

# 低温研ニュース

2014年12月 No. 38



千島海峡で停泊中のロシア船マルタノフスキー号（撮影 小野数也）

## ●目次

<i>News</i>	国立大学附置研究所・センター長会議第1部会シンポジウム及び部会会議を開催……………	2
<i>people</i>	低温研客員教授から バイオミネラリゼーションに学ぶ結晶成長 今井 宏明（客員教授）……………	3
<i>Research</i>	研究紹介 ロシア船による東カムチャツカ海流域の海洋観測 西岡 純（環オホーツク観測研究センター）……………	5
<i>Report</i>	報 告 海外調査・観測……………	6
<i>Publications</i>	出版情報……………	7
<i>Award</i>	受 賞……………	8
<i>Administration Office</i>	平成27年度共同研究・研究集会公募について／会議開催報告／人事異動……………	8

## News ..... ニュース

## 国立大学附置研究所・センター長会議第1部会シンポジウム及び部会会議を開催

平成26年10月9日(木)、10月10日(金)の両日、京王プラザホテル札幌において国立大学附置研究所・センター長会議第1部会シンポジウム及び部会会議が開催された。

国立大学附置研究所・センター長会議は、全国の国立大学法人に設置された附置研究所および研究センターによる3つの部会で構成され、第1部会は低温研を含む47の理工系の研究所・センターが所属している。毎年シンポジウムと会議を部会内の持ち回りにより運営しているが、今年度は低温研が当番機関として企画・運営を行った。

今回のシンポジウムは、テーマを「激変する地球環境の現状と未来像」と題し、地球システムに関連する自然科学の研究に焦点を当て、低温研大島慶一郎教授

から「海氷がつくる海洋大循環とその変動」、名古屋大学地球水循環研究センター坪木和久教授から「現在及び将来気候における台風の最大強度の推定」、東京大学地震研究所小原一成教授から「スロー地震の発見と巨大地震発生予測に対する貢献」以上3つの演題により、海洋・気象・地震と身近な自然環境についての最新の研究成果について講演いただいた。各講演終了時には一般参加者からも多くの質問が出されるなど、シンポジウムは盛況のうちに終了した。

シンポジウム終了後には、文部科学省研究振興局学術機関課岡本和久課長補佐からの共同利用・共同研究拠点関連情報の提供の後、各参加機関を交えての懇親会を実施。翌日10日(金)には第1部会会議が行われ2日間の日程を終了した。



シンポジウム講演



文部科学省情報提供



懇親会



第1部会会議



## People..... 低温研客員教授から

## バイオミネラリゼーションに学ぶ結晶成長

今井 宏明 (客員教授、慶應義塾大学理工学部教授)

生物が無機物を合成する「バイオミネラリゼーション」では多様な有機分子が結晶成長に関与している。ここでは、生物が作る無機結晶であるバイオミネラルの基本構造を示すとともに、私たちの炭酸カルシウムに関する研究成果を中心に、バイオミネラリゼーションを模倣した分子制御による結晶成長について紹介する。

## 1. バイオミネラルの階層構造 - メソクリスタル

多くのバイオミネラルでは無機固体が有機高分子をともなって階層的に組織化され、単純な単結晶とは異なる多様で精巧な構造が構築されている。例えば、貝殻の真珠層は板状のアラゴナイト型炭酸カルシウム結晶が多糖とタンパク質からなる有機シートで区切られた層状構造(図1)をもつ<sup>1,2)</sup>。この板状ユニット内では、さらに小さなナノ結晶が高分子に覆われて方位を揃えて連結した構造が見られる<sup>3)</sup>。このようなナノ結晶の集積体は、単結晶と多結晶の中間的な構造としてメソクリスタルと呼ばれ<sup>4)</sup>、バイオミネラルの基本構造として注目されている<sup>5)</sup>。

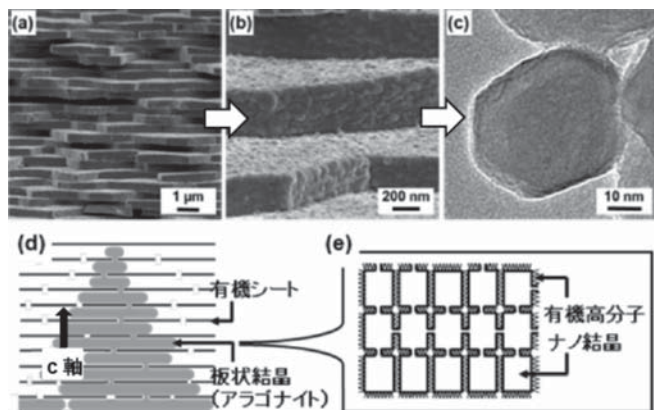


図1 真珠層の階層構造：(a-c) 電子顕微鏡像と (d,e) 模式図

## 2. バイオミネラリゼーションにおける結晶成長

バイオミネラリゼーションでは、常温常圧の水溶液中において不溶性有機基質と水溶性有機分子に制御されながら無機結晶が成長する。有機基質はテンプレートやコンパートメントとして核生成部位や成長スペースを提供し、無機固体の結晶形・方位・マクロな形態を決定する。例えば、真珠層では基質表面のタンパク質のβシート構造が無機イオンを配列させてアラゴナイト結晶の生成を誘導すると考えられている<sup>6)</sup>。一方、水溶性有機分子は水中のイオンに配位して安定性を変化させるとともに、成長する結晶表面に吸着してナノ～マイクロ構造をコントロールする働きをもつ。最近、

バイオミネラリゼーションの初期過程におけるアモルファス炭酸カルシウムの形成が報告され<sup>7)</sup>、有機分子がアモルファス前駆体の生成・集積・結晶化におよぼす影響にも注目が集まっている。<sup>8)</sup>

## 3. 有機分子による炭酸カルシウム結晶の成長制御

ウニの棘由来の水溶性の生体高分子を共存させて炭酸カルシウムを析出させると、図2(a)に示すような数十nmのカルサイト結晶が方位を揃えて集積したメソクリスタルが得られた<sup>3)</sup>。この水溶性高分子はアスパラギン酸やグルタミン酸を含み、特異的な相互作用によって吸着し、ナノ結晶が逐次的に成長してメソクリスタルが形成したと考えられる(図3)。また、水溶性の合成高分子を用いても同様の効果が見られ、ポリスチレンスルホン酸(PSS)<sup>11,12)</sup>、ポリアクリル酸(PAA)<sup>13)</sup>などの酸性高分子やブロックコポリマーを共存させた水溶液中で、ナノサイズの炭酸カルシウムユニットが方位を揃えた集積体が見られている。加藤ら<sup>14)</sup>によって報告されたPAAでは高分子鎖におけるカルボキシ基の配列周期がカルサイトの(104)面のイオン配列に類似しており、特異的な吸着効果によってメソクリスタル構造が容易に構築されたものと考えられる<sup>13)</sup>。また、表面に吸着した有機分子が個別に生成したナノ結晶を配列させる“oriented attachment”(図3)もメソクリスタルの形成過程として提案されている<sup>4,10)</sup>。いずれのメカニズムであっても、ナノ結晶が集積したメソクリスタルでは成長条件によってマクロな形態が容易に変化する。例えば、特定方向からイオンが供給される系では角状やコーン状形態が報告されている(図2(b, c))<sup>12,15)</sup>。このような自己組織化による構造形成はバイオミネラルの特異な形態と類似しており興味深い。

バイオミネラリゼーションにおける不溶性有機基質

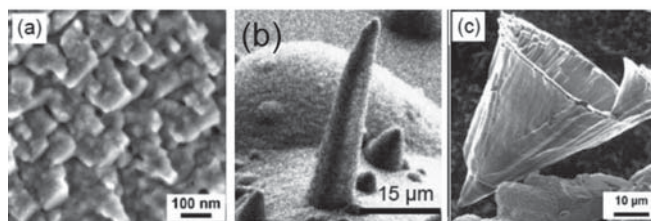


図2 高分子共存下で形成された炭酸カルシウム結晶:(a) ウニ棘抽出物<sup>3)</sup>, (b) PAA<sup>15)</sup>, (c) PSS<sup>12)</sup>

