

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỦA FUCOIDAN CÓ HOẠT TÍNH GÂY ĐỘC TẾ BÀO TÁCH TỪ RONG NÂU *SARGASSUM SWARTZII* BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI NHIỀU LẦN

Đến Tòa soạn 7-4-2008

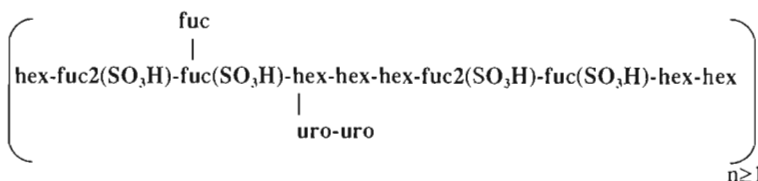
NGUYỄN DUY NHÚT¹, BÙI MINH LÝ¹, THÀNH THỊ THU THUY²,
NGUYỄN MẠNH CUỜNG², TRẦN VĂN SÙNG²

¹Viện Nghiên cứu và ứng dụng Công nghệ Nha trang, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

We reported a study of the structure of cytotoxic fucoidan fraction extracted from brown seaweed *Sargassum swartzii* by using NMR and tandem mass spectrometry in combination with a Pascal software program. Fucoidan F-20 is composed mainly of fucose, accompanied by other monosaccharids (mostly Gal, but also Glc, Rha and Xyl), and significant amount of uronic acids and sulfate. MS/MS analysis showed the cytotoxic fucoidan F-20 has linear sequences of hexose-disulfated fucose-sulfated fucose-hexose. The fucoidan structure is characterized by the branch of two glucuronic acid units linked to the hexose unit and fucose to the sulfated fucose.



Keywords: *Sargassum swartzii*, sulfated fucoidan, tandem mass spectrometry, cytotoxic.

I - MỞ ĐẦU

Sargassum swartzii (Turn.) C. Agarth là một loài rong nâu phổ biến ở nước ta, phân bố ở các tỉnh Đà Nẵng, Khánh Hòa, Ninh Thuận, Bình Thuận và Kiên Giang [1]. Rong *Sargassum swartzii* cao 1 - 1,5 m, mọc trên nền san hô chết, ở độ sâu 3 - 4 m, trưởng thành vào các tháng 5 - 6. Trong công bố gần đây, chúng tôi đã nghiên cứu đặc điểm của fucoidan phân tách từ năm loài rong nâu phổ biến ở Việt Nam [2], trong đó có loài *Sargassum swartzii*. Fucoidan tách từ loài rong *Sargassum swartzii* có hoạt tính độc tế

bào với ba dòng tế bào gây ung thư gan, ung thư màng tim và ung thư phổi trên người [3]. Fucoidan này được tách phân bố theo trọng lượng phân tử và xác định thành phần đường, hàm lượng sunfat và axit uronic của các phân đoạn. Chúng tôi đã xác định được phân đoạn fucoidan có hoạt tính độc tế bào (F-20) là phân đoạn chính và có trọng lượng phân tử trung bình trên 100 kDa chiếm trên 90% khối lượng [3].

Việc phân tích cấu trúc của các polysaccharit nói chung và fucoidan nói riêng là một trong những thách thức lớn trong hóa học các chất hữu cơ có gốc đường. Các fucoidan có cấu trúc phức

tạp bao gồm nhiều vấn đề như thành phần các đường đơn, các dạng đồng phân của đường, mức độ phân nhánh và polyme hóa của chúng. Hiện nay, phương pháp sử dụng phổ khối ion hóa bụi electron (ESI-MS) đang được nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm, ứng dụng trong nghiên cứu cấu trúc fucoidan [4 - 7].

Trong bài báo này, chúng tôi công bố kết quả nghiên cứu cấu trúc của phân đoạn fucoidan F-20 có hoạt tính độc tế bào của loài rong *Sargassum swartzii* bằng phổ khối lượng nhiều lần với kỹ thuật ion hóa phun bụi điện tử ESI-MS-MS, và phương pháp phân tích mảnh ion có sự hỗ trợ bằng chương trình máy tính được xây dựng với ngôn ngữ lập trình Pascal và kết hợp các dữ kiện thực nghiệm hóa học.

