

# 布里奇果油的主要化学成分及抗氧化能力研究

曹义苗, 宫俊文, 高宏旗

(上海林清轩生物科技有限公司, 上海 201612)

**摘要:**以布里奇果油为研究对象,对其脂肪酸组成以及维生素 E、 $\beta$ -胡萝卜素、角鲨烯和  $\beta$ -谷甾醇的含量进行了分析检测,并对布里奇果油进行了 DPPH 自由基清除能力测试,以评价其抗氧化能力。结果表明:布里奇果油脂肪酸主要由棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸和二十碳烯酸组成,且以单不饱和脂肪酸为主,其油酸含量高达 75% 以上;布里奇果油中维生素 E 的构型主要为  $\alpha$ -维生素 E,平均含量为 0.85 g/kg, $\beta$ -胡萝卜素的平均含量为 1.37 g/kg,角鲨烯的平均含量为 0.18 g/kg, $\beta$ -谷甾醇的平均含量为 0.29 g/kg。布里奇果油具有良好的抗氧化能力,其清除 DPPH 自由基的半抑制浓度( $IC_{50}$ )值为 11.30 mg/mL。

**关键词:**布里奇果油;化学成分;抗氧化能力

中图分类号:TS221;R284.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)03-0114-04

## Main chemical components and antioxidant ability of Buriti oil

CAO Yimiao, GONG Junwen, GAO Hongqi

(Shanghai Forest Cabin Biological-tech Co., Ltd., Shanghai 201612, China)

**Abstract:** The fatty acid composition and contents of vitamin E,  $\beta$ -carotenes, squalene and  $\beta$ -sitosterol in Buriti oil were determined, and the DPPH free radical scavenging ability of Buriti oil was tested to evaluate its antioxidant ability. The results showed that the Buriti oil mainly contained palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid and eicosenoic acid, and it was dominated by unsaturated fatty acid and the content of oleic acid was over 75%. The main vitamin E in Buriti oil was  $\alpha$ -vitamin E with average content of 0.85 g/kg, and the average contents of  $\beta$ -carotene, squalene and  $\beta$ -sitosterol were 1.37, 0.18 g/kg and 0.29 g/kg respectively. Buriti oil had excellent antioxidant ability, and its semi-inhibitory concentration ( $IC_{50}$ ) value for scavenging DPPH free radical was 11.30 mg/mL.

**Key words:** Buriti oil; chemical component; antioxidant ability

布里奇果油(Buriti oil)又称毛瑞桐果油(*Mauritia flexuosa* fruit oil),是从亚马逊流域的棕榈属植物毛瑞桐树的果实中提取得到的油脂<sup>[1-2]</sup>。据文献报道,布里奇果油中含有大量的单不饱和脂肪酸、类胡萝卜素和维生素 E 等成分<sup>[2-3]</sup>,具有抗氧化、保护胶原蛋白、防止皮肤老化、保持皮肤弹性及保湿等功能<sup>[4-6]</sup>。

鉴于以上优异的性能,近年来在日化行业,一些化妆品品牌已经开始将布里奇果油用于其部分产品

中,但相关基础研究较少。为了更深入地研究布里奇果油的主要化学成分及抗氧化能力,本文对布里奇果油的脂肪酸组成,维生素 E、 $\beta$ -胡萝卜素、角鲨烯和  $\beta$ -谷甾醇含量进行了测定,用 DPPH 自由基清除模型评价其抗氧化能力,旨在为布里奇果油在化妆品、食品、保健品等行业中的广泛应用提供一定的参考依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料

布里奇果油(一级精炼油),10 个样品,购自巴西 Chemyunion 公司。

氢氧化钾、无水硫酸镁、三氯甲烷、乙醚、环己烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;14% 三氟

收稿日期:2020-06-11;修回日期:2020-06-30

作者简介:曹义苗(1983),女,工程师,硕士,研究方向为化学分析(E-mail)caoyimiao@lqxgroup.com。

化硼-甲醇溶液,德国CNW科技公司;甲醇、无水乙醇、正己烷,色谱纯,Fisher Scientific有限公司; $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$ -维生素E( $V_E$ )标准品(纯度 $\geq 98\%$ ),ChromaDex公司; $\beta$ -胡萝卜素标准品(无游离 $\alpha$ -胡萝卜素)、角鲨烯标准品、 $\beta$ -谷甾醇标准品,纯度均不小于98%;DPPH,Sigma公司。

