

卵磷脂有序体中碳酸钙超微颗粒的研究*

姚松年 钟桂荣

(武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

关键词: 超微颗粒, 卵磷脂有序体, 碳酸钙

近些年来, 国内外对超微颗粒的研究正处方兴未艾, 由于纳米级材料与大块物质的特性截然不同, 引起了国内外科学工作者的关注, 试图用各种方法制备各种超微颗粒. 在有序体中制备铂、铈、金、银、镉等超微颗粒已有文献介绍^[1], 在表面活性剂 AOT 与水形成的有序体中制备碳酸钙超微颗粒也有报导^[2], 用脂质体合成某些超微颗粒的工作也有文章发表^[3]. 但是由卵磷脂(PC)与水组成人工膜体系制备碳酸钙超微颗粒尚未见到报导. 我们根据分子有序组合体具有“隔室化”作用, 形成纳米级空间的思路, 采用 PC-H₂O 有序体系作为生成碳酸钙的反应场所. 观察与研究在这种生物模拟体系中所生成碳酸钙的颗粒大小与晶体结构, 无疑对了解生物体中钙的吸收与沉积机理有一定帮助. 对日用化学、医药、涂料等工业都有实际应用价值. 现将我们的工作报导如下.

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

卵磷脂由上海生化试剂厂提供的商品, 氢氧化钙、氟仿、十二烷基硫酸钠(SDS)均为分析纯试剂; 二氧化碳是武汉酒精厂产品. 结构分析使用日本理学公司 D/max-rA 型 12kW 旋转阳极 X 射线衍射仪, 使用日本电子株式会社 JEM-100CX II 型透射电镜测定颗粒大小.

1.2 方法

取 500mg 卵磷脂数份, 分别置于 100mL 烧杯中加适量氟仿使其完全溶解, 待氟仿挥发后, 在各烧杯中分别加入 Ca(OH)₂ 饱和溶液 30mL、50mL、100mL. 在超声分散后, 室温下分别向这些烧杯中徐徐通入 CO₂ 气体(流速控制在 0.5L·min⁻¹). 充分反应后取出沉淀, 用 SDS 处理除去卵磷脂, 得超微颗粒碳酸钙. 另取 50mL Ca(OH)₂ 饱和溶液于无卵磷脂的烧杯中, 在同样条件下通入 CO₂ 作对照实验.

2 结果与讨论

表 1 列出了在无序及不同卵磷脂浓度的有序环境中生成的碳酸钙颗粒与结构数据. 由此表可知, 反应环境对所生成的 CaCO₃ 颗粒大小和结构有明显影响. 从透射电镜照片

1993-06-29 收到初稿, 1993-11-08 收到修改稿. 联系人: 姚松年. * 省自然科学基金资助项目

可观察到在水溶液中生成的 CaCO_3 结晶颗粒粗大且不均匀 [见图 1(a)], 在由卵磷脂与水组成的有序体 (双分子层脂质体) 中生成的 CaCO_3 颗粒十分细小, 约在 15-70nm [见图 1

表 1 不同介质中生成的 CaCO_3 结构与颗粒比较

Table 1 The structure and the grain of CaCO_3 in various medium

Reaction medium	Concentration of PC($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ordering of medium	Structure of CaCO_3	Size of grain(nm)
H_2O		random	calcite	>170
$\text{PC}+\text{H}_2\text{O}$	17	bilayer	vaterite,	15-20
	10	aggregates	aragonite	15-40
	5	or vesicles	and a few of calcite	30-70

(b)]. 而碳酸钙颗粒随卵磷脂浓度减小有明显的增大趋势. 我们认为主要在于卵磷脂是两亲性分子, 有一亲水头部和疏水的二条长烃链. 在水中当它的浓度超过临界胶束浓度 ($\text{CMC}\approx 1.6\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 可形成有序的双分子层脂质体 [4]. 当浓度不断增加还可呈现为液晶态.

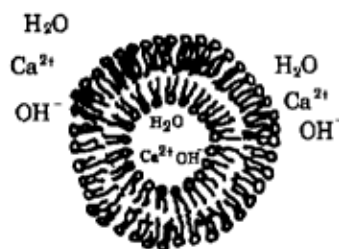


图 1 不同介质中生成的碳酸钙颗粒电镜照片

Fig.1 The picture of grain of CaCO_3 in various medium by TEM

(a) The grain of CaCO_3 in H_2O $1900\times$ $1\text{mm}\approx 500\text{nm}$

(b) The grain of CaCO_3 in the $\text{PC}(10\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})-\text{H}_2\text{O}$ $36000\times$ $1\text{mm}\approx 28\text{nm}$



在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中它形成如左图所示结构, 一部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被包裹在脂双层形成的微室, 另一部分在脂双层外, 整个溶液被分割成无数小微室. 因此, 不会象在水中生成大颗粒碳酸钙. 前人的研究表明 [5], 卵磷脂在水溶液中形成双分子层膜, 层间距可从 5.2nm 到 12.8nm 变化, 它的有序畴可从几个纳米到 100 多纳米范围内变化. 脂质体的大小不仅与卵磷脂的浓度有关而且与溶液中所存在的其它离子及浓度有关 [6].

由此可见, 卵磷脂的浓度控制着脂质体内微室和各脂质体之间的间隙大小, 从而影响着在其中生成的碳酸钙颗粒大小.

由 X 射线衍射谱图分析表明, 在水中生成的 CaCO_3 主要是方解石 (Calcite) (见图 2a), 但在 $\text{PC}-\text{H}_2\text{O}$ 组成的有序体中生成的 CaCO_3 主要是霏石 (Vaterite) 和球霏石 (Aragonite)

及少量方解石(见图 2b). 谱图上的衍射数据于粉末衍射(PDF)卡 24-30, 5-453, 5-586 所列数据相符. 图 2b 中在 $2\theta \approx 20^\circ$ 处宽化峰是样品中未除去的卵磷脂所产生, 恰好反映出卵磷脂分子形成有序排列, 是分子间的距离.

