

광물 합성 공정의 관점에서 본 생광물화과정 및 생체모방공학

이승우, 장영남, 박승빈¹

지구환경연구본부 CO₂ 처분연구실, 한국지질자원연구원 대전광역시 유성구 과학로92

¹생명화학공학과, KAIST 대전광역시 유성구 과학로 335

Biom mineralization and Biomimetics from the Point of Mineral Processing

Seung-Woo LEE, Young-Nam JANG and Seung-Bin PARK¹

CO₂ Sequestration Research Department, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

¹Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, 335 Gwahangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Republic of Korea

ABSTRACT

Biological organisms produce organic-inorganic nanocomposite composites that are hierarchically organized in composition and microstructure, containing both inorganic and organic components in complicated mixtures. The process related to the generation and regeneration of organic-inorganic complex in nature is called biomineralization process. Understanding how the process operates in a biological environment is a valuable guide to the synthesis of novel advanced material and developing important industrial processes. Like the mechanism of organisms, mollusks were also synthesized from interaction between organic matrices and minerals and their morphology was designed through biomineralization. In this study, shell formation has been studied as a bio-model and the application of biomimetics based on biomineralization is focused.

Keywords: Biomineralization, Biomimetics, Biomaterials, Shell Formation, Organic Matrix, CO₂, CaCO₃

서 론

우리나라는 삼면이 바다로 둘러싸인 해양국가로서 풍부한 해양 수산자원을 바탕으로 수산 및 해양산업의 빠른 발전을 이룩해 왔다. 하지만 최근 들어 해양 산업의 패러다임이 식량 위주의 양식의 관점에서 좀 더 포괄적인 해양생명자원화로 인식이 전환되고 있는 상황이며 이에 발맞추어 고부가가치 창출을 위해 해양과학과 다양한 학문과의 접목이 시도되고 있다 (Bond *et al.*, 2001; Park and Meldrum 2002; Aizenberg *et al.*, 2003; Lee H. *et al.*, 2006; Liao *et al.*, 2007; Mirjafari *et al.*, 2007; Lee and Choi, 2007; Lee *et al.*, 2008c Lee *et al.*, 2009a and b). 재료공학과 해양화학

의 관점에서 해양 생물의 재료학적 특성과 반응기작을 규명하는 생광물화과정 연구는 이러한 인식전환에 걸맞은 학문 분야라 할 수 있다. 자연에 존재하는 생명체들은 생광물화 (biomineralization) 를 통해 우수한 재료학적 특성과 다양한 형상을 갖는 생체재료를 합성하고 있다 (Wilt and Killian, 2008 Jeronimidis, 2009). 이러한 생체재료들은 뛰어난 재료학적 특성 외에도 상온 및 상압에 가까운 조건에서 합성이 진행된다는 점과 해수 내에 존재하는 나트륨이 아닌 미량의 물질들을 이용하여 자신들의 외골격 (exoskeleton) 을 합성한다는 점에서 재료공학자들뿐만 아니라 화학자와 의학자들에게도 많은 관심을 불러 일으키는 존재다 (Mann, 2001; Fratzl, 2004; Cölfen and Antonietti, 2008). 또한 최근에는 해수 내에 용해된 이산화탄소를 이용하여 탄산칼슘을 합성하는 생체재료의 반응기작 등이 이산화탄소 포집기술 연구에 활용되고 있다 (Lee and Choi, 2007; Mirjafari *et al.*, 2007 Robert *et al.*, 2009).