1260型高效液相色谱仪,Agilent公司;7890A-5977B型气相色谱-质谱联用仪,Agilent公司;MS205DU半微量天平,梅特勒-托利多公司;移液枪(5 mL,1 mL,200  $\mu$ L),Eppendorf公司;XH-D型涡旋振荡器;HWS24型电热恒温水浴锅;UV-4802型紫外可见分光光度计,UNIC公司。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 布里奇果油的脂肪酸组成及含量测定

#### 1.2.1.1 甲酯化

取布里奇果油约0.2 g于比色管中,加入2 mL 0.5 mol/L的氢氧化钾-甲醇溶液,68 $^{\circ}$ C加热至完全澄清,冷却后加入2 mL 14%的BF<sub>3</sub>-甲醇溶液,68 $^{\circ}$ C加热0.5 h,冷却后加入5 mL正己烷-乙醚(体积比2:1)和5 mL去离子水,于涡旋振荡器充分混合后静置5 min,取上层有机相经无水硫酸镁干燥,用0.22  $\mu$ m微孔滤膜过滤后进行气相色谱-质谱分析。

#### 1.2.1.2 气相色谱-质谱条件

HP-INNOWAX石英毛细管色谱柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m);进样口温度250 $^{\circ}$ C;程序升温为柱温150 $^{\circ}$ C,以3 $^{\circ}$ C/min升温至190 $^{\circ}$ C,再以2 $^{\circ}$ C/min升温至230 $^{\circ}$ C;载气为高纯氦气(99.999%),流速1.2 mL/min;分流比50:1;进样量1  $\mu$ L。EI电离方式,电子能量70 eV,离子源温度230 $^{\circ}$ C,四极杆温度150 $^{\circ}$ C,接口温度250 $^{\circ}$ C,质量扫描范围50~550,溶剂延迟时间2 min。

采用NIST2011标准谱库检索保留时间定性,采用峰面积归一化法定量。

### 1.2.2 维生素E含量的测定

#### 1.2.2.1 维生素E标准溶液的配制

分别称取一定量 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ - $V_E$ 标准品,用无水乙醇溶解并配制成质量浓度分别为0.5 mg/mL的标准储备溶液;再用无水乙醇配制0.05 mg/mL的混合标准溶液,过0.22  $\mu$ m微孔滤膜,备用。

用无水乙醇配制质量浓度分别为12.5、25.0、50.0、75.0、100.0  $\mu$ g/mL的 $\alpha$ - $V_E$ 标准溶液。

#### 1.2.2.2 样品前处理

准确称取约0.750 0 g布里奇果油于10 mL比色管中,用乙醇定容至刻度,充分振荡提取,静置,将上清液转移至10 mL容量瓶中,无水乙醇定容至刻

度,过0.22  $\mu$ m微孔滤膜,备用。

### 1.2.2.3 高效液相色谱条件

Agilent Zorbax Eclipse Plus-C18色谱柱(4.6 mm  $\times$  250 mm,5  $\mu$ m);Agilent Zorbax Eclipse Plus-C18保护柱(4.6 mm  $\times$  12.5 mm,5  $\mu$ m);流动相为无水甲醇,流速1 mL/min;等度洗脱18 min;检测波长290 nm;DAD检测器;柱温30 $^{\circ}$ C;进样量10  $\mu$ L。

### 1.2.3 $\beta$ -胡萝卜素含量的测定

$\beta$ -胡萝卜素是共轭双键化合物,在波长455 nm处有最大吸收<sup>[7]</sup>,将样品溶液于该波长处测定吸光度来计算其含量。

#### 1.2.3.1 $\beta$ -胡萝卜素标准溶液的配制

准确称取 $\beta$ -胡萝卜素标准品10.0 mg(精确到0.1 mg),加适量三氯甲烷溶解,用环己烷定容至50 mL,混匀后移取5.0 mL于50 mL的容量瓶中,用环己烷定容至刻度,混匀,得到20  $\mu$ g/mL的标准稀释溶液。准确移取上述标准稀释溶液制成质量浓度分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5  $\mu$ g/mL的 $\beta$ -胡萝卜素标准溶液。

#### 1.2.3.2 标准曲线绘制

分别取适量 $\beta$ -胡萝卜素标准溶液于10 mm的石英比色皿中,以环己烷为空白对照,用紫外可见分光光度计测定其在455 nm波长处的吸光度。以 $\beta$ -胡萝卜素质量浓度( $x$ )为横坐标,吸光度( $y$ )为纵坐标绘制标准曲线。

