

28T-pm01

塩基性アミノ酸の MALDI-MS スペクトルへの Li 添加による効果とその定量的評価

○城田 起郎¹, 永高 幸¹, 川崎 晶子¹, 彦坂 泰正², 星名 賢之助¹ (¹新潟薬大薬, ²新潟大理)

【目的】MALDI-MS 法の定量性の議論は、イオン生成の主過程である、MALDI プルーム中のマトリックス剤 M と試料 A の H⁺交換反応, $MH^+ + A \rightleftharpoons M + AH^+$, $K_H = (M \cdot AH^+) / (MH^+ \cdot A) \cdots (1)$ が熱平衡状態に達するという前提に基づいており、その際、実験値のない中性種比 A/M は試料調整時の混合比 (A/M)₀ で近似される。しかし、高(A/M)₀ 領域においては、信号強度がこのモデルでは再現できず、A/M へ近似が適用できないことが主要因と考えられる a)。そこで、本研究では、試料に Li を混合し、Li⁺交換反応 $MLi^+ + A \rightleftharpoons M + ALi^+$, $K_{Li} = (M \cdot ALi^+) / (MLi^+ \cdot A) \cdots (2)$ を(1)と並行して進行させ、(1), (2) 式の共通項となる A/M を消去した $K = K_H / K_{Li} = (AH^+ \cdot ALi^+) / (MH^+ \cdot MLi^+) \cdots (3)$ に基づいた解析を行い、A/M による影響を検討した。

【実験】マトリックス剤(CHCA 50μmol/mL)、ヒスチジン(His 5μmol/mL)の濃度を一定にし、LiCl 濃度を 0.005~500μmol/mL の範囲で変化させ、Dried-Droplet 法により結晶化した。その後、正イオン分析モードにおける MALDI-MS スペクトルにより HisH⁺, CHCAH⁺ 及び HisLi⁺, CHCALi⁺ の信号強度を測定した。

【結果・考察】Li⁺の増加に伴い、Li⁺低濃度領域では HisLi⁺, CHCALi⁺ の信号強度は共に増加したが、HisH⁺, CHCAH⁺ の信号強度はほぼ一定であった。この傾向は、(1), (2) 式と合致する。ところが、Li⁺が高濃度な領域では、これら4つの信号強度は減少に転じ、(1), (2) 式から逸脱する。一方、この結果を(3)式で解析すると、全ての Li⁺濃度領域で統一的に説明されることが分かり、同時に Li⁺高濃度領域での振る舞いは A/M < (A/M)₀ に起因することが明らかとなった。

a) Tsuge.M, Hoshina.K, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 83(2010)1188.