

利用 QqQ-MS 碰撞能量自动优化功能确定磷脂脂肪酰基位置

苏小玲, 徐继林, 陈娟娟, 赵 鹏, 严小军

(宁波大学, 应用海洋生物技术教育部重点实验室, 浙江 宁波 315211)

摘要:利用三重四极杆质谱碰撞能量自动优化功能,在正、负离子检测模式下,对磷脂标准品(包括 PA, PC, PE, PS, PG, PD)不同碰撞能量下子离子的裂解规律进行研究。实验发现:在负离子模式下,各类磷脂的子离子 $[M-H-R_2COOH]^-$ 强度总是高于 $[M-H-R_1COOH]^-$ 强度,而 $[M-H-R'_2CH=CO]^-$ 丰度总是高于 $[M-H-R'_1CH=CO]^-$ 丰度,这个规律可以用于确定左右磷脂的酰基位置。另外,在负离子模式下,PA 和 PS 母离子裂解产生的羧酸阴离子丰度比均为 R_1COO^- 高于 R_2COO^- , PC 则为 R_1COO^- 低于 R_2COO^- ; 在正离子模式下,PS 裂解产生的酰基阳离子 R_1CO^+ 丰度总是低于 R_2CO^+ , PA 和 PC 在低碰撞能量下,sn-1 脂肪酰基基团作为烯酮的中性丢失而产生离子丰度总是低于 sn-2 位上产生的对应离子;而 PE 和 PG 的 sn-1 位脂肪酰基基团作为羧酸的中性丢失而产生的离子在低碰撞能量下的丰度高于 sn-2 位上产生的离子。这些规律可用于辅助确定磷脂脂肪酰基的位置。

关键词:三重四极杆质谱;磷脂;脂肪酰基位置

中图分类号:O 657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2011)04-0200-07

Characterization of Fatty Acyl Location in Phospholipids by Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry Using the Function of Collision Energy Automatic Optimization

SU Xiao-ling, XU Ji-lin, CHEN Juan-juan, ZHAO Peng, YAN Xiao-jun

(Key Laboratory of Applied Marine Biotechnology,

Ministry of Education, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Utilizing the function of collision energy automatic optimization, the fragmentation patterns of the phospholipids standards, including classes of glycerophosphatidic acid (PA), glycerophosphocholine (PC), glycerophosphoethanolamine (PE), glycerophosphoserine (PS), glycerophosphoglycerol (PG) and glycerophosphoinositol (PI) were studied both in negative and positive modes by triple quadrupole tandem mass spectrometry. It could be inferred that, for all classes of phospholipids, the intensities of the ions arising from neutral loss of the sn-2 substituent as a free fatty acid ($[M-H-R_2COOH]^-$) or ketene ($[M-H-R_2CH=CO]^-$) are stronger than those of corresponding ions generated by

收稿日期:2010-09-25;修回日期:2010-12-10

基金项目:教育部长江学者与创新团队项目(IRT0734)、浙江省公益性项目(2010C32G2070011)、浙江省自然科学基金(Y3100534)、宁波市自然科学基金(2009A610117)资助

作者简介:苏小玲(1988~),女(汉族),浙江温州人,硕士研究生,从事微型藻类的生物化学研究。E-mail:lingluck312@163.com

通信作者:严小军(1968~),男(汉族),江苏苏州人,研究员,从事微型藻类的生物化学研究。E-mail:yanxiaojun@nbu.edu.cn

loss of the sn-1 substituent. According to this rule, it was readily to confirm the position of acyl group. In addition, it was easy to elimination of carboxylate substituent from sn-2 position for PC, which meant that the intensity of R_2COO^- was higher than that of R_1COO^- . While for PA and PS, the phenomena were totally opposite to that of PC and the intensity of R_2COO^- was weaker than that of R_1COO^- . When in the positive ion mode, the intensity of acylium ion from the sn-1 position was weaker than the acylium ion from the sn-2 position for PS. Moreover, at low collision energy, for PA and PC species it could be found that the intensities of the ions arising from neutral loss of the sn-2 substituent as a ketene ($[M-H-R'_2CH=CO]^-$) were greater than those of ions reflecting corresponding losses of the sn-1 substituent at low collision energy. However, for PE and PG, the intensity of the ion by loss of R_1CO_2H was stronger than that of ion by elimination of R_2CO_2H . These fragmentation rules could be used to determine the position of the fatty-acyl substituent of glycerol backbone.

