

## Application News

イメージング質量顕微鏡  
酸素付着解離MS/MSオプションキット

# MSイメージングとOAD-TOFシステムを用いた植物アルカロイドの多面的解析

中川 薫、笠松 郷志、高橋 秀典

### ユーザーベネフィット

- ◆ iMScope™ QTとOAD-TOFシステムを組み合わせることで、MSイメージングによる分布解析とOAD-MS/MSによる構造解析が可能です。
- ◆ OAD-MS/MSとをCID-MS/MSに組み合わせた構造解析により、より精度高く化合物を同定することが期待できます。

### ■はじめに

植物アルカロイドは、窒素原子を含む自然に存在する化合物で、植物に広く分布しており、その薬理活性で知られています。多くのアルカロイドは毒性を示すため、草食動物や病原体に対する防御機構として機能します。よく知られた例としては、ケシから得られるモルヒネ（鎮痛剤として使用）や、キナの樹皮から得られるキニーネ（マラリア治療に使用）が挙げられます。その他の注目すべきアルカロイドには、カフェイン、ニコチン、アトロピンがあります。これらの化合物は医療、農業、経済において重要な役割を果たしており、アルカロイド研究は新薬の開発や植物生物学の理解に不可欠です。本研究では、iMScope QTとOAD-TOFシステム（図1）を用いて、ジャガイモの植物アルカロイドに対し、MSイメージング（MSI）による分布解析と、Oxygen Attachment Dissociation (OAD)<sup>1-3</sup>という独自の新しいフラグメンテーション技術と従来の衝突誘導解離（CID）を組み合わせた構造解析を行いました。



図1 iMScope™ QTとOAD-TOFシステムの組み合わせ

### ■ OAD-TOFシステム

OADは、水蒸気から生成された中性ラジカルである原子状酸素およびヒドロキシラジカル（O/OH<sup>•</sup>）を使用して、前駆体イオンのラジカルベースの断片化を誘導します（図2）。マイクロ波駆動源によって生成されたO/OH<sup>•</sup>ラジカルは、石英管を介してQ2衝突セルに導入され、OAD-MS/MSスペクトルを取得できます。

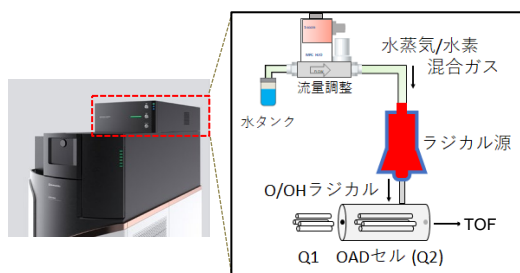


図2 OAD RADICAL SOURCE Iを搭載したLCMS™-9050

### ■前処理および分析条件

日光下に置き、発芽させた商業用ジャガイモ（*Solanum tuberosum* L）をモデルとして使用しました。ジャガイモ芽を凍結し、クライオマイクロトームを用いて10 μmの厚さに薄切した切片を、ITOコートスライドガラスに搭載しました。マトリックス蒸着装置iMLayer™（図3）を用いて、 $\alpha$ -シアノノ-4-ヒドロキシケイ皮酸（CHCA）を0.7 μmの厚さで蒸着塗布しました。MSI、OAD-MS/MSおよびCID-MS/MSは、iMScope QTとOAD-TOFシステムを用いて分析を行いました（表1）。MSIデータはIMAGEREVEAL™ MS（図4左）、MS/MSデータはLabSolutions Insight Explore™（図4右）を用いて解析を行いました。

表1 MS分析条件

<b>Mass spectrometer</b>	
System	: iMScope QT+OAD-TOFシステム
Polarity	: Positive
DL temp	: 290 °C
Heat block temp	: 400 °C
MS Range	: MS $m/z$ 270-1000 MS/MS $m/z$ 100-1000
Spatial Resolution (Pitch)	: 10 / 25 / 50 μm
Laser Diameter Setting	: 1 / 2 / 4
Laser Intensity	: 38 / 46 / 63
Laser Repetition Frequency	: 1k / 100 Hz
Q1 Resolution	: 5 Da
Collision Energy	: 10 / 80 V
<b>Matrix Coating</b>	
System	: iMLayer
Matrix Used	: CHCA
Coating Method	: Deposition with 0.7 μm Thickness



