

저에너지 충돌 탄뎀 질량분석법을 이용한 올리고당의 연결부위 연구: 금속양이온의 첨가가 미치는 영향

劉 銀 順

호남대학교 환경원예학과

(1996. 4. 8 접수)

Linkage Positions of Oligosaccharides by Low Energy Collision Tandem Mass Spectrometry: Effect of the Addition of Metal Cations

Eunsun Yoo Yoon

Depart of Envirmental Horticulture, Honam University, Kwangju 506-090, Korea

(Received April 8, 1996)

요 약. 각기 다른 양이온(Na^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+)을 구조이성질체인 일련의 합성올리고당에 첨가함으로써, 양이온의 결합정도가 올리고당의 연결위치에 따라 달라지리라는 것을 FAB CAD MS/MS(Fast Atom Bombardment Collision Activated Dissociation Mass Spectrometry/Mass Spectrometry)를 이용하여 안정성 측면에서 연구하였다. 알칼리 양이온화된(cationized) 올리고당들은 양성자화(protonated)된 형태보다 더 큰 안정성을 나타내어 -40 eV의 충돌 에너지 수준에서 연결부위와 작용기들이 분절된 스펙트럼형태를 보인 반면, 양성자화된 올리고당은 -10 eV에서 같은 정도의 분절을 보였다. 첨가된 양이온 중, 칼륨 양이온이 첨가된 올리고당이 다른 것에 비해 안정화되어, triple quadrupole기종의 허용에너지 조건하에서는 분절이온을 생성하지 않는다. 다른 양이온화된 올리고당들은 충돌기체인 argon의 압력이 0.8 mTorr 상태에서 양이온의 종류에 따라 $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{NH}_4^+$ 순으로 안정성을 나타내었다. 올리고당과 결합하는 금속양이온들은 질소를 포함하고 있는 아미노당에 위치하며, 이는 아미노당을 포함하는 분절이온마다 각 양이온에 해당하는 만큼의 질량이 이동된 분절피크들이 나타나는 것으로 설명 가능하다. 또한 양이온화된 것이 양성자화된 것보다 더 큰 안정성을 지니는 이유는 금속 양이온과 아미노당의 N-acetyl 작용기 및 fucose의 산소 사이에 크라운 에테르 형태의 결합을 형성하는 것으로 설명할 수 있다. 이 때 참여한 금속 양이온의 크기 및 연결위치-이성질 부분의 구조적 형태에 따라 결합정도의 차이를 보여 각기 다른 분절스펙트럼의 형태를 나타내며 안정성면에서도 $1-6 > 1-4 > 1-3$ 연결위치의 순으로 나타났다.

ABSTRACT. FAB CAD MS/MS(Fast Atom Bombardment Collision Activated Dissociation Mass Spectrometry/Mass Spectrometry) was used to study different degree of bond stability according to the linkage positions of alkali cationized (Na^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+) stereoisomeric and synthetic oligosaccharides. The alkali metal cations were much more stable, requiring over -40 eV of collision energy vs. only -10 eV for the protonated forms.¹ Of the cations, the potassium cationized trisaccharides were more stable than the others. They would not yield fragment ions under the conditions of collision available in triple quadrupole. Other cationized species exhibited decreasing stability in the series $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{NH}_4^+$ using 0.8 mTorr argon pressure in the collision cell. Metal cations of the oligosaccharides maintained charge principally on the amino sugar as shown by shift of all the fragment ions containing the amino sugar. The reason for the higher stability of the metal cationized form is the formation of crown ether-like bond around metal cations, N-acetyl group on GlcNAc and oxygens on fucose moiety. Depending on the metal sizes

and the conformation of linkage-isomeric region, cationized species gave linkage dependent fragment patterns and exhibited stability in the series 1-6>1-4>1-3 linkage.

