植物細胞中の 3 種類のシュウ酸カルシウム水和物の動態

(1990 年 8 月 13 日 受理)

石 井 裕 子

シュウ酸カルシウムは水溶液中で一般には一、二、または三水和物の混合物沈殿として生成する。高温では一水和物のみが生成するが、本研究によれば少量のクエン酸あるいはリンゴ酸ナトリウムの共存の下で二水和物のみが生成し、やや多量のクエン酸またはリンゴ酸ナトリウムの共存の下で三水和物のみが生成した。シュウ酸カルシウム一水和物の溶解度は 6×10^{-5} M 程度で二水和物および三水和物が一水和物よりやや大きい。一水和物の溶解度は 100°C ではわずかに大きくなった。シュウ酸カルシウムの一、二および三水和物沈殿の形態はそれぞれ長い六角形板状、八面体および平行四辺形板状である。二および三水和物は不安定で水中で約 10 分煮沸すると一水和物に転移した。シュウ酸カルシウム一水和物沈殿の結晶核は誘導時間の測定から $\text{Ca}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と推定できた。シュウ酸カルシウム一水和物および二水和物は植物の葉または茎に見いだされたものと沈殿粒子との形態を比較し、また X 線回折によって同定できた。植物中のシュウ酸カルシウム結晶は極めて安定で一水和物に変化するには 1 時間以上煮沸することが必要であった。

1 緒 言

シュウ酸カルシウムはカルシウムの重量分析^{1)~3)}および容量分析⁴⁾に応用されている。シュウ酸カルシウム沈殿を室温で生成すると、一、二、および三水和物の混合物が生成することがある⁴⁾⁵⁾。沸点近い高温では一水和物が生成する^{4)~8)}。従来の研究では一水和物は高温の溶液中で純粋に生成されたが、二および三水和物は混合物としてのみ得られている。純粋な水和物を得る試みはなされてはいるが、カルシウムとシュウ酸の試薬濃度と反応時の pH および反応温度などをのみに注目して検討されてきた⁹⁾。またシュウ酸カルシウムを重量分析のための常法および PFHS 法によって純粋かつ粗大な沈殿を得る研究はなされているが、生成する沈殿は一水和物であった^{9)~11)}。天然の鉱物としてシュウ酸カルシ

ウムが見つかりおり結晶解析は鉱物で行われた。一水和物としては whewellite¹²⁾ 二水和物としては weddellite^{13)~18)} として天然に存在している。また植物の葉や茎に存在するシュウ酸カルシウムは純粋な一または二水和物で、ホウレンソウ中にのみ両者が混合して存在していることが判明した^{19)~21)}。さらに尿結石患者の尿中に存在するシュウ酸カルシウムは二水和物である¹⁸⁾。シュウ酸カルシウム三水和物は天然には存在せず濃厚な試薬から室温で生成されたようである⁵⁾²²⁾²³⁾。今回シュウ酸カルシウムの一、二、および三水和物を有機酸塩を共存させて沈殿として純粋に生成する方法を開発したので、生成法および沈殿の性質について、植物中から抽出したシュウ酸カルシウム結晶と比較しながら述べる。

- 武庫川女子大学家政学部, 663 西宮市池開町
- 1) F. P. Treadwell, W. T. Hall, "Analytical Chemistry", Vol. II, p. 92 John Wiley & Sons Inc., New York (1935).
 - 2) 石橋雅義, "定量分析実験法", 富山房 (1987) p. 186, p. 402.
 - 3) 阿藤 質, "分析化学", 培風館 (1987) p. 290.
 - 4) H. A. Raitinen, "Chemical Analysis, An Advance Text and Reference", McGraw Hill, New York, N. Y. (1960) p. 117, p. 194.
 - 5) E. B. Sandell, I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, **37**, 153(1933).
 - 6) 綿抜邦彦, "分析化学", サイエンス社 (1987) p. 32.
 - 7) C. Duval, "Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier Press, Houston, Tex. (1953).
 - 8) 藝目清一郎, "重量分析化学", 共立 (1965) p. 113.
 - 9) L. Gordon, M. L. Salutsky, H. H. Willard, "Precipitation from Homogeneous Solution", John Wiley, New York, N. Y. (1959) p. 52.