Key words: triple quadrupole tandem mass spectrometry; phospholipids; fatty-acyl location

天然磷脂是含磷酸的类脂化合物,它除了构成生物膜外,还参与细胞膜对蛋白质的识别和信号传导功能^[1],同时,在影响植物光合作用效率^[2-3]等方面也发挥着重要作用。磷脂的基本结构示于图 1。同一类磷脂之间的差别体现在酰基脂肪酸组成和位置的不同,而确定磷脂不同位置的脂肪酰基组成对研究生物体磷脂的合成途径有着重要的意义^[4]。

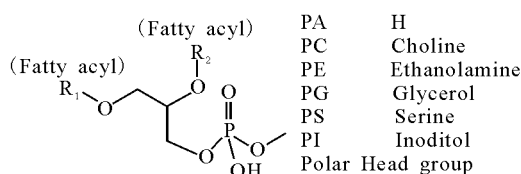


图 1 磷脂的基本结构

Fig. 1 The general structure of glycerophospholipids

目前,多采用三重四极杆质谱(QqQ-MS)或线性离子阱质谱(LIT-MS)研究磷脂脂肪酰基的裂解规律^[5-10],但均是取某一特定碰撞能量研究磷脂的裂解情况,而并未将整个碰撞能量范围进行全面的考虑。Hvattuma 等^[11]研究发现,18:0/20:4 PE 在低碰撞能量下更有利于 sn-2 的丢失,而在高能量下,sn-1 则更易丢失。这说明某些磷脂在不同碰撞能量下其子离子的相对丰度会发生变化。三重四极杆质谱碰撞能量自动优化功能可以直观给出同一母离子的不同子离子丰度与碰撞能量的变化曲线,从而根据各离子相对丰度的变化来研究磷脂分子中不同酰基的位置。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TSQ Quantum Access 三重四极杆质谱联用分析系统:美国 Thermo Fisher 公司产品;超纯水系统:美国 Millipore 公司产品。

磷脂酸(PA)、卵磷脂(PC)、磷脂酰乙醇胺(PE)、磷脂酰甘油(PG)、磷脂酰肌醇(PI)、磷脂酰丝氨酸(PS)标准品:美国 Avanti Polar Lipids 公司产品;甲酸(色谱纯):美国 Sigma-Aldrich 公司产品;其他试剂(色谱纯):美国 Tedia 公司产品;纯水由超纯水系统制备。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制 取各标准溶液,用甲醇稀释至 1 g/L,再用 V(氯仿):V(甲醇):V(乙酸铵)=300:665:35 的溶液进一步稀释至 10 mg/L,直接进样上机分析。

1.2.2 质谱条件 采用电喷雾电离(ESI)源正、负离子电离模式,喷雾电压 2 800 V,鞘气流量 12 L/min,辅助气流量 4 L/min,离子传输毛细管温度 350 °C,选择反应监测(SRM)模式,碰撞室能量采用 5~80 V 进行扫描。正离子模式下蠕动泵流速 10 μ L/min;负离子模式下蠕动泵流速 8 μ L/min。碰撞气为氩气,碰撞气压力 23.79 Pa。

2 结果与讨论

2.1 负离子模式下各磷脂分子裂解规律

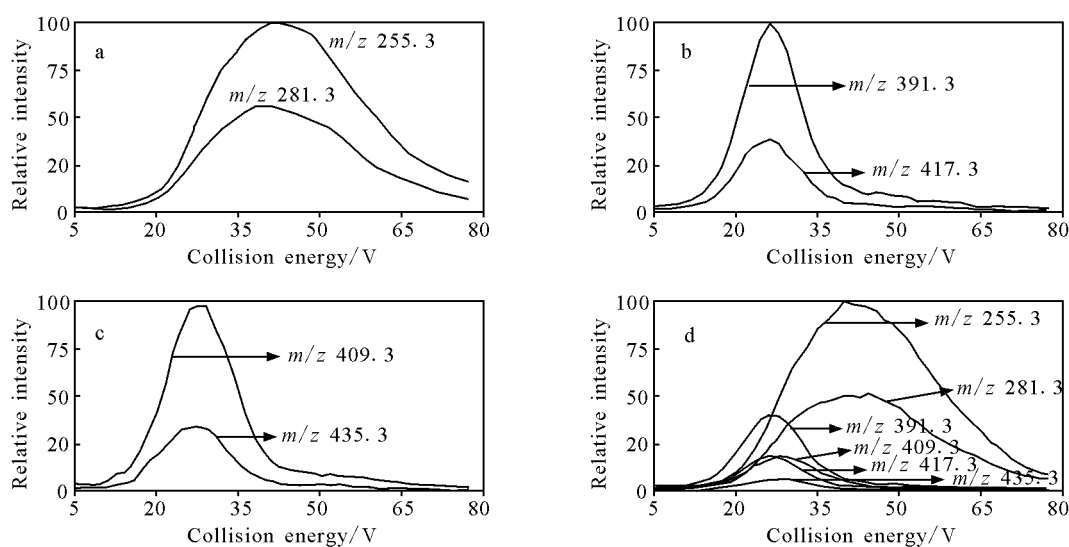
磷脂骨架是甘油骨架,其中 sn-1 和 sn-2 两个羟基通过酯键分别连接两个脂肪酸链,另一

羟基连接极性头部。ESI 源负离子模式下, 磷脂多以 $[M-H]^-$ 离子存在, 对其做二级质谱分析, 在 5~80 V 范围内改变碰撞能量, 观察得到的子离子形式包括 sn-1 羧酸阴离子 (R_1COO^-), sn-2 羧酸阴离子 (R_2COO^-), 也会形成对应于 sn-1 和 sn-2 位脂肪酰基基团作为羧酸和烯酮的中性丢失而产生的离子 $[M-H-RXCOOH]^-$ 和 $[M-H-R'XCH=CO]^-$ ($RX=R'X'CH_2$)。选择得到的子离子作为研究对象, 利用三重四极杆质谱碰撞能量自动优化的功能, 对产生相应子离子的碰撞能量进行自动优化, 仪器可以自动给出各子离子丰度随着碰撞能量改变而变化的曲线, 示于图 2。

2.1.1 羧酸阴离子 ($RXCOO^-$) 的裂解规律

以 PA 为例, 图 2 是 16:0/18:1 PA 的 m/z 673 ($[M-H]^-$) 母离子产生子离子时, 碰撞能量自动优化后各子离子丰度随着碰撞能量变化而

变化的曲线。从图中可以看出, 在碰撞能量变化的整个范围内, 处在 sn-1 位的脂肪酰基基团形成的 m/z 255 负离子 (R_1COO^-) 的丰度总是大于处在 sn-2 位的脂肪酰基基团形成的 m/z 281 (R_2COO^-) (图 2a), 此规律在 18:0/22:6 PA 的 m/z 747 ($[M-H]^-$) 母离子产生的相应子离子变化中同样出现。可见在本实验中, 无论是 16:0/18:1 PA 还是 18:0/22:6 PA, 都是 sn-1 位更容易断裂, 在对应变化图上位于上方的曲线代表的酰基基团就位于 sn-1, 位于下方的曲线代表的酰基基团就位于 sn-2 位。Hsu 等^[5] 利用 ESI 源 QqQ-MS 在低碰撞能量下研究了 PA 的裂解规律, 发现 16:0/18:1, 18:0/20:4 PA 子离子丰度比为 $R_1COO^- > R_2COO^-$ 。因此可以认为, PA 的子离子丰度 R_1COO^- 总是大于 R_2COO^- 。



注: m/z 255 (R_1COO^-); m/z 281 (R_2COO^-);

m/z 417 ($[M-H-R_1COOH]^-$); m/z 391 ($[M-H-R_2COOH]^-$);

m/z 435 ($[M-H-R'_1CH=CO]^-$); m/z 409 ($[M-H-R'_2CH=CO]^-$)

图 2 16:0/18:1 PA $[M-H]^-$ 离子所产生的不同子离子在不同碰撞能量下的相对丰度

Fig. 2 The relative intensity of product ion arising from the dissociation of $[M-H]^-$ ion of C16:0/18:1 PA at different collision energies

对于其他磷脂而言, 由于极性头部的不同, 各子离子丰度随着碰撞能量变化的规律并不一致。Vensen^[12] 利用快原子轰击质谱 (FAB-MS) 研究 PC 负离子模式时的裂解情况, 发现 sn-2 位羧酸阴离子的相对丰度大约是 sn-1 位的 2 倍; 而 Hsu 等^[6] 利用多级串联离子阱质谱详细研究