본 논문은 대표적인 생체재료인 이매패류 패각의 합성과정 연구를 바이오모델로 활용하여 해양에서 진행되는 생광물화과

Received November 10, 2009; Revised January 15, 2010; Accepted January 30, 2010

Corresponding author: Seung-Woo Lee

Tel: +82 (42) 868-3509 e-mail: swlee21th@kigam.re.kr

1225-3480/24332

정을 규명하고자 하였으며 아울러 생광물화과정 연구를 기반으로 한 생체모방공학의 현황을 소재 산업 및 이산화탄소 포집 연구를 중심으로 고찰하여 보았다. 소재는 개발이 어렵지만 성공할 경우 장기간의 우선적 지위를 확보할 수 있을 뿐만 아니라 제품의 기능이나 성능에 미치는 영향이 그 어느 분야보다 크기 때문이다. 해양 생명체의 특성과 재료 합성 기술에 관한 생물학적 광물과정 연구는 향후 다양한 기능성 소재의 합성이 가능하게 할 수 있는 아이디어의 산실일 뿐만 아니라 미래 해양산업을 선도할 수 있는 해양과학과 재료공학의 전문인력 양성이 가능한 분야로서 그 중요성이 날로 커질 것이다.

생광물화과정 (biomineralization process)

1. 생광물화과정의 정의와 구분

생명체에 의해 조절되는 무기물질의 생성과정을 일반적으로 생광물화과정 (biomineralization Process) 이라고 표현한다 (Lowenstam and Weiner, 1989; Mann, 2001). 이를 좀더 구체적으로 살펴보면 생명체 내에서 일차적으로 단백질과 과당류로 대표되는 유기물이 합성되어 분비되고 이를 템플릿 (template) 로 하여 자연에 존재하는 무기물과의 상호협동 과정을 통해서 무기물이 계층 구조학적으로 형성되는 과정의 총체적인 결과를 의미한다. 하지만 생광물화과정에 의해 합성된 무기물 층들은 탈광물화과정 (demineralization process) 에

의해 분해되었다가 재생광물화과정 (remineralization process) 에 의해 재생되는데 자연에 존재하는 생명체들은 이와 같은 순환과정들을 통해 자신의 생체재료들을 합성하고 설계한다 (Fig. 1). 따라서 이들 광물화과정들은 생화학과 재료 화학과 밀접한 관련성을 가지면서 연구가 진행되어 왔으며 초기 생광물화과정의 연구 또한 17세기 충치에 관한 연구로부터 출발하여 (Ehrlich *et al.*, 2008) 다양한 생물종들에 대한 연구로 연구 영역을 넓히고 있다.

2. 생체재료

생광물화과정을 통해 합성되는 무기물질 구조체를 생체재료 (biomaterial) 라 하는데 (Simkiss and Wilbur, 1989) 대표적인 생체재료는 포유동물의 뼈와 치아 그리고 연체동물의 패각 등이다. 이들 생체재료의 기능은 뼈와 같은 생명체의 지지체 역할을 담당하는 재료 (Fratzl, 2004) 와 패류와 같이 외부 환경으로부터 생체조직을 보호하는 보호체 역할 수행하는 재료 (Sarıkaya and Aksay, 1992) 그리고 ferritin과 같은 이온저장소 (Mann, 1995), bacterial magnetite와 같은 센서 역할을 수행하는 재료 (Frankel *et al.*, 1979; Blakemore, 1986) 와 인간을 포함한 동물의 치아와 같은 분쇄 역할 (Boyde, 1971) 을 수행하는 특성을 가지고 있다. 이와 같이 생명체에서 합성할 수 있는 생체재료는 매우 다양한데 128,000 종의 연체동물과 80여 종의 산호와 500 여종의 유리 해면체를 포함한 5,000 여종의 해면류, 700 여종의 석회질을 합성하는 해조류와 심해 유공충류 (캄브리아기부터 현재까지 생존하는 석회질 각을 분비하는 원생생물) 등이 생체조직 내외에 생체재료를 합성하는 생명체 들이다 (Ehrlich *et al.*, 2008; Sethmann and Worheide, 2008 Ehrlich *et al.*, 2009).

