

生体鉱物による構造強化と微細形態の関連：貝殻とエナメル質の場合

中原 皓

生体鉱物における微細形態と機能との関連については、すでに多くの研究者が考察を試みている。私の場合も1994年2月の第101回化石研究会例会で“生体内ミネラルの微細形態と役割”と言うタイトルで発表させていただいた。その時は生体鉱物の機能を次のように大きく3種類に分けた：1)構造強化、2)“場”への対応（おもり、センサー）、3)化学平衡（貯蔵、排出、解毒など）。以上のうち2)と3)についてはWilliams (1989)やLowenstam and Weiner (1989)などが、多くの興味深い例をあげて記述している。しかしながら1)の構造強化については、“圧倒的に多くのケースでこの役割を果たす”，としながらも深く立ち入った考察は行われなかった。

今回は化石研究会で発表した内容の中で、構造強化に関連した問題について特に軟体動物の殻体（真珠層、交差板構造、内靱帯）と哺乳類のエナメル質について、主として私が今までに扱った、未発表を含めた資料を基にして考察を試みた。私が続けてきた仕事は形態を主としたものであり、今回の考察の基礎はやはり微細形態を中心としているが、有機、無機化学や結晶学の立場からみれば色々問題点もあると思う；御批判をいただければ幸いである。

真珠層

軟体動物は環形動物と近縁の関係にあり、ミミズ等環形動物の体表のクチクラ膜に相当するものが軟体動物では貝殻として発達したと考えられる。クチクラ膜は多糖類のキチンと蛋白を主成分とするが、巻貝の真珠層内有機質も全体としては同様の成分構成を示している。但し二枚貝の真珠層ではキチンはほとんど含まれていない、これは後述の理由により巻貝に比べて必要性が小さくなったからである。

巻貝と二枚貝の真珠層を比べると、アラレ石の結晶配列の点で大きな差がある。簡単に言うと巻貝は円柱形配列、二枚貝は煉瓦積み状配列である（Nakahara 1991）。このように、異った配列パターンが出現した

理由は色々考えられるが、大きな問題点は次の二つであろう。第1は真珠層の成長速度の差である。巻貝の場合、真珠層の成長表面は殻口のごく小さい面積に限局される。従ってかなり速い真珠層の成長を必要とする；速い成長の場合には明らかに円柱形配列（成長表面ではピラミッド状）の方が適している（Nakahara 1983）。第2は巻貝と二枚貝の生活様式の差によるものである。巻貝の場合は真珠層の成長表面が環境水に直接触れる場合が多いが、二枚貝では成長表面は必ず外套膜あるいは殻皮におおわれ、しかも二枚の殻はわずかに開いた状態で、環境水の動きに直接影響されることはない。巻貝の成長表面の一見デリケートなピラミッド構造（図1）が、二枚貝の場合のゆるやかなステップ状結晶配列よりも、丈夫であると言うことは矛盾するように思われるかも知れないが、コンパートメント（結晶成長のための鑄形）の仕切り板となる有機質のシートには、二枚貝では存在しないキチン質のコアが含まれ（図2）、より丈夫にできている。しかも最表層にはシートが数枚重なった部分（図1）、が存在して表層の強度を高め、また海水に接触した場合異物の侵入を防ぐ等の効果があると思われる（Nakahara 1991）。さらに、水平に数層乃至数十層も並んだ有機質のシートと、それに垂直に固定されたアラレ石によるピラミッドとは柱の多い高層建築のような構造となって、成長表面全体の強さを増加させている。

成熟した真珠層で二つのタイプを比べると、二枚貝の煉瓦積み配列の方が巻貝の円柱配列よりも強度に関して合理的にできていることは一見明らかであるが、巻貝の場合にも弱点をカバーするための2種類の仕掛がみられる。1つは先に述べたキチンのコアが有機質シート中に存在すること、もう1つは隣り合った円柱と円柱が歯車のかみ合ったような状態（Wise 1970）になっていることである（図1）。このかみ合った部分の幅は1~1.5 μ 程である。巻貝におけるアラレ石の板状結晶が二枚貝のそれに比べて大きい（巻貝では

6 μ 平均, 二枚貝では3 μ) ことは, かみ合った円柱配列をより安定させるための効力を持つものと思われる。

真珠層の構造の強化には有機質も大きな役割を持っている。先に述べた巻貝のキチンもその一つであるが, ほかに少なくとも2種類の, 蛋白を主とした構造がある; 第1は結晶をおおう薄い膜 (envelope: Lowenstam & Weinerによるacidic macromoleculeに相当する) で, 第2は前述のsheet に由来する構造 (L. & W. のframeworkに相当する) である。酸性蛋白の多い前者は結晶成長に参与する (Samata 1991) と考えられている。成熟した真珠層では後者 (sheet) が結晶を互いに接着する作用があり, それによって構造全体の強固さを増しているものと思われる。私はかつて長い間沈船と共に海中にあった真珠を調べたことがあるが (Bevelander & Nakahara 1975) 結晶の形態や配列は変わらないにもかかわらず, 真珠層はもろく, こわれやすくなっていた。これは穿孔性微生物の栄養源として使われたため, 蛋白質が減少して (約10分の1になっていた) 接着作用が弱くなったからである。後述する交差板構造に比べて, 真珠層が進化の上で劣勢に立った原因は色々あると思われるが, 一つの大きな要因として, 層間に含まれる蛋白成分を栄養源とする穿孔性の菌類や藻類の影響を受けやすいことであろう。未来キチンを主体とするクチクラ膜には微生物等の侵入を防ぐ用途もあったと思われるが, クチクラから真珠層に進化する過程でキチンは少量が残存するだけとなり, 接着材料としての蛋白質が有機質構造の主体となった。この場合真珠層の強度を保つための一定量の蛋白質の存在が進化の上では或程度のブレーキとして作用したと考えられる。

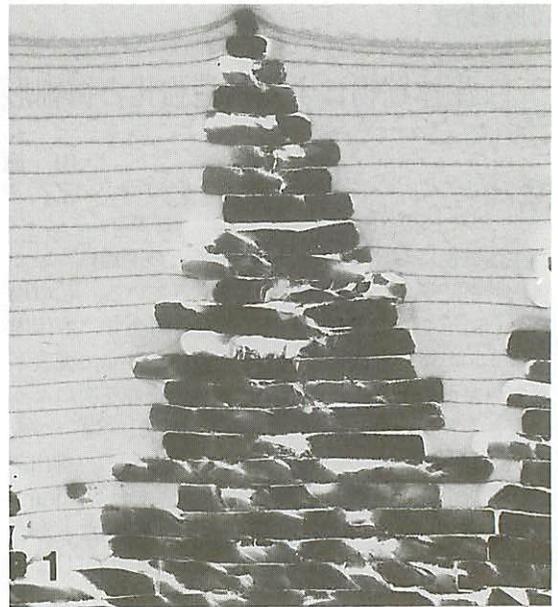


図1 パティラ *Tegula pfeifferi* (巻貝) の真珠層成長表面の切片。TEM。クエン酸鉛単染色。右下の部分に, 隣り合った円柱を構成するアラレ石平板結晶のかみ合わせがみえる。×6000

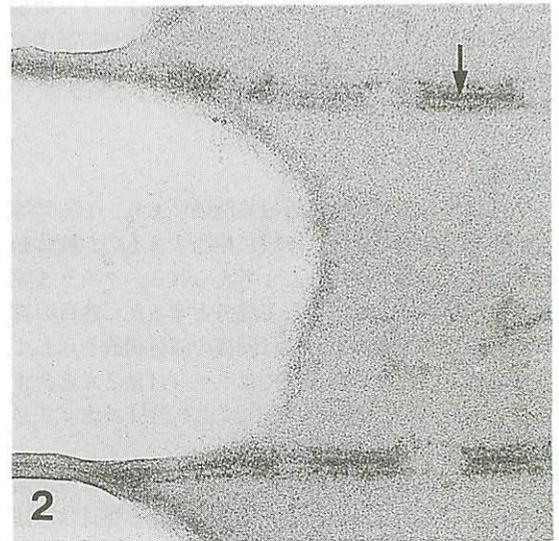


図2 マダカアワビ *Haliotis gigantea* の真珠層成長表面の1部。クエン酸鉛と酢酸ウラニル二重染色。アラレ石の結晶は脱灰されたために白く抜けている。結晶の間を通る有機質のシートの中心にはキチンの薄膜 (矢印) がある。×100,00

交差板構造と内靱帯

交差板構造は巻貝の多く、二枚貝の1部、ツノガイ、ヒザラガイに存在し、基本的にはすべてのグループで同じ構成を示す。私が主に観察したのは巻貝（腹足綱）についてである。交差板構造の大きな特徴は有機質の含量が極めて少ない（重量比0.8~0.01%）こと、そして有機質の中でもframeworkに相当する部分が少なく酸性高分子が大部分を占めていることである（Nakahara et al. 1981）。巻貝の交差板構造を酸またはEDTA溶液で脱灰すると、有機質構造は完全に破壊され、すべて細片に分解してしまう（真珠層の場合は脱灰しても構造が残る）；このことはframeworkを欠くために有機質だけでは構造を保持できないことと同時に、結晶間の接着性の弱さを示唆するものである。

交差板におけるアラレ石の組み立てをごく簡単に述べると：極めて細長い結晶（断面は長方形、大きさ $0.1 \times 約0.4 \mu$ ）が束となりさらにこの束が交互に並んで積層構造を作っている。このような配列はあたかもベニヤ板にみられるような、かなり強固な構造を感じさせる。

結晶の束の長軸方向に対して直角に切った切片をみると、断面が長方形にみえる個々の結晶の配列が、長方形の長辺方向では平行に規則正しく並んでいるが、短辺の方向では全く不規則である（つまり短辺の長さは一定しているが長辺は不揃いである）ことが観察される（図3）。加えて長辺には細かい凹凸がある（短辺にはない）。こうした結晶の幅の不揃いと、結晶接触面の凹凸による結晶間のかみ合いによって、結晶の束は縦横方向からの力に対して強力なすべり止めを持った、より丈夫な構造になっていると推測される。交差板構造の結晶は集片双晶であることが知られているが（小林1988）、成長途上の結晶の横断をみると双晶境界で折れ曲った多曲屏風のような形態を示す（図4）。こうした結晶の成長様式が、最終的には隣接面の凹凸をもたらすものと考えられる。

交差板構造は有機質が少ない点や結晶配列の巧みさなどから最も効率的な貝殻構造と思われる。Uozumi et al. (1972)は、二枚貝、巻貝、ツノガイの交差板構造でそれらすべてに双晶によると思われる同様の結晶のbandingをみている。こうした類似性は各グループごとの独立した並行進化の結果とは思われるが、結晶内部の構造まで等しく作られ、結晶の配列等もほぼ等しい構造が、進化の結果最終の到達点としてそれぞれのグループで成立したことは興味深いことである。

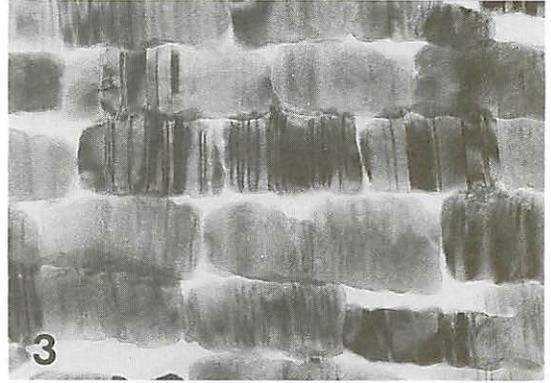


図3 ウノアシ*Patelloida saccharina*の交差板構造；細長いアラレ石の長軸に対して直角に切った切片、無染色。個々の結晶の横断像はほぼ長方形を示す。長方形の長辺方向では結晶は平行に規則正しく並ぶが、短辺方向では不規則に並んでいる。×110,000

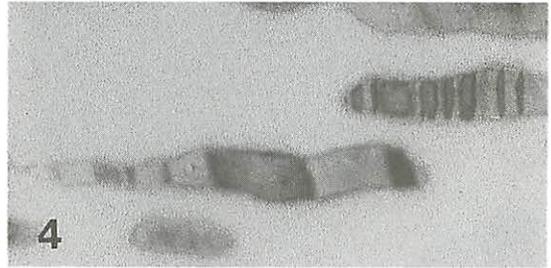


図4 前図と同じ材料で同じ方向の切片。ただし結晶は殻の内面に近い成長途上の部分である。結晶には双晶面の位置で折れ曲りがみられる。クエン酸鉛単染色。×300,000

蝶番部に存在する内靱帯と外靱帯は弾性を持った、二枚貝に特有の構造であるが、外靱帯は結晶を含まず、内靱帯は多くの場合、交差板構造と同様細長いアラレ石の結晶を含んでいる。ただ交差板の結晶が前述のようになんか不規則な外形を持った四角柱であるの対し、内靱帯のそれは比較的整った形の六角柱である（Bevelander & Nakahara, 1969; Mano, 1980）。内靱帯の結晶の横断切片を高倍率でみると正六角形かやや細長い六角形で、外形上の不規則な凹凸は存在せず、明暗の逆転を伴う複数の双晶面は、交差板の場合（結晶全体に分布する）とは異なり結晶の中心部に集中して現われる（図5）、（Marsh 1980）。このような方向性の異なる結晶を貼り合わせた構造は弾性の付加に関して何か意味があるものと想像される。

内靱帯の組成は；重量比でミネラル40%、有機質40

%, 残りは水分で、容積ではミネラルの割合はさらに小さい。結晶は長軸方向を内表面に垂直に、ゲル状有機質の中に細長い結晶が互いに接触せずに配列している；したがって組織全体としては結晶によって弾性を高められた一種の複合材料となっている。そのため交差板でみられた結晶の凹凸等のすべり止めの外的形は必要とせず、すべて平行に並んだ規則正しい外形を持った六角柱の結晶形態が成立したものと考えられる。

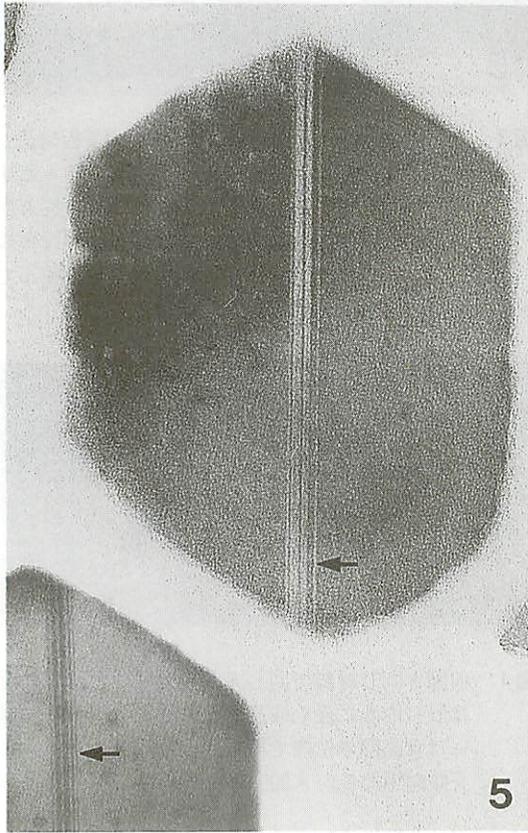


図5 ウチムラサキシサンサンカクガイ *Neotrigonia margaritacea* の内靱帯、無染色。六角柱状のアラレ石がゲル状の有機質中に埋入する。複数の双晶面(矢印)が結晶の中心寄りに存在する。 $\times 350,000$

エナメル質

哺乳類の成熟エナメル質は、重量比でミネラル(アパタイト)が96%, 有機質が1.5%, 残りは水分; また容積ではミネラルが86%と、硬組織の中では比較的ミネラルが多い構造となっている。成熟エナメル質を脱灰すると有機質は通常崩壊状態となることから有機質は、前述の交差板構造の場合と同様に、あまり強度には関与していないものと思われる。もろいはずのアパタイトが大部分を占めるエナメル質が、強靱な性質を示す第一の理由は、含まれるアパタイトの結晶が極めて細長いことにあると思われる。早い時期に発表された成熟途上のエナメル質の電顕像ではアパタイトはrod状でそう長いものではなく切れぎれにみえる場合が多かったがこれは超マイクロームの不適切な使用によってもろい結晶が破壊されたためだった(私の経験ではダイヤモンドナイフの刃と結晶の長軸が平行にセットされた時だけうまく切れる)。もろい固体でも細長い繊維が束になれば粘り強い構造になることはガラス線維やカーボン線維の例で想像がつくことである。エナメル質には小柱と呼ばれる円柱で区切られた内部構造があり、小柱内では多くの場合結晶は長軸方向に並んで細長い結晶の束を形成している。そして小柱間質では、小柱の部分とは異なった結晶の走行がみられる。このようなこみ入った結晶の束の配列は全体としての強度の増加に寄与している。

エナメル質におけるミネラルの発生経過をみると; 最初に有機質の薄層で囲まれたリボン状の、おそらくアモルファスに近い構造が形成され、次第に結晶化が進行し、結晶成長によりリボンの厚さと幅が増大する。成長と共に細長い結晶の横断面は六角形となるが、この過程で、最初形成されたりボンの部位は中心線(central dark line)として残る(Nakahara & Kakei 1983)。この中心線は一種の面欠陥(Marshall & Lowless 1981)であって、それによって結晶内部に生ずるストレスが、細長い結晶に対し、全体的に強度を増加させているものと思われる。しかしこのような結晶内部のストレスが、一方ではエナメル質の大きな欠点を生み出してしまった; 蝕触にかかりやすいことである。蝕触初期のエナメル質の結晶をみると、中心線の部分だけが溶失した像を多くみかけるがこれは中心線によるストレスの部分特に溶けやすいことを示している。

ヒト、サル、ネコ等一般のエナメル質では形成初期のリボンの幅がネズミ類の切歯のそれに比べかなり大きい(図8, 9)。その状態から個々の結晶が成長し、結晶同志がぶつかり合いながら成熟に達した結果として、次のような状態になる: 1). 長い中心線(幅広い初期のリボンに由来する)。2). 横断面の形が細長い

不規則な六角形(図6)。3). 隣接する結晶が、複雑な表面の凹凸によって互いにかみ合った状態(図6)。こうした形状は隣接した結晶と結晶の間に強力なすべり止めがかかった状態であり、エナメル質に対して、より安定した強度を付与することになる。

ラット等ネズミ類の切歯のエナメル質はよく使われる研究材料であり、基本的な構造や発生経過については一般哺乳類のものとは変わりはない。しかし結晶の束である小柱の配列についてはかなりの特殊化がみられる:小柱は咬合面とほぼ平行して層状に並んでいるが、小柱の方向が一層ごとに互い違いになっており、あたかもベニヤ板にみるような積層構造を示す。この様式は前述の貝殻交差板構造の場合とよく似ている。こうした構造は第1には強靱さを増す効果があるものと思われる。そしてもう一つ、この互い違いの配列はラット等の切歯の先端で常に尖鋭なエッジを維持するという大きな役割を持っている。ラットの切歯では常に咬頭から咬耗が進行しながらも切歯唇側にある切断用の鋭いエッジを保っているが、これは積層構造を構成する小柱が1列に並んだ単位層が咬合面から次々と剥げ落ちる結果と考えられる。ラット切歯の成熟エナメル質では、隣接した結晶間のかみ合いはヒト等の場合に比べ少なく、結晶間の結合がかなりルーズであるが(図7)、このことは層状に剥げるためにはむしろ合理的である。ラット切歯では初期リボンの幅(ラット; 19~38nm, カニクイザル; 30~130nm)が、ヒト、サル等の場合に比べ著しく小さい(図8, 9)(Nakahara & Kakei 1989)が、このことが成長を終えた結晶のぶつかり合いによる変形を少なくし、スムーズな結晶間の境界を作り出したと考えられる。

以上を要約すると、結晶の微細形態からみて、エナメル質には2つのグループが認められる; 1つは一般的なグループ(ヒト, サル, ネコ等)で、小柱が束状に並び、圧砕をおもな機能としたもの、もう1つはラット切歯等の、小柱が互い違いに積層状に並んだ、切断をおもな機能としたものである。結晶の横断でみると前者は凹凸が多く細長い不整六角形、後者は凹凸が少なく、比較的均整のとれた六角形で、それぞれが機能的にみて合理的な形態を示している。

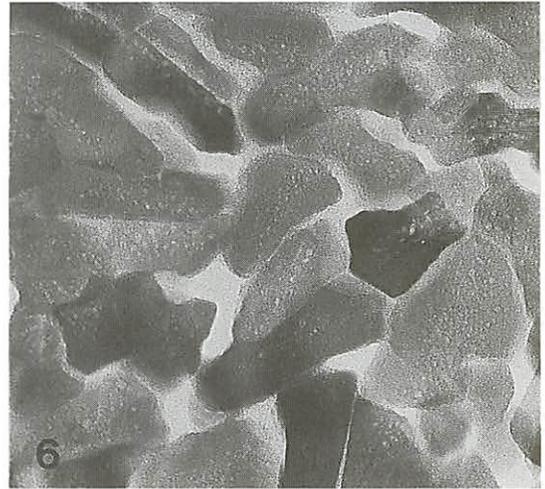


図6 ヒト成熟エナメル質。細長いアパタイトの結晶の横断像。結晶の外形は細長い六角形が基本であるが、凹凸が多い。×300,000

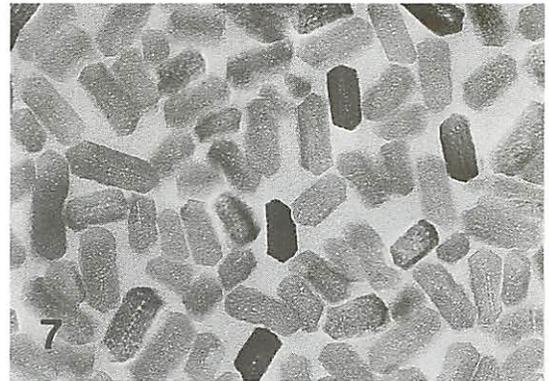


図7 ラット *Rattus norvegicus* 切歯のほぼ成熟したエナメル質。無染色切片。アパタイト結晶の横断はやや細長い整った六角形を示す。×190,000



図8 カニクイザル *Macaca fascicularis* の形成初期エナメル質の切片，酢酸ウラニル・クエン酸鉛二重染色。初期のリボン状ミネラルに対し直角に切れている。リボンの幅（黒くみえる横断像の長さ）は不揃いで，次図のラットのそれよりも平均して長い。×240,000



図9 ラット切歯の初期エナメル質。二重染色。図8と同様リボン状ミネラルの横断であるが，リボンの幅は比較的小さく，ほぼ一定している。×300,000

おわりに

以上いくつかの貝殻構造とエナメル質を例として，構造強化と言う問題に視野を限って，生体鉱物の機能の発現と形態との微妙な関連について考えてみた。軟体動物と哺乳類とは系統分類上の関連は薄く，また貝殻（アラレ石と方解石）とエナメル質（アパタイト）では鉱物が異なる。それにもかかわらず両者に似た構造が観察される（交差板構造とエナメル質の細長い結晶，表面の凹凸による結晶のかみ合い，結晶の束の互い違いの配列など）。このような相似は進化の過程で，構造の強化と言う共通のはたらきに対応して形成されたものである。

貝殻とエナメル質のミネラルは，ほぼ純粋に構造強化の機能だけを持つものなので，今回のような初歩的な考察でも多少はカバーできたと思う。しかしこれが骨組織のように，構造強化以外に，おもりと物質の貯蔵と言う複数の機能を有する場合は形態と機能の関連ははるかに複雑なものとなる。さらにできるだけ視野を大きくして，私なりの考察を続けてみたいと考えている。

文 献

- Bevelander, G. and Nakahara, H. (1969) An electron microscope study of the formation of the ligament of *Mytilus edulis* and *Pinctada radiata*. *Calc. Tiss. Res.*, 4, 101 - 112.
- Bevelander, G. and Nakahara, H. (1975) Structure and amino acid composition of pearls exposed to sea water for four hundred years. *Earth Sci. (J. Assoc. Geol. Collab. Japan)*, 29, 87 - 91.
- 小林巖雄 (1988) 二枚貝の貝殻構造とその系統進化。海洋生物の石灰化と系統進化 (大森昌衛ほか編), pp. 97 - 112, 東海大学出版会, 東京。
- Lowenstam, H. A. and Weiner, S. (1989) *On Biomineralization*. Oxford Univ. Press., New York.
- Mano, K. (1980) Scanning electron microscopy of the calcified ligament of some molluscs. In : Omori, M. and Watabe, N. (eds.), *The Mechanisms of Biomineralization in Animals and Plants*. Tokai Univ. Press., Tokyo, pp. 99 - 106.
- Marsh, M. E. and Sass, R. L. (1980) Aragonite twinning in the molluscan bivalve hinge ligament. *Science*, 208, 1262 - 1263.
- Marshall, A. F. and Lawless, K. R. (1981) TEM study of the central dark line in enamel

- crystallites. *J. Dent. Res.*, **60**, 1773 - 1782.
- Nakahara, H., Kakei, M. and Bevelander, G. (1981) : Studies on the formation of the crossed lamellar structure in the shell of *Strombus gigas*. *The Veliger*, **23**, 207 - 211.
- Nakahara, H. (1983) Calcification of gastropod nacre. In : Westbroek, P. and de Jong, E. W. (eds.), *Biom mineralization and Biological Metal Accumulation*. D. Reidel Publ. Dordrecht., pp. 225 - 230.
- Nakahara, H. and Kakei, M. (1983) The central dark line in developing enamel crystallite : An electron microscopic study. *Bull. Josai Dent. Univ.*, **12**, 1 - 7.
- Nakahara, H. and Kakei, M. (1984) Central dark line and carbonic anhydrase : Problems relating to crystal nucleation in enamel. In : Fearnhead, R. W. and Suga, S. (eds.), *Tooth Enamel IV*. Elsevier, Amsterdam, pp. 42 - 46.
- Nakahara, H. and Kakei, M. (1989) Studies on the central dark line of crystallites and carbonate-related problems of developing enamel. In : Fearnhead, R. W. (eds.), *Tooth Enamel V*. Florence Publishers, Yokohama, pp. 375 - 383.
- Nakahara, H. (1991) : Nacre formation in Bivalve and gastropod molluscs. In : Suga, S. and Nakahara, H. (eds.), *Mechanism and Phylogeny of Mineralization in Biological Systems*. Springer-Verlag, Tokyo, pp. 343 - 350.
- Samata, T. (1991) Structure and function of the organic matrix in the nacreous layer of *Pinctada fucata*. In : Suga, S. and Nakahara, H. (eds.), *Mechanisms and Phylogeny of Mineralization in biological systems*. Springer-Verlag, Tokyo, pp. 24 - 27.
- Uozumi, S., Iwata, K. and Togo, Y. (1972) The ultrastructure of the mineral in and the construction of the crossed-lamellar layer in molluscan shell. *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV*, **15**, 447 - 478.
- Williams, R. J. P. (1989) The functional Forms of biominerals. In : Mann, S., et al. (eds.), *Biom mineralization*. VCH, Weinheim, pp. 1 - 34.
- Wise, S. W. (1970) Microarchitecture and mode of formation of nacre (mother-of-pearl) in pelecypods, gastropods and cephalopods. *Ecloga geoe. Helv.*, **63**, 775 - 797.