

## DPiMS QTおよびQTOF型質量分析計による 植物代謝物の部位局在性の評価

石橋 美咲<sup>1</sup>、山上 悠衣<sup>1</sup>、及川 彰<sup>1</sup>、服部 考成<sup>2</sup>、飯田 哲生<sup>2</sup>  
1 京都大学大学院農学研究科 2 株式会社島津製作所

### ユーザーベネフィット

- ◆ 直感的な操作によって、植物体の複雑で微小な部位から代謝物を簡便に検出できます。
- ◆ 探針に付着した代謝物を直接イオン化し、カラム分離を行わないことで、ハイスループットな分析が可能です。
- ◆ 様々な機能性成分に適用可能です。

### ■はじめに

植物は、色・食味・機能性に関わる成分を多数含んでおり、それらが特定の部位に局在することで機能を発揮します。植物の複雑で微小な部位から各成分を高感度で検出するには、多くのサンプルと時間を要するため、微小部位における簡便で迅速な分析系が求められています。

これまでに、探針エレクトロスプレーイオン化法<sup>1)</sup>(Probe Electro Spray Ionization: PESI) とトリプル四重極LC-MSを用いた植物中アントシアニンの検出系が誕生し、植物分析におけるPESIの有用性が明らかとなりました<sup>2)</sup>。PESIでは、探針を上下させながら先端に電圧を印加することで探針表面に付着したサンプルをイオン化し、質量分析計に直接導入します。

本稿では、PESIと四重極飛行時間(QTOF)型質量分析計による植物代謝物の部位局在性に着目した分析手法をご紹介します。探針によって直感的で迅速なサンプリングを行いながら、TOFによる精密質量分析が可能となります。

### ■サンプリングと分析条件

イチゴ果実は青果店から入手しました。サンショウ(山椒)果実は生産地において収穫し、凍結保存したものを使用しました。イチゴは、表面の瘦果(種子様果実)と果托(果肉)における着色度の異なる部位に専用の探針を約1秒挿しました(図1A)。サンショウは、表面の油胞(香氣成分を蓄積する器官)とその近傍の果皮に探針を挿しました(図1B)。専用のプレートウェルに10 μLの溶媒(50%イソプロパノール水溶液)を添加し、サンプルを挿した探針とともにPESIユニットにセットしました。

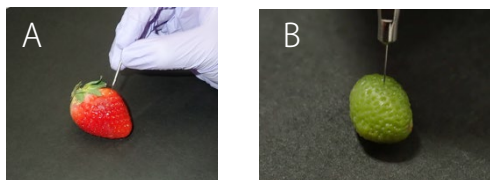


図1 探針による果実部位中代謝物のサンプリング  
(A:イチゴ、B:サンショウ)

分析には、探針エレクトロスプレーイオン化キットDPiMS QTとQTOF型質量分析計LCMS-9030を使用しました。表1に分析条件を示します。ポジティブモードのMSスキャンとData Dependent Acquisition (DDA) のMS/MSを行いました。得られたデータは、LabSolutions Insight Explore™により、組成推定およびChemSpiderデータベースを対象としたオンライン検索で解析しました。

表1 分析条件

System	: DPiMS QT + LCMS-9030
Polarity	: Positive
DL temp	: 250 °C
Heat block temp	: 50 °C
Interface voltage	: 3.5 kV
Mode	: Data Dependent Acquisition (DDA)
TOF-MS (Strawberry)	: MS <i>m/z</i> 50-1000, MS/MS <i>m/z</i> 10-1000
TOF-MS (Japanese pepper)	: MS <i>m/z</i> 50-300, MS/MS <i>m/z</i> 10-300
Measurement Time	: 0.1 min (Strawberry), 1.0 min (Japanese pepper)