#### 1.2.3.3 样品溶液的配制及测定

分别称取布里奇果油试样1 g(精确到0.1 mg)加适量三氯甲烷溶解,用环己烷定容至50 mL,摇匀后移取2.0 mL于50 mL的容量瓶中,用环己烷定容至刻度,摇匀。移取适量样品溶液于10 mm的石英比色皿中,以环己烷为空白对照,用紫外可见分光光度计测定其在455 nm波长处的吸光度,带入标准曲线方程中计算 $\beta$ -胡萝卜素含量。

### 1.2.4 角鲨烯和 $\beta$ -谷甾醇含量的测定<sup>[8]</sup>

#### 1.2.4.1 标准溶液配制

准确称取一定量角鲨烯和 $\beta$ -谷甾醇标准品,以正己烷为溶剂,分别配制成质量浓度为1 mg/mL标准储备液,保存于冰箱中,使用时根据实际需要配制成不同质量浓度的标准工作液。

#### 1.2.4.2 标准曲线绘制

分别移取适量角鲨烯和 $\beta$ -谷甾醇标准储备液配制成质量浓度分别为12.5、50.0、100.0、200.0、500.0  $\mu$ g/mL的混合标准溶液,进气相色谱仪进行分析。分别以混合标准溶液中角鲨烯和 $\beta$ -谷甾醇的质量浓度为横坐标( $x$ ),峰面积为纵坐标( $y$ )绘制

标准曲线。

### 1.2.4.3 气相色谱条件

HP-5 石英毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);进样口温度 300 °C;程序升温为初始温度 200 °C,以 20 °C/min 升温至 250 °C,保持 1 min,以 5 °C/min 升温至 310 °C,保持 10 min;载气为高纯氮气(纯度 99.999%);FID 检测器温度 320 °C;氢气流速 30 mL/min,空气流速 300 mL/min,尾气流速 20 mL/min;分流比 20:1;进样量 1 μL。

### 1.2.4.4 样品的测定

称取 1.50 g 布里奇果油,加 2.5 mol/L 的 KOH-乙醇溶液 5 mL,80 °C 下回流反应 1 h 后趁热加 5 mL 去离子水,用 30 mL 正己烷分 3 次萃取后,合并萃取液,用 50 mL 乙醇溶液分 2 次洗涤萃取液后加适量无水硫酸钠除水,旋转蒸发浓缩得不皂化物,加甲醇溶解并定容至 10 mL,得测试样。按 1.2.4.3 条件进行气相色谱分析,以出峰时间定性,对应峰面积带入标准曲线方程中计算角鲨烯和 β-谷甾醇的含量。

### 1.2.5 抗氧化能力的分析<sup>[9]</sup>

#### 1.2.5.1 试剂及样品配制

分别配制 2 mmol/L 的 DPPH 乙醇溶液和 200 mg/mL 的布里奇果油二甲基亚砷储备溶液,冷藏备用。临用时,分别用乙醇稀释为 0.1 mmol/L 的 DPPH 使用液和系列布里奇果油供测试溶液。

#### 1.2.5.2 样品测定

准确移取系列布里奇果油供测试溶液各 1 mL 于 10 mL 的比色管内,分别加入 0.1 mmol/L 的 DPPH 使用液 4 mL,充分混匀,室温避光放置 0.5 h,以乙醇为空白,测定在 517 nm 处的吸光度 ( $A_x$ )。同时,测定 1 mL 样品溶液与 4 mL 乙醇混合液在 517 nm 处的吸光度 ( $A_{x_0}$ ),测定 1 mL 乙醇与 4 mL DPPH 溶液的混合液在 517 nm 处的吸光度 ( $A_0$ )。按下式计算布里奇果油的 DPPH 自由基清除率( $x$ )。

$$x = [A_0 - (A_x - A_{x_0})] / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 布里奇果油的脂肪酸组成及含量(见表 1)

表 1 布里奇果油脂肪酸组成及含量( $n=10$ )

脂肪酸	含量/%
棕榈酸 C16:0	18.569 ± 0.424
硬脂酸 C18:0	1.877 ± 0.127
油酸 C18:1n9c	75.793 ± 1.782
亚油酸 C18:2n6c	1.972 ± 0.131
亚麻酸 C18:3	1.399 ± 0.087
二十碳烯酸 C20:1	0.399 ± 0.031

由表 1 可知,布里奇果油中主要含 6 种脂肪酸,分别为油酸、棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、亚麻酸、二十碳烯酸。其中,油酸的含量最高,达 75% 以上,可与橄榄油相媲美,远高于小麦胚芽油和花生油等,这赋予了布里奇果油优异的性能<sup>[10]</sup>;其次是棕榈酸,含量约占 18%;亚油酸、硬脂酸含量分别在 2% 左右;亚麻酸含量约为 1.4%;二十碳烯酸含量最低,在 0.5% 以下。

