

## 結晶内に存在する有機高分子によるバイオミネラル結晶の構造制御 Structural control of biominerals by intracrystalline organic macromolecules

奥村 大河<sup>1\*</sup>, 鈴木 道生<sup>2</sup>, 長澤 寛道<sup>2</sup>, Peter R. Buseck<sup>3</sup>, 小暮 敏博<sup>1</sup>

Taiga Okumura<sup>1\*</sup>, Michio Suzuki<sup>2</sup>, NAGASAWA, Hiromichi<sup>2</sup>, BUSECK, Peter R.<sup>3</sup>, Toshihiro Kogure<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学 大学院理学系研究科 地球惑星科学専攻, <sup>2</sup> 東京大学 大学院農学生命科学研究科 応用生命化学専攻, <sup>3</sup> School of Earth & Space Exploration & Department of Chemistry/Biochemistry, Arizona State University

<sup>1</sup> Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, <sup>2</sup> Dept. Applied Biological Chemistry, Grad. Sch. Agricultural and Life Sciences, The Univ. Tokyo, <sup>3</sup> School of Earth & Space Exploration & Department of Chemistry/Biochemistry, Arizona State University

高等生物がつくる骨や歯、貝殻といったバイオミネラルは、無機的に形成された鉱物とは違った微細構造や諸特性を示すものが多い。この要因として、無機結晶内部に含有されている微量な有機画分あるいは有機高分子が様々な影響を与えている可能性が議論されている。しかしながら、有機高分子がどのように無機結晶と相互作用をしてこれらの微細構造や諸特性が発現されているかは、ほとんど明らかにされていない。我々は透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査透過電子顕微鏡 (STEM) のコントラストにより結晶内の有機高分子が可視化できることに着目し、この手法によって有機高分子が結晶の微細構造や特性にどのように機能しているかを調べてきた。さらに、バイオミネラルから抽出された有機画分を添加して *in vitro* で形成された結晶を同様に評価し、結晶と有機物の相互作用を解明する研究を進めている。本発表でその成果の一部を紹介することで、有機-無機相互作用の解明を目指す本研究が地球惑星物質科学の他分野にも応用可能かどうか、検討してもらえればと思う。

本研究では、二枚貝の貝殻を構成する稜柱層と呼ばれる構造に着目した。アコヤガイ (*Pinctada fucata*)、タイラギ (*Atrina pectinata*)、イワガキ (*Crassostrea nippona*) という三種類の貝殻を比較することで、それぞれの稜柱層に含まれる有機画分の機能を考察した。これらの貝殻の稜柱層はすべて方解石であり、柱状の結晶の集合体で構成されている。まず熱重量分析 (TG) を用いて結晶内部に含まれる有機画分の量を概算すると、どの試料にもおよそ 3 wt.% 含まれていることが分かった。次に集束イオンビーム試料加工装置 (FIB) を用いて定方位の薄片試料を作製し、TEM で観察した。これらの貝殻の方解石結晶の明視野像において、フォーカス量を大きく変化させると粒状の Fresnel コントラストが結晶中に分散していることが確認できた。この Fresnel コントラストの大きさは十数 nm であり、結晶内の有機高分子に対応する可能性が考えられた。これを確認するために、STEM を用いた電子線エネルギー損失分光分析 (EELS) を粒状の Fresnel コントラストの部分とその周囲で行い、比較した。炭素 (C) の K 吸収端の微細構造に注目すると、Fresnel コントラストから得られたスペクトルだけに有機物由来と考えられるピークが検出された。以上により、この粒状の物質は結晶内有機高分子であると示唆された。さらに STEM により得られる Z-contrast 像の電子線トモグラフィーを使って、結晶内有機高分子の三次元分布を可視化した。すると、アコヤガイやイワガキでは結晶を sub-grain に分けるように有機高分子が分布しているのに対し、タイラギでは一様に分布していた。アコヤガイやイワガキのように有機高分子が偏って分布することにより、結晶に小角粒界や歪みを導入し、その微細構造に影響を与えるのみならず、劈開の抑制のような機械的な性質にも影響を与えていることが示唆された。

また、貝殻から抽出した有機物を添加して *in vitro* で方解石結晶を成長させる実験も行った。その結果、同様に結晶内部に Fresnel コントラストが観察され、EELS によってこれらが有機物であることが確認された。また、アコヤガイの有機物には結晶に欠陥を導入する性質があることが示唆され、天然の貝殻で見られた微細構造がある程度再現された。

キーワード: 結晶内有機高分子, バイオミネラル, 炭酸カルシウム, 有機-無機相互作用, 電子顕微鏡, 微細構造

Keywords: intracrystalline organic macromolecules, biomineral, calcium carbonate, organic-inorganic interaction, electron microscopy, microstructure