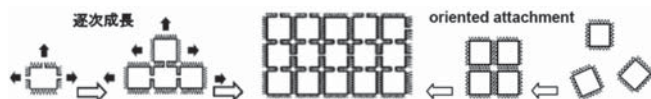


図3 メソクリスタルの形成モデル

と水溶性分子の協奏的な制御を模倣することで真珠層に類似した炭酸カルシウムの薄膜状結晶が作製されている<sup>14)</sup>。キトサンなどの不溶性高分子表面に吸着したポリカルボン酸が炭酸カルシウムの核生成を促進する一方、溶液中のポリカルボン酸が成長を抑制すると考えられる。不溶性有機基質の性質の変化や異方性の付与、水溶性高分子の種類の変更によって多様な構造の形成が見られている<sup>16)</sup>。また、PAAの分子量や反応温度によりキトサン上で分子配列が変化し、炭酸塩結晶の方位や結晶多形を制御できることも報告されている<sup>17)</sup>。

図4には、PAAの分子量や濃度を最適化した場合に得られるメソクリスタル構造をもつ炭酸カルシウム薄膜を示す。形状なノ構造が真珠層と類似性していることが確認されている。

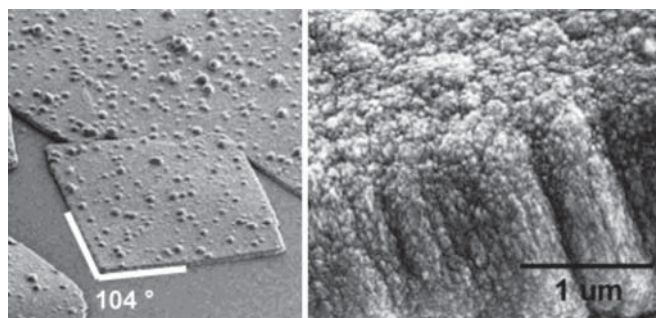


図4 基板上に成長したメソクリスタル構造をもつ炭酸カルシウム薄膜<sup>13)</sup>

有機基質として寒天やゼラチンなどの有機ゲルを用いた場合、イオンの拡散抑制効果と有機マトリックスによる成長阻害効果によって炭酸カルシウムは多孔質なメソクリスタル構造体となる<sup>18,19)</sup>。図5に示すように、見かけ上は単結晶的なファセットをもつ形態であるが、その内部には数十～百 nm のユニットが方位を揃えて集積された構造をもつ。特に、寒天ゲル中で成長させたカルサイトは卵殻と類似した階層構造を示しており、生体中でもゲル状マトリックスの結晶成長への関与が示唆される。

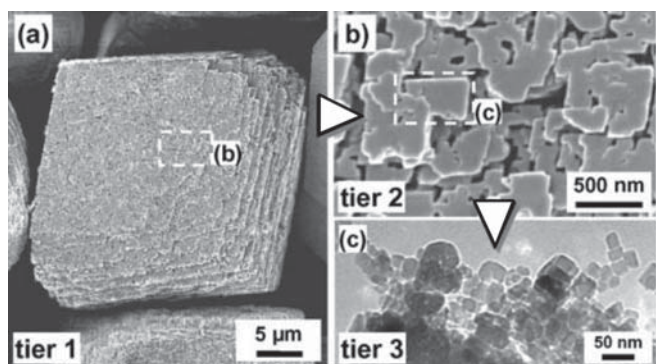


図5 ゲル中で成長した階層構造をもつ炭酸カルシウム結晶<sup>19)</sup>

#### 4. バイオミネラルを模倣した結晶成長の応用

ここでは炭酸カルシウム系を中心に紹介したが、バイオミネラル化の基本要素は様々な物質系に応用することが可能である。機能性をもつ合成高分子および多様なナノ無機結晶のユニットを精密かつ階層的に

組み上げることで、今までにない高機能・新機能の発現が期待される。特に、バイオミネラルに類似した高い結晶性と多孔質性を併せ持つメソクリスタル構造は電子材料やエネルギー材料としても有効である。例えば、有機ゲル中で合成されたメソクリスタル構造をもつ酸化マンガンや酸化コバルトはリチウムイオン二次電池の電極活物質として高い性能を示すことが報告されている<sup>20)</sup>。

海洋性植物プランクトンの一種である円石藻は炭酸カルシウムからなる円盤状のよろい(ココリス)で覆われている。この精緻な構造をもつココリスは、図6に示すように、高度にデザインされた生体高分子が適切な場所およびタイミングでは作用することで、結晶形態・方位が厳密に制御されながら形成されている<sup>21,22)</sup>。しかし、その詳細はいまだに明らかではなく、現状の人工的なプロセスでの再構築は不可能である。今後、バイオミネラル化が分子レベルで解明され、その基本プロセスが人工系でも再現することが可能となれば、ナノサイズの構造物が自在に構築できる新たな材料合成のエンジニアリングが実現され、高機能な電子・光学デバイスやマイクロマシン、ドラッグデリバリーシステム等が、省エネルギーで自発的・自律的に生産されることが期待される。

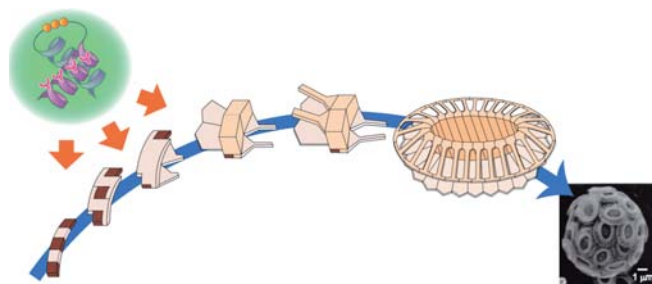


図6 円石藻のココリスの形成過程<sup>21,22)</sup>

#### 文 献

- 1) L. Addadi and W. Weiner, *Nature*, 389, 912 (1997).
- 2) J. Aizenberg, J. C. Weaver, M. S. Thanawala, V. C. Sundar, D. E. Morse, and P. Fratzl: *Science*, 309, 275 (2005).
- 3) Y. Oaki, A. Kotachi, T. Miura, and H. Imai, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1633 (2006).
- 4) "Mesocrystals" H. Cölfen and M. Antonietti eds., Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- 5) J. Kirkham, J. Zhang, S. J. Brookes, R. C. Shore, S. R. Wood, D. A. Smith, M. L. Wallwork, O. H. Ryu, and C. Robinson, *J. Dent. Res.*, 79, 1943 (2000).
- 6) S. Weiner and W. Traub, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B*, 304, 425 (1984).
- 7) Y. Politi, T. Arad, E. Klein, S. Weiner, L. Addadi, *Science* 306, 1161 (2004).
- 8) L. Gower, *Chem. Rev.*, 108, 4332 (2008).
- 9) "バイオミネラル化とそれに倣う新機能材料の創製" 加藤隆史 ed., シーエムシー出版 (2007).



- 10) F. C. Meldrum and H. Cölfen, Chem. Rev., 108, 4332 (2008).
- 11) T. X. Wang, M. Antonietti and H. Cölfen, Chem. Eur. J., 12, 5722 (2006).
- 12) Y. Oaki, R. Adachi, and H. Imai, Poly. J. 44, 612 (2012).
- 13) A. Kotachi, T. Miura, and H. Imai, Chem. Mater., 16, 3191 (2004).
- 14) T. Kato, A. Sugawara, and N. Hosoda, Adv. Mater., 14, 869 (2002).
- 15) T. Miura, A. Kotachi, Y. Oaki, and H. Imai, Cryst. Growth Design, 6, 612 (2006).
- 16) A. Sugawara, T. Ishii, and T. Kato, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 5299 (2003).
- 17) A. Kotachi, T. Miura, and H. Imai, Cryst. Growth Design, 6, 1636 (2006).
- 18) Y. Oaki, S. Hayashi, and H. Imai: Chem. Commun., 2841 (2007).
- 19) O. Grassmann, G. Müller, and P. Löbmann, Chem. Mater., 14, 4530 (2002).
- 20) T. Kokubu, Y. Oaki, E. Hosono, H. Zhou, and H. Imai, Adv. Funct. Mater. 21, 3673(2011).
- 21) J. R. Young, J. M. Didymus, P. R. Bown, B. Prins, and S. Mann, Nature 356, 516 (1992).
- 22) “30年後の化学の夢ロードマップ” 日本化学会 26 (2012).

