

# IR-MALDIおよびUV-MALDI質量分析における添加剤としてのフラーレンの効果 Novel effect of fullerene as an additive in IR-MALDI and UV-MALDI MS

○ 関谷禎規・小寺慶・木下香織・細井孝輔・岩本慎一・田中耕一 株式会社島津製作所 田中最先端研究所

○ Sadanori Sekiya, Kei Kodera, Kaori Kinoshita, Kosuke Hosoi, Shinichi Iwamoto, Koichi Tanaka Koichi Tanaka Laboratory of Advanced Science and Technology, Shimadzu Corporation

## 1. Introduction

MALDI質量分析では紫外 (ultra violet; UV) レーザーだけでなく赤外 (infrared; IR) レーザーも利用される。IR-MALDIの特徴として、イオン化がソフト、マトリックスの選択範囲が広い、高分子試料の感度が高い、などが挙げられる。しかしながら、IRレーザーはUVレーザーに比べて長波長であるため、試料/マトリックスへの浸透性が高く、激しいアブレーションによって試料の枯渇が早いというデメリットもある。

フラーレンは炭素のみから構成される(炭素同素体)球状の物質で、MALDIのマトリックスとして使用できることがこれまでに報告されている<sup>1)</sup>。また、炭素同素体であるグラファイトに関しては、IR-MALDIおよびUV-MALDIにおいて、グリセロールマトリックスに添加すると感度が向上することが報告されている<sup>2) 3)</sup>。

本研究ではIR-MALDIおよびUV-MALDIにおけるフラーレンのマトリックス添加剤としての効果を示す。



Figure 1. フラーレン(C<sub>60</sub>)およびグラファイトの構造

## 2. Experimental Section

### Matrix

[IR-MALDI] 2M Urea (50% ACNで調製)

[UV-MALDI] 10mg/mL DHBおよびCHCA (50% ACN/ 0.1% TFAで調製)

### Additive

[Fullerene (C<sub>60</sub>)] トルエンで飽和溶液を調製し、遠心分離後、上清を添加剤として使用

[Graphite] トルエンを溶媒とした懸濁液を添加剤として使用

### MALDI-MS

[IR-MALDI]

質量分析装置: MALDI Digital-ion-trap (DIT) -TOF MS linear positive mode

レーザー: 中赤外波長可変固体レーザー (KISS-LASER 5.5 - 10; Kawasaki)

レーザー波長: 5.9μm

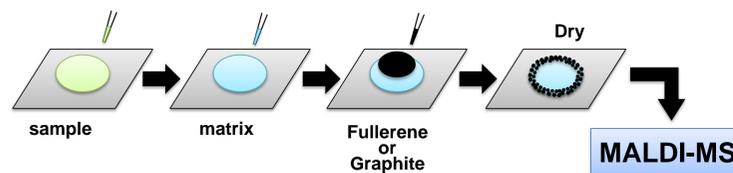
[UV-MALDI]

質量分析装置: AXIMA-Performance linear positive mode (Shimadzu/Kratos, UK)

レーザー: 紫外窒素レーザー

レーザー波長: 337nm

### Sample preparation



## References

- [1] Femia G. Hopwood *et al. Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1994, 8, 881-885
- [2] Jun Sunner *et al. Anal. Chem.* 1995, 67, 4335-4342
- [3] Yen-Peng Ho *et al. Anal. Chem.* 1998, 70, 4890-4895

## Acknowledgments

本研究は、日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラムより、助成を受けたものである。

## 3. Results

### 3-1. フラーレン添加効果 (IR-MALDI)

#### シグナル持続性

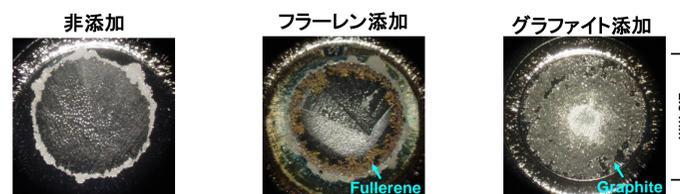
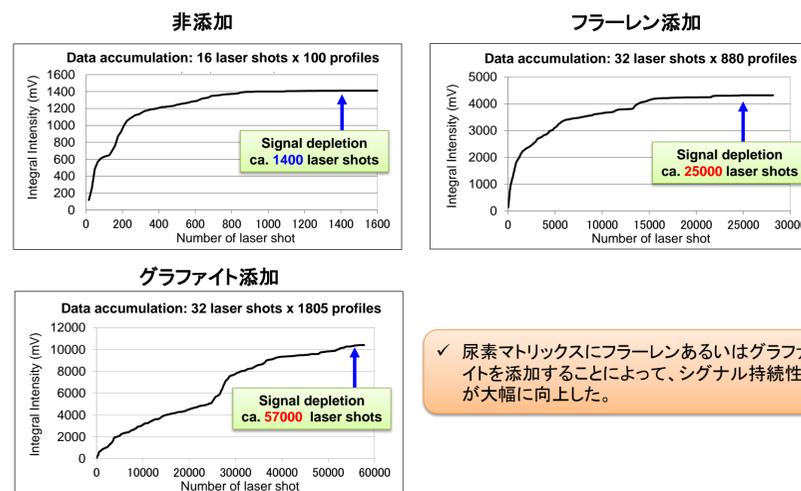