II - THỰC NGHIỆM

Thiết bị và hoá chất

Phổ ^1H - và ^{13}C -NMR do trên máy Bruker AVANCE 500 tại Viện Hóa học, sử dụng TMS làm chất nội chuẩn với dung môi $\text{D}_2\text{O}/0.1\% \text{CF}_3\text{COOD}$.

Phổ hồng ngoại do trên máy IMPACT 410 của hãng NICOLET (Mỹ).

Phổ khối lượng được do trên máy LC/MSD Ion Trap 1100 Agilent, kiểu ion hóa dương. Sử dụng nước + axit axetic (1%v/v) làm chất rửa giải.

Thu và xử lý mẫu rong nâu

Nguyên liệu

Mẫu rong *Sargassum swartzii* được thu ở tỉnh Khánh Hoà, rửa nhanh bằng nước ngọt và phơi khô tự nhiên. Rong nâu khô được cắt nhỏ cỡ 1-3 mm, 1 kg rong được khuấy trộn đều với 10 lít dung dịch HCl 0,1 N, ngâm 24 giờ ở nhiệt độ phòng, thỉnh thoảng có khuấy trộn. Dịch chiết được tách ra khỏi bã rong và cô đặc bằng màng siêu lọc 1kDa đến còn khoảng 1 lít.

Quá trình tách fucoidan từ dịch lọc trên bằng cách kết tủa với dung dịch Cetavlon 10% được thực hiện như đã mô tả trong công bố trước đây [3], thu được 40 g fucoidan thô (F-SS).

Tách phân đoạn các fucoidan

Fucoidan (5g) thô được hoà vào 1L nước. Vừa khuấy vừa thêm Cetavlon 10% vào đến khi không còn tủa tạo thành (khoảng 60 - 80 ml). Dung dịch được khuấy tiếp trong 20 h, sau đó kết tủa được ly tâm lấy ra. Hoà kết tủa vào 600 ml NaCl 0,5 M, khuấy đều để qua đêm, tủa được tách riêng. Dịch lọc được tách muối, đông khô, thu được phân đoạn fucoidan ký hiệu F-05. Tương tự như vậy, hòa kết tủa với các dung dịch NaCl 1, 1,5, 2 và 2,5 M thu được các phân đoạn fucoidan ký hiệu F-10, F-15, **F-20** và F-25, tương ứng. Phân đoạn fucoidan F20 được xác định tỷ lệ trọng lượng phân tử qua hệ thống rây phân tử 5 mô-đun MWCO [3].

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Fucoidan phân đoạn F-20 được chiết tách từ rong nâu *Sargassum swartzii*, thành phần đường, hàm lượng sulfat, trọng lượng phân tử đã được công bố trong công trình trước [3]. Thành phần đường của fucoidan F20 bao gồm fucose, xylose, rhamose, manose, glucose và galactose tương ứng với tỷ lệ 45,1; 1,8; 10,8; 17,1; 3,1 và 22,1%.

Phổ hồng ngoại của F-20 có dải hấp thụ mạnh ở vùng 845 cm^{-1} cho thấy F-20 có nhóm sunfat liên kết axial chủ yếu ở vị trí C-4, tín hiệu nhỏ lệch về 820 cm^{-1} cho thấy có một phần sulfat ở vị trí C-2 hoặc C-3.

Phổ ^1H -NMR của F-20 cho thấy tín hiệu của proton H-4 (4,2 ppm) luôn ở trường thấp hơn H-2 (3,9 ppm) và H-3 (3,6 ppm) chứng tỏ nhóm sulfat nằm ở vị trí C-4, tín hiệu H-2 ở trường thấp hơn H-3 chứng tỏ tồn tại liên kết đường tại C-2 hoặc C-2 có sulfat và C-3 có liên kết đường hoặc đường fuc ở cuối mạch.

Bằng phương pháp sắc ký, phổ IR và NMR đã cho các thông tin về thành phần đường, kiểu liên kết của các đường trong phân tử fucoidan, nhưng các thông tin về trật tự sắp xếp của các đường cũng như vị trí của nhóm sulfat trong phân tử chưa được xác định, do đó chưa giải thích được các đặc tính sinh học khác nhau của các phân đoạn fucoidan một cách rõ ràng và thuyết phục.

Dựa trên cơ sở nghiên cứu phổ khối MS/MS⁺ của fucoidan kết hợp với phân mềm, chúng tôi

thấy rằng phổ khối ESI/MS dạng ion dương của các fucoidan thường tạo ra các mảnh phổ khối có đặc điểm thể hiện sự mất khối lượng đặc trưng cho sự mất phân tử nước do quá trình tạo liên kết và phân mảnh.

Trong phân tử fucoidan, các đường glucose, galactose, mannose có cùng khối lượng phân tử (180) được ký hiệu chung là hex. Các đường fucose và rhamnose có cùng khối lượng phân tử

(164) được ký hiệu chung là fuc, axit glucuronic (194) ký hiệu là uro, axit sulfuric (98) ký hiệu là sul. Một mảnh phân tử fucoidan gồm x phân tử fuc, y phân tử hex, z phân tử uro và t phân tử axit sunfuric, khi đo phổ khối ESI-MS ở dạng ion dương, có thể mất đi e phân tử nước, kết hợp với n proton và f ion Na⁺ tạo mảnh ion [M]^{(n+f)+} có số điện tích dương z = (n+f). Khi đó mảnh ion có khối lượng là:

$$m([M]^{n+f}) = [x.164+y.180+z.194+t.98 - (x+y+z+t-1)x18 - 18e + 1n + 23f] \tag{A}$$

Và số khối của mảnh xuất hiện trên phổ đồ sẽ là:

$$m/z = [x.164+y.180+z.194+t.98 - (x+y+z+t-1)x18 - 18e + 1n + 23f]/(n+f) \tag{B}$$

$$m/z = [x.164+y.180+z.194+t.98 - (x+y+z+t-1)e)x18 + 1n + 23f]/(n+f) \tag{C}$$

Trong đó: x, y, z, t, e là số nguyên, không âm, n và f số nguyên, không âm, tổng (x+y+ +z+t) và (n +f) có giá trị nguyên, dương.

Để tìm được các giá trị x, y, z, t, e, n, f phù hợp với một số khối xác định các nhà nghiên cứu thường lập bảng với các giá trị thay đổi cho đến khi tìm được hệ giá trị tương ứng.

Bảng 1: Thành phần đơn phân tử có thể có của mảnh ion có số khối m/z = 448

Stt	Khối lượng phân tử của đoạn mạch dây dù					e	n	f	Điện tích	Khối lượng mảnh (A)	Số khối (B)
	x	y	z	t	$x.164+y.180+z.194+t.98 - (x+y+z+t-1) \times 18$				$Z = (n+f)$		
01	0	0	0	1	98	0	0	1	1	121,1	121,1
.....											
n1	2	2	1	1	890.767	1	1	1	2	896,8	448,4
n2	3	0	1	3	872.754	0	1	1	2	896,8	448,4
.....											

Cho các giá trị của x, y, z, t, e, n, f thay đổi từng đơn vị sẽ thu được hết các thành phần của mảnh có số khối 448. Bảng 1 đưa ra hai ví dụ có mảnh phân tử với thành phần khác nhau có thể cho cùng số khối 448,4.

Tuy nhiên vấn đề rất khó khăn là có thể có một vài đến nhiều kết quả cho cùng một số khối nào đó.

Để giải quyết vấn đề này chúng tôi đã sử dụng chương trình Pascal được lập trình riêng biệt chạy trên máy vi tính cấu hình mạnh để tìm hệ nghiệm. Chúng tôi đã thiết kế một chương trình máy tính có tên là NF-10 với các đặc tính phù hợp riêng biệt cho bài toán cấu trúc fucoidan nói chung nhằm mục tiêu tìm ra hệ

nghiệm nhanh [xác định nhanh các giá trị x, y, z, t, e, n, f với số khối m/z theo phương trình (B)]. Trên cơ sở so sánh thành phần các đơn phân tử của các mảnh ion con (MS²-MS³) với nhau và với ion mẹ - thì thứ tự liên kết và thành phần đơn phân tử của mảnh ion mẹ (MS²-MS¹-MS) được thiết lập. Kết hợp với các dữ kiện khác như tính toán thực nghiệm hàm lượng gốc đường, nhóm sulfat, đặc điểm phổ NMR, IR, ta có thể rút ra các thông tin về cấu trúc cũng như thứ tự liên kết của fucoidan được khảo sát.