## Research ..... 研究紹介

### ロシア船による東カムチャツカ海流域の海洋観測

西岡 純 (環オホーツク観測研究センター)

#### 研究の背景

我が国の隣接している西部北太平洋は生物生産が高く、世界でも有数の水産資源が豊富な海である。この豊かな恵みを生み出している背景には、オホーツク海やベーリング海などの縁辺海が密接に関係して起こる、海水と栄養物質の循環が大きく関わっている。しかし、これらの循環の鍵となるエリアは、ロシアの経済水域も含んでいるため日本独自に研究を進めていくことが難しい状況にある。我々低温科学研究所では、ロシア極東海洋気象学研究所 (FERHRI) との研究協力協定を基にした共同研究を実施し、この重要な海域の観測研究を進めている。本年度は、親潮を通して供給される栄養物質の源流域に近い東カムチャツカ海流上流における海洋循環と物質循環を明らかにするために、2014年6-7月にかけて、ロシア極東海洋気象学研究所所属研究調査船マルタノフスキー号 (図1) による千島海峡周辺海域およびカムチャツカ半島東方海域の観測を実施した。

#### 研究航海の概要

本研究航海には、低温科学研究所の研究者だけではなく、北海道大学地球環境科学研究院と水産科学研究院、東京大学大気海洋研究所、九州大学、香港工科大学、海洋開発研究機構 (JAMSTEC) から総勢 25 名の研究者や学生が参加した。マルタノフスキー号航海の航跡を図2に示す。この航海では、特にベーリング海からカムチャツカ海峡を通じて太平洋側に流出する水塊の物理的・化学的な特徴を捉えること、また、この水塊と



図1 小樽港に入港したマルタノフスキー号

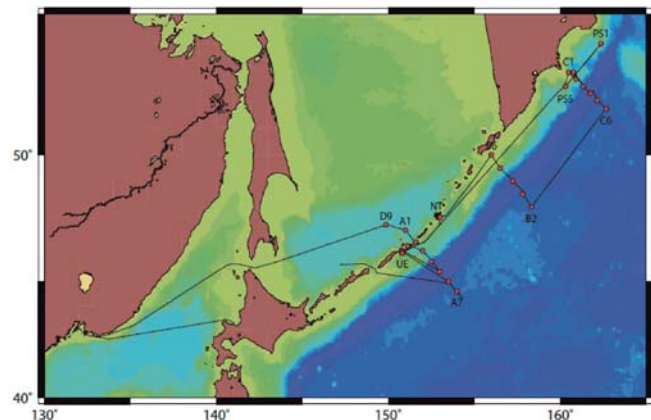


図2 本観測航海の航跡図と観測点

千島海峡付近においてオホーツク海から流出する水塊との混合に焦点を当て、乱流計、流速計、係留計による物理観測および、光環境、植物プランクトン動態、栄養物質、溶解有機物などの生物地球化学的な観測を実施した。さらに、古海洋の情報として、太平洋深層水の形成の可能性を明らかにするためのピストンコアサンプリングも実施した(図3)。

ロシア領海内に入るため観測の前後にウラジオストック港に立ち寄る必要があり、多少の観測計画の変更があったが、本航海ではほぼ目的の観測内容を完了することが出来た。特に、これまで情報が余り得られていない東カムチャツカ海流上流域の観測が実施でき

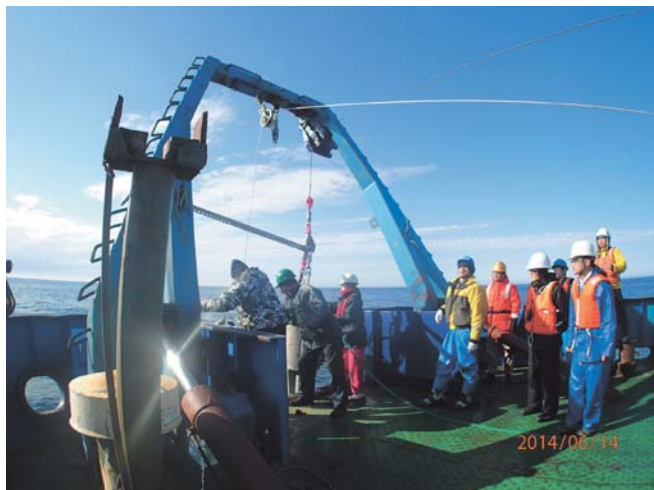


図3 ピストンコア観測を実施している様子

たのは大きな成果であり、ロシア極東海洋気象学研究所との共同研究でなくては得られない海洋科学的な価値のあるサンプルやデータが取得できた。今後のサンプル分析やデータ解析の結果が楽しみである。また今回に限った話ではないが、ロシア研究者や船の乗組員たちの協力体制は大変頼もしく、屈強なロシア人のサポートでなければ乗り越えられない局面が何度もあった。彼らの研究航海に対する真摯な取り組みに、この紙面を借りて敬意を表したい。また、航海の終わりに開催した打ち上げパーティで、日露双方の参加者がウオッカと日本酒を酌み交わし、友好を(紳士的に?)深められた事は最高の思い出となった(図4)。



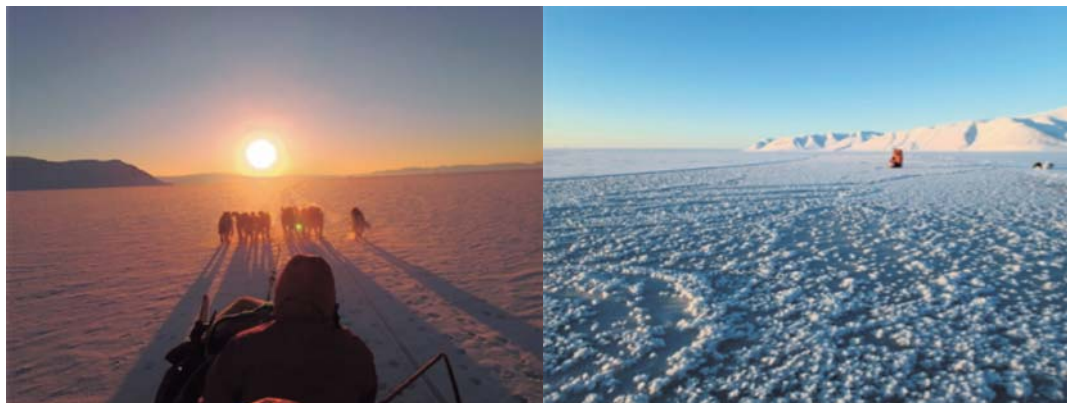
図4 航海参加者の集合写真

## Report ..... 報 告

### 海外調査・観測

- ① 調査・観測先：  
グリーンランドシオラパルク村と周辺海氷
- ② 期間：2014年2月～3月
- ③ 参加者：的場澄人、原圭一郎(福岡大)、山崎哲秀(アバンナット)
- ④ プロジェクト：北極季節海氷上の海塩粒子：海氷からの粒子発生とフロストフラワー

- ⑤ 観測目的：新しい海氷上に形成されるフロストフラワーの観察と試料採取、そのときのエアロゾル濃度の観測とエアロゾル採取を行った。また2013年12月～2014年4月の気象、エアロゾル観測を行った。





- ① 調査・観測先：グリーンランド氷床北西部（SIGMA-D サイト）
  - ② 期間：2014年4月～6月
  - ③ 参加者：的場澄人、箕輪昌紘、本山秀明（極地研）、藤田耕史（名古屋大）ほか
  - ④ プロジェクト：気象研究所「積雪汚染及び雪氷微生物が北極域の環境変動に及ぼす影響（SIGMA）」、GRENE北極事業
  - ⑤ 観測目的：過去数百年間の降水量や気温の変動、光吸収性エアロゾル濃度の復元をするため、標高2100m地点にて220m長のアイスコア掘削を行った。また掘削地点近傍に自動気象観測器を設置した。
- ① 調査・観測先：チリ・アタカマ砂漠
  - ② 期間：2014年4月5日～21日
  - ③ 参加者：中坪俊一、森章一
  - ④ カウンターパートの機関名：国立天文台野辺山観測所
  - ⑤ 調査目的：低温研共同利用研究で技術部が関わっているASTE電波望遠鏡用のミリ波サブミリ波帯多色カメラの撤収作業と今後の開発に向けた現地調査および打ち合わせをおこなった。ASTE望遠鏡やALMA望遠鏡がある現地は標高約5000mの高地で、酸素量が0m地点の半分程度しかない。作業は細心の注意を払いながらおこなった。
- ① 調査・観測先：グリーンランド氷床北西部（SIGMA-A サイト）
  - ② 期間：2014年6月
  - ③ 参加者：的場澄人、青木輝夫、庭野匡思（気象研）、藤田耕史（名古屋大）、谷川朋範（JAXA）



