

JMS-S3000 Application Data

JMS-S3000“SpiralTOF” TOF-TOF オプションを用いた トリアシルグリセロールの解析例

トリアシルグリセロールはグリセリン骨格に 3 つの脂肪酸が結合した構造を有する。これまでに 3 つの脂肪酸が全て同じであるトリストエアリン^[1], トリオレイン^[2]については, JMS-S3000 SpiralTOF の TOF-TOF オプションを用いることで構造解析が可能であることは確認している。そこで今回はより構造が複雑な, トリアシルグリセロールの脂肪酸の種類が全て異なる試料 (1-Palmitoyl-2-oleoyl-3-linoleoyl-*rac*-glycerol) のプロダクトイオンスペクトルを測定した。このトリアシルグリセロールには, パルミチン酸・オレイン酸・リノール酸という 3 つの脂肪酸が結合している。

THF に溶解させた試料に NaI を加えて, Spiral モードで測定したところ, 試料の $[M+Na]^+$ が観測されたため, TOF-TOF モードに切り替え, このイオン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, プロダクトイオンスペクトルを測定した (Fig.2)。なお, スペクトル中の A や B, C 等の表記は, 文献[2]を参考にしている。プロダクトイオンスペクトル全体を見ると, 結合している脂肪酸の種類を表す A や B, C 等のイオンが観測されている^[3]。中でも J2 のイオン (Fig.3) は, 2 位と 1 位または 3 位の位置の脂肪酸を区別できるイオンであり, 実際に測定したスペクトルにおいてもオレイン酸が 2 位に結合している場合に相当する m/z 331.2 のピークが観測されている。また, 3 つの脂肪酸内の結合が開裂したフラグメントイオンについてはパルミチン酸とオレイン酸という同じ脂肪酸が結合しているリン脂質である PC (16:0, 18:1) の結果^[4], 及びリノール酸について過去の磁場型質量分析計の結果^[5]から考えると Fig.1 のようになると考えられる。Fig.2 の m/z 640-900 を拡大すると (Fig.4), 確かにそれぞれのフラグメントイオンが観測されている。特に m/z 780 の近傍については, m/z 779・780・781 の 1 u 刻みのピークが観測されており, 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することによりこれらのプロダクトイオンを明確に観測することが可能となる。

以上のように, TOF-TOF オプションを用いてモノアイソトピックイオンのみを選択し, 高エネルギー CID 測定を行うことで, 3 つの脂肪酸全ての構造を反映した CRF 由来のピークが明確に観測され, トリアシルグリセロールの脂肪酸部の詳細な構造解析を行うことが可能となる。

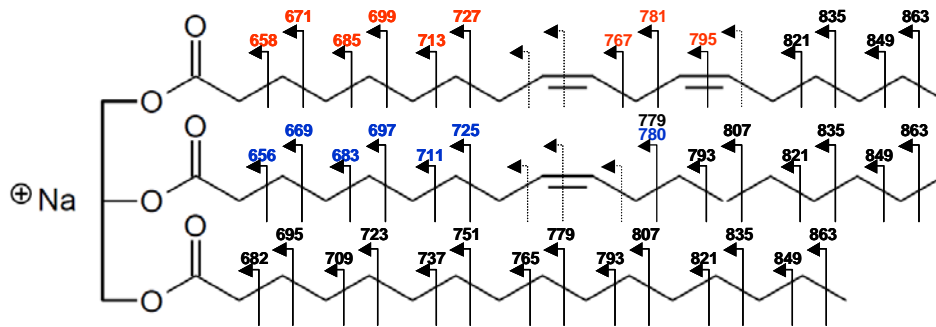


Fig.1 Structure of 1-Palmitoyl-2-oleoyl-3-linoleoyl-*rac*-glycerol and peak assignment of obtained product ion spectra.

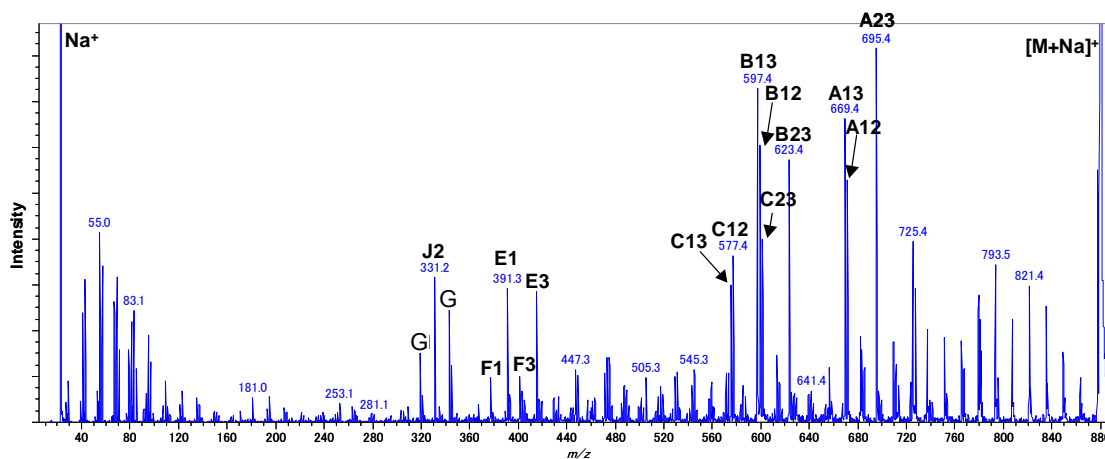


Fig.2 Product ion spectrum of sodium adducted triacylglycerol.

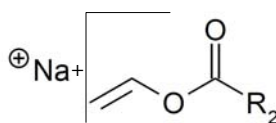


Fig.3 Structure of J2 ion [3].

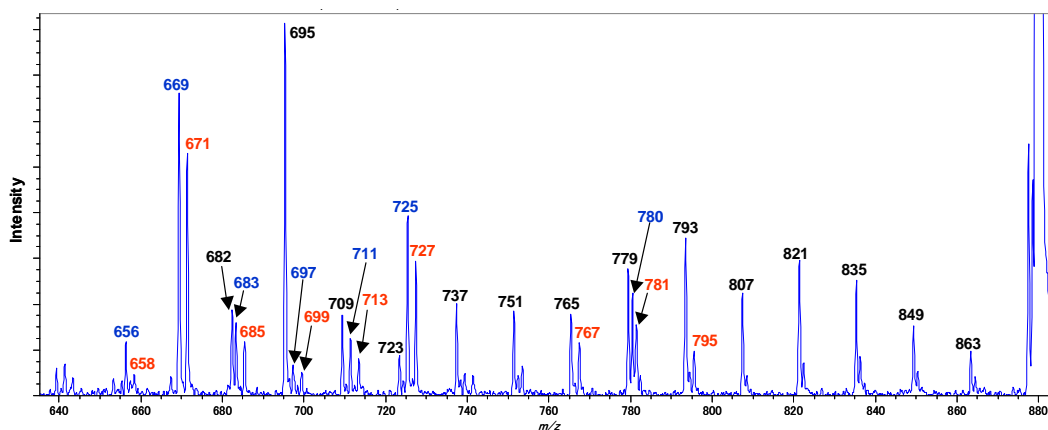


Fig.4 Product ion spectrum of sodium adducted triacylglycerol (enlarged between m/z 600 and m/z 920).

[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

[3] E. Pittenauer and G. Allmaier, Journal of The American Society for Mass Spectrometry 20 (2009) 1037

[4] MS Tips No.186 "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

[5] M. L. Gross, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 118/119 (1992) 137