### 2.2 布里奇果油中维生素 E 含量

取 1.2.2.1 质量浓度为 0.05 mg/mL 的维生素 E 混合标准溶液和 1.2.2.2 经前处理的布里奇果油样品,按 1.2.2.3 的测试条件,分别进样,得到的 HPLC 谱图分别见图 1、图 2。

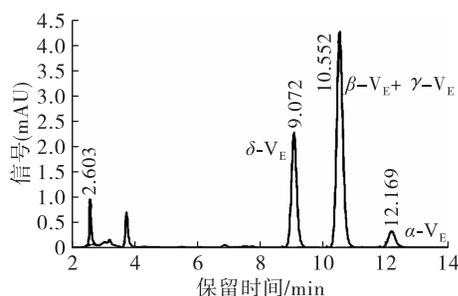


图 1 维生素 E 混合标准品的 HPLC 谱图

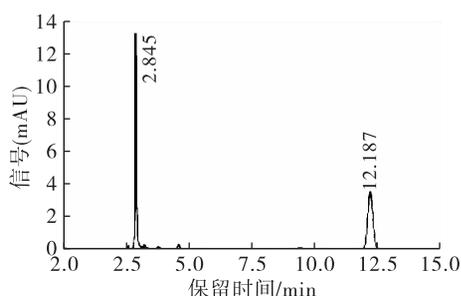


图 2 布里奇果油样品的 HPLC 谱图

对比图 1、图 2 出峰的保留时间可知:布里奇果油中仅检测出 α-VE,未检出 β-VE、γ-VE 和 δ-VE。因此,按 1.2.2.3 高效液相色谱条件,以 1.2.2.1 中配制的 α-VE 系列标准溶液质量浓度为横坐标( $x$ ),峰面积为纵坐标( $y$ )绘制标准曲线,计算得到的线性回归方程为  $y = 2.9554x + 0.0413$ ,相关系数( $R^2$ )为 0.9999。表明 α-VE 在 12.5 ~ 100.0 μg/mL 范围内线性关系良好。

将布里奇果油样品对应的 α-VE 的峰面积带入线性回归方程,计算出布里奇果油的 α-VE 含量为  $(0.85 \pm 0.02)$  g/kg。

### 2.3 布里奇果油中 β-胡萝卜素含量

按 1.2.3.2 的方法绘制标准曲线,得线性回归方程为  $y = 0.2476x - 0.006$  ( $R^2 = 0.9995$ )。

按 1.2.3.3 方法测定布里奇果油样品在 455 nm 波长处的吸光度,代入线性方程,得布里奇果油( $n =$

10)中 $\beta$ -胡萝卜素的含量为 $(1.37 \pm 0.04)$ g/kg。

#### 2.4 布里奇果油中角鲨烯和 $\beta$ -谷甾醇含量

按1.2.4.2和1.2.4.3方法分别绘制角鲨烯和 $\beta$ -谷甾醇标准曲线,得到的线性回归方程见表2。

表2 角鲨烯和 $\beta$ -谷甾醇的线性回归方程和相关系数

标准品	线性方程	相关系数
角鲨烯	$y = 50\ 930.148x - 611\ 740.721$	0.999 21
$\beta$ -谷甾醇	$y = 82\ 663.35x - 2\ 236\ 520.67$	0.998 25

按1.2.4.4方法对布里奇果油样品中角鲨烯和 $\beta$ -谷甾醇含量进行测定,计算得到布里奇果油角鲨烯含量为 $(0.180 \pm 0.005)$ g/kg, $\beta$ -谷甾醇含量为 $(0.290 \pm 0.007)$ g/kg。

#### 2.5 布里奇果油抗氧化能力

按1.2.5方法测定不同质量浓度布里奇果油溶液的DPPH自由基清除能力,结果见图3。

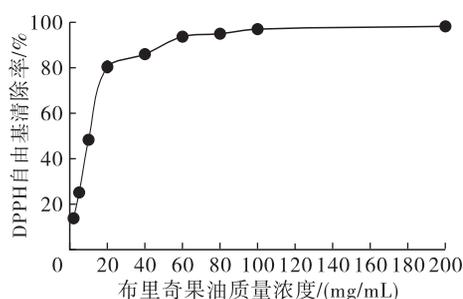


图3 不同质量浓度布里奇果油清除DPPH自由基的能力

从图3可以看出:布里奇果油的质量浓度在2~20 mg/mL时,DPPH自由基清除率从13.81%显著上升到80.49%;质量浓度在20~60 mg/mL时,DPPH自由基清除率从80.49%缓慢上升到93.81%;而质量浓度超过60 mg/mL时,DPPH自由基清除率基本不变。

