

## 原子分解能その場観察によるアラゴナイト形成メカニズムの解明

### Clarification of aragonite formation mechanism by in situ observation in atomic resolution

荒木 優希<sup>1\*</sup>, 塚本 勝男<sup>1</sup>, 丸山 美帆子<sup>2</sup>, 宮下 知幸<sup>3</sup>, 山田 啓文<sup>4</sup>, 小林 圭<sup>4</sup>, 大藪 範昭<sup>4</sup>

Yuki Araki<sup>1\*</sup>, Katsuo Tsukamoto<sup>1</sup>, Mihoko Maruyama<sup>2</sup>, Tomoyuki Miyashita<sup>3</sup>, Hirohumi Yamada<sup>4</sup>, Kei Kobayashi<sup>4</sup>, Noriaki Oyabu<sup>4</sup>

<sup>1</sup>東北大学大学院理学研究科, <sup>2</sup>大阪大学大学院工学研究科, <sup>3</sup>近畿大学生物理工学部, <sup>4</sup>京都大学大学院工学研究科

<sup>1</sup>Science, Tohoku University, <sup>2</sup>Engineering, Osaka University, <sup>3</sup>Molecular Genetics, Kinki University, <sup>4</sup>Engineering, Kyoto University

炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)結晶の多形には、常温・常圧下で安定相のカルサイトと、高圧相であるアラゴナイトがある。形成条件が大きく異なるにも関わらず、貝殻の中にはカルサイトとアラゴナイトが共存している。アラゴナイトが常圧下で形成される要因は、貝殻が分泌するタンパク質であるとされており(Hare, 1963, Falini et al.,1996, Belcher et al.,1996)、近年では、タンパク質のアミノ酸配列の中で、アラゴナイト形成に有効である配列の解明も進んでいる(Tsukamoto et al., 2004)。本研究では、アラゴナイト形成に関わっていると思われるアミノ酸配列を模擬した合成ポリペプチド(Miyashita et al., priv. comm.)を添加した溶液中において、CaCO<sub>3</sub>結晶成長実験を行った。

合成ポリペプチドは、アスパラギン酸が周期的に配列している15塩基のポリペプチドである。カルサイト単結晶の面を基板として用いた。合成ポリペプチド濃度50 g/mlのCaCO<sub>3</sub>過飽和溶液( $\sigma=2.0$ )を基板表面に数10  $\mu$ l滴下し、表面の変化を原子間力顕微鏡(AFM)でその場観察した。また、アラゴナイト形成に対するマグネシウムの影響を調べるために、溶液中にマグネシウム([Mg<sup>2+</sup>]=0.05M)を入れた場合と入れなかった場合とで基板表面の様子を比較した。実験の結果、合成ポリペプチドを含むCaCO<sub>3</sub>過飽和溶液を滴下した基板表面には、Mg<sup>2+</sup>の有無に関わらず、長方形の成長丘が形成された。アラゴナイトが斜方晶系であることと、空間群(Pmcn)から、長方形の成長丘はアラゴナイトである可能性が高い。この成長丘を周波数変調方式原子間力顕微鏡(FM-AFM)で原子分解能観察したところ、Mg<sup>2+</sup>を含むCaCO<sub>3</sub>過飽和溶液中のカルサイト基板表面でアラゴナイトの原子像が得られた。これらの結果から、合成ポリペプチドとマグネシウム両方の働きによってアラゴナイトが形成することが明らかになった。

キーワード: バイオミネラリゼーション, 合成ポリペプチド, カルサイト, アラゴナイト, 周波数変調方式原子間力顕微鏡

Keywords: biomineralization, synthetic polypeptide, calcite, aragonite, Frequency Modulation Atomic Force Microscopy