

文章编号:1000-8551(2020)11-2519-07

单甘酯硅烷化衍生及气相色谱-质谱分析

楼乔明^{1,2} 李哲¹ 刘连亮¹ 张进杰¹ 杨文鸽¹ 薛长湖^{2,*}(¹宁波大学食品与药学院,浙江 宁波 315800; ²中国海洋大学食品科学与工程学院,山东 青岛 266003)

摘要:为分析罗氏海盘车性腺的单甘酯组成,本研究对单甘酯的衍生方法和色谱条件进行优化,并对单甘酯硅烷化衍生物的断裂规律和质谱特征进行分析,同时对罗氏海盘车性腺的单甘酯组成进行分析测定。结果表明,三甲基硅烷化法对单甘酯具有理想的衍生效果,且通过弱极性毛细管柱 HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)对单甘酯硅烷化衍生物取得了理想的色谱分离效果。根据断裂规律和质谱特征,1-单甘酯硅烷化衍生物的特征离子为 m/z 73、 m/z 205、 $[M-103]^+$ (基峰离子)和 $[M-15]^+$;2-单甘酯硅烷化衍生物的特征离子为 m/z 73(基峰离子)、 m/z 129、 m/z 218、 $[M+H-162]^+$ 和 $[M-15]^+$ 。单甘酯硅烷化衍生物的色谱保留时间具有一定的规律性,其中2-单甘酯衍生物先于1-单甘酯衍生物出峰。同时,从罗氏海盘车中共鉴定出8种单甘酯,以1-单软脂酸甘油酯(1-C16:0-MG)和1-单硬脂酸甘油酯(1-C18:0-MG)等1-单甘酯为主,而2-单甘酯含量较低。本研究结果为单甘酯的衍生、色谱分析和质谱鉴定提供了一定的理论参考。

关键词:单甘酯;衍生方法;质谱特征;气相色谱-质谱法(GC-MS);罗氏海盘车

DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2020.11.2519

单甘酯(monoglyceride, MG),又名单脂肪酸甘油酯,其按结构可分为1-单甘酯和2-单甘酯(图1)。单甘酯分子中既存在疏水基团又存在亲水基团,是一种多元醇型非离子表面活性剂,具有良好的乳化性、分散性、润滑和增溶性,因而广泛应用于食品、医药、化妆品等行业^[1-3]。同时,生物中的脂质组成复杂,其中甘油酯、糖脂和磷脂等含有甘油骨架的脂质成分能在相关酶的作用下水解生成单甘酯。

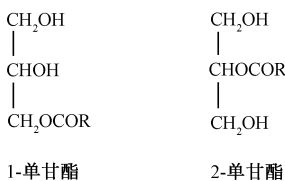


图1 单甘酯的结构示意图

Fig.1 Diagram of monoglyceride structure

目前,国内外对单甘酯的分析方法主要有高碘酸氧化法、气相色谱法、高效液相色谱和超高效合相色谱

-质谱法等^[4-6]。高碘酸氧化法通过氧化1-单甘酯的邻位羟基以测定单甘酯的含量,但该方法不能测定2-单甘酯的含量;同时此法操作复杂,消耗试剂多,且偏差相对较大^[7]。正相高效液相色谱法对单甘酯上的脂肪酸、1-单甘酯和2-单甘酯的差异没有选择性,很难达到有效的色谱分离;而反相高效液相色谱法对溶剂要求较高,且梯度洗脱需要配置蒸发光散射检测器^[8]。气相色谱法是分析单甘酯的常用方法,但其需要用标准品进行对照定性^[9-10]。近年来,随着衍生技术和气相色谱-质谱技术的不断发展,在一定程度上弥补了气相色谱技术的不足。本研究采用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对单甘酯的衍生方法和色谱条件进行优化,并对单甘酯硅烷化衍生物的断裂规律和质谱特征进行分析,同时以从罗氏海盘车性腺分离到的单甘酯为样品,对其组成进行分析检测,以期对单甘酯的快速准确分析提供一定的理论基础。

收稿日期:2019-06-10 接受日期:2019-09-11

基金项目:“水产”浙江省重中之重学科开放基金项目(xkzsc1531),浙江省自然科学基金项目(LQ15C200002)

