

黄粉虫油和地鳖油理化性质及抗氧化活性比较

张月¹, 盖永强¹, 崔旋旋², 刘英学², 朴美子¹

(1. 青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东青岛266109; 2. 青岛中一监测有限公司, 山东青岛266100)

摘要:利用亚临界萃取法从干制黄粉虫和地鳖中提取油脂, 分析比较两种油脂的酸值、皂化值、过氧化值、碘值、脂肪酸组成、维生素E含量, 及其对DPPH·、ABTS⁺·的清除能力和还原能力。结果表明: 黄粉虫和地鳖出油率分别为30.3%和14.8%; 两种油脂的酸值、过氧化值均符合国家食用动物油脂的标准, 脂肪酸组成及含量相近; 地鳖油中维生素E含量为1.95 mg/100 g(以 α -生育酚当量表示), 约是黄粉虫油的8倍; 地鳖油清除DPPH·和ABTS⁺·的IC₅₀分别为78 mg/mL和90.17 mg/mL, 质量浓度为250 mg/mL的地鳖油还原能力为0.615, 均显著高于黄粉虫油($P < 0.05$)。综上, 基于亚临界萃取法提取的地鳖油综合品质高于黄粉虫油。

关键词:黄粉虫油; 地鳖油; 理化性质; 抗氧化活性

中图分类号: Q96; Q502

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2021)03-0109-05

Comparison of physicochemical properties and antioxidant activity of oils from *Tenebrio molitor* and *Eupolyphage sinensis* Walker

ZHANG Yue¹, GAI Yongqiang¹, CUI Xuanxuan², LIU Yingxue², PIAO Meizi¹

(1. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, Shandong, China; 2. Qingdao Zhongyi Monitoring Co., Ltd., Qingdao 266100, Shandong, China)

Abstract: The oils were extracted from dried *Tenebrio molitor* and *Eupolyphage sinensis* Walker by subcritical extraction method. The acid value, saponification value, peroxide value, iodine value, fatty acid composition, vitamin E content, scavenging activities on DPPH· and ABTS⁺·, and the reducing power of the two kinds of oil were compared and analyzed. The results showed that the oil yields of *Tenebrio molitor* and *Eupolyphage sinensis* Walker were 30.3% and 14.8% respectively, and the two kinds of oil could meet the national standards for edible animal oil. The two kinds of oils had similar fatty acid compositions and contents. The vitamin E content expressed as α -tocopherol equivalents in *Eupolyphage sinensis* Walker oil was 1.95 mg/100 g, which was eight times of that in *Tenebrio molitor* oil. The IC₅₀ of *Eupolyphage sinensis* Walker oil for scavenging DPPH· and ABTS⁺· were 78 mg/mL and 90.17 mg/mL, and the reducing power at a mass concentration of 250 mg/mL was 0.615. All of them were significantly higher than *Tenebrio molitor* oil ($P < 0.05$). In summary, the comprehensive quality of *Eupolyphage sinensis* Walker oil extracted by subcritical extraction method was higher than that of *Tenebrio molitor* oil.

Key words: *Tenebrio molitor* oil; *Eupolyphage sinensis* Walker oil; physicochemical property; antioxidant activity

昆虫资源是未被充分利用的宝贵资源。昆虫油

脂含量丰富,且油脂中富含具有抗氧化、抗肿瘤等生物活性的脂溶性成分^[1-2],具有广阔的市场应用前景。

黄粉虫(*Tenebrio molitor*),俗称面包虫,其生存能力强、易饲养、体内营养物质丰富,被誉为“蛋白质饲料宝库”^[3]。黄粉虫干体脂肪含量高达33%,

收稿日期:2020-06-01;修回日期:2020-11-26

作者简介:张月(1995),女,硕士研究生,研究方向为功能性食品开发(E-mail)823139081@qq.com。

通信作者:朴美子,教授(E-mail)piaomeizi2009@126.com。

所含油脂的不饱和脂肪酸含量丰富^[3],具有降血脂、抗氧化、促进烫伤创面愈合、提高小鼠学习记忆能力等功效^[4-6]。地鳖 (*Eupolyphage sinensis* Walker),又叫土元、土鳖等,其含有丰富的蛋白质、不饱和脂肪酸和脂溶性维生素等^[7],具有抗肿瘤、抗血栓、抗氧化、抗菌、增强免疫等功效^[8-12]。地鳖油中不饱和脂肪酸含量约为 75%^[13],有良好的保健作用。当前,已有关于黄粉虫油的提取、活性等方面的研究^[14-15],而尚未见有关于地鳖油的报道。

