

26I-am02

糖鎖のイオン化を向上する MALDI 用サンプル調製法

○西風 隆司¹, 天野 純子¹(¹野口研)

【目的】マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 法を用いた糖鎖の質量分析は、糖鎖のイオン生成量が低く、感度が悪いことが問題となっている。MALDI においては、マトリックスと試料の共結晶の作成方法によってイオン生成量が大きく異なるが、糖鎖を効率よくイオン化できる試料調製法は無く、通常は煩雑な誘導体化を行うことでイオン生成量を改善しているのが現状である。今回は、マトリックスと試料の共結晶調製方法を検討することで、誘導体化すること無く、糖鎖のイオン生成量を著しく改善することに成功したため報告する。

【方法】マススペクトルの測定には、レーザー脱離イオン化四重極イオントラップ飛行時間型質量分析計 AXIMA-QIT-TOFMS (shimadzu) を用いた。マトリックスには 2,5-dihydroxy benzoic acid (DHBA) を用いた。

【結果と考察】通常の試料調製法である dried droplet (DD) 法では、糖鎖 NA2F 100fmol を効率よくイオン化することができなかった。今回、MALDI プレート上で先に糖鎖溶液を乾燥させ、次に有機溶媒に溶解した DHBA 溶液を滴下し瞬時に結晶化したところ、NA2F 100fmol はナトリウム付加分子 $[M+Na]^+$ として明確に観測され、s/n が飛躍的に向上した。検出限界は DD 法と比較して 20 倍程度向上した。また、DD 法ではマトリックス結晶の一部 (sweet spot) でしか糖鎖のシグナルが得られなかったが、本手法ではマトリックス結晶のほぼ全域から良好なシグナルが得られた。糖タンパクから PNGaseF で糖鎖を切り出し測定したところ、DD 法では有意なシグナルが得られない濃度であっても、本手法では明確に糖鎖のシグナルが観測された。誘導体化を必要としない本手法は、糖鎖を簡便かつ感度よくイオン化できる手法として有用であると考えられる。