### ■イチゴ果実部位の代謝物プロファイル

イチゴ果実を分析し得られたマススペクトルを図2に示します。果托からはイチゴ果実の代表的な糖成分である六単糖(Hex)と二糖(Hex<sub>2</sub>)、および代表的な有機酸であるクエン酸と推定されるピークが、着色の有無にかかわらず検出されました。着色した果托からは、アントシアニンのpelargonidin-3-hexoside (Pel-3-Hex) が特異的に検出されました。一方で赤い瘦果からは、六単糖や有機酸のピークはほぼ検出されず、アントシアニンのcyanidin-3-glucoside (Cya-3-Hex) およびPel-3-Hexが検出されました。組成推定における質量誤差は、いずれも0.32 mDa以内であり、高い質量精度を示しました。アントシアニンのプロファイルは既報と一致しており<sup>2)</sup>、それぞれの部位に特徴的な分子種が局在していることが示されました。

### ■サンショウ果実部位の代謝物プロファイル

サンショウ果実を分析し得られたマススペクトルを図3に示します。油胞からはサンショウの辛み成分であるsanshoolとhydroxy-sanshool<sup>3)</sup>と推定されるピークが検出されました。一方で油胞近傍の果皮からは、hydroxy-sanshoolのピークがわずかに検出されました。組成推定におけるsanshool類の質量誤差は、いずれも0.59 mDa以内であり、高い質量精度を示しました。今回の結果から、sanshool類が油胞に特に局在していることが示されました。

### ■まとめ

本稿ではDPiMS QTとLCMS-9030を組み合わせ、付属の探針で果実の微小領域から簡便に代謝物をサンプリングし、迅速に検出しました。サンプリングに要した時間が約1秒、測定時間が最大1分間でありながら、高い質量精度で構造推定を行えます。さらに、同一部位からのサンプリングでも、プレートに添加する溶媒種によってマススペクトルのプロファイルが異なる場合があります(データ非掲載)。植物種とその部位、対象とする代謝物に応じて、サンプリングや分析条件を最適化することで、様々な場面での活用が期待されます。