亚临界萃取法具有环保、利于保留活性成分、成本低、易于产物分离等优点^[16]。本文以黄粉虫和地鳖为原料,经真空干燥粉碎后,利用亚临界萃取技术提取得到黄粉虫油和地鳖油,对两种油脂的理化性质和抗氧化活性进行比较研究,以期两种油脂后续的生产应用提供指导。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

黄粉虫、地鳖,由曹县众人土元养殖专业合作社提供;2,2'-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸 (ABTS⁺·)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH·)、脂肪酸甲酯标准品,美国 Sigma 公司;其他试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

TGL-16M 高速台式冷冻离心机,湖南湘仪离心机仪器有限公司;WFZUV-2000 紫外可见分光光度计,美国贝克曼公司;DZF-6050 真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;LC20AT 高效液相色谱仪,日本岛津公司;7890A 气相色谱仪,安捷伦有限公司;CR-400 色彩色差计,Knica Minolta;亚临界萃取设备,河南省亚临界生物技术有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

分别挑取成熟度相近的黄粉虫和地鳖,在 0.08 MPa、60℃ 下真空干燥 8 h 后粉碎,过孔径 0.180 mm (80 目)筛备用。

1.2.2 亚临界萃取法提取两种昆虫油脂

参考缪福俊等^[17]的方法,将黄粉虫粉和地鳖粉分别装入料筒,放入萃取罐,抽真空,加入正丁烷,在料溶比 1:1.2、萃取温度 40℃、萃取压力 0.4 MPa、萃取时间 30 min 条件下,重复萃取 4 次,每次得到的萃取液均打入蒸发罐中,蒸发回收正丁烷后,得到昆虫油脂。

1.2.3 油脂理化性质分析

酸值的测定参照 GB 5009.229—2016 中的冷溶

剂指示剂滴定法;皂化值的测定参照 GB/T 5534—2008;过氧化值的测定参照 GB 5009.227—2016 中的滴定法;碘值的测定参照 GB/T 5532—2008;色度用色差计测定;脂肪酸组成的测定参照 GB 5009.168—2016;维生素 E 含量的测定参照 GB 5009.82—2016,以 α -生育酚当量表示,按式(1)计算。

$$C = C_1 + 0.5C_2 + 0.1C_3 + 0.01C_4 \quad (1)$$

式中: C 为维生素 E 含量,mg/100 g; C_1 为 α -生育酚含量,mg/100 g; C_2 为 β -生育酚含量,mg/100 g; C_3 为 γ -生育酚含量,mg/100 g; C_4 为 δ -生育酚含量,mg/100 g。

1.2.4 油脂体外抗氧化活性测定

将两种昆虫油脂用石油醚分别配制为 50、100、150、200、250 mg/mL 的样品溶液,参考 Bougateg 等^[18]的方法,测定其清除 DPPH· 的能力,参考 Re 等^[19]的方法,测定其清除 ABTS⁺· 的能力,采用铁氰化钾法测定还原能力^[20]。

2 结果与分析

2.1 两种昆虫的出油率

通过亚临界萃取技术分别提取黄粉虫油和地鳖油,经计算黄粉虫的出油率为 30.3%,与超声波辅助法^[21]和超临界 CO₂ 萃取法^[22]相近,地鳖的出油率为 14.8%。

2.2 两种昆虫油脂的理化性质 (见表 1)

表 1 两种昆虫油脂理化性质

项目	黄粉虫油	地鳖油
酸值(KOH)/(mg/g)	2.16 ± 0.12 ^a	1.64 ± 0.09 ^b
皂化值(KOH)/(mg/g)	192.14 ± 2.23 ^a	190.74 ± 1.02 ^a
过氧化值/(g/100 g)	0.09 ± 0.02 ^a	0.08 ± 0.01 ^a
碘值(I)/(g/100 g)	106.40 ± 2.01 ^a	101.52 ± 1.78 ^b

