魚鱗水酸アパタイトの針状結晶への変換[†]

澤 洋 征* 角 早 苗**
竹 中 敦 司** 青 木 薫*

Conversion of Hydroxyapatite Contained in Fish Scales to Needle-Like Crystals

by

Hiroyuki SAWA*, Sanae SUMI**, Atsushi TAKENAKA**
and Kaoru AOKI*

Hydroxyapatite(HAp) contained in fish scales was dissolved in citric acid solution and needle-like HAp crystals were synthesized hydrothermally. In this case, heating for a period of more than 4 hours at 200°C was necessary to obtain the needle-like crystals. Size of the crystals was 1.6-3.1μm long, 0.07-0.2μm thickness and 10-41 aspect ratio. These crystals gathered mutually and formed fan-shaped lump.

Key words: Fish scales, Hydroxyapatite, Needle-like crystal, Hydrothermal synthesis

1 緒 言

水酸アパタイト (HAp) は、生体材料、カラム充填材、重金属除去材料など多方面で利用される機能性材料である。我々は、魚鱗の有効利用を念頭に置いて、現在までに魚鱗からの HAp の分離¹⁾とその重金属除去特性²⁾を検討した。さらに、カラム法でメッキ廃液中の重金属イオン除去への魚鱗起源 HAp の使用を試みたが、フィルターの目詰まりを起こし実用に耐えなかった。

魚鱗中の HAp に関する結晶学的な研究は少なく、その形態ははっきりしないが、動物体の骨に含まれる HAp が、結晶化度 60% 程度³⁾の棒状あるいは矩形板状の微細結晶^{4), 5)}であることからみて、魚鱗中の HAp もこれとほぼ同様で、微細な結晶であるものと思われる。既報の熱アルカリ水溶液処理¹⁾によって得られる HAp 粉体は、これら微細な粉体の凝集した 2 次粒子であり、カラム中で分散するため目詰まりが起こるものと考えられる。

本報告では、以上のような状況を改善するためペーパーフィルターとの複合を目指し、水酸アパタイトの針状結晶合成に関する吉村らの報告^{6)~9)}を参考に、魚鱗中の HAp をクエン酸によって溶解し、オートクレーブ中で水熱処理を行う方法で針状結晶への変換を試みた。

2 実 験 方 法

水洗し十分乾燥させた養殖真鯛の鱗 20g を 1M のクエン酸水溶液 1000ml に 60°C で 24 時間浸漬し、HAp を溶解後、残渣と溶液をろ別した。得られたろ液の pH を濃アンモニア水を用い、アスペクト比の大きな針状結晶が得られると報告されている酸性側 (pH = 4 ~ 6)⁶⁾に調整し、テフロン製オートクレーブ中に入れ、処理温度およ

び時間を 160 ~ 200°C, 2 ~ 4 時間で水熱処理した。得られた固体粉末をろ別し、水洗・乾燥後、X 線回折、電子顕微鏡観察、KBr 錠剤法による赤外吸収スペクトル測定で評価を行った。また、得られた HAp 結晶の Ca/P 比を EDTA 滴定の変法¹⁰⁾で決定した。

3 実験結果および考察

pH = 4 では、いずれの処理時間においても HAp は得られず、主にモネタイト (CaHPO₄) が生成した。pH = 5 の場合には、180°C で 2 時間以上処理を行うと塊状の HAp が生じた。

Fig. 1 および Fig. 2 に pH = 6, 200°C の条件下で 4 時間処理した場合に得られた針状結晶の電子顕微鏡写真と X 線回折図形を示す。また、Fig. 3 にその赤外吸収スペクトルを示す。得られた粉体は、長さ 1.6 ~ 3.1μm, 太

Fig. 1. SEM image of needle-like crystals obtained by hydrothermal synthesis at 200°C, 4 hours, pH = 6.

[†] 原稿受理 平成 11 年 1 月 28 日 Received Jan. 28, 1999

* 正 会 員 米子工業高等専門学校物質工学科 〒683-8502 米子市彦名町, Dept. of Mat. Sci., Yonago National College of Tech., Hikona-cho, Yonago, 683-8502

** 米子工業高等専門学校物質工学科 〒683-8502 米子市彦名町, Dept. of Mat. Sci., Yonago National College of Tech., Hikona-cho, Yonago, 683-8502

Fig. 2. XRD pattern of needle-like crystals obtained.

Fig. 3. IR spectra of needle-like crystals obtained.

さ $0.07 \sim 0.2 \mu\text{m}$, アスペクト比 $10 \sim 41$ の針状結晶が扇状に複数集合した形状をしており, HAp 単独相でわずかに炭酸根を含有することがわかる. また, Ca/P 比は 1.60 でカルシウム欠損型炭酸含有アパタイトであることが明らかになった. 処理時間を 4 時間以下に設定すると針状 HAp は得られず, 主に塊状の HAp が得られた.

吉村らにより報告されているカルシウム錯体—リン酸系を出発原料とした合成の場合^{6)~9)}では, 200°C , 1 時間の水熱処理により, 長さ $30 \mu\text{m}$, 太さ $1 \mu\text{m}$ 程度, アスペクト比がおおよそ 30 の結晶が得られている. それに対し, 本研究の場合, 針状結晶を得るには 4 時間以上の水熱処理が必要で, さらに大きさも他の報告の $1/10$ 程度のものしか得られなかった. これは, 魚鱗から HAp 成分を溶解する際に, コラーゲンの加水分解によって生じるグリシンなどのアミノ酸が同時に溶解し, Ca^{2+} と安定なアミノカルボン酸キレートを生成することに起因するも

のと考えられる. クエン酸は, 200°C 程度に加熱すると分解するが, アミノ酸はクエン酸と比較して安定であり分解が起こりにくい. 従って, Ca^{2+} の放出が抑制され結晶成長を阻害するものと考えられる.

また, 吉村らの得ている針状結晶は, 結晶が単独で存在しているのに対し, 今回得られた結晶は多数の針状結晶が扇形に集合した形態をとっている. この原因はいまのところ不明であるが, 溶液中のアミノ酸の寄与によるものである可能性がある.

4 結 言

魚鱗に含まれる HAp を直接クエン酸溶解し, 水熱処理することにより, 長さ $1.6 \sim 3.1 \mu\text{m}$, 太さ $0.07 \sim 0.2 \mu\text{m}$, アスペクト比 $10 \sim 41$ の HAp 針状結晶が得られた. この場合, 針状結晶を得るためには, 200°C で 4 時間以上の水熱処理が必要であることが明らかになった. カルシウム錯体—リン酸系のみを出発原料とした合成の場合に比べてより長い処理時間を要するが, これは魚鱗中のコラーゲンの加水分解により生じ, 溶液中に溶解したアミノ酸が Ca^{2+} と安定なアミノカルボン酸キレートを生成し, 結晶成長を阻害することによるものと考えられる.

参 考 文 献

- 1) 澤 洋征, 鳥井 保, 中田北斗, 松本浩太, 青木 薫, 材料, **45**, 455 (1996).
- 2) 青木 薫, 中田北斗, 松本浩太, 澤 洋征, 材料, **46**, 1009 (1997).
- 3) N. Matsushima, M. Tokita and K. Hikichi, Biochem. Biophys. Acta, **883**, 574 (1986).
- 4) N. Matsushima, M. Akiyama and Y. Terayama, J. Appl. Phys., **21**, 186 (1982).
- 5) W. Traub, T. Arad and S. Weiner, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **86**, 9822 (1988).
- 6) 吉村昌弘, 須田洋幸, 岡本健吾, 井奥洪二, 日本化学会誌, **10**, 1402 (1991).
- 7) 吉村昌弘, 須田洋幸, 化学工業, **9**, 718 (1993).
- 8) M. Yoshimura, H. Suda, K. Okamoto and K. Ioku, J. Mater. Sci., **29**, 3399 (1994).
- 9) W. Suchanek, H. Suda, M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura, J. Mater. Res., **10**, 52 (1995).
- 10) 上野景平, “キレート滴定”, p.203 (1989) 南江堂.