

## トリプル四重極型LC/MS/MSを用いた 杜仲茶の定性分析（プリカーサイオンスキャン）

### Qualitative Analysis of Tochu Tea Using Triple Quadrupole LC/MS/MS [LCMS-8030]

トリプル四重極型質量分析計LCMS-8030の定性分析では、共通のプロダクトイオンをもつプリカーサイオンを調べるプリカーサイオンスキャンや、共通の中性フラグメントを脱離するイオンを検出するニュートラルロススキャンが利用されます。ここでは、LCMS-8030を用いた杜仲茶中の有効成分探索を例に取り、プリカーサイオンスキャンについて説明します。

プリカーサイオンスキャンは、Q1でスキャン、Q3を特定の $m/z$ に固定して衝突誘起解離（CID）により生じるプロダクトイオンを選択的に分析する方法です。共通のプロダクトイオンを生成するプリカーサイオンを調べることができ、共通の部分構造を持つ成分のスクリーニングに利用されます。

今回ターゲットサンプルとした杜仲茶にはイリノイド類であるゲニポシド酸やクロロゲン酸（3-カフェオイルキナ酸）が豊富に含まれています。アプリケーションニュースNo.C82と文

献情報<sup>1)</sup>よりゲニポシド酸は $m/z$  123、クロロゲン酸は $m/z$  191、アスペルロシドは $m/z$  147がメジャーなプロダクトイオンとして検出されることが分かっていますので、これらをプロダクトイオンとしたプリカーサイオンスキャンを行うことにより、類縁化合物の探索を試みました。実サンプルとして杜仲茶を用い、Q1のスキャン範囲を $m/z$  200から500としてプリカーサイオンスキャンによるLC/MS測定を行いました（Table 1）。測定結果のTICクロマトグラムをFig. 1に示します。杜仲茶は杜仲の葉20 gを300 mLの熱湯で10分間抽出する操作を3回繰り返し、水で1 Lになるように定容したものを水で10倍に希釈後、0.2  $\mu\text{m}$ のフィルターでろ過しました。イベント1の3.4 minにピーク1、イベント2の7.6 minと10.2 minにピーク2と3、イベント3の8.6 minにピーク4が溶出しました（Fig. 1）。

Table 1 プリカーサイオンスキャンパラメータ  
Parameter of Precursor Ion Scan

Event No.	Scan Type	Prec. of $m/z$	Start $m/z$	End $m/z$	CE V	Scan Speed u/sec
1	Prec.	123	200	500	30	3333
2	Prec.	191	200	500	30	3333
3	Prec.	147	200	500	30	3333

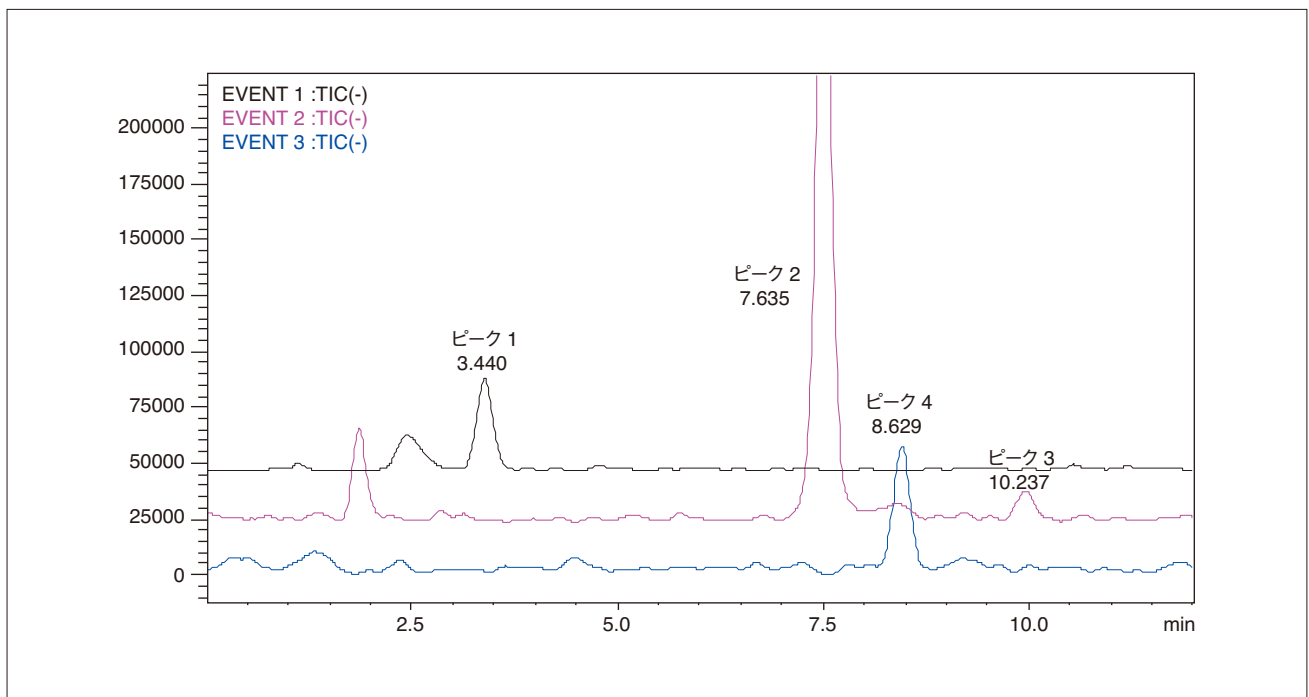


Fig. 1 杜仲茶のTICクロマトグラム（プリカーサイオンスキャン）  
TIC Chromatograms of Tochu Tea (Precursor Ion Scan)

[参考文献]

1) Shuhan Tang, Zhigang Wang, Chaomei Ma, Masao Hattori, J.Trad.Med. 25, 112-118, 2008

イベント1のピーク1 (3.4 min), イベント2のピーク2 (7.6 min)と3 (10.2 min), イベント3のピーク4 (8.6 min)のプリカーサイオンスキンのスペクトルをFig. 2に示しました。

プロダクトイオンとして $m/z$  123を設定したイベント1のピーク1は、Q1スペクトルから質量374のゲニポシド酸、ベースピークの $m/z$  373は脱プロトン分子 $[M-H]^-$ ,  $m/z$  419 はギ酸付加イオン $[M+HCOO]^-$ と推定されます。

プロダクトイオンとして $m/z$  191を設定したイベント2のピーク2と3は、質量354のクロロゲン酸、ベースピークの $m/z$  353は脱プロトン分子 $[M-H]^-$ と推定されます。ピーク2と3は、プロダクトとプリカーサイオンが同じものを生成する成分ということになりませんが、アプリケーションニュースNo.C82の標

準品分析の結果より、ピーク2は*trans*体のクロロゲン酸、ピーク3は*cis*体のクロロゲン酸と推定されます。

プロダクトイオンとして $m/z$  147を設定したイベント3のピーク4は、質量414のアスペルロシド、ベースピークの $m/z$  459はギ酸付加イオン $[M+HCOO]^-$ ,  $m/z$  413は脱プロトン分子 $[M-H]^-$ ,  $m/z$  450は塩素付加のイオン $[M+Cl]^-$ と推定されます。

4つの溶出ピークのプリカーサイオンの情報をTable 2にまとめました。このように、LC/MS/MSのプリカーサイオンスキンのモードは、類似の構造部分を持つ類縁物質の探索に威力を発揮します。