- 10) L. Gordon, H. F. Wroczynski, *Anal. Chem.*, **24**, 25 (1976).
- 11) K. Takiyama, T. Kozen, *J. Electron Microsc.*, **25**, 25 (1976).
- 12) P. B. Leavens, *Am. Mineral.*, **53**, 455(1968).
- 13) F. A. Benmister, M. H. Hey, *Discovery Repts.*, **13**, 60 (1936).
- 14) G. Cocco, *Natur. Rend.*, **31**, 292(1961).
- 15) C. Sterling, *Science*, **146**, 518(1964).
- 16) C. Sterling, *Acta Crystallogr.*, **18**, 917(1965).
- 17) C. O. Hutton, *Mineral Mag.*, **34**, 256(1965).
- 18) E. L. Prien, C. Frondel, *J. Urology*, **57**, 949(1947).
- 19) Y. Ishii, K. Takiyama, *J. Electron Microsc.*, **38**, 423 (1989).
- 20) Y. Ishii, *Chem. Express*, **5**, 213(1990).
- 21) 石井裕子, 滝山一善, 分析化学, **39**, 145(1990).
- 22) L. Walter-Levy, Laniepece, J.: B 303 *Compt rend Acad Sci.*, **254** T, 1073(1962).
- 23) T. Pobequin, *Ann. Sci. Nat., Bot.*, **10**, 29(1954).

2 実 験

2.1 シュウ酸カルシウム沈殿の生成

200 cm³ ビーカー中で水 40 cm³, pH 7 の緩衝液 (0.66 M 酢酸ナトリウムに少量の酢酸を加えて作製) 20 cm³, 0.05 M (M = mol·dm⁻³) シュウ酸 20 cm³ を混合し, これにクエン酸ナトリウムまたはリンゴ酸ナトリウムを 0~2 g 加え, 80~90°C または室温 (10~30°C) でかきまぜながら 0.05 M 塩化カルシウム溶液 20 cm³ を滴下数が数えられる程度で速度で滴下して加えて沈殿を生成した。沈殿は約 30 分静置後濾紙で濾過し, 水洗した。

沈殿は少量を走査型電子顕微鏡用試料台にとり, Au-Pd スパッターコティングして観察し, 別に X 線回折分析した。

2.2 植物中のシュウ酸カルシウム粒子

植物の葉を洗浄後細断し, 水とともに調理用ミキサー中で解砕後, ガーゼで濾過し, さらにガーゼ上の残留物に強く水を吹きかけて粒子を下に落とした。結晶粒子および細断された繊維状物質を含む濾液は約 30 分静置後上部の液を注意深く流し, さらに洗浄瓶から静かに水を吹きかけて繊維状物質を流しだして下部に沈んだ結晶粒子を小ビーカーに採取した。粒子は上と同様に処理した。

3 結 果

3.1 沈殿の組成

室温で乾燥した 100~150 mg のシュウ酸カルシウム沈殿を 3 M 硫酸約 10 cm³ に加熱して溶かし, 水で希釈して 100 cm³ とし, その内 20 cm³ を採って EDTA 滴定してカルシウムを, 過マンガン酸滴定してシュウ酸を測定し, 沈殿中のカルシウムとシュウ酸の存在量を求めた, さらにこれらの測定値から結晶水のモル数を計算した。結果を表 1 に示す。

種々の条件で生成した沈殿の X 線回折図を図 1 に示す。

これらの結果, 高温で生成したシュウ酸カルシウム沈殿は一水和物, 2.1 に示した方法で, クエン酸ナトリウムまたはリンゴ酸ナトリウムを 0.5 g 加えて約 30°C で生成した沈殿は二水和物, クエン酸ナトリウムまたはリンゴ酸ナトリウムを 1~2 g 加えて約 10°C で生成した沈殿は三水和物となることが判明した。いずれの結晶も混合物ではなく単一の沈殿であった。

一方植物のうち, アカザ, ベゴニア, ホウレンソウ, アロエ, リュウゼツラン, その他多くの植物の葉, またモミ, ツバキなど木の幹の表皮内側のコルク層から分離したシュウ酸カルシウム結晶の一部についての分析結果を表 2 に, X 線回折の結果を図 1 中

Fig. 1 X-Ray diffraction diagrams of calcium oxalates precipitated in aqueous solution and isolated from plants

- a : Precipitate prepared at 80°C
- b : Precipitate prepared in the presence of 0.5 g sodium malate at 30°C
- c : Precipitate prepared in the presence of 1.5 g sodium citrate at 10°C
- d : Crystals isolated from goose foot
- e : Crystals isolated from begonia
- f : Crystals isolated from spinach
- g : Crystals isolated from agave
- h : Crystals isolated from stem of fir
- i : Standard calcium oxalate monohydrate taken from ASTM card 20-231
- j : Standard calcium oxalate dihydrate taken from ASTM card 17-541
- k : Standard calcium oxalate trihydrate taken from ASTM card 20-232

Table 1 Content of water of crystallization in calcium oxalate precipitates measured by the titration of calcium and oxalate

Precipitation		Precipitate taken/mg	Measured		Calculated H ₂ O/mmol
Reaction temp.	Added by		Ca/mmol	C ₂ O ₄ /mmol	
80°C		141.3	0.9644	0.9588	1.004
30°C	NaCit ^a 0.5 g	99.4	0.5972	0.6001	1.261
30°C	NaMal ^b 0.5 g	146.2	0.8877	0.8917	1.789
10°C	NaCit 1.5 g	111.8	0.6056	0.6190	1.837
10°C	NaMal 1.5 g	113.1	0.6087	0.6203	1.894

a) NaCit : sodium citrate.

b) NaMal : sodium malate.

Table 2 Analysis of calcium oxalate crystals isolated from goose foot, camellia, aloe, agave and begonia

Plant	Crystal taken/mg	Measured		Calculated H ₂ O/mmol
		Ca/ mmol	C ₂ O ₄ / mmol	
Goose foot	254.9	1.77	1.72	1.79
Camellia	103.7	0.766	0.692	0.672
Aloe	110.7	0.723	0.748	0.880
Agave	120.9	0.811	0.836	0.823
Begonia	109.7	0.708	0.635	1.40

に示した。ベゴニアおよび木立ベゴニアから分離した結晶のみが二水和物で、アカザおよびその他多くの植物から分離した結晶は一水和物と判明した。なおハウレンソウから分離したシュウ酸カルシウム結晶のみが一水和物と二水和物の混合物であった^{19)~21)}。

3.2 シュウ酸カルシウム沈殿の溶解度

シュウ酸カルシウム一水和物の溶解度積は 4×10^{-9} である²⁴⁾ から溶解度は 6.32×10^{-5} M となる。この飽和溶液のイオン強度は $\mu = 2.53 \times 10^{-4}$ で、活量係数は次のように求められる。

$$\log f_1 = \frac{0.5 Z_1 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = 0.0313 \quad (1)$$

$$f_1 = 0.93 \quad (2)$$

したがって活量積 K_{sp} は

$$K_{sp} = K_{sp} \times f_{Ca} \times f_{C_2O_4} = 3.46 \times 10^{-9} \quad (3)$$

となる。

一方、シュウ酸の酸解離定数は $K_1 = 10^{-1.271}$, $K_2 = 10^{-4.266}$ であり²⁵⁾, α_2 を全シュウ酸中の $C_2O_4^{2-}$ の割合とすれば、

$$\alpha_2 = \frac{[C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]} \quad (4)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (5)$$

となる。C をシュウ酸の全濃度とすれば

$$C = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] \quad (6)$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}]\alpha_2 C \quad (7)$$

となる。今種々の pH におけるシュウ酸カルシウム一水和物の溶解度を SM とすれば

$$S = [Ca^{2+}] = C \quad (8)$$

であり、 K'_{sp} を次のように定義すれば

$$K'_{sp} = [Ca^{2+}]C$$

$$K'_{sp} = \frac{K_{sp}}{\alpha_2} \quad (9)$$

$$S = \sqrt{K'_{sp}} \quad (10)$$

となり、これから種々の pH で計算したシュウ酸カルシウムの溶解度曲線は図 2 のようになった。

沈殿法で生成したシュウ酸カルシウムの一、二および三水和物

Fig. 2 Solubility curve of calcium oxalate monohydrate calculated at various pH's

○: Solubility of calcium oxalate monohydrate measured in buffered solution

を汙過洗浄純水中に懸濁し、25°C で数日間放置し、上澄み液をメンブランフィルター（ポアサイズ 0.45 μ m, アドバンテックトーヨー製造）で汙過し、汙液中のシュウ酸の濃度をイオンクロマトグラフィー（DIONEX イオンクロマトグラフ 2000 i/SP を使用）で測定して溶解度を求めた。なお一水和物および二水和物については 100°C における溶解度も求めた。結果を表 3 に示す。

シュウ酸カルシウムの溶解度は水和水の増加とともにわずかに増大した。また一水和物の 100°C における溶解度は 25°C にくらべてわずかに増大したに過ぎなかった。なお、二水和物および三水和物では 100°C で煮沸すればすべて一水和物に変化するので無意味である。

シュウ酸カルシウム一水和物沈殿を pH 3, 5, 7 および 9 の各緩衝液中に懸濁し、数日放置後溶解度を測定した。緩衝液のイオン強度は約 0.065 とほぼ一定とした。正確な pH の測定値と溶解度を表 4 に示す。また溶解度を図 2 中に示す。計算された溶解

Table 3 Solubility of calcium oxalate mono-, di-, and trihydrate

Solvent	Solubility/M		
	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	CaC ₂ O ₄ ·2 H ₂ O	CaC ₂ O ₄ ·3 H ₂ O
Water	6.32 × 10 ^{-5a)}		
Water at 25°C	6.0 × 10 ⁻⁵ ± 0.2 × 10 ⁻⁵	8.0 × 10 ⁻⁵ ± 0.3 × 10 ⁻⁵	9.9 × 10 ⁻⁵
Water at 100°C	8.1 × 10 ⁻⁵		

a) Calculated from the solubility product shown in Kagakubinran²⁴⁾.

