

4P073

コンゴレッドの平衡混合系におけるスペクトルの成分解析手法の探索

(東京理科大・薬¹, 国際医療福祉大・薬²) ○田中 優太¹, 飯島 羽¹, 岡山 有稀子²
島田 洋輔¹, 後藤 了^{1,2}

Component analysis of the spectrum for balanced mixture of Congo Red

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science¹, Faculty of
Pharmaceutical Sciences, International University of Health and Welfare²) ○Yuta Tanaka¹,
Tsubasa Iijima¹, Yukiko Okayama², Yohsuke Shimada¹, Satoru Goto^{1,2}

【序】

コンゴレッドは、アルツハイマーの老人班に多く存在するアミロイドを染色するアゾ色素の一種である。コンゴレッドがアミロイドなど微小繊維タンパク質に結合すると、波長 498 nm のピークの移動が見られる。また、コンゴレッド単独においても pH およびイオン強度の変化に伴い同じピークの波形の変化がみられる。これは酸解離のみでは説明できず、会合体が形成される可能性を示している。そこで各 pH における酸解離成分の顕著なスペクトル変化の上で重合体形成によるスペクトルの微小な変化の検出が必要となる。

本研究では、この結果から分子型、イオン型、会合体型などが存在する割合を、人為的でなく機械的に多変量解析する手法を開発することを目的とし、信号処理や統計学の分野で用いられているスペクトル分解の一つである特異値分解の、紫外可視吸光スペクトルの解析への応用を検討した。

【方法】

実験条件 i において得られるスペクトルを $\phi_i(\lambda)$ とする。これを 1 nm ごとにサンプリングしたデータを並べて縦ベクトルとし、実験条件 i ごとに横に並べた行列を M とするとき、式 1 の分解が成立すると仮定する。この分解を求める計算が特異値分解である。行列 U は左特異行列とよばれ、混成基底の形を示す。行列 Σ は対角成分に特異値をもつ対角行列で、左右の行列の対応する列の成分の増幅率を示す。行列 V は右特異行列とよばれ、それぞれの成分の大きさを示す。

$$M = U\Sigma V^T \cdots \text{式 1}$$

単純なモデルとして等吸収点が存在する二成分系への特異値分解の適用を模索した。水溶液中では酸安定型、塩基安定型の 2 種類が存在するメチルオレンジを用いて実験した。メチルオレンジの 3 μ M 水溶液を 3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 の pH で調製し、350 - 600 nm で吸光スペクトルを測定した。得られたスペクトルを、行が波長、列がサンプルを表す行列とし、特異値分解は C++ の行列計算ライブラリである Eigen を用いた。その結果から、 $U\Sigma V^T$ を計算してもとの行列 M が再現できることを確認した。

【結果と考察】

測定したメチルオレンジの吸光スペクトルは図1のようになった。pH 3.0におけるスペクトルは赤いメチルオレンジの両性イオン成分であり、pH 5.0におけるスペクトルはアニオン成分である。得られたスペクトルを特異値分解し、混成基底（行列 U の縦ベクトル $u_1, u_2 \dots u_n$ ）に特異値行列（行列 Σ の対角成分 $\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_n$ ）を掛けたものが図2のようになった。特異値は上位二つの合計が全体の合計の 99.9%を占め、二つの成分の存在を示した。

メチルオレンジの結果と比較し検討するため、上で述べた様に 2 つの異なる Gauss 関数 ϕ_1 および ϕ_2 を割合を変えて線形結合したものを単純化した二成分平衡系のモデルとして作成し、同様に特異値分解した。元のスペクトルが図3で、特異値分解の結果、増幅後混成基底 ($U \cdot \Sigma$) が図4のようになった。

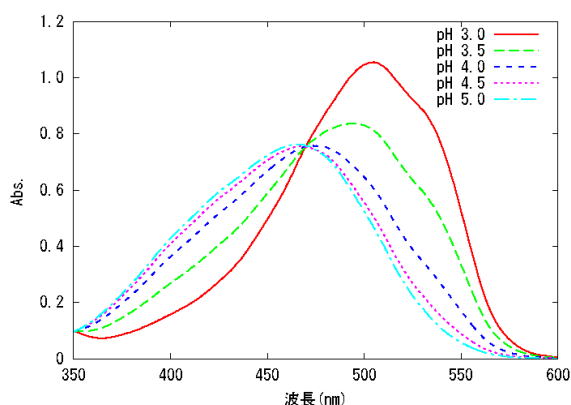


図 1. メチルオレンジ吸収スペクトル

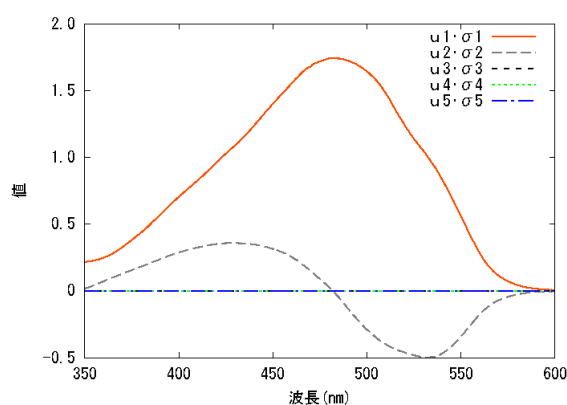


図 2. メチルオレンジ増幅後混成基底 ($U \cdot \Sigma$)

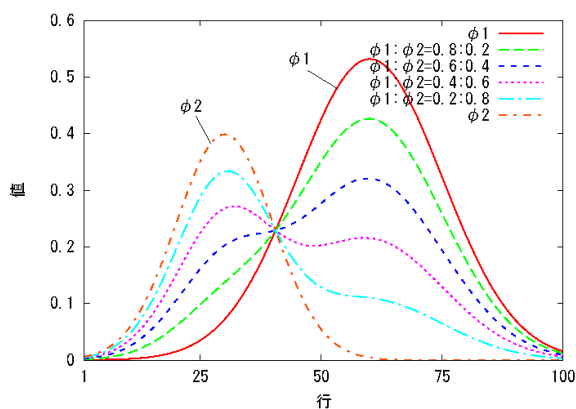


図 3. ガウス関数スペクトル

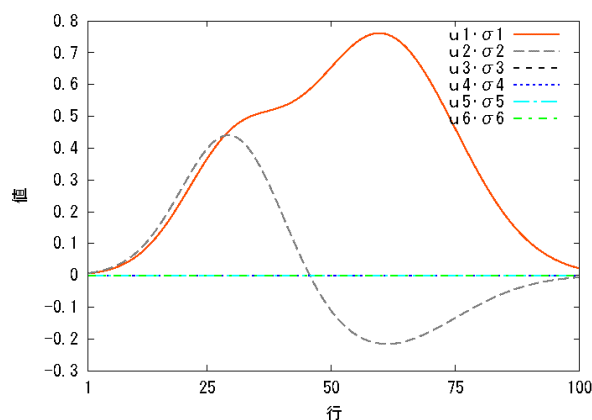


図 4. ガウス関数増幅後混成基底 ($U \cdot \Sigma$)

メチルオレンジの増幅後混成基底（図2）を見ると、二成分が単離されたが、酸安定型のスペクトル（ \equiv pH 3.0のスペクトル）と、塩基安定型のスペクトル（ \equiv pH 5.0のスペクトル）をそのまま単離することはできなかった。同様に、ガウス関数の増幅後混成基底（図4）も、サンプルを構成する二成分を単離することはできなかった。

両者共に混成基底がマイナスの値を持つものとなっており、形を見るとスペクトルの平均とその差分のようなものとしてあらわれているように見える。サンプルを構成する要素をコンパウンド成分であると言え、対比してこれらをコンポジット成分であるということができる。

今後は、これをふまえて三成分系、多成分系へと拡張した議論を行い、コンゴレッドの吸光スペクトルの解析へ応用を図る。当日の発表ではそれらの結果についても報告する。