

アモルファス炭酸カルシウム (ACP) 相変化へのリン酸イオンの影響 Effects on Phosphate Ion for the Phase Changes of Amorphous Calcium Carbonate

杉浦 悠紀^{1*}; 小沼 一雄²; 山崎 淳司¹
SUGIURA, Yuki^{1*}; ONUMA, Kazuo²; YAMAZAKI, Astushi¹

¹ 早稲田大学創造理工学研究科地球・環境資源理工学専攻, ² 産業技術総合研究所ヒューマンライフテクノロジー研究部門
¹Department of Creative Science and Technology, Waseda University, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Central 6

アモルファス炭酸カルシウム (ACC) は、生体模擬環境下において、カルシウムと炭酸を混合した場合、初生相として出現する。この ACC を経て、後発の結晶相が形成し、ACC の構造と、後発の結晶相の多形の間には密接な関係があるということが知られている。我々は、先行研究において生体必須元素である PO₄ は、 μ M スケールの濃度でも後発の多形の種類や安定性に大きな影響を与え、生体模擬環境下における初生結晶相であるバテライトの形成を強力に抑制し、カルサイトが代わりに晶出するというを示した。この理由として、ACC 中に取り込まれた PO₄ イオンがアモルファス相の転移機構を調整しているのではないかと仮説の元、PO₄ イオンの ACC の構造及び、安定性に与える影響について、in situ の方法である紫外・可視分光法 (UV/Vis) 及び、光散乱法 (時間分割方式静的光散乱法: TR-SLS, マルチアングル型動的光散乱法: MA-DLS) を用いて検証を行った。さらに、結合状態を詳しく観察するため、ラマン分光法にて ex situ の測定を行ったほか、Ca イオン電極を用いて、ACC の存在時間の評価を併せて行った。

重炭酸緩衝により、pH \sim 8.6 の条件において、炭酸水素ナトリウム溶液と塩化カルシウム溶液を、過飽和で混合し、ACC を析出させた。PO₄ イオンは、混合時に炭酸側の溶液に任意の濃度でリン酸水素カリウムを混合することで、濃度を 0-50 μ M の間で調節した。

UV/Vis 吸光スペクトルは、PO₄ イオンを含んでいない ACC では、カルサイトに似たスペクトルを示し、PO₄ イオンの濃度が増大していくにつれ、徐々にバテライトに似たスペクトルへと変化していった。また、この傾向はラマンによるスペクトル観察においても、同様の傾向を示した。さらに、これらの分光法に加え光散乱法によって ACC の粒径及び分子量を測定したところ、PO₄ イオン濃度が増大するにつれて、溶液中に存在する ACC は、密度、粒径のいずれも増大した。イオン電極を用いて、ACC の存在時間を測定したところ、PO₄ 濃度が増大するにつれて、ACC の存在時間は指数関数的に増大していくということが示された。

PO₄ イオン存在下において、ACC はバテライトに似た構造を示し、その安定性は増大する。また、この傾向は μ M スケールの PO₄ イオンの変動でも、アモルファスの構造や安定性は大きく変動し、また後発の多形の種類も大きく変化することが考えられる。含 PO₄ ACC は、生物中において炭酸カルシウム組織が形成する場合、共存する PO₄ イオンの影響を考慮する必要性を示唆することが明らかになった。

キーワード: アモルファス, 炭酸カルシウム, リン酸, 相転移, バイオミネラリゼーション

Keywords: Amorphous, Calcium carbonate, Phosphate, Phase transformation, Biomineralization