

クエン酸存在下における高分散性カルシウムヒドロキシアパタイト微粒子の合成及び形成機構の解明

(東京理科大学理工学部¹⁾・東洋水産株式会社²⁾・東京理科大学総合研究機構³⁾ ○尾崎梓¹⁾・好田勉²⁾・安田俊隆²⁾・遠藤健司¹⁾・酒井健一³⁾・阿部正彦^{1,3)}・酒井秀樹^{1,3)}

【緒言】日本人のカルシウム不足を補うためにカルシウムの食品添加の必要性が高まっている。カルシウムはイオンの状態では苦味・酸味を呈するため粉体としての摂取が望ましい。しかし粗大な粒子の場合、食品の外観を損なうといった問題点があり、カルシウム微粒子の調製方法の確立が望まれている。一方ヒドロキシアパタイト(HAp: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)は、生体硬組織の主成分であるが、調製時に粗大な粒子として沈殿してしまう。最近当研究グループは、クエン酸をキレート剤として用いることにより、水への分散性に優れた HAp 微粒子の合成に成功した。しかし、高分散性 HAp 微粒子の形成機構は未解明である。そこで本研究では、クエン酸存在下での HAp 微粒子の形成に及ぼす種々の反応条件の影響を精査及び、高分散性微粒子の形成機構の解明を目的とした。

【実験】ガラス容器に超純水を加え、所定量の水酸化カルシウム、クエン酸、リン酸を攪拌しながらこの順に加えた。この混合水溶液に水酸化カリウムを添加することにより pH を調整後、48 時間熟成して粒子を得た。

【結果と考察】調製条件の最適化より、pH 7、熟成温度 45℃、クエン酸濃度 100 mM の時に約 20 から 50 nm の高分散 HAp 粒子が得られた。クエン酸添加量増加により HAP の結晶性が低下していたことから、クエン酸の添加は HAP の結晶成長ならびに粒子の凝集を抑制し、高分散性粒子の形成に寄与すると考えられる。さらに、クエン酸の添加により粒子表面の電荷は正から負へと変化していた。以上より、クエン酸はカルシウムと結合して $\text{Ca}(\text{cit})^-$ などの負電荷を有するキレートを形成し、このキレート及びクエン酸イオンが HAp の結晶成長を抑制するとともに、形成した HAp 表面へ吸着して負電荷を付与し、高分散性の微粒子が得られていることが示唆された。

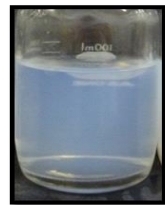


Fig.1 Appearance of suspension

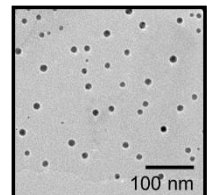


Fig.2 TEM image of suspension

Preparation and formation mechanism of calcium hydroxyapatite nanoparticles dispersible in water

A.Ozaki¹, T. Yoshida², T. Yasuda², T. Endo¹, K. Sakai³, M. Abe^{1,3}, and H. Sakai^{1,3}(Tokyo Univ. of Sci., j7212625@ed.tus.ac.jp)

We report the synthesis of ultra-small HAp particles dispersible in water with the aid of citrate acid as a chelation agent. In addition, we studied the effects of various reaction conditions on the size and morphology of the HAp particles and discuss the formation mechanism of the well dispersed particles. Highly dispersible HAp suspensions with bluish white appearance were obtained at pH 7, aging temperature at 45℃, and citric acid concentration at 100 mM. The negatively charged Ca^{2+} /citrate chelate contributes to the formation of well dispersed HAp particles by not only decreasing the crystal growth of HAp particles, but also by adsorbing to the surface of HAp to give enough negative charge.