서 론

자연계에 다양한 형태로 존재하는 올리고당의 여러 생물학적 활성이 알려지며^{2~6} 올리고당에 관한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 올리고당은 혈소판응고제, 혈액형 결정인자, 면역중개 역할, 항암제, 성장촉진제 및 유전조절인자 등과 밀접하게 관련되어 있다.^{2~6} 올리고당의 생물학적 활성을 이해하기 위해서는 우선 구조를 통한 형태적 특성을 알아보는 것이 중요하다. 올리고당의 구조는 여러 변이요소, 즉 단위체인 단당류의 종류, 단당류의 연결순서, 아노머 형태, 단당류의 연결위치(linkage position) 및 단당류 자체가 오탄당인지 또는 육탄당인지에 따라 좌우되므로 다른 생체 고분자화합물인 단백질이나 지방, 핵산 등의 구조변이 요소보다 그 복잡성이 더하다. 현재, 이들 모든 구조변이 요소를 종합적이고 자세하게 측정할 수 있는 방법은 없으며 지금까지 주로 질량분석기와 NMR분광기를 이용하여 구조변이 요소 중 한, 두 가지를 측정하여 왔다.^{7~13} 특히 이들 변이요소 중 연결위치를 항체, lectins 및 효소 등의 기질 특이성과 관련되어 있어 glycosidase와 transferase 등의 효소들은 이들과 작용하는 올리고당의 단위체의 종류보다는 올리고당의 연결위치에 따른 전체적인 구조형태와 밀접한 관계가 있음을 보여 준다.^{2~6} Paulson 등¹⁴에 의하면 β -D-galactopyranosidase는 Gal(β 1-4)GlcNAc(β 1-3)Gal(β 1-4)Glc의 끝부분인 β -D-galactose 부분의 가수분해반응이 효과적으로 일어나도록 촉매역할을 하였으나, 그의 연결부위-이성질체인 Gal(β 1-3)GlcNAc(β 1-3)gal(β 1-4)Glc은 가수분해시키지 못했다. 효소인 β -D-Gal- α (2-6)sialyltransferase 또한 β 1-4로 연결된 전자의 올리고당은 sialylation시키나 그의 이성질체에는 활성을 나타내지 못했다. Madiyaalkan¹⁵은 fuc(α 1-3)GlcNAc 부분이 암을 유발하는 항체와 관련있는 반면, 그의 이성질체인 fuc(α 1-4)GlcNAc와 fuc(α 1-6)GlcNAc 부분은 항원으로써의 활성을 나타내지 않는다고 하였다. 이러한 연결위치에 관한 연구는 지금까지 탄수화물을 유도체화 반응시킨 후 GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometry)^{16~19} 또

는 FAB MS(Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry),^{16~20} FAB MS/MS^{16~21}를 이용하여 연구하여 왔다. 유도체화 반응을 시킬 경우 여러 단계의 화학적 과정을 거치게 되므로 많은 시간과 경비가 소요되며 그에 따라 실험상 연계되는 signal/noise 비율도 높아지는 불편이 있었다. 가장 진전된 질량분석 방법인 FAB MS/MS의 경우, 충돌과정에서 고에너지(2~10 keV)를 사용하게 되면 glycosidic 결합의 분절뿐 아니라 단당류의 기본체인 오탄당이나 육탄당 자체의 분절도 일어나²² 스펙트럼 해석상에 어려움이 있게 되므로 연결부위의 연구시에는 연결부위와 작용기 부위의 분절만 일어나는 저에너지(0~500 eV) FAB CAD MS/MS 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 연결위치-이성질체 올리고당을 화학적 변형없이 순수한 형태로 저에너지 FAB CAD MS/MS 분석의 시료로 사용해 본 결과 연결위치를 구별할 만한 뚜렷한 지표를 얻기 어려웠으므로¹ 양이온첨가 등으로 연결위치 주변의 환경을 변화시켜 준 후 FAB CAD MS/MS 분석법을 이용함으로써, 연결위치 구별을 위한 간편하고 신속한 분석법을 개발하고자 하였다. 그 연구의 일환으로 본 논문에서는 여러 가지 +1가의 금속 양이온을 올리고당에 첨가함으로써 연결위치만 다른 일련의 올리고당의 이온화 과정 및 이온화 과정상에 나타나는 연결위치에 따른 차이점에 대하여 연구하려는 목적을 지닌다. 특히 연결위치에 따라 금속양이온의 결합정도가 달라지리라는 것을 FAB CAD MS/MS의 충돌 에너지 정도를 달리하며 안정성 측면에서 연구하였다.

실 험

시약 및 기기. 실험에 사용한 시약은 Sigma Chemical사에서 구입한 것으로 일급내지는 특급제품으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였다.

출발물질. 연결위치만 다른 구조이성질체인 3가지 올리고당은 L-fucosyl(α 1-3)-D-N-acetylglucosaminyl(β 1-3)-D-galactosyl(β 1-O-methyl) : F3, L-fucosyl(α 1-4)-D-N-acetylglucosaminyl(β 1-3)-D-galactosyl(β 1-O-methyl) : F4, L-fucosyl(α 1-6)-D-

N-acetylglucosaminyl(β 1-3)-D-galactosyl(β 1-O-methyl) : F6로 문헌의 방법²³으로 Dr. Matta(Roswell Park Memorial Institute, Buffalo, U. S. A.)에 의해 합성된 것이고 ¹³C NMR을 이용하여 구조가 증명되었다. 본 논문에서는 각각 F3, F4와 F6로 간략하여 사용한다.

양이온 첨가(Cationization). 시료인 각 올리고당은 d-H₂O에 용해시켰으며(5~10 μ g/ μ L) 구리로 된 FAB(Fast Atom Bombardment) 탐침끝에 glycerol 1 μ L를 얇게 펴 놓은 후 용해된 시료 1 μ L를 취해 그 위에 더해 주었다. 양이온 첨가 실험을 위해 NaCl, KCl, LiCl 및 NH₄Cl 1~5 mg을 각각 d-H₂O 10 mL에 용해시킨 후 그 중 1 μ L를 탐침 위에 있는 시료에 더해 주었다.