Phổ khối ESI-MS của fucoidan F-20 đo ở dạng ion dương cho các mảnh chủ yếu có m/z là 890, 874, 732, 590, 556, 517, 487, 451, 488, 427, 413, 376, 340. Các mảnh ion lớn 874, 732,

590, 448 được chọn để tiếp tục phân tích lần hai, lần 3 thành các mảnh con, mảnh cháu tương ứng (MS^2 , MS^3).

Từ tín hiệu phổ ESI-MS/MS nhiều lần, chúng tôi lập bảng 2 mô tả mảnh ion mẹ và con tương ứng của fucoidan phân đoạn F-20 như sau:

Bảng 2: Các mảnh MS/MS nhiều lần của fucoidan F-20

Mảnh ion mẹ	Mảnh ion con
ESI-MS	940, 890, 874, 794, 765, 732, 726, 690, 557, 516, 479, 448, 413, 374, 360, 330, 277, 232, 185, 165
874	732, 706, 695,...
732	706, 590, 556, 537, 517, 487, 451, 448, 427, 413, 376, 360, 340
590	554, 520, 448, 347, 306,...
448	347, 306, 278, 238, 205, 189, 165
306	238, 205, 201, 189, 165

Sử dụng chương trình NF-10 tìm hợp phần đúng của mảnh ion có số khối 448

Mảnh 448 bị phá vỡ thành các mảnh ion dương sau: 347, 306, 278, 238, 205, 201, 189 và

165. Trong đó, mảnh 165⁺ là mảnh nhỏ nhất được hình thành từ đường đơn fucose chính của fucoidan F-20. Sử dụng chương trình NF-10 tìm được các số khối có hợp phần mảnh tương ứng như trên bảng 3.

Bảng 3: Hợp phần của các mảnh ion con từ ion mẹ m/z 448

Số khối	Hợp phần mảnh ion	Ký hiệu đơn vị cấu trúc	
448.4	$[\text{fuc}:2 \text{ hex}:2 \text{ uro}:1 \text{ sul}:1 -1 \text{ HOH} + 1 \text{ Na} + \text{H}]^{2+}$	448-A	Z4, C0, Y6
448.4	$[\text{fuc}:3 \text{ uro}:1 \text{ sul}:3 + 1 \text{ Na} + \text{H}]^{2+}$	448-B	
347.3	$[\text{fuc}:2 \text{ hex}:1 \text{ uro}:1 \text{ sul}:1 -2 \text{ HOH} + 2\text{H}]^{2+}$	347-A	
347.3	$[\text{fuc}:1 \text{ uro}:3 + 2\text{H}]^{2+}$	347-B	
347.3	$[\text{fuc}:1 \text{ sul}:2 + \text{Na}]^+$	347-C	
306.2	$[\text{fuc}:2 \text{ hex}:2 \text{ uro}:1 \text{ sul}:1 -\text{HOH} + 2\text{Na} + \text{H}]^{3+}$	306-A	Z4, C0, Y6
306.3	$[\text{fuc}:2 \text{ uro}:1 \text{ sul}:1 + 2 \text{ Na}]^{2+}$	306-B	
306.3	$[\text{fuc}:2 \text{ uro}:1 \text{ sul}:2 -2 \text{ HOH} + 2\text{H}]^{2+}$	306-C	
306.6	$[[\text{fuc}:2 \text{ uro}:1 \text{ sul}:2 -2\text{HOH} + 2\text{H}]^{2+}$	306-D	
306.6	$[\text{fuc}:3 \text{ uro}:1 \text{ sul}:3 + 2\text{Na} + \text{H}]^{3+}$	306-E	
278.2	$\text{fuc}:1 \text{ hex}:2 \text{ sul}:1 -2\text{HOH} + \text{Na} + \text{H}]^{2+}$	278-A	Z3, B1, Y6
278.2	$[\text{fuc}:2 \text{ sul}:3 -\text{HOH} + \text{Na} + \text{H}]^{2+}$	278-B	
205.8	$[\text{fuc}:1 \text{ hex}:2 \text{ sul}:1 + 2\text{Na} + \text{H}]^{3+}$	205-A1	Y3, C1, Y6
205.2	$[\text{fuc}:2 \text{ uro}:1 \text{ sul}:2 -3\text{HOH} + \text{Na} + 2\text{H}]^{3+}$	205-B	
201.1	$[\text{hex}:1 \text{ uro}:1 + 2\text{Na}]^{2+}$	201-A	
201.1	$[\text{fuc}:1 \text{ uro}:2 \text{ sul}:1 -\text{HOH} + \text{Na} + 2\text{H}]^{3+}$	201-B	
201.8	$[\text{fuc}:3 \text{ sul}:2 -2\text{HOH} + \text{Na} + 2\text{H}]^{3+}$	201-C	
189.2	$[\text{fuc}:2 \text{ sul}:1 -2 \text{ HOH} + 1 \text{ Na} + 1\text{H}]^{2+}$	189-A	Z3, B2
165	$[\text{fuc} + \text{H}]^+$	165-A	Y4, C3