作者简介:楼乔明,男,副教授,主要从事海洋功能性脂质研究。E-mail: louqm2005@163.com

* 通讯作者:薛长湖,男,教授,主要从事水产品加工技术研究。E-mail: xuech@ouc.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

罗氏海盘车 (*Asterias rollestoni*), 购自青岛市南山水产市场; 1-单软脂酸甘油酯 (1-C16:0-MG) 和 1-单硬脂酸甘油酯 (1-C18:0-MG), 正丁基硼酸, 阿拉丁试剂有限公司; 2-单软脂酸甘油酯 (2-C16:0-MG)、2-单硬脂酸甘油酯 (2-C18:0-MG) 和乙酸酐, 美国 Sigma-Aldrich 公司; 硅烷化试剂 (BSTFA:TMCS, 99:1, m:m), 美国 Regis 公司; 薄层层析硅胶板 GF254, 青岛海洋化工厂; 正己烷、甲醇、三氯甲烷、丙酮和高氯酸等均为分析纯, 国药集团上海化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

6890N 型气相色谱仪、5973 型质谱仪, 美国 Agilent 公司; Laborota 4000 efficient 旋转蒸发器, 德国海道尔夫公司; DGG-9070AD 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海齐欣科学仪器有限公司; FA2104S 型精密电子分析天平, 上海楚定分析仪器有限公司; TGL-16G 型高速台式离心机, 上海安亭科学仪器厂。

1.3 试验方法

1.3.1 总脂提取 取 10 g 罗氏海盘车性腺样品, 加入 200 mL 三氯甲烷-甲醇 (2:1, v:v) 混合, 超声 30 min, 并浸提 24 h, 过滤, 浸提液用 40 mL 0.9% 氯化钠溶液洗涤, 静置分层, 收集三氯甲烷层, 并用无水硫酸钠干燥, 减压浓缩得到罗氏海盘车的性腺总脂^[11]。

1.3.2 单甘酯的分离制备 罗氏海盘车性腺总脂经正己烷溶解, 湿法装柱上样, 正己烷-三氯甲烷梯度洗脱; 收集洗脱液, 进行硅胶板薄层层析 (展开剂为正己烷:乙醚:乙酸=80:19:1, v:v:v), 碘蒸气显色, 合并单甘酯部分的洗脱液, 减压干燥后用于后续衍生优化和 GC-MS 分析。

1.3.3 单甘酯的衍生 硅烷化衍生: 取 2 mg 单甘酯样品, 200 μ L 正己烷溶解后, 加入 200 μ L 硅烷化衍生试剂 (BSTFA:TMCS, 99:1 m:m), 振荡后于 60 $^{\circ}$ C 反应 30 min; 反应结束后, 5 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液用于 GC-MS 分析。

乙酰化衍生: 取 2 mg 单甘酯样品, 加入 200 μ L 乙酸酐于 60 $^{\circ}$ C 反应 30 min; 反应结束后, 5 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液用于 GC-MS 分析。

异丙叉基化衍生: 取 2 mg 单甘酯样品, 依次加入 200 μ L 丙酮和 20 μ L 高氯酸, 并于 60 $^{\circ}$ C 反应 30 min, 且反应过程中每隔 10 min 振荡一次; 反应结束后, 加入过量碳酸钠中和反应体系, 并依次加入 200 μ L 水和

200 μ L 正己烷, 振荡混匀后, 5 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 上清液经无水硫酸钠干燥, 用于 GC-MS 分析。

正丁基硼酸衍生: 取 2 mg 单甘酯样品, 加入 200 μ L 吡啶和 50 mg 正丁基硼酸, 于 60 $^{\circ}$ C 反应 30 min, 反应结束后, 5 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液用于 GC-MS 分析。

1.3.4 GC-MS 分析 气相条件: HP-5MS 石英毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m), 进样口温度 230 $^{\circ}$ C, 检测器温度 250 $^{\circ}$ C; 升温程序: 初始温度 180 $^{\circ}$ C, 以 10 $^{\circ}$ C $\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 280 $^{\circ}$ C, 保持 15 min, 整个分析过程 25 min; 高纯氦气为载气, 载气流量 1 mL $\cdot\text{min}^{-1}$; 采用恒压模式, 压力 54 kPa, 进样量 1.0 μ L, 分流比为 25:1。

