

Title	Application of Composite Calcium Carbonates to Earth and Materials Science : Antarctic Calcite and Vitamin C-doped Carbonate
Author(s)	佐藤, 英夫
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45117">https://hdl.handle.net/11094/45117</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	佐藤英夫
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第18428号
学位授与年月日	平成16年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科宇宙地球科学専攻
学位論文名	Application of Composite Calcium Carbonates to Earth and Materials Science : Antarctic Calcite and Vitamin C-doped Carbonate (複合炭酸カルシウムを用いた地球科学、材料科学への応用：南極産カルサイトとビタミンC含有炭酸カルシウム)
論文審査委員	(主査) 教授 池谷 元伺 (副査) 教授 川村 光      教授 河原崎修三      教授 野末 泰夫 教授 江口 太郎      教授 谷村 克己      助教授 山中 千博

### 論文内容の要旨

本論文では、有機物や無機物を含有する人工複合炭酸カルシウムを合成し、磁気共鳴や光吸収の測定結果から、

- (1) 天然炭酸カルシウムのもつ自然環境などの地球科学的な情報を得ること、
- (2) 新しい新規機能性複合材料を創作すること

を目的とした。

本論文の前半部では、複合炭酸カルシウムの地球科学への応用の一例として、南極大陸内陸部に産した硝酸含有炭酸カルシウムに関する研究について述べている。南極大陸に産した複数のサンプルから、特異的に多量の硝酸ラジカルを含有するものがあることを見出した。南極大陸以外では現在のところそのような硝酸ラジカルを含有する炭酸カルシウムは発見されていない。そこで、硝酸ラジカル含有炭酸カルシウムの生成と南極の環境の関連性について硝酸含有炭酸カルシウムを合成し、南極産炭酸カルシウムと比較することにより調べた。

硝酸ラジカルの検出には、連続波、パルス電子スピン共鳴装置 (CW-ESR、Pulse-ESR) を用いた。ラジカル生成において、環境放射線 ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -ray、宇宙線) ではなく、太陽からの紫外線が主な理由であることがわかった。有効な紫外線波長は、340 nm 以下であり、オゾン層の減少などにより生成効率が変化することが予想される。また、ラジカルの分布は不均質で、炭酸カルシウム微粒子表面付近アモルファス層に集中していることから、炭酸カルシウム析出後に硝酸が混入したものと考えられる。

これらの実験結果より、硝酸ラジカル含有炭酸カルシウムができる条件は、硝酸の存在、乾燥した気候、紫外線などの少なくとも三つが考えられ、南極大陸内陸部の環境に当てはまることがわかる。また、硝酸ラジカル含有炭酸カルシウム作成時に未同定の ESR 信号が発見され、 $\text{CO}_3^{2-}$  空格子に電子がトラップされた  $\text{F}^+$  中心であると同定した。

本論文の後半部は、複合炭酸カルシウムの材料科学への応用の一例として、ビタミンC含有炭酸カルシウムに関する以下の研究について述べている。

- (1) 紫外線、 $\gamma$ 線照射後にできる炭酸カルシウム中の有機ラジカルについて ESR、核磁気共鳴 (NMR) を用いて分析した。新しく観測された ESR 信号 ( $g_{\text{iso}}=2.0053$ 、 $A_{\text{H}}=0.18$  mT ;  $g_{\perp}=2.0053$  and  $g_{\parallel}=2.0024$ ) につい

- て、ビタミン C ラジカルとシュウ酸ラジカルと同定した。後者の ESR 信号は線幅が狭く、 $\gamma$  線に対して敏感なことから、高感度 ESR 線量計素子への応用を考え、既存の線量素子材料アラニンと比較しその可能性を評価した。その結果、アラニンでは計測できない低線量領域 ( $\sim 0.1$  Gy) で使用することができるとわかった。
- (2) 水溶液中では不安定な二価のアスコルビン酸イオンが炭酸カルシウム中では安定に存在し、UVB 領域に光吸収を持つことがわかった。また、UVB 紫外線吸収剤としての可能性について評価した。
  - (3) ビタミン C 皮膜炭酸カルシウムの作成と評価を行い、安定なビタミン C 補給剤としての可能性を示した。

### 論文審査の結果の要旨

南極大陸内陸部採集の硝酸含有炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) ならびに有機物と無機物をドーブした合成  $\text{CaCO}_3$  を磁気共鳴 (ESR、パルス ESR、NMR) および光吸収法で調べ、紫外線、自然放射線など環境因子と物質の相互作用を明らかにした。また、未知信号を  $\text{CO}_3^{2-}$  空格子に電子が捕獲された「 $\text{F}^+$  中心」と同定したほか、高感度放射線線量計、紫外線吸収剤、安定な補助食品となる「ビタミン C 含有  $\text{CaCO}_3$ 」を新規機能性を有する無機イオン分子結晶性材料として特許申請した。よって博士 (理学) の学位に十分に値する。