77.8%。4℃有氧贮藏6个月含量减少了约58%,4℃无氧贮藏6个月含量减少了约54%。

结果表明无论热榨亚麻饼与冷榨亚麻饼生氰糖苷热稳定性不是很强,且有氧条件可加速降低。

(3) 亚麻饼酸价和过氧化值测定结果表明:无论冷榨还是热榨亚麻饼在27℃贮藏6个月后酸价和过氧化值明显超过食用油的酸价和过氧化值标准,已不具有食用性。

因此,亚麻饼的热处理能有效减少生氰糖苷含量,但是高温易破坏营养成分。常温贮存也能减少亚麻饼中生氰糖苷含量,虽然不会破坏营养成分,但是耗时较长,亚麻饼中酸价和过氧化值已超标。如何能不破坏营养成分的前提下脱除亚麻饼中生氰糖苷含量,还需进一步研究。

## 参考文献

- [1] 吴灵英. 亚麻籽及其饼粕在鸡饲料中的应用[J]. 饲料业, 2002, 23(3): 32-34.  
Wu LY. Application on linseed and cake of chicken feed [J]. Feed Ind, 2002, 23(3): 32-34.
- [2] 朱爱国. 亚麻[J]. 中国麻业, 2002, 24(5): 46-49.  
Zhu AG. Linseed [J]. Plant Fib Prod, 2002, 24(5): 46-49.
- [3] 张爱武, 董斌, 左璐雅. 亚麻籽的营养及其在禽类饲料中的应用[J]. 饲料工业, 2011, (32): 51-54.  
Zhang AW, Dong B, Zuo LY. Nutrition of flaxseed and its application in poultry feed [J]. Feed Ind, 2011, (32): 51-54.
- [4] 刘瑞生. 亚麻饼在养鸡业中的应用[J]. 中国饲料, 2001, 17(15): 28-30.  
Liu RS. Application on linseed cake in chicken industry [J]. Chin Feed, 2001, 17(15): 28-30.
- [5] 赵向利, 张英杰, 刘月琴. 亚麻籽在羊生产中的利用研究[C]. 全国养羊生产与学术研讨会论文集, 2014.  
Zhao XL, Zhang YJ, Liu YQ. Utilization of linseed in sheep production [C]. Proceedings of the National Sheep Production and Academic Seminar, 2014.
- [6] 王恒生, 习治民, 陈克龙, 等. 胡麻经济价值开发, 应用前景及在青海种植现状[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(7): 2093-2096.  
Wang HS, Xi ZM, Chen YL, et al. Economic value of flax, prospect of development and application and current situation of planting in Qinghai [J]. Anhui Agric Sci, 2014, 42(7): 2093-2096.
- [7] Feng DY, Shen Y, Chavez ER. Effectiveness of different processing methods in reducing hydrogen cyanide content of flaxseed [J]. J Sci Food Agric, 2003, 83(8): 836-841.
- [8] 孙兰萍, 许晖. 亚麻籽生氰糖苷的研究进展[J]. 中国油脂, 2007, 32(10): 24-27.  
Sun LP, Xu H. Research progress on flaxseed cyanogenetic glycoside [J]. China Oil Fat, 2007, 32(10): 24-27.
- [9] 陈海华, 许时婴, 王璋. 亚麻籽胶化学组成和结构的研究[J]. 食品工业科技, 2004, (1): 103-105.  
Chen HH, Xu SY, Wang Z. Study on the chemical components and structure of flaxseed gum [J]. Sci Technol Food Ind, 2004, (1): 103-105.
- [10] 苗露, 唐书泽, 汪勇. 亚麻籽饼粕利用研究进展[C]. 广东省食品学会年会论文集, 2015.  
Miao L, Tang SZ, Wang Y. Research progress on utilization of linseed cake and meal [C]. Food Association Annual Meeting in Guangdong, 2015.
- [11] 杨宏志, 毛志怀. 不同处理方法降低亚麻籽中氰化氢含量的效果[J]. 中国农业大学学报, 2004, 9(6): 65-67.  
Yang HZ, Mao ZH. Effect of different treatment methods on reducing the content of hydrogen cyanide in flax seeds [J]. J China Agric Univ, 2004, 9(6): 65-67.
- [12] 孙中义. 亚麻籽饲用研究进展[J]. 中国麻业科, 2010, (32): 37-41.  
Sun ZY. Research progress of flax seed feeding [J]. Chin Hemp Ind, 2010, (32): 37-41.
- [13] 周小洁, 向车荣, 于菲. 亚麻籽及其饼粕的营养学和毒理学研究进展[J]. 饲料工业, 2005, (19): 46-50.  
Zhou XJ, Xiang CR, Yu F. Advances in nutrition and toxicology of flaxseed and flaxseed cake [J]. Feed Ind, 2005, (19): 46-50.
- [14] GB/T 13084-2006 饲料中氰化物的测定[S].

GB/T 13084-2006 Determination of cyanide in feed [S].

[15] Feng DY. Effectiveness of different processing methods in reducing hydrogen cyanide content of flaxseed [J]. J Sci Food Agric, 2003, (83): 836-841.

[16] GB 5009.229-2016 食品中酸价的测定[S].  
GB 5009.229-2016 Determination of acid value in food [S].

[17] GB 5009.227-2016 食品中过氧化值的测定[S].  
GB 5009.227-2016 Determination of peroxide value in food [S].

[18] GB 15196-2015 食品安全国家标准食用油脂制品[S].  
GB 15196-2015 National food safety standard-Edible oil products [S].

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



杨晨煜, 研究生, 主要研究方向为食品生物技术。

E-mail: 657379964@qq.com



郝 林, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品生物技术。

E-mail: haolinsxd@126.com