质谱条件: GC-MS 接口温度 280 $^{\circ}$ C, EI 离子源, 电离能量 70 eV, 离子源温度 230 $^{\circ}$ C, 扫描周期 2.84 次 $\cdot\text{s}^{-1}$, 质量扫描范围 m/z 50~600 u。

1.4 数据分析

所有试验均进行 3 次重复, 采用 SPSS 18.0 软件对数据进行处理, 数据以平均值 \pm 标准差表示。

2 结果与分析

2.1 衍生方法的选择

根据脂肪酸与甘油上羟基的结合位点, 单甘酯可分为 1-单甘酯和 2-单甘酯, 其甘油骨架上的二羟基结构, 表明单甘酯具有较强的极性和较低的挥发性, 在常规气相条件下难于分析, 因此需要通过化学衍生方法提高单甘酯的挥发性, 以便于后续的 GC-MS 分析^[12-13]。

根据单甘酯结构, 相邻或相间两羟基的衍生方法主要有三甲基硅烷化法^[14-15]、乙酰化法^[16-17]、异丙叉基化法^[18]和正丁基硼酸法^[19]等。本试验采用上述 4 种方法对罗氏海盘车的单甘酯样品进行衍生分析, 结果显示, 三甲基硅烷化法共鉴定出 8 种单甘酯成分, 乙酰化法鉴定出 5 种, 而异丙叉基化法和正丁基硼酸法相对较少, 分别仅鉴定出 4 种和 2 种。因此, 本试验采用三甲基硅烷化衍生法对单甘酯进行衍生, 同时对衍生条件进行一定优化, 取得了理想的衍生效果。

2.2 色谱条件的优化

毛细管色谱柱和升温程序是 GC-MS 分析的关键。HP-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m), 其固定相为 5% 二苯基-95% 二甲基聚硅氧烷, 具有较好的惰性、耐温性 (温度上限 325~350 $^{\circ}$ C) 和极低的柱流失等特性, 能有效提高信噪比, 具有更高的灵敏度, 有助于获得高质量的质谱图, 是分析单甘酯硅烷化衍生物的

理想色谱柱^[20-21]。通过优化升温程序,即初始温度 180℃,以 10℃·min⁻¹升温至 280℃,并在 280℃ 条件下保持 15 min;在此色谱条件下,取得了理想的色谱分离效果。

2.3 质谱特征分析

2.3.1 1-单甘酯的质谱特征分析 1-单甘酯经三甲基硅烷化衍生后,其硅烷化衍生物的断裂方式见图 2。1-单甘酯硅烷化衍生物的甘油骨架上 C2-C3 键断裂,产生碎片离子 $[\text{CH}_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ (m/z 103) 和 $[\text{M}-103]^+$,且离子 $[\text{M}-103]^+$ 为 1-单甘酯硅烷化衍生物的基峰离子;而甘油骨架上 C1-C2 键断裂,产生离子 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-CH=CH}_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ (m/z 205);同时,1-单甘酯硅烷化衍生物中的硅氧键断裂形成三甲基硅烷基离子 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-}]^+$ (m/z 73) 和 $[\text{M}-73]^+$,且离子 m/z 73、 m/z 205 与基峰离子 $[\text{M}-103]^+$ 可作为判断 1-单甘酯硅烷化衍生物的重要依据^[22-23]。在 1-单甘酯硅烷化衍生物的质谱图中未见分子离子 M^+ ,但衍生物中三甲基硅烷基上的甲基断裂产生的离子 $[\text{M}-15]^+$ 可作为判断其分子量的重要依据^[24]。由此可以得到 1-单甘酯硅烷化衍生物的特征离子为 m/z 73、 m/z 205、 $[\text{M}-103]^+$ (基峰离子) 和 $[\text{M}-15]^+$ 。

以 1-单软脂酸甘油酯(1-C16:0-MG)为例,其硅烷化衍生物的质谱图见图 3,可以看出基峰离子 m/z 371 为离子 $[\text{M}-103]^+$,同时结合具有较强离子强度的 m/z 73 和 m/z 205,表明其为 1-单甘酯硅烷化衍生物;且离子 $[\text{M}-103]^+$ 和 $[\text{M}-15]^+$ 依次为 m/z 371 和 m/z 459,表明其分子量为 474,是 1-单软脂酸甘油酯硅烷化衍生物。因此 1-单甘酯经硅烷化衍生,采用 GC-MS 法,通过质谱特征离子能快速有效地对 1-单甘酯进行分析鉴定。