Table 4 Solubility of calcium oxalate monohydrate in buffered solution

pH	Solubility/M
3.2	3.2 × 10 ⁻⁴
5.1	1.3 × 10 ⁻⁴
7.0	8.3 × 10 ⁻⁵
9.0	6.6 × 10 ⁻⁵

24) 日本化学会編, “化学便覧, 改定 2 版”, 丸善 (1975) p.800.

25) 日本化学会編, “化学便覧, 改定 2 版”, 丸善 (1975) p.995.

度よりやや増大しているのがわかる。

アカザおよびベゴニアから分離したシュウ酸カルシウム結晶も水中における溶解度を測定したところ、アカザから取り出したシュウ酸カルシウム一水和物は 2.5×10^{-6} M ベゴニアから取り出したシュウ酸カルシウム二水和物は 4.4×10^{-6} M でいずれも水にはほとんど溶解しないことが判明した。

3.3 二および三水和物の煮沸による変化

シュウ酸カルシウムの二水和物および三水和物を生成して濾過、洗浄後沈殿をビーカーに入れ、沸騰水を加えて 10 分間煮沸すると、X線回折的にすべて一水和物となった(図3)。一水和物は煮沸に対して安定であった。

一方、木立ベゴニアから取り出したシュウ酸カルシウム結晶を沸騰水中に入れ、30 分および 1 時間煮沸したところ、30 分では二水和物と一水和物の混合物となり、1 時間煮沸するとすべて一水和物となった(図3)。30 分煮沸した後の結晶中の二水和物の割合を次のようにして求めた。

シュウ酸カルシウム結晶中の一水和物と二水和物の割合をX線回折的に測定する基準物質として、アカザから分離したシュウ酸カルシウム一水和物とベゴニアから分離したシュウ酸カルシウム二水和物を用いた。沈殿法で生成したシュウ酸カルシウムの一水和物は安定であるが、二水和物は不安定で基準物質としては不適当である。ベゴニアまたは木立ベゴニアから分離した結晶は極めて安定で2年間室温で保存した後も変化は認められなかった。

アカザおよびベゴニアから分離抽出して室温で乾燥したシュウ酸カルシウム一水和物および二水和物を、25:75, 50:50, および 75:25 の割合で混合してめのう乳鉢で十分に摩砕混合してX線回折分析した。シュウ酸カルシウム一水和物の(202)の反射($2\theta=30.1^\circ$, $d=2.966\text{\AA}$)強度と、シュウ酸カルシウム二水和物の(411)の反射($2\theta=32.3^\circ$, $d=2.775\text{\AA}$)強度との比を測定し、混合割合と強度比の間に直線関係を得、これを検量線として用いた。ホウレンソウから分離した結晶、ベゴニアから分離した結晶を30分間煮沸したもの、およびシュウ酸カルシウム二水和物として生成した沈殿を1か月間室温で放置した結晶などについてX線回折して上述の2種の反射線の強度比から二水和物の割合を求めて表5に示した。このようにアカザから抽出したシュウ酸カルシウム一水和物およびベゴニアから抽出したシュウ酸カルシウム二水和物はそれぞれ単一かつ純粋な化合物であり上記のような基準物質として使用することができるとわかった。

3.4 シュウ酸カルシウムの形態

シュウ酸カルシウムの一、二および三水和物沈殿の各単粒子の形態は図4に示すようにそれぞれ長めの六角形板状粒子(a)、八面体粒子(b)、平行四辺形板状粒子(c)であり、いずれもそれぞれの単粒子の凝集体(光学顕微鏡で針先でつくと容易に単粒子に分かれる)もしくは中心から樹枝状成長した塊状粒子(以下両者を合わせて凝集体と称す)を含んでいた。二および三水和物を水中で煮沸すると、形態およびX線回折により容易に一水和物に変化することがわかった(d), (e)。

植物中のシュウ酸カルシウムは植物の種類によって形態が定まっており、図4中に示すようにアカザ中の結晶は一水和物で長い六角形板状体の凝集粒子²⁶⁾(f)、ベゴニアおよび木立ベゴニア

