

科学技術振興事業団○佐藤公泰・熊谷友里  
 東京大学大学院理学系研究科 小暮敏博  
 物質・材料研究機構 田中順三

生体内硬組織で無機結晶が作られる生体鉱化作用と呼ばれるプロセスにおいては、組織がうまく機能するように結晶のサイズ・形状・結晶相・結晶学的方位が制御されている。この構造の制御には、無機物と有機生体膜の界面相互作用が大きな役割を果たしていると考えられている。本研究においては、官能基の空間配置を制御したラングミュア・ブロッジェット(LB)膜を用い、官能基との相互作用によって炭酸カルシウムの結晶成長方位を制御することを試みた。

水面上に展開した 10, 12-ペンタコサジン酸(PDA)分子に紫外光(254 nm)を照射して重合させ、ガラス基板上に累積して LB 膜を作製した。膜の表面にはカルボキシル基が配列している。これを炭酸カルシウムの過飽和水溶液に浸漬し膜上に結晶を析出させた。水溶液には、炭酸カルシウム結晶の成長速度を制御するために  $Mg^{2+}$  とポリ(L-アスパラギン酸)をそれぞれ塩化物およびナトリウム塩の状態に加えた。

浸漬3日で約 1 mm の紡錘形の析出物が LB 膜表面上に形成された(図 1)。析出物の透過型電子顕微鏡像および電子線回折パターンを図 2 に示す。この析出物は c 軸が紡錘形の長軸と平行にそろっているカルサイト結晶の凝集体であることが示された。また、走査型電子顕微鏡観察で、基板の表面に筋状の凹凸が確認された。一方浸漬前の LB 膜表面を原子間力顕微鏡で観察すると、重合した PDA 分子が筋状に連なっているのが見られる(図 3)。浸漬後の基板表面に見られる筋状の凹凸は PDA 重合膜上に非晶質の無機物が沈着したものであると考えられる。紡錘形のカルサイト凝集体は長軸が基板表面の筋、すなわち PDA 分子の重合方向に対して直角になるように配

列し、さらに基板に対して一定の角度に傾いて立っていた。このカルサイトの方位成長は、重合によって配列を制御したカルボキシル基と無機結晶の界面相互作用によるものと考えられる。

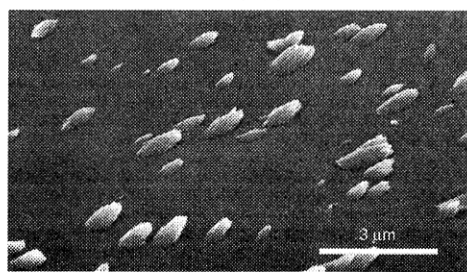
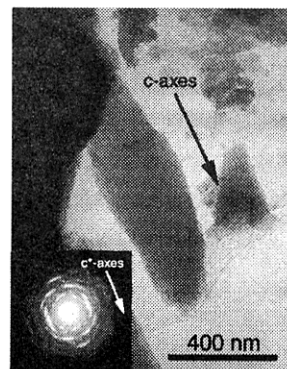
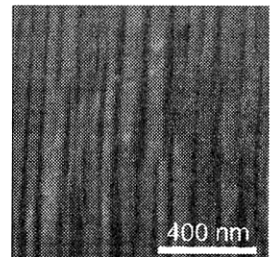


Fig. 1 膜表面に析出した炭酸カルシウム結晶の SEM 像



←Fig. 2 炭酸カルシウム結晶の TEM 像および電子線回折パターン



↑ Fig. 3 重合 LB 膜の AFM 像

茨城県立医療大学○坂根正孝 筑波大学 六崎裕高、田中忍、宮永豊、下條仁士  
 物質・材料研究機構 田中順三 多木化学(株) 山口勇・岡洋一  
 エスコム(株) 横山能周 タマチ工業(株) 太田邦博

スポーツ活動に伴う膝前十字靭帯(以下 ACL) 損傷の発生頻度は高い。再建材料は自家組織が一般的であり、骨付き膝蓋靭帯を用いる方法(BTB法)と半腱様筋靭帯および薄筋靭帯を多重折りする方法(STG法)の二種類が主である。STG法は、合併症は比較的少ないが、靭帯を骨に固定するため修復に要する期間は長くなる。そのため、リハビリやスポーツ復帰の遅延や、晩期には骨孔拡大による移植靭帯のゆるみが生じることが懸念され、移植片と骨孔全体を強固で短期間に固定する方法については改善の余地が残されている。1999年、Taguchiらにより考案された交互浸漬法を生体軟組織に応用し、家兎の長趾屈筋靭帯にリン酸カルシウム化合物を複合化することに成功した。また、同様にビーグル犬を用いた関節外靭帯固定モデルを用い、組織評価で4週という早い段階で移植靭帯と骨孔間に線維性の介在物なしの直接固着が認められた。<方法> 新たに作成したリン酸カルシウムのコーティングの自動化装置を用い、屍体膝から採取したヒト STG 移植靭帯 25 本を 3 群に分け、手術中に許される時間でコーティング処理を行い、大腿骨・関節内・脛骨部分の無機物含量を測定した。骨孔に接触する部分はコーティングし、関節内部分にあたる部分はラテックスゴムでマスクングを施した。Ca 溶液・リン酸溶液に浸漬する時間を、3分×5(サイクル)、1分×15サイクル、30秒×20サイクルでおこなった。<結果> 靭帯内無機物含有量を増加させるには、一回浸漬時間を増やすより、サイクル数を増やすことのほうが重要である。マスクングは有効であり、関節内部分のコーティングを防止できた。20・15サイクルでは、脛骨側が大腿骨側に比べて有意に無機物含有量が大きかった。固定用縫合糸の針穴から溶液がより浸透したと考えられる。

Location	30 sec x 20 cycles	60 sec x 15 cycles	180 sec x 5 cycles
	Average S.D.	Average S.D.	Average S.D.
Femur	4.7 0.9	4.4 0.4	3.0 0.2
Joint	1.1 0.2	1.1 0.3	1.1 0.1
Tibia	6.2 0.6	6.1 0.5	4.0 0.5

<結論> 移植靭帯を新鮮凍結ヒト屍体膝より採取し、臨床で使われていると同じ形態を作成し、リン酸カルシウムコーティングをおこなった。短時間に靭帯内にリン酸カルシウムを複合化でき、また複合化が不必要な部分に対する簡便なマスクング法も有効であった。