2.3.2 2-单甘酯的质谱特征分析 2-单甘酯经三甲

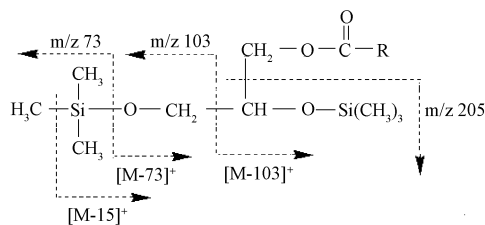


图 2 1-单甘酯三甲基硅烷化衍生物的断裂方式

Fig.2 Fracture mode of trimethylsilyl derivative of 1-monoglyceride

基硅烷化衍生后,其硅烷化衍生物的断裂方式见图 4。2-单甘酯硅烷化衍生物中硅氧键断裂形成三甲基硅烷基离子 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-}]^+$ (m/z 73),此离子为 2-单甘酯硅烷化衍生物的基峰离子;甘油骨架 C2 处的酰氧基断裂生成离子 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-CH-CH=CH}_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ (m/z 218),且在此离子基础上进一步断裂失去一个三甲基硅烷氧基 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-}]$,生成离子 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-CH-CH=CH}_2]^+$ (m/z 129);同时母离子断裂失去三甲基硅烷基 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-}]^+$ 和三甲基硅烷氧基 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-}]^+$ 产生离子 $[\text{M}+\text{H}-162]^+$,在 2-单甘酯硅烷化衍生物的质谱图中离子 m/z 73、 m/z 129、 m/z 218 和 $[\text{M}+\text{H}-162]^+$ 的离子强度显著高于 1-单甘酯衍生物质谱图中的相应离子 ($P<0.05$),因此可作为判断 2-单甘酯硅烷化衍生物的重要依据^[24]。在 2-单甘酯硅烷化衍生物的质谱图中未见分子离子 M^+ ,但衍生物中三甲基硅烷基上的甲基断裂产生的离子 $[\text{M}-15]^+$ 可作为判断其分子量的重要依据^[24]。由此可以得到 2-单甘酯硅烷化衍生物的特征离子为 m/z 73 (基峰离子)、 m/z 129、 m/z 218、 $[\text{M}+\text{H}-162]^+$ 和 $[\text{M}-15]^+$ 。

以 2-单软脂酸甘油酯(2-C16:0-MG)为例,其硅

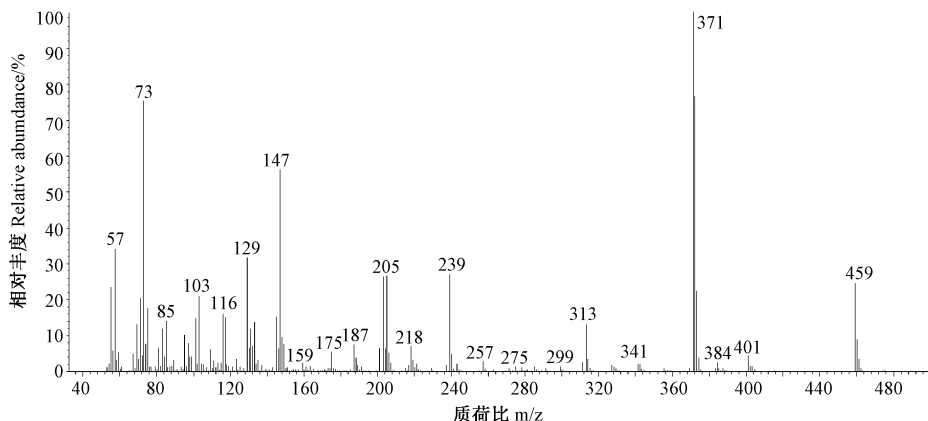


图 3 1-单软脂酸甘油酯三甲基硅烷化衍生物的质谱图

Fig.3 Mass spectrum of trimethylsilyl derivative of 1-monopalmitin

烷化衍生物的质谱图见图 5,可以看出基峰离子 m/z 73,且离子 m/z 129、 m/z 218 和 m/z 313 具有较强离子强度表明其为 2-单甘酯硅烷化衍生物;且离子 $[M+H-162]^+$ 和 $[M-15]^+$ 依次为 m/z 313 和 m/z 459,表明其分子量是 474,为 2-单软脂酸甘油酯硅烷化衍生物。因此 2-单甘酯经硅烷化衍生,采用 GC-MS 法,通过质谱特征离子能快速有效地对 2-单甘酯进行分析鉴定。

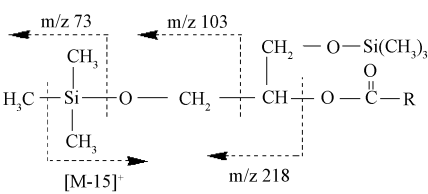


图 4 2-单甘酯三甲基硅烷化衍生物的断裂方式
Fig.4 Fracture mode of trimethylsilyl derivative of 2-monoglyceride

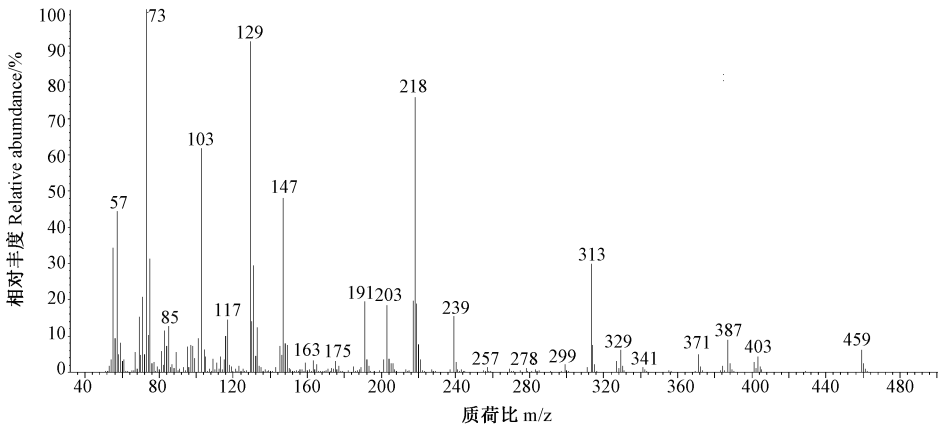


图 5 2-单软脂酸甘酯三甲基硅烷化衍生物的质谱图
Fig.5 Mass spectrum of trimethylsilyl derivative of 2-monopalmitin

2.4 单甘酯组成分析

罗氏海盘车性腺总脂中的单甘酯经硅胶柱分离纯化和三甲基硅烷化衍生,通过 GC-MS 分析,其总离子流色谱图见图 6;通过质谱特征离子,并结合标准品和质谱数据库进行定性分析,同时按峰面积归一法进行定量,其结果见表 1。

从总离子流色谱图中可以看出,单甘酯硅烷化衍生物在 HP-5MS 毛细管柱中的色谱保留时间具有一

定的规律:不同碳数单甘酯的硅烷化衍生物,碳数小的先出峰,碳数大的后出峰;相同碳数单甘酯的硅烷化衍生物,2-单甘酯先出峰,1-单甘酯后出峰。同时,从罗氏海盘车性腺总脂中共鉴定出 8 种单甘酯,以 1-单甘酯为主,其中 1-单软脂酸甘油酯(1-C16:0-MG)含量最高,占单甘酯总含量的 69.28%;1-单硬脂酸甘油酯(1-C18:0-MG)次之,含量为 19.83%;而 2-单甘酯含量相对较低,其总含量仅为 7.01%。

