

Quarterly e-mail newsletter for

Ceramics Research Forum in Medicine, Biomimetics, and Biology

THE DIVISION

No. 58

March, 2012

Editor-in-Chief K. Teraoka, National Institute of Advanced Industrial Science and
Technology (AIST)

Associate Editor T. Miyazaki, Kyushu Institute of Technology
T. Kawai, Yamagata University

Editorial Staffs

J. Hamagami, Kurume National College of M. Neo, Kyoto University
Technology

T. Sawamura, NGK Spark Plug Co., Ltd.

S. Hayakawa, Okayama University

K. Ioku, Tohoku University

K. Ishikawa, Kyushu University

M. Kikuchi, NIMS

S. Nakamura, NIMS

M. Ohgaki, SII Nano Technology Inc.

C. Ohtsuki, Nagoya University

H. Takeuchi, HOYA Co.

N. Tomita, Kyoto University

H. Unuma, Yamagata University

Contents

1. MESSAGE & OPINION.....	3
< 巻頭言 >	
金属イオン固溶アパタイト・「惑わす材料」から「数多くの可能性を秘めた材料」へ（松本 尚之）	
2. INFORMATION ON RESEARCH & DEVELOPMENT.....	16
< 留学体験記 >	
横井太史氏（イギリス・バーミンガム大学）	（横井 太史・川井 貴裕）
< 学会参加記 >	
The 11th Asian BioCeramics Symposium	（蔵本 晃匡）
第33回日本バイオマテリアル学会大会	（中村 梢）
第 21 回無機リン化学討論会 参加報告記	（川井 貴裕）
3. INTRODUCTION OF RECENT PAPERS.....	24
< 論文紹介 >	
4. ANNOUNCEMENT.....	25
< 行事案内 >	

1. MESSAGE & OPINION

< 巻頭言 >

金属イオン固溶アパタイト 「惑わす材料」から「数多くの可能性を秘めた材料」へ

産業技術総合研究所

松本 尚之

(連絡先: matsumoto-naoyuki@nanocarbon.jp)

近年、国際会議や国内学会に参加すると金属イオン固溶アパタイトに関する研究が増加しているのを感じます。さらに、金属イオン固溶アパタイトは、私の博士課程時代の研究対象であった金属イオン固溶β型リン酸三カルシウムにも関連しているため、個人的に金属イオン固溶アパタイトの研究をリサーチする良い機会と思ったこと、および編集委員の方々に折角の機会を頂いたことから、本解説を執筆することを決意しました。もしかすると私のリサーチ不足などで間違いや認識違いがあるかもしれませんが、その部分に関してはご容赦いただければと思います。

本解説は金属イオン固溶アパタイトの研究を行ったことがない研究者に金属イオン固溶アパタイトを紹介する、もしくは研究のきっかけを提供する目的で記述したため、アパタイトの基礎から記述しています。

1. 金属イオンを固溶するアパタイト

1.1 アパタイト

アパタイトとは $M_{10}(ZO_4)_6X$ の基本組成の結晶鉱物の総称である。これまでの研究から、表 1 に示す各元素が単独あるいは 2 種類以上の組み合わせで M, ZO_4 , X の位置にそれぞれ固溶(置換)することが明らかになっている。アパタイトの中で hidroksiapatit (HAp) は、 $M=Ca$, $Z=P$, $X=OH$ の $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ で表わすことができる。

Table 1 アパタイトを構成する元素(イオン)

M site	$Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+,$ $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+},$ $Fe^{2+}, Sn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ra^{2+},$ $Fe^{3+}, Eu^{3+}, Al^{3+}, Y^{3+}, Bi^{3+}, V^{3+}, Tm^{3+}, Sb^{3+},$ Ge^{4+}, Ti^{4+}
ZO4 site	$SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HPO_4^{2-},$ $PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, VO_4^{3-}, BO_3^{3-}, CrO_4^{3-},$ $SiO_4^{4-}, GeO_4^{4-}, BO_4^{5-}$
X site	$OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-,$ O^{2-}, CO_3^{2-}, H_2O

1.2 生体材料としての金属イオン固溶アパタイト

金属イオン固溶 HAp が生体材料として研究対象になったきっかけは2つの理由からであると思います。

表 2 に示すように生体骨中には Ca^{2+} や PO_4^{3-} イオン以外にも骨の無機組成として炭酸 (CO_3^{2-})、ナトリウム(Na^+)およびカリウム(K^+)イオンなどが含有している。また、上記の金属イオンの置換(固溶)にともない HAp 結晶構造中には空孔(欠陥)が存在する。合成 HAp と生体骨との大きな違いは、これらの金属イオンの含有や結晶構造中の空孔(欠陥)の有無であり、これらの影響で合成 HAp は骨誘導能を示さないのに対して生体骨は骨誘導能を有するだけでなく、骨リモデリング等の生体反応を円滑に行っていると考えられている。すなわち、金属イオンの固溶および欠陥構造を制御することで生体骨と同等もしくはそれよりも優れた材料の作製が可能であることが1つ目の理由として考えられます。

Table 2 人間の骨や歯に含まれる元素の組成

	Enamel	Dentine	Bone
Ca (wt%)	37.6	40.3	36.6
P (wt%)	18.3	18.6	17.1
CO_2 (wt%)	3.0	4.8	4.8
Na (wt%)	0.70	0.1	1.0
K (wt%)	0.05	0.07	0.07
Mg (wt%)	0.2	1.1	0.6
Sr (wt%)	0.03	0.04	0.05
Cl (wt%)	0.4	0.27	0.1
F (wt%)	0.01	0.07	0.1
Zn (ppm)	263	173	39
Ba (ppm)	125	129	
Fe(ppm)	118	93	
Al (ppm)	86	69	
Ag (ppm)	0.6	2	
Cr (ppm)	1	2	0.33
Co (ppm)	0.1	1	<0.025
Sb (ppm)	1	0.7	
Mn (ppm)	0.6	0.6	0.17
Au (ppm)	0.1	0.07	
Br (ppm)	34	114	
Si (ppm)			500
Ca/P	1.59	1.67	1.65

2つ目の理由としては、骨ミネラル成分を含む生体元素(生体必須元素、生体必須微

量元素, 生体必須超微量元素)と生体反応との関連性がさまざまな研究で明らかにされているためと考えられます. 近年では表2の歯や骨のように体の各部位における ppm オーダーの生体元素成分の分析が可能となり, 生体必須微量元素や超微量元素と生体反応に関する研究成果についても, 生体反応に関する測定方法および測定機器の精度向上とともに増加傾向にある. 表3にそれらの研究で明らかになった各元素の骨形成などを中心とした生体反応への影響を簡単にまとめた.

さらに近年では生体内に存在しない, そして高い毒性があると認識されているリチウムイオン(Li⁺イオン)についても, 骨形成を促進するとの報告もある¹⁻³⁾. また, 同じく生体内には存在しないネオジムやガドリニウムイオン固溶HApの生体応用を目的とした論文も存在する⁴⁾.

Table 3 生体必須元素と骨形成における作用

元素	作用
ナトリウム (Na)	骨代謝や再吸収プロセス, 細胞接着に関与
カリウム (K)	<ul style="list-style-type: none"> 生化学反応において多くの機能に関与 骨生成時のアパタイトの核形成に関与
マグネシウム (Mg)	<ul style="list-style-type: none"> 骨芽細胞や破骨細胞を活性化し, 骨成長(骨形成)を促進 HApの核形成や核成長(再石灰化)を促進 骨強度や骨密度の増加作用→欠乏で骨粗鬆症のリスク増加
亜鉛 (Zn)	<ul style="list-style-type: none"> DNA や RNA の複製, タンパク質合成に関与する多くの酵素共同因子 破骨細胞の分化を抑制するが, 骨芽細胞を活性化. 骨格の形成や発達に必要な元素 →欠乏すると骨密度が低下(骨粗鬆症のリスクが増加)
マンガン (Mn)	<ul style="list-style-type: none"> 骨リモデリングの調整に影響を与える 欠乏すると有機マトリックスの合成低下 軟骨の骨形成を抑制 骨粗鬆症患者の骨量減少を予防するサプリメントとして使用
ストロンチウム (Sr)	<ul style="list-style-type: none"> 破骨細胞の活性や分化を低下させ, 前骨芽細胞の複製, 骨芽細胞の分化を促進→骨形成促進 骨再吸収を抑制→骨粗鬆症の治療において低濃度の服用で効果 骨形成サイトや骨密度の増加
フッ素 (F)	<ul style="list-style-type: none"> 虫歯を予防 骨細胞の増殖や分化を促進
塩素 (Cl)	骨再吸収プロセスにおいて破骨細胞を活性化させる酸性環境下を 骨表面に発現
ケイ素 (Si)	<ul style="list-style-type: none"> 骨生成に関与する代謝機構に作用 骨細胞や結合細胞の発現に関与する代謝プロセスに関与 欠乏により骨芽細胞の増殖や機能が低下 →骨量減少や骨粗鬆症などのリスクが増加

上記の 1 つ目の理由に加えてこの 2 つ目の金属イオンの生体内での詳細な作用機構が明らかになっていることが近年の金属イオン固溶アパタイトの研究が盛んになってきた理由であると思います。

2. 金属イオン固溶アパタイトにおける金属イオンの固溶形態

2.1 HAp の結晶構造

アパタイトは Bravais 格子に基づく分類では六方晶系 $P6_3/m$ に属しますが、化学量論組成の HAp は単斜晶系 $P2_1/b$ である。しかし、実際の生体骨中の HAp には上記に示したように微量の金属元素や空孔(格子欠陥)を含むため六方晶系に属する。HAp の単位格子は平行六面体でその稜は 120° の 2 つの平行な軸とその軸に交わる軸によって構成される。結晶構造中の Ca^{2+} イオンは異なる 2 つの位置に存在する。一つは columnar Ca [Ca(1)] と呼ばれ、9 つの酸素原子に囲まれた多面体を形成し、煙突のような構造をしていて移動しやすい。もう一つは、screw Ca [Ca(2)] と呼ばれ、単位格子の各頂点にカルシウムが存在する構造になっている。6 個の PO_4^{3-} イオンは中心のリンイオンとその周りの 4 個の酸素から成る四面体を形成し、また c 軸上に位置する 2 つの OH⁻ イオンは同じ平面内で 3 つの Ca^{2+} イオンに囲まれている。

2.2 アパタイト構造中における金属イオンの固溶形態

価数の異なる陽イオンまたは陰イオンが固溶した各種金属イオン固溶 HAp の結晶構造について、生体材料としての応用が検討されている金属イオンを中心に述べる。また、それぞれの金属イオン固溶アパタイトの詳細については、各項目に示した文献や中性子回折や X 線回折などによる結晶構造解析を報告した論文などを参考にさせていただきたいと思います。

(1) Ca サイトへの固溶

2.1 に示したようにアパタイト構造には Ca(1)および Ca(2)サイトが存在するが、どちらに固溶するかは固溶する陽イオンのイオン半径や電気陰性度に密接に関連する⁵⁾。すなわち、(Ca イオンよりも)イオン半径および電気陰性度が大きい陽イオンは Ca(2)サイトに優先的に固溶する⁵⁾。また、イオン交換反応では、イオン半径が Ca^{2+} イオンに比べて小さい金属イオンは Ca(1)サイトに、大きなイオンは Ca(2)に、それぞれ分布する傾向がある⁶⁾。

しかし、同じ金属イオンでも優先して固溶する Ca サイトが違うことが多く見受けられる。例えば、結晶構造の変化にともない変化する結晶構造の単位格子における格子定数について Zn^{2+} イオン固溶 HAp の場合、Diaz らは Zn^{2+} イオン固溶量の増加にともない a および c 軸の格子定数ともに減少すると報告しているが、Miyaji らは a 軸が Zn^{2+} イオン固溶量 5mol%まで減少後、それ以上の固溶量で増加し、 c 軸は固溶量の増加に

ともない減少することを報告している⁷⁻⁹⁾。これらの違いについて Li らは金属イオン固溶 HAp の合成方法や合成条件に依存すると報告しているが⁹⁾、それを実証した報告はなく、HAp における陽イオンの固溶形態や結晶構造を論文などで調査する場合は、測定試料の合成方法や合成条件、同時固溶したイオン(CO₃²⁻や F イオン)の有無や固溶量などに注意する必要がある。

a) 一価金属イオン (ナトリウムイオン, カリウムイオン, 銀イオン)

Na⁺イオンは Ca(1)および Ca(2)サイトの両方に固溶するが、Na⁺イオン固溶量が高い場合(90%以上)は Ca(2)に優先的に固溶する¹⁰⁾。また、一価金属イオンが固溶した場合には、電荷補償(価数の異なるイオンが固溶した場合に結晶構造中の電荷バランスを 0 にすること)の観点から Ca サイトに欠陥(空孔)が生成する¹¹⁾。一方、Ca²⁺イオン(0.099 nm)に対してイオン半径の大きい銀イオン(Ag⁺イオン, 0.128 nm)固溶の場合は優先的に Ca(1)に固溶し、それともない格子定数が直線的に 5.5 atom%まで増加することから、その最大固溶量は 5.5 atom%であると考えられている。さらに、電荷補償の観点から Ca サイトへの Ag⁺イオンの固溶では Na⁺や K⁺イオンが固溶した場合と同様に空孔が生成する¹²⁾。

b) 二価金属イオン

b)-1 ストロンチウムイオン

ストロンチウムイオン(Sr²⁺イオン)は HAp の Ca²⁺イオンに対して全置換する。すなわち Ca_{10-x}Sr_x(PO₄)₆(OH)₂に対して x は 0 ≤ x ≤ 10 となる¹³⁾。また、Sr²⁺イオン(0.12nm)は Ca²⁺イオンのイオン半径よりも大きいため、Vegard's law(格子定数と組成元素の濃度におおよその比例関係が成り立つという経験則)にしたがい格子定数は Sr²⁺イオン固溶量の増加で a および c 軸ともに直線的に増加し、さらに Ca(2)サイトに優先的に固溶する¹⁴⁾。

b)-2 マグネシウムイオン, 亜鉛イオン

Ca²⁺イオンよりもイオン半径の小さい Mg²⁺イオン(0.065nm)や Zn²⁺イオン(0.075nm)は Ca(2)サイトに優先的に固溶するが、格子定数は a および c 軸ともに減少する¹⁵⁾。一方で Mg²⁺および CO₃²⁻イオンの同時固溶の場合は、Ca(1)サイトに Mg²⁺イオンが優先的に固溶する¹⁶⁾。また、Mg²⁺イオンは Sr²⁺イオンとは異なり、最大 30atom%までしかアパタイト構造を保持できず、さらにこの場合は過剰な Mg の不純物として非晶質相などが生成し、HAp 構造に対しては最大 10atom%程度しか固溶しない¹⁵⁾。一方、Zn²⁺イオンについても格子定数は a および c 軸ともに 10atom%まで減少し、その最大固溶量は 20atom%と報告されている¹⁷⁾。

b)-3 マンガンイオン

Mn²⁺イオン(0.090nm)についても Mg²⁺や Zn²⁺イオンと同様に Ca(2)サイトに固溶する¹⁸⁾。しかし FAp に Mn²⁺イオンが固溶した場合は、Ca(1)サイトに 10atom%まで固溶する¹⁹⁾。また、Mg や Zn と異なり Mn は遷移元素であることから、さまざまな価数の状態で生体内や天然に存在している。Paluszkiewicz らは、0.1–1.0wt%Mn²⁺イオン固溶 HAp 粉末を 800°C で加熱した試料は β-TCP などに分解することはなく、FT-IR 測定から MnO₄³⁻イオンの PO₄ サイトへの固溶を提案している²⁰⁾。

c) 三価金属イオン [鉄(III)イオン, イットリウムイオン]