図3 iMLayer™

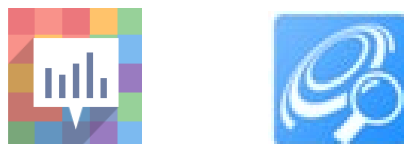


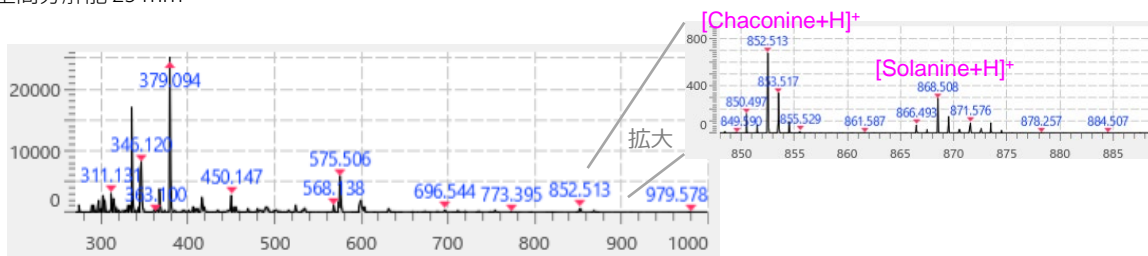
図4 IMAGEREVEAL™ MS (左) と LabSolutions Insight Explore™ (右)

## ■ MSIによる植物アルカロイドの分布解析

ジャガイモ芽における植物アルカロイドの分布解析を行いました。空間分解能25  $\mu\text{m}$ で切片全体、また、空間分解能10  $\mu\text{m}$ で芽を対物レンズ5倍の光学顕微鏡で観察した領域のMSスペクトルを図5、MSイメージを図6に示します。

MSイメージより、SolanineやChaconineなどの植物アルカロイドがジャガイモ芽や周囲皮に豊富に分布していることが明らかになりました。これらのグリコアルカロイドは、草食動物や病原体から防御するためにジャガイモ芽に蓄積されることが知られています。

(a) 空間分解能 25 mm



(b) 空間分解能 10 mm

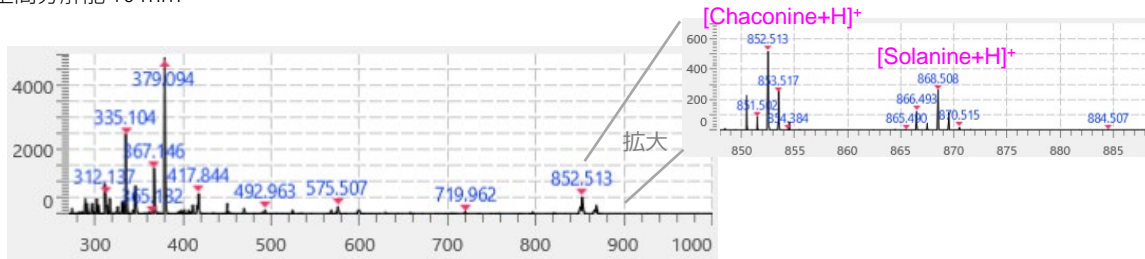
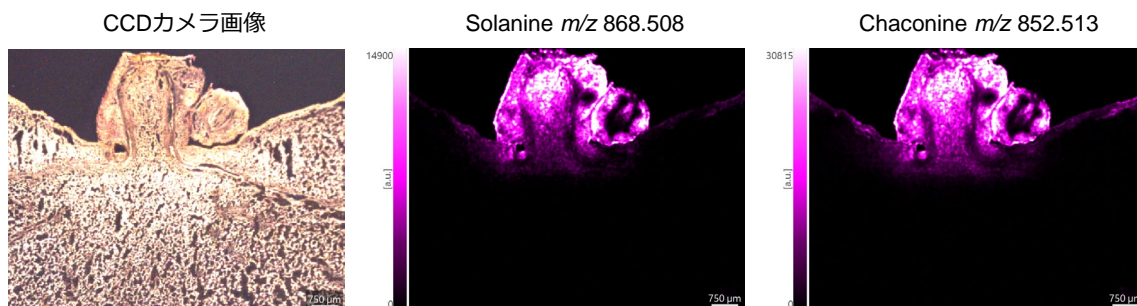