另外,当布里奇果油的质量浓度在2~20 mg/mL时,其DPPH自由基清除率呈良好的线性增长趋势,线性方程为 $y = 3.758\ 7x + 7.519\ 8$  ( $R^2 = 0.993\ 4$ )。根据此公式计算出布里奇果油对DPPH自由基清除率为50%时的半抑制浓度( $IC_{50}$ )值为11.30 mg/mL,高于红松子油(23.69 mg/mL)<sup>[11]</sup>。推测布里奇果油良好的DPPH自由基清除能力与其含有的微量活性成分 $\alpha$ -V<sub>E</sub>、 $\beta$ -胡萝卜素、角鲨烯和 $\beta$ -谷甾醇有一定的关系。

### 3 结论

本研究对布里奇果油的脂肪酸组成,维生素E、 $\beta$ -胡萝卜素、角鲨烯和 $\beta$ -谷甾醇含量进行了测定,并运用DPPH自由基清除模型对布里奇果油的抗氧化能力进行了研究,结果表明:

(1)布里奇果油脂肪酸主要由油酸、棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、亚麻酸和二十碳烯酸组成,其中油酸含量最高,达75.793%,其次为棕榈酸,含量为18.569%,亚油酸、硬脂酸、亚麻酸和二十碳烯酸含量较低。布里奇果油较高的不饱和脂肪酸含量(约80%)促进了其在化妆品、食品和保健品中的应用。

(2)布里奇果油中 $\alpha$ -V<sub>E</sub>、 $\beta$ -胡萝卜素、角鲨烯和 $\beta$ -谷甾醇的含量分别为0.85、1.37、0.18 g/kg和0.29 g/kg。

(3)布里奇果油具有良好的清除DPPH自由基的能力,其清除DPPH自由基半抑制浓度( $IC_{50}$ )值为11.30 mg/mL,为其成为潜在的新型天然抗氧化型植物油脂奠定了基础。

#### 参考文献:

- [1] DAYANE D O S, ANDREA L R P X, ERIKA C R, et al. Antioxidant activity and physicochemical characteristics of Buriti pulp (*Mauritia flexuosa*) collected in the city of Diamantino - MTS1 [J/OL]. Rev Bras Frutic, 2017, 39 (3): 17864 [2020-06-11]. <http://dx.doi.org/10.1590/0100-29452017864>.
- [2] JAILANE D S A, DEBORA C N D P P, KASSANDRA D L G V O, et al. Refining of Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) originated from the Brazilian Cerrado: physicochemical, thermal-oxidative and nutritional implications [J]. J Braz Chem Soc, 2012, 23(2): 212-219.
- [3] MARCOS L S A, ILDE G, PETRUS A J, et al. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies [J]. J Braz Chem Soc, 2005, 16 (6A): 1113-1117.
- [4] AMANDA B R R, MARIA C C M, PAULO H M N, et al. In vitro and in vivo antioxidant activity of Buriti fruit (*Mauritia flexuosa* L. f.) [J]. Nutr Hosp, 2015, 32(5): 2153-2161.
- [5] BIANCA S F, CAMILA G A, LARA P F, et al. Comparative properties of Amazonian oils obtained by different extraction methods [J]. Molecules, 2011, 16: 5875-5885.
- [6] 广州澳梓美生物科技有限公司. 一种具有补水、保湿、舒缓、抗氧化作用的护肤品及其制备方法和应用: CN110123708A [P]. 2019-08-16.
- [7] 胡小泓, 牛德敏. 以石油醚为溶剂测定植物油中 $\beta$ -胡萝卜素的含量 [J]. 中国油脂, 1991, 16(3): 28-30.
- [8] 汤富彬, 沈丹玉. 油茶籽油和橄榄油中主要化学成分分析 [J]. 中国粮油学报, 2013, 28(7): 108-113.
- [9] 刘慧敏. 不同植物油微量成分与抗氧化能力的相关性研究 [D]. 江苏无锡: 江南大学, 2015.
- [10] 王兴国, 金青哲. 食用油精准适度加工理论与实践 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2016.
- [11] 杨明非, 苏雯, 王海英. 红松子油的体外抗氧化活性 [J]. 东北林业大学, 2017, 45(12): 80-82.