カメラ撤収風景



ASTE 電波望遠鏡

## Publications ..... 出版情報

### フィールドに入る（FENICS100万人のフィールドワーカーシリーズ1）

椎野若菜、白石壮一郎編  
古今書院  
ISBN978-4-7722-7122-6



100万人のフィールドワーカーシリーズは、研究者フィールドワーカーが立ち上げたグループFENICS (Fieldwork's Experiment Network for Interdisciplinary Communicatioes) が企画したシリーズだ。フィールドワークに興味がある人、これから

フィールドワークをしたい人、他の分野のフィールドワークの知識や技術を学びたい人、フィールドワーカー同士で役立つ情報を交換したい人たちに、フィールドワーカーの経験を届けたいという趣旨で、様々な分野のフィールドワーカーが執筆を担当する15巻に及ぶシリーズである。本書「フィールドに入る」はそのシリーズの第一巻である。フィールドワーカーの調査地との出会い、調査初期の試行錯誤や発見、失敗、そこからフィールドワーカーが何を感じ、成長に生かしてきたのかを各自のエピソードを中心に書かれている。(的場澄人(第5章「のこのこと犬ソリにのって 一北極探検家と行くフィールドワーク」)を執筆)

## Awards ..... 受賞

對馬 あかね

社団法人日本雪氷学会・日本雪工学会主催 雪氷研究大会学生優秀発表賞  
口頭発表部門 優秀発表賞（平成26年9月22日受賞）

榊原 大貴

社団法人日本雪氷学会・日本雪工学会主催 雪氷研究大会学生優秀発表賞  
ポスター発表部門 優秀発表賞（平成26年9月22日受賞）

渡邊 友浩

日本陸水学会第79回大会（2014つくば）優秀講演賞（平成26年9月13日受賞）

渡辺 力

日本学術学振興会 平成25年度特別研究員等審査会専門委員（書面担当）表彰（平成26年7月31日受賞）

## Administration Office .....

### 平成27年度共同研究・研究集会公募について

H26. 7. 1

転入

佐藤 亜由美

一般職員  
一総務担当一  
(研究推進部  
研究振興企画  
課から)

平成27年度共同研究・研究集会は、平成26年12月1日から募集を開始しています。

詳しくは、当研究所ホームページの「共同研究」のページでご確認願います。

<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/kyoudou.html>

H26. 7. 18

辞職

Verma Santosh Kumar

学術研究員

H26. 8. 31

辞職

DESHMUKH Dhananjay Kumar

学術研究員

H26. 9. 19

期間満了

BIKKINA Srinivas

学術研究員

H26. 9. 30

辞職

久保 響子

特任助教

H26. 9. 30

辞職

中野渡 拓也

博士研究員

H26. 10. 1

転出

小林 詩子

法学研究科・  
法学部事務部  
主任(庶務担当)

### 会議開催報告

・第9回共同利用・共同研究拠点課題等審査委員会  
(平成26年10月20日～10月31日開催, メール会議)

議 題 平成27年度北海道大学低温科学研究所共同研究・研究集会公募要領(案)及び平成27年度共同研究応募資料(案)について  
今後の募集スケジュールについて

H26. 10. 1

採用

小針 笑美子

技術補助員

H26. 10. 1

採用

岸本 純子

技術補助員

H26. 10. 1

採用

鈴木 あずさ

研究支援推進員

H26. 10. 1

採用

谷口 玲子

事務補助員

H26. 11. 1

採用

福永 千尋

技術補助員

H26. 11. 1

採用

若土 もえ

技術補助員

### 人事異動 (平成26年4月2日以降)

日付	異動内容	氏名	職名(旧職)
H26. 4. 30	期間満了	上口 愛	研究支援推進員
H26. 5. 1	採用	篠原 ありさ	研究支援推進員
H26. 7. 1	転出	安宅 優子	歯学研究科・ 歯学部事務部 係長(会計担当)
H26. 7. 1	転出	細木 杏奈	病院事務部管理 課用度第二係 係長
H26. 7. 1	転入	高瀬 吉晴	一会計担当一 (附属図書館管 理課係長から)

### 低温研ニュース第38号

(北海道大学低温科学研究所広報誌)

発行：北海道大学低温科学研究所 所長  
〒060-0819 札幌市北区北19条西8丁目  
編集：低温研広報委員会  
広報委員：原登志彦・杉山慎・高林厚史  
事務部総務担当  
(ご意見、お問い合わせ、投稿は広報委員まで)  
TEL(011)706-5465、FAX(011)706-7142