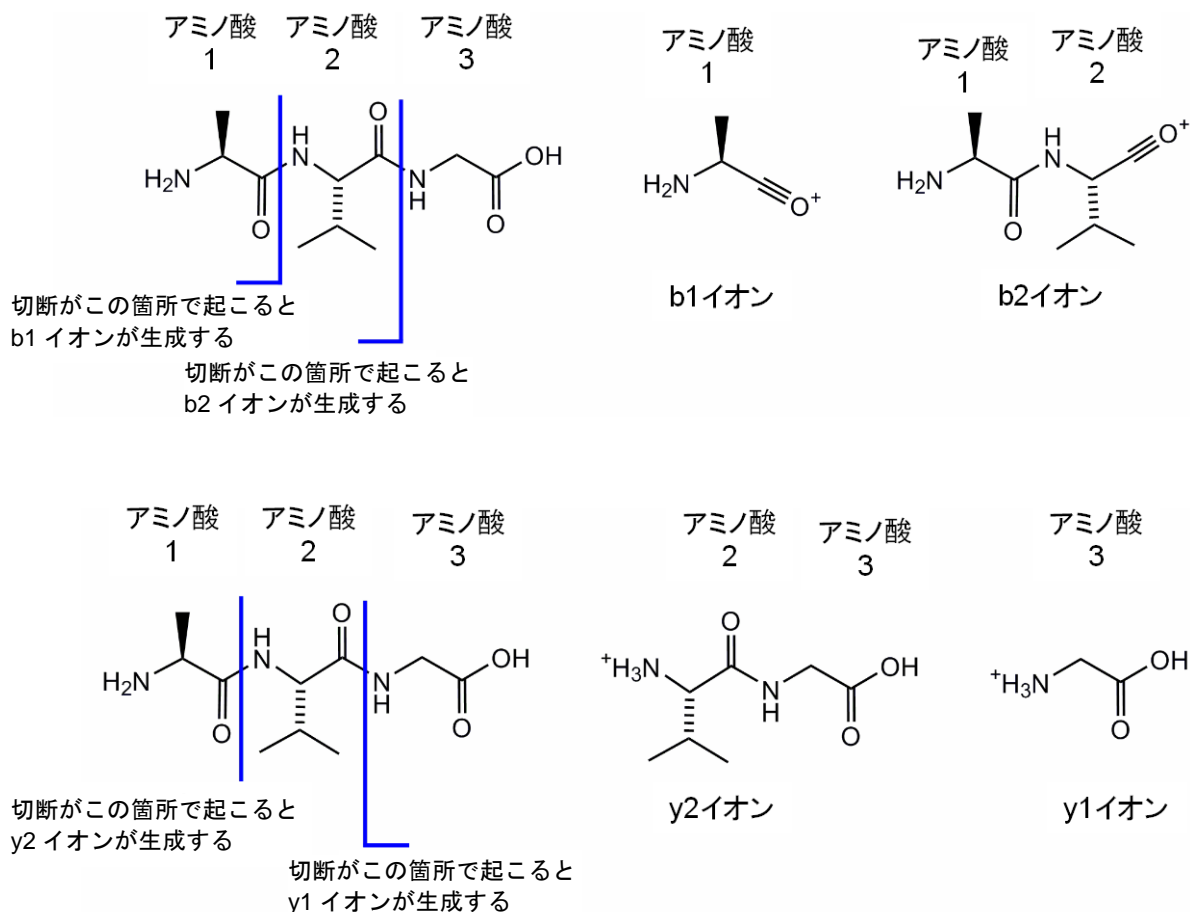
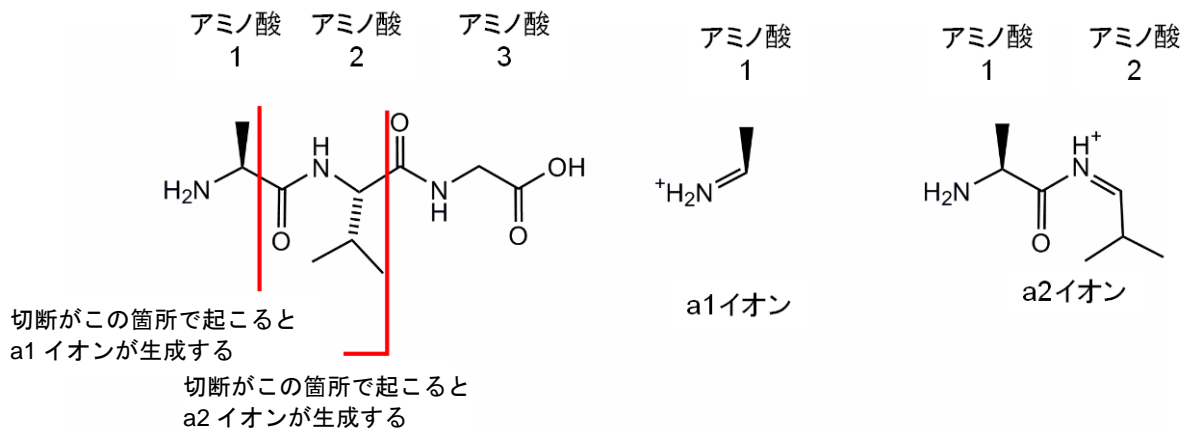