Figure 2. 尿素マトリックスの実体顕微鏡画像



#### 感度

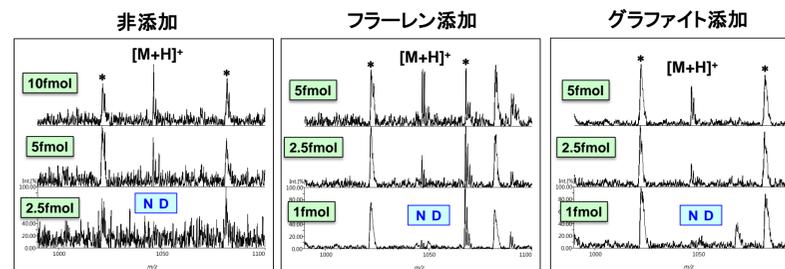


Figure 4. Angiotensin IIの検出限界 (マトリックス: 尿素)

\*: 尿素マトリックスのクラスターイオン

✓ フラーレンおよびグラファイト添加と非添加で感度に大きな差は見られない。

### 3-2. フラーレン添加効果 (UV-MALDI)

#### シグナル持続性

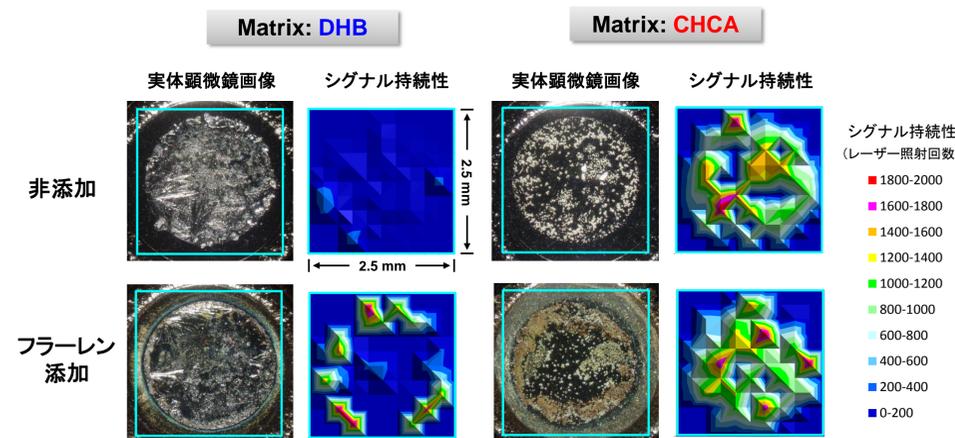


Figure 5. マトリックスの実体顕微鏡画像およびAngiotensin IIのシグナル持続性

- ✓ フラーレンを添加することによってDHBではシグナル持続性が向上したが、CHCAでは向上しなかった。マトリックスの性質によるフラーレンとの相互作用などの影響が考えられる。
- ✓ 感度はフラーレン添加・非添加でほぼ同等であった。(data not shown)

#### In-source decayに対するフラーレン添加効果

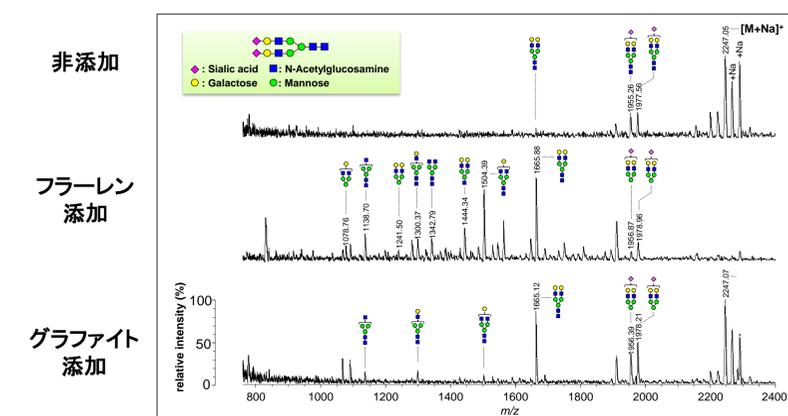


Figure 6. A2-glycanのISDスペクトル (マトリックス: DHB)

- ✓ フラーレン・グラファイトを添加することにより、糖鎖のISDフラグメンテーション効率が向上した。
- ✓ 糖鎖、ラベル化糖鎖、糖ペプチドで同様の効果が得られているが、ペプチドでは効果は得られなかった。(data not shown)

## 4. Conclusions

IR-MALDIおよびUV-MALDIにおいてフラーレンをマトリックスに添加することによってシグナル持続性が向上した。

- ✓ マトリックス結晶上のフラーレンによってレーザーが減衰された結果、試料の消費量が減少し、シグナル持続性が向上したと考えられる。

- ◆ フラーレンの添加により感度は低下しなかった。
  - ✓ 試料の消費量が減少してシグナル持続性が向上したが、感度は低下しなかった。フラーレンによってマトリックスのイオン化効率が向上した可能性が示唆される。
- ◆ フラーレン添加によりUV-MALDIにおける糖鎖関連物質のISDが促進された。
  - ✓ フラーレンが吸収したレーザーエネルギーが糖鎖に効率良く伝達され、フラグメンテーションが促進した可能性が示唆される。