

亞麻氰甙(Cyanogenic glycoside)化合物之探討

陳環斌

摘要

亞麻是最古老的纖維作物，其種子為優良的保健食品，富含高量的 ω -3脂肪酸、木酚素(lignans)、數種必需胺基酸及其他營養物質，但也含潛在毒性物質-亞麻氰甙(Cyanogenic glycoside)化合物。其成熟種子大部分含為Linustatin及Neolinustatin等雙糖苷類，另部分品種含極少量Linamarin為單糖苷類。營養生長期間葉子較其他部位含有大量Linamarin、Lotaustralin等單糖苷類，至生殖期間花瓣達最大蓄積量。本文探討亞麻氰甙種類、亞麻不同生育期間氰甙變化、氰甙的代謝機制及體內自身防禦機制內容，讓國人對亞麻(籽) 氰甙化合物有進一步的了解，供日後亞麻籽產品開發之利用。

前言

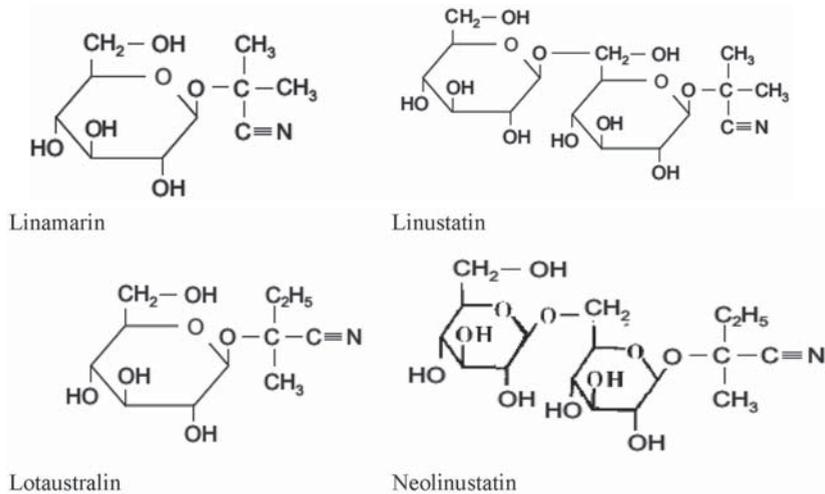
亞麻(*Linum nutitatissimum* L.)英名flax，為亞麻科(屬)之一年生草本植物，亦是世界上最古的纖維作物之一，可分為油用亞麻、纖維亞麻及兼用型亞麻3類。其種子(flaxseed或linseed)富含油脂(包含 α -次亞麻油、亞麻油酸、油酸)、膳食纖維、蛋白質、木酚素及果膠，但也含有抗VB₆因子、氰甙等抗營養因子及毒性物質，特別是其中氰甙的潛在毒性，限制亞麻籽及亞麻籽粕在食品及動物飼料使用。基本上氰甙本身並無任何毒性，但氰甙作物之所以會讓食用者中毒，主要取決於氰甙化合物降解成有毒氰化氫(Hydrogen Cyanide)或氫氰酸(Hydrocyanic acid)的能力。因此，有必要深入探討亞麻氰甙(Cyanogenic glycoside)化合物生成代謝機制及體內排毒功能，以利將來亞麻栽培利用之參考。

內容

一、亞麻氰甙種類

氰甙亦稱生氰糖苷、氰醇苷，由氰醇衍生物的羥基和D-葡萄糖縮合形成的糖苷，主要特徵都含有一個氰基及1~2個糖基。亞麻氰甙主要由纈草胺酸(Valine, Val)及異白胺酸(Isoleucine, Ile)等疏水性胺基酸(hydrophobic protein amino acids)衍生的次級代謝物。氰甙化合物主要蓄積於種子(殼與仁)及植株葉片等部位之液泡(Vacuoles)中(Vetter, 2000)。亞麻氰甙化合物可分為Linamarin、Lotaustralin、Linustatin及Neolinustatin(圖一)，其中Linamarin及Lotaustralin是屬於單糖苷(Cyanogenic monosaccharide)，熔點分別為139~141°C、134~144°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)。



圖一、亞麻氰甙化合物種類之分子結構 (孫和許，2007)