図5 ジャガイモ切片の平均MSスペクトル

(a) 空間分解能 25 mm



(b) 空間分解能 10 mm

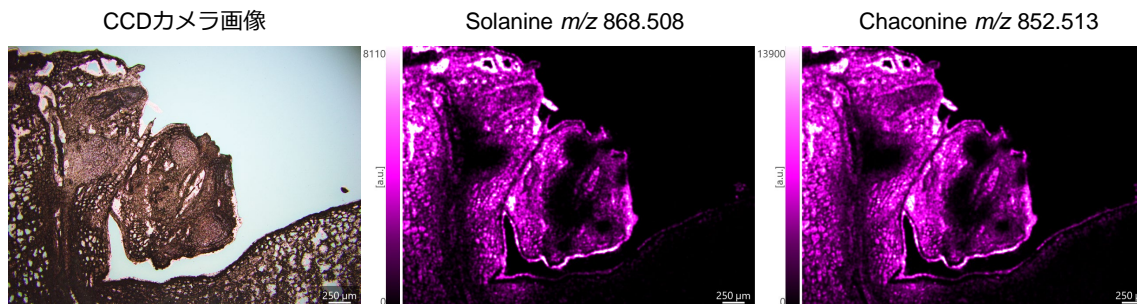


図6 ジャガイモ切片における植物アルカロイドのMSイメージ

## ■ OAD-MS/MSおよびCID-MS/MSによる植物アルカロイドの構造解析

既知の標準化合物がある場合、CID-MS/MSスペクトルを用いた同定が可能です。しかし、新規のアルカロイド類縁体の構造解析は、CID-MS/MSスペクトルのみで行うことがしばしば困難です。ここでは、CIDとOADを組み合わせてMS/MS分析した例を示します。Solanineを未知化合物として扱い、CID-MS/MSスペクトルをLabSolutions Insight Exploreによって生成されたin silico フラグメントイオンと照合し、構造候補を導き出しました(図7(c)および図8)。そして、ChemSpiderに登録されている同じ化学式を持つ

化合物を検索しました。Solanineを含むいくつかの構造が異なる化合物が提案されました(図8)。これらの候補を絞り込むために、OAD-MS/MSスペクトルを使用しました。OADでは、低い衝突エネルギーでCIDでは観察されなかったm/z 150.128のフラグメントイオンが特異的に検出されました(図7(a)と(b))。これは、OADがヘテロ原子の近くで優先的に切断されたことにより生じたOAD特有のフラグメントイオンであり、その精密質量値から組成式はC10H16Nであることがわかります。この補完的な情報を活用することで、候補化合物からSolanineを絞り込むことができました。

