

## 新鲜罗汉果风味成分的 GC-MS 分析

刘金磊, 陈月圆, 卢凤来, 陈思呈, 李典鹏\*

(广西壮族自治区 广西植物研究所, 广西 桂林 541006)  
中国科学院

**摘要:** 利用气相色谱-质谱联用仪对新鲜罗汉果的乙醚萃取物的风味成分进行分析,并结合计算机检索对其化学成分进行分析和鉴定,结果显示:从新鲜罗汉果风味物质中分离出 42 个组分,并鉴定出其中的 26 个化合物,占风味挥发油色谱峰面积的 83.69%。用气相色谱峰面积归一化法测定了各组分的相对质量分数,新鲜罗汉果风味挥发油中相对质量分数较高的成分分别是 2-甲基-2-丁酸丁酯(30.76%)、2,4-乙酰氧戊烷(11.05%)、2-庚醇(10.58%)、乙酸丁酯(4.93%)、正己醇(3.81%)、醋酸仲丁酯(3.05%)。

**关键词:** 新鲜罗汉果; 风味物质; 气相色谱-质谱

**中图分类号:** Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2011)05-0702-04

## GC-MS analysis of the volatile oil from *Siraitia grosvenorii*

LIU Jin-Lei, CHEN Yue-Yuan, LU Feng-Lai,  
CHEN Si-Cheng, LI Dian-Peng\*

(Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and the  
Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, China)

**Abstract:** The constituents of volatile oil from the tubers of *Siraitia grosvenorii* were analyzed by GC-MS. About 42 components were separated and 26 compounds were identified, accounting for 83.69% of the total contents. The major components are: 2-Butenoic acid, butyl ester (30.76%), 2,4-Diacetoxypentane (11.05%), 2-Heptanol (10.58%), Acetic acid, butyl ester (4.93%), 1-Hexanol (3.81%), 2-butanol acetate (3.05%).

**Key words:** *Siraitia grosvenorii*; volatile oil; GC-MS

罗汉果(*Siraitia grosvenorii*)为葫芦科罗汉果属多年生宿根茎性的藤本植物,是我国特有的经济、药用植物,为广西桂北地区传统特产。罗汉果有清热润肺,滑肠通便。用于肺火燥咳,咽痛失音,肠燥便秘(中华人民共和国卫生部药典委员会,2005)。新鲜的罗汉果含有丰富的 Vc(333.9-487.52/100g),并有浓郁的香气,现在有关罗汉果干果的甙类成分已有详细报道(斯建勇等,1996),对鲜罗汉果的研究主要集中在甙类化学成分上,例如成熟罗汉果味极甜,主要为罗汉果甙 IV、V(mogroside IV、V)(竹

本常松等,1983),而未成熟的罗汉果味苦,主要是因为含有罗汉果苦甙 A(mogroside II E)(徐位坤,1992)。通过研究我们发现罗汉果的甙类成分是一个不断积累和转化的过程(李典鹏等,2004),在对不同日龄的罗汉果指纹图谱研究中也证明了这一转化过程(李典鹏等,2004),在对罗汉果花的研究中发现了罗汉果的黄酮苷元结构(陈全斌等,2011)。然而对鲜罗汉果的风味物质研究相对较少,在已有的文献中只有通过水蒸气蒸馏法分离鉴定了 14 个化学成分(黄丽婕等,2009)。对新鲜罗汉果挥发性风味

收稿日期: 2010-06-02 修回日期: 2011-04-25

基金项目: 中科院“西部之光”人才培养计划博士专项(科发人教字[2009]24号)[Supported by West Light Doctoral Foundation of the Chinese Academy of Sciences(2009No. 24)]

作者简介: 刘金磊(1980-),男,内蒙古赤峰市人,助理研究员,主要从事植物资源开发与利用研究,(E-mail)ljl@gxib.cn.

\* 通讯作者: 李典鹏,博士,研究员,(E-mail)ldp@gxib.cn.

物质的研究不但可以表示鲜罗汉果的芳香程度。还可以表示鲜果的品种纯正性,但是经过高温烘烤后的干罗汉果就失去了清香的气味,其化学成分也有相应的变化。同时 Vc 含量也大大降低,为了更好的开发利用新鲜罗汉果,有必要对其风味成分进行分析。本研究选取冷冻干燥低温富集风味成分的方法,提取新鲜罗汉果风味成分。由于提取温度在 $-50^{\circ}\text{C}$ 左右,所以尽可能保留新鲜罗汉果的风味物质,从而防止了高温蒸煮对罗汉果风味物质的破坏。用 GC-MS 对其进行了测定,质谱峰数据经 NIST05a.L 质谱数据库检索确定了其化学成分,用峰面积归一法确定了各化学成分的相对质量分数,为更广泛

筛选利用新鲜罗汉果风味物质提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料、仪器和试剂

新鲜罗汉果采自桂林临桂县宛田乡,经广西植物研究所分类室韦发南研究员鉴定为葫芦科罗汉果属罗汉果新鲜果实;7890A/5975C 型 GC-MS 联用仪(美国 Agilent 公司生产);R-114 型旋转蒸发仪(瑞士 Büchi 公司);CHRIST 冷冻干燥机 ALPHA 1-2 型(德国 Martin Christ 公司);超声波清洗机;无水乙醚、无水硫酸钠均为 AR。

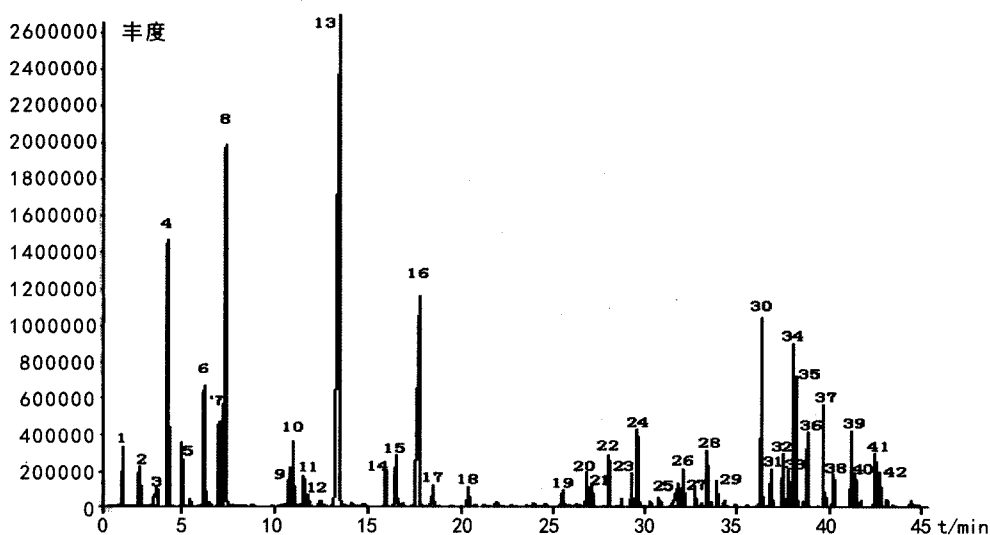


图 1 新鲜罗汉果风味物质挥发油总离子流色谱图

Fig.1 TLC of volatile oil in tubers of *Siraitia grosvenorii*

### 1.2 低温富集新鲜罗汉果风味成分

2 kg 新鲜罗汉果切碎→放入冷冻干燥机中→冷冻至 $-50^{\circ}\text{C}$ →真空冷冻浓缩 48 h→所得的冰融化后用 500 mL 无水乙醚萃取→萃取液加入 50 g 无水硫酸钠干燥→过滤后室温挥去乙醚得挥发油为黄色油状液体 0.3 g。

