炭酸カルシウム系バイオミネラル

研究背景

炭酸カルシウム系バイオミネラルの 代表例には、卵殻・貝殻・サンゴなど があります(Fig. 1)。 これらの炭酸カ ルシウム系バイオミネラルは、岩石の 炭酸カルシウムとは異なり、有機物を 含んでおり、特異なマクロ形態を持ち ます。さらに、多孔質な構造やプレ ート状の構造など、多様なマクロ構 造を持つことが明らかにされていま した。しかし、そのナノスケールの



Fig. 1 炭酸カルシウム系バイオミネラルの代表例 (アコヤガイ、サンゴ、卵殻、有孔虫、ホネガイ)

構造の解析は進んでいませんでした。また、このような構造は、生物が自ら分泌した生体 分子が結晶成長を制御することで形成されると考えられていますが、形成プロセスについ ては未だ理解が不十分です。多様な炭酸カルシウム系バイオミネラルのナノ構造や形成プ ロセスを解明は、生物に倣ったボトムアップでの材料作製に繋がると考えられます。

研究成果

●ナノブロックの発見

当研究室では、様々な炭酸カルシウム系バイオ ミネラルを対象に研究を行っており、マイクロス ケールに留まらず、ナノスケールでの解析も行な っています。そこで、ほとんどの炭酸カルシウム 系バイオミネラルがナノスケールの微小結晶の集 積体であることを発見しました。Fig.2に、貝殻 の真珠層・サンゴ骨格・ウニの棘・有孔虫骨格・ 卵殻の階層構造を示します。それぞれ特徴的なミ クロ構造をもっていますが、それらはさらに小さ なナノスケールの結晶(アラゴナイトやカルサイ ト)粒子から構成されていることがわかります。 さらに、これらの粒子は有機分子で覆われて おり、それらの結晶方位は同一で単結晶のよ



Fig. 2 炭酸カルシウム系バイオミネラルの階層構造 (貝殻の真珠層、サンゴ、ウニの棘)

うに配列していることを突き止めました。このような構造はメソクリスタルとよばれ、新 規な結晶構造のカテゴリーと考えられています。最近の研究では、メソクリスタルは、炭 酸カルシウム系に限らず多くのバイオミネラルにおける基本構造と考えられるようになっ ています。

● サンゴの構造解析および形成プロセスの解明

造礁サンゴは大型で強固な炭酸カルシウムの骨格を形成することで知られています。こ のようなサンゴの骨格構造は構造材料の手本となるだけでなく、その形成プロセスの理解 は、二酸化炭素固定化の観点からも重要であると考えられます。当研究室では、沖縄本島 や八重山諸島などの海底に生息しているサンゴ「コユビミドリイシ」(Fig. 3)の卵を採取 し、それをふ化させたプラヌラ幼生からポリプを成長させて、その骨格構造を観察しまし た (Fig. 4(a))。Fig. 4(b)~(d)に示すように COC(Center of calcification)と呼ばれる、有機 物を多く含む粒状結晶の集合体から繊維状のアラゴナイトが方位をそろえて成長し、緻密 な骨格が形成されていることを明らかにしました。



Fig. 3 コユビミドリイシ



 Fig. 4 コユビミドリイシのポリプの骨格構造

 (a)稚ポリプを上から見た図と模式図
 (b)隔壁(柱)のSEM像と模式図

 (c)隔壁(梁)のSEM像と模式図
 (d)外殻のSEM像と模式図

● 有孔虫の殻におけるメソクリスタル構造

有孔虫とは、炭酸カルシウムの殻をもつ原生生物であり、そのほとんどが海中に生息しています。当研究室では、カルサイトの殻をもつ Ammonia beccari (Fig. 5(a)) とアラゴナイトの殻をもつ Hoeglundina elegans (Fig. 5(d)) についてナノレベルの構造を解析しました。どちらもナノロッドが殻の表面に垂直に配向したメソクリスタル構造であることを明らかにしました (Fig. 5(b),(c),(e),(f))。



Fig. 5 有孔虫 Ammonia beccarii および Hoeglundina elegans の 設とその 階層構造

- (a) Ammonia beccarii 殻のマクロ像 (b) Ammonia beccarii 殻の断面の SEM 像
- (c) Ammonia beccarii 殻の模式図 (d) Hoeglundina elegans 殻のマクロ像
- (e) Hoeglundina elegans 殻の断面の SEM 像 (f) Hoeglundina elegans 殻の模式図

● マルカメガイの殻におけるらせん状のメソクリスタル構造

クリオネなどを含む腹足綱翼足目に属するマルカメガイ(Fig. 6) は海洋を泳ぐ貝として 知られています。その貝殻の構造解析を行ったところ、特異なメソクリスタル構造である ことが判明しました。アラゴナイトのロッドが方位を少しずつ変化させながららせん状に 集積しています。厚さ約 50 μm の殻の中に幅約 100-300 nm のアラゴナイト繊維がらせん 状構造を構成しており、そのアラゴナイト繊維が長さ約1 μmの棒状単結晶を構成単位と していることも明らかになりました。(Fig. 7) この構造が貝殻に軽量で高強度な特性を与 えていると考えられます。



Fig. 6 腹足綱・翼足目・カメガイ科「マルカメガイ (Cavolinia globulosa) 」



Fig. 7 マルカメガイの殻におけるらせん状構造(a)殻の断面の SEM 像 (b)殻のらせん状構造の模式図

▶▶▶関連リンク 結晶成長 ナノブロック バイオミネラル模倣