

## エナメル質再石灰化部における結晶内亜鉛の局在性に関する XAFS 解析 XAFS analyses of intracrystal zinc in enamel remineralization

林 善彦<sup>a</sup>、松永 常典<sup>a</sup>、田邊 秀二<sup>b</sup>

Yoshihiko Hayashi<sup>a</sup>, Tsunenori Matsunaga<sup>a</sup>, Shuji Tanabe<sup>b</sup>

<sup>a</sup>長崎大学大学院医歯薬学総合研究科齲蝕学分野、<sup>b</sup>長崎大学大学院生産科学研究科機能科学講座

<sup>a</sup>Graduate School of Biomedical Sciences, <sup>b</sup>Graduate School of Science and Technology, Nagasaki University

### アブストラクト

エナメル質結晶の主成分であるハイドロキシアパタイト内への亜鉛原子の取り込まれ状況を、カルシウム原子との置換を含めた結晶配列の面から解析するため、Zn の K 吸収端における X 線吸収スペクトル(XAFS)を、エナメル質小片断面表層部を蛍光法により測定した。今回の計測結果から、Zn と O の原子間距離は 2.3~2.4Å と計算された。ZnO 結晶における Zn と O の原子間距離は 1.95~1.98 Å であるので、Ca と Zn とのアパタイト結晶内での置換が生じている可能性が示唆された。

### Abstract

Incorporation of zinc atom into hydroxyapatite as a main component of enamel crystal was measured using Zn K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) with fluorescence mode at the synchrotron radiation facility. The atomic distance between Zn and O was calculated 2.3-2.4Å. The atomic distance between Zn and O in zinc oxide crystal is 1.95-1.98 Å. The present data show that Zn substitution probably occurred at the calcium position in enamel hydroxyapatite.

### 背景と研究目的：

現在、齲蝕（いわゆる虫歯）への対応として、特にエナメル質表層の初期病変に対しては治療することなく、口腔内の唾液中に溶解しているミネラルの析出・沈着現象を積極的に利用することによって自然に近い状況で病変の回復・修復（再石灰化現象）の生じていることが基礎的・臨床的にも認められている。

必須微量元素である亜鉛は、コラーゲン合成や骨の石灰化に必要なことが知られている。一方、著者らは既に KEK の PF にて、平成 17 年 10 月から 2 年間にわたって「放射光による脱灰エナメル質再石灰化部微量元素の定量分析」の課題で亜鉛の分析に従事している。これまでに、エナメル質表層に亜鉛が数百 PPM 含有されていることを明らかとした<sup>1)</sup>。

本研究はエナメル質の再石灰化現象におけるエナメル質結晶への亜鉛の取り込まれ状況を解明することに意義がある。すなわち、放射光を使った XAFS 計測によって、エナメル質結晶の主成分であるハイドロキシアパタイト内への亜鉛原子の取り込まれ状況を、カルシウム原子との置換を含めた結晶配列の面から解析することが目的である。

このことによって、エナメル質結晶の形成・成長・成熟・安定における亜鉛の位置づけが可能となる。

### 実験：

Zn の K 吸収端における X 線吸収スペクトルを SPring-8 BL37XU において、エナメル質小片断面表層部を蛍光法により測定した。約

1 $\mu$ m のマイクロビームによる XAFS 計測に先立って、エナメル質表層における Ca と Zn の分布をマッピングモードで可視化した。

結果および考察：

エナメル質小片断面表層 (4~5 $\mu$ m) の Zn と Ca のマッピングモード計測結果の代表例を健全エナメル質からのデータで示す(Fig.1)。Zn が表層に強く分布していることは明瞭であるが、Ca の分布様式と必ずしも一致していなかった。

時間の関係およびトライアル計測ということで、XAFS 計測は健全エナメル質 1 個、再石灰化エナメル質 1 個、レファレンス 1 個で実施した。XANES 解析後のスペクトルは、ほぼ類似のパターンと判定できた。

EXAFS のレファレンスとして Ca を 5%Zn と置換したハイドロキシアパタイト粉末<sup>2)</sup>を EXAFS 計測した。このデータは XAFS 解析ソフト(REX2000)を使って解析した。解析条件として理論的に Ca と最近接の O との原子間距離は 2.58Å であり<sup>3)</sup>、Zn と Ca のイオン半径の差を約 0.2 Å 差し引いた 2.38 Å を Zn と O の原子間距離とした。この条件で健全エナメル質 1 個、再石灰化エナメル質 1 個の最表層の EXAFS データを解析した (Figs. 2, 3)。その結果、それぞれ 2.395Å、2.329Å と計算された。ZnO 結晶における Zn と O の原子間距離は 1.95~1.98 Å であるので、今回の XAFS 解析結果は、Ca と Zn とのアパタイト結晶内での置換が生じている可能性を示唆している。

今後の課題：

貴重なデータを得ることができたが、特に EXAFS データでノイズと思われるスペクトルも観察されたので、計測試料を増やすと同時に計測時間など分析条件の検討も必要であ

る。さらに、Ca と Zn との置換状況を詳細に解析するため、Zn-O の情報のほか、Ca-Zn の情報を得る計測条件などが可能ならば、試みたいと考えている。

論文発表状況・特許状況：

- [1] 松永 常典、願能 智子、石崎 秀隆、林 善彦、第 127 回日本歯科保存学会(ポスター講演)
- [2] 特許 第 3728513 号 キトサンオリゴ糖含有抗菌薬、齶蝕原性細菌の発育を抑制する方法 (平成 17 年 10 月 14 日登録)
- [3] 特願 2006-125742 (出願日 2006.04.28)  
名称 機能性チューインガム  
特願 2006-274038 (出願日 2006.10.05)  
名称 機能性チューインガム  
(国内優先権主張出願分)

参考文献：

- 1) 林 善彦、松永 常典、Viloria L Iluminada, 日本歯科保存学雑誌、2005, **48**, 648.
- 2) Y. Tieliewuhan, I. Hirata, M. Okazaki, T. Takatsu, H. Matsumoto, T. Honma, *Archives of Bioceramics Research*, Vol.3, 2003, 263-266.
- 3) A. S. Posner, *Nature*, 1964, **204**, 1050.

キーワード：

・ XANES

X 線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure)。X 線吸収中心原子の電子構造や対称性から元素の価数が判明。

・ EXAFS

広域 X 線吸収端微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure)。X 線吸収原子周囲の選択的な局所構造解析が可能。

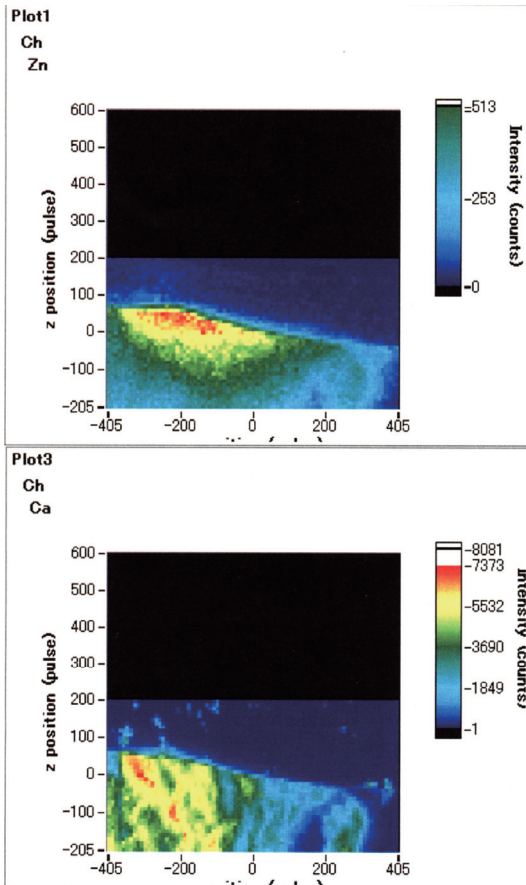


Fig. 1. Zn (upper) and Ca (lower) mapping  
In enamel surface.

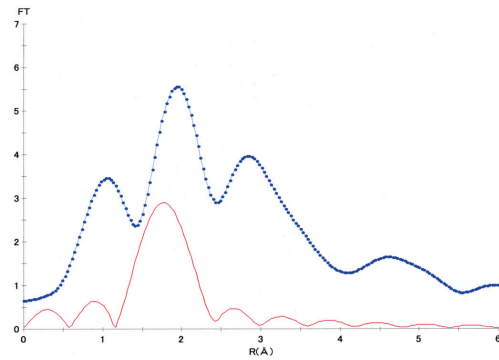


Fig. 3. EXAFS pattern (after Fourier transformation  
and curve fitting) in remineralized enamel surface.

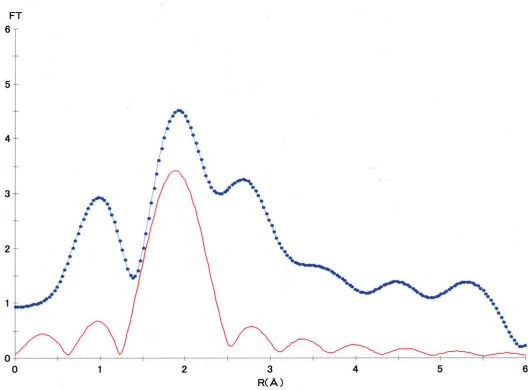


Fig. 2. EXAFS pattern (after Fourier transformation  
and curve fitting) in intact enamel surface.