

平成 25 年度 傾斜的研究費（全学分） 研究報告書

【研究費区分】:

②大都市問題解決拠点形成

【研究代表者所属】: 都市教養学部理工学系化学コース

【研究代表者氏名】: 藤野竜也

【研究代表者氏名フリガナ】: フジノタツヤ

【研究代表者職】: 准教授

【国内研究分担者（所属,氏名,職）】

- ・都市教養学部理工学系化学コース, 橋本健朗, 准教授
- ・都市教養学部理工学系化学コース, 佐藤総一, 准教授
- ・都市教養学部理工学系化学コース, 松本淳, 助教

【国外研究分担者（所属,氏名,職）】

- ・なし

【研究課題名】: 薬物汚染防止に向けた生理活性物質の全検出

【研究実績の概要（600～800 字程度で記入。図，グラフ等の使用も可。）】

・元素レベルでの分析を行う場合、イオン化の際に試料分子を壊さず分子量によって解析が行える質量分析法が有効であり、その際化学イオン化法(CI)、エレクトロスプレーイオン化法(ESI 法)、マトリクス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI 法)といったソフトイオン化の手法が広く用いられている。特に MALDI 法は他のソフトイオン化の手法と比べて操作・試料調整が圧倒的に簡易であるため、飛行時間型質量分析装置と組み合わせ、様々な分野における解析法として利用されている。しかしながら 1)イオン化効率が低い 2)低分子量試料への適用が困難 3)測定できない分子がある、などといった問題点も同時に持っている。本研究ではこのような問題点を解消するため、典型的な有機マトリクス分子と構造を持つ分子との複合体の作成を行い、特に社会的問題化している薬物、生理活性物質の網羅的測定法を提供することを目的としている。

我々はこれまでに分子内にナノサイズの細孔を持ち、表面には活性の強いブレンステッド酸性水酸基が存在するゼオライトを有機マトリクス分子のホスト分子として利用したところ、マスペクトル上の低分子量領域が単純化されること、さらにはブレンステッド酸性水酸基による効果的なプロトン供与が行われるため、プロトン化した試料のピークが従来 MALDI 法に比べて 20 倍以上増強する結果を得た。本研究では酸化物固体表面（ゼオライト表面）上のブレンステッド酸性水酸基のプロトンを Li^+ , Na^+ , K^+ といったアルカリ金属イオンに置換し、これを有機マトリクス分子のホスト分子として利用し、新奇の分析手法を提案した。これまで観測が不可能であった数々の低分子量生理活性物質の測定に成功した。警視庁科捜研との共同研究により、これまで測定が不可能であった覚せい剤の体内代謝物を被験者の尿から直接測定することに成功した。

さらには、ゼオライト表面上に金・銀ナノ微粒子又は半導体微粒子(CdTe)を担持させた無機マトリクスを開発し、アルカンや脂肪酸といった従来 MALDI 法では全く検出できない分子の高感度検出に成功し

ている。

【学会発表（発表題目，発表大会名，年月を記入）】

- ・ T. Fujino (招待), "Ionization and desorption process in matrix-assisted laser desorption ionization studied by time-resolved mass spectrometry", 8th Asian conference on ultrafast phenomena, Kobe, Japan, 20, Jan 2014
- ・ T. Fujino (招待), "Femtosecond time-resolved mass spectrometry for the desorption process of tetracene Ions from tetracene-doped anthracene crystals", International Conference and Exhibition on Analytical & Bioanalytical Techniques Las-Vegas, USA, Oct. 17, 2013.
- ・ T. Fujino, J. Suzuki, R. Yamamoto, T. Asano, K. Hashimoto, "Laser desorption/ionization mass spectrometry of biologically active substances using zeolite surface", the twelfth Asian Conference on Analytical Sciences (ASIANALYSIS XII), Fukuoka, Japan, Aug. 22, 2013.
- ・ T. Fujino (招待), J. Suzuki, R. Yamamoto, "Cation selective ionization of biologically active substances using zeolite", International conference on emerging advanced nanomaterials (ICEAN2012), Brisbane, Australia, Oct. 24, 2012
- ・ T. Fujino (招待), "Spectroscopic study of non-destructive ionization process for mass spectrometry", 国立清華大学, 新竹, 台湾, Aug. 24, 2012.
- ・ T. Fujino (招待), "Spectroscopic study of non-destructive ionization process for mass spectrometry", 台湾中央研究院 (Academia Sinica), 台北, 台湾, Aug. 23, 2012.