## 問題 28. 化石に含まれるペプチド

注意：構造、名前、およびアミノ酸コードは付録に載せている。

タンデム型質量分析法(**MS-MS**)を用いることにより、ポリペプチドの一次構造を迅速に解析することができる。この方法では、まずポリペプチドがイオン化され親イオンが生成する。その後、親イオンはより小さいイオンへと開裂されていく。ポリペプチドの場合、開裂はしばしば主鎖の部分で起こる。開裂して生成するイオンは、どこで開裂が起こったか、及び、どの原子に正電荷が存在するかによって名前がつけられる(下図参照)。例えば、アラニン-ロイシン-グリシンで形成されるペプチドが、**MS-MS**によりイオン化され切断される例を以下に示した。

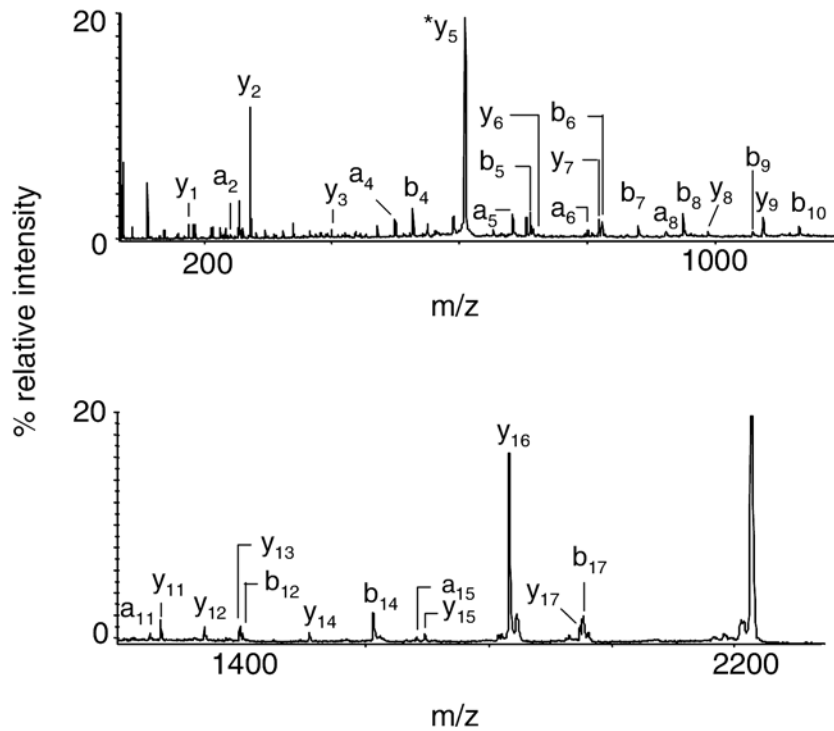




骨の化石は、DNAやたんぱく質を含んでいる可能性がある。これらを用いて、現代までの進化の過程を明らかににすることができる。質量分析技術の発展により、 $10^{-12}$ モル程度まで微量のポリペプチドの配列を解析することが可能となった。それにより、化石から得られる物質を分析することもできるようになっている。実際には、化石に含まれるポリペプチドのアミノ酸配列の質量分析解析は、データベース探索および標準合成ポリペプチドを組み合わせて行われる。しかし、比較的新しい化石の場合、より多くの量のポリペプチドが得られることがあり、その場合、質量分析スペクトルからポリペプチドのアミノ酸配列の同定が可能である。

アメリカ、ワイオミング州のジャニパー洞窟において発見された4万2千年前の骨の化石から、オステオカルシン（骨基質たんぱく質）が抽出された。

そのMS-MSにおいては、たんぱく質に由来する19のアミノ酸がつながってできるポリペプチドが観測された。その質量分析結果のデータを以下に示す。



ion	<i>m/z</i>	ion	<i>m/z</i>	ion	<i>m/z</i>	ion	<i>m/z</i>
y <sub>1</sub>	175.1	b <sub>5</sub>	715.3	y <sub>8</sub>	986.5	b <sub>12</sub>	1400.7
a <sub>2</sub>	249.1	y <sub>6</sub>	726.4	b <sub>9</sub>	1069.5	y <sub>14</sub>	1508.8
y <sub>2</sub>	272.2	a <sub>6</sub>	800.4	y <sub>9</sub>	1083.5	b <sub>14</sub>	1612.7
