SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

MALDI-TOF質量分析法　MALDI-8020

食品と安全の分野における卓上型MALDI-TOF MSを用いたMSイメージングの応用

田中 海成、山崎 雄三

ユーザーベネフィット

- ◆ 卓上型MALDI-TOF MSを用いることで、迅速かつ容易にMSイメージングを行うことができます。
- ◆ 50 µmの空間解像度で農薬の分布やフィルム表面のオリゴマーのMSイメージを得ることができます。
- ◆ MSイメージングにより、表面に局在する食品関連化合物や化成品由来物質を評価することが可能です。

■はじめに

MSイメージングは、質量分析の分野では近年成長が著しい分野の1つです。この技術は、標的物質を分析対象から直接検出することができます。そのため、生体内での薬物代謝の様子や食品中の機能性成分など、標識が難しい物質の分布を知ることに利用されています。

本稿では、植物種子表面の農薬や、食品を包むフィルムが熱により変質する様子を、空間分解能50 µmのMSイメージングによりとらえた例をご紹介します。

■測定方法

卓上型リニアモード専用MALDI-TOF MSであるMALDI-8020を用いて空間分解能約50 µmの簡易イメージングを行いました（図1）。

植物種子のMSイメージング：農薬を塗布した大豆種子の凍結切片を作成し、MSイメージングを行いました。切片には、α-cyano-4-hydroxycinnamic acid（CHCA）をマトリックス蒸着装置iMLayer™にて塗布しました。iMLayerは、安定・再現性良くマトリックスを塗布できる装置です（図1）。得られた分析データをIonView™ によって解析し、MSイメージを描きました（図2）。

PETフィルムのMSイメージング：食品用途のポリエチレンテレフタラート（PET）フィルム（食品用カップ）を加熱し、加熱時間の長さによる表面の変化の様子をMSイメージングによって観察しました。カチオン化剤としてNaIを加えたDithranolのマトリックス溶液をPETフィルムにスプレー噴霧した後、MSイメージングを行いました。得られた分析データをIMAGEREVEAL™ MSによって解析し、MSイメージを描きました。

図1　MALDI-8020とiMLayer™外観

■植物種子のMSイメージング

大豆の種子は食害や病気予防のために、農薬や消毒剤が散布されることがあります。しかし、近年では散布された薬剤が成長した植物に残留し、昆虫の生態に悪影響を及ぼす可能性があることが示唆されています。そのため、植物の種子に化学物質がどこにどのぐらい残留しているのかを明らかにすることは、化学物質の使用法を考え、環境への影響を最小限に留めるために重要です。

得られたMSイメージを見ると、ある農薬が種子表面にのみ存在しており、内部までは農薬が浸透していないことがわかります（図2 A）。他方、代謝物と思われる化合物のMSイメージを見ると種子内部に不均一に分布していることがわかりました（図2 B, C）。2つのMSイメージを重ね合わせたところ、農薬と代謝物の分布領域は重なっていないとこともわかりました（図2 D）。

表1　MSイメージング条件

マトリックス	：CHCA
蒸着膜厚	：0.7 µm
イオン種	：正イオン
空間分解能（レーザ照射径）	：50 µm
レーザ繰り返し周波数	：200 Hz

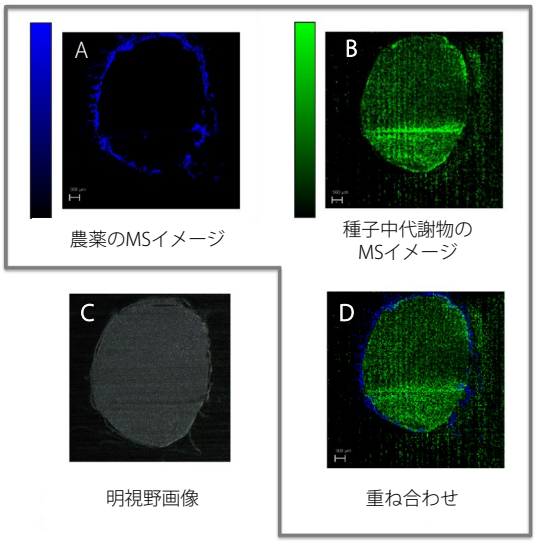

図2　大豆種子のMSイメージ結果

■PETフィルムのMSイメージング

今回は図３に示すワークフローで実験を行いました。PETフィルムは加熱により環状三量体オリゴマー（図4挿入図）がナトリウム付加イオン（*m/z* 599.3）として表面に検出されることが広く知られています。PETフィルムを175 ℃で4 時間加熱した場合、*m/z* 599.3 のPETオリゴマー由来のシグナルが、加熱していない場合に比べて増加したことがわかります（図4 B, C）。また、MSイメージを見るとPETオリゴマーがフィルム全体で増加しています（図4 B′, C′）。175 ℃で18時間加熱した場合は、マススペクトルは４時間の場合とあまり変化が見られませんが、MSイメージを見ると一部の範囲で三量体がさらに増加しています（図4 A, A′）。このようなPETオリゴマーの迅速な 「マッピング」結果は、今回行った実験のワークフローが食品と接触する素材および種々の工業材料の表面を評価するのに有用であることを示しています。

■まとめ

本アプリケーションニュースでは、卓上型のMALDI-8020を用いたMSイメージングを、食品関連分野で活用した例を紹介しました。50 μmの空間解像度でも農薬の分布やフィルム表面のオリゴマーのMSイメージを得ることができました。

このように、導入が容易で簡便に測定できるMALDI-8020でMSイメージングが可能になったことで、マススペクトルだけでは得られない物質の位置情報が簡単に得られるようになります。食品そのものだけでなく関連する素材など、食品分野の様々な場面での活躍が期待されます。

図3　食品用フィルムの加熱ストレス実験のワークフロー

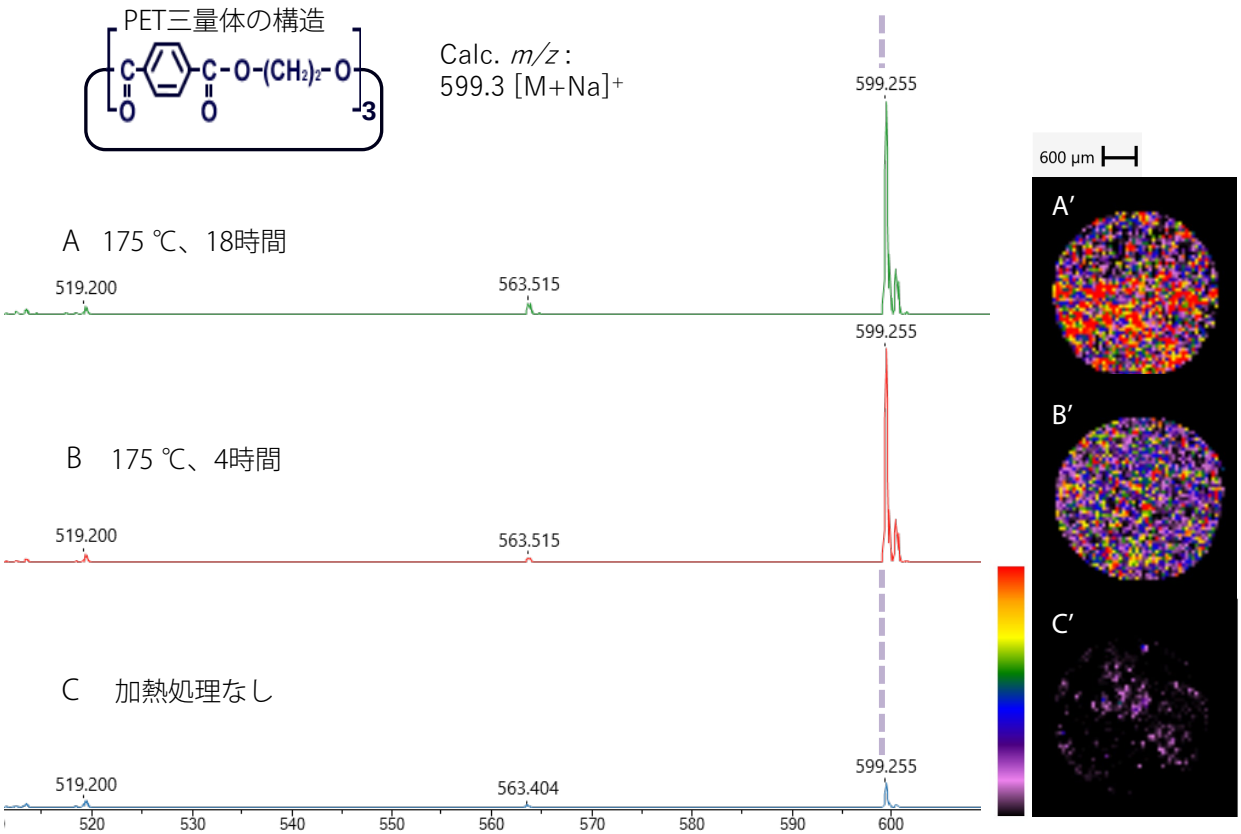

図4 加熱ストレスを加えたPET製容器のマススペクトルとMSイメージ

iMLayer、IonView、IMAGEREVEALは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

01-00389-JP　初版発行：2023年 1月

島津コールセンター　0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

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。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm
会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただきますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。
新規登録は、https://solutions.shimadzu.co.jp/ よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2023