Fig. 3 X-Ray diffraction diagrams of calcium oxalate crystals boiled in water

- a : Calcium oxalate dihydrate prepared in the presence of 0.5 g sodium citrate at 30°C
- b : Changed crystals from those shown in (a) after boiling in water for 10 min
- c : Calcium oxalate trihydrate prepared in the presence of 1.5 g sodium citrate at 10°C
- d : Changed crystals from those shown in (c) after boiling in water for 10 min
- e : Calcium oxalate crystals isolated from begonia lucerna
- f : Change crystals from those shown in (e) after boiling in water for 30 min
- g : Change crystals from those shown in (e) after boiling in water for 60 min
- h : Standard calcium oxalate monohydrate
- i : Standard calcium oxalate dihydrate
- j : Standard calcium oxalate trihydrate

Table 5 Percentage of calcium oxalate dihydrate in sample crystals

Sample	Percentage of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Crystals from salad spinach	100
Crystals from spinach on the market	58
Crystals from begonia after boiling for 30 min	43
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipitate after standing for a month	27

中の結晶は二水和物で八面体粒子とその凝集体粒子(g)をそれぞれ含んでいた。なおベゴニアから分離した結晶を水中で1時間以上煮沸するとようやく図4hに示すように一水和物に変わった。アロエ、リュウゼツラン、アジサイ、スイセンなどに含まれるシュウ酸カルシウム結晶は針状で一水和物と考えられる。(i,

26) 植物中の塊状粒子は双晶や樹枝状成長したもので簡単には単粒子に分離しない。

Fig. 4 Scanning electron micrographs of calcium oxalate precipitates and crystals isolated from several plants

- a : Precipitate prepared at 80°C ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- b : Precipitate prepared in the presence of 0.5 g sodium malate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)
- c : Precipitate prepared in the presence of 1.5 g sodium citrate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)
- d : Changed crystals from calcium oxalate dihydrate after boiling in water for 10 min
- e : Changed crystals from calcium oxalate trihydrate after boiling in water for 10 min
- f : Calcium oxalate monohydrate crystals isolated from goose foot
- g : Calcium oxalate dihydrate crystals isolated from begonia
- h : Changed crystals from those shown in (g) after boiling in water for 60 min
- i : Calcium oxalate monohydrate crystals isolated from aloe
- j : Calcium oxalate monohydrate crystals isolated from agave
- k : Calcium oxalate monohydrate crystals isolated from stem of fir
- l : Calcium oxalate monohydrate crystals isolated from cherry tree

j)。モミ、ウメ、サクラ、ツバキ、など樹木の表皮の内側に多く含まれるシュウ酸カルシウム結晶は一水和物で凝集体である (k, l)。

3.5 シュウ酸カルシウム一水和物沈殿の結晶核発生および成長

難溶性塩の構成イオンを混合すると、それらがある濃度以下では沈殿発生に誘導期間が現れる。誘導期間の研究から結晶核の発

生について経験的な説が出された²⁷⁾。沈殿発生前の過飽和溶液の初期濃度 C_0 と誘導期間 t_1 との間に次の関係がある²⁸⁾²⁹⁾。

- 27) J. A. Christiansen, A. E. Nielsen, *Acta Chim. Scand.*, 5, 673 ; 674(1951).
- 28) F. R. Duke, L. M. LaMer, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1443(1954).
- 29) D. H. Klein, L. Gordon, *Talanta*, 1, 334(1958).

Table 6 Induction periods at various supersaturated concentrations of calcium oxalate monohydrate precipitate

Initial conc. of Ca^{2+} and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$I.P.$	pH 3			pH 5		
		$\log \sqrt{\frac{I.P.}{K_{sp}^0}}$	T_a /s	$\log T_a$	$\log \sqrt{\frac{I.P.}{K_{sp}^0}}$	T_a /s	$\log T_a$
2.8×10^{-3}	7.84×10^{-6}	1.28	350	2.54	1.24	7	0.85
2.6×10^{-3}	6.76×10^{-6}	1.24	780	2.89	1.21	18	1.26
2.4×10^{-3}	5.76×10^{-6}	1.21	1140	3.06	1.18		
2.2×10^{-3}	4.84×10^{-6}	1.17	1260	3.10	1.14		
2.0×10^{-3}	4.00×10^{-6}	1.13			1.10	81	1.91
1.8×10^{-3}	3.24×10^{-6}	1.08			1.05	117	2.07
1.6×10^{-3}	2.56×10^{-6}	1.03			1.00	249	2.40
1.4×10^{-3}	1.96×10^{-6}	0.98			0.942	396	2.60