正负离子模式下的 PS 裂解, 发现负离子模式下 R_1COO^- 的丰度高于 R_2COO^- 。他们均是取某一特定碰撞能量研究磷脂的裂解情况, 而并未将整个碰撞能量范围进行全面考虑。本实验另外选取 2 种 PA、PC、PS、PE、PG、PI, 观察其在不同碰撞能量下羧酸阴离子的相对丰度, 结果列于

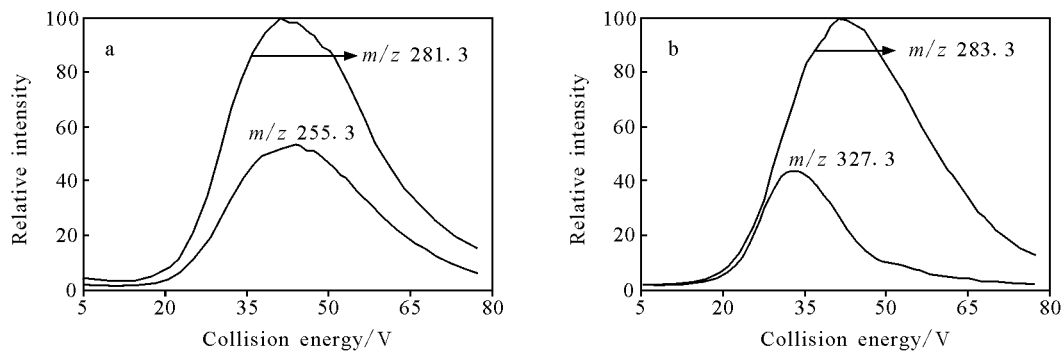
表 1。由表 1 可知,与 PA 类似,PS sn-1 位的羧酸阴离子丰度也总是高于 sn-2 位,即 $R_1\text{COO}^- > R_2\text{COO}^-$ 。Hvattuma 等^[11]研究了 18 : 0/20 : 4 PS、PA,也得到了相同的规律,这证实了本实验结果的正确性。而对于 PC 而言,无论是 14 : 0/18 : 1 还是 18 : 1/14 : 0,结果均显示 $R_2\text{COO}^- > R_1\text{COO}^-$ 。Han 等^[13]研究了碰撞能量为 18~25 V PC(16 : 0/18 : 1,16 : 0/18 : 2,18 : 0/18 : 1,16 : 0/20 : 4),发现 sn-2 位产生的羧酸阴离子是 sn-1 位的 3 倍,这与本实验得到的结果一致。

这种具有同样酰基阴离子相对丰度大小的规律并非存在于所有磷脂裂解过程中。有报道

指出,磷脂分子甘油骨架上酰基链的位置对分子离子解离影响较大,sn-1 与 sn-2 裂解丰度比值取决于 sn-2 位上酰基链的长短及不饱和键的数目^[13]。本实验中,PE、PG、PI 在负离子模式下羧酸阴离子未发现一致的规律。例如 PG,16 : 0/18 : 1 PG 在不同的碰撞能量下, $R_2\text{COO}^-$ 曲线始终高于 $R_1\text{COO}^-$ 曲线;而对于 18 : 0/22 : 6 PG 而言,当碰撞能量在 5~30 V 时,sn-1 位酰基离子丰度与 sn-2 位几乎一样,当能量提高时, $R_1\text{COO}^-$ 丰度高于 $R_2\text{COO}^-$ 丰度,示于图 3,所以无法用这两个离子的相对丰度变化来定性这些磷脂的酰基位置。

表 1 各类磷脂标准品在 5~80 V 碰撞能量下,sn-1 和 sn-2 位羧酸阴离子的相对丰度比
Table 1 The relative abundance ratio of carboxylate anion from sn-1 or sn-2 from 6 classes of phospholipids under different collision energies (5~80 V)

磷脂	PA		PC		PS	
	R_1/R_2	$R_1\text{COO}^-/R_2\text{COO}^-$ 丰度比	R_1/R_2	$R_1\text{COO}^-/R_2\text{COO}^-$ 丰度比	R_1/R_2	$R_1\text{COO}^-/R_2\text{COO}^-$ 丰度比
	16 : 0/18 : 1	>1	18 : 0/22 : 6	>1	14 : 0/18 : 1	<1
					18 : 1/14 : 0	<1
					16 : 0/18 : 1	>1
					18 : 0/18 : 1	>1
磷脂	PE		PG		PI	
	R_1/R_2	$R_1\text{COO}^-/R_2\text{COO}^-$ 丰度比	R_1/R_2	$R_1\text{COO}^-/R_2\text{COO}^-$ 丰度比	R_1/R_2	$R_1\text{COO}^-/R_2\text{COO}^-$ 丰度比
	16 : 0/18 : 1	<1	16 : 0/18 : 1	<1	16 : 0/18 : 1	≥ 1
					18 : 0/22 : 6	≥ 1
					18 : 0/20 : 4	>1