在水中与在 PC-H₂O 有序体中生成不同结构的 CaCO₃, 这与卵磷脂极性头部有带正电荷的二甲胺基和带负电荷的磷酸脂基有关, 它对水中被解离的 H⁺、OH⁻、Ca²⁺、CO₃²⁻ 有局部富集作用, 改变了反应的微环境、影响 Ca²⁺ 与 CO₃²⁻ 生成 CaCO₃ 的生成常数. 以往的研究表明^[7], 由于卵磷脂的存在, CaCO₃ 的溶度积 K_{sp} 比在水中增大 1-2 个数量级, 且随着卵磷脂浓度增加变化显著. 相变的驱动力决定于析晶过程自由能 ΔG , 而 ΔG 又与 CaCO₃ 的生成常数 K 有关 $\Delta G = -RT \ln K$. 当 K_{sp} 增大, 即 K 减小, 则 ΔG 增大. 而 CaCO₃ 的三种结构(胶体、霏石、方解石)中, 以方解石最稳定, 霏石次之, 是一种介稳结构, 在 368 °C 转变为方解石^[8,9]. 由此可见, 卵磷脂的极性头部库仑场影响析晶过程才生成霏石. 关于卵磷脂双分子层囊泡内外所形成碳酸钙在结构上有何区别我们将另文深入讨论.

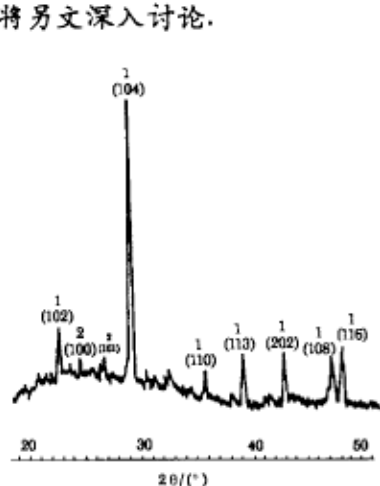


图 2a 在水中生成的碳酸钙的X射线衍射谱图
Fig.2a XRD spectrum of CaCO₃ in H₂O

Note: 1-Diffraction peak of Calcite; 2-Diffraction peak of Vaterite;
3-Diffraction peak of Aragonite;
(hkl) Miller indices

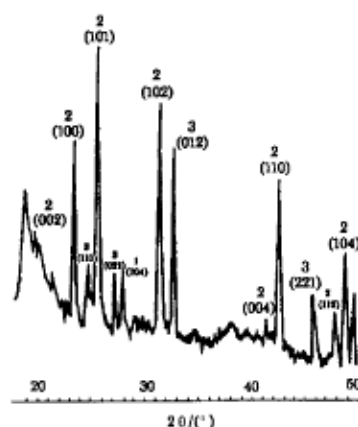


图 2b 在 PC-H₂O 中生成的碳酸钙的 X 射线衍射谱图
Fig.2b XRD spectrum of CaCO₃ in PC-H₂O

由 PC-H₂O 形成的有序体中生成霏石型超微颗粒碳酸钙这一实验事实说明有序体的组成、大小与结构, 决定有序体环境中化学反应的产物的结构与大小, 反应环境的有序程度对反应及其产物有很大影响. 另外从以往对珍珠的研究表明^[8,9], 珍珠是有特殊药用价值的生物结晶, 它除微量元素和多种氨基酸外, 主要是在有机基质上沉积着大量碳酸钙颗粒, 它是霏石结构. 在珠母贝育珠过程中产生的废珠, 象骨珠、鸟珠却是方解石结构碳酸钙. 本实验结果与珍珠结构的相近正好说明有序体系对生物体的重要性.

参 考 文 献

- 1 Fendler J H. *Chem. Rev.*, **1987**, **87**:887
- 2 Kandori K, Konno K, et al. Proceedings of the Sixth International Symposium Surfactants in Solution, Modern Aspects. New Delhi. Ind. Aug., 1986, 18-22
- 3 Bhandari S D. *Better Ceramics Through Chemistry*, **1990**, **4**:637
- 4 C.H. 布朗著. 液晶与生物结构. 吴照载, 何海平译. 科学出版社, 1983
- 5 Chapman D. *Biological Membrance*. New York: Academic Press Inc., 1968.1, 71-199; 1973.2, 1-86
- 6 姚松年, 曹连欣. 物理化学学报, **1991**, **7**(1): 113
- 7 姚松年, 曹连欣, 潘东俊. 物理化学学报, **1993**, **9**(5): 713
- 8 小林新二郎著. 珍珠研究. 熊大仁译. 北京农业出版社, 1966, 192
- 9 姚松年, 边书民等. 生物化学与生物物理进展, **1987**, (5): 29

The Study of Ultrafine Particles of CaCO_3 in the Ordered System of the Egg Yolk Phospholipid

Yao Songnian Zhong Guirong

(Center of Analysis and Measurement in Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract A method of preparation of ultrafine CaCO_3 particles in ordered systems, as in vesicle and microemulsion, consisting of egg yolk phospholipid and water has been introduced. The size of CaCO_3 grain was controlled by the content of egg yolk phospholipid and size of liposomes in the systems. It was found by experiment that vaterite is formed inside the double layer vesicles but calcite is formed outside of the vesicles. A discussed of the cause of this difference has been given.

Keywords: Ultrafine particles, The ordered systems, Calcium carbonate