二、亞麻不同生育期間氰甙變化

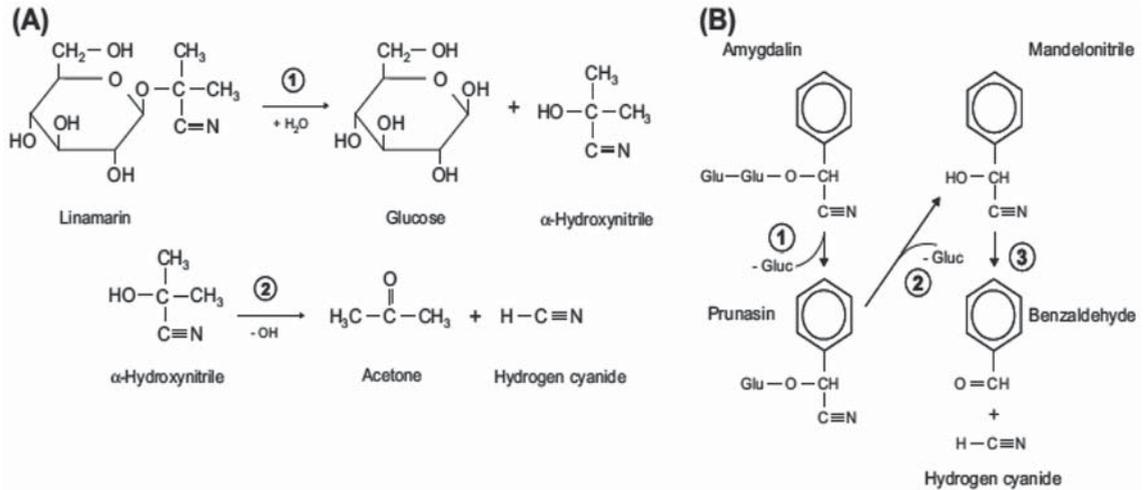
亞麻氰甙在不同生育期，其種類含量隨之變化，同時亦受氣候、季節及品種影響。有相關研究指出營養生長期不同營養器官只含單糖苷，葉子含量遠高於莖與根，同時隨著不同生育期有所變動，以幼葉展開期及開花時期之含量較高。另與其他器官比較之下，花朵含量最高，可達14.44mg/100g f. W.。一般而言，營養生長期Linamarin含量遠高於Lotaustralin(Irena, 1998)。

成熟亞麻籽每100克氰甙化合物含量402-550mg，大部分為雙糖苷Linustatin(簡稱LN)、Neolinustatin(簡稱NN)，其含量占總氰甙含量範圍介於92%~100%；其中Linustatin含量占總氰甙含量約54-76%，此外，含極少數Linamarin，其含量占總氰甙含量範圍介於0~8%(Oomah et al., 1992)。

三、氰甙的代謝機制

氰甙本身不呈現毒性，當含氰甙的作物感受到外界潛在危險(如動物採食咀嚼)時，作物組織結構遭到破壞，在適當條件下(有水存在、PH=5左右、溫度40~50°C)，氰甙受到與其共存的水解酵素反應，產生HCN引起中毒。依據氰甙種類而言，氰甙降解主要兩個途徑為(A)單糖苷類代謝過程經2個反應途徑且由兩種酶參與(圖二A)，首先單糖苷在β-葡萄糖苷酶(β-glucosidase)作用下分解生成氰醇(α-Hydroxynitrile)或(苯乙醇腈, Mandelonitrile)及葡萄糖，另氰醇化合物不穩定，可自行分解或經由氰醇酶(α-Hydroxynitrile lyase)或Mandelonitrile lyase催化之下加速降解作用，生成氰酸及酮類或醛類；(B)雙糖苷代謝過程經3個反應途徑，其中先後需要兩種β-葡萄糖苷酶(β-glucosidase)(圖二B)，首先雙糖苷酶催化下將雙糖

苷分解成一分子葡萄糖及單糖苷，接下來循單糖苷代謝過程降解(圖二)。



圖二、氰甙降解流程分為下列2類：(A)單糖苷類(monoglycosides)如亞麻苦苷(Linamarin)降解步驟，由 β -葡糖苷酶①作用的情況下形成氰醇(α -Hydroxynitrile)；氰醇自發或經由 α -Hydroxynitrile lyase②作用加速分解HCN和丙酮。(B)雙糖苷類(diglycosides)如amygdalin降解的機制，需Amygdalin hydrolase ①和 Prunasin hydrolase②兩種水解酵素催化作用，先除去兩個葡萄糖殘基和生成Mandelonitrile，再由Mandelonitrile lyase③催化加速生成苯甲醛和HCN。(引自Ballhorn, 2011)

四、體內自身防禦機制

相關的研究報告指出以人體及老鼠餵食木薯產品後，有一部分的氰苷化合物會在化學結構完全沒有改變下通過人體，且在24小時內由尿液排出體外，剩餘氰苷化合物推斷在腸道的鹼性環境下降解反應為氰化氫。另有研究指出大約1/2氰苷化合物代謝生成氰化物，1/4的氰苷化合物會由生物體直接排泄，剩餘1/4氰苷化合物代謝成其他未知化合物(FSANZ, 2004)。而體內中低劑量氰化物幾乎不會累積，大部分由肝臟及腎臟細胞中粒線體(mitochondria)中解毒酵素-硫氰酸酶(rhodanese)催化CN-離子與含硫胺基酸(例如半胱胺酸，cystein；蛋胺酸，methionine)或是硫代硫酸根離子(S₂O₃²⁻)，反應生成毒性較弱硫氰酸根(SCN⁻)離子，以硫氰酸鹽溶液隨尿液排出(圖三)。由於硫氰酸鹽與碘分子大小相近，易干擾甲狀腺吸收碘之效率，引發甲狀腺腫瘤(Morris, 2000)。少部分氰化物也可與胱胺酸(cystine)、維生素B12反應，分別生成(2-imino-thiazolidine-4-carboxylic acid)及氰鈷胺素(cyanocobalamin)，並由以尿液方式排出。除此之外，氧化血紅素(methaemoglobin)能夠有效與氧化型細胞色素氧化酶(cytochrome oxidase)競爭氰化物，並作為治療氰中毒方式(FSANZ, 2004)。



圖三、體內氰化物(cyanide)解毒過程：由解毒酵素硫氰酸酶(Rhodanese)催化氰化物(cyanide)與硫代硫酸根離子($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)轉換為硫氰酸鹽(Thiocyanate)。在其轉換過程中代謝形成亞硫酸根及硫氰酸鹽，最後由尿液中排出。本代謝反應通常由含硫胺基酸提供硫原子結合氰酸降低毒性。(引自Ballhorn, 2011)

結語

亞麻籽為優良的保健食品，富含高量的 ω -3脂肪酸、木酚素(lignans)、數種必需胺基酸及其他營養物質，但也含潛在毒性物質-亞麻氰甙(Cyanogenic glycoside)化合物。其種籽主要氰甙化合物之雙糖苷類Linustatin、Neolinustatin，其含量占總氰甙含量範圍介於92%~100%，部分品種或未成熟種子含極少量Linamarin，作物營養器官(根、莖、葉及花)內氰甙化合物為單糖苷類且Linamarin含量遠高於Lotaustralin含量。總之，氰甙種類及含量隨環境、品種、生育期不同、作物器官不同而變。氰甙本身並無任何毒性，但植物細胞遭破壞取食時，因水解酵素參與氰甙化合物降解途徑，會生成有毒氰化氫(Hydrogen Cyanide)，大部分由肝臟及腎臟細胞中粒線體(mitochondria)中解毒酵素代謝生成毒性較弱硫代氰酸根(SCN^-)離子，以硫代氰酸鹽溶液隨尿液排出。

參考文獻

1. 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。
2. Ballhorn, D. J. 2011. Cyanogenic glycosides in nuts and seeds. In V. R. Preedy, R. R. Watson, V. B. Patel (Editors), Nuts & Seeds in Health and Disease Prevention (1st ed.). p 129-136. Academic Press, London.
3. Food Standards Australia New Zealand. 2004. Cyanogenic glycosides in Cassava and bamboo shoots. A Human Health Risk Assessment. Technical report series No. 28. Available from: [http://bambusy.pl/bambusy/28_Cyanogenic_glycosides_bamboo.pdf]
4. Irena, N. S. 1998. Cyanogenic Glucosides in *Linum Usitatissimum*. *Phytochemistry*. 49:59-63.
5. Morris, D. H. 2007. Flax - a health and nutrition primer. Available from: [<http://www.flaxcouncil.ca/english/index.jsp?p=primer&mp=nutrition>]
6. Oomah, B. D., G. Mazza and E. O. Kenaschuk. 1992. Cyanogenic Compounds in flaxseed. *J. Agric. Food Chem.* 40:1346-1348.
7. Vetter, J. 2000. Plant cyanogenic glycosides. *Toxicon*. 38:11-36.