注:a. 16 : 0/18 : 1 PG;b. 18 : 0/22 : 6 PG

图 3 两种 PG 在各碰撞能量下, $R_1\text{COO}^-$ 和 $R_2\text{COO}^-$ 的相对丰度

Fig. 3 The relative intensity of $R_1\text{COO}^-$ and $R_2\text{COO}^-$ from two species of PG at different collision energies

2.1.2 负离子模式下 $[M-H-R'XCH=CO]^-$, $[M-H-RXCOOH]^-$ 的裂解规律仍以 PA 为例,进一步观察 16 : 0/18 : 1 PA 的 m/z 673 ($[M-H]^-$) 母离子产生的其他子离子可见,子离子 m/z 391 $[M-H-R_2\text{COOH}]^-$ 的丰度在各碰撞能量下总是高于 m/z 417 $[M-H-R_1\text{COOH}]^-$; 而子离子 m/z 409 $[M-H-$

$R'_2\text{CH=CO}]^-$ 的丰度始终高于 m/z 435 $[M-H-R'_1\text{CH=CO}]^-$, 这些结果说明,16 : 0/18 : 1 PA 的 sn-2 位比 sn-1 位更有利于脂肪酰基基团作为羧酸和烯酮的中性丢失。

从表 1 可见,PE、PG、PI 各羧酸阴离子的丰度之间没有类似 PA、PC、PS 所具有的共同规律。为了确认 PA、PC、PS 其他子离子是否也具

有一致的裂解规律,进一步考察了其他子离子之间的丰度变化。选择对比 $[M-H-R'XCH=CO]^-$ 、 $[M-H-RXCOOH]^-$ 相对离子丰度发现,随着碰撞能量的增加,所有标准脂 $[M-H-R_1COOH]^-$ 丰度总是小于 $[M-H-R_2COOH]^-$,同时, $[M-H-R'_1CH=CO]^-$ 丰度也总是小于 $[M-H-R'_2H=CO]^-$ 。Hsu 等^[7-10]在某一能量下对 PE 18 : 0/16 : 0, PG 18 : 1/16 : 0, 18 : 0/20 : 4, PI 的研究也得到了同样的结论。故这 6 种磷脂分子均可根据 $[M-H-R'XCH=CO]^-$ 或 $[M-H-RXCOOH]^-$ (PC 根据 $[M-H-CH_3-R'XCH=CO]^-$ 或 $[M-H-CH_3-RXCOOH]^-$, PS 根据 $[M-H-87-R'XCH=CO]^-$ 或 $[M-H-87-RXCOOH]^-$, 且 $X=1, 2$) 丰度直接确定酰基所在的位置。但是由于羧酸阴离子的丰度都高于其他子离子的丰度(例如 PA), 所以对于 PA、PC、PS 来说,用 R_1COO^- 和 R_2COO^- 丰度比确定酰基所在位置更简便、直观。

2.2 正离子模式下各磷脂分子裂解规律

2.2.1 PA

ESI 源正离子模式下,PA 多以 $[M+H]^+$ 离子存在,同时,PA 易发生中性丢失极性头部(H_3PO_4) 而产生 $[M+H-98]^+$ 子离子。以 16 : 0/18 : 1 PA 为例,对 $[M+H-98]^+$ 做二级质谱,观察所产生的碎片离子,发现包含裂解产生的 m/z 339 $[M+H-98-R'_1CH=CO]^+$ 、 m/z 313 $[M+H-98-R'_2H=CO]^+$ 。另外,PA $[M+H-98]^+$ 做二级质谱碎裂得到酰基阳离子分别为 m/z 239 R_1CO^+ 和 m/z 265 R_2CO^+ 。