M. Kobayashi

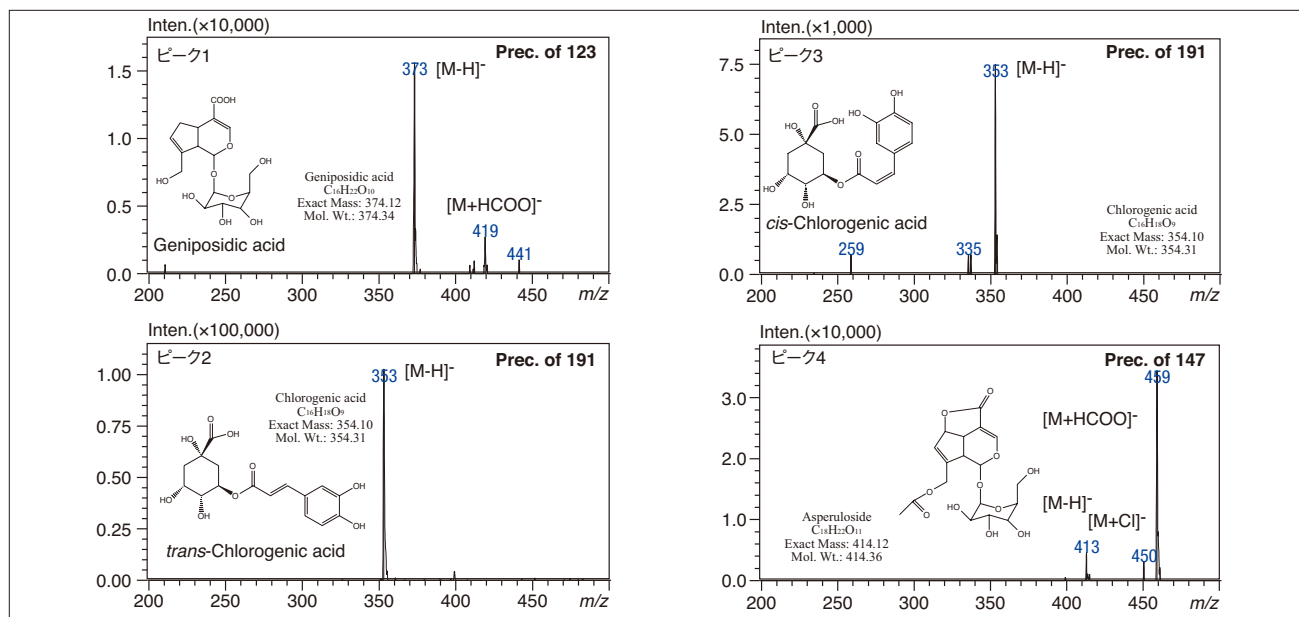


Fig. 2 プリカーサイオンスキンの各ピークのMSスペクトル  
MS Spectra (Precursor Ion Scan) of Peak

Table 2 プリカーサイオンスキンの推定された杜仲茶中の有効成分一覧  
List of Compounds in Tochu Tea by Precursor Ion Scan

Event	Prec. of (m/z)	ゲニポシド酸 ピーク 1	<i>trans</i> -クロロゲン酸 ピーク 2	<i>cis</i> -クロロゲン酸 ピーク 3	アスペルロシド ピーク 4
1	123	373 $[M-H]^-$ 419 $[M+HCOO]^-$			
2	191		353 $[M-H]^-$	353 $[M-H]^-$	
3	147				413 $[M-H]^-$ 450 $[M+Cl]^-$ 459 $[M+HCOO]^-$

#### 用語説明)

- ・プリカーサイオン: Q1 (1段目のMS)において選択する特定のイオン
- ・プロダクトイオン: プリカーサイオンを衝突誘起解離 (CID)して生じるイオン

Table 3 分析条件  
Analytical Conditions

Column	: Shim-pack VP-ODS (150 mL. × 2.0 mmI.D., 5 μm)	Column Temperature	: 40 °C
Mobile Phase A	: 0.1 % Formic acid-water	Nebulizing Gas Flow	: 1.5 L/min
Mobile Phase B	: Acetonitrile with 0.1 % formic acid	Block Heater Temperature	: 500 °C
Time Program	: 10 %B (0 min) → 20 %B (10 min) → 10 %B (10.01-20 min)	Drying Gas Flow	: 20 L/min
Flow Rate	: 0.2 mL/min		
Injection Volume	: 2 μL		
Probe Voltage	: -3.5 kV (ESI-Negative mode)		
DL Temperature	: 300 °C		
DL Voltage/Q-array Voltage	: Using default values		

初版発行: 2011年11月

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津コールセンター

☎0120-131691  
TEL:075-813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。