

## バテライトの形成・溶解過程に対する PO<sub>4</sub> の影響 The effect of PO<sub>4</sub> on vaterite formation and dissolution in solution

杉浦 悠紀<sup>3\*</sup>, 小沼一雄<sup>2</sup>, 十河友<sup>2</sup>, 木村勇氣<sup>3</sup>, 三浦均<sup>3</sup>, 塚本勝男<sup>3</sup>

SUGIURA, Yuki<sup>3\*</sup>, Kazuo Onuma<sup>2</sup>, Yu Sogo<sup>2</sup>, Yuki Kimura<sup>3</sup>, Hitoshi Miura<sup>3</sup>, Katsuo Tsukamoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 早稲田大学創造理工学術院資源・地球環境工学科, <sup>2</sup> 産業技術総合研究所ヒューマンライフテクノロジー部門, <sup>3</sup> 東北大学大学院理学研究科地学専攻

<sup>1</sup>School of Creative Engineering and Science, Waseda University, <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>3</sup>Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, Tohoku University

炭酸カルシウム鉱物は、生体にとって不可欠な物質であり、生物の殻などの硬組織の主要構成成分である。これらの組織を構成する鉱物は、生体鉱物と呼ばれ、生物の体液中から生成する。また、この作用の事をバイオミネラリゼーションという。生物の体液は、中性-弱塩基性の pH に保たれているため、バイオミネラリゼーションは、中性-弱塩基性溶液からの結晶成長作用とみなすことが出来る。

中性-弱塩基性の溶液中で Ca と CO<sub>3</sub> を混合し過飽和溶液を作成した場合、アモルファス相 (ACC) が初成相として晶出し、その後構造相転移により、バテライトへと相転移する。バテライトは、中間相及び、準安定相であり、さらにより安定なカルサイトが核形成、成長する。溶解度のより低いカルサイトが形成すると、溶液の濃度がバテライトの溶解度より低くなるためバテライトは、不安定になり溶解する。他の多形についても同様であり、中性-弱塩基性溶液中においては、溶解度の最も低いカルサイトが安定相として最後まで残る。[1]

しかし、生体内には ACC やバテライトのような準安定相、不安定相が存在しており、組織を形成している。これらの準安定相が安定的に存在出来る理由として、生物体液に含まれるいくつかの添加物が炭酸カルシウム多形間の相転移をコントロールしていることが強く示唆されている。この中でも、生体必須元素である PO<sub>4</sub> は、ACC を安定化させ、カルサイトの成長を阻害するという研究が報告されている。[2] しかし、ACC からカルサイトへ相転移する際に中間相として晶出するバテライトの安定性に関して、PO<sub>4</sub> の影響を調べた研究は殆ど存在していない。本研究では、PO<sub>4</sub> 濃度を変化させた系においてバテライトの形成過程、及び溶解過程の開始時間、及びそれらの過程の経過時間、及びその様式を測定し、PO<sub>4</sub> の影響を定量的に測定した。

実験手法を以下に述べる。まずは、CaCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaCl、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、トリスアミノメタン溶液を規定量混合することにより、含 PO<sub>4</sub> 過飽和炭酸カルシウム溶液を作成した。PO<sub>4</sub> 濃度は、イオン強度一定に保持したまま、0-125 μ M まで変化させた。Ca・CO<sub>3</sub> 濃度は、10 mM とし、pH 値はトリス緩衝により 8.2-8.3 で一定に保たれた。この溶液中を室温、常圧で攪拌し、炭酸カルシウムを晶出させ、一定時間ごとにサンプリングし、晶出物の多形、モルフォロジーの時間変化を走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、粉末 X 線回折法 (XRD) にて観察、同定を行った。また、Ca イオン電極を用いて、溶液中の Ca イオン濃度モニタリングを行い、固相晶出に伴う Ca イオン濃度の減少を測定することで、核形成待ち時間の算出を行った。

PO<sub>4</sub> 濃度 10 μ M 以下の系では、混合直後に 10-100 nm 程度のサイズの ACC が晶出し、150 秒程度経過後に、Ca イオン濃度の減少と共に溶液は白濁し、その直後のサンプルでは直径 0.5-5 μ m 程度のバテライトの球晶が観察された。以後 2 時間経過しても、バテライト球晶は崩壊することなくそのままの形で存在していた。バテライトの晶出時間は、PO<sub>4</sub> 濃度の 3 乗に比例して増加し、PO<sub>4</sub> 濃度 10 μ M の系では、1500 秒前後になった。このことから、PO<sub>4</sub> はバテライトの核形成を抑制することが示唆される。PO<sub>4</sub> 濃度が 15 μ M 以上の系では、混合直後に ACC が晶出した後、2000 秒前後の間は Ca イオン電極モニタリングにおいて激しい変化が観察されず、電顕においても結晶相が観察されなかった。その後、少量のバテライトと、カルサイトの菱面体の結晶が観察された。さらに時間が経過すると、XRD によるピーク比の対比より、カルサイトの量比が増大することが分かった。また、SEM・TEM 観察により、バテライト球晶が中空構造を示し、溶解している様子が観察された。以上の観察結果より、PO<sub>4</sub> 濃度 15 μ M より高い系では、バテライトの溶解が観察されたため、PO<sub>4</sub> はバテライトの安定性を低下させるという事が示唆された。

従来の報告では、PO<sub>4</sub> が ACC の安定性を高めるということが示されている。この結論は、本実験結果より、次のように解釈できる。PO<sub>4</sub> が、次に晶出するバテライトの核形成を抑制することにより、溶液の濃度が高いまま維持されるため、ACC が長時間安定に保持される。

[1]: J. D. Rodriguez-Blanco et al., *Nanoscale*, 2011, 3, 265

[2]: S. Bentov et al. *J. Struc. Biol.*, 2010, 171, 207

キーワード: バテライト, PO<sub>4</sub>, 相転移, 不純物効果

Keywords: vaterite, PO<sub>4</sub>, phase transition, additive effect