注:同一行不同字母代表差异性显著 ($P < 0.05$)。下同

由表 1 可知,两种昆虫油脂的酸值、过氧化值均符合 GB 10146—2015《食品安全国家标准 食用动物油脂》要求。油脂的酸值、皂化值、过氧化值和碘值可在一定程度上反映油脂的品质。酸值可反映油脂中游离脂肪酸含量,酸值越低则油脂质量越好,地鳖油的酸值低于黄粉虫油,表明地鳖油的品质优于黄粉虫油;皂化值反映了油脂中脂肪酸的相对分子质量,两种油脂的皂化值无显著性差异 ($P > 0.05$);过氧化值是衡量油脂氧化程度的指标,过氧化值越大说明油脂氧化程度越高,两种油脂的过氧化值均较小且无显著性差异 ($P > 0.05$);碘值表示油脂的不饱和程度,黄粉虫油的碘值显著高于地鳖油 ($P < 0.05$),说明黄粉虫油不饱和程度更高。

利用色差计对两种油脂的色度进行分析,结果

见表2。 L 表示明暗度,其值域为0~100,数值越大代表亮度越高; a 代表红绿变化,值域为+128(红色)~-128(绿色); b 代表黄蓝变化,值域为+128(黄色)~-128(蓝色)。从表2可看出:黄粉虫油 L 值高于地鳖油,说明其亮度高于地鳖油;地鳖油 a 值高于黄粉虫油,说明地鳖油的色调更偏红色;两种昆虫油脂的 b 值差异不显著。因此,黄粉虫油总体呈现出明亮的黄色色调,地鳖油呈现出棕黄色色调。

表2 两种昆虫油脂色度

项目	黄粉虫油	地鳖油
L	70.1 ± 2.4 ^a	51.2 ± 2.16 ^b
a	0.1 ± 0.1 ^b	12.8 ± 1.0 ^a
b	18.0 ± 0.8 ^a	16.5 ± 1.0 ^a

2.3 两种昆虫油脂脂肪酸组成(见表3)

表3 两种昆虫油脂脂肪酸组成及含量 %

脂肪酸	黄粉虫油	地鳖油
C12:0(月桂酸)	0.31	0.16
C14:0(豆蔻酸)	2.66	1.13
C15:0(十五烷酸)	0.19	0.23
C16:0(棕榈酸)	18.20	19.10
C17:0(十七烷酸)	0.17	0.30
C18:0(硬脂酸)	2.37	4.63
C16:1(棕榈油酸)	1.66	4.95
C18:1 n -9 c (顺-9-油酸)	40.20	37.40
C18:1 n -9 t (反-9-油酸)	-	0.88
C18:2 n -6 c (亚油酸)	32.80	29.30
C18:3 n -6(γ -亚麻酸)	-	0.27
C18:3 n -3(α -亚麻酸)	1.47	1.46
C20:1(顺-11-二十烯酸)	-	0.06
C20:3 n -3(顺-11,14,17-二十碳三烯酸)	-	0.06
C22:2(顺-13,16-二十二碳二烯酸)	0.06	-
饱和脂肪酸	23.90	25.55
不饱和脂肪酸	76.19	74.38

注:“-”表示含量低于0.05%。

由表3可知,黄粉虫油与地鳖油中所含的饱和脂肪酸种类相同,其含量分别为23.90%和25.55%,二者均以棕榈酸、硬脂酸、豆蔻酸为主。研究表明,适量棕榈酸可分解人体内的氧自由基,延缓衰老,促进细胞再生,而当其过量则会导致活性氧的过量产生而损伤心血管功能^[23-24],且有研究表明豆蔻酸和月桂酸的含量与血清中胆固醇含量呈正相关^[25]。

黄粉虫油中有5种不饱和脂肪酸,含量为76.19%;地鳖油中有8种不饱和脂肪酸,含量为74.38%。二者不饱和脂肪酸均以油酸、亚油酸为

主。亚油酸和 α -亚麻酸为人体必需脂肪酸,这两种昆虫油脂中均含有这两种脂肪酸且含量相近。地鳖油中还含有 γ -亚麻酸, γ -亚麻酸具有抗心血管疾病、抗癌的功效^[26]。另外,地鳖油中棕榈油酸的含量高于黄粉虫油,棕榈油酸不仅可以有效抑制伤口发炎,还可以影响多种血糖代谢关键酶类,具有调节胰岛素分泌的功效^[27]。