현재까지 약 60여종의 생체재료가 보고되었으며 (Mann *et al.*, 1989) 수많은 생물종의 다양성에도 불구하고 생체재료의 대부분은 탄산칼슘 (calcium carbonate), 인산삼칼슘 (calcium phosphate), 수산칼슘 (calcium oxalate), 이산화 규소 (silicon dioxide) 와 산화철 (Iron oxide) 등과 같은 물질에 국한되어 있다 (표1). 이들 생체재료들 중에서 탄산칼슘은 다양한 지역에 분포되어 있는 특성과 수 많은 생물종의 외골격을 구성하는 물질로서 결정구조에 따라 크게 네 가지 형태의 다형성 (polymorphism) 을 가지고 있다. 열역학적으로 안정한 형태인 방해석 (calcite) 와 진주 등의 구성물질인 아라곤이트 (aragonite) 및 열역학적으로 불안정한 상으로서 자연에서는 흔히 볼 수 없는 형태인 바테라이트 (vaterite) 와 무정형 탄산칼슘 (amorphous CaCO₃) 로 구분된다 (Weiner and Dove, 2003). 이와 같은 탄산칼슘은 대부분 외부 포식자의 공격으로부터 생체조직을 보호하는 기능을 갖는 이매패류 및 연체동물의 패각을 구성하는 물질로서 활용되고 있다.

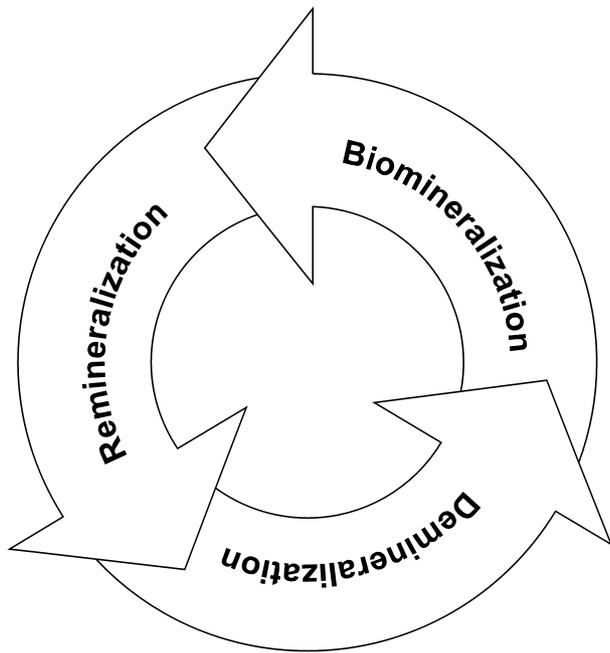


Fig. 1. Schematic view of "biomineralization-demineralization-remineralization" cycle occurring in nature. Reproduced from (Ehrlich *et al.*, 2008) with permission of Elsevier.

Table 1. The types and functions of the main inorganic solids found in biological systems. Reproduced from (Simkiss and Wilbur., 1989) with permission of Academic Press

Chemical composition	Mineral form	Function / examples
Calcium carbonate CaCO ₃	Calcite Aragonite Vaterite Amorphous	Exoskeletons in corals, Eggs shell, mollusc shell Gravity sensor
Calcium phosphates Ca ₁₀ (OH) ₂ (PO ₄) ₃	Hydroxyapatite	Endoskeletons (human) and other vertebrates bones and teeth
Calcium oxalate CaC ₂ O ₄ · nH ₂ O	Whewellite Weddelite	Calcium storage and defense of plant
Metal sulfates CaSO ₄ · 2H ₂ O SrSO ₄ , BaSO ₄	Gypsum Celestite Baryte	Gravity sensors or Exoskeletons
Amorphous silica SiO ₂ · nH ₂ O	Amorphous	Valves of diatoms and defense mechanisms in plant
Iron oxides Fe ₃ O ₄ α, γ · Fe(O)OH · 5Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	Magnetite Goethite Lepidocrocite, Ferrihydrite	Magnetic sensors Chitons / teeth Iron storage proteins