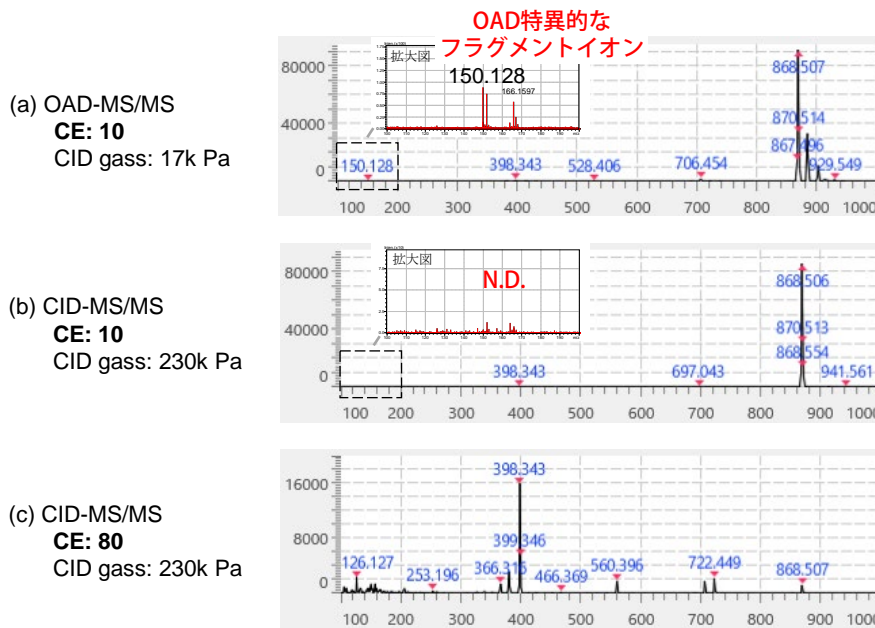
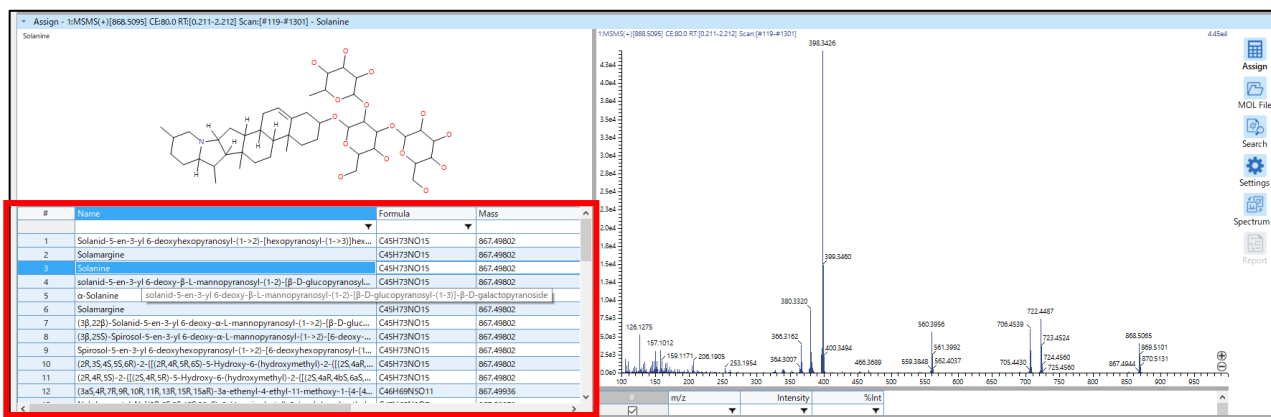


図7 [Solanine+H]<sup>+</sup>のOAD-MS/MSスペクトルとCID-MS/MSスペクトル



候補化合物構造

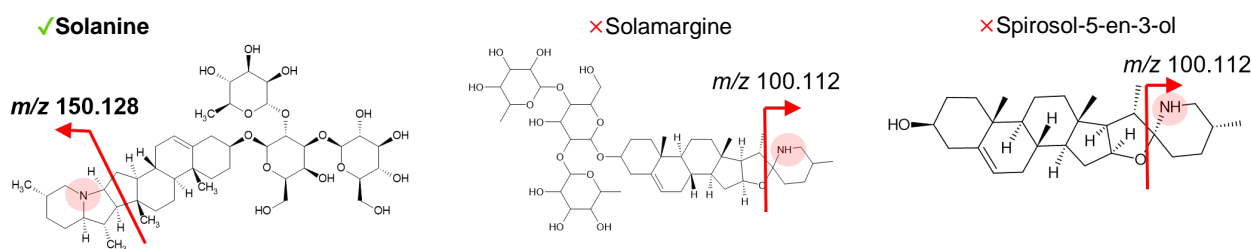


図8 LabSolutions Insight Exploreを用いた構造解析結果

■まとめ

今回、私たちは、MSイメージングによってジャガイモ中の植物アルカロイドの分布解析を行いました。その後、OAD-MS/MSにより得たOAD特異的な診断フラグメントイオンをCID-MS/MSに組み合わせた構造解析を行うことで、Solanineの同定精度を上げることができました。

このような結果から、iMScope QTとOAD-TOFシステムは、生物学的または薬理的に関連する新しい植物アルカロイドの発見と同定への貢献が期待できます。

<参考文献>

- 1) Takahashi.H et al. Anal. Chem. 2018, 90 (12), 7230-7238.
- 2) Takahashi.H et al. Mass Spectrometry. 2019, S0080.
- 3) Uchino.H et al. Commun Chem. 5, 162 (2022).

LCMS, iMScope, iMLayer, IMAGEREVEAL、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。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部  
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-01042-JP 初版発行：2025年9月

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。本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、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。

＞ 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。



＞ iMScope™ QT

## 関連分野

＞ ライフサイエンス

＞ ゲノミクス

＞ 医薬・バイオ医薬品

＞ 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