질량분석기(MS : Mass Spectrometry). FAB(Fast Atom Bombardment) 질량분석 스펙트럼은 미국 Baton Rouge 소재 Louisiana State Univ.의 생화학과에 설치된 Finnigan TSQ-70 triple quadrupole mass spectrometer와 DS90 data system을 사용하여 얻었다. 이온발생원으로는 표준 FAB source를 장착하였으며 시료에 충돌하는 기체로는 xenon을 사용하였고 FAB gun(ION-Tech)은 8~9 keV로 작동시켰다.

FAB CAD MS/MS. CAD(Collision Activated Dissociation) 연구는 충돌기체로써 아르곤을 사용하였으며 실험기간 중 일정하게 0.8 mtorr의 압력을 유지하였고, 충돌에너지는 -10 eV에서 -100 eV까지 -10 eV씩 음의 값으로 증가시키며 분석하였다. 각 시료의 스펙트럼은 m/z 50에서 m/z 800 범위를 3초 동안 scan하여 얻었으며, CAD 측정을 위해서는 m/z 50에서 m/z 700까지 각각의 충돌에너지 단계에서 3초 동안 scan한 것을 평균하여 얻었다.

결과 및 고찰

구조이성질체인 각 올리고당에 알카리 양이온(Na⁺, Li⁺, K⁺, NH₄⁺)을 첨가하였더니 양이온의 종류에 상관없이 각각의 시료 올리고당에 양이온 하나가 결합하여 [M+cation]⁺의 분자이온을 형성하였다(Fig. 1~4). 올리고당에 양이온이 첨가되는 과정은 일반적으로 중성올리고당이 질량분석기의

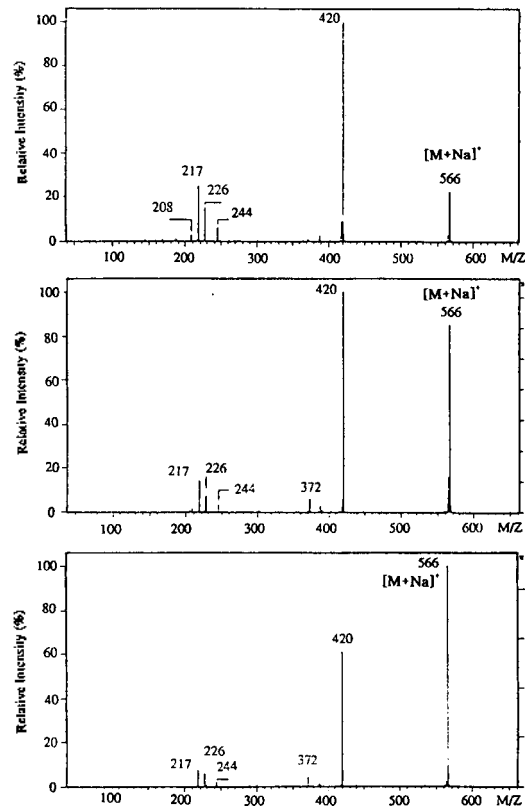


Fig. 1. -40 eV의 충돌에너지 수준에서 Na⁺ 이온이 첨가된 F3(위), F4(가운데)와 F6(아래)의 탠덤 질량분석 스펙트럼.

이온화실(ion source)내에서 양이온들과 충돌하여 일정량의 에너지를 잃고 [M+cation]⁺ 형태로 안정화되는 과정으로 추정되며, 이 때 이온화실 내에 존재하는 Xe기체분자가 올리고당과 양이온사이에서 일어나는 첨가반응의 제3의 요소로 기여하므로 이 과정은 이온화실 내의 압력이 높을 때(≥ 0.8 mtorr) 적절히 일어난다.¹⁰ 알카리 양이온화된 올리고당들은 양성자화(protonated)한 형태¹에 비해 안정한 것으로 보여진다. 단당류간의 glycosidic 결합을 끊기 위해 일정량의 충돌에너지를 가하여 본 결과, 양성자화한 형태가 -10 eV 정도의 에너지를 필요로 하는데 비해, 나트륨이온이 첨가된 경우에는 -40 eV, 리튬이온이나 암모늄이온이 첨가되었을 때는 -20 eV 정도의 에너지가 필요하였다. 칼륨이온의 첨가시에는 triple quadrupole기종이 낼 수 있는 최대에너지인 -100 eV에서도 분절현상이 나타나지 않았다(Fig. 4).