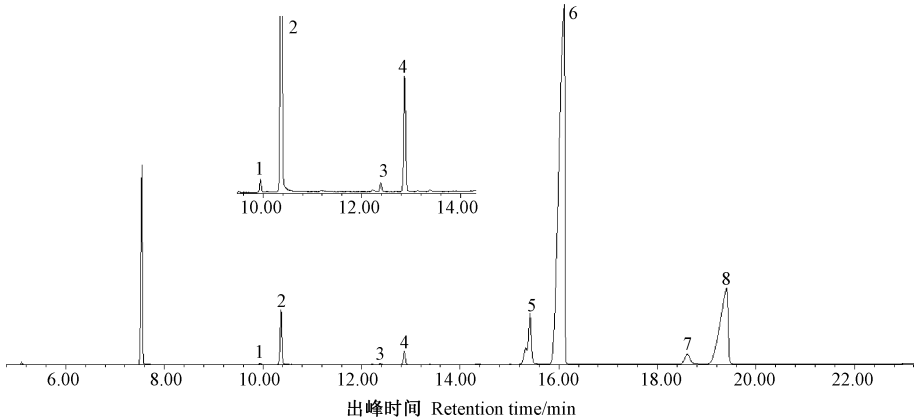


图 6 罗氏海盘车中单甘酯衍生物的总离子流色谱图
Fig.6 Total ion chromatogram of monoglyceride derivatives of *Asterias rollestoni*

表 1 罗氏海盘车中单甘酯的组成和含量

Table 1 Monoglyceride compositions and contents of *Asterias rollestoni*

序号 Number	出峰时间 Retention time/min	单甘酯 Monoglyceride	特征离子 Characteristic ion	含量 Content/%
1	9.95	2-C12:0-MG	73 ^a 、129、218、257、403	0.09±0.02
2	10.38	1-C12:0-MG	73、205、315 ^a 、403	3.04±0.11
3	12.39	2-C14:0-MG	73 ^a 、129、218、285、431	0.06±0.03
4	12.87	1-C14:0-MG	73、205、343 ^a 、431	0.83±0.05
5	15.42	2-C16:0-MG	73 ^a 、129、218、313、459	4.95±0.16
6	16.11	1-C16:0-MG	73、205、371 ^a 、459	69.28±0.53
7	18.61	2-C18:0-MG	73 ^a 、129、218、341、487	1.91±0.09
8	19.40	1-C18:0-MG	73、205、399 ^a 、487	19.83±0.24

注:MG;单甘酯;a;基峰离子。
Note: MG; Monoglyceride. a; Base-peak ion.

3 讨论

硅烷化试剂(BSTFA:TMCS,99:1 m:m)能对单甘酯上相邻或相间两羟基进行快速硅烷化衍生,-Si(CH₃)₃取代单甘酯中羟基上的活性氢原子,增强衍生产物的热稳定性和挥发性,能有效改善色谱峰形,提高色谱分离度和检测灵敏度,降低检出限^[25];同时,1-单甘酯和2-单甘酯异构体硅烷化衍生物差异明显,有助于两者衍生物的色谱分离;且2种单甘酯硅烷化衍生物的断裂规律特征明确,结构特征离子碎片丰富且差异明显,便于质谱分析鉴定^[26]。而乙酰化法、异丙叉基化法和正丁基硼酸法对单甘酯羟基的衍生效果相对较差,所得单甘酯衍生物种类少,且衍生物的色谱峰形和检测灵敏度均不理想,不利于单甘酯衍生物的气相分离和质谱分析判断。

硅烷化试剂的反应性能较强,如毛细管柱的极性较大,易使衍生试剂与毛细管柱中的固定相发生反应,进而影响毛细管柱的分离效果;同时,尽管单甘酯通过硅烷化衍生使衍生物的挥发性增强,但总体上硅烷化衍生物的挥发性能相对较弱,致使气相分析过程中温度较高,这就要求毛细管柱具备较高的热稳定性。HP-5MS毛细管色谱柱的耐温性能好,温度上限325~350℃,且具有较好的惰性和极低的柱流失,能满足单甘酯的气相色谱分离和质谱分析^[27]。

采用硅胶柱层析对罗氏海盘车性腺单甘酯进行分离制备,对分离到的纯度较高的单甘酯组分进行收集浓缩,并经三甲基硅烷化衍生和气相色谱-质谱分析,共鉴定出8种单甘酯,且以1-单软脂酸甘油酯(1-C16:0-MG)和1-单硬脂酸甘油酯(1-C18:0-MG)为

主。罗氏海盘车性腺脂肪酸组成复杂,以C14:0、C16:0、C18:0、C18:1n-7、C20:1n-11和C20:5n-3为主^[28],因此要对罗氏海盘车性腺的单甘酯组成进行综合全面分析还需对单甘酯分离纯化工艺进行优化。

4 结论

三甲基硅烷化法对单甘酯的衍生效果优于乙酰化法、异丙叉基化法和正丁基硼酸法。弱极性毛细管柱HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)适用于单甘酯硅烷化衍生物的气相分析,通过优化色谱升温程序,取得了理想的分离效果。单甘酯硅烷化衍生物的断裂规律明确,结构特征离子碎片丰富,易于分析鉴别;且其色谱保留时间具有一定的规律性。从罗氏海盘车性腺中共鉴定出8种单甘酯,以1-单软脂酸甘油酯和1-单硬脂酸甘油酯等1-单甘酯为主,而2-单甘酯含量相对较低。本研究结果为单甘酯的衍生、色谱分析和质谱鉴定提供了一定的理论参考。

参考文献:

[1] Sawa K, Inoue S, Lysenko E, Edwards N M, Preston K R. Effects of purified monoglycerides on Canadian short process and sponge and dough mixing properties, bread quality and crumb firmness during storage [J]. Food Chemistry, 2009, 115(3): 884-890

[2] Calligaris S, Marino M, Maifreni M, Innocente N. Potential application of monoglyceride structured emulsions as delivery systems of probiotic bacteria in reduced saturated fat ice cream [J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 96: 329-334

[3] 刘国琴, 南阳, 刘新旗. 单甘酯添加量对油脂凝胶物理性质与晶体结构的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2016, 44(11): 1-6

[4] Lopez-Lopez A, Castellote-Bargallo A I, Lopez-Sabater M C.

- Direct determination by high-performance liquid chromatography of *sn*-2 monopalmitin after enzymatic lipase hydrolysis [J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 2001, 760: 97-105
- [5] 林春花, 芮培欣, 雷志伟, 严楠, 许招会, 廖维林. 超高效合相色谱-质谱法快速分离测定 4 种单脂肪酸甘油酯[J]. *应用化学*, 2016, 33(2): 238-244
- [6] 林春花, 刘德永, 范乃立, 夏剑辉, 廖维林. 超高效合相色谱-质谱法分析研究单甘酯乳化剂中单甘酯的主要组成[J]. *分析化学*, 2016, 44(2): 281-288
- [7] 栾霞, 樊铁. 高碘酸氧化法测定油脂中 1-单甘酯的含量[J]. *中国油脂*, 2008, 33(9): 73-75
- [8] Fedosov S N, Fernandes N A, Firdaus M Y. Analysis of oil-biodiesel samples by high performance liquid chromatography using the normal phase column of new generation and the evaporative light scattering detector [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1326: 56-62
- [9] Cao G D, Ding C, Ruan D L, Chen Z B, Wu H Q, Hong Y J, Cai Z W. Gas chromatography-mass spectrometry based profiling reveals six monoglycerides as markers of used cooking oil [J]. *Food Control*, 2019, 96: 494-498
- [10] 马育松, 贾海涛, 姚春毅, 郭春海. 气相色谱法测定面包中三种单甘油酯含量[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(8): 1012-1015
- [11] 徐华, 张茹, 张进杰, 楼乔明, 杨文鸽, 徐大伦. 不同产地海带脂肪酸组成的比较分析[J]. *核农学报*, 2019, 33(4): 759-765
- [12] 董昌婷, 曾桂凤, 周永生, 王建浩, 王车礼. 固体碱催化脂肪酸甲酯甘油解制备单甘酯[J]. *精细化工*, 2016, 33(2): 157-161
- [13] 杨雅新, 汪学德, 郑永战. 固相萃取柱法分离 *sn*-2 位单甘酯的研究[J]. *中国油脂*, 2017, 42(4): 41-46
- [14] 郭正霞, 王静凤, 楼乔明, 孙兆敏, 薛长湖, 徐杰. 4 种海产资源中烷氧基甘油的气相色谱质谱分析[J]. *中国海洋药物*, 2014, 33(1): 17-22
- [15] 许辉, 白国涛, 潘国卿, 赵宇龙. 硅烷化衍生化-气相色谱法测定不同品种苡麦的非淀粉多糖[J]. *内蒙古农业大学学报(自然科学版)*, 2013, 34(1): 146-151
- [16] 王林祥, 王利平, 秦昉, 陶冠军. 鲨鱼肝油中烷氧基甘油的成分分析[J]. *无锡轻工大学学报*, 2004, 23(2): 90-93
- [17] 谭玉朋, 李科, 兰芹英, 蒋湘宁, 盖颖. 植物组织中低聚糖乙酰化及毛细管气相色谱分析[J]. *植物学报*, 2011, 46(3): 319-323
- [18] 姜宇华, 方志杰, 郑保辉, 丰巍伟. 一种合成脱水糖醇的新方法[J]. *合成化学*, 2011, 19(1): 24-27
- [19] 方一苇, 严琳, 梁曦云. 葡萄糖苷和半乳糖苷的鉴定-正丁基硼酸衍生物的快原子轰击质谱[J]. *药学报*, 1988, 23(12): 895-901
- [20] 乔阳, 杜丽平, 肖冬光. 不同极性色谱柱在滇红香气成分分析中的对比研究[J]. *茶叶科学*, 2016, 36(1): 38-44
- [21] 刘洪波. 气质联用测定杭白菊等 3 种中药中 5 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. *浙江农林大学学报*, 2015, 32(1): 110-115
- [22] 张志军, 吴弼东, 陈佳, 林纓, 谢剑炜. 双(2-乙醇砜基)烷烃三甲硅基衍生生物的质谱规律研究[J]. *质谱学报*, 2007, 28(3): 148-151
- [23] 王毅, 张苹, 吴生秀, 何敏, 孙媛媛, 赵彤. MSTFA 及其含氟衍生物的特征质谱重排反应[J]. *质谱学报*, 2017, 38(6): 620-629
- [24] 刘宝峰, 刘平平, 谢文兵. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定酱油中 3-氯-1,2-丙二醇[J]. *分析化学*, 2011, 39(1): 125-128
- [25] 毛艳玲, 蔡艳, 罗昊轩, 杨震峰, 饶志恒, 王唯正. 苹果中展青霉素的气相色谱-质谱检测研究[J]. *核农学报*, 2015, 29(9): 1757-1765
- [26] 林小莉, 李宁, 霍峰, 董艳峰, 彭玮. 气相色谱-质谱法同时测定饲料中 6 种雌激素类药物[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(3): 322-326
- [27] 魏婷婷, 杨虹, 董朝青, 曹文明, 姜元荣. 酶法醇解-气相色谱法分析中长碳链甘油三酯 *sn*-2 脂肪酸[J]. *中国油脂*, 2016, 41(7): 85-89
- [28] 楼乔明, 徐华, 王云鹏, 张进杰, 杨文鸽, 徐大伦. 罗氏海盘车性腺脂质的微波提取及其成分分析[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(11): 300-306

Silylation Derivatization of Monoglyceride and Analysis by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LOU Qiaoming^{1,2} LI Zhe¹ LIU Lianliang¹ ZHANG Jinjie¹ YANG Wenge¹ XUE Changhu^{2,*}

(¹College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315800;

²College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266003)

Abstract: In order to analyze the monoglyceride compositions of *Asterias rollestoni* gonad, the derivative methods and chromatographic conditions of monoglycerides were optimized, and the fragmentation rules and mass spectrometry characteristics of monoglyceride derivatives were analyzed and monoglyceride compositions in *Asterias rollestoni* gonad were also detected in this paper. The results indicated that trimethylsilylation had ideal derivative effects on monoglycerides, and the ideal chromatographic separation effects of monoglyceride derivatives were obtained by the weak-polar glass capillary column (HP-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). Moreover, the characteristic ions of 1-monoglyceride derivatives were m/z 73, m/z 205, [M-103]⁺ (base-peak ion) and [M-15]⁺, while 2-monoglyceride derivatives were m/z 73 (base-peak ion), m/z 129, m/z 218, [M+H-162]⁺ and [M-15]⁺. Gas chromatographic retention time of monoglyceride derivatives displayed certain regularity, and 2-monoglyceride derivatives were eluted earlier than 1-monoglyceride derivatives. Additionally, eight monoglycerides were identified from *Asterias rollestoni* gonad, which were mainly consisted of 1-monopalmitin (1-C16:0-MG) and 1-monostearin (1-C18:0-MG), while the contents of 2-monoglycerides were relatively low. This research provides theoretical references for derivatization, chromatographic analysis and mass spectrometric identification of monoglycerides.

Keywords: monoglyceride, derivatization, mass spectrum characteristics, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), *Asterias rollestoni*