Ta thấy rằng các hợp phần sau 347-C, 306-E, 278-B, 205-B, 189-A và 165-A đều có thể có thể được coi là hợp phần con tách ra được từ mảnh 448-B. Tuy nhiên, khi đó không thể tồn tại cùng lúc các cấu trúc 278-B, 205-B và 189-

A, vì nếu như vậy cần có cấu trúc mạch vòng giữa fuc, $\text{fuc}(\text{SO}_3\text{H})$ và $\text{fuc}2(\text{SO}_3\text{H})$.

Bằng phương pháp loại trừ, chúng tôi xác định được mảnh ion có số khối m/z 448 có cấu

trúc 448-A và phù hợp với các cấu trúc hợp phần rút ra từ phổ MS/MS của các mảnh ion con của nó, được in đậm trong bảng 3.

Sau khi tìm được hợp phần đúng của mảnh ion, điều cần thực hiện tiếp là xác định thứ tự gắn kết giữa các đơn vị hợp phần cấu trúc này.

Từ cấu trúc [fuc:2 sul:1 -2 HOH + 1 Na +1H]²⁺ của ion ở m/z 189.2 ta dễ dàng xác định được mảnh ion này có cấu trúc: -fuc-fuc(SO₃H)-. So sánh với cấu trúc cộng 448-A của mảnh ion 448, ta thấy rằng hai thành phần

đường khác là hex và uro trong mảnh 448 không có liên kết với sunfat vì mảnh 448 chỉ có một gốc sul đã liên kết với đường fuc trong mảnh ion 189.

Hơn nữa mảnh ở m/z 201.1: [hex:1 uro:1 + 2Na]²⁺ khẳng định fucoidan F-20 có đơn vị cấu trúc hexose - axit uronic. Đây là một đặc điểm quan trọng trong cấu trúc của fucoidan F-20.

Từ đặc điểm trên và từ thành phần của mảnh 347-A và mảnh 306-A, ta rút ra được mảnh 347-A có cấu trúc: -fuc-fuc(SO₃H)-hex-uro-.

Mảnh ion ở m/z 205.2 với cấu trúc [fuc:1 hex:2 sul:1 +2Na+H]³⁺ có thể có hai khả năng sau:
-fuc(SO₃H)-hex-hex- (205-A1) hoặc -fuc(SO₃H)-hex- (205-A2)

hex

Như vậy, từ sự phân tích các dữ kiện phổ khối MS/MS của mảnh ion mẹ ở m/z 448 ta khẳng định mảnh này có thể có hai dạng cấu trúc 448-A1 và 448-A2 như sau:

$$\begin{array}{ccc} \text{-fuc-fuc(SO}_3\text{H)-hex-uro-} & (448\text{-A1}) & \text{hoặc} & \text{-fuc-fuc(SO}_3\text{H)-hex-uro-} & (448\text{-A2}) \\ | & & & | & \\ \text{hex} & & & \text{hex} & \end{array}$$

Lúc này bài toán đã giới hạn được thành phần của mảnh 448 và 2 cấu trúc tương ứng của nó, tiếp tục giải quyết bài toán bằng chương trình *NF-10* và chọn lọc các thành phần cũng như cấu trúc tương tự với cách nghiên cứu mảnh 448, ta rút ra được hợp phần chính của mảnh m/z 590 như sau:

[fuc:3 hex:2 uro:1 sul:3 -1 HOH +2H] ²⁺	: 590.5	ion mē
[fuc:2 hex:4 uro:1 sul:1 -2 HOH +2H] ²⁺	: 590.5	
[fuc:3 hex:2 uro:1 sul:3 -5 HOH +2H] ²⁺	: 554.5	ion con
[fuc:3 hex:3 uro:0 sul:2 -HOH +Na + H] ²⁺	: 554.5	

Ta thấy rằng, rõ ràng chỉ có mảnh 590: [fuc:3 hex:2 uro:1 sul:3 -1 HOH +2H]²⁺ chứa được mảnh 554: [fuc:3 hex:2 uro:1 sul:3 -5 HOH +2H]²⁺.