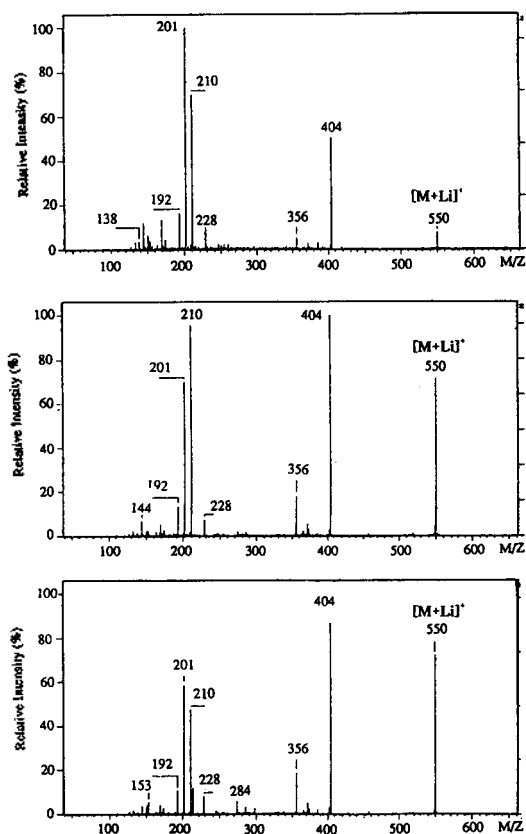


Fig. 2. -20 eV의 충돌에너지 수준에서 Li^+ 이온이 첨가된 F3(위), F4(가운데)와 F6(아래)의 tandem 질량스펙트럼.

Na⁺ 첨가. 연결위치만 다른 일련의 올리고당에 Na^+ 이온을 첨가한 후, 질량분석기로 시료에 가하는 에너지정도를 달리하며 연결부위에 따른 분절 현상의 pattern을 연구하였다. Fig. 1은 충돌에너지가 -40 eV일 때 얻은 스펙트럼으로 기대했던 바와 같이 m/z 566에서 연결위치에 상관없이 동일한 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 이온을 나타내며, m/z 420과 m/z 217에서 공통의 분절이온을 보여준다. 분자이온(molecular ion)이 m/z 566에서만 나타나는 것으로 보아 Na^+ 가 올리고당과 1:1의 비율로 결합함을 알 수 있다. Fig. 1에서 보듯이, 분자이온인 m/z 566의 분절되지 않고 남아있는 률(survival rate)은 연결위치에 따라 각기 달라 세 가지 구조 이성질체 중 F6가 가장 높은 survival rate를 나타내며 분절이온들(fragment ion)에 대한 분자이온(molecular ion) 피크의 상대적 강

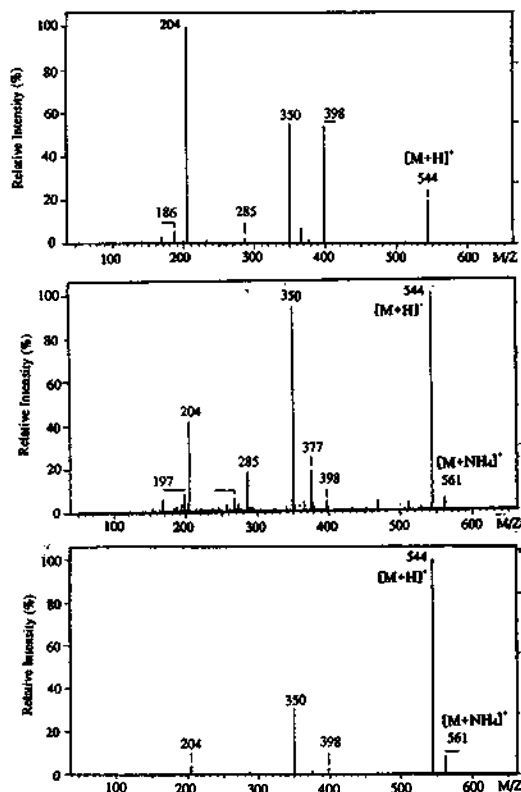


Fig. 3. -20 eV의 충돌에너지 수준에서 NH_4^+ 이온이 첨가된 F3(위), F4(가운데)와 F6(아래)의 tandem 질량스펙트럼.

도는 F4와 F3의 순으로 F3가 가장 불안정하여 가장 많은 분절이온들을 보여준다. 이는 충돌에너지의 수준이 달라도 같은 순의 안정성을 보였다. 주된 분절이온인 m/z 420은 b-type⁸ 경로에 따라 연결위치 이성질 부분인 fucose와 GlcNAc(N-acetylglucosamine) 사이의 glycosidic 결합이 끊어지며 fucose 부분이 손실됨과 동시에 양성자 하나가 GlcNAc에 첨가되어 생성된 것이다(Scheme 1). 이 이온은 -40 eV에서 연결위치의 차이에 따라 얻을 수 있는 일차 분절이온으로 1-3 연결에서 가장 많은 분절이 일어나고 1-4 연결은 중간수준, 가장 안정된 1-6 연결에서는 낮은 비율을 나타낸다. 반면, m/z 372이온은 GlcNAc과 galactose 사이의 glycosidic 결합이 a-type 경로에 따라 분절되어 얻어진 것으로 수소원자 하나가 아미노당인 GlcNAc에서 galactose로 옮겨지며 GlcNAc 부위에서 oxonium 이온을 형성함으로써