两种昆虫油脂中饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸含量的比值均接近于1:3,且二者均含有少量奇数碳脂肪酸,奇数碳脂肪酸具有较强的抗癌活性,且在植物油中基本不存在^[28]。

2.4 两种昆虫油脂维生素E含量(见表4)

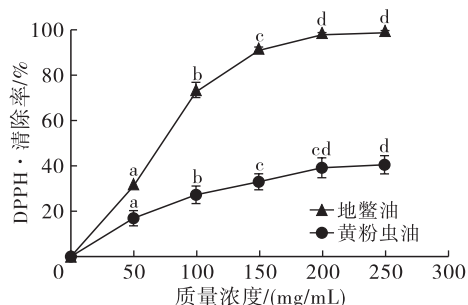
表4 两种昆虫油脂维生素E含量 mg/100 g

项目	黄粉虫油	地鳖油
α -生育酚	0	1.41
β -生育酚	0.48	1.06
γ -生育酚	0	0
δ -生育酚	0	0.53
维生素E	0.24	1.95

由表4可知,黄粉虫油和地鳖油中均含维生素E,且地鳖油中维生素E的含量约为黄粉虫油的8倍。天然维生素E具有延缓衰老、抗肿瘤等功效^[29],其抗氧化活性优于人工合成维生素E^[30]。维生素E有 α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚和 α -、 β -、 γ -、 δ -生育三烯酚8种同分异构体,其中以 α -生育酚的活性最强^[31],地鳖油中含 α -、 β -、 δ -生育酚,黄粉虫油仅含 β -生育酚,且地鳖油所含生育酚的含量(二者均不含 γ -生育酚)均高于黄粉虫油,提示地鳖油的抗氧化活性可能高于黄粉虫油。

2.5 两种昆虫油脂体外抗氧化活性

2.5.1 清除DPPH·能力(见图1)



注:不同的字母表示同一曲线不同变量之间存在显著性差异, $P < 0.05$ 。下同

图1 两种昆虫油脂清除DPPH·的能力

由图1可知,在0~250 mg/mL范围内,不同质量浓度的黄粉虫油以及地鳖油均具有清除DPPH·的能力。其中黄粉虫油对DPPH·的清除率最高达40.50%,而地鳖油对DPPH·的清除率最高达

98.56%, 其 IC_{50} 为 78 mg/mL。结果表明,地鳖油对 DPPH· 的清除能力显著高于黄粉虫油 ($P < 0.05$)。

2.5.2 清除 $ABTS^+$ · 能力(见图 2)

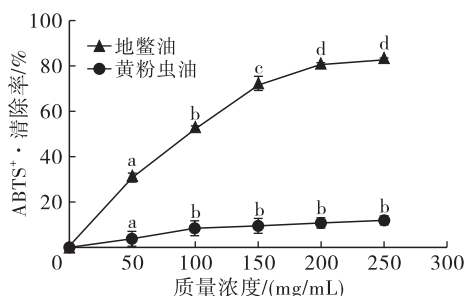


图 2 两种昆虫油脂清除 $ABTS^+$ · 的能力

由图 2 可知,在 0 ~ 250 mg/mL 范围内,黄粉虫油对 $ABTS^+$ · 的清除率最高仅达 11.83%,而地鳖油对 $ABTS^+$ · 的最高清除率可达 82.64%,其 IC_{50} 为 90.17 mg/mL。结果表明,黄粉虫油对 $ABTS^+$ · 的清除能力较弱,显著低于地鳖油 ($P < 0.05$)。

2.5.3 还原能力(见图 3)

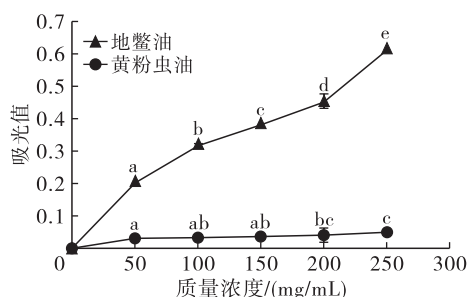


图 3 两种昆虫油脂还原能力

还原能力与吸光值的大小成正比,吸光值越大代表样品的还原能力越强。由图 3 可知,在 0 ~ 250 mg/mL 范围内,黄粉虫油的还原能力比较低,吸光值最高仅为 0.0493。而地鳖油的还原能力随其质量浓度增大呈现明显的升高趋势,随着地鳖油质量浓度从 50 mg/mL 增加到 250 mg/mL,吸光值从 0.203 上升到 0.615,各质量浓度梯度间地鳖油的还原能力均有显著差异 ($P < 0.05$)。结果显示,黄粉虫油还原能力很弱,地鳖油的还原能力显著高于黄粉虫油 ($P < 0.05$)。