### 1.3 分析方法

取适量新鲜罗汉果挥发油,加乙醚溶解,用 GC-MC 分析,得到的质谱数据经 NIST05a.L 质谱数据库检索,并与标准谱图对照,鉴定各个组分峰成分。用面积归一化法计算各组分相对质量分数。

### 1.4 GC-MS 条件

气象色谱条件:色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl-Methyl Siloxane(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )弹性石英毛细管柱;柱温:60  $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

到 90  $^{\circ}\text{C}$ 用于 8 min 后,以 7  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 280  $^{\circ}\text{C}$ ;运行时间 50.1 min。汽化室温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ;FID 检测器加热器 280  $^{\circ}\text{C}$ ;载气:体积分数 99.999% 的高纯氦气;载气流量:3 mL/min;进样方式:GC 自动进样器;进样量:1.0  $\mu\text{m}$ ;分流进样:分流比=10:1。

## 2 结果和分析

### 2.1 新鲜罗汉果风味物质成分分析

新鲜罗汉果风味物质的挥发油经气相色谱-质谱联用分析,从风味物质的挥发油中共定量分离出 42 个组分,经 NIST05a.L 质谱数据库检索分析,共鉴定出 24 个化合物,并用峰面积归一化法确定了各组分的相对质量分数,结果见表 1,总离子流图见图 1。

表1 新鲜罗汉果风味物质挥发油化学成分和相对质量分数

Table 1 Chemical components and their relative mass fraction of the volatile oil from *Siraitia grosvenorii*

峰号 Peak No.	保留时间 Retention Time(min)	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	相对分子 质量 M. W.	相对质量分数 Relative content(%)	匹配度 Match Quality
1	4.250	甲苯 Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	0.69	95
2	4.310	间二甲苯 Benzene,1,3-dimethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	0.48	87
3	4.714	丁酸 Butanoic acid	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	1.08	88
4	4.965	乙酸丁酯 Acetic acid,butyl ester	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	4.93	90
5	5.020	醋酸仲丁酯 2-butanol acetate	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	3.05	83
6	6.236	正己醇 1-Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102	3.81	83
7	6.869	2-庚酮 2-Heptanone	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	2.69	94
8	7.229	2-庚醇 2-Heptanol	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	116	10.58	90
9	10.775	未鉴定 Unknown	—	—	1.17	—
10	10.889	丁酸丁酯 Butanoic acid,butyl ester	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	114	1.77	91
11	11.462	未鉴定 Unknown	—	—	0.92	—
12	11.708	乙酸己酯 Hexyl acetate	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144	0.33	80
13	13.432	2-甲基-2-丁酸丁酯 2-Butenoic acid,butyl ester	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	142	30.76	90
14	15.919	2-壬酮 2-Nonanone	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	0.94	97
15	16.492	2-壬醇 2-Nonanol	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	144	1.80	90
16	17.747	2,4-乙酰氧戊烷 2,4-Diacetoxypentane	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	188	11.05	83
17	18.489	未鉴定 Unknown	—	—	0.55	—
18	20.409	未鉴定 Unknown	—	—	0.59	—
19	25.532	未鉴定 Unknown	—	—	0.31	—
20	26.852	未鉴定 Unknown	—	—	0.73	—
21	27.092	未鉴定 Unknown	—	—	0.45	—
22	28.035	未鉴定 Unknown	—	—	0.92	—
23	29.285	2-十一烷酮 2-Undecanone	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	0.59	95
24	29.585	2-十三烷醇 2-Tridecanol	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O	200	1.40	90
25	31.849	9-壬烯二酸 9-Decenoic acid	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	1.05	91
26	32.089	未鉴定 Unknown	—	—	2.13	—
27	32.143	3-辛炔	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	110	0.42	83
28	33.376	未鉴定 Unknown	—	—	0.76	—
29	33.916	未鉴定 Unknown	—	—	0.36	—
30	36.317	未鉴定 Unknown	—	—	2.61	—
31	36.889	乙-十三烷酯丁酸 Butyric acid,2-tridecyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.56	87
32	37.801	未鉴定 Unknown	—	—	0.64	—
33	37.931	二苜醚 Benzene,1,1'-[oxybis(methylene)]bis-	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O	198	0.36	85
34	38.051	未鉴定 Unknown	—	—	2.17	—
35	38.193	芳姜黄酮 Ar-tumerone	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	216	1.90	95
36	38.832	姜黄 Curlone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	1.20	94
37	39.693	未鉴定 Unknown	—	—	1.35	—
38	41.221	十八烷 Octadecane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	1.03	91
39	41.357	未鉴定 Unknown	—	—	0.44	—
40	41.390	邻甲苯二甲酸二异庚酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid,butyl 2-methylpropyl ester	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	0.33	86
41	42.765	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	0.66	96
42	43.594	N-苯基-2-萘胺 2-Naphthalenamine,N-phenyl-	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N	219	0.23	98

## 2.2 结论与讨论

结果显示,采用冷冻乙醚提取法与水蒸气蒸馏法相比极大地提高提取效率,从新鲜罗汉果的风味物质并通过GC-MS分析,共分离出42个组分,鉴定出26个化合物,已检出的成分占挥发油色谱峰总面积的83.69%。其中酯类物质8种,脂肪烃类物

质4种,芳香烃类物质2种,醇类物质4种,酮类物质4种,其它的为6种。还有16种有待鉴定。这些成分的综合作用产生了罗汉果的特殊香味。从表1可知,新鲜罗汉果风味物质的主要成分是:2-甲基-2-丁酸丁酯(30.76%)、2,4-乙酰氧戊烷(11.05%)、2-庚醇(10.58%)、乙酸丁酯(4.93%)正己醇

(3.81%)、醋酸仲丁酯(3.05%);占挥发油总量的64.18%。另外,在罗汉果的挥发油中尚有16种组分经过计算机检索质谱库及其它标准谱对照无法准确定性,有待今后工作中进一步确认。罗汉果风味主要成分为2-甲基-2-丁酸丁酯与已发表的文章一致(黄丽捷等,2009),但是含量明显较高。2-甲基-2-丁酸丁酯具有有强烈的、甜润的水果香气,并有香蕉和菠萝似的香韵,现被广泛用于食用香精、烟草、日用化学品香精中。

冷冻干燥提取低温富集风味成分的方法是一种超低温(-50℃)的分离技术,由于提取温度极低,与水蒸气蒸馏法相比,能最大程度的避免植物挥发油提取过程中化学成分的破坏,反映出植物挥发油的实际组成。随着罗汉果果酒、新鲜罗汉果速冻粉茶等产品的相继面市,如何更好地去除或者利用其香味成分是必须解决的问题,希望本研究能为鲜罗汉果产品风味质量的控制提供理论依据。

#### 参考文献:

- 中华人民共和国卫生部药典委员会. 2005. 中华人民共和国药典[M]. 北京:化学工业出版社:148
- 竹本常松,在原重信,中岛正,等. 1983. 罗汉果成分研究(I)[M]. 药学杂志(日),103:1-151
- 李锋,李典鹏,蒋水元,等. 2003. 罗汉果栽培与开发利用[M]. 北京:中国林业出版社
- 李锋,蒋水元,李典鹏,等. 2010. 罗汉果栽培与化学成分研究[M]. 南宁:广西科学技术出版社
- Chen QB(陈全斌),Zhu J(朱静),Tan HS(谭洪盛). 2011. Identification of flavone aglycones in *Momordica grosvenorii* flower[J]. *J Anhui Agric Sci*(安徽农业科学),39(2):792-794
- Huang LJ(黄丽捷),Su XJ(苏小建),et al. 2009. Analysis of volatile oil components from *Siraitia grosvenorii* and *S. grosvenorii* wine quality(鲜罗汉果挥发性风味成分分析)[J]. *Food Res Develop*(食品研究与开发),30(10):106-109
- Kasai R,Nie Ruiliu,Nashi K,et al. 1989. Sweet cucurbitane glycosides from fruits of *Siraitia siamensis* (chi-zi Luo-han-guo) a Chinese folk medicine[J]. *Agric Biol Chem*,53(12):3374
- Li DP(李典鹏),Chen YY(陈月园),Pan ZH(潘争红),et al. 2004. Study on variation of mogrol glycosides from fruits of *Siraitia grosvenorii* in different growing ages(不同日龄罗汉果甙类变化研究)[J]. *Guihaia*(广西植物),24(6):546-549
- Matsumoto K,Kasai R,Ohtani k,et al. 1990. Minor cucurbitane glycosides from fruits of *Siraitia grosvenorii* (Cucurbitanaceae)[J]. *Chem Pharm Bull*,38(7):2030
- Si JY(斯建勇),Chen DH(陈迪华),Chang Q(常琪),et al. 1996. Isolation and determination of cucurbitane-glycosides from fresh fruits of *Siraitia grosvenorii* (罗汉果中三萜甙的分离和结构测定)[J]. *Acta Bot Sin*(植物学报),38(6):489-494
- Xu WK(徐伟坤),Meng LS(孟丽珊),Li ZY(李仲瑶). 1992. Isolation and identification of a bitter constituent from Luo-han-guo, sunripe fruits(罗汉果嫩果中一个苦味成分的分离和鉴定)[J]. *Guihaia*(广西植物),12(2):136-138
- 杏外植体器官分化的研究[J]. *J Northeast Fore Univ*(东北林业大学学报),6(4):4-6
- Chen Y(陈颖),Cao FL(曹福亮),Xu CP(徐彩平),et al. 2010. Studies of stem segments culture *in vitro* of *Ginkgo biloba* (不同部位银杏茎段培养及其位置效应研究)[J]. *J Zhejiang Fore Sci Tech*(浙江林业科技),1(1):28-31
- Choi PS,Cho DY,Soh WY. 2003. Shoot organogenesis from immature zygotic embryo culture[J]. *Biologia Plantarum*,47(2):309-312
- Guo CL(郭长禄),Chen LG(陈力耕),He XH(何新华),et al. 2005. Plant regeneration from immature embryos of *Ginkgo biloba* (银杏幼胚离体培养再生植株的研究)[J]. *Acta Hort Sin*(园艺学报),32(1):105-107
- Guo CL(郭长禄),Chen LG(陈力耕),He XH(何新华),et al. 2005. Study on somatic embryogenesis of embryonic axis and cotyledon in *Ginkgo biloba* and plantlet formation(银杏胚轴、子叶诱导胚状体发生及成苗的研究)[J]. *Sci Silv Sin*(林业科学),41(2):178-181
- Laurain D,Jean CC,Tremouillaux GJ. 1993a. Direct embryogenesis from female haploid protoplasts of *Ginkgo biloba*, a medicinal woody species[J]. *Plant Cell Reports*,12:656-660
- Laurain D,Tremouillaux GJ. 1993b. Embryogenesis from microspores of *Ginkgo biloba*[J]. *Plant Cell Reports*,12:501-505
- Rui HY(芮海云),Gu GP(顾贻平). 2009. Study of biological character and storage of *Ginkgo* seeds(银杏种子的生物学特性及储藏)[J]. *Chin Wild Plant Res*(中国野生植物资源),28(5):10-13
- Tommasi F, Scaramuzzi F. 2004. *In vitro* propagation of *Ginkgo biloba* by using various bud cultures[J]. *Biologia Plantarum*,48(2):297-300
- Wu YL(吴元立),Yan XC(严学成). 1998. The mature embryo *Ginkgo biloba*; *in vitro* culture and its cytohistological studies(银杏成熟胚培养的细胞组织学观察)[J]. *Sci Silv Sin*(林业科学),34(4):8-13

(上接第 683 页 Continue from page 683)