

# 1. Übung zur Vorlesung “Algorithmische Massenspektrometrie”

Wintersemester 2020/2021

Sebastian Böcker, Kai Dührkop

Ausgabe: 6. November 2020, Abgabe: 10. November 2020

1. **Ionisierung:** Angenommen wir messen ein Spektrum mit zwei Peaks, einer bei  $m/z = 409$  und einer bei  $m/z = 613$ . Ist es möglich, dass beide Peaks das selbe Molekül mit unterschiedlicher Ladung (Protonenzahl) repräsentieren? Falls ja, geben sie die Neutralmasse des Moleküls an.

(2 Punkte)

2. **Tryptischer Verdau:** Trypsin schneidet nach jedem Lysin (one-letter-code K) und nach jedem Arginin (R) - nicht aber wenn nach diesen beiden Aminosäuren ein Prolin (P) folgt.

- (a) Berechnen Sie die (gerundeten)  $m/z$  Werte der Peptide, die aus dem tryptischen Verdau des folgenden Proteins entstehen:

*HLVKALYRPCRGFPKTRREEKPQG*

Die Massen der einzelnen Aminosäuren finden Sie in der Tabelle 1. Bedenken Sie, dass bei der Spaltung einer Amidbindung ein zusätzliches Wasser-Molekül angelagert wird. Die Masse eines Peptids ist also die Summe der Massen seiner Aminosäure-Reste plus die Masse eines Wassermoleküls (18.0106 Da). Da das Peptid ionisiert (protoniert) wird, besitzt der Peak zusätzlich noch eine einzelne Protonenmasse (1,007 Da).

- (b) Welchen  $m/z$ -Wert hat die Parent Mass des Proteins, für  $z = 1, 2, 3$ ?

(5 Punkte)

3. **Shotgun Proteomik:** Bei der Shotgun Proteomik werden Peptide mittels CID (Collision Induced Dissociation) in kleinere Fragmente zerlegt, die dann in einem Massenspektrum gemessen werden. Bei der Fragmentierung eines Peptids können verschiedenste Bindungen brechen und Ionen entstehen. Die beiden wichtigsten und häufigsten Ionen-Typen werden b und y Ionen genannt und entstehen bei der Brechung der Amid-Bindung zwischen den Aminosäuren. b Ionen entsprechen einem Präfix der Aminosäuresequenz, y Ionen einem Suffix. Anders als beim tryptischen Verdau kann bei CID praktisch an jeder Position die Bindung brechen. Weiterhin wird dabei kein Wasser angelagert. Daher entspricht die Masse eines b Ions gleich der Summe der Massen der Aminosäurereste plus dem Proton. Die Masse des y Ions hingegen entspricht der Summe der Massen der Aminosäurereste plus der Masse von Wasser (18.0106 Da) plus der Masse eines Protons. Beispiel: Gegeben sei das Peptid ACG. Der Präfix AC hat die Masse  $\mu(A) + \mu(C) + 1 = 71 + 103 + 1 = 175$ . Der Suffix CG hat die Masse  $\mu(C) + \mu(G) + 18 + 1 = 103 + 57 + 18 + 1 = 179$ .

- (a) Wie würde das CID Massenspektrum des Peptids WMAR aussehen, wenn alle b und y Ionen mit gleicher Intensität auftreten. Schreiben Sie die Massen der Ionen auf.

- (b) Angenommen das gemessene Peptid ist ein Palindrom. Ist es dann überhaupt noch möglich Präfix-Massen und Suffix-Massen im Spektrum zu unterscheiden? Begründen Sie ihre Antwort.

(5 Punkte)

symb.	TLC	amino acid	molecular formula	mass (Da)
A	Ala	alanine	C3 H5 N1 O1	71.037114
C	Cys	cysteine	C3 H5 N1 O1 S1	103.009184
D	Asp	aspartic acid	C4 H5 N1 O3	115.026943
E	Glu	glutamic acid	C5 H7 N1 O3	129.042593
F	Phe	phenylalanine	C9 H9 N1 O1	147.068414
G	Gly	glycine	C2 H3 N1 O1	57.021464
H	His	histidine	C6 H7 N3 O1	137.058912
I	Ile	isoleucine	C6 H11 N1 O1	113.084064
K	Lys	lysine	C6 H12 N2 O1	128.094963
L	Leu	leucine	C6 H11 N1 O1	113.084064
M	Met	methionine	C5 H9 N1 O1 S1	131.040485
N	Asn	asparagine	C4 H6 N2 O2	114.042927
P	Pro	proline	C5 H7 N1 O1	97.052764
Q	Gln	glutamine	C5 H8 N2 O2	128.058578
R	Arg	arginine	C6 H12 N4 O1	156.101111
S	Ser	serine	C3 H5 N1 O2	87.032028
T	Thr	threonine	C4 H7 N1 O2	101.047678
V	Val	valine	C5 H9 N1 O1	99.068414
W	Trp	tryptophan	C11 H10 N2 O1	186.079313
Y	Tyr	tyrosine	C9 H9 N1 O2	163.063329

Table 1: Proteogenic amino acids with symbol, 3-letter-code (TLC), molecular formula of the residue, and monoisotopic mass of the residue. To obtain the molecular formula of the corresponding amino acid, simply add H<sub>2</sub>O; to calculate its mass, add 18.010565 Da. Note that isoleucine and leucine are isomers with identical molecular formula. Note also that lysine and glutamine have small mass difference of only 0.036385 Da.

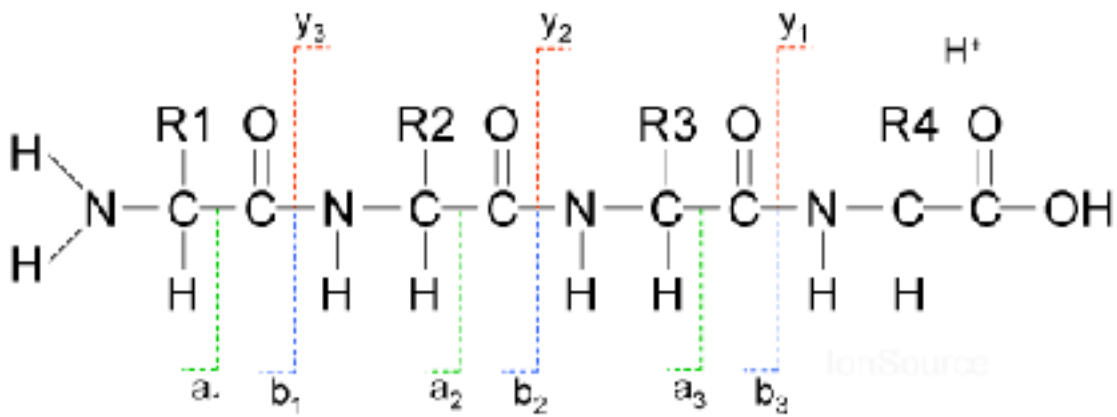


Figure 1: Schematische Darstellung der Fragmentierung von Peptiden in CID. Die a Ionen (grün-gestrichelt) sind für uns nicht von Relevanz. Die b Ionen (blau) entsprechen den Präfixen der Aminosäuresequenz. Die y Ionen (rot) entsprechen den Suffixen. Quelle: <http://www.ionsource.com>