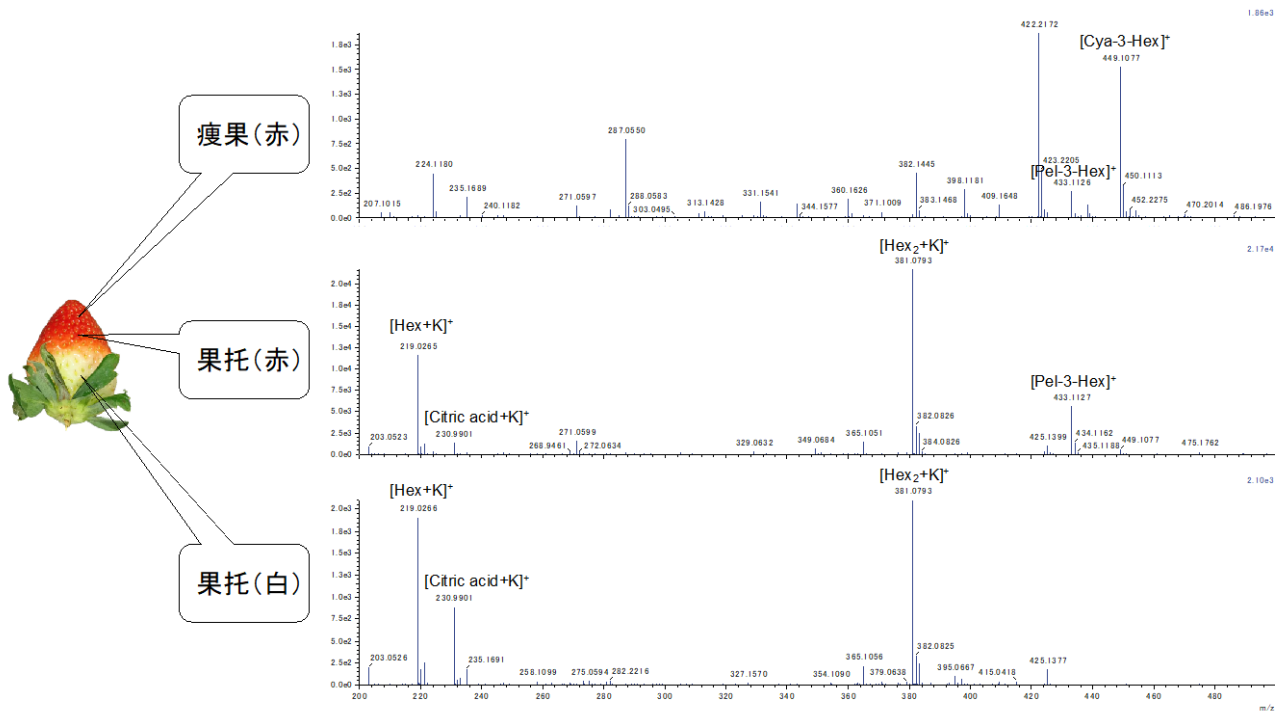


図2 イチゴ果実部位のマススペクトル  
上から順に、瘦果の着色部、果托の着色部、果托の非着色部を示す。m/z 200-500の範囲を表示

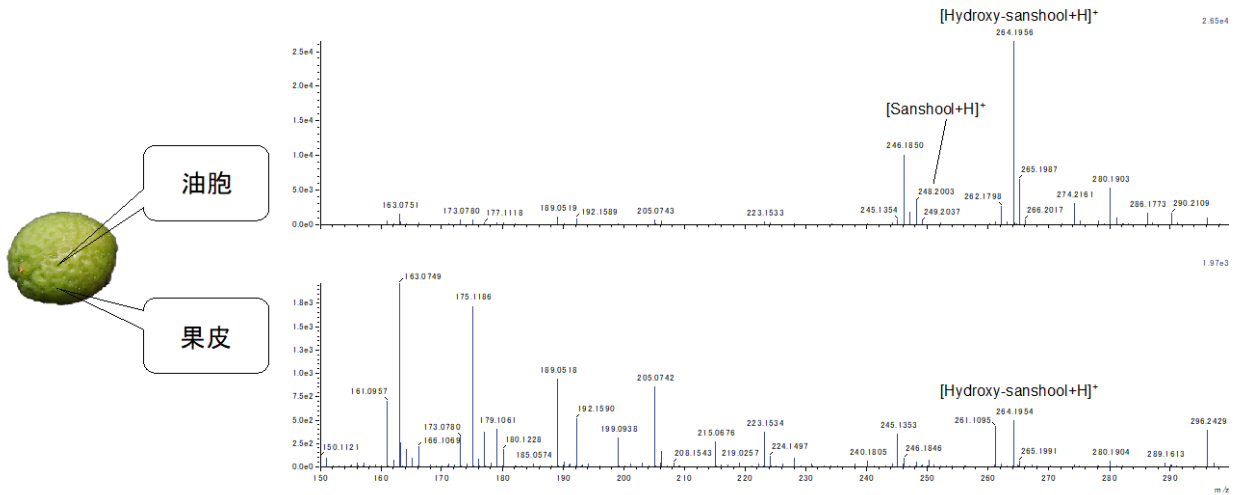


図3 サンショウ果実部位のマススペクトル  
上から順に、油胞、油胞近傍の果皮を示す。m/z 150-300の範囲を表示

<参考文献>

- 1) Hiraoka, K., Nishidate, K., Mori, K., Asakawa, D. & Suzuki, S., Development of probe electrospray using a solid needle. Rapid Commun. Mass Spectrom. 21 (2007), 3139-44.
- 2) Ishibashi, M., Zaito, K., Yoshikawa, I., Otogaki, S., Matsumoto, S., Oikawa, A. & Shiratake, K., Hort. Res. 10 (2023), uhad039.
- 3) Luo, J., Hou, X., Li, S., Luo, Q., Wu, H., Shen, G., Gu, X., Mo, X. & Zhang, Z., Food Chem. X 14 (2022), 100342.

<関連アプリケーション>

1. DPIMS QTとQTOF型質量分析計による迅速フードメタボロミクス [Application News No. 01-00704-JP](#)

DPIMS、LCMSおよびLabSolutions Insight Exploreは、株式会社 島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

＞ アンケート

**関連製品** 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



＞ LCMS-9030

四重極飛行時間型質量分析計

## 関連分野

＞ 食品・飲料

＞ 栄養・機能性成分

＞ 価格お問い合わせ

＞ 製品お問い合わせ

＞ 技術お問い合わせ

＞ その他お問い合わせ