

リン酸による不定形炭酸カルシウムナノ粒子の安定化に関する解析 Stabilization of amorphous calcium carbonate nanoparticle by phosphate solution

岩橋晴香¹, 荒城綾香¹, 沼子千弥², 保倉明子³, 吉村悦郎^{1,4}, 鈴木道生^{1,*}

¹ 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

² 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

³ 東京電機大学工学部, 〒120-8551 足立区千住旭町 5 番

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

Haruka Iwahashi¹, Ayaka Araki¹, Chiya Numako², Akiko Hokura³, Etsuro Yoshimura¹,
Michio Suzuki^{1,*}

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

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

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

⁴ 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

カルシウムは様々な生物において生体鉱物に利用されているが、特に炭酸カルシウムは無脊椎動物や微細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ースライトである。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。これまでの結果から、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を区別できることを明らかにした。今回の測定では、リン酸を用いて ACC ナノ粒子を合成する手法を確立した。そこで、リン酸の濃度がどれくらい低くても ACC を安定化できるのか検証を行うため、異なるリン酸の濃度でサンプルを調整し、XAFS スペクトルを用いて ACC の解析を行った。

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) の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)。カルシウムイオン水溶液はマイラー膜で作製したバッグに封入した。リン酸 ACC 標準試料は BN 粉末と混合し、錠剤成形器による錠剤を作製した。

50 mM 炭酸水素ナトリウム/50 mM 塩化カルシウム水溶液に含まれるリン酸の濃度を変化させ、各リ

ン酸濃度での溶液をマイラー膜で作製したバッグに封入した。

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各リン酸濃度での溶液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 4043.8 eV と 4045.8 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 4048.8 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、4043.8 eV と 4045.8 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ている (図 1)。

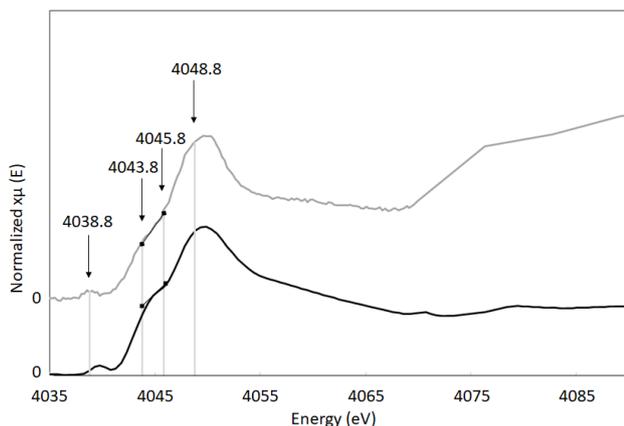


図 1: カルシウムイオン水溶液およびリン酸 ACC の XANES スペクトル。灰色線はカルシウムイオン水溶液、黒線はリン酸 ACC を表す。

このスペクトルの違いを指標に、リン酸の濃度を変化させて、ACC が形成される限界のリン酸濃度を明らかにした。50 mM のカルシウムイオンに対して 20 倍の濃度である 1000 mM のリン酸を添加した場合に、顕著に 4043.8 eV と 4045.8 eV の二つの変曲点の間の接線の傾きが小さくなり、ACC が合成されていることが明らかとなった。リン酸濃度を 1 mM まで下げても、この傾きは変わらず安定的に ACC が合成されていることを確認した。一方で、リン酸濃度が 0.1 mM の時にやや傾きが大きくなることが判明した。おそらく、溶液中の ACC の割合が減少したことに起因すると思われる。さらに、リン酸濃度を 0.01 mM まで下げると、傾きは大きくなり、変曲点がほとんど無くなってしまっていた。

このことは、0.01 mM 以下の濃度のリン酸では ACC の合成を維持できないことを示している。(図 2)。

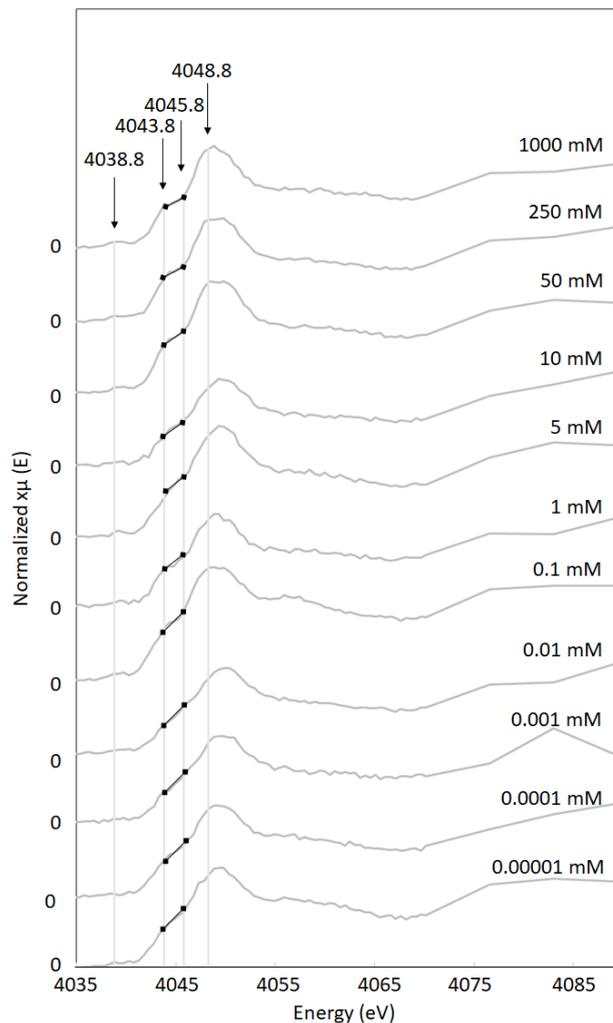


図 2: 各リン酸濃度でのスペクトル変化

4 まとめ

これまでの私達の研究により、Ca-K 吸収端の XANES スペクトルの 4043.8 eV と 4045.8 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ている。これを用いて、リン酸による ACC ナノ粒子の生成の濃度変化を確認したところ、リン酸の濃度が 1 mM までは安定的に ACC を合成できることが判明した。今後の ACC と有機分子の相互作用の解析などにおいては、リン酸濃度を 1 mM に調整して合成した ACC ナノ粒子を用いれ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、有機物の濃度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。

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