

JMS-S3000 Application Data

## JMS-S3000“SpiralTOF” TOF-TOF オプションを用いた フォスファチジルコリンの解析例

フォスファチジルコリン (PC) は、リン脂質の一種であり脂肪酸を 2 つ持つ。末端のトリメチルアミン近傍にポジティブのチャージが固定されるために、高エネルギーCID で特徴的に観測することができるチャージリモートフラグメンテーション (CRF) により脂肪酸部分の開裂を 14 u (CH<sub>2</sub>) 間隔のピークとして観測できる<sup>[1]</sup>。今回は、JMS-S3000 の高プリカーサーイオン選択能を活かし、グリセリン骨格に異なる構造を持つ脂肪酸が結合した 1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (PC (16:0, 18:1) (Fig.1) を構成する、2 つの脂肪酸それぞれの構造推定を行った。

試料をメタノールに 100 pmol/uL の濃度で溶解させ、Spiral モードで測定を行ったところ、[M+H]<sup>+</sup> (モノアイソトピックイオンの  $m/z$  760.5901) 及び[M+Na]<sup>+</sup> (モノアイソトピックイオンの  $m/z$  782.5712) と推定されるピークが観測された (Fig. 2)。次に、TOF-TOF モードに切り替え、[M+H]<sup>+</sup> のモノアイソトピックイオンをプリカーサーイオンとして選択して、プロダクトイオンスペクトルを測定した (Fig.3)。低質量域には、フォスファコリンやグリセリンの構造を反映したピークが観測されている。 $m/z$  450-770 付近を拡大すると (Fig.4)、Fig.1 で各ピークをアサインしているように  $m/z$  744 から  $m/z$  576 まではトリステアリン<sup>[1]</sup>と同様に 14 間隔のピークが観測されており、1 位の脂肪酸である(16:0)の構造を反映したピークが得られている。また、 $m/z$  660 から、+1 の位置 ( $m/z$  661) 及び-54 の位置 ( $m/z$  606) にピークが観測されており、そこから  $m/z$  550 まで 14 間隔のピークが観測されている。これは、トリオレイン<sup>[2]</sup>と同様のパターンであり、2 位の脂肪酸である (18:1) の構造を反映したピークが得られている。なお、プリカーサーイオンとしてモノアイソトピックイオンを選択しているため、フラグメントイオンも同位体イオンを持たずモノアイソトピックイオンのみとなっている。

以上のように、TOF-TOF オプションを用いた高エネルギーCID 測定を行うことで、CRF 由来のピークが明確に観測され、脂肪酸が 2 つ結合している複雑なリン脂質においても、炭素鎖中の不飽和結合位置を同定することが可能となる。

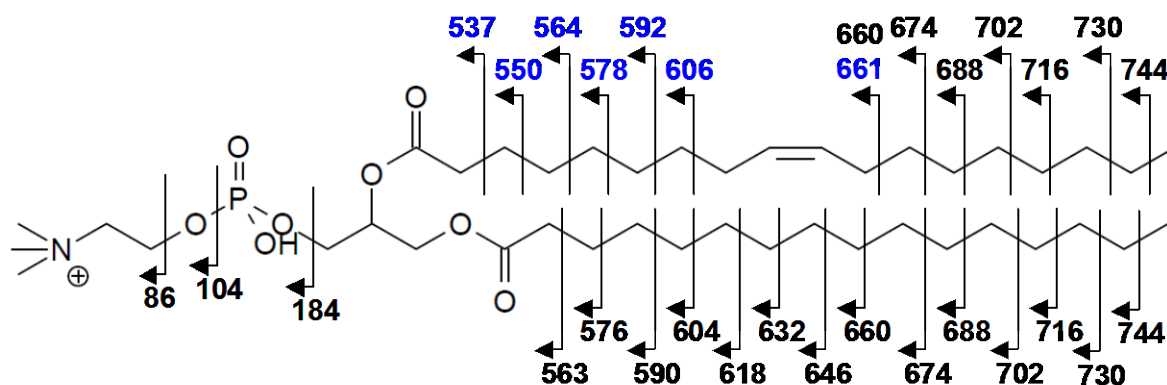


Fig.1 Chemical structure of phosphatidylcholine and peak assignment of obtained product ion spectra.

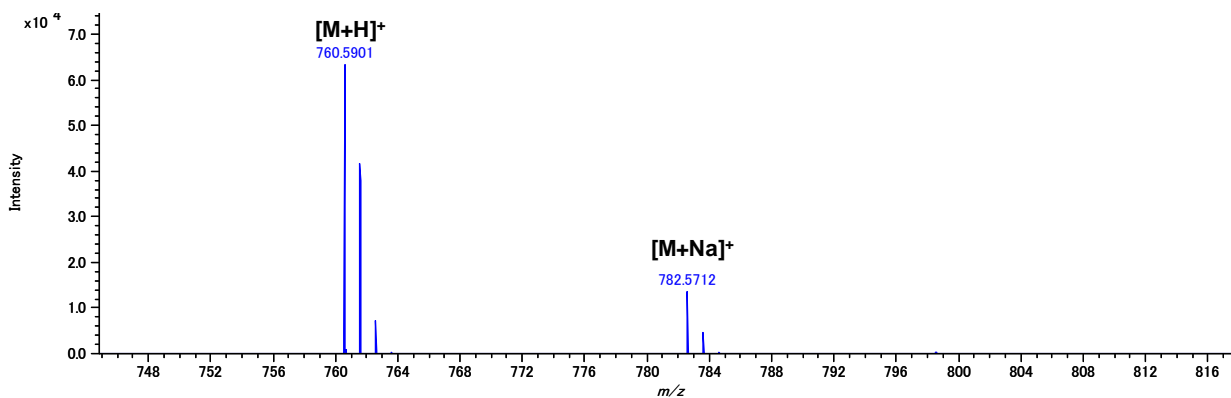


Fig.2 Mass spectrum of PC(16:0,18:1).

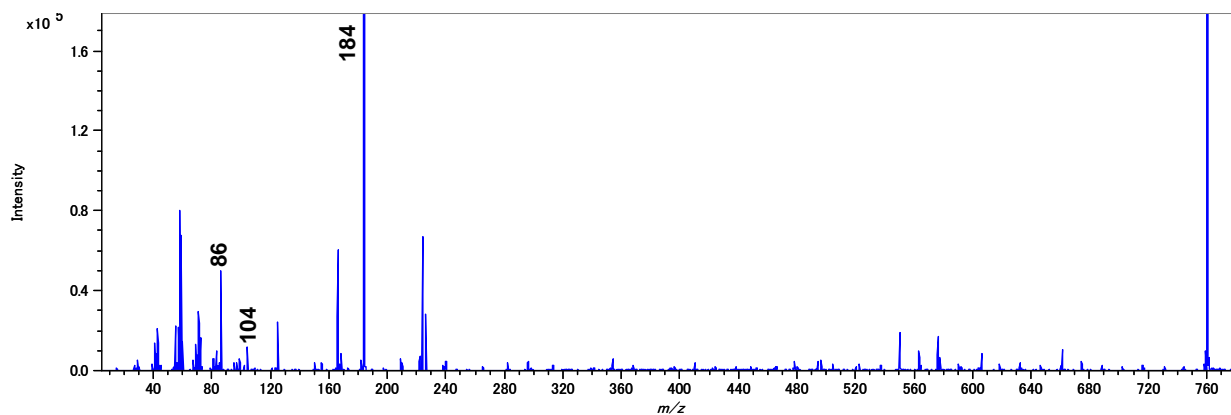


Fig.3 Product ion spectrum of PC(16:0,18:1) ( $[M+H]^+$ ).

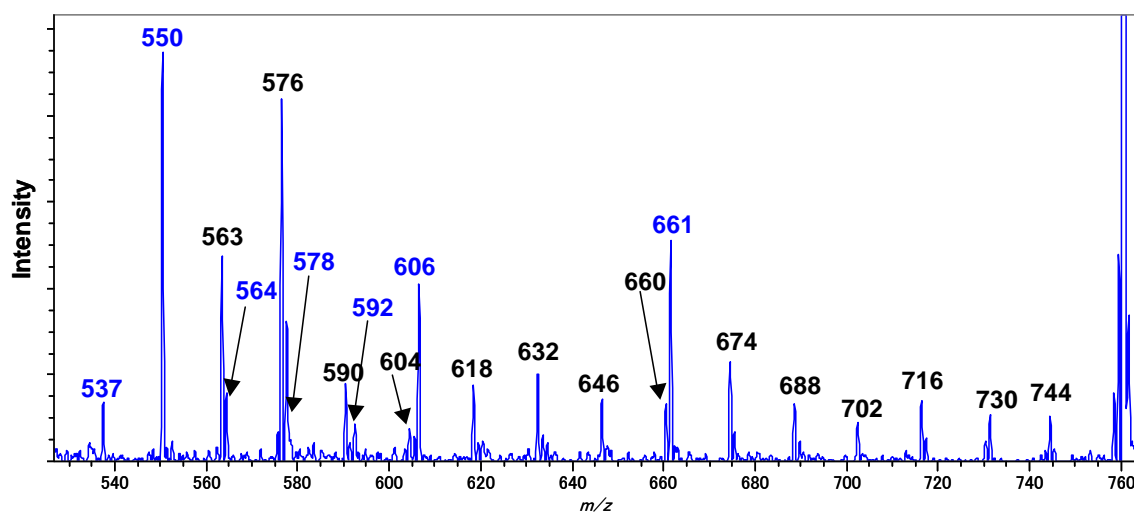


Fig.4 Product ion spectrum of PC(16:0,18:1) (enlarged between  $m/z$  600 and  $m/z$  920).

[1] MS Tips No.178 "SpiralTOF" TOF-TOF オプションを用いたトリステアリンの解析例

[2] MS Tips No.182 "SpiralTOF" TOF-TOF オプションを用いたトリオレインの解析例