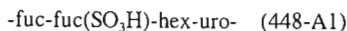
Từ đó mảnh ion mẹ ở m/z 732 chứa được mảnh con ở m/z 590 ($x \geq 3, y \geq 2, z \geq 1, t \geq 3$) chỉ có thể là:

$$732.6: [\text{fuc}:3 \text{ hex}:3 \text{ uro}:2 \text{ sul}:3 - 4\text{HOH} + 2\text{H}^{2+}.$$

Mảnh 732 có chứa các hợp phần 3fuc và 3sul, nếu các mảnh con tách ra từ ion mẹ 732 có chứa 3fuc và 3sul thì đó cũng chính là 3fuc và 3sul của mảnh mẹ 732.

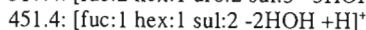
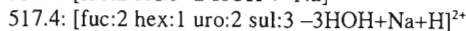
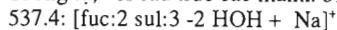
Khi xét mảnh ion con m/z 537,4 tách ra từ mảnh mẹ 732, ta thấy mảnh 537,4 có cấu trúc:

[fuc:2 hex:0 uro:0 sul:3 -2 HOH + 1 Na]⁺. Như vậy, mảnh này có hai hợp phần fuc(SO₃H)₂ và fuc(SO₃H) và chúng liên kết trực tiếp với nhau. Như vậy fucoidan F-20 có đặc điểm có đường fucose chứa hai nhóm sunfat gắn với fucose một lần thế sunfat. Như vậy, mảnh ion con có số khối 590: [fuc:3 hex:2 uro:1 sul:3 -1 HOH +2H]²⁺ tách ra từ mảnh mẹ 732 có hợp phần 3fuc thì 3fuc này cũng liên kết với nhau. Mảnh ion mẹ 590 có cấu trúc của mảnh ion con 448 với gắn thêm nhóm fuc(SO₃H)₂ vào fuc(SO₃H). Do đó fuc(SO₃H) trong mảnh 448 đã hết vị trí trống để liên kết (1 với fuc, 1 với sul, 1 với hex, 1 với fuc(SO₃H)₂) nên một nhóm đường hex còn lại buộc phải gắn vào hex, và mảnh 448 chỉ có thể chọn cấu trúc đang 448-A1:

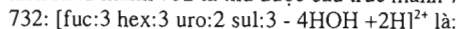


hex

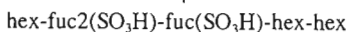
Tương tự, với cấu trúc các mảnh: 590, 448, ... và:



tách ra từ mảnh 732 ta thu được cấu trúc mảnh 732:



fuc



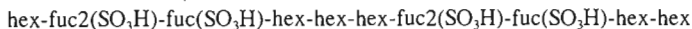
uro-uro

Sơ đồ cắt mảnh 732 cho ra các mảnh ion con được thể hiện trên một phần của hình 2 là:

Y8'', Y7', C5	: 706: [fuc:2 hex:3 uro:2 sul:3 + Na + H] ²⁺
Z9, Y8'', Y7', B5	: 590: [fuc:3 hex:2 uro:1 sul:3 - HOH + 2H] ²⁺
Y8, C5	: 556: [fuc:2 hex:2 uro:2 sul:1 + 2Na] ²⁺
Z9, Z8'', B4	: 517: [fuc:2 hex:1 uro:2 sul:3 -3HOH + Na + H] ²⁺
C2	: 487: [fuc:1 hex:1 sul:2 + H] ⁺
B2	: 451: [fuc:1 hex:1 sul:2 -2HOH + H] ⁺
Z9, Y8'', Y8', B4	: 427: [fuc:2 hex:1 uro:1 sul:3 - 2HOH + 2H] ²⁺
Y8, C3	: 413: [fuc:2 sul:1 + Na] ⁺
Y8, C4, Y8'	: 376: [fuc:2 hex:1 uro:1 sul:1 + Na + H] ²⁺
Z8, Y7', B5	: 340: [fuc:2 hex:2 sul:1 -2HOH + 2H] ²⁺
Y8, Z8', C5	: 306: [fuc:2 hex:2 uro:1 sul:1 -HOH + 2Na + H] ³⁺