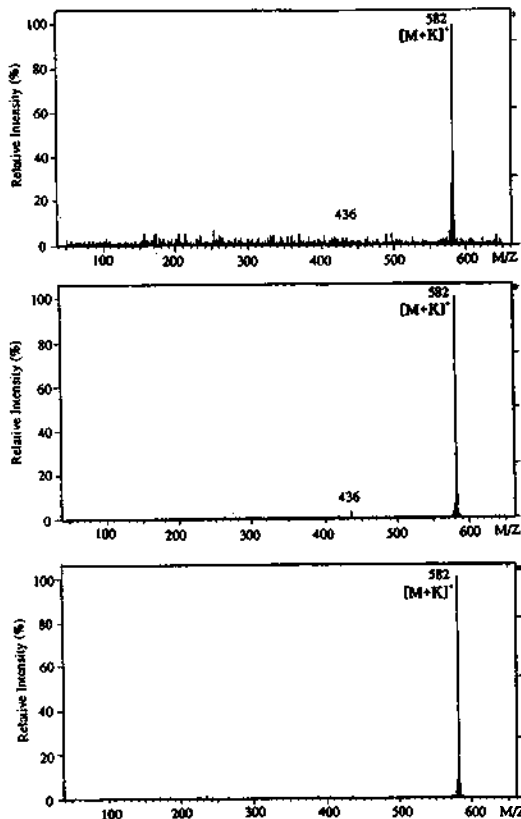


Fig. 4. -100 eV의 충돌에너지 수준에서 K^+ 이온이 첨가된 F3(위), F4(가운데)와 F6(아래)의 탄젠 질량스펙트럼.

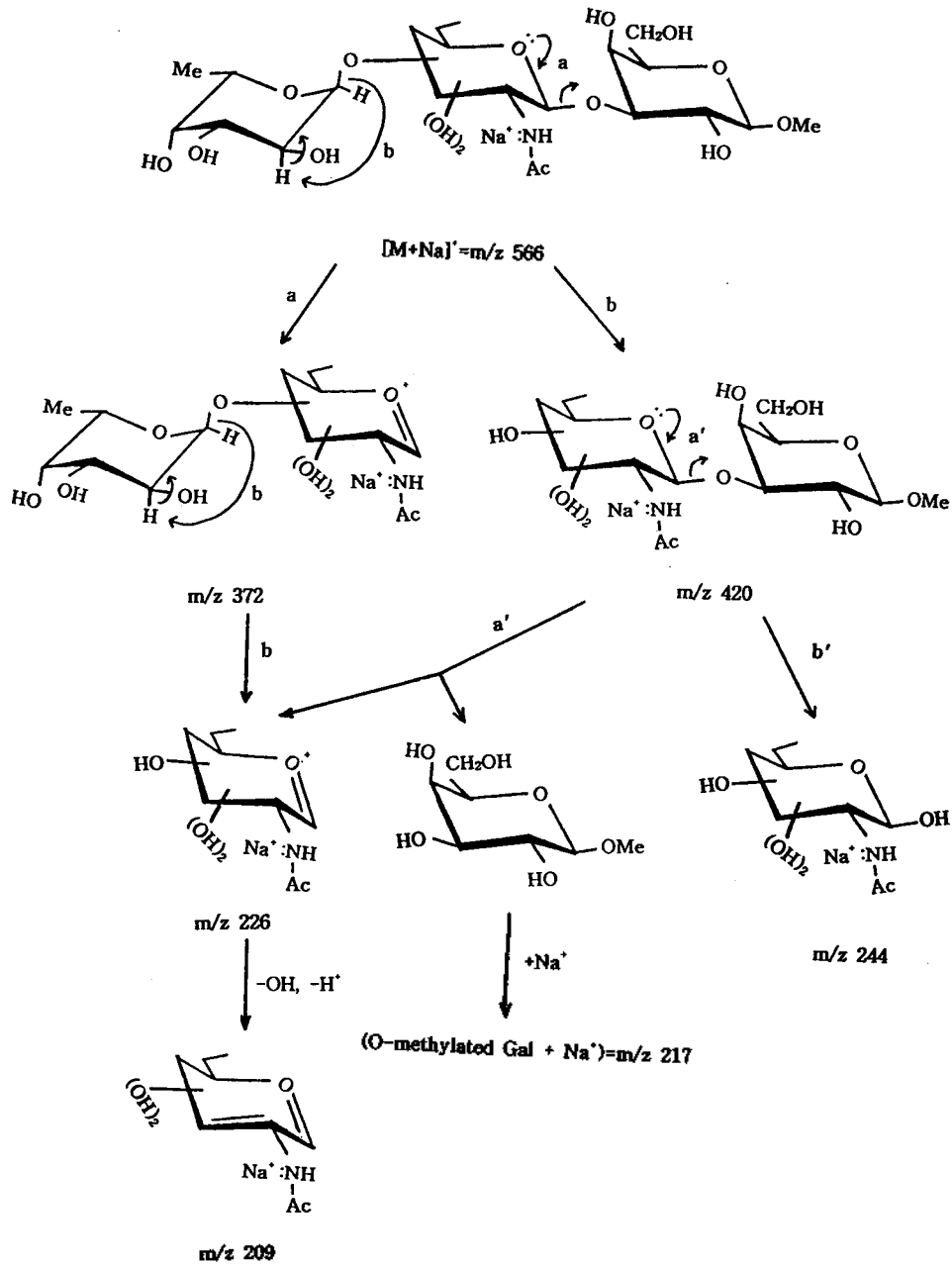
어진 것이다(Scheme 1). 이는 m/z 420 이온에 비해 아주 낮은 분절률을 나타내며, 특히 1-4와 1-6 연결부위를 포함하는 F4와 F6에서만 나타나고, 1-3 연결부위를 지나는 F3에서는 나타나지 않았다. m/z 420 이온에서 m/z 244, m/z 226과 m/z 217의 3가지 이차분절이온들이 생성되는데, m/z 244 피크는 m/z 420이온에서 b-type 경로를 통해 양성자 하나가 galactose에서 GlcNAc 부위로 이동하며 GlcNAc과 galactose 사이의 glycosidic 결합이 끊어져서 생성된 것으로 Na^+ 이온을 지니고 있다. 이러한 이차적 분절은 아미노당을 포함하는 순수한 올리고당이나 methylation이나 acetylation 등의 유도체화된 올리고당의 FAB MS/MS스펙트럼에서는 볼 수 없고^{1,24,25} 양이온 첨가시에만 독특하게 나타난다. m/z 226 이온은 GlcNAc과 galactose 사이의 glycosidic 결합이

