

奨 励 賞

川崎 英也 氏 [関西大学化学生命工学部化学・物質工学科准教授, 博士(理学)]



〔業績〕 機能性金属ナノ粒子を利用したレーザー脱離イオン化質量分析法

川崎英也氏は、1993年三重大学工学部工業化学科卒業、1995年三重大学大学院工学研究科博士前期課程修了、1997年九州大学大学院理学研究科博士後期課程修了後、高分子化学の分野で博士(理学)を取得した。日本学術振興会特別研究員を経て、1999年九州大学理学部化学科助手に勤務し、高分子・界面活性剤分子による分子集合体・薄膜形成、金属ナノ粒子の合成と物性など界面化学にかかわる研究を行った。2006年から現在の関西大学化学生命工学部准教授に着任し、質量分析への応用に向けたナノ材料の合成と物性にかかわる研究に携わっている。以下に受賞対象になった研究の概要を示す。

マトリックス支援レーザー脱離イオン化法(matrix-assisted laser desorption/ionization; MALDI)は、熱に不安定な物質や高分子量物質のソフトイオン化が可能であり生体高分子・合成高分子など高分子量物質の質量分析に用いられてきた。MALDIでは、強いUV吸収帯をもつ有機酸マトリックスと試料を混合する。そのため、マトリックス分子およびそのクラスターイオンがスペクトル中の低分子量領域に強い強度で観測される。よって、目的試料が薬剤・薬物・添加剤など低分子のときは、これらのイオンが妨害になって、低分子試料の検出・マススペクトルの解析が困難になる場合がある。したがって、これらの分析には有機マトリックスを用いたMALDI-MSの適用は困難であるので、有機マトリックスを用いないレーザー脱離イオン化法の開発が期待されている。有機マトリックスを用いないレーザー脱離イオン化法としては、1999年に Siuzdark らのグループが発表したポーラスシリコンを用いる DIOS-MS (Desorption/Ionization on Silicon MS)がある。しかし、DIOSは空気中で表面酸化によって性能が低下する、分子量1万を超えるタンパク質のイオン化が困難であるといった課題があった。これらの課題を解決すべく、SALDI-MSのための新規な試料基板の開発競争が国際的に始まり、現在に至っている。このような状況のなか、国内のグループによって SALDI-MSのための新しい試料基板が開発された。奥野らによるポーラスアルミナ基板(2005)、佐藤らによるゲルマニウムドット基板(2007)がある。

このような背景の中で川崎氏は、ナノ材料の合成・物性にかかわってきた経験を活かし、金属ナノ粒子を用いた SALDI-MSの研究を進展させた。特に、(1) SALDIに有効な金属種の決定、(2) 金属ナノ粒子の形態制御と集積化による SALDIの高感度化、(3) 機能有機分子による金属ナノ粒子の表面機能化によってターゲット試料を選択的に検出(Affinity SALDI)するなどの成果を上げた。以下にその概要を示す。

シングルナノの突起形状を有する白金ナノ粒子(白金ナノフラワー)を初めて合成し、この白金ナノフラワーが SALDI-MSにおいて高い性能を有していることを見いだした[1]。発表当時、金ナノ粒子を用いた SALDI-MSが米国の Russell らのグループによって報告されていたが(*J. Am. Chem. Soc.*, 2005)、分子量2,000程度のペプチドを100 fmolの検出感度で検出できるにすぎなかった。これに対し、白金ナノフラワーは分子量1万を超えるタンパク質の脱離/イオン化や、サブフェムトモルオーダーのペプチドの検出など、その高い性能を示した。さらに、白金ナノフラワーをシリコン基板に自己成長させた基板を新規に開発し、MALDIに匹敵するソフトイオン化を実現するとともに、白金ナノフラワーとリン酸化ペプチドの特異相互作用を利用したタンパク質消化物からのリン酸化ペプチドの選択的検出に成功した[10]。白金ナノフラワーを用いた SALDIにおいては、白金の特異的な熱的性質と特殊形態について考察し、SALDIに有効な材料が備えるべき物理化学的性質を提案した[1, 4, 9, 10]。

生体分子混合溶液の中から特定の試料を分離・抽出・除去する目的で、磁性粒子(Magnetic Beads)による磁気分離が利用されている。川崎氏は、SALDIとしての特性と磁性としての特性を併せ持つ FePtCu ナノ粒子を新規に開発した[8]。酸化鉄ナノ粒子に対する FePtCu ナノ粒子の利点は、ナノ粒子の表面修飾をチオール有機化合物で容易に行うことができることである。ターゲット試料に合して、多種多様なチオール有

