

量子化学計算を用いた魚油のテラヘルツ帯吸光度分析に関する研究

宮崎 俊之

Terahertz Absorption Analysis of Fish Lipid using Quantum Chemical Calculation

Toshiyuki MIYAZAKI

抄 録

魚油中には不飽和脂肪酸が多量に含まれており、漁獲直後から急速に品質が劣化する。本研究では、分子の吸光度解析が可能な量子化学計算を用い、各種脂肪酸の種類・構造によるテラヘルツ帯における吸光度の違いについて解析を試みた。これらの解析に基づき、テラヘルツ帯分光により品質劣化を計測できる可能性を見出した。

キーワード：量子化学計算，テラヘルツ波，FT-IR，分光分析

1. はじめに

魚油の主要成分である不飽和脂肪酸は、酸素や光、水分などにより容易に品質が劣化する（図1）。魚が新鮮な状態においては、大きな分子式を持つ不飽和脂肪酸は先端にあるカルボニル基によりグリセリンと結合し、トリグリセリド（中性脂肪）となって魚油中に存在している。漁獲後に生体活動が止まり、酸素、光等にさらされることによりトリグリセリドは急速に分解される。この際の複雑な劣化過程を評価するため、従来は劣化に伴う化学変化で生成される物質に着目し、その生成量により劣化度を評価してきた。しかし、これらの生成量に基づく劣化度判定は化学的手法に基づくものであるため、生産・加工・流通の現場や消費の場において簡易かつ迅速に魚油の劣化状態を計測することが難しかった。

本研究では、即時性が高い分光計測技術を魚油品質劣化計測に活用するため、分子の構造に関する情報が得られるテラヘルツ帯（THz帯：0.1～30THzの電磁波）に着目し、魚油中の脂肪酸の吸光度解析を、THz帯FT-IRによる実測と量子化学計算によるシミュレーションの両面から試みた。

2. テラヘルツ帯における魚油吸光度

本研究で使用したTHz帯FT-IR（日本分光製FT/IR6300FV）を図2に示す。測定には液膜透過法を使用する。本装置はビームスプリッターや検出器を改造しており、50～650cm⁻¹のTHz帯で使用することが出来る。北海道で漁獲されたイワシ、サ

バ、マガレイ、キタノホッケを用い、抽出した魚油について、THz帯FT-IRを用いて取得した吸光度を図3に示す。

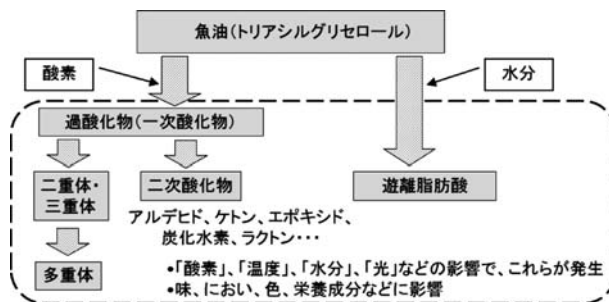


図1 魚油の品質劣化



図2 THz帯FT-IR（日本分光製FT/IR6300FV）

スペクトルは複数の明瞭・急峻なピークを有しており、次に示す2点が明らかとなった。

- ① 魚油では、水分子でみられる大規模な水素結合ネットワークが発生しておらず、広帯域なピークが見られない。
- ② 魚種によらず、ほぼ同一位置に吸光ピークを持っている。

事業名：経常研究

課題名：テラヘルツ波を用いた簡易計測技術に関する基礎研究

また本研究では室温環境下で5～6時間経過した魚油をTHz帯FT-IRで再測定した際に、品質劣化の極初期段階で特徴的な変化を生じることを見出した(図4)。この変化が何によりもたらされたものか、そのメカニズムを知ることで、「初期段階における魚油品質劣化の新たな計測法」として活用できる可能性がある。