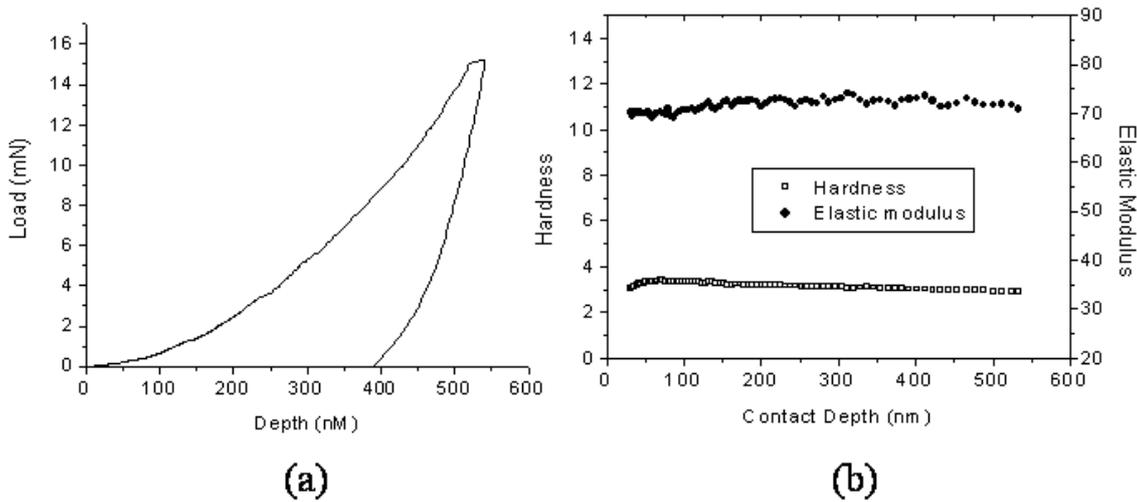


Fig. 2. Results from mechanical testing and analysis performed on polished shell samples. Hardness and Elastic modulus values is obtained from nanoindentations at perpendicular to the cross-sectional surface. The measured hardness of the folia was 3.2 ± 0.1 GPa and the elastic modulus was 73 ± 1.2 GPa. Reproduced from (Lee *et al.*, 2008b) with permission of Elsevier.

3. 생체재료의 재료학적 특성

연체동물의 패각은 오랜 시간 동안 많은 재료공학자들의 관심을 받아 왔다 (Kamat *et al.*, 2000; Li and Nardi, 2004; Pokroy *et al.*, 2004; Eichhorn *et al.*, 2005; Lin and Meyers, 2005; Cortie *et al.*, 2006). 아라고나이트로 이루어진 진주층의 경우 합성 아라고나이트와 비교하여 1,000 배 이상의 파괴인성 (fracture toughness) 을 가지고 있는 것으로

알려져 있으며 (Hou and Feng, 2003) 방해석으로 이루어진 참굴 패각 층의 경우 하중-변위 곡선에 의한 나노경도 분석 결과 진주층과 유사한 탄성 (Elastic Modulus) 및 경도 (hardness) 특성을 보여 주었다 (Fig. 2) (Lee *et al.*, 2008b).

생체재료 중 재료공학자들에게 또 하나 주목 받고 있는 물질이 바로 성게 가시이다. 이 가시는 탄산칼슘으로 구성되어 있고 종에 따라서는 30 cm 까지 성장하지만 그 지름은 겨우 수 밀리