比较上述观察所得到的子离子相对丰度,发现 m/z 239 的相对丰度低于 m/z 265,但在整个碰撞能量范围内,二者的丰度比较接近;在低碰撞能量(<30 V)下, m/z 339 相对丰度明显低于 m/z 313,在碰撞能量 30~45 V 下, m/z 339 的丰度则高于 m/z 313。对 18 : 0/22 : 6 PA m/z 651 $[M+H-98]^+$ 做二级质谱,观察到 m/z 267 (R_1CO^+) 丰度明显高于 m/z 311 (R_2CO^+)。当碰撞能量小于 50 V 时, m/z 385 $[M+H-98-R'_1CH=CO]^+$ 丰度明显低于 m/z 341 $[M+H-98-R'_2H=CO]^+$; 当碰撞能量高于 45 V 时,二者的丰度均很低。对于 m/z 367 $[M+H-98-R_1COOH]^+$ 和 m/z 323 $[M+H-98-R_2COOH]^+$ 而言,在能量小于 40 V 时, m/z 367

明显高于 m/z 323。据此,在低碰撞能量下可以根据 $[M+H-98-R'_1CH=CO]^+$ 和 $[M+H-98-R'_2H=CO]^+$ 的相对离子强度确定 PA 酰基所处的位置。

2.2.2 PC

14 : 0/18 : 1 PC 和 18 : 1/14 : 0 PC 在正离子模式下不仅可以产生 $[M+H]^+$ 离子,还可以产生 $[M+Na]^+$, 但 $[M+Na]^+$ 信号强度较低,故选择 $[M+H]^+$ 离子做二级质谱。对两种 PC 酰基阳离子做碰撞能量自动优化,得到的信号强度均很低,不利于做比较。在本实验中,发现 sn-2 位比 sn-1 位更有利于脂肪酸酰基基团丢失,这体现在碰撞能量小于 50 V 时, $[M+H-R'_2H=CO]^+$ 的相对丰度高于 $[M+H-R'_1H=CO]^+$ (能量大于 50 V 时, $[M+H-R'XH=CO]^+$ 信号强度很低,接近于 0)。Hsu 等^[6]利用串联四极杆质谱研究了 16 : 0/18 : 1 PC, 同样发现了正离子模式下 $[M+H-R'_2H=CO]^+$ 的相对丰度总是高于 $[M+H-R'_1H=CO]^+$ 。所以,对于 PC 而言,正离子模式下脂肪酰基在甘油骨架的位置可通过此规律来确定。

2.2.3 PE

PE 易中性丢失 $C_2H_8O_4NP$ (141 u) 形成 $[M+H-141]^+$ 离子,故 16 : 0/18 : 1 PE 和 18 : 0/22 : 6 PE 的母离子 m/z 718 $[M+H]^+$ 和 m/z 792 $[M+H]^+$ 在正离子模式的主要子离子是 m/z 577 和 m/z 651。观察 16 : 0/18 : 1 PE 的其他子离子,发现 R_1CO^+ 丰度明显低于 R_2CO^+ ; $[M+H-141-R_1COOH]^+$ 的离子丰度在碰撞能量小于 35 V 时总是高于 $[M+H-141-R_2COOH]^+$ 丰度,高碰撞能量下二者得到的信号均很低;另外,能量小于 30 V 时, m/z 339 $[M+H-141-R'_1H=CO]^+$ 的强度高于 m/z 313 $[M+H-141-R'_2H=CO]^+$, 能量大于 30 V 时, m/z 339 低于 m/z 313, 示于图 4。观察 18 : 0/22 : 6 PE 则发现, R_1CO^+ 丰度总是高于 R_2CO^+ , $[M+H-141-R_1COOH]^+$ 的离子丰度总是高于 $[M+H-141-R_2COOH]^+$ 丰度, $[M+H-141-R'_1H=CO]^+$ 的强度低于 $[M+H-141-R'_2H=CO]^+$ 。仔细分析上述规律,可发现共有规律为 PE 所产生的子离子 $[M+H-141-R_1COOH]^+$ 丰度在低碰撞能量下总是高于 $[M+H-141-R_2COOH]^+$ 丰度,因此,可以直接确定出 PE 酰基所处的位置。