3 结论

本文以黄粉虫和地鳖为原料,经冻干粉碎后利用亚临界萃取技术得到黄粉虫油和地鳖油,黄粉虫和地鳖的出油率分别为 30.3% 和 14.8%。对两种昆虫油脂理化性质的研究表明,两种油脂的酸值、过氧化值均符合 GB 10146—2015《食品安全国家标准食用动物油脂》且地鳖油质量优于黄粉虫油。两种昆虫油脂的脂肪酸组成相似,且地鳖油中的维生素 E 含量约是黄粉虫油的 8 倍。地鳖油清除 DPPH·

和 $ABTS^+$ · 的 IC_{50} 分别为 78 mg/mL 和 90.17 mg/mL,质量浓度为 250 mg/mL 时还原能力为 0.615,均显著高于黄粉虫油 ($P < 0.05$),原因可能与其维生素 E 含量较高相关。

通过本研究可知,基于亚临界萃取技术提取的地鳖油在理化性质以及抗氧化活性方面均优于黄粉虫油。无论是将地鳖油作为功能性油脂还是开发昆虫源脂肪酸均具有广阔的研究前景,具有较好的开发应用价值。

参考文献:

- [1] 袁东强. 美洲大蠊和丝光绿蝇油脂性质和抗氧化活性研究[D]. 北京:中国林业科学研究院, 2015.
- [2] 陈建兴,郭成,李静,等. 黄粉虫的生物降解功能研究进展[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2018, 34(4): 42-44.
- [3] 李艳芳,伍爱萍,徐匆,等. 黄粉虫的应用现状及展望[J]. 安徽农学, 2015, 43(36): 99-101.
- [4] 陈荣,陈重光,王振林. 黄粉虫油对烫伤大鼠创面愈合作用疗效的实验分析[J]. 中国新技术新产品, 2011(21): 16-17.
- [5] 张建新,张立佳,王临宾,等. 黄粉虫油对高脂血症小鼠血脂水平及抗氧化能力的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(5): 263-266.
- [6] 王南溪,杨伟,杨春平,等. 黄粉虫油脂对小鼠体重及学习记忆能力的影响[J]. 食品工业科技, 2015, 36(1): 356-360.
- [7] 王立娜,王颖,朱明珠,等. 土鳖虫的活性成分及药理研究进展[J]. 化工时刊, 2017, 31(6): 34-36.
- [8] ZHANG Y M, ZHAN Y Z, ZHANG D D, et al. *Eupolyphaga sinensis* Walker displays inhibition on hepatocellular carcinoma through regulating cell growth and metastasis signaling [J/OL]. Sci Rep, 2014, 4: 5518 [2020-06-01]. <https://doi.org/10.1038/srep05518>.
- [9] 徐莉,窦家聪,尹雷,等. 不同大孔树脂处理土鳖虫酶解液抗血栓作用研究[J]. 辽宁中医药大学学报, 2016, 18(3): 31-33.
- [10] 李坤,戴仁怀. 两种地鳖虫总生物碱的提取及其抗菌活性研究[J]. 时珍国医国药, 2015, 26(6): 1353-1354.
- [11] TANG Q F, DAI Y, LIU X L. Immunomodulatory effects of orally administered aqueous extract from *Eupolyphaga sinensis* Walker [J]. Afr J Biotechnol, 2010, 9(50): 8682-8686.
- [12] 朴美子,王懋存,王晓东. 中华真地鳖酶解短肽的抗氧化作用[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 242-245.
- [13] 吴福林,周柏松,董庆海,等. 土鳖虫的药理、药化及其临床的研究进展[J]. 特产研究, 2018, 40(3): 67-74.

- [14] 湖北远志黄粉虫养殖有限责任公司. 一种黄粉虫虫油的生产方法: CN201811111104. 4[P]. 2020-03-31.
- [15] 林美珍, 詹声镇, 白东跃, 等. 黄粉虫蛹油不饱和脂肪酸的提取及其微胶囊制备[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2013, 42(4): 347-350.
- [16] GU L B, PANG H L, LU K K, et al. Process optimization and characterization of fragrant oil from red pepper (*Capsicum annuum* L.) seed extracted by subcritical butane extraction[J]. J Sci Food Agric, 2016, 97(6): 1894-1903.
- [17] 缪福俊, 王洋, 耿树香, 等. 亚临界萃取核桃饼粕中油脂的工艺实践[J]. 食品工业, 2019, 40(3): 39-41.
- [18] BOUGATEF A, HAJJI M, BALTI R, et al. Antioxidant and free radical - scavenging activities of smooth hound (*Mustelus mustelus*) muscle protein hydrolysates obtained by gastrointestinal proteases[J]. Food Chem, 2009, 114(4): 1198-1205.
- [19] RE R, PELLEGRINI N, PROTEGGENTE A, et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay [J]. Free Radical Bio Med, 1999, 26(9110): 1231-1237.
- [20] 李光辉, 王军, 高雪丽, 等. 花豇豆全粉超微粉碎对其物化特性和抗氧化性的影响[J]. 食品科技, 2019, 44(2): 99-103.
- [21] 胡滨, 吕苏, 陈一资, 等. 超声波辅助提取黄粉虫油的工艺优化及脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2016, 41(1): 11-16.
- [22] 王文亮, 王鹏, 祝清俊, 等. 超临界 CO₂ 萃取黄粉虫油脂的工艺研究 [J]. 中国食物与营养, 2010 (7): 48-50.
- [23] 王萍, 张健, 孙利芹, 等. 南极冰鱼不同部位营养成分分析[J]. 水产科学, 2020, 39(6): 928-934.
- [24] 黄聪, 姜志龙, 姜悦, 等. 棕榈酸促进心肌细胞凋亡的作用研究[J]. 湖北科技学院学报(医学版), 2019, 33(3): 185-187, 封2.
- [25] 戚敏, 杨秀娟, 陶琳丽, 等. 非牛蛭营养成分分析与评价[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(21): 179-185.
- [26] 唐伟卓. GC 分析 27 种食用保健油中脂肪酸的组成 [C]//2011 年中国药学会大会暨第 11 届中国药师周论文集. 山东 烟台: 中国药学会, 2011.
- [27] BERGMAN B C, HOWARD D, SCHAUER I E, et al. The importance of palmitoleic acid to adipocyte insulin resistance and whole - body insulin sensitivity in type 1 diabetes [J]. J Clin Endocr Metab, 2013, 98 (1): E40-E50.
- [28] 张大昕. 奇数碳脂肪酸的代谢与营养[J]. 生理科学进展, 1979(3): 250-255.
- [29] GLICKMAN - SIMON R, LINDSAY T. Cannabinoids for chronic pain, mediterranean diet and cognitive function; vitamin E and selenium for cataract prevention; acupuncture and moxibustion for primary dysmenorrhea; massage therapy and in vitro fertilization [J]. Explore (NY), 2015, 11(6): 489-493.
- [30] 王延琴, 杨伟华, 周大云, 等. 棉籽油天然维生素 E 的提取工艺研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(27): 288-292.
- [31] 周洋, 杨文婧, 操丽丽, 等. 生育酚抑制油脂氧化机制研究进展[J]. 中国油脂, 2018, 43(8): 32-38.
- [32] bagging, and random forests [J]. Psychol Meth, 2009, 14(4): 323-348.
- [17] TU J V. Advantages and disadvantages of using artificial neural networks versus logistic regression for predicting medical outcomes [J]. J Clin Epidemiol, 1996, 49(11): 1225-1231.
- [48] OLDEN J D, JACKSON D A. Illuminating the "black box": a randomization approach for understanding variable contributions in artificial neural networks [J]. Ecol Model, 2002, 154(1/2): 135-150.

(上接第 108 页)

- [44] AMARI S, WU S. Improving support vector machine classifiers by modifying kernel functions [J]. Neural Networks, 1999, 12(6): 783-789.
- [45] SHI J, WEN Z, HE B, et al. Efficient support vector machine training algorithm on GPUs [EB/OL]. [2020-06-09]. <https://zeyiwen.github.io/papers/aaai18-gpusvm.pdf>.
- [46] STROBL C, MALLEY J, TUTZ G. An introduction to recursive partitioning: rationale, application, and characteristics of classification and regression trees,