Initial conc. of Ca^{2+} and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$I.P.$	pH 7			pH 9		
		$\log \sqrt{\frac{I.P.}{K_{sp}^0}}$	T_a /s	$\log T_a$	$\log \sqrt{\frac{I.P.}{K_{sp}^0}}$	T_a /s	$\log T_a$
2.8×10^{-3}	7.84×10^{-6}	1.15	5	0.70	1.38	6	0.76
2.6×10^{-3}	6.76×10^{-6}	1.12	15	1.18	1.35	12	1.08
2.4×10^{-3}	5.76×10^{-6}	1.08	21	1.32	1.32	45	1.65
2.2×10^{-3}	4.84×10^{-6}	1.04	62	1.79	1.28	30	1.48
2.0×10^{-3}	4.00×10^{-6}	1.00	72	1.86	1.24	46	1.66
1.8×10^{-3}	3.24×10^{-6}	0.96	159	2.18	1.19	105	2.02
1.6×10^{-3}	2.56×10^{-6}	0.90	255	2.41	1.41	228	2.36
1.4×10^{-3}	1.96×10^{-6}	0.85	499	2.06	1.08	300	2.48

$$C_0^{p-1}t_1=k \quad (11)$$

いま T_a を一定割合の溶質が析出したとき、すなわち沈殿が生成し始めるまでの時間、 s を結晶核の発生速度とすれば、

$$s=k_p C^p \quad (12)$$

となり、積分した形は

$$T_a C_0^{p-1} = k_a \quad (13)$$

となる。 T_a は t_a と同様と考えられ、誘導時間は一定数 p のイオンから結晶核が生成するまでの時間と考えられる。(13) 式の両辺の対数をとると

$$\log T_a = \log k_a - (p-1) \log C_0 \quad (14)$$

となり、 $\log C_0$ に対して $\log T_a$ をプロットすると直線となり、その傾斜から $p-1$ が求められる。従来 p の値として、塩化銀で^{52,9)}、硫酸バリウム³¹⁾および硫酸鉛³²⁾で7、カドミウムおよび8-キノリノールの亜鉛塩で4³³⁾、8-キノリノールの鉛塩で3³⁴⁾という値が得られている。

今回の実験では、 C_0 として過飽和濃度を用い、イオン積 ($I.P.$) を見かけの溶解度積 K_{sp}^0 で除した値の平方根とした。実験は200 cm³ ビーカーに中水 40 cm³、緩衝液³⁵⁾ 20 cm³、一定濃度シュウ酸 20 cm³ を採り、これにシュウ酸と同濃度のカルシウム溶液

20 cm³ を加えてかきまぜ、直ちに平間光電分光光度計を用いて600 nm で2~5秒ごとに透過度を測定した。この際緩衝液のイオン強度 μ が一定ではなく、pH 3 で0.063、pH 5 で0.077、pH 7 で0.13、pH 9 で0.030であった。 K_{sp}^0 は K_{ap} と活量係数から次式で求めた。

$$K_{sp}^0 = \frac{K_{ap}}{f_{\text{Ca}} f_{\text{C}_2\text{O}_4}} \quad (15)$$

実験に使用したカルシウムおよびシュウ酸の初濃度、イオン積、各 pH における過飽和度、誘導期間などの関係を表6に示す。また各 pH における過飽和度の対数と誘導時間の関係を図5に示す。図5に示したように何れの pH においても、またイオン強度が変化しても同一傾斜の直線関係が得られ、 $(p-1)$ は6となり、したがって p は7となった。7番目のイオンがシュウ酸カルシウム沈殿の核発生の速度決定イオンとなり、結晶核の大きさとしては $\text{Ca}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ の水和物³⁶⁾と推定した。結晶核を構成するイオンの数は結晶の単位格子中のイオン数にほぼ等しいといわれている²⁹⁾。シュウ酸カルシウムの一水和物の単位格子中の分子数は4³⁷⁾なので、今回得られた核の大きさはほぼ妥当なものと考えられる。

- 35) pH 3: 酢酸ナトリウム 13.6 g を 400 cm³ の水に溶かし 6 M 塩酸 8.6 cm³ 添加. pH 5: 酢酸ナトリウム 18.0 g を 400 cm³ の水に溶かし 17 M 酢酸 2.7 cm³ 添加. pH 7: 酢酸ナトリウム 36.0 g を 400 cm³ の水に溶かし少量の酢酸を添加. pH 9: 塩化アンモニウム 2.14 g を 400 cm³ の水に溶かし 15 M アンモニア 1.4 cm³ 添加.
- 36) 沈殿生成前の溶液中の各イオンは水和しており、水和状態のまま個々のイオンは沈殿生成の反応をして沈殿状態となったときは水和物は一定割合の結晶水となるものと考えられる.
- 37) ASTM card 20-231.