y <sub>3</sub>	401.2	y <sub>7</sub>	823.4	b <sub>10</sub>	1140.5	a <sub>15</sub>	1681.8
a <sub>4</sub>	501.2	b <sub>6</sub>	828.4	a <sub>11</sub>	1209.6	y <sub>15</sub>	1694.9
b <sub>4</sub>	529.2	b <sub>7</sub>	885.4	y <sub>11</sub>	1267.6	y <sub>16</sub>	1831.9
y <sub>5</sub>	611.4	a <sub>8</sub>	928.4	y <sub>12</sub>	1338.7	y <sub>17</sub>	1946.9
a <sub>5</sub>	687.3	b <sub>8</sub>	956.5	y <sub>13</sub>	1395.7	b <sub>17</sub>	1951.9

- a) 質量スペクトルと表を用いて、このポリペプチドの可能なアミノ酸配列を書け。配列中で、複数のアミノ酸の可能性があるところについては、全ての可能性のあるアミノ酸を書け。ポリペプチドの初めの配列は、Tyr-Leu である。ポリペプチドの配列には以下に示すヒドロキシプロリン(Hyp、分子量：131.1)も含まれる。

現代の様々な生き物に含まれるオステルカルシンのポリペプチド配列の一部を下に示した。

鯉 DLTVAQLESLKEVCEANLACEHMMDVSGIIAAYTAYYGP I PY

鶏 HYAQDSGVAGAPPNPLEAQREVCELS PDCDELADQIGFQEAYRRFYGPV

牛 YLDHWLGAPAPYPDPLEPKREVCELNPDCDELADHIGFQEAYRRFYGPV

馬 YLDHWLGAPAPYPDPLEPRREVCELNPDCDELADHIGFQEAYRRFYGPV

ひと YLYQWLGAPVPYPDPLEPRREVCELNPDCDELADHIGFQEAYRRFYGPV

兎 QLINGQGAPAPYPDPLEPKREVCELNPDCDELADQVGLQDAYQRFYGPV

羊 YLDPGLGAPAPYPDPLEPRREVCELNPDCDELADHIGFQEAYRRFYGPV

ヒキガエル SYGNVVGQGA AVGSPLESQREVCELNPDCDELADHIGFQEAYRRFYGPV

ヒドロキシプロリン及びプロリンは、両方とも上記のポリペプチド配列においてPで表されている。

b) 化石に含まれるオステオカルシンと最も近いものをもつ現代種はどれか上記の中から選びなさい。