

使用高分辨质谱分析甘油四醚类化合物

Analysis of GDGTs with High Resolution Mass Spectrometry

李广宁, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Li Guangning, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

Key Words: GDGTs, APCI, SCIEX ZenoTOF™ 7600 system

引言

甘油二烷基甘油四醚 (Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraether lipids, GDGTs) 是地球化学领域研究古环境的重要生物标志物。研究发现, 微生物会根据环境变化调节自身所合成的脂类组成。甘油二烷基甘油四醚类作为一类微生物合成的脂类化合物, 可敏感指示外界环境的变化, 例如古环境下的温度, 湿度, pH值等气候指标, 因此对此类化合物的研究, 对研究古环境或古气候的变化有重要意义。

由于此类化合物具有较强的疏水性, 在电喷雾模式下较难电离, 因此我们使用大气压化学电离模式 (APCI) 结合 SCIEX ZenoTOF™ 7600 系统尝试对环境沉积物中提取的甘油四醚类化合物进行研究, 利用质谱的高精度特点对其进行分子式判定, 结合 SCIEX 线上数据库进行鉴定, 可快速发现环境沉积物中甘油四醚类化合物。

该实验具有以下特点:

1. 使用 APCI 源进行甘油四醚化合物分析, 通过调整源温, 在较“柔和”的条件下电离, 可有效提高分析所需的灵敏度。
2. 由于甘油四醚类化合物提取的基质较复杂, 因此分子式判定时其同位素分布也要作为一个重要的依据, SCIEX 飞行时间质谱除可提供高精度的一级质谱信息外, 还可提供高质量的同位素分布信息, 从而使得拟合的分子式更准确。
3. SCIEX ZenoTOF™ 7600 系统提供的 Zeno™ trap 可有效提高二级质谱碎片采集的占比, 获得更丰富的二级质谱信息, 从而提高鉴定的准确性。



SCIEX ZenoTOF™ 7600 系统

1 实验方法

1.1 液相色谱条件

色谱柱: 硅胶柱 (4.6×250mm, 3 μm)

流速: 1.5 mL/min

柱温: 40°C

A相: 正己烷

B相: 异丙醇

Time [min]	Flow [mL/min]	B.Conc [%]
0.0	1.5	3
10.0	1.5	3
20.0	1.5	8
22.0	1.5	99
26.0	1.5	99
26.1	1.5	3
35.0	1.5	3

1.2 质谱条件

扫描模式：正模式

离子源：APCI

源温：350 °C

质谱参数：

Parameter	TOF MS (Survey)	CID MS/MS
Start Mass	600	100
Stop Mass	1350	1350
Accumulation time (sec)	0.15	0.08
Maximum IDA Candidates	10	
CE (volts)	10	50

化合物	分子式	理论质荷比	质量偏差 ppm	可能结构
iso-GDGTs1	C86H172O6	1302.3226	0.2	
iso-GDGTs2	C86H170O6	1300.307	0.8	
iso-GDGTs3	C86H168O6	1298.2914	-0.2	
iso-GDGTs4	C86H166O6	1296.2757	-0.3	
iso-GDGTs5	C86H164O6	1294.2601	-0.8	
iso-GDGTs6	C86H162O6	1292.2444	0.2	
br-GDGTs1	C88H136O6	1050.041	1	
br-GDGTs2	C88H134O6	1048.0253	0.8	
br-GDGTs3	C67H134O6	1036.0253	0.6	
br-GDGTs4	C67H132O6	1034.0097	0.4	
br-GDGTs5	C67H130O6	1031.994	0.1	
br-GDGTs6	C66H132O6	1022.0097	0.3	
br-GDGTs7	C66H130O6	1019.994	0.4	
br-GDGTs8	C66H128O6	1017.9783	1	

2 结果与讨论

2.1 甘油四醚类化合物鉴定结果

使用APCI源检测环境沉积物中GDGTs类化合物，共鉴定到14种甘油四醚类化合物，其中类异戊二烯GDGTs (iso-GDGTs) 6种，其质荷比在1250~1350左右。支链GDGTs (br-GDGTs) 8种，其质荷比在1000~1100左右。所有化合物质量偏差均在1ppm以内（表1）。由于部分GDGTs分子量接近，所以在鉴定时化合物的同位素分布是拟合分子式的一个重要依据，实验中得到化合物的同位素分布均与其理论同位素分布高度相符（图1）。

2.2 Zeno™ trap的开启，提高二级质谱质量及灵敏度

GDGTs类化合物往往需要从各种土壤或湖泊沉积物中提取，

表1. 甘油四醚类化合物鉴定结果及其可能结构

基质复杂，且含量不高，不易被发现，这就对质谱仪器的灵敏度提出了更高的要求。ZenoTOF™ 7600系统上使用Zeno™ trap，将二级质谱碎片采集的占空比增益提高到了大于90%，减少了离子损失，从而实现更高的MS/MS灵敏度。以质荷比1302.4的iso-GDGTs化合物为例，当开启Zeno时，其提取离子流色谱信号约有10倍左右的增强（图2）。同时，在IDA采集模式下，开启Zeno可有效提高GDGTs类化合物的二级质谱响应及图谱质量，更利于化合物的二级图谱解析工作（图3）。在实际应用中，Zeno的开启可帮助发现更多的痕量目标物并提高其鉴定的准确度。

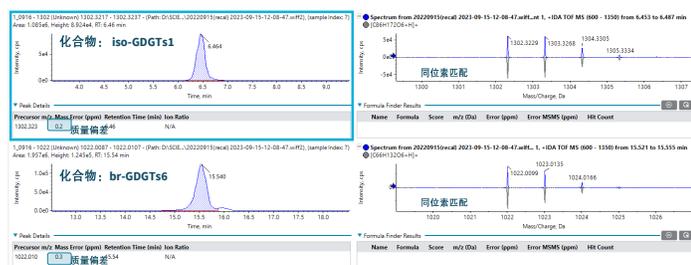


图1. 部分GDGTs类化合物的质量偏差及同位素分布偏差

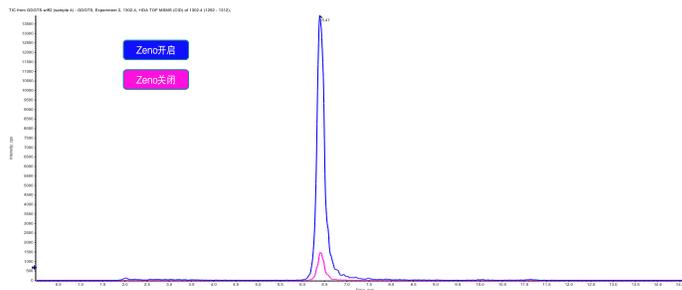


图2. Zeno trap的开关对化合物强度的影响

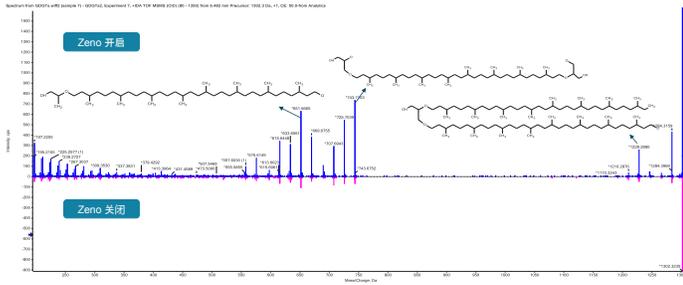


图3. Zeno trap的开关对二级质谱强度的影响

3 小结

针对环境沉积物中GDGTs类化合物进行分析，采用APCI模式可有效提高其电离效率，同时，SCIEX高分辨质谱稳定的质量精度及高质量同位素峰采集，可帮助有效判定和拟合此类化合物的分子式信息，Zeno的开启可有效提高化合物的二级质谱响应及质量，从而帮助更快更准确的对未知物进行相应的结构鉴定。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2023 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15766-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7201
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话：020-8842-4017

官方微信：[SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)