30) L. Gordon, D. H. Klein, T. H. Walnut, *Talanta*, 3, 117; 187(1959).

31) V. K. LaMer, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1270(1952).

32) 滝山一善, 山田ゆきえ, 古川治美, 分析化学, 18, 728 (1969).

33) 滝山一善, 幸前照美, 分析化学, 22, 291(1973).

34) 滝山一善, 谷川八千代, 幸前照美, 分析化学, 22, 532 (1973).

Fig. 5 Relation between the supersaturated concentration and the induction period for the precipitation of calcium oxalate monohydrate

核発生の後、結晶の成長につれて過飽和度は減少し平衡濃度に達する。水 40 cm³、ヘキサミン緩衝液 (20% で pH 5.3) 20 cm³、0.013 M シュウ酸 20 cm³、および 0.013 M カルシウム溶液 20 cm³ の混合溶液中のカルシウムイオンの濃度をカルシウムイオン電極法 (以下 IE と略記する) で測定してカルシウムの濃度変化を求め図 6 に示した。カルシウムイオンの減少速度は次式にしたがうと考えた。

$$-\frac{dC}{dt} = k(C_0 - C)^{2/3}(C - C_\infty) \quad (16)$$

ここに k は速度定数、 C_0 および C は初期および時間 t におけるカルシウムの濃度、 C_∞ はカルシウムの平衡濃度である³⁸⁾³⁹⁾。 C_0 の値は IE によって測定された初濃度を用いた。 $(C_0 - C)^{2/3}(C - C_\infty)$ の値を時間 t において計算し、 dC/dt は時間 t において濃度減少曲線の接線から求め、 k の値を上式から計算した。 k の値はごく初期を除いて一定の値、 8.1×10^3 となった。したがって上式は妥当なものと判断することができた。

4 考 察

4.1 二および三水和物の生成

シュウ酸カルシウム沈殿を生成するときクエン酸またはリンゴ酸ナトリウムを加えておくと、その少量のときは二水和物が、やや多量に加えると三水和物が生成した。これは水和性の強いイオンが結晶中に水を持ち込むため結晶水が増えると考えられる。クエン酸ナトリウムを加えて生成したシュウ酸カルシウム二水和物を、自然乾燥後少量の塩酸に溶かしてイオンクロマトグラフィーによって沈殿中のクエン酸を定量したところシュウ酸カルシウム二水和物 266.1 mg 中にクエン酸イオン 0.32 mg を含んでいた⁴⁰⁾。またシュウ酸カルシウム三水和物 147.6 mg 中にクエン酸

Fig. 6 Change of concentration of calcium ion during the formation of the precipitate of calcium oxalate monohydrate

イオン 0.32 mg を含んでいた。すなわち、クエン酸のような水和性の強いイオンは結晶水を導入して共沈殿すると考えられる。ただし、2.1 に述べた実験条件でクエン酸ナトリウムまたはリンゴ酸ナトリウムを 5 g 加えると、三水和物はできないで二水和物となった。多量に水和性の強いイオンを加えるとかえって水中に止まり結晶中に結晶水を多量には持ち込まないものと考えられる。なお酒石酸、ホウ酸、尿素、ブドウ糖、などを添加しても二水和物が生成することを確認してあるので酸によるのではなく添加物の水和の程度により二水和物、三水和物が生成するものと推定される。

一方、植物中のシュウ酸カルシウム結晶は植物の種類によって形態および化学組成が定まっている。これは細胞中の溶液の成分に依存すると考えられる。種々の植物の葉の中に遊離な状態で存在するイオン成分をそれぞれ 20 分煮沸して抽出し、イオンクロマトグラフィーおよび原子吸光分析で測定した結果を表 7 に示す²⁰⁾。カルシウム量を 1 とした相対量でみるとペゴニアは遊離のシュウ酸を極めて多く有しており、ホウレンソウはクエン酸およびリンゴ酸を多く有している。アカザおよびスイバはクエン酸やリンゴ酸が少ないかあるいはコハク酸を多く有している。また植物の葉をすりつぶして発生する液体の pH を測定して表 7 中に示した。ペゴニアの細胞液は強い酸性で、これも二水和物生成の原因と考えられる⁵⁾。スイバの細胞液も酸性であるが、コハク酸を多く含むことが一水和物生成の原因と考えられる。これらのことがそれぞれの植物によってシュウ酸カルシウム結晶の組成が定まる一つの原因と考えられる。実験的にもそれぞれの植物中のイオン組成と同様な組成で生成した沈殿は植物中のものと同様な結晶が得られた。ただし針状結晶については検討中である。