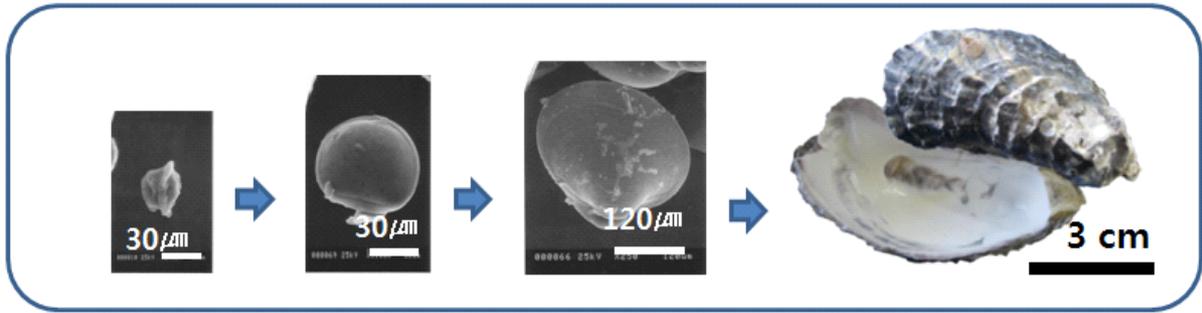


Fig. 3. Shell formation of oyster, *Crassostrea gigas*.

미터에 불과하다. 일반적으로 합성 탄산칼슘 결정의 경우 매우 쉽게 파쇄 되지만 성게 가시는 강한 해안의 파도를 잘 견뎌내는 특성을 가지고 있다. 이것은 결국 성게가 탄산칼슘이 갖는 재료학적으로 취약한 부분을 자체 폴리머로 보완시키는 방법을 취하는 것으로 밝혀졌다 (Politi *et al.*, 2004). 더욱이 성게 이빨의 경우 대부분 방해석으로 이루어진 이빨을 구성하는 물질이 칼슘 이외에도 일정량의 마그네슘이 곳곳마다 존재함으로써 공간격자의 변형을 초래하고 이로 인해 탄산칼슘만으로 이루어진 물질과 비교하여 우수한 경도를 보인다는 것을 확인할 수 있었다 (Wang *et al.*, 1997). 따라서 이들 생체재료들이 갖는 우수한 재료학적 특성을 규명 -이들의 합성 메커니즘을 이해-하기 위하여 패각의 합성과정인 생광물화과정 연구 모델로서 폭 넓게 활용되고 있다 (Stenzel, 1964; Medakovic *et al.*, 1997; Checa, 2000; Checa *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2006a and 2006b). 이들 이매패류의 패각의 형성 과정은 초기 배아 단계에서 유생 단계 (D형 및 부착기) 에서 성체 패각 (adult shell) 단계로 성장 한다 (Fig. 3). 패각의 형성 시 이매패류의 생체조직은 패각을 구성하는 각층의 형상 및 재료학적 특성을 결정하는 물질을 분비하는데 이를 유기매트릭스로 통칭한다 (Grégoire, 1972).

4. 유기매트릭스 (Organic Matrix)

대부분의 이매패류 패각들은 표 2에서 보는 바와 같이 93 wt% 이상 탄산칼슘으로 이루어져 있으며 소량의 유기매트릭스가 패각 내에 존재한다. 유기매트릭스는 크게 단백질과 과당으로 구분되며 단백질은 물에 용해되는 수용성과 용해되지 않는 불용성으로 나뉠 수 있으며 이매패류의 경우 분비되는 과당은 키틴과 유사한 물질로 알려져 있다 (Lee and Choi,

2007). 이들 유기매트릭스 중에서 패각을 구성하는 탄산칼슘의 형상 및 다형성을 제어하는 물질은 수용성 단백질로 알려져 있으며 (Belcher *et al.*, 1996) 불용성 단백질의 경우 유기매트릭스의 지지체의 역할을 수행함으로써 탄산칼슘 결정의 핵생성과 결정성장을 유도하는 수용성 단백질의 템플릿 역할을 수행하는 것으로 보고된 바 있다 (Lowenstam and Weiner, 1989). 패각 내 단백질은 자연의 상태에서는 산성의 특성을 가지고 있으며 상대적으로 소수성이고 가교결합 (cross-link)된 단백질의 혼합물로 이루어져 있다 (Addadi and Weiner, 1985). 특히 단백질의 수용성부분은 용액 내에서 응집하려는 경향을 갖고 있는 서로 다른 거대분자를 많이 함유하고 있는 것으로 알려져 있다 (Hare, 1963).

이매패류 패각 형성 과정은 다양한 상전이(phase transition)이 진행되는데 이는 생화학적 과정 및 생리학적 과정이 복잡하게 결합된 형태이며 이매패류 생체조직의 내인성 활성화 (endogeneous activity) 와 환경적 요인들에 의해 결정된다.

5. 생광물화과정 곡선 (Biomimneralization Curve)

패각 형성 과정에서 진행되는 탄산칼슘의 상전이 연구는 무기물의 형성에 미치는 유기물의 특성과 상관관계 규명뿐만 아니라 궁극적으로는 뼈와 치아와 같은 생체재료의 형성을 규명하는 데에도 귀중한 정보를 도출할 수 있는 것이다. 아울러 형상 제어 기술을 이용한 다양한 형태의 결정 구조체를 합성하는 연구에도 귀중한 정보를 제공할 수 있는 분야라 할 수 있다.

Lee 등 (2006a) 은 우리나라 연안지역에서 양식되고 있는 참굴 (*Crassostrea gigas*) 의 패각 형성 과정에 의한 탄산칼슘의 상전이와 성장 크기를 변수로 한 생광물화과정 곡선을 보

Table 2. Fractions of CaCO₃ and organic matrix in molluscan shells

	Abalone (Kaplan, 1998)	Oyster (Lee <i>et al.</i> , 2007)
CaCO ₃ (Wt.%)	93 ± 1	92 ± 1
Organic Matrix (Wt.%)	5 ± 1	3 ± 1

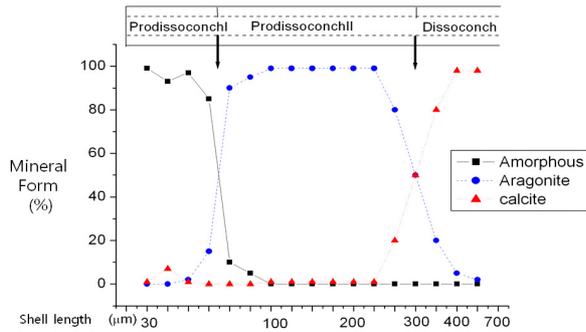


Fig. 4. Biomineralization curve of oyster, *Crassostrea gigas*. Variation of the fractions of amorphous CaCO₃, aragonite and calcite in the different development stages.

고한 바 있다 (Fig. 4). 그림 4에서 알 수 있듯 초기 배아 단계인 prodissoconch I 단계에서는 무정형의 탄산칼슘이 합성되었고 일정 시간이 경과한 후 유생 단계인 prodissoconch II 단계에서는 아라고나이트가 주로 합성된 반면 juvenile 단계인 dissoconch 단계에서는 방해석의 성장이 주류를 이루었다. 아울러 dissoconch 단계에서는 패각의 빠른 성장이 관측되었다. 이와 같은 참굴의 패각 형성 특성은 이매패류의 생태학적 특성과 해양환경을 고려하여 설명될 수 있다. 먼저 prodissoconch II 단계는 참굴이 부착하여 성장하기 전 과정으로서 적절한 지지체를 선정하기 위해 물속에서 부유하는 단계에 속한다. 따라서 물속에서 부유하기 과정에서 주변의 물체와 잦은 충돌이 예상되므로 상대적으로 경도가 높은 아라고나이트가 방해석보다 생존에 유리한 물질로 작용할 수 있던 것으로 판단된다. 아라고나이트의 모스 경도 (Mohs hardness)는 3.5-4 정도로 3 정도의 방해석보다 우수한 경도가 가지고 있다 (en.wikipedia.org). 또한 Dissoconch 단계에서 방해석이 선호되는 이유는 아라고나이트에 비해 방해석이 가지는 빠른 결정성장 속도에 기인한 것 (Busenberg and Plummer, 1986) 으로 판단된다. Dissoconch 단계는 참굴 패각이 지지체에 부착하여 성장을 진행시키는 과정이므로 생존을 위해서는 빠른 패각 성장이 요구될 수 있으며 이를 충족하기 위해서 아라고나이트보다 성장 속도가 빠른 특성을 갖는 방해석이 선호될 수 있다. 아울러 참굴의 생광물화과정 연구 결과 역시 Dissoconch 단계에서의 빠른 성장이 관측되었다. 또한 참굴 패각이 성장이 진행되는 각 단계마다 무정형 탄산칼슘에서 아라고나이트 그리고 방해석으로 상전이 진행되는 것 역시 참굴의 생태학적 특성과 주어진 해양환경을 적절히 이용하여 구축된 생존전략의 하나로 이해될 수 있을 것이다. 이를 에너지 장벽 (activation barrier) 의 관점에서 고찰해 보면 해수 내에