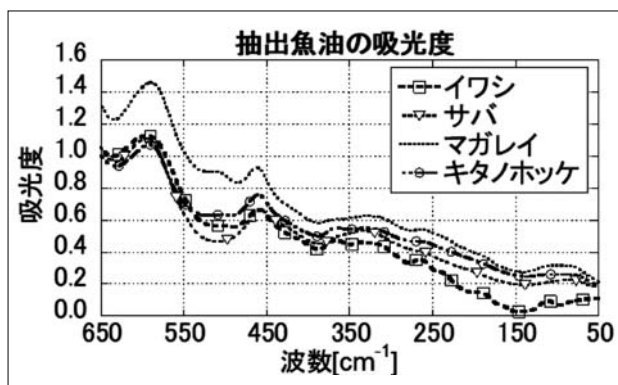


図3 魚種によるテラヘルツ帯吸光度の差異

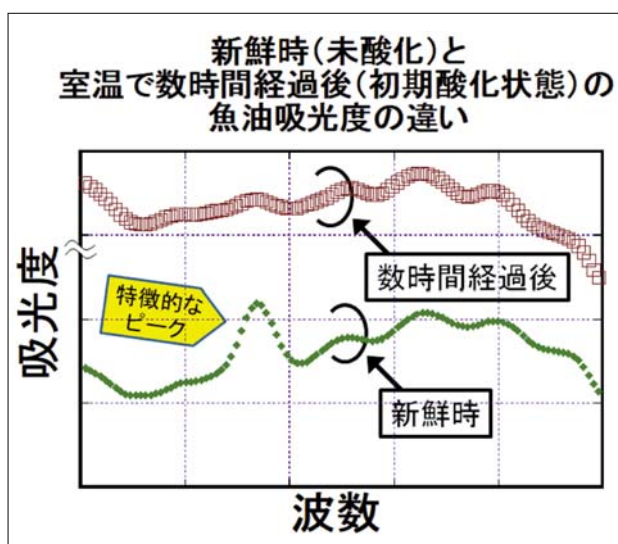


図4 魚油品質劣化に伴うTHz帯吸光度の変化

3. テラヘルツ帯における量子化学計算の適用

テラヘルツ帯分光で捉えた吸光ピークの消失現象のメカニズムを知るために、分子シミュレーションの適用を試みた。分子構造の解析には量子化学計算が広く利用されている。生命工学や創薬の分野で量子化学計算は急速に発展しており、実世界における化学変化や現象を高い精度でシミュレーション可能になっている。分子構造が決まると、その結合手の長さ、原子の重さから分子固有の共振周波数が決まる。この吸光ピーク位置は量子化学計算において「HESSIAN行列」を求めることで特定できる。一般にTHz帯では以下の2つの理由により、量子化学計算の適用が難しいとされてきた。

- ① 水分子間ネットワークの影響により、広帯域かつ高強度の吸光ピークが帯域全域に現れるため、それ以外の個々の分子に帰属するピークを実測することが難しい。
- ② THz帯でピークを持つのは比較的大きな分子であり、一般的な計算機では計算時間が膨大となる。

本研究では上述の2つの課題を以下により回避、解決した。

- ① 抽出した魚油を解析対象とすることで、実測・シミュレーションにおける水分子の影響を排除した。
- ② 量子化学計算において適切な基底関数と解析モデルを選択することで、分子サイズが大きな脂肪酸に対しても計算が収束するようにした。

魚油に含まれる不飽和脂肪酸について、量子化学計算による吸光ピーク解析を行った計算例を図5に示す。分子鎖の長さや形状の違いにより、各脂肪酸に特有の吸光ピークが生じることがわかる。

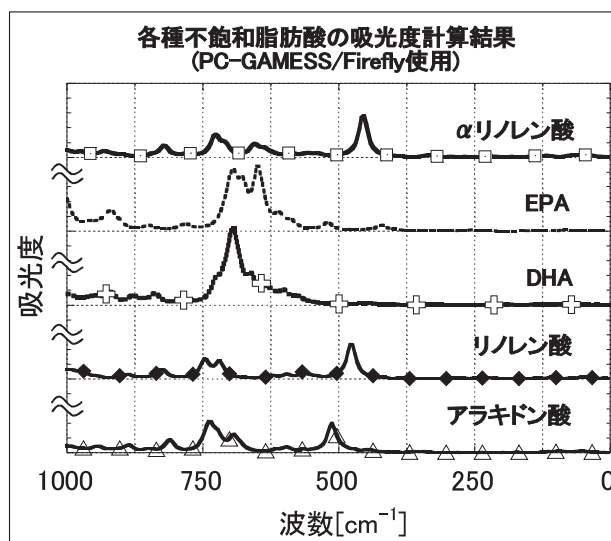


図5 量子化学計算による吸光ピーク解析例

量子化学計算の有意性を確認するために、構造が一部異なる2つの脂肪酸(EPAエチルエステル, EPA遊離脂肪酸)について、THz帯FT-IRを用いた吸光度実測値と、量子化学計算による吸光ピーク解析結果を比較した。図6の吸光度実測値からは、2つの分子における明瞭な差異がTHz帯で現れることがわかる。また明瞭に存在する2つのピークについて精査すると、ピークAはエチルエステル、遊離脂肪酸の双方で共通にみられるのに対し、ピークBは遊離脂肪酸のみで観察される。この吸光度の差異は、2つの分子の構造的な差異である先端官能基(カルボキシル基)によるものであることが示唆される。

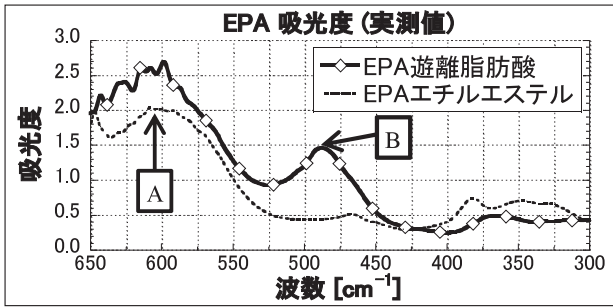


図6 EPAエチルエステルと遊離脂肪酸の吸光度 (THz帯FT-IRによる実測)

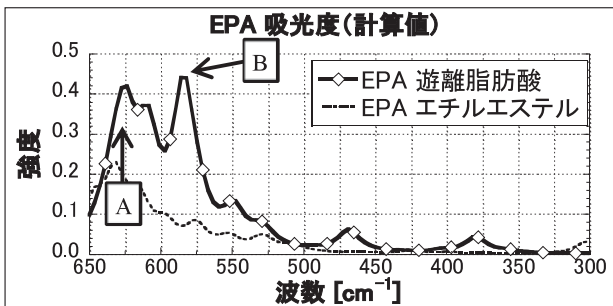


図7 EPAエチルエステルと遊離脂肪酸の吸光度 (量子化学計算シミュレーション)

図7は量子化学計算により吸光ピークをシミュレーションしたものである。分子間結合の評価などの要因で実験結果とシミュレーション結果の完全な一致には至っていないが、2つの分子の吸光度の差異が明確に現れている。

HESSIAN行列計算によりEPA遊離脂肪酸の解析を行った結果を図8に示す。これにより各吸光ピークに対する振動部位と振動モードを特定することができた。この解析から、ピークAはC-H鎖（炭素鎖）の調和的な振動（ねじれ）によるものであり、ピークBはカルボキシル基の変角・回転振動によるものであることを裏付けることができた。

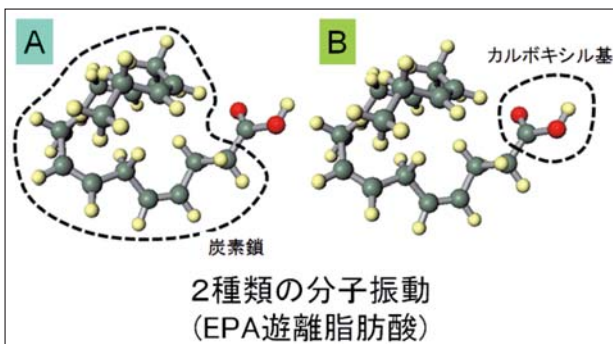


図8 吸光ピークの帰属（振動部位）解析

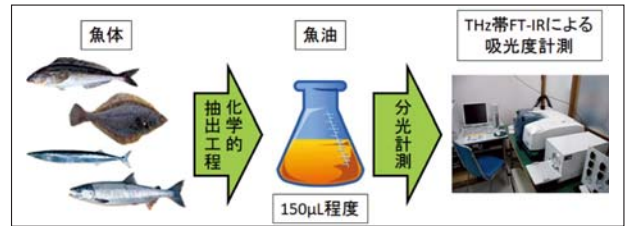


図9 現在の魚油吸光度計測フロー (魚油抽出工程が必須)

4. おわりに

本研究では量子化学計算がTHz帯の魚油解析で有用であること、また従来は解析が難しかったTHz帯における吸光ピーク帰属問題にも適用できる可能性を見出した。本研究の成果を活用することで、図1で示した様な複雑な魚油品質劣化過程において、他の化学的手法では検出が難しい劣化のごく初期段階を計測できる可能性がある。

現在の計測手法の課題は、測定にあたり魚油抽出作業を伴うことであり（図9）、これが測定の簡便性を損ね、計測コストを上昇させている。今後は、メタマテリアルなどを用いた高機能なバンドパスフィルタの開発や、高感度なTHz帯検出器の開発などを行うことで測定精度と感度を上げる研究を実施し、低価格かつ専門家以外でも容易に使用可能な「魚油品質劣化計測装置」の開発を進める予定である。