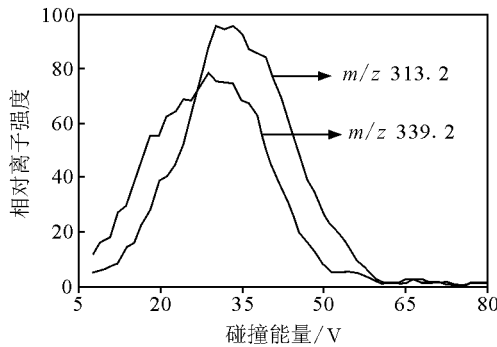


图4 16:0/18:1 PE子离子 $[M-140-R_1COOH]^+$ 和 $[M-140-R_2COOH]^+$ 的相对离子强度

Fig.4 The relative intensity of the $[M-140-R_1COOH]^+$ and the $[M-140-R_2COOH]^+$ from C16:0/18:1 species of PG at different collision energies

2.2.4 PG PG在正离子模式下极易丢失包括磷酸在内的极性头部基团而形成特征离子 $[M-171]^+$ 。另外,16:0/18:1 PG $[M+H]^+$ 离子强度很低,故选择 $[M-171]^+$ 做二级质谱,分别观察比较16:0/18:1 PG和18:0/22:6 PG子离子的相对强度,结果发现:16:0/18:1 PG碎裂形成的酰基阳离子相对强度为 R_1CO^+ 低于 R_2CO^+ ,而18:0/22:6 PG碎裂形成的酰基阳离子相对强度为 R_1CO^+ 高于 R_2CO^+ ;但两种PG丢失脂肪酰基基团作为烯酮的中性丢失而产生的离子 $[M-171-R'XH=CO]^+$ 均为 $[M-171-R'_1H=CO]^+$ 的强度高于 $[M-171-R'_2H=CO]^+$ 。故正离子模式下,PG可根据 $M-171-R'_1H=CO]^+$ 和 $[M-171-R'_2H=CO]^+$ 相对强度来确定脂肪酰基位置。

2.2.5 PS PS在正离子ESI源下易形成 $[M+H]^+$ 离子,此类离子也易通过失去极性头部基团而产生 $[M-184]^+$ 。分别对16:0/18:1 PS和18:0/18:1 PS的 $[M+H]^+$ 离子做二级质谱发现,这两种PS裂解形成酰基阳离子的相对离子丰度均为 R_1CO^+ 低于 R_2CO^+ ,而其他子离子的相对丰度则较低。所以对于PS而言,正离子模式下可根据 R_1CO^+ 和 R_2CO^+ 相对丰度高低直接确定酰基的位置。

3 结论

综上所述,ESI源负离子模式下,PA、PC、PS、PE、PG、PI均可以根据 $[M-H-R'XCH$

$=CO]^-$ 或 $[M-H-RXCOOH]^-$ (PC根据 $[M-H-CH_3-R'XCH=CO]^-$ 或 $[M-H-CH_3-RXCOOH]^-$,PS根据 $[M-H-87-R'XCH=CO]^-$ 或 $[M-H-87-RXCOOH]^-$,且 $X=1,2$)相应的相对离子强度大小来确定磷脂脂肪酰基的位置,即 $[M-H-R_2COOH]^-$ 的离子强度总是高于 $[M-H-R_1COOH]^-$ 强度,而 $[M-H-R'_2CH=CO]^-$ 丰度总是高于 $[M-H-R'_1CH=CO]^-$ 丰度。

考虑到某类磷脂在一定条件下,上述离子丰度可能较低,则可以选择其他离子丰度比变化来进行辅助定性。在负离子模式下,对于PA、PC、PS而言,可利用sn-1、sn-2位羧酸阴离子的丰度比来确定酰基的位置,其中PA和PS母离子裂解产生的羧酸阴离子丰度比均为 $R_1COO^- > R_2COO^-$,PC则为 $R_1COO^- < R_2COO^-$ 。由于PA、PC、PS产生的羧酸阴离子的丰度都高于其它子离子的丰度,故利用 R_1COO^- 和 R_2COO^- 的丰度比确定酰基所在位置是简便、直观的。

在正离子模式下,PS的酰基阳离子 R_1CO^+ 丰度总是低于 R_2CO^+ ;PA和PC在低碰撞能量下,sn-1脂肪酰基基团作为烯酮的中性丢失而产生的离子丰度总是低于sn-2位上产生的对应离子;而对于PE和PG而言,在低碰撞能量下,其sn-1脂肪酰基基团作为羧酸的中性丢失而产生的离子丰度高于sn-2位上产生的对应离子。这些规律可以作为对应磷脂在对应条件下的辅助定性。

参考文献:

- [1] WANG X M. Lipid signaling[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2004, 7(3):329-336.
- [2] HAGIO M, GOMBOS Z, VÁRKONYI Z, et al. Direct evidence for requirement of phosphatidylglycerol in photosystem II of photosynthesis[J]. American Society of Plant Physiologists, 2000, 124(2):795-804.
- [3] JONES M R. Lipids in photosynthetic reaction centres: Structural roles and functional holes[J]. Progress in Lipid Research, 2007, 46(1):56-87.
- [4] SOMERVILLE C, BROWSE J. Plant lipids: Metabolism, mutants, and membranes [J]. Science, 1991, 252(5002):80-87.
- [5] HSU F F, TURK J. Charge-driven fragmentation processes in diacyl glycerophosphatidic acids upon

- low-energy collisional activation. A mechanistic proposal[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2000, 11(9): 797-803.
- [6] HSU F F, TURK J. Studies on phosphatidylserine by tandem quadrupole and multiple stage quadrupole ion-trap mass spectrometry with electrospray ionization: Structural characterization and the fragmentation processes [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2005, 16(9): 1 510-1 522.
- [7] HSU F F, TURK J. Charge-remote and charge-driven fragmentation processes in diacyl glycerophosphoethanolamine upon low-energy collisional activation: A mechanistic proposal [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2000, 11(10): 892-899.
- [8] HSU F F, TURK J. Studies on phosphatidylglycerol with triple quadrupole tandem mass spectrometry with electrospray ionization: Fragmentation processes and structural characterization[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2001, 12(9): 1 036-1 042.
- [9] HSU F F, TURK J. Characterization of phosphatidylinositol, phosphatidylinositol-4-phosphate, and phosphatidylinositol-4, 5-bisphosphate by electrospray ionization tandem mass spectrometry: A mechanistic study[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2000, 11(11): 986-999.
- [10] HSU F F, TURK J. Electrospray ionization with low-energy collisionally activated dissociation tandem mass spectrometry of glycerophospholipids: Mechanisms of fragmentation and structural characterization[J]. *Journal of Chromatography B*, 2009, 877(26): 2 673-2 695.
- [11] HVATTUM E, HAGELIN G, LARSEN A. Study of mechanisms involved in the collision-induced dissociation of carboxylate anions from glycerophospholipids using negative ion electrospray tandem quadrupole mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 1998, 12(19): 1 405-1 409.
- [12] JENSEN N J, TOMER K B, GROSS M L. Fast atom bombardment and tandem mass spectrometry of phosphatidylserine and phosphatidylcholine [J]. *Lipids*, 1986, 21(9): 580-588.
- [13] HAN X L, GROSS R W. Structural determination of picomole amounts of phospholipids via electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 1995, 6(12): 1 202-1 210.

仪器信息网“试剂标物”栏目全新上线

仪器信息网“试剂标物”栏目是近期推出的一个全新的专业展示试剂产品的信息平台,栏目汇集了 300 家知名试剂厂商,30 万试剂产品信息,以及栏目人性化的搜索功能,使用户在查找试剂标物过程中体验了专业与便捷的结合。

“试剂标物”栏目分为“化学试剂”、“生化试剂”、“标准物质”三大版块:

“化学试剂”:展示有 Sigma-Aldrich、MERCK、Fisher、J. T. Baker、百灵威、国药集团、广州化试、安徽时联等知名品牌产品。该版块中的“分析仪器用试剂”特色版区集中体现了与分析仪器使用相关的试剂产品,如色谱纯试剂、光谱纯试剂、农残级试剂、优级纯试剂以及特纯试剂等。

“生化试剂”:汇集 Sigma-Aldrich、Honeywell、J. T. Baker、BD、Randox、Beacon、北京勤邦生物(原北京望尔)、国药集团等众多知名品牌的产品,在这里用户将找到 ELISA 试剂盒、抗体、维生素、酶等生化试剂产品信息。

“标准物质”:8 万个标准物质、标准品及对照品,涵盖了食品、农药、兽药、环境、钢铁、地矿等领域,汇集美国 NIST、英国 LGC、Sigma、意大利 Chromogenix、欧洲药典、北京中协联合等权威品牌,提供给用户最全面详细标准物质产品信息。

仪器信息网“试剂标物”栏目更多详情,敬请访问 <http://reagent.instrument.com.cn>

(仪器信息网 供稿)