

# ケイ酸カルシウムセラミックスの構造制御とタンパク質吸着特性

(名古屋工業大学) ○前田浩孝・田村友幸・清水章充・小幡亜希子・春日敏宏

**Structure control of calcium silicate ceramics and its protein adsorption properties** / Hiroataka Maeda, Tomoyuki Tamura, Akimitu Shimizu, Akiko Obata, Toshihiro Kasuga (Nagoya Institute of Technology) / Tobemorite exhibited selectively basic-protein adsorption ability, compared with wollastonite and hydroxyapatite. Tobemorite incorporating phosphate species was prepared by hydrothermal reaction using an acid solution as a solvent.  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR and XRF analyses showed that phosphate species form a  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  cluster. It is clear that the cluster was introduced into the silicate double chain layer, resulting in the distortion of the tobermorite structure by first principle calculations.

問合せ先: maeda.hiroataka@nitech.ac.jp

## 【緒言】

近年、材料から溶出するケイ酸イオンやカルシウムイオンが骨芽細胞を遺伝子的に活性化させ、骨形成を促進することが報告されている[1]。これらの無機イオンを徐放する材料として、ケイ酸カルシウムセラミックスに注目している。

生体内において生体骨と材料の初期界面反応であるタンパク質吸着は材料設計する上で重要である。しかしながら、この種のセラミックスについてその特性の十分な検討がなされていない。そこで、ケイ酸カルシウムセラミックスのタンパク質吸着特性について評価し、マトリックスとしての可能性を検討した。

この種のセラミックスは溶解に伴い、炎症反応を惹起する恐れがある。ケイ酸カルシウムセラミックスの溶解性を制御することが骨修復材料として応用する際には重要となる。溶解性を制御する手法の一つとして、結晶構造を制御することが挙げられる。ケイ酸カルシウム系材料は陽イオンを用いた結晶構造制御が報告されている[2]。本研究ではケイ酸カルシウムセラミックスに存在するナノ空間を利用して、陰イオンを用いた構造制御を試みた。

## 【実験手法】

ケイ酸カルシウムセラミックスとして、ウォラストナイト( $\text{CaSiO}_3$ )、トバモライト( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )を用いた。比較材料として水酸アパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )を使用した。牛血清アルブミン(酸性)、リゾチーム(塩基性)、ミオグロビン(中性)を用いてタンパク質吸着特性を評価した。

結晶構造を制御する材料としてナノ空間を有するトバモライトを選定し、出発原料に水酸化カルシウムと石英を用いた  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系水熱反応により合成した。トバモライトに導入する陰イオンとして、骨形成に重要な役割を担うリン酸イオンに注目した。リン酸源としてリン酸水素二ナトリウムを添加するとともに、水熱反応時にリン酸カルシウムが生成することを抑制するために溶媒として塩酸を用いた。出発原料の混合比を  $\text{Ca/Si}=0.83$ 、 $\text{P}/(\text{Si}+\text{P})=0.10$  molar ratio として  $180^\circ\text{C}$ 、48 時間水熱反応後、ろ過により試料を回収し、XRD、XRF、 $^{31}\text{P}$  MAS-NMR により分析を行った。また、第一原理計算によりリン酸イオン導入トバモライトの構造を検討した。

## 【結果と考察】

ウォラストナイトは酸性タンパク質、トバモライトは塩基性タンパク質に対して高い吸着特性を示した。一方、水酸アパタイトはタンパク質の種類に依存せずに吸着した。生体内埋入初期に材料に接着する細胞接着タンパク質は塩基性であるため、トバモライトの利用は初期界面反応を促進させることが期待される。

トバモライト合成時にリン酸源や酸性溶媒を用いた場合においても、XRD パターンからトバモライトに帰属されるピークのみが新たに見られた。また、リン酸源を含まないトバモライトと比較して、トバモライトに帰属されるピークの半値幅が大きくなっており、結晶構造の歪みが推測される。XRF による組成分析の結果、得られたトバモライトにはリンが 5mol% 含有された。一方で、ナトリウムについては検出されなかった。 $^{31}\text{P}$  MAS-NMR スペクトルから、 $\text{Q}^0$  グループを形成し、かつ、クラスターを構成することが明らかとなり、電荷補償の観点から、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  クラスター構造を形成することが推測される。第一原理計算を用いて、クラスター構造を求めた結果、 $\text{D}_{3h}$  の対称性を持った構造が得られ、これをトバモライトのシリケート二重鎖層間に存在するナノ空間に導入し構造最適化した結果、クラスターは歪むものの層間領域に保持された構造となった。

## 参考文献

- [1] I. D. Xynos, et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 276 (2000) 461.
- [2] F. Ren, et al., *Acta Biomater.*, 5 (2009) 3141.