a-type 경로를 통해 끊어지며 형성된 GlcNAc의 oxonium 이온 형태로 Na^+ 이온 하나를 지닌다. m/z 217 이온은 m/z 226 이온과 같이 생성된 galactose 부위에 Na^+ 이온 하나가 부차적으로 결합되어 이루어진 것이므로(Scheme 1) 다른 이차적인 분절이온들에서는 볼 수 없는 현상이다. 이는 galactose와 구조상 1번 탄소위치의 산소와 5번 산소의 위치가 근접되어 있어 이들과 Na^+ 이온 하나가 이차적으로 결합하는 듯이 보인다(Fig. 5). 안정성 측면에서는 가장 불안정한 1-3 연결위치를 지닌 F3가 가장 많이 분절되어 가장 큰 m/z 217 피크를 지닌다. 특징적인 것은 생성된 분절이온들 중 GlcNAc을 지니는 분절이온들(m/z 420, m/z 372, m/z 244, m/z 226, m/z 208)은 항상 Na^+ 이온에 해당하는 만큼 질량이 상향 이동된 것으로 미루어 Na^+ 이온은 올리고당을 구성하는 원소들 중 가장 전기음성도가 큰 GlcNAc의 N-acetyl기의 질소부근에 위치하고 있음을 알 수 있다.

Li⁺ 첨가. Li^+ 이온을 각각 F3, F4와 F6에 첨가한 후 -20 eV에서 분석해 본 결과, 모두 Li^+ 이온 하나를 포함한 $[M+Li]^+$ 이온에 해당하는 m/z 550에서 분자이온을 공통적으로 나타냈다(Fig. 2). Li^+ 이온 첨가시에는 Na^+ 이온 첨가시보다 연결위치에 따른 분절이 더 쉽게 일어나 m/z 550의 survival rate는 $[F3+Li]^+$ 가 80%, $[F4+Li]^+$ 가 70%, $[F3+Li]^+$ 가 15%이며 Na^+ 이온 첨가시와 동일하게 1-3 연결을 지닌 F3가 가장 쉽게 분절됨을 알 수 있으며 Na^+ 첨가시와 같은 분절경로를 보여준다(Scheme 2).

분절이온들은 연결위치에 따라 강도가 각기 다르게 나타나며 특히 1-6 연결의 경우 독특하게 m/z 284 피크가 나타났다. 이는 m/z 356이온에서 4개의 hydroxyl기의 손실과 수소의 이전으로 불포화 상태를 이루며 생성된 것으로 Li^+ 이온과 N-acetyl기의 결합이 hydroxyl기와 탄소사이의 결합보다 강하다는 것을 알 수 있다.

NH_4^+ 의 첨가. NH_4^+ 는 쉽게 끊어져 $[M+NH_4]^+$ 피크의 상대적인 강도는 다른 이온의 첨가시보다 매우 약하며(Fig. 3) 1-3 연결의 경우는 -10 eV 정도에서도 $[F3+NH_4]^+$ 이온은 나타나지 않고 m/z 544인 $[F3+H]^+$ 이온이 나타났다. 이는 연결위치-이성질부근과 N-acetyl 작용기로 이루어진 공간의 크기가 1-3 연결의 경우 가장 작아 NH_4^+ 이온이



Scheme 1. Na^+ 이온이 첨가된 F3, F4와 F6의 분절경로 (fragment pathway).

공간내부에 들어가지 못하고 느슨하게 결합하기 때문으로 보인다. 반면 1-3 연결보다는 큰 공간을 지니는 1-4, 1-6 연결의 경우는 $[M+NH_4]^+$ 피크를 나타내며, 좀 더 공간적 여유가 있는 1-6 연결의 경우는 1-4 연결에 비해 큰 $m/z\ 561$ 피크를 보여

준다. F3, F4와 F6 모두 NH_4^+ 이온이 첨가된 경우에는 다른 양이온 첨가시와는 달리 NH_4^+ 이온이 먼저 끊어져 $[M+H]^+$ 이온이 형성된 후 이어서 $m/z\ 398$, $m/z\ 350$, $m/z\ 204$ 등의 공통된 분절이온이 생성된다. 이들 분절이온 각각의 강도는 다르나, 분

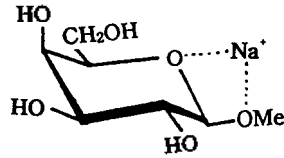
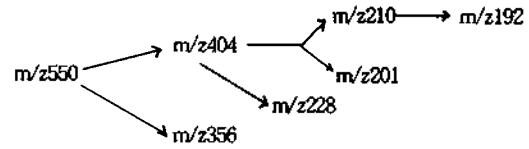


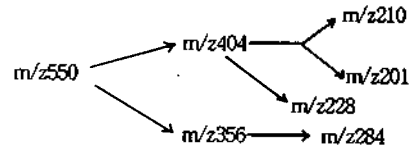
Fig. 5. 이차 분절이온인 O-methyl galactose에 Na⁺ 이온이 결합된 가상적 구조.

자이온에 대한 전체 분절이온의 비율은 다른 이온의 첨가시와 마찬가지로 1-3 연결이 가장 크고, 1-4 연결은 중간 수준, 1-6 연결이 가장 작게 나타났다.

공통적으로 첨가된 4가지 양이온은 모두 +1가로 올리고당을 구성하는 원소들 중 가장 전기음성도가 큰 GlcNAc의 N-acetyl기의 질소부근에 위치하며, 이는 질량분석 스펙트럼 상에서 GlcNAc을 포함하는 분절이온마다 첨가된 양이온에 해당하는 질량만큼 이동된 피크들로써 설명 가능하다. 그러나 이 결합력의 세기는 주로 양이온의 크기 및 연결종류에 따라 다르게 나타났다. 이들 중 양이온의 크기가 가장 큰 암모늄이온의 경우는 낮은 에너지수준에서도 분절 현상을 볼 수 있는데, 이는 암모늄이온의 크기가 GlcNAc의 N-acetyl기의 질소 및 연결위치-이성질 부근에 위치한 hydroxyl기의 산소들이 지닌 비공유전자쌍들에 의해 형성된 크라운홀 모양의 공간에 들어가기에는 너무 크므로 암모늄이온자체가 그 공간에 들어가지 못하고 어느 한 면에서 느슨하게 결합하기 때문으로 생각된다. 특히 공간의 크기가 작을 것으로 추정되는 1-3 연결의 경우는 -10 eV에서도 [M+NH₄]⁺ 피크가 나타나지 않고 [M+H]⁺ 피크를 보인 것으로 보아 결합자체가 어렵거나 -10 eV에서도 이미 NH₄⁺ 이온이 끊어지는 것으로 보인다. K⁺의 경우는 K⁺ 이온의 크기(직경 2.66 Å)가 hydroxyl기의 산소와 N-acetyl기의 질소들로 형성된 공간의 크기와 거의 같아 K⁺ 이온이 그 공간안에 들어갈 수 있고 따라서 K⁺ 이온과 산소와 질소에 위치한 비공유전자쌍 사이의 거리가 가까워짐에 따라 이온-쌍극자 결합력이 강하리라 예측된다. K⁺ 이온이 첨가된 올리고당들은 -100 eV에서도 분절이 일어나지 않았다. Na⁺의 경우는 K⁺보다 이온의 크기가 작으므로 Na⁺ 이온과 비공유전자쌍 사이의 이온-쌍극자 결합의 길이가 K⁺ 이온의 첨가시보다 상



Scheme 2. [F3+Li]⁺와 [F4+Li]⁺의 분절경로.



Scheme 3. [F6+Li]⁺의 분절경로.

