

2014年度日本質量分析学会

奨励賞

福山裕子氏 [(株)島津製作所, 博士 (学術)]

〔業績〕 生体高分子のためのMALDIマトリックスの開発と改良



福山氏が今回の受賞対象であるMALDIマトリックスの開発にかかわるようになったのは、愛媛大学在学中にブエノスアイレス大学 Rosa Erra-Balsells 教授と共同で β -カルボリン類であるノルハルマンが糖鎖、ペプチド、タンパク質、脂質、合成高分子などに有効なマトリックスとして機能することを確かめる研究を行ってからである。株式会社島津製作所に入社後は、田中耕一シニアフェローらと共同で、MALDIアプリケーション開発を担当し、糖ペプチド解析が要求するペプチド配列、糖鎖結合部位、糖鎖配列の3情報を取得する糖タンパク質構造解析手法や1,5-diaminonaphthalene (1,5-DAN)を用いるジスルフィド結合含有タンパク質・ペプチド分析手法を開発した。

次いで、糖鎖全般の感度が、特にペプチドに比べて低く、硫酸化糖鎖やシアロ糖鎖は硫酸基やシアル酸が脱離しやすいために分析が困難であることに対し、新規の液体マトリックス1,1,3,3-tetramethylguanidium (TMG, G) salt of *p*-coumaric acid (CA) (G3CA)によって、これらの酸性糖鎖や中性糖鎖のイオンを、試料/マトリックス混合液滴表面全域から比較的均一に検出し、硫酸基やシアル酸の脱離を抑制できることを報告した。

さらに、糖鎖に対する高感度化効果のある液体マトリックス3AQ/CHCAを最適化してリン酸化ペプチド分析の感度を向上させ、また、MALDIで疎水性ペプチドの分析が困難であることに対して疎水性アルキル基をもつ新規マトリックス添加剤 *o*-alkylated dihydroxy benzoic acid (ADHB)を開発し、CHCA等の一般的マトリックスと混合して用いれば、疎水性ペプチドが試料/マトリックス混合結晶の外縁に濃縮して高感度に分析できることを報告した。これとは逆に、外縁濃縮のためにスイートスポットが偏る問題に対しては、疎水性アルキル鎖をもつ新規マトリックス1-(2,4,6-trihydroxyphenyl) octan-1-one (alkylated trihydroxyacetophenone; ATHAP)を開発し、試料/マトリックス混合結晶表面全域で比較的均一に高感度に分析できるMALDI手法を確立した。

以上、福山氏が問題点を的確に把握して解決した一連のMALDIマトリックス開発に関する業績を高く評価し、また、将来を期待しうるものとして本学会奨励賞の贈呈を決定した。

授賞対象業績リスト

- 1) 福山裕子, 和田芳直, 山崎雄三, 尾島典行, 山田真希, 田中耕一, “MALDI-QIT-TOFMSを用いた糖タンパク質の新規構造解析手段: リボヌクレアーゼBへの適用”, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **52**, 328–338 (2004).
- 2) Y. Fukuyama, S. Iwamoto, and K. Tanaka, “Rapid sequencing and disulfide mapping of peptides containing disulfide bonds by using 1,5-diaminonaphthalene as a reductive matrix,” *J. Mass Spectrom.*, **41**, 191–201 (2006).
- 3) Y. Fukuyama, S. Nakaya, Y. Yamazaki, and K. Tanaka, “Ionic liquid matrixes optimized for MALDI-MS of sulfated/sialylated/neutral oligosaccharides and glycopeptides,” *Anal. Chem.*, **80**, 2171–2179 (2008).
- 4) Y. Fukuyama, K. Takeyama, S. Kawabata, S. Iwamoto, and K. Tanaka, “An optimized matrix-assisted laser desorption/ionization sample preparation using a liquid matrix, 3-aminoquinoline/ α -cyano-4-hydroxycinnamic acid, for phosphopeptides,” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **26**, 2454–2460 (2012).
- 5) Y. Fukuyama, R. Tanimura, K. Maeda, M. Watanabe, S. Kawabata, S. Iwamoto, S. Izumi, and K. Tanaka, “Alkylated dihydroxybenzoic acid as a MALDI matrix additive for hydrophobic peptide analysis,” *Anal. Chem.*, **84**, 4237–4243 (2012).
- 6) Y. Fukuyama, C. Nakajima, K. Furuichi, K. Taniguchi, S. Kawabata, S. Izumi, and K. Tanaka, “Alkylated trihydroxyacetophenone as a MALDI matrix for hydrophobic peptides,” *Anal. Chem.*, in press doi: 10.1021/ac4018378 (2013).