4.2 シュウ酸カルシウムの溶解度

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の溶解度積は 4×10^{-9} と与えられている²²⁾。溶解度としては $6.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ となる。したがって表 3 および 4 に示した今回の測定値は合理的である。なお、100°C においても溶解度はやや大きくなったのみである。したがってシュウ酸カルシウムを煮沸しても溶解消失するというようなことはない。

4.3 シュウ酸カルシウムの煮沸による変化

シュウ酸カルシウム一水和物は水中で煮沸した状態では極めて安定であるが、二および三水和物は 100°C の水中では極めて不安

38) K. Takiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 31, 944(1958).

39) 三浦政治, 大谷貞一, 日化, 77, 517(1956).

40) 石井裕子, 滝山一善, 分析化学, 39, 145(1990) に 3.2 mg のクエン酸を含むとしてあるが、0.32 mg の誤りである。

Table 7 Relative contents of several free ions in plants

	Spinach		Begonia	Garden sorrel	Goose foot	Aloe	Agave	Hydran- gea
	market	salad						
Ca	1	1	1	1	1	1	1	1
C ₂ O ₄	31.9	69	354	37.6	132	0	0	0.48
Cit ^{a)}	6.4	10	12.5	58.5	8.5	2.88	0	0
Mal ^{b)}	17.0	28.3	6.5	44.6	7.6	1.63	5.77	4.74
Suc ^{c)}	7.3	2.6	8	49.2	1.8	0	0	0
CaC ₂ O ₄ ^{d)}	H ₂ O	2 H ₂ O	2 H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
pH	6.8		1.7	2.4	6.5	5.2	4.7	
a) Citrate.								
b) Malate.								
c) Succinate.								
d) Water of crystallization.								

定で容易に一水和物に変化する。これは転移の一種であり、水中で部分的な溶解と析出をくり返して長い六角形板状結晶の一水和物に変化したと考えられる。

一方、植物体中のシュウ酸カルシウム結晶は、沈殿を十分に熟成させた状態と似ておりかなり安定である。植物体中での生成速度が極めてゆっくりしているため、生成直後の粒子と違って安定しているものと考えられる。したがって上に述べたように結晶組成分析の基準物質として使用可能である。

5 結 論

シュウ酸カルシウム沈殿には一、二および三水和物が認められるが、一水和物は高温で生成し、少量のクエン酸またはリンゴ酸

塩を加えて沈殿させると二水和物が生成し、やや多量のクエン酸またはリンゴ酸塩を加えて沈殿させると三水和物が生成した。それらの形態には特徴があり、一、二および三水和物はそれぞれ長い六角板状、八面体および平行四辺形をしている。二および三水和物は不安定で水中で煮沸すると容易に一水和物に転移した。植物体中にはシュウ酸カルシウムの一水和物または二水和物が存在し、それらの形態でいずれかを判別することができる。

本研究に対して終始ご指導とご相談くださり、またX線回折分析のお世話をして下さいました近畿大学教授西川泰治先生ならびに同大学教授平木敬三先生に深く感謝申し上げます。また本研究をご指導ご協力下さいました武庫川女子大学教授滝山一善先生に厚く御礼申し上げます。

Three Kinds of Calcium Oxalate Hydrates

Yuuko ISHII

Department of Home Science, Mukogawa Women's University;
Ikebiki-cho, Nishinomiya-shi 663 Japan

Formation and properties of calcium oxalate monohydrate, dihydrate and trihydrate were studied as compared with the calcium oxalate crystals isolated from plants. Calcium oxalate monohydrate precipitates at temperatures higher than those for the formation of calcium oxalate dihydrate and trihydrate. Calcium oxalate dihydrate and trihydrate were produced in the presence of sodium citrate or malate depending on the concentration of citrate or malate. The solubility at room temperature of calcium oxalate dihydrate or trihydrate was little greater than that of monohydrate as shown in Table 3. The solubility of calcium oxalate monohydrate slightly increased at 100°C. The shapes of single crystals of calcium oxalate monohydrate, dihydrate and trihydrate were hexagonal plates, octahedron, and parallelogram plates respectively. Calcium oxalate dihydrate and trihydrate changed to monohydrate by boiling in water for 10 min. The nucleus of calcium oxalate monohydrate was assumed to be $\text{Ca}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ from the measurement of the induction period of the precipitation. Calcium oxalate monohydrate and dihydrate were found to be present in plant leaves and trunks. Those formed in plants were very stable and they changed into monohydrate after boiling one or for several hours in water.