대적으로 길어짐에 따라 K⁺보다는 결합력이 약하고 Li⁺보다는 결합력이 강하여 -40 eV에서 연결위치에 따라 독특한 분절현상을 보인다. 가장 이온의 크기가 작은 Li⁺의 경우는 비공유 전자쌍들과의 거리가 Na⁺보다도 길어짐에 따라 약한 이온-쌍극자결합을 형성하여 -20 eV에서 분절현상이 나타나는 것으로 사료된다.

결론

1. 첨가된 양이온의 종류에 상관없이 구조이성질체인 올리고당들은 연결위치에 따라 1-6>1-4>1-3 연결의 순으로 안정성을 지니는 것으로 나타났다.
2. 첨가된 양이온은 시료올리고당의 구성단당류 중 아미노당인 GlcNAc의 N-acetyl기 부위에 위치하며, 양이온과 올리고당의 몇몇 작용기 사이에 이온-쌍극자 작용을 이루는 것으로 보인다.
3. 위의 이온-쌍극자 작용의 세기는 첨가된 양이온의 크기와 fucose와 GlcNAc 사이의 연결위치가 달라짐에 따라 각기 다르게 형성되는 올리고당의 구조적 형태에 의해 좌우되는 것으로 사료된다.
4. K⁺ 이온을 올리고당에 첨가시 -100 eV에서도 분절이 일어나지 않으므로 분자량이 매우 크거나 복잡한 탄수화물의 분자량을 측정시 이를 첨가하면 수많은 분절이온의 생성없이 뚜렷한 분자이온을 얻을 수 있다. 앞으로 분자모델링을 통한 구조적 형태의 연구가 후속적으로 뒷바침되어야 할 것으로 사료된다.

인 용 문 헌

1. Laine, R. A.; Pamidimukkala, K. M.; French, A. D.; Hall, R. W.; Abbas, S. A.; Jain, R. K.; Matta, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 27.
2. DeFrees, S. A.; Kosch, W.; Way, W.; Paulson, J. C.; Sabesan, S.; Halcomb, R. L.; Huang, D.; Ichikawa, Y.; Wong, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 66.
3. Jain, R. K.; Vig, R.; Rampal, R.; Chandrasekaran, E. V.; Matta, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12123.
4. Wilson, C. A.; Leigh, A. J.; Chapman, A. J. *J. Endocrinol.* **1990**, *125*, 3.
5. Lee, K. B.; Loganathan, D.; Merchant, Z. M.; Linhardt, R. *J. Appl. Biochem. Biotechnol.* **1990**, *23*, 53.
6. Tsujisaki, M.; Imai, K.; Tokuch, S.; Hanzawa, Y.; Ishida, T.; Kitagawa, H.; Hinoda, Y.; Yachi, A. *Cancer Res.* **1991**, *51*, 2599.
7. Fujii, T.; Ogura, M.; Jimba, H. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1026.
8. Lemieux, R. U.; Bock, K.; Delbaere, L. T. J.; Koto, S.; Rao, V. S. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 631.
9. Orlando, R.; Bush, C. A.; Fenselau, C. *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* **1990**, *20*, 747.
10. Adams, J.; Gross, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6915.
11. Rollgen, F. W.; Giessmann, U.; Borchers, F.; Levesen, K. *Org. Mass Spectrom.* **1978**, *13*, 459.
12. Mallis, L. M.; Russel, D. H. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1076.
13. Grese, R. P.; Cerny, R. L.; Gross, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2835.
14. Paulson, J. C.; Prieels, J. P.; Glasgow, L. R.; Hill, R. L. *J. B. C.* **1978**, *253*, 5617.
15. Madiyalakan, R. *Carbohydr. Res.* **1986**, *152*, 22.
16. Egge, H.; Peter-Katalinic, J. *Mass Spectrometry Reviews* **1987**, *6*, 331.
17. Dell, A.; Carman, N. H.; Tiller, P. R.; Thomas-Oates, J. E. *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* **1988**, *16*, 19.
18. Dell, A.; Rogers, M. E. *Trends in Analytical Chemistry* **1989**, *8*, 375.
19. Gross, M. L. *Mass Spectrometry Reviews* **1989**, *8*, 165.
20. Domon, B.; Muller, D. R.; Richter, W. J. *Organic Mass Spectrometry* **1989**, *24*, 357.
21. Domon, B.; Muller, D. R.; Richter, W. J. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1990**, *100*, 301.
22. Gillece-Castro, B. L.; Burlingame, A. L. *Methods in Enzymology* **1990**, *193*, 689.
23. Jain, R. K.; Kohata, K.; Abbas, S. A.; Matta, K. L. *Carbohydr. Res.* **1988**, *172*, 27.
24. Baldwin, M. A.; Stahl, N.; Reinders, L. G.; Gibson, B. W.; Prusiner, S. B.; Burlingame, A. L. *Anal. Biochem.* **1990**, *191*, 174.
25. Kasama, T.; Handa, S. *Biochemistry* **1991**, *30*, 5621.