

論文審査の結果の要旨

氏名 奥村 大河

本論文は4章からなり、各章はそれぞれ下記の内容に関して述べている。

- 第1章 本研究に関連した過去の研究と未解決の課題、用いた実験手法の説明及び本研究で明らかにすべき課題
- 第2章 軟体動物貝殻の外層を構成するカルサイト(方解石)の微細構造、そこに含まれる結晶内有機分子の分布、及びその相互の関係の解析
- 第3章 異なる微細構造をもつ貝殻外層から抽出された結晶内有機分子による結晶合成実験
- 第4章 結論としての亜粒界をもつ貝殻カルサイト結晶の形成モデルの提案

また各章の詳細と学問的価値は以下のようなものである。

第1章

有機-無機相互作用をもとに形成されるバイオミネラルは、無機的に形成された結晶に比べて概して高度に制御された構造や組織を持ち、生物はそのすぐれた特性を利用している。ここではそのようなバイオミネラルの諸性質に寄与する有機成分を“結晶間有機分子”と“結晶内有機分子”に区分して考えることを提案し、これまで解析が難しかった結晶内有機分子の同定や分布を調べるための、主に電子顕微鏡関連の最新の手法について解説している。そしてそれらの手法を用いて、結晶形成における結晶内有機分子の機能を明らかにすることが本研究の主目的であることを述べている。

第2章

本章は大きく2つに分かれている。前半ではアコヤガイ (*Pinctada fucata*) とタイラギ (*Atrina pectinata*) の貝殻稜柱層を形成する2種類のカルサイトにおいて、その破壊形状や結晶内歪みといった特性がかなり異なることを明らかにした。この原因を解明するために透過電子顕微鏡 (TEM) で微細構造を詳細に観察したところ、アコヤガイのカルサイト結晶では小角粒界を伴う亜粒界組織 (sub-grain structure) が形成されているのに対して、タイラギではそのような粒界が一切見られないことが明らかになった。さらにこの小角粒界には結晶内有機分子が多く存在することを TEM 像と電子エネルギー損失分光 (EELS) により実証した。また他の数種類の貝殻の外層を形成しているカルサイト結晶も同様に調べたところ、アコヤガイのような亜粒界組織が確認され、軟体動物貝殻外層には一般的なものであることが明らかとなった。これらの一連の結果は、有機成分が無機結晶の微細構造を制御していることを明瞭に実証したもので、高く評価されるべきものである。

本章の後半では、亜粒界組織を形成している結晶内有機分子の3次元的分布を、脱灰した試料の高分解能走査電子顕微鏡 (SEM) 観察と最新の走査 TEM (STEM) トモグラフィーを用いて

明らかにした。貝殻外層を形成しているカルサイト結晶を EDTA で脱灰することにより、例えばアコヤガイではネットワーク状の有機物の組織が観察されるが、これが亜粒界組織を形成している結晶内有機分子に対応しているかは、疑問の余地が残っていた。これを筆者は多くの傾斜角度で記録した STEM 像から結晶内有機分子の 3 次元トモグラフィ像を構築し、SEM 像で観察された組織とほぼ対応していることを明らかにした。3 次元像の解析のためにアメリカに短期留学し、多大な時間をかけながら高度な手法を習得・活用して、バイオミネラリゼーションのモデルを構築していこうとする筆者の真摯な研究姿勢が見られる。

第 3 章

本章では *in vitro* の合成実験により、アコヤガイとタイラギのカルサイトの微細構造の違いが、そこに含まれる有機分子の性質にも由来することを実証している。第 2 章で、カルサイト中の亜粒界構造の有無に結晶内有機分子の形状・分布が関係していることが明らかになったが、はたしてこの 2 つのカルサイトに含まれている有機高分子とカルサイトとの相互作用には差異があるかどうかは興味深い問題である。この章では EDTA で抽出された、ある分子量以上の有機高分子を結晶成長の溶液に添加し、形成された結晶中の微細構造を TEM などで観察した。タイラギから抽出した有機分子やポリアクリル酸を添加して形成したカルサイト中には、これらの有機高分子の存在が結晶内部に確認されながらも結晶欠陥がほとんど見られない構造となっているのに対し、アコヤガイからの有機分子を添加して析出させた結晶にはアコヤガイ稜柱層のように転位等の結晶欠陥が多く観察された。このようにバイオミネラル中の構造的特徴を、そこから抽出された有機分子を用いた合成実験で再現できたことは、きわめて重要な成果と言える。特にこれまでの研究にあったような単なる結晶外形等の評価にとどまらず、TEM や EELS 等を用いて結晶内部の微細構造まで言及した今回のような研究は、これまでほとんど報告例がなく、高く評価されるべきものである。

第 4 章

本章では、これまでの結果をもとに貝殻外層のカルサイト結晶の成長機構モデルを提案している。特に結晶成長より前に形成されたネットワーク状の有機分子と、そこに吸着したタンパク質等のカルサイトとの相互作用の強い有機分子によって、成長する結晶には結晶欠陥や局所歪みの大きな亜粒界組織が形成され、これが劈開などのカルサイトの機械的な脆弱性を補っていると推論している。

また本学位論文の第 2 章の一部は鈴木道生氏、長澤寛道氏及び小暮敏博氏との共著論文、また第 3 章の内容は鈴木道生氏、長沢寛道氏、小暮敏博氏との共著論文として公表済みであるが、いずれも論文提出者が主体となって実験及び解析を行ったもので、その寄与が十分であると判断できる。

以上の理由により、奥村大河氏に博士（理学）を授与できると認める。