

テラヘルツ分光による水の状態評価

(京大院農¹, JST さきがけ²) ○白神 慧一郎^{1,2}

Characterization of Water Dynamics Using Terahertz Spectroscopy (¹Graduate School of Agriculture, Kyoto University, ²PREST, Japan Science and Technology Agency) ○Keiichiro Shiraga^{1,2}

Life has evolved by acquiring the ability to adapt to water following the emergence of the first life forms in our oceans approximately 3.8 billion years ago, there are still many unexplored avenues in the study of molecular mechanisms in water, which makes up over 70% of the weight of mammalian cells. In this work, picosecond to sub-picosecond dynamics of liquid water are characterized with terahertz ($10^{11}\sim 10^{13}$ Hz) spectroscopy, and quantitative information on hydration water, which is essential to function biological macromolecules, is discussed based on dielectric responses in the terahertz region.

Keywords : Water; Hydrogen Bond; Hydration; Terahertz Spectroscopy

液体の水は生体重量の大半を占める生命の基盤であり、水なくして生命活動は成り立たないと言われている。しかし、その複雑な物理的性質がゆえに水分子のダイナミクスを正確に評価することが困難であり、意外にも分子レベルでは水の役割や機能が明らかになっていない。テラヘルツ波帯の誘電応答は水の性質を特徴づけるサブピコ～ピコ秒の分子ダイナミクスを映しだし、生体高分子の機能発現に欠かせない水和水の定量的な情報を提供することから、テラヘルツ分光は生命現象に関わる水の世界を切り拓く新たな要素技術になり得る。

球状タンパク質であるヒト血清アルブミン 10 wt%濃度で含む水溶液を調製し、マイクロ波帯からテラヘルツ波帯(10 MHz

～10 THz) に及ぶ広帯域誘電分光を実施した¹⁾。同温における純水の誘電損失スペクトル ϵ'' (複素誘電率の虚部, 吸収を表す)と比較したところ, 1 GHz 以下では 10 wt% アルブミン水溶液の方が著しく大きい吸収を示すのに対し, それよりも高周波側では純水と類似した周波数分散を示しながら, 誘電損失がわずかに低下していることが認められた(図 1 右)。先行研究²⁾に則ってデバイ緩和関数を用いたスペクトルフィットを行ったところ, 低周波側に見られる誘電損失の増加はアルブミン溶質分子と, その周囲を取り巻く水和水の配向緩和に由来することがわかった。一方で, 純水に見ら

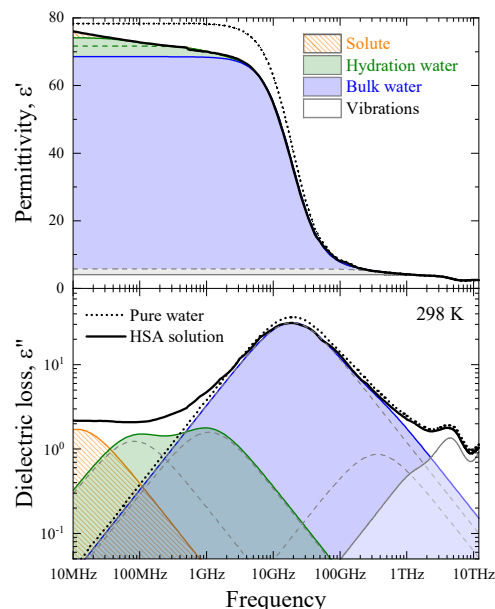


図 1 純水と 10 wt%アルブミン水溶液の複素誘電スペクトル

れる～20 GHz の大きな吸収ピークはバルク水の集団配向緩和に由来しており、10 wt%アルブミン水溶液ではその強度が純水に比べて有意に低下していた。これは、アルブミン溶質分子によって水分子の占有体積が減少した影響に加えて、水溶液中に存在する水の一部が水和水となることでバルク水の配向緩和に寄与しなくなったことに起因する。

次に、テラヘルツ波帯における誘電損失 ϵ'' (複素誘電率の虚部, 吸収を表す) に着目してアルブミン溶質の濃度依存性影響を評価したところ³⁾, 図2左に示すようにテラヘルツ波帯全域にわたってアルブミンの濃度上昇とともに誘電損失が減少する傾向が認められ, その減少幅は特に低周波側で顕著であった。テラヘルツ波帯は～20 GHz にピークを有するバルク水配向緩和の高周波裾野に位置することを鑑みると(図1), このスペクトル変化はバルク水の濃度依存的な変化を反映している。そのため, このスペクトルからバルク水のモル濃度を導出することができれば, “バルク水の配向緩和に寄与しない水分子”を水和水と定義することで, 水和数(溶質1分子あたりの水和水分子数)を定量的に見積もることができる。そこで, 加熱→冷却過程

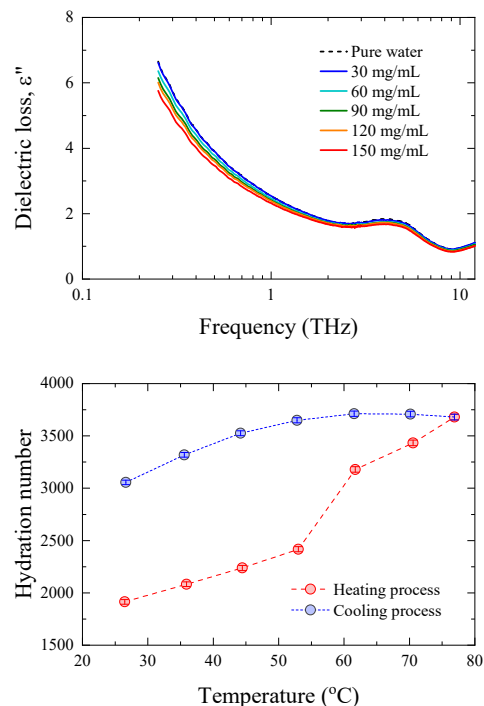


図2 上: アルブミン水溶液の誘電損失, 下: 水和数の温度依存性。

におけるアルブミンの水和数変化を評価したところ¹⁾, 図2右に示すように天然状態では約2000個程度であった水和数が55°C付近で不連続的に増加し, その後室温付近まで冷却しても水和数が3000個程度で高止まりしていることがわかった。タンパク質の二次構造に敏感なアミドバンド(1400～1700 cm^{-1})の赤外スペクトルを解析すると, α -ヘリックス構造を豊富に含む球状タンパク質であるアルブミンは55°C付近でヘリックス構造が解けてランダムコイル構造が顕著に増加していることが示された。すなわち55°C付近に見られる水和数の急増は, 二次構造の不可逆的な崩壊によってタンパク質内部に折り畳まれていた主鎖と側鎖が溶媒である水に露出し, その結果として水和数も不可逆的に増加していることを表していると考えられる。

- 1) Highly precise characterization of the hydration state upon thermal denaturation of human serum albumin using a 65 GHz dielectric sensor. K. Shiraga *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 19468.
- 2) Dielectric relaxation spectroscopy of lysozyme aqueous solutions: Analysis of the δ -dispersion and the contribution of the hydration water. C. Cametti *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 7144.
- 3) Hydrogen bond network of water around protein investigated with terahertz and infrared spectroscopy. K. Shiraga *et al.*, *Biophys. J.* **2016**, 111, 2629.