鉄イオンは、二価金属イオン(Fe²⁺イオン)の状態では Ca(2)サイトに優先的に固溶するが、三価金属イオンの Fe³⁺イオンは Ca(1)サイトに優先的に固溶する²¹⁾。また、三価金属イオンの固溶では電荷補償の観点から①OH⁻イオン⇌O²⁻イオンもしくは②PO₄³⁻⇌HPO₄²⁻または H₂PO₄⁻イオンのように置換が起こると考えられるが、Wakamatsu らは Fe³⁺イオン固溶アパタイトの場合は前者で、それにともない OH サイトに O²⁻イオンが置換したオキシアパタイト[Ca₁₀(PO₄)₆O]となることを報告している²²⁾。さらに Y³⁺イオンは HAp 構造へ Fe³⁺イオンと同様の形態で固溶する²³⁾。しかし、同じ三価金属イオンでもツリウムイオン(Tm³⁺イオン)やアンチモンイオン(Sb³⁺イオン)は Ca(2)サイトに優先的に固溶する^{24),25)}。

d) 四価金属イオン (チタンイオン)

Ca サイトへの Ti⁴⁺イオンの固溶は電荷補償の点から Ca²⁺: Ti⁴⁺ = 2 : 1 となるが、Wakamura らは、HAp 結晶構造内で二価金属イオンである[Ti(OH)₂]²⁺および[TiHPO₄]²⁺の形で存在するため Ca²⁺:Ti⁴⁺ = 1:1 となり、最大固溶量は 10mol%であると報告している²⁶⁾。その一方で、同じく置換比 Ca²⁺:Ti⁴⁺ = 1:1 とした場合、単位格子表面の Ca と Ti が置換し、それにともない Ca サイトが空孔(Ca 欠損)となる考え方も報告されている²⁷⁾。

(2)リン酸サイトへの固溶

a) 二価イオン (CO₃²⁻イオン)

CO₃²⁻イオンは HAp の OH サイトと PO₄ サイトとの両者に固溶する。両者を区別するために OH サイトに固溶する場合を A-type, PO₄ サイトに固溶する場合を B-type としている。また、PO₄ および OH サイトの両者に固溶した CO₃²⁻イオン固溶 HAp(CAp)を AB-type としている。

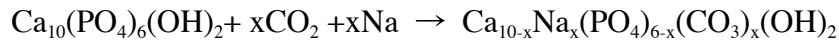
A-type については電荷補償の観点から次のように置換すると考えられている。



つまり、2つの OH⁻イオンと1つの CO₃²⁻イオンが置換するため OH サイトには空孔

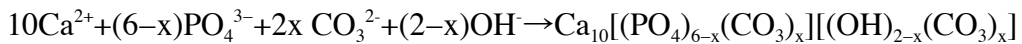
が生成する²⁸⁾.

一方, B-type については次のように置換する.

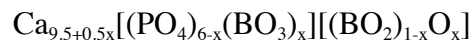


PO_4 サイトへ CO_3^{2-} イオンが固溶した場合は, 電荷補償の観点から Ca サイトに空孔が生成して結晶構造が不安定になるため, CAp を単相で合成するのは困難になる. しかし, 上記のように Na^+ イオンをカウンターイオンとして Ca サイトに固溶することで電荷バランスが保持されて結晶構造が安定化するため単相の B-type の CAp が生成する^{29),30)}.

AB-type については電荷補償などを考慮すると以下のようなになる³¹⁾.



ホウ素アパタイト(BAp)でも PO_4 および OH サイトの両方で固溶が起こり, 以下のように表せる³²⁾.



b) 三価イオン (バナジウム酸イオン)

PO_4 サイトへのバナジウム酸イオン(VO_4^{3-} イオン)の固溶は, PO_4^{3-} と VO_4^{3-} イオンの価数が同じことから $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2$ と示せる. ここで $0 \leq x \leq 6$ となることから, PO_4^{3-} イオンに対して VO_4^{3-} イオンは全置換する. また, Vegard's law にしたがって, 格子定数は a および c 軸ともに直線的に増加する³³⁾.

c) 四価イオン (ケイ酸イオン)

ケイ酸イオン(SiO_4^{4-} イオン)は PO_4 サイトに固溶するが, 電荷補償の観点から OH サイトでは OH^- イオン \rightarrow O^{2-} イオンの置換および空孔(欠陥)が生成することを Gomes らは中性子回折を使った結晶構造解析で明らかにしている. また彼らは, HAp の PO_4^{3-} イオンに対して SiO_4^{4-} イオンが最大 18.3mol% 固溶することも明らかにしており, そのときの構造式は $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4.9(2)}(\text{SiO}_4)_{1.1(2)}(\text{OH})_{1.0(1)}\text{O}_{0.66(7)}$ としている³⁴⁾. また, SiO_4^{4-} は PO_4^{3-} に対して最大 5wt% 固溶することも報告されている^{35),36)}.

(3) OH サイトへの固溶

OH サイトへは F や塩素イオン(Cl^- イオン)が固溶し, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}(\text{F or Cl})_x$ と示せる. ここで x は $0 \leq x \leq 2$ となることから, F や Cl^- イオンは HAp の OH イオンに対して全置換する. しかし, 同じくハロゲンイオンである臭素イオン(Br^- イオン)やヨウ素イオン(I^- イオン)についてはイオン半径が大きいため単独で HAp に固溶できない. しかし, 核燃料再処理におけるヨウ素の固定に用いられる $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{I}_2$ のように Ca や PO_4 サイトにイオン半径の大きいイオンをそれぞれ固溶させることで結晶格子が広がり, これらのイオンも OH サイトに固溶する³⁷⁾.

3. 金属イオン固溶アパタイトの合成方法

金属イオン固溶 HAp の合成方法は基本的に HAp の合成方法と同様であり, (1)乾式法, (2)湿式法, (3)水熱法および(4)ゾルゲル法のいずれかで合成されることが多い. 具体的には, HAp 合成に用いる Ca 源および P 源に金属イオン源を添加することで金属イオン固溶 HAp が合成できる. しかし, HAp の合成方法における混合方法, 加熱温度, pH,, 熟成時間などの合成条件が金属イオン固溶 HAp の場合では異なることが多いため, 目的の金属イオンが固溶した HAp の合成に関する論文などを参考にすることが必要がある.

また, HAp を経由して合成する方法としては, HAp のイオン交換能を利用した(5)イオン交換法がある. この方法については Zn^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} イオンなどが固溶した HAp の合成方法として報告されている²⁶⁾. また, 固溶量などはイオン交換の方法やイオン交換する金属イオン(陽イオン)の種類に影響を受ける.

それ以外の合成方法としては, K_2SO_4 や Na_2SO_4 をフラックスとして用いた FAp の合成や Mg^{2+} または Zn^{2+} イオンを含んだ前駆体を SBF 溶液中に浸漬後, 得られた沈殿物を熱処理して Mg^{2+} もしくは Zn^{2+} イオン固溶 HAp を合成した報告もある^{38), 39)}. また, CO_3^{2-} イオンを含んだ非晶質リン酸カルシウムを一度調製し, それを $800^\circ C$ 以下で熱処理することで AB-type の CAp を合成した報告もある⁴⁰⁾. さらに, 新しい加熱方法を用いた合成法としては ACP を Microwave 加熱して CAp を合成した報告もある⁴¹⁾.

上記の合成方法を基礎として生体吸収性(溶解性)の制御や材料設計の観点から, 金属イオン固溶 HAp のナノ粒子合成に関する論文が近年多く報告されている.

4. 金属イオン固溶の確認方法

金属イオンが HAp 結晶構造中に固溶したかを確認する測定方法をその目的とともに下記に示した.

(1) X 線回折(XRD)

測定目的: ①生成物の結晶相の同定, ②不純物の生成の確認, ③結晶構造での結晶面の配向性

さらに測定した X 線回折図から格子定数や結晶構造も特定できる.

a) 格子定数の精密化(算出)

測定目的: ①金属イオン固溶の確認, ②格子定数の変化(傾向), ③固溶境界の確定

b) 結晶構造解析(リートベルト法)

測定目的: ①金属イオンの固溶する各サイト(Ca, PO_4 , OH)の特定⇔固溶形態の確定

②各原子位置の確認, 結合間距離や角度などの確認

③結晶構造の変化 (結晶構造ソフトを用いて可視化も可能)

これらについては中性子回折で得られた回折図からも特定することができる. 中性

子回折はX線回折に比べてH⁺やO²⁻イオンについて信頼性の高い情報が得られるため、OH基を有するHApやその固溶体の結晶構造解析に用いる。

(2) フーリエ変換赤外吸収測定(FT-IR)

測定目的：①陰イオンの固溶の同定，②陰イオンの含有量(吸収強度を使用して検量線法などで特定)

③不純物生成の確認

FT-IRは、おもに陰イオン固溶の特定に用いられる測定方法で、特にCO₃²⁻イオンの場合はA-type, B-type, AB-typeを区別する重要な分析である。

(3) 誘導結合プラズマ(ICP)分析

測定目的：試料中の各種構成元素の含有量の定量⇔固溶体の組成式

ICP分析では試料に含まれる各元素の含有量を定量する。しかし、通常測定試料は溶液であることから粉体試料を一度溶媒に溶解させる必要がある。したがって、不純物を構成する元素も定量することになるため得られた定量値には注意が必要である。また、陽イオンと陰イオンを区別して測定する場合は、陽イオンの場合は原子吸光分析、リンの測定にはモリブデン青[塩化スズ(II)還元]の吸光光度法(JIS K 0102)なども用いられるが、近年では測定精度の向上や簡便性などの点からICP分析結果を掲載した論文が多い。

上記以外の分析法としては、固溶した金属イオンの結合状態(価数)をメスバウアー分光法や電子スピン共鳴(EPR)分析で、原子の電子状態や隣接原子の位置をX線吸収微細構造(XAFS)分析で特定した報告もある。

5. 金属イオン固溶の物性への影響

金属イオンがHApに固溶することにもない結晶構造が変化するため、さまざまな特性が変化する。すべてを詳細に記述できないため、ここでは簡単にそれらの特性について示す。

(1) 溶解性

金属イオン固溶により結晶構造中で空孔の生成や電子密度分布の変化が起こり、それにもない溶解性が変化する。例えばMg²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, V³⁺, Ti⁴⁺, CO₃²⁻およびSiO₄⁴⁻イオンの固溶で溶解性は増加し、F⁻およびCl⁻イオン固溶で減少する^{42), 43)}。金属イオン固溶HApの溶解性については総説が報告されています⁴⁴⁾。

(2) 熱安定性(高温安定性)

金属イオン固溶にもない高温でのHAp分解温度(HApからCaOやTCPへ分解する温度)に影響を与える。例えば、F⁻およびCl⁻イオン固溶HApの分解温度は高温側にシフト

するのに対して、 Mg^{2+} , Zn^{2+} および CO_3^{2-} イオン固溶では低温側にシフトする。また、CApの場合は Na^+ イオンが同時固溶することで熱安定性が向上する⁴⁵⁾。熱安定性についても溶解性と同様に詳細な総説が報告されています⁴⁵⁾。

(3) 合成粒子の粒子形や粒子サイズ

金属イオン固溶は合成粒子(金属イオン固溶 HAp 粒子)の粒子形や粒子サイズに影響を与える。 Mg^{2+} イオンを固溶(添加)した場合、粒子形は不定形になりやすく、そのサイズは固溶量の増加にともない減少する⁴⁶⁾。さらに、 Mn^{2+} イオン固溶(添加)で針状粒子が生成し、粒子サイズも Mg^{2+} イオン固溶と同様に固溶量の増加にともない減少する⁴⁷⁾。

(4) HAp 結晶化

原料粉末の混合物や金属イオン添加 HAp 前駆体を加熱して金属イオン固溶 HAp を合成する場合、金属イオン添加は HAp の結晶化(温度)に影響を与える。例えば、 Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , V^{3+} および Ti^{4+} イオンの添加は HAp の結晶化を阻害することが報告されている⁴²⁾。

(5) 表面特性

金属イオン固溶にともない結晶構造(特に結晶面)が変化することで表面特性が変化する。例えば Y^{3+} イオン固溶の場合は試料表面が負電荷になりやすい⁴⁸⁾。また、表面電荷が変化することにともない表面電荷の影響を受けるタンパク質の吸着特性も変化する。

(6) 生物学的特性

金属イオンを HAp に固溶することで Ca^{2+} や PO_4^{3-} イオンとともに金属イオンも溶出することから、周辺細胞にさまざまな影響を与える。例えば、 Mn^{2+} イオン固溶 HAp の場合はヒト骨芽細胞の分化や活性を、 Sr^{2+} イオン固溶 HAp についても骨芽細胞の活性、分化や増殖をそれぞれ促進する⁴⁹⁾。さらに、 Mg^{2+} や SiO_4^{4-} イオン固溶 HAp でも細胞活性を促進する^{15), 36)}。

上記以外にも金属イオン固溶で機械的性質は変化し、例えば CAp は化学量論組成の HAp に比べて機械的性質が向上する⁴⁹⁾。さらに、電気的特性の変化として Y^{3+} イオンを固溶することで導電性が向上することや、光学特性も変化する⁴⁸⁾。また、一般に金属イオン固溶 HAp は固溶する金属イオンの特性を発現する。例えば、抗菌性金属イオン(Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} イオンなど)を HAp に固溶させることで抗菌性を発現し、鉄イオン固溶 HAp は磁性アパタイトとしての臨床応用が検討されている^{50), 16)}。また、 Eu^{3+} イオン固溶 HAp は、その蛍光特性から生体センサーや生体プローブの応用が考えられている⁵¹⁾。

6. 金属イオン固溶体と複合材料の違い

金属イオン固溶 HAp において金属イオンの溶出による機能発現を考えた場合、金属イオンが固溶しなくても、その金属イオンを含有した材料と HAp との複合材料を作製する考え方もある。それら複合材料と金属イオン固溶 HAp とを比較した場合の金属イオン固溶 HAp の利点と欠点は以下のように考えられる。

(1) 利点

①材料強度

複合材料の場合は(生体内)溶解性の異なる材料を組み合わせることになる。したがって、焼成時の収縮率の違いによる材料界面での剥離や生体内における溶解性の違いから材料強度が低下する危険性がある。その一方、金属イオン固溶 HAp は単一の材料であることから、それらの問題点を解決するための材料設計などを複雑に考える必要はない。

②溶解性

生体内においてそれぞれの金属(イオン)には、毒性を発現せずにその機能を最大限発揮する適切な濃度が存在する。しかし、複合材料の場合は金属イオンを溶出する材料(金属材料など)の溶解性に依存するため、金属イオン溶出量の制御は困難である。その一方、金属イオン固溶 HAp は固溶量、合成方法や合成条件(粒子形や粒子サイズ)を変化させることで溶解性を制御できる。

③生体活性

複合材料において金属を溶出する材料として一般に金属材料が考えられるが、金属材料は一般的に生体不活性材料である。一方で金属イオン固溶 HAp 自体の活性は生体活性材料である HAp に依存するため、金属イオン固溶 HAp は固溶した金属イオンを溶出する機能を有する生体活性材料となる。

(2) 欠点

HAp 焼結体の強度は一般的に前項に示したように金属イオン固溶で機械的強度を制御できるが金属イオンによる機械的強度の向上には限界があり、金属材料/HAp 金属イオンに比べると機械的強度は一般的に低い。また、HAp の高温安定性を低下させる金属イオンも存在することから金属イオン固溶で焼結体などの高温焼成が困難となる場合がある。

7. 金属イオン固溶 HAp の可能性と問題点

多くの参考書においてアパタイトの項目の初めには「アパタイトとはいろいろな元素と置換するため特性(晶癖)などが一定しないなどの理由から“惑わす”や“あざむく”を意味するギリシャ語に由来する」と記述してある。しかし、これまで述べてきたようなことからアパタイトとは「いろいろな元素(金属イオン)を固溶(置換)することで、その金属イオンの機能を付与および制御するとともに、アパタイト自体の特性を向上させることのできる可能性を秘めた材料」であると言える。つまり、アパタイトは「惑わす材料」から「数多くの可能性を秘めた材料」へと言い換えることができます。また、今回の解説では生体材料を中心に述べましたが、HAp は生体材料以外にもそのイオン交換能から有害金属イオンのイオン交換材料(イオン吸着剤)、触媒やセンサーにも使用されている。現在は生体材料と同様にこれらのような環境材料としても金属イオン固溶 HAp が数多く報告されているため、今後の生体材料分野以外の応用も考えられる。

一方で金属イオン固溶 HAp については課題も多く、論文ごとに固溶量、合成方法、合

成条件や試験条件が異なるため単純に同じ金属イオンでも論文間での比較が困難である。また、*in vitro* 細胞試験や *in vivo* 動物実験についての報告はあるが、それ以上の実用化に向けたステップ、例えばヒトへの臨床応用などを報告した論文は細胞試験などに比べて極端に少ない。また、金属イオンと生体反応との相互作用について完全には解明されておらず、長期埋入による毒性や拒絶反応などを検討した報告も少ない。それらの理由としては、1人の研究者もしくは1つの研究グループが金属イオン固溶 HAp の合成から評価、細胞試験や臨床応用までを前提とした系統的な研究ができないことや医工連携の不足などが考えられる。これらの問題が一刻も早く解決し、金属イオン固溶 HAp が優れた生体材料として臨床応用されることを願いたい。

近年の金属イオン固溶 HAp に関する研究速度は速く、本解説では固溶形態の一部を除き可能な限り 2005 年以降の論文を参考に DIVISION の解説記事としては多くの論文を引用し、研究紹介も兼ねたため長文の解説となりました。また、金属イオン固溶 HAp の研究では重要であるが、敬遠される傾向にある「固溶形態」を他の項目に比べて多く記述しました。最初にも述べましたように、本解説には私の勉強不足や認識違いが多くあるかと思いますが、金属イオン固溶 HAp の研究理解を深めるもしくは研究を始めるきっかけになってくれればと願っています。

Reference

- 1) R. T. Moon et al., *Science*, 296, 1644–1646 (2002).
- 2) V. Krishnan et al., *J. Clin. Investigation*, 116, 1202–1209 (2006).
- 3) P. C. Lacroix et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102, 17406–17411 (2005).
- 4) Y. Li et al., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 6, 501–512 (2009).
- 5) K. Zhu et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 509–513 (2006).
- 6) 門間英毅, *化学と教育*, 45, 24–29 (1997).
- 7) P. F. G. Diaz et al., *J. Solid State Chem.*, 22, 193–199 (1997).
- 8) F. Miyaji et al., *Mater. Res. Bull.*, 40, 209–220 (2005).
- 9) M. O. Li et al., *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 19, 797–803 (2008).
- 10) H. E. Feki, *Solid State Sci.*, 2, 577–586 (2000).
- 11) H.E. Feki, *J. Phys. Condens. Mater.*, 12 8331–8343 (2000).
- 12) L. Badrour, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 23, 61–64 (1998).
- 13) K. Sudarsanan et al., *Acta Crystallogr.*, B28, 3668–3670 (1972).
- 14) G. Renaudin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 51, 287–294 (2009).
- 15) A. Bigi et al., *Acta Cryst.*, B52, 87–92 (1996).
- 16) A. Tampieri et al., *Key Eng. Mater.*, 264-268, 2051–2054 (2004).

- 17) F. Ren et al., *Acta Biomater.*, 5, 3141–3149 (2009).
- 18) B. Sutter et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67, 1935–1942 (2003).
- 19) P. R. Suitch et al., *Acta Crystallogr.*, B41, 173–179 (1985).
- 20) C. Paluszkiwicz et al., *J. Molecular Structure*, 976, 301–309 (2010).
- 21) M. Jiang et al., *Phys. Rev. B Condens. Mater. Phys.*, 66, 224107–224115 (2002).
- 22) M. Wakamura et al., *Colloids Surf. A*, 164, 297–305 (2000).
- 23) C. Ergun et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, 59, 305–311 (2002).
- 24) B. G. DeBoer et al., *Acta Crystallogr.*, B47, 683–692 (1991).
- 25) L. I. Ardanova et al., *Inorg. Chem.*, 49, 10687–10693 (2010).
- 26) M. Wakamura et al., *Langmuir*, 19, 3428–3431 (2003).
- 27) 五十嵐ら, *奥羽大学歯学誌*, 32, 123–134 (2005).
- 28) A. Ito et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, 36, 522–528 (1997).
- 29) M. Vignoles et al., *Calcif. Tissue Int.*, 40, 64–70 (1987).
- 30) M. Vignoles et al., *Calcif. Tissue Int.*, 43, 33–40 (1988).
- 31) R. Gibson et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, 59, 697–707 (2001).
- 32) 伊藤ら, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 96, 707–709 (1988).
- 33) A. Onda et al., *Mater. Lett.*, 62, 1406–1409 (2008).
- 34) S. Gomes et al., *Cryst. Growth Des.*, 11, 4017–4026 (2011).
- 35) M. V. Regí et al., *J. Mater. Chem.*, 15, 1509–1516 (2005).
- 36) G. Gasqueres et al., *Magn. Reson. Chem.*, 46, 342–346 (2008).
- 37) F. Audubert et al., *Solid State Ionics*, 95, 113–119 (1997).
- 38) H. G. Zhang et al., *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 17, 691–695 (2006).
- 39) D. Rabadjieva et al., *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 22, 2187–2196 (2011).
- 40) Y. Li et al., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 5, 442–448 (2008).
- 41) R. Murugan et al., *Bioceramics*, 15, 51–54 (2003).
- 42) A. S. Iószarczyk et al., *Papers of the Commission on Ceramic Science*, 51, Cracow, (1997).
- 43) N. C. Blumenthal et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, 23, 13–22 (1989).
- 44) W. Song et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, B89, 430–438 (2009).
- 45) K. Tonsuaadu et al., *J. Therm. Anal. Calorim.*, inpress (online).
- 46) F. Ren et al., *Acta Biomater.*, 6, 2787–2796 (2010).
- 47) I. Mayer et al., *J. Inorg. Biochem.*, 102, 311–317 (2008).
- 48) M. Sato et al., *Biomaterials*, 27, 2358–2369 (2006).
- 49) A. Bigi et al., *Biomaterials*, 26, 2381–2389 (2005).
- 50) T. N. Kim et al., *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 9, 129–134 (1998).
- 51) C. C. Silva et al., *J. Fluoresc.*, 18, 253–259 (2008).

2. INFORMATION ON RESEARCH & DEVELOPMENT

<研究室紹介> → <留学体験記>

海外での研究生活は多くの刺激的な経験となり、研究者としての能力向上に大きな糧となります。本号では、2011年に留学された大槻研究室の横井太史さん（名古屋大学大学院工学研究科）の留学体験を、編集委員川井がインタビュー形式で伺いました。

川井（以降 K）：この度の留学について概略の説明をお願いします。

横井（以降 Y）：日本学術振興会の組織的な若手研究者等海外派遣プログラムで、イギリスのバーミンガム大学に2011年5月22日から2011年7月21日まで滞在しました。滞在中は Artemis Stamboulis 先生の指導の下で医用セラミックスの基礎研究に取り組みました。

K：2ヶ月間の滞在だったんですね。バーミンガム大学についてもう少し詳しく聞かせてもらえますか？

Y：バーミンガムはイギリス第2の都市で、ロンドンから北西に200km程度離れた場所にあります。バーミンガム大学は市の中心地から南東に約4kmの位置にあります。バーミンガムの主要駅（New Street Station）から電車で10分程度で大学まで行くことができ、毎日、電車で通学していました。大学の敷地はとても広く、そこに各学部の建物が点在しています。大学の中央にはシンボルの時計塔がありました（図1）。

K：欧風独特の建物であることが写真から見てとれます。派遣先の研究室ではどのような研究がなされているのですか？

Y：留学先の Stamboulis 先生の研究室ではガラス、結晶化ガラス、セラミックスや高分子を用いた生体材料の基礎研究と開



図1 バーミンガム大学のキャンパスの写真。写真中央はシンボルの時計塔。

発を行っています。私が留学していた時期はイギリスの夏休みにあたる期間であったため、学部学生や修士課程学生は研究室におらず、10名程度の博士課程学生が研究に取り組んでいました。

K：博士課程学生が10名というのは大所帯ですね！では、留学中の研究テーマを教えてください。

Y：私が研究テーマとして選んだ内容は、環境応答型骨修復材料の創成です。これは前から現在の指導教授である大槻主税先生と議論を続けていたテーマで、Stamboulis 先生の専門分野からの意見を取り入れながら研究を進めれば、より独創的な材料設計と開発が進められると考え、今回の研究テーマを設定しました。

K：到着後すぐに研究に着手できましたか？

Y：渡航後、2週目までに研究に必要な試薬および実験器具を購入しました。その後、

材料評価用溶液の調製（擬似体液（SBF））、材料の構造解析および反応性評価を進めました。

Stamboulis 先生の研究室は 2011 年 5 月中旬に新しい建物に引っ越したばかりで、とてもきれいな実験室でした。まだ装置を搬入していないこともあり、とても広々としていて、実験をするにはとてもよい環境でした（図 2）。



図 2 実験室の写真。

K: かなり広々とした実験室ですね。現地で具体的に行った実験内容を、可能な範囲で聞かせてもらえるでしょうか？

Y: 実験をはじめるとにあたり、まずは SBF を調製しました。SBF 調製用の試薬を予め用意していただいていたので、SBF の調製は順調に行えました。渡航後、2-5 週目は材料を SBF に浸漬し、材料と溶液との反応挙動を調べました。特に、SBF に酵素を添加した際の材料の反応挙動に着目して研究を進めました。主な分析手法としては、走査電子顕微鏡、フーリエ変換赤外分光法です。それに加えて、Stamboulis 先生の提案で、薄膜 X 線回折分析、材料の密度測定および粒度分布測定も行いました。

走査電子顕微鏡による試料の観察結果から、SBF に浸漬前は平滑であった材料表

面が、SBF に 1 日間浸漬した試料では、表面に 100 nm 程度の析出物が観察されました。さらに浸漬期間を長くすると、析出物は大きく成長し、試料表面を覆うことが分かりました。さらに、この析出物の生成速度は SBF への酵素添加によって、大きくなりました。フーリエ変換赤外分光分析の結果から、この析出物はリン酸カルシウム系化合物であることが示唆されました。骨と人工材料の結合には材料表面におけるリン酸カルシウム系化合物の形成が必要です。したがって、本研究において用いた材料は骨との結合を達成できると期待されます。イギリスでの研究から、新たな研究の芽が出てきたと考えています。

K: それは素晴らしいことです。研究は思うように進捗したと言って良いですね？現地で得られた結果を学会で発表する予定はありますか？

Y: Stamboulis 先生とのディスカッションで反応系を少し変えたこともあり、予定通りに研究は進みませんでした。面白い結果は得られたのでよかったと思っています。私がイギリスで得た実験結果だけでは学会発表には至りませんでした。帰国後にこの研究テーマに後輩が興味を持ってきて、研究を継続しています。その内容を 2012 年セラミックス協会年会で発表する予定です。

K: そうですね、発表を楽しみにしています。ところで、研究室の学生さん達と実験について議論を交わす機会がありましたか？それから、日本とは違うと感じた点を挙げてください。

Y: 実験結果を研究室のメンバーが全員集まって行うグループミーティングで発表

しました。そのときに、SBF への浸漬による材料の変化をより明確に調べる方法として、Stamboulis 先生から薄膜 X 線回折法が提案されました。そこで、他学科の薄膜 X 線回折装置を使わせてもらって測定することになりました。イギリスでは、他学部や他学科の装置を使うことは普通の事のようにです。日本では他研究室の装置はもちろん、他学部や他学科の共用機器を使うためには手続きが面倒な場合が多く、難しいと感じることが多々あります。研究遂行上のシステムの違いを肌で感じました。結果的に、私の試料の量が不十分で、薄膜 X 線回折分析では期待した結果は得られませんでした。しかし、他学科の先生にアポイントメントをとり、装置の使い方の説明を聞き、実際に試料を測定するという一連の流れを学ぶよい機会になりました。

K: そのような中、周りの皆さんとうまくコミュニケーションをとることはできましたか？

Y: 英語があまり話せない学生が来たのは初めての事だったので、研究室の学生は、私とどうやってコミュニケーションをとろうかと悩んでいたようです (笑)。研究ディスカッションでは Stamboulis 先生の専門分野が私と少し違うこと、さらに私の英語の拙さもあり、最初はかなり苦労がありました。しかし、新しい生体材料を作りたいという強い気持ちは理解してもらえ、根気強く議論に付き合っただけでした。おかげで最終的に新たな材料設計の指針が得られたと考えています。

K: さて、ここからは研究室を離れて…日常生活について聞かせて下さい。

Y: 私が宿泊していたのは、キッチン付きのホテルで、朝食および夕食は自炊していました。ホテルの近くにチャイナタウンがあり、そこで日本米を購入できたので、土曜日や日曜日など、時間があるときには鍋で米を炊いて食べていました。昼食は、研究室の学生と一緒に大学内の食堂で食べたり、購買でサンドイッチを買ってみんなで一緒に食べたりしていました。イギリスの学生はコミュニケーションを非常に大切にしているように感じられ、昼食はそのよい機会になっているようでした。

K: 自炊をしていたのですね。感心！旅行には出かけましたか？

Y: 休日には何度か観光に出かけました。バーミンガムからは、主要な都市へ乗り換えをせずに電車で行くことができました。ロンドンへは 2 時間程度で行くことができました。大英博物館は一日で展示物を見て回ることはできないほど広かったことがとても印象的でした。オックスフォードには電車で 1 時間 40 分ほどで行くことができました。近代的なビルが立ち並んでいるバーミンガムとは対照的に、オックスフォードでは伝統的な古い建物を見ることができました。大槻先生のお知り合いの Seren Best 先生 (ケンブリッジ大学) の研究室を訪問することができました。その際には、Stamboulis 先生と一緒にケンブリッジ大学を訪問されました (図 3)。Best 先生にケンブリッジ大学のカレッジを案内していただきながらケンブリッジの町を探索しました。

K: 2ヶ月間とそれほど長期間ではなかったとは思いますが、充実した日々を過ごしていたことが分かりました。最後に、これから留学を考えている人に向けたメッセージをお願いします。

Y: 留学に行く前は、とても不安でした。実際に大変なこともたくさんありましたが、今は自分の視野を広げるとても良い機会だったと思っています。もし、留学の機会があったら、是非チャレンジした方がよいと思いますし、私も機会に恵まれればもう一度留学に行きたいと思っています。

K: 横井君、今回はどうもありがとうございました。



図 3 ケンブリッジ大学訪問時の写真。
左から、筆者、S. Best 先生、A. Stamboulis 先生。

The 11th Asian BioCeramics Symposium

九州工業大学大学院 生命体工学研究科
生体機能専攻 宮崎研究室
博士課程（前期課程）2年 蔵本晃匡

2011年11月30日～12月2日、つくばの物質・材料研究機構にて The 11th Asian BioCeramics Symposium が開催されました。様々な国から集まった研究者によって口頭発表、ポスターセッションが行われました。私も、口頭発表者の一人として参加させて頂きました。高専在学時は工業的な用途をターゲットとして高分子化学の研究を行ってきたことから、生体をターゲットとした様々な研究に触れることが出来た本学会はとても良い経験となりました。

本学会では、様々な視点から生体に関わる研究にアプローチされておられる研究者の皆さんの発表を聞かせて頂きました。中でも、名古屋大学大学院 横井氏の研究では、ポリマー分子量の違いが結晶相に与える影響を追究しておられ、私自身目的としている結晶相のコントロールという視点からも非常に興味のある内容でありました。ポスターセッションにおいても、様々な方とのディスカッションの場を頂きました。このポスターセッションに参加させて頂くことで、日頃取り組んでいる研究を違った目線で見ることができかけとなりました。

私は、人工コラーゲンにポリグルタミン酸を固定化することによる擬似体液(SBF)中での結晶相の影響について発表させて頂きました。この発表の質疑応答から、英語でのコミュニケーション能力向上が必要であると感じました。また、発表後も研究に対してディスカッションを持ちかけて頂く機会があり新たな課題も生まれました。分かり易いパワーポイントと身振り手振りでプレゼンテーションを行う東北大学大学院 林氏の姿を拝見させて頂き、伝える力ということの重要性も改めて学ばせて頂きました。これらの経験は、今後私が研究やプレゼンテーションに取り組む上でのモチベーションを更に向上するきっかけとなりました。

また、今回の学会で非常に強い印象を受けたのが、研究者の方々の親密な距離感でした。バンケットはもちろんですが、研究者の皆さんが様々な場所でディスカッションを行っておられる様子が印象的でした。今後の研究発展への期待はもちろんですが、生体材料を軸とした本学会でこのような光景を拝見させて頂き、生体材料研究に取り組ませて頂いている1人として嬉しかったです。学生どうしの飲み会においても、それぞれの大学での研究の様子や個々の取り組みなど意見交換をさせて頂く場所を頂き、参考にさせて頂くものばかりでした。

今回の学会は、参考にさせて頂いている文献を書かれておられる先生にもお会いする

機会もあり刺激的な時間となりました。また、様々な研究者の方とお話をさせて頂いたことは、自分の研究や考え方を改めて考え直す貴重な機会となりました。これからは研究者として、様々なディスカッションの場所に多く参加し、研究の質はもちろんのこと、伝える力を磨いていきたいと思った学会となりました。

第33回日本バイオマテリアル学会大会

東北大学大学院 医工学研究科医工学専攻
修士1年 中村 梢

第33回日本バイオマテリアル学会大会は、2011年11月21、22日に京都府民総合交流プラザ京都テルサにて開催されました。自身初となる学会参加であり右も左もわからないまま当日を迎えることとなりましたが、会場に入るとすぐに人の多さに圧倒され、他に比較材料がないものの今大会が大きい学会大会であるという印象を強く受けました。生体材料における研究が多岐に渡り、また多くの研究者方が携わっていることを一瞬にして思い知らされました。今回私は噴霧乾燥法による深部癌血管内放射線治療用微小球の作製という題目で一般演題ポスター発表の部に参加させていただきました。

初日は自身のポスターを掲示した後は口頭発表の聴講をして回りました。分野ごとに発表部屋が分かれており、注目の集まっている分野においては座席が埋まって立ち見での聴講者が出ることもありました。特に細胞関係の発表には大勢の聴講者が集まっていたように思います。生体材料の研究は進めば進むほど細胞実験や動物実験に移行していくものなので研究者の関心が向くのは当然かもしれません。高度な発表・議論がなされる中で、学生の口頭発表者の方もいらっしゃいました。個人的に、学生の方の発表は背景の説明などが丁寧で聞いていてしっかりと伝わってくると感じました。多くの方に短時間で自らの研究を伝えることの難しさを知ると同時に、それを可能にすることにより聞き手は短時間で多くの研究について新たな知見を得られるものであると実感しました。

2日目は自身のポスター発表の日でした。なにしろ学会参加自体が初めてだったものですから、ポスター発表の雰囲気すら想像できておらず、緊張しました。しかし始まってしまえば案外次々に話しかけてきて下さる方が現れ、細かい点や自分でも気付かなかった部分についてのご質問、ご指摘、アドバイスをいただくことができました。普段研究室で造粒を行っている者が少なく、特に噴霧乾燥法を用いているのが自身しかいないため、実際に御苦労なさって造粒の研究をされている方々と直接お話をする機会をいただけたことを心から光栄に思いました。口頭発表では得難いコミュニケーションができたので、初めての学会参加をコアタイム無しのポスター発表にしたのは正解だったかもしれません。唯一残念なのはポスター発表にしてしまうと他の方に時間内に質問をし

に行けないということがあります。今回は空いた時間で閲覧のみさせていただいたので、興味のある研究をなさっている方とは今後の学会等で交流させていただければと存じます。

秋の京都は美しく、自身にとっても大変実り多い学会参加となりました。

この場をお借りして、本学会に参加するにあたりお世話になった先生方に深く感謝を申し上げます。大変ありがとうございました。

第 21 回無機リン化学討論会 参加報告記

山形大学大学院理工学研究科

川井 貴裕

去る平成 23 年 9 月 29 日～30 日、名古屋工業大学鶴舞キャンパス 52-53 号館において、春日敏宏先生お世話のもと、第 21 回無機リン化学討論会が開催された。筆者自身初めての参加であったが、学生時代に大変お世話になった諸先生方にお会いでき、それだけでも満足感のある会であった。アパタイトをはじめとする各種リン酸塩、エネルギー材料、環境調和型材料、生体材料、高感度電池材料の合成と評価に基づく研究がセッション化され、2 日間あわせて 37 件の講演があった。

初日は 17 件の若手セッション講演があり、一般講演に劣らぬ素晴らしい発表が多数あった。初日の最後に「医療機器としての早期製品化に資する生体材料の生物科学的安全性評価」をテーマに、産業総合研究所の廣瀬志弘先生より特別講演がなされた。薬事申請や臨床試験をスムーズに進めるための提案や、機器の安全性、安定性に関わる評価項目を細部に亘って紹介いただき、現在の日本における審査の実情を筆者は目の当たりにした。大正時代からの建造物内で催された懇親会（@カフェ・ラサ）では、名古屋工業大学長の高橋実先生より当会への激励のお言葉を賜った後、心地よいひとときを満喫した。

二日目は 5 件の特定セッション講演があり、その中で依頼講演として首都大学東京の金村聖志先生、名古屋工業大学の中山将伸先生より、リン酸塩型リチウムイオン二次電池の材料特性について講演がなされた。金村先生のご講演の中で、使用した還元剤が偶然にも種々の機能を発揮した旨の説明がなされたが、これは筆者のような未熟な研究者に勇気を与えてくれるものであると感じた。

今年度は、金村先生と、大阪市立大学の横川善之先生が学術賞を受賞された。次回の討論会では、両先生の実演講演「リン酸塩化合物のリチウムイオン電池および固体電解質への適用とその最適化（金村先生）」「生体内での構造体形成を模倣したプロセスならびに高生体親和性材料に関する研究（横川先生）」が予定されている。一方、若手セッ

ヨンの優秀発表賞には、上智大学の浅野有佳里さん、同大学の馬場祐一郎さん、東京医科歯科大学/千葉工業大学の渡会孝典さんらのグループが選ばれた。

次回（第22回）の討論会は、平成24年9月末に神戸薬科大学の中山尋量先生・神戸大学の成相裕之先生のお世話のもと、神戸大学六甲キャンパスで開催される旨のアナウンスがあった。筆者の出身大学での開催ということもあり、今から楽しみであるとともに、より充実した研究発表ができるよう邁進したい。

3. INTRODUCTION OF RECENT PAPERS

<論文紹介>

Human osteoblas response to pulsed laser deposited calcium phosphate coatings (PLD で成膜されたリン酸カルシウム膜に対する人骨芽細胞の反応)

A. Bigi et al., *Biomaterials*, 26, 2381-2389 (2005)

チタン上に Pulsed Laser Deposition (PLD)で形成したリン酸カルシウム膜に対する人骨芽細胞の反応に関する知見を提供する論文。著者らは PLD を得意としており、その技術を駆使することにより膜の組成を制御している。該技術により著者らは OCP 膜と Mn 置換炭酸アパタイト膜を用意している。イントロから推測するに、著者らは炭酸アパタイト Mn 置換で材料の細胞接着のしやすさ (ligand-binding affinity) 向上を目論んでいる様に思えた。今号 The DV のテーマを照らし合わせると、特に Mn 置換炭酸アパタイト膜に関する結果から、アパタイトの何かを置換する意義等を汲み取りたいところであったが、Mn 置換炭酸アパタイト膜には OCP とほぼ同様の結果を見るにとどまった。もしかしたら、本研究と同様の検討をセルラインで行ったがピリッとせず、そこでより高い材料感受性を期待して人由来骨芽細胞による膜評価に挑戦したのかもしれない。なるほど、著者らは、生体材料評価には人由来の細胞を用いるべきとの態度をとっている。

<文責 寺岡>

Revisiting silicate substituted hydroxyapatite by solid-state (固体NMRを用いてケイ素置換水酸アパタイトに立ち戻る)

G. Gasqueres, C. Bonhomme, J. Maquet, F. Babonneau, S. Hayakawa, T. Kanaya and A. Osaka, *Magn. Reson. Chem.*, 46, 342–346 (2008)

この研究では、沈殿法により作製したケイ素置換アパタイトの微細構造を固体 NMR により詳細に解析している。その結果、4.6wt%のケイ素を導入した水酸アパタイトにおいては、そのごく一部が SiO_4^{4-} イオンに対応する Q^0 状態として水酸アパタイト格子の内部に存在し、大半はシリカゲルに対応する状態で格子の外に存在していることが分かった。固体 NMR は、種々のケイ素含有材料の構造解析に有用なツールとなりうる。もう一度立ち戻るという意味でタイトルに"Revisiting"が使われているところに新鮮さを感じた。<文責 宮崎>

4. ANNOUNCEMENT

<行事案内>

(1) The 9th World Biomaterials Congress

【日時】 2012年6月1～5日
【場所】 中国, 成都
【ホームページ】 <http://www.wbc2012.com>

(2) IUMRS-ICA2012

【日時】 2012年8月26～31日
【場所】 韓国, 釜山
【ホームページ】 <http://www.iumrs-ica2012.org/>

(3) 日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム

【日時】 2012年9月19日～21日,
【場所】 名古屋大学
【ホームページ】 <http://www.ceramic.or.jp/ig-syuki/25th/>

(4) 24th Symposium and Annual Meeting of International Society for Ceramics in Medicine (Bioceramics 24)

【日時】 2012年10月21～24日
【場所】 九州大学
【ホームページ】 <http://www.bioceramics24.dent.kyushu-u.ac.jp/index.php/24/24>

(5) 12th Asian BioCeramics Symposium (ABC2012)

【日時】 2012年11月18～21日
【場所】 台湾, 国立成功大学(台南市)
【ホームページ】 <http://conf.ncku.edu.tw/abc2012/>

(6) 第24回 韓日セラミックスセミナー

【日時】 2012年11月21～24日
【場所】 韓国, 大邱
【ホームページ】 <http://www.kj-ceramics29.org/index.php>

(7) 日本バイオマテリアル学会シンポジウム 2012

【日時】 2012年11月26～27日
【場所】 仙台国際センター
【ホームページ】 http://kokuhoken.net/jsbm/event/meet_34.html

編集後記

前号編集後記の予告通り、今号では「アパタイトに関する置換」を話題にしました。この話題はお馴染み、かつ情報豊富であるにもかかわらず、いまだはっきりした像を結ぶに至っていないような気がします。そんな話題の現状をよくまとめてくれた松本さんありがとう。

(The Division 編集長：寺岡 啓)

何とかセラミックス協会年会前に発刊することができました。本号は特に若手の勢いが垣間見える号になったと感じています。年会時の話題の種にさせていただければ幸いです。

(The Division 副編集長：宮崎敏樹)

2011年度は大変な年でしたが、相変わらずのペースでDivisionを配信することができました。こんなコンスタントな感じがほっとします。しかし、次年度は緊張感の演出などしてみようかと思っていますので、要チェキでよろしくお願いします。

(The Division 副編集長：川井貴裕)