機化合物を単分子層で表面修飾できる FePtCu ナノ粒子の実用面でのメリットは大きい。

国際的にバイオ・医薬関連分野への応用を視野に入れた SALDI-MS の研究が進む中で、環境分析への応用はほとんどなされていなかった。その中で川崎氏は、SALDI-MS の環境分析への適用に関して業績を上げた。特に、現在ストックホルム条約 (POPs 条約) の追加物質としても世界的に検討が行われているフッ素系有機化合物について、SALDI(DIOS)-MS による高感度検出 (PFOS の場合、1 ppt) と定量分析を初めて可能にした [6]。また、カーボンシートを用いた SALDI が、環境有害物質として指摘されている多くの物質の検出に有効であることを示した [7]。

金属ナノ粒子を用いた SALDI-MS に関する研究は、田中らによるコバルト金属ナノ粒子をグリセリンに分散させた金属コロイドを用いた日本発の成果から始まり、長らく研究されてきた。川崎氏による研究はその流れをくむものであるが、有機マトリックスを用いる MALDI とは異なる形で発展させたものである。特に、“金属ナノ粒子の機能”と“極微量・高感度検出を得意とする質量分析”を融合させた川崎氏の研究は、ナノ材料にかかわる他の分野から質量分析への算入につながる貢献を果たすとともに、バイオ・環境・材料分野で求められる高感度で高い機能が求められるハイスループット分析の実用化に大きく貢献すると期待され、日本質量分析学会奨励賞にふさわしいと認められた。

【受賞対象となった業績 (原著論文)】

1. H. Kawasaki, T. Yonezawa, T. Watanabe, and R. Arakawa, “Platinum Nanoflowers for Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Biomolecules,” *J. Phys. Chem. C*, **111**, 16278–16283 (2007).
2. H. Kawasaki, T. Sugitani, T. Watanabe, T. Yonezawa, H. Moriwaki, and R. Arakawa, “Layer-by-Layer Self-Assembled Multilayer Films of Gold Nanoparticles for Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry,” *Anal. Chem.*, **80**, 7524–7533 (2008).
3. A. Tarui, H. Kawasaki, T. Taiko, T. Watanabe, T. Yonezawa, and R. Arakawa, “Gold-Nanoparticle-Supported Silicon Plate with Polymer Micelles for Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Peptides,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 159–164 (2009).
4. T. Yonezawa, H. Kawasaki, A. Tarui, T. Watanabe, R. Arakawa, T. Shimada, and F. Mafune, “Detailed Investigation on Possibility of Nanoparticles of Various Metal Elements for Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry,” *Anal. Sci.*, **3**, 339–346 (2009).
5. Y. Niidome, Y. Nakamura, K. Honda, Y. Akiyama, K. Nishioka, H. Kawasaki, and N. Nakashima, “Characterization of Silver Ion Complexes Adsorbed on Gold Nanorods: Surface Analysis by Using Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectroscopy (SALDI-MS),” *Chem. Commun.*, 1754–1796 (2009).
6. H. Kawasaki, Y. Shimomae, T. Watanabe, and R. Arakawa, “Desorption/Ionization on Porous Silicon Mass Spectrometry (DIOS-MS) of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS),” *Colloids Surf. A*, **347**, 220–224 (2009).
7. H. Kawasaki, N. Takahashi, H. Fujimori, K. Okumura, T. Watanabe, C. Matsumura, S. Takemine, T. Nakano, and R. Arakawa, “Functionalized Pyrolytic Highly Oriented Graphite Polymer Film for Surface Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry in Environmental Analysis,” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **23**, 3323–3332 (2009).
8. H. Kawasaki, T. Akira, T. Watanabe, K. Nozaki, T. Yonezawa, and R. Arakawa, “Sulfonate Group-Modified FePtCu Nanoparticles as a Selective Probe for LDI-MS Analysis of Oligopeptides from a Peptide Mixture and Human Serum Proteins,” *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 1423–1431 (2009).
9. T. Yao, H. Kawasaki, T. Watanabe, and R. Arakawa, “Effectiveness of Platinum Particle Deposition on Silicon Surfaces for Surface Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Peptides,” *Int. J. Mass Spectrom.*, **291**, 145–151 (2010).
10. H. Kawasaki, T. Yao, T. Suganuma, K. Okumura, Y. Iwaki, T. Yonezawa, T. Kikuchi, and R.

- Arakawa, "Platinum Nanoflowers on Scratched Silicon by Galvanic Displacement for an Effective SALDI Substrate," *Chem. Eur. J.*, **16**, 10832–10843 (2010).
11. I. Osaka, K. Okumura, N. Miyake, T. Watanabe, K. Nozaki, H. Kawasaki, and R. Arakawa, "Quantitative Analysis of an Antioxidant Additive in Insoluble Plastics by Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry (SALDI-MS) Using TiO₂ Nanoparticle," *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **58**, 123–127 (2010).
 12. H. Kawasaki, K. Okumura, and R. Arakawa, "Influence of Crystalline Forms of Titania on Efficiency in Titania-Based Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry," *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **58**, 221–228 (2010).