【論文発表又は著書発行（発表題目，著者，発表誌又は出版社，年月を記入）】

1. H. Hazama, N. Moriguchi, T. Fujino, K. Awazu, "Investigation of ionization assisting effect of zeolite for a drug in imaging mass spectrometry using laser desorption/ionization", IEEJ Trans. 134, 657~663 (2014).
2. M. Yang, *T. Fujino, "Gold nanoparticles loaded on zeolite as inorganic matrix for laser desorption/ionization mass spectrometry of low molecular weight compounds", Chem. Phys. Lett. 592, 160~163 (2014).
3. T. Asano, J. Suzuki, K. Hashimoto, *T. Fujino, "Laser desorption ionization mass spectrometry of biological active substances using alkali cation-substituted zeolites", Anal Sci. 29, 1035~1039 (2013). (Hot Article)
4. Y. Minegishi, J. Matsumoto, H. Shiromaru, K. Hashimoto, *T. Fujino, "Femtosecond time-resolved laser desorption/ionization mass spectrometry of perylene crystals using induced Raman vibrational excitation", Chem. Phys. Lett. 584, 14~17 (2013). (Editor's Choice)
5. M. Yang, *T. Fujino, "Silver nanoparticles on zeolite surface for laser desorption/ionization mass spectrometry of low molecular weight compounds", Chem. Phys. Lett., 576, 61~64 (2013)
6. Y. Ding, *T. Fujino, "SmFeN micro particles for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of model peptides", Chem. Phys. Lett. 574, 116~119 (2013).
7. T. Fujita, *T. Fujino "Settlement of sweet-spot problem of MALDI crystals using cyclodextrin-supported matrix" Chem. Lett. 42, 350~351 (2013). (Editor's Choice)
8. K. Fujimori, *T. Fujino, "Efficient laser desorption ionization mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons using excitation energy transfer from anthracene", Chem. Phys. 419, 97~100 (2013)
9. K. Murakami, A. Sato, K. Hashimoto, *T. Fujino "Study of ionization process of matrix molecules in matrix-assisted laser desorption ionization" Chem. Phys. 419, 37~43 (2013).
10. T. Yonezawa, T. Asano, T. Fujino, H. Nishihara, "Application of MALDI-MS for forensics. - mass

measurement of low-molecular-weight drugs using a cyclodextrin-supported organic matrix”, Chem. Phys. 419, 17~22 (2013).

11. J. Suzuki, *T. Fujino, “Matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry of maltohexaose and acetylsalicylic acid using alkali metal cation-substituted zeolites” Anal. Sci. 28, 901~904 (2012).
12. J. Suzuki, A. Sato, R. Yamamoto, T. Asano, Taku Shimosato, H. Shima, J.N. Kondo, K. Yamashita, K. Hashimoto, *T. Fujino, “Matrix-assisted laser desorption ionization using lithium-substituted mordenite surface” Chem. Phys. Lett. 546, 159~163 (2012).
13. R. Yamamoto, *T. Fujino, “2,4,6-trihydroxyacetophenone on zeolite surface: correlation between electronic relaxation and fragmentation on mass spectra” Chem. Phys. Lett. 543, 76~81 (2012).
14. Y. Minegishi, D. Morimoto, J. Matsumoto, H. Shiromaru, K. Hashimoto, *T. Fujino “Desorption dynamics of tetracene in from tetracene-doped anthracene crystals studied by femtosecond time-resolved mass spectrometry” J. Phys. Chem. C, 116, 3059~3064 (2012).

【科学研究費補助金への応募状況、採択状況】

- ・ 基盤研究(C), “非解離レーザーイオン化法の開発による生理活性物質の選択的高効率検出と機構研究”
平成 24 年度～平成 26 年度, 430 万円, 研究代表

【国等の提案公募型研究費、企業からの受託研究費・共同研究費の獲得状況】

- ・ 応募中

【その他社会貢献】

[公的審議会・委員会等の公的貢献, 生涯学習支援・普及啓発, 国際貢献・国際交流等]

- ・ 薬物汚染防止に向けた生理活性物質の全検出 (東京都自治入門セミナー) 2014 年 2 月 28 日

【研究成果による特許等の工業所有権の出願・取得状況】

(工業所有権の名称, 発明者, 権利者, 工業所有権の種類・番号, 出願年月日, 取得年月日)

- ・ 特開 2014-52295, “分析用試薬組成物及び分析方法”, 藤野竜也, 首都大学東京

【研究分担額】

(研究代表者・分担者名, 所属, 金額 (円))

- ・ 藤野竜也, 都市教養学部理工学系化学コース准教授, 2,060,000 円
- ・ 橋本健朗, 都市教養学部理工学系化学コース准教授, 1,250,000 円
- ・ 佐藤総一, 都市教養学部理工学系化学コース准教授, 1,250,000 円
- ・ 松本淳, 都市教養学部理工学系化学コース助教, 1,250,000 円