Mảnh m/z 732 là mảnh con tách ra từ mảnh m/z 874. Lập trình với điều kiện mảnh 732 (x≥3, y≥3, z≥2, t≥3), ta thấy xuất hiện mảnh ion ở m/z 874.4: [fuc:5 hex:6 uro:2 sul:6 + 3Na]³⁺. Mảnh này được tạo thành từ khi hai mảnh ion m/z 732 liên kết với nhau tại hex của đầu mạch và hex-hex của cuối mạch, và mất đi một đơn vị fuc và hai đường uro.

fuc



uro-uro

Sơ đồ cắt mảnh của đoạn mạch có số khối 840 thể hiện trên hình 2 là các pic chính của phổ đồ MS¹ phân đoạn F20:

Y8'', C7	: 940.8: [fuc:3 hex:4 uro:2 sul:5 + Na + H] ²⁺
Y8'', Y8, Y7'	: 794.7: [fuc:3 hex:5 sul:4 + 2H] ²⁺
Z7', B6	: 765.6: [fuc:3 hex:4 uro:1 sul:3 -2HOH + 2 Na] ²⁺
Y8''Y8, Y7', B8	: 726.6: [fuc:3 hex:4 uro:0 sul:4 -HOH + 2Na] ²⁺
Y8''Y8, B6	: 690.6: [fuc:2 hex:4 uro:1 sul:3 -HOH + Na + H] ²⁺
Z3	: 557.5: [fuc:2 hex:1 sul:1 -HOH + Na] ¹⁺
Z8, B5	: 516.4: [fuc:2 hex:2 uro:2 sul:1 -2HOH + 2H] ²⁺
Z8'', Z7', B8	: 479.9: [fuc:4 hex:4 uro:1 sul:6 -2HOH + 2Na + 2H] ⁴⁺
Y8, C3	: 413.4: [fuc:2 sul:1 + Na] ¹⁺

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hữu Đại, Rong mớ Việt Nam: Nguồn lợi và sử dụng, Nxb. Nông nghiệp (1997).
2. Nguyễn Duy Nhứt, Bùi Minh Lý, Nguyễn Mạnh Cường, Trần Văn Sung, Tạp chí Hóa học, 45(3), 339 - 343 (2007).
3. Nguyễn Duy Nhứt, Bùi Minh Lý, Nguyễn Mạnh Cường, Trần Văn Sung, Tuyển tập các công trình Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hoá học hữu cơ toàn quốc lần thứ tư, Hà nội, P. 470-475 (2007).
4. W. L. Zemke-White, and M. Ohno. J. Appl. Phycol., 11, 369 - 376 (1999).
5. Nora M.A. Ponce, Carlos A. Pujol, Elsa B. Damonte, Marý L. Flores, Carlos A. Stortz, Carbohydrate Research Vol. 338, 153 - 165 (2003).
6. Berangere Tissot, Regis Daniel, Carbohydrate Research, 341(5), 598 - 609 (2006).
7. Regis Daniel, Joaquin Abian. Carbohydrate Research, 338(6), 626 - 834 (2007).
8. Park, Jang-Su; Kim, Andre; Kim, Eun-Hee; Suh, Hong-Suk; Choi, Won Chul. Journal of the Korean Chemical Society, 46(2), 151 - 156 (2002).
9. Huamao Yuan and Jinming Song. J. Appl. Phycology, Vol.7, 7 - 13 (2005).
10. Tatiana Seregina, Charles J. link JR., Gabriela Rossi, US patent 20070014775A1 (2007).
11. Betty Matsuhira and Carlos C. Urzúa, Hydrobiologia, Vol. 326 - 327, 491 - 495 (1996).
12. Betty Matsuhira and Luis G. Miller, Bol. Soc. Chil. Quím., 47, 265 - 271 (2002).
13. Maria I. Bilan, Ekaterina V. Vinogradova, Alexander S. Shashkov and Anatolii I. Usov, Carbohydrate Research Vol. 342, 586 - 596 (2007).

Tác giả liên hệ: **Nguyễn Mạnh Cường**

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam