

# XAFS を用いた不定形炭酸カルシウムナノ粒子の経時変化解析 Time-dependent analysis of amorphous calcium carbonate nano-particles using XAFS

荒城綾香<sup>1</sup>, 沼子千弥<sup>2</sup>, 保倉明子<sup>3</sup>, 吉村悦郎<sup>1,4</sup>, 鈴木道生<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>東京大学大学院農学生命科学研究科, 〒113-8657 文京区弥生 1-1-1

<sup>2</sup>千葉大学大学院理学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

<sup>3</sup>東京電機大学工学部, 〒120-8551 足立区千住旭町 5 番

<sup>4</sup>放送大学教養学部, 〒261-0014 千葉県千葉市美浜区若葉 2-11

Ayaka Araki<sup>1</sup>, Chiya Numako<sup>2</sup>, Akiko Hokura<sup>3</sup>, Etsuro Yoshimura<sup>1</sup>, Michio Suzuki<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Agricultural and Life Sciences, the University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8657, Japan

<sup>2</sup>Faculty of Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba, 263-8522, Japan

<sup>3</sup>Department of Energy Sciences, Tokyo Institute of Technology, 5 Asahi-cho, Senju, Adachi-ku, Tokyo, 120-8551, Japan

<sup>4</sup>Department of Liberal Arts, The Open University of Japan, 2-11 Wakaba, Mihama-ku, Chiba-shi, Chiba, 261-0014, Japan

## 1 はじめに

カルシウムを含む生体鉱物は様々な生物に存在するが、特に炭酸カルシウムは無脊椎動物や藻類などが作る生体鉱物の主成分である。生体鉱物は非常に緻密な微細構造を有しているが、これらは微量に含まれる有機分子が炭酸カルシウムの形成を制御することで形作られると考えられている。

炭酸カルシウムは様々な多形を持ち、常温・常圧で最も安定なのがカルサイト、準安定なのがアラゴナイト、最も不安定なのがファエライトである。炭酸カルシウムは結晶の状態以外にも不定形の状態 (ACC: amorphous calcium carbonate) を取ることが知られており、近年の研究において炭酸カルシウムの結晶形成は ACC のナノ粒子がまず形成され、その粒子が成長すると、ある時点で結晶化することが明らかとなっている。この ACC から炭酸カルシウム結晶の変化の過程において、様々な有機分子が相互作用することで、炭酸カルシウム結晶の形態や方位を制御し、結果として緻密な微細構造が生体鉱物内で形成されると考えられている[1]が、その詳細なメカニズムは不明のままである。

X 線回折 (XRD) や赤外分光 (IR) を用いて、ACC を同定したという報告はこれまで多数ある[2]が、これはリン酸イオンなどの不純物を大量に溶液に加え炭酸カルシウムの結晶化を抑制することで形成させたバルクの ACC について解析を行ったものである。生体内の ACC はこのような不純物は多く含まず、またナノ粒子の状態になっていると考えられる。ACC と有機分子の相互作用を解析するためには、ACC のナノ粒子を水溶液中で合成する必要があるが、これまで水溶液中で ACC のナノ粒子を合成したという報告は存在しない。これは ACC が非常に不安定な物質であるので、水溶液中で ACC のナ

ノ粒子を形成したとしても、水溶液から取り出した瞬間に結晶化してしまうため、XRD や IR を用いた方法では ACC のナノ粒子を解析することが不可能であったためだと考えられる。そこで私達は、溶液内での測定が可能である XAFS を用いて、まずはカルシウムの K 吸収端の XANES スペクトルから ACC の判別ができるのか検証を行った。昨年度の結果から、Ca-K 吸収端 (4.04 keV) の XANES 領域のスペクトルを比較することで、カルサイト、アラゴナイト、ACC およびカルシウム水和錯体との違い区別できることを明らかにした。そして、ACC ナノ粒子の合成方法を確立することに成功した。今回は、合成した ACC ナノ粒子の安定性を確認するために、ACC ナノ粒子溶液の調製後からスペクトルの経時変化を観察することを目的とした。

## 2 実験

エネルギーキャリブレーションは、市販の炭酸カルシウム粉末 (Wako) をカルサイトを用いて行った。カルシウムイオン水溶液の標準試料としては、500 mM 塩化カルシウム水溶液に ACC ナノ粒子の合成条件と同じ濃度で塩化マグネシウムを含む溶液を準備した。ACC の標準試料としては、50 mM 炭酸水素ナトリウム/50 mM 塩化カルシウム/5 mM リン酸水溶液を調製し、1 分間の攪拌後に沈殿を回収し、エタノールで洗浄することで ACC を得た (リン酸 ACC)。ACC のナノ粒子については、塩化カルシウムと炭酸水素ナトリウム水溶液に塩化マグネシウムを添加することで、調整を行った。

放射光分析は PF BL-9A で行った。測定は Ca-K 吸収端 (4.04 keV) の XANES 分析を行った。カルサイト、リン酸 ACC の標準試料については透過法で測定し、カルシウムイオン水溶液の標準試料と ACC ナノ粒子サンプルについては多素子半導体検出器を用いた蛍光法にて測定を行った。

### 3 結果および考察

カルシウムイオン水溶液は前回の測定と同様に 4038.8 eV 付近にピークが見られた。吸収の上り初めには小さな肩が見られ、これが 4044.8 eV と 4045.3 eV と二か所に変曲点がある様子が観察された。またピークトップは 4048.3 eV であった。4038.8 eV 付近の小さなピークの存在と、4048.3 eV がピークトップである様子はリン酸 ACC と非常によく一致しており、これらのピークの形状からカルシウムイオン水溶液と ACC を見分けることはできなかったが、4044.8 eV と 4045.3 eV の二つの変曲点の間の接線の傾きがカルシウムイオン水溶液と ACC で大きく異なることが判明した (図 1)。

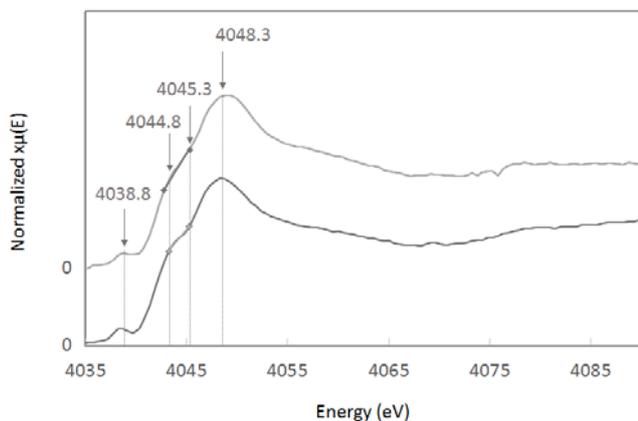


図 1 : カルシウムイオン水溶液およびリン酸 ACC の XANES スペクトル。灰色線はカルシウムイオン水溶液、黒線はリン酸 ACC を表す。

表 1 : 4044.8 eV と 4045.3 eV 間の接線の傾き

	カルシウムイオン水溶液	リン酸ACC
傾き	0.0938	0.0699

このスペクトルの違いを指標に、ACC ナノ粒子の合成溶液を混合した直後から、経時的に溶液のスペクトルの測定を行った。その結果、混合直後においても傾きはカルシウムイオン溶液より小さいことが判明し、ACC が存在していることが示唆された。また 2 時間後、3 時間後、6 時間後は 0 時間と大きな差はなかったが、12 時間後のサンプルおよび 18 時間後のサンプルは傾きがカルシウムイオンに比べて非常に小さくなることが判明した。その後、24 時間後、36 時間後では、混合直後と同程度の傾きとなり、ACC の存在量が減少することが判明した。このことから ACC のナノ粒子は 12 時間後から 18 時間後に最も多くなることが示唆された。(図 2)。

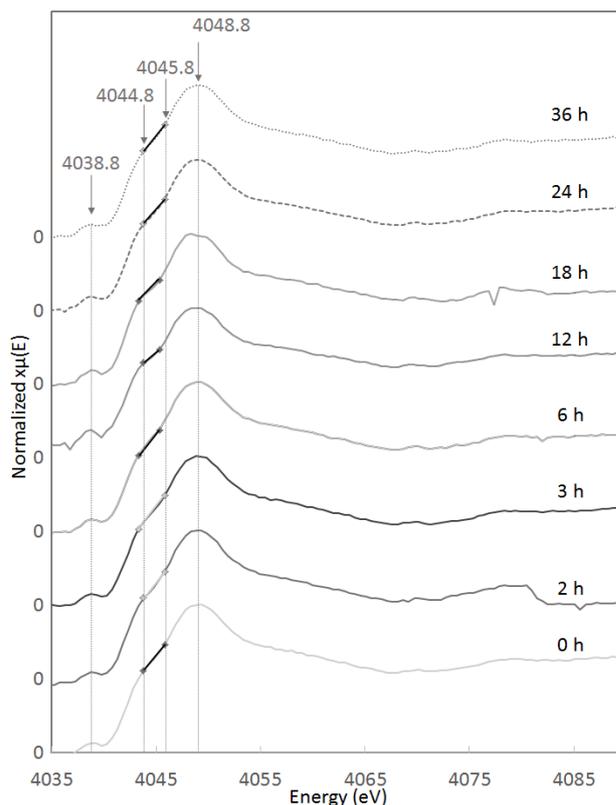


図 2 : ACC ナノ粒子水溶液のスペクトルの経時変化

表 2 : 4044.8 eV と 4045.3 eV 間の接線の傾き

	0 h	2 h	3 h	6 h
傾き	0.0851	0.0883	0.0876	0.0839
	12 h	18 h	24 h	36 h
	0.0559	0.0666	0.0815	0.0852

### 4 まとめ

Ca-K 吸収端の XANES スペクトルの 4044.8 eV と 4045.3 eV の二つの変曲点の間の接線の傾きを用いて、ACC とカルシウムイオン水溶液を区別ができることが明らかとなった。これを用いて、ACC ナノ粒子の生成の経時変化を確認したところ、溶液の混合後 12 時間および 18 時間後に ACC の存在量が最も大きくなることが判明した。今後の相互作用の解析などにおいては、ACC ナノ粒子溶液の調整後 12 から 18 時間後の溶液を用いて解析を行えば良いことが分かった。今後は温度変化や pH の変化、有機物の添加などの条件の変化により、ACC の状態がどのように変化するのか、詳細な解析を進めていきたいと考えている。

### 参考文献

- [1] D. Gebauer *et al.*, *Science* **322**, 1819-1822 (2008).
- [2] C. Günther *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 2830-2835 (2005).

\* amichiwo@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp