

# アパタイト／酸化物複合粉末の作製と評価

赤澤 敏之, 内田典昭, 勝世 敬一

## Preparation and Characterization of Apatite/Oxide Composites Powders

Toshiyuki AKAZAWA, Noriaki UTIDA, Keiichi KATSUSE

### 抄 録

アパタイト系吸着剤の開発を目的として、湿式合成法によりアパタイト／酸化物複合粉末を作製し、そのアルブミン（酸性蛋白質）とリゾチーム（塩基性蛋白質）の吸着特性を検討した。シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）及びジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）は、25℃、pH 10.0～10.5、24時間の湿式反応で水酸アパタイト（HAp）と複合粉末の作製が可能であることが分かった。HAp/ $\text{SiO}_2$ （10～70％-HAp）は、粒子径 2～10  $\mu\text{m}$ 、BET比表面積165～201  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ を有する均質組成の粉体が得られた。その粉末を用いた蛋白質の吸着は、20mM-リン酸緩衝溶液下、22℃、pH 6.9～7.1 で Langmuir 型に適合することが明らかになった。その飽和吸着量は、市販クロマトグラフ用 HAp の値より高く、50％-HAp/ $\text{SiO}_2$ については、アルブミンが102 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、リゾチームが125 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

### 1. はじめに

リン酸カルシウム系セラミックスの水酸アパタイト（HAp： $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）は、蛋白質、核酸及びウイルスの吸着特性と親和性を有することから、生体試料の活性を損なわない液体クロマト分離カラム用充填剤として、食品化学、生化学及び臨床医療機器分析の分野で広範囲に利用されている<sup>1)2)3)</sup>。しかしながら、そのHApクロマトグラフィーでは、多種多様な移動相の種類及び作成条件が検討されているが、HApの作製条件と吸着特性（吸着機構、吸着量）の関係は十分に研究されていないのが実状である。

このような背景の中で、HAp吸着材料の問題点は、HApが酸性領域で化学的に不安定であり、その粒子強度が、シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）及びジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）などの酸化物セラミックスと比較して著しく低いことである。この欠点を改善する方法として、HApとそれらの酸化物の複合化技術が効果的である。その酸化物と複合化したHAp粉末は、高い粒子強度のみならず優れた吸着能と選択性を有するため、従来不可能であった高圧の液体クロマト分離条件でも、蛋白質の吸脱着や分散・精製などが容易になると推察される。

その複合粉末による蛋白質の吸着特性は、粒子表面の微細構造、結晶表面と吸着物質の相互作用に依存するため、粒子径、粒子形状及び比表面積を制御することは極めて重要である。一般に、HAp粉末については、蛋白質などの生体高分子が吸着するサイトは、酸性蛋白質のアルブミンが対象とされ

る  $\text{Ca}^{2+}$  (C) サイトと塩基性蛋白質のリゾチームが対象とされる  $\text{PO}_4^{3-}$  の  $\text{O}^{2-}$  (P) サイトが存在すると言われている<sup>4)</sup>。HAp/酸化物複合粉末による蛋白質の吸着においては、これらのサイトの他、酸化物表面上の別のサイトが存在し、蛋白質の吸着量や選択性に寄与すると考えられる。

本研究では、アパタイト系吸着剤の開発を目的として、湿式合成法により HAp/酸化物複合粉末を作製し、その粉体特性と蛋白質の吸着特性を検討した。また、複合粉末による蛋白質の飽和吸着量を測定し、市販セラミックス粉末の値と比較することにより、複合粉体の有効性を考察した。

### 2. 実験

#### 2.1 市販酸化物粉末

市販酸化物粉末は、純度が高く比表面積が大きい、化学的安定性に優れた特級試薬を選択した。すなわち、HApとの親和性が優れている  $\text{SiO}_2$  は AEROSIL 社製高純度シリカ（200, 99.9%）試薬を 1000℃、24 時間焼成したものを、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は添川理化学社製酸化アルミニウム（ $\gamma$ -タイプ, 99.9%）高純度試薬を、 $\text{ZrO}_2$  は添川理化学社製酸化ジルコニウム（99.9%）高純度試薬を用いた。

#### 2.2 アパタイト／酸化物複合粉末の作製方法

アパタイト成分については、既報<sup>5)</sup>と同様にしてホルスタイン肉牛から切断、解体、冷凍保存された牛大腿骨を出発原

料とした。牛大腿骨を煮沸処理し、コラーゲン成分をできるだけ抽出除去した。それを500℃さらに1100℃で焼成し、牛骨アパタイトを作製した。その微粉碎した粉末を0.2M-HNO<sub>3</sub>水溶液に溶解し、各種酸化物(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはZrO<sub>2</sub>)粉末を添加後、2cm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>でNH<sub>4</sub>OH水溶液を滴下し、25℃、pH10.0~10.5, 24時間攪拌反応させた。それを濾過または遠心分離した後、沈澱物を洗浄と乾燥することにより、アパタイト/酸化物(10~70%-HAp)複合粉末を作製した。なお、複合粉末とHApの諸特性を比較するために、酸化物粉末無添加の100%-HAp粉末の合成も同様にして行った。

### 2.3 粉体特性評価試験

得られた粉末について、粉末X線回折(XRD)による結晶相の同定と格子定数の測定<sup>6)</sup>、定容多点法によるBET比表面積の測定、高周波プラズマ発光分光分析(ICP)と化学分析法による構成成分の定量、走査型電子顕微鏡(SEM)による表面組織の観察及び電子線微小部分分析(EPMA)による微細構造の組成分析などを行い、各種粉体の物理的・化学的性質を明らかにした。

### 2.4 吸着特性評価試験

吸着質としては、比較的安価でアミノ酸の偏りが無い、水溶性酸性蛋白質のアルブミン(牛製、和光純薬工業社製一級試薬)と塩基性蛋白質のリゾチーム(卵白製、和光純薬工業社製生化学用試薬)を用いた。

吸着特性試験方法は、既報<sup>5)</sup>と同様にして行った。すなわち、各種酸化物(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びZrO<sub>2</sub>)粉末または複合粉末0.1~0.2g, 0.3~5.0mg・cm<sup>-3</sup>-アルブミンまたはリゾチーム水溶液及び20mM-リン酸緩衝溶液(K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)を22℃, pH6.9~7.1, 70時間, 700rpmで攪拌反応させた。吸着平衡に到達したその懸濁液を重力沈降と遠心分離した後、紫外可視分光分析(UV)により280nm<sup>7)</sup>の吸収ピークを測定し、アルブミンまたはリゾチームの平衡濃度C<sub>E</sub>と吸着量Vを算出した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 市販酸化物試薬の粉体特性

図1に、各種酸化物粉末のXRDパターンを示す。SiO<sub>2</sub>は非晶質シリカ(図1-1)であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は立方晶系のγ-アルミナ相(図1-2)が、ZrO<sub>2</sub>は結晶性のよい単斜晶系のバツデリ石相(図1-3)が同定された。

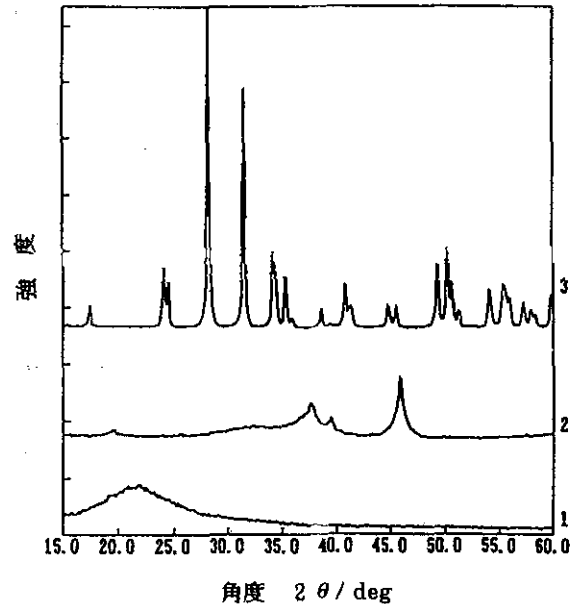


図1 各種酸化物粉末のXRDパターン  
(条件: 1: SiO<sub>2</sub>, 2: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3: ZrO<sub>2</sub>)

それらの酸化物粉末のSEMによる表面組織(図2)については、SiO<sub>2</sub>は粒子径1~8μmの多種形状の粒子群(図2-1)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は平均粒子径3~5μmの比較的粒度の揃った球状粒子群(図2-2)、ZrO<sub>2</sub>は約2μmの粒子の集合体からなる5~9μmの巨大粒子群(図2-3)が観察された。これらの粉末のBET比表面積では、SiO<sub>2</sub>が156m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が167m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>及びZrO<sub>2</sub>が15m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>であり、SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は比表面積が比較的大きな値であった。

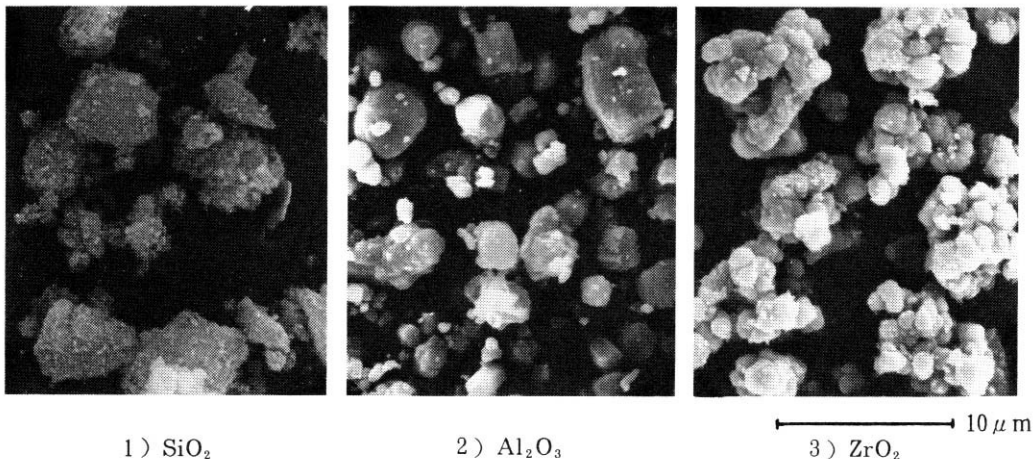


図2 各種酸化物粉末の表面組織

3.2 アパタイト / 酸化物複合粉末の粉体特性

図 3 に, HAp/SiO<sub>2</sub> 系粉末の XRD パターンを示す。複合粉末では, 非晶質シリカと HAp 相が同定され, SiO<sub>2</sub> 含有量が減少するに伴い, HAp の結晶性はよくなることが分かった。また, 複合粉末の BET 比表面積は, 70% -HAp が 165m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>, 50% -HAp が 201m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup> 及び 10% -HAp が 200m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup> であり, 100% -HAp の 85m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup> と SiO<sub>2</sub> の 156m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup> より大きな値になった。

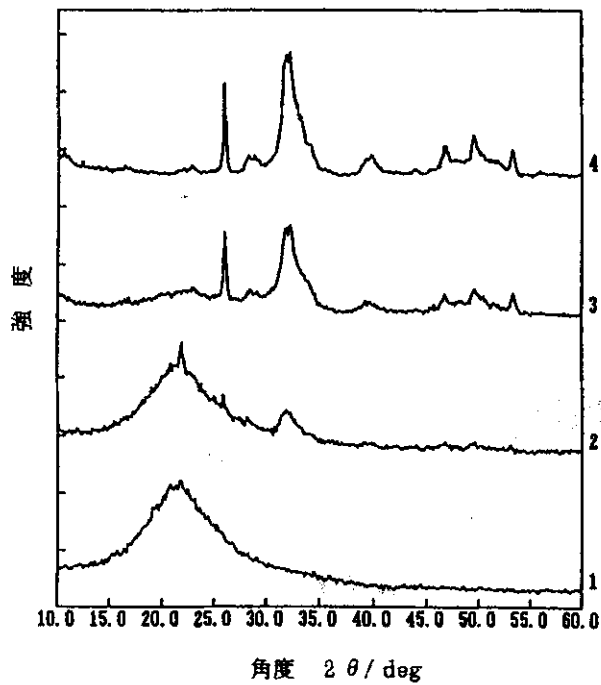


図 3 HAp/SiO<sub>2</sub>系粉末の XRD パターン  
(条件: 1: SiO<sub>2</sub>, 2: 10%-HAp, 3: 50%-HAp, 4: 100%-HAp)

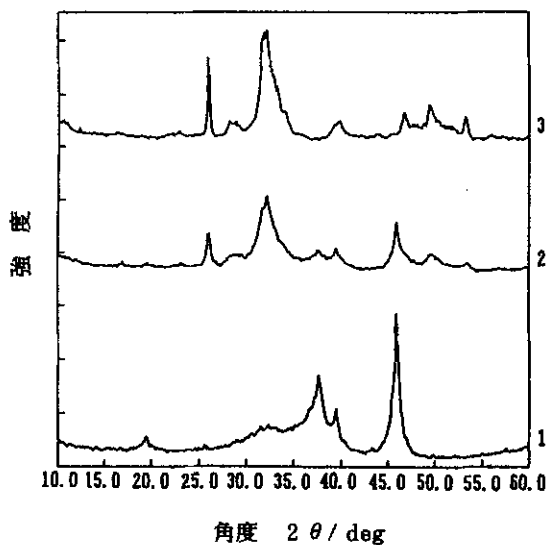


図 4 HAp/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系粉末の XRD パターン  
(条件: 1: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2: 50%-HAp, 3: 100%-HAp)

他の酸化物を用いた複合粉末についても, HAp/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の XRD パターンを図 4 に, HAp/ZrO<sub>2</sub> 系の XRD パターンを図 5 に, それぞれ示す。各組成の複合粉末は, HAp と  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相 (図 4 - 2) または HAp と バッデリ石相 (図 5 - 2) が同定された。

これらの複合粉末の化学分析では, 湿式合成時の仕込み組成とほぼ同じ値が得られ, 25°C, pH10.0~10.5, 24 時間という温和な条件でアパタイト / 酸化物複合粉末の作製が可能であることが示唆された。

図 6 に, 市販 HAp (和光純薬工業社製カラムクロマトグラフ用) 粉末と本研究で合成された 100% -HAp 粉末の XRD パターンを示す。市販 HAp は, 100% -HAp より結晶性がよく, 六方晶系の (211), (112) 及び (300) 面の分離が認められる。その格子定数は  $a = 0.942\text{nm}$ ,  $c = 0.688\text{nm}$  であり, JCPDS カード (9 - 432)<sup>8)</sup> とよく一致した。一方, 100% -HAp は, 800°C 熱処理によって結晶性のよい HAp 単一相が得られ, その格子定数は  $a = 0.942\text{nm}$ ,  $c = 0.688\text{nm}$  となり, 市販 HAp と同じ値になった。また, 化学分析による (Ca/P) の値は, HAp の化学量論比の 1.67 に極めて近い 1.66 を示したことから, 牛骨アパタイト由来の 100% -HAp は, 多少の Ca<sup>2+</sup> 欠損性を有する HAp であることが判明した。

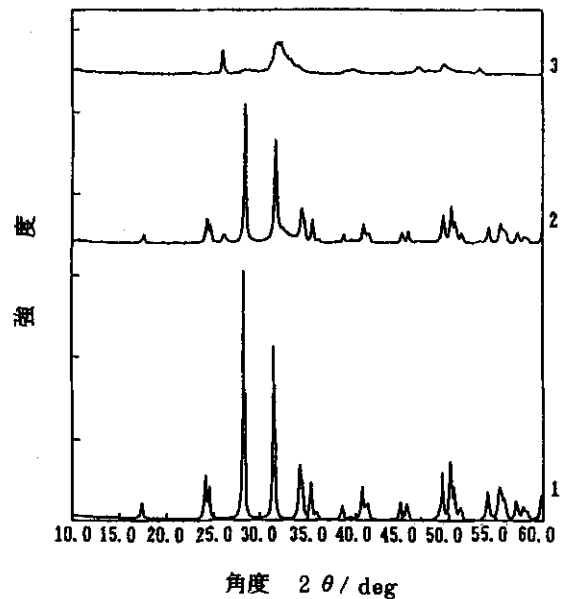


図 5 HAp/ZrO<sub>2</sub>粉末の XRD パターン  
(条件: 1: ZrO<sub>2</sub>, 2: 50%-HAp, 3: 100%-HAp)

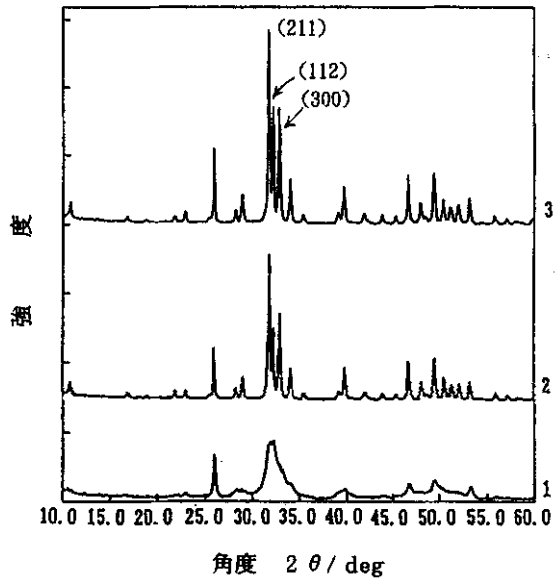
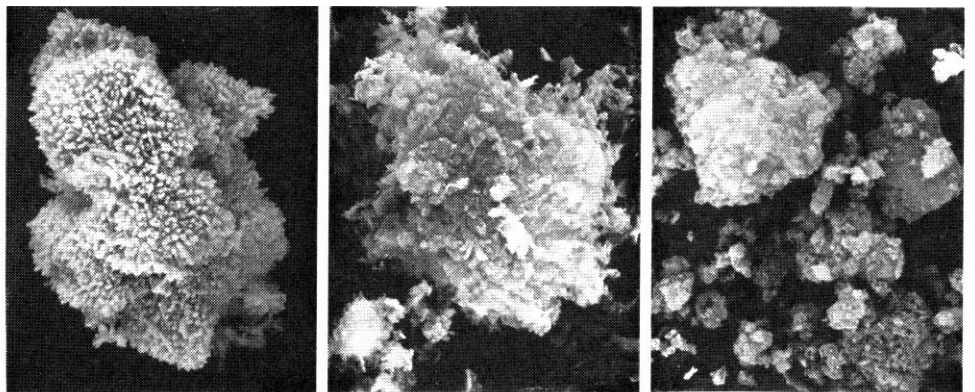


図6 HAp粉末のXRDパターン

(条件：1；湿式合成の100%-HAp, 2；800℃熱処理の100%-HAp, 3；市販HAp)

図7に、SEMによる市販HAp, 100%-HAp及び複合粉末の1例として50%-HAp/SiO<sub>2</sub>の表面組織を示す。市販HApは粒成長したサブミクロンの粒子からなる約20μmの巨大粒子であるのに対し、100%-HApは粒子径0.1μm以下の微粒子の集合体が、50%-HAp/SiO<sub>2</sub>はSiO<sub>2</sub>の多種形状粒子の影響を反映した2~10μmの粒子が観察された。それらのBET比表面積では、100%-HAp (85m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>)と50%-HAp/SiO<sub>2</sub> (201m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>)は、市販HAp (8m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>)と比較して顕著に大きな値が得られた。

そのHAp/SiO<sub>2</sub>複合粉末の微細構造を解析するために、電子線微小分析(EPMA)による組成分析と特性X線線の観察を行った。図8は、50%-HAp/SiO<sub>2</sub>についてエネルギー分散型EPMAによる定性元素の特性X線スペクトルを示したものである。この組成粉末では、ほとんど全ての粒子が図8で見られるようなCa-Kα, P-Kα及びSi-Kαのスペクトル強度比が観測された。



1) 市販HAp

2) 100%-HAp

3) 50%-HAp/SiO<sub>2</sub>

図7 各種粉末の表面組織

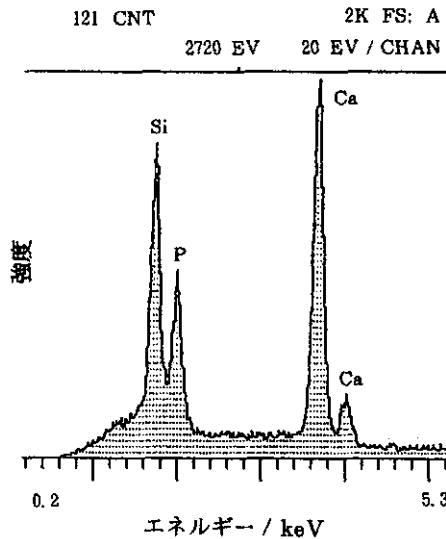


図8 50%-HAp/SiO<sub>2</sub>複合粉末の特性X線スペクトル

50% -HAp/SiO<sub>2</sub>の複合粒子について、波長分散型 EPMA による特性 X 線像を図 9 に示す。1) は SEM 像, 2) は Ca-X 線像, 3) は P-X 線像及び 4) は Si-X 線像である。粒子全体に, Ca, P 及び Si がほぼ均一に分布した様子が観察された。波長分散型 EPMA による定量分析から, (Ca/P) のモル比は 1.65 であり, 50% -HAp/SiO<sub>2</sub>は均質組成の複合粉末であることが明らかになった。

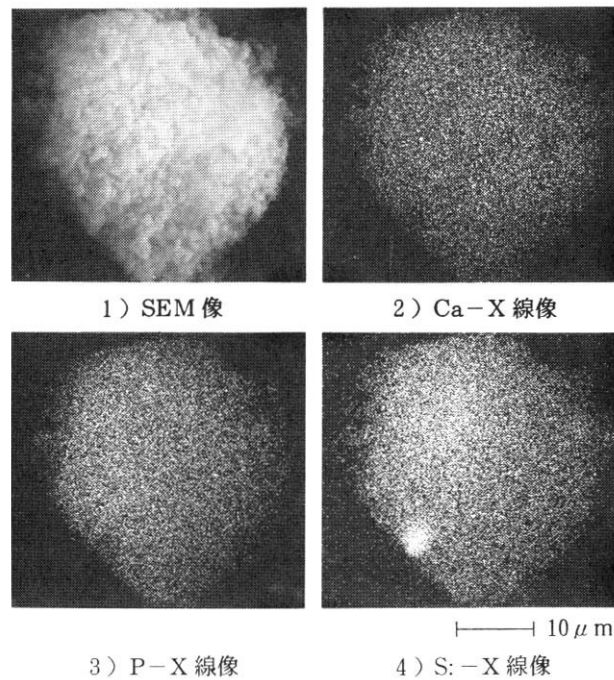


図 9 50%-HAp/SiO<sub>2</sub>複合粉末の表面組織と特性 X 線像

### 3.3 市販酸化物試薬の吸着特性

図 10 は, 各種酸化物粉末によるアルブミンの吸着等温線を示したものである。

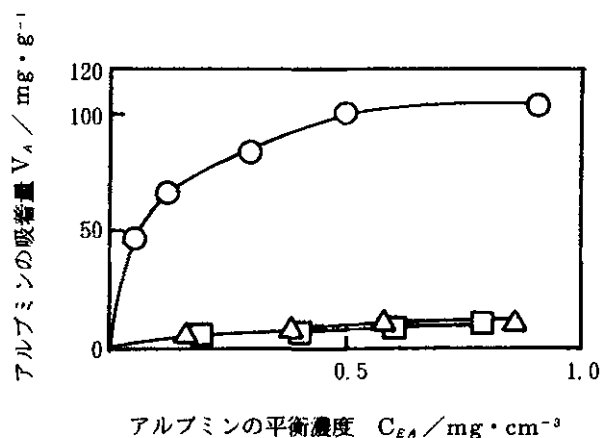


図 10 各種酸化物粉末によるアルブミンの吸着等温線 (条件: ○; SiO<sub>2</sub>, △; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □; ZrO<sub>2</sub>)

吸着平衡条件は, 20mM-リン酸緩衝溶液下, 22℃, pH 6.9~7.1 の場合である。アルブミンの平衡濃度が増加するに伴い, これらの粉末による単位重量当たりの吸着量は増加する傾向がみられた。SiO<sub>2</sub>の吸着量は, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と ZrO<sub>2</sub>より著しく大きな値になった。粉末単位表面積当たりの吸着量についても同様な結果が得られたことから, SiO<sub>2</sub>は高い比表面積を有すると同時に, アルブミンに対する吸着点数個当たりの活性が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と ZrO<sub>2</sub>より高い酸化物であると考えられる。

図 11 に, 各種酸化物粉末によるリゾチームの吸着等温線 (20 mM-リン酸緩衝溶液下, 22℃, pH6.9~7.1) を示す。アルブミンの平衡濃度が増加するに伴い, SiO<sub>2</sub>による単位重量当たりの吸着量はしだいに増加し, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と ZrO<sub>2</sub>より大きな値になった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と ZrO<sub>2</sub>による吸着量は低い平衡濃度でほぼ飽和に到達し, あまり変わらない値となった。粉末単位表面積当たりの吸着量は, SiO<sub>2</sub>と ZrO<sub>2</sub>が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より大きくなる傾向がみられた。

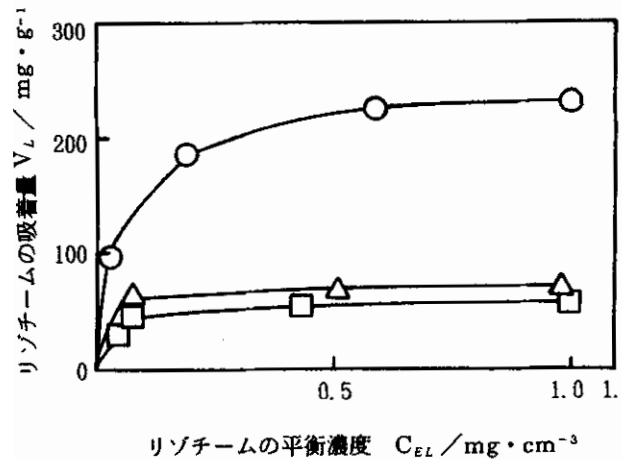


図 11 各種酸化物粉末によるリゾチームの吸着等温線 (条件: ○; SiO<sub>2</sub>, △; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □; ZrO<sub>2</sub>)

図 10 と図 11 の結果から, SiO<sub>2</sub>は大きな比表面積と吸着点数個当たりの活性を有するために, そのアルブミンやリゾチームの吸着量は, リン酸緩衝溶液 22℃, pH6.9~7.1 の吸着平衡条件では, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や ZrO<sub>2</sub>より大きくなると考えられる。なお, 従来より, SiO<sub>2</sub>はその大きな吸着能によって, 蛋白質の変成現象や脱離の困難性などが指摘されていることから, 吸着量と粒子強度の向上を目的とした HAp と SiO<sub>2</sub>の複合化には, HAp の含有量をできるだけ多くする配慮が重要である。

3.4 HAp/SiO<sub>2</sub> 複合粉末の吸着特性

図12は、HAp/SiO<sub>2</sub>によるリン酸緩衝溶液下、22℃、pH 7.0におけるアルブミンの吸着等温線を示したものである。各組成の粉末単位重量当たりの吸着量は、アルブミンの平衡濃度が増加するに伴い上昇し、それぞれの飽和値に到達する傾向がみられた。各組成で吸着量の差は認められないが、50% -HAp組成が最も高い値となった。粉末単位表面積当たりの吸着量も同様な結果が得られたことから、50% -HAp組成で最高の吸着量を示すのは、吸着時の異なるサイト(HApのCサイトとSiO<sub>2</sub>上のサイト)に対するアルブミンの立体障害に起因されると推測される。

したがって、アルブミンの吸着量が大きい複合粉末としては、50% -HAp/SiO<sub>2</sub>が適当であると判断される。

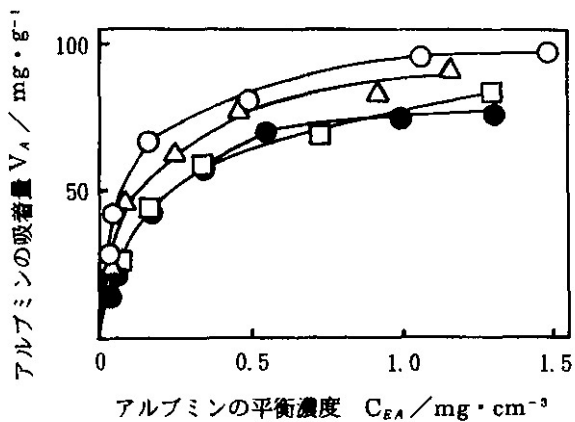


図12 HAp/SiO<sub>2</sub>複合粉末によるアルブミン吸着等温線  
(条件：●：70%-HAp, ○：50%-HAp, △：30%-HAp, □：10% HAp)

これらの複合粉末による吸着機構を調べるため、図13に、HAp/SiO<sub>2</sub>によるアルブミンのLangmuirプロット (C<sub>EA</sub>と(C<sub>EA</sub>/V<sub>A</sub>)値の関係)<sup>5)</sup>を示す。

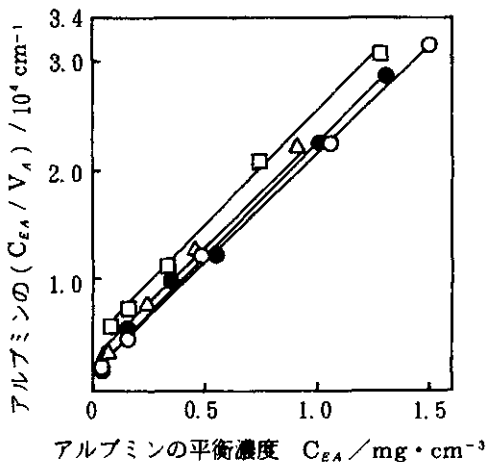


図13 HAp/SiO<sub>2</sub>複合粉末によるアルブミンのLangmuirプロット  
(条件：●：70%-HAp, ○：50%-HAp, △：30%-HAp, □：10% HAp)

いずれの組成の場合でも、これらのC<sub>EA</sub>と(C<sub>EA</sub>/V<sub>A</sub>)値の関係はほぼ直線関係が得られることから、HAp/SiO<sub>2</sub>の複合粉末によるアルブミンの固液吸着は、単分子層均一のLangmuir型<sup>9)</sup>に適合することが明らかになった。

本研究の粉末と市販HApの吸着量を比較するために、50% -HAp/SiO<sub>2</sub>、100% -HAp及び市販HAp粉末によるリン酸緩衝溶液下、22℃、pH6.9～7.1の吸着等温線を作成した。アルブミンの場合を図14に、リゾチームの場合を図15に、それぞれ示す。図14と図15から、本研究の湿式合成された50% -HAp/SiO<sub>2</sub>と100% -HApは、粉末単位重量当たりのアルブミンやリゾチームの吸着量が市販HApより極めて高い値になった。これらの粉末による吸着はすべてLangmuir型に適合した。そのLangmuir型吸着等温式<sup>9)</sup>から計算される50% -HAp/SiO<sub>2</sub>による飽和吸着量は、アルブミン102mg·g<sup>-1</sup>、リゾチーム125mg·g<sup>-1</sup>であり、市販HApの値(アルブミン24mg·g<sup>-1</sup>、リゾチーム26mg·g<sup>-1</sup>)より大きな値になった。

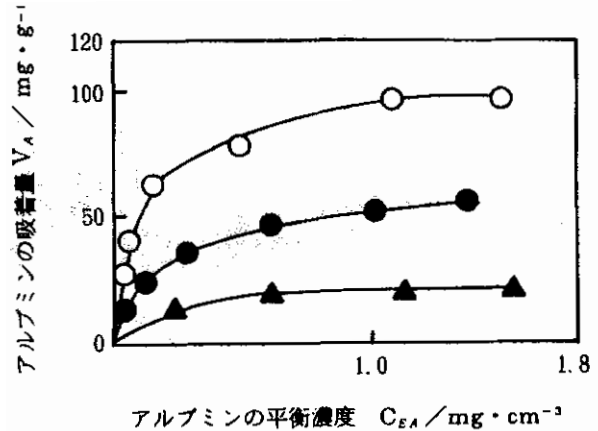


図14 各種粉末によるアルブミンの吸着等温線  
(条件：○：50%-HAp, ●：100%-HAp, ▲：市販HAp)

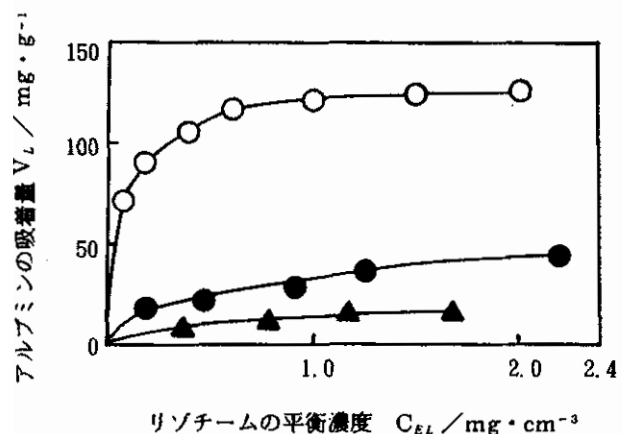


図15 各種粉末によるリゾチームの吸着等温線  
(条件：○：50%-HAp/SiO<sub>2</sub>, ●：100%-HAp, ▲：市販HAp)

以上のことから、湿式合成法により、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{ZrO}_2$  は HAp と複合粉末の作製が可能であり、特に、HAp/ $\text{SiO}_2$  複合粉末については、アルブミンとリゾチームの吸着量に優れたアパタイト系吸着剤であることが明らかになった。したがって、その複合粉末は、熱処理による耐圧粒子強度の改善（粒子径と粒子形状の制御）やクロマト分離特性（選択性、分離性、保持時間及び耐久性）の検討を行うことにより、液体クロマト分離カラム用充填剤などへの応用が期待される。

#### 4. まとめ

湿式合成法により作製したアパタイト / 酸化物複合粉末及び市販酸化物粉末の粉体特性と吸着特性を比較検討した結果、下記の結論が得られた。

- 1)  $\text{SiO}_2$  は、非晶質シリカで粒子径  $1 \sim 8 \mu\text{m}$  の多種形状の粒子群からなり、BET 比表面積  $156\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であった。
- 2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、立方晶系の  $\gamma$ -アルミナ相が同定され、平均粒子径  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  の比較的粒度の揃った球状粒子群からなり、BET 比表面積  $167\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であった。
- 3)  $\text{ZrO}_2$  は単斜晶系のバッドリ石相が同定され、約  $2 \mu\text{m}$  の粒子の集合体からなる  $5 \sim 9 \mu\text{m}$  の巨大粒子群であり、BET 比表面積  $15\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であった。
- 4)  $\text{SiO}_2$  による粉末単位重量当たりのアルブミンやリゾチームの吸着量は、リン酸緩衝溶液下、 $22^\circ\text{C}$ 、pH 6.9 $\sim$ 7.1 の条件では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{ZrO}_2$  より大きな値になった。
- 5) 市販クロマトグラフ用 HAp は、結晶性がよい六方晶系 HAp 単一相で、粒成長した約  $20 \mu\text{m}$  の巨大粒子からなり、BET 比表面積  $8\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であった。
- 6) 100% -HAp は、粒子径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の微粒子の集合体からなり、BET 比表面積  $85\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であり、(Ca/P) のモル比は 1.66 であった。
- 7) HAp/ $\text{SiO}_2$  は非晶質シリカと HAp 相が、HAp/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  は HAp と  $\gamma$ -アルミナ相が、HAp/ $\text{ZrO}_2$  は HAp とバッドリ石相が同定された。
- 8) 50% -HAp/ $\text{SiO}_2$  は、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$  の粒子で、BET 比表面積  $201\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  となり、(Ca/P) のモル比が HAp の化学量論比の 1.67 に近い 1.65 であった。
- 9) HAp/ $\text{SiO}_2$ 、100% -HAp 及び市販 HAp によるアルブミンやリゾチームの固液吸着は、リン酸緩衝溶液下、 $22^\circ\text{C}$ 、pH 6.9 $\sim$ 7.1 の条件では、Langmuir 型（単分子層均一）吸着に適合した。
- 10) 50% -HAp/ $\text{SiO}_2$  と 100% -HAp は、粉末単位重量当たりのアルブミンやリゾチームの吸着量が大きな比表面積のために市販 HAp より著しく高い値になった。
- 11) 50% -HAp/ $\text{SiO}_2$  の飽和吸着量は、アルブミンで  $102\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、リゾチームで  $125\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  となった。

以上のことから、湿式合成法により  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{ZrO}_2$  は HAp との複合粉末の作製が可能であり、特に、HAp/ $\text{SiO}_2$  複合粉末については、アルブミンとリゾチームの吸着量に優れたアパタイト系吸着剤として、液体クロマト分離カラム用充填剤などへの応用が期待される。

#### 謝 辞

本研究の推進にあたって、御懇切な御教示と御助言を賜った北海道大学工学部教授 小平紘平博士に、さらに BET 比表面積の測定に御指導と御協力を賜った当時工業技術指導センター研究指導第 3 科 葦島裕典研究員に、衷心より感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) TSURU S. , SHINOMIYA N. , KATSURA Y. , UWABE Y. , NORITAKE M., ROKUTANDA M., Bio-Med. Mat. Eng., 1, 1 $\sim$ 5 (1991)
- 2) 奥山典生, 小川哲朗, 蛭原正臣, 石膏と石灰, 210, 323 $\sim$ 331 (1987)
- 3) KAWASAKI T., KOBAYASHI W., IKEDA K., TAKAHASHI S., MONMA H., Eur.J.Biochem., 157, 291 $\sim$ 295 (1986)
- 4) KAWASAKI T., J.Chromatogr., 157, 7 (1978)
- 5) 赤澤敏之, 長野伸泰, 勝世敬一, 工藤昌史, 北海道立工業試験場報告: No.292, 33 $\sim$ 39 (1993)
- 6) AKAZAWA T., KODAIRA K., Phosphorus Research Bulletin, 1, 215 $\sim$ 220 (1991)
- 7) 菅原潔, 副島正美: 蛋白質の定量法・第 3 版, 13 $\sim$ 28, 131 $\sim$ 144, 学会出版センター (1990)
- 8) JCPDS カード, (9-432)
- 9) 慶伊富長: 吸着, 共立全書 157, 26 $\sim$ 48, 132 $\sim$ 149, 共立出版 (1980)