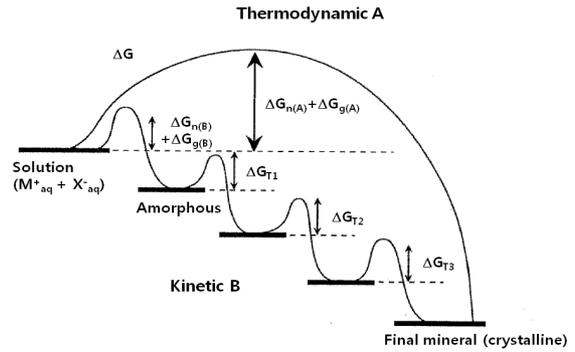


Fig. 5. Simplified scheme of the crystallization pathways under thermodynamic and kinetic control. Whether a system follows a one-step route to the final mineral phase (pathway A) or proceeds by sequential precipitation (pathway B) depends on the free energy of activation associated with nucleation (n), growth (g), and phase transformation (T) (Reproduced from Ref. (Cölfen and Mann, 2003) with permission of Wiely-VCH.)

존재하는 칼슘이온과 이산화탄소를 이용하여 탄산칼슘을 합성하는 과정에서 초기에 열역학적으로 안정한 형태의 방해석을 합성하는데 필요한 에너지를 일시에 소모하는 것보다는 필요한 에너지의 소모를 분산시킴으로써 에너지 소모를 최소화함으로써 일정량 이상 생존에 필요한 에너지를 확보하는 것이 생존에 더 유리할 수 있을 것이다 (Fig. 5).

6. 패각 내 결정내부단백질

패각 내 존재하는 결정내부단백질은 탄산칼슘의 특성을 결정하고 패각 형성 과정에서 미세한 구조적 골격을 이룬다고 알려져 있다 (Haris and Chapman, 1994). 따라서 패각 형성 과정에서 패각 내 존재하는 단백질의 특성 분석은 무기물과 유기물의 상관관계 규명 및 형상과 다형성을 결정하는 인자의 특성을 규명하는데 매우 중요한 요소로 활용될 수 있다.

패각내 존재하는 결정내부단백질의 분석 기법은 푸리에 셀프 디콘볼루션 (Fourier Self Deconvolution, FSD) 을 이용하였다. FSD는 Stone에 의해 처음 제의되었고 (Stone, 1962) Kauppinen 등이 본격적으로 논의하였으며 (Kauppinen et al., 1981) 1990년대에 들어 IR, UV, X선, Raman 등 다양한 분석기기에 활용하고 있다 (Goormaghtigh et al., 1990; Fu et al., 1994; Choi and Kim, 2000; Shi et al., 2003).

FSD 기법을 이용하여 참굴 패각 성장 시 결정내부단백질의 이차구조를 분석한 결과 (표 3) 패각을 구성하는 탄산칼슘의 상전이가 진행되는 동안 패각 내에 존재하는 단백질 이차구조가 각각의 단계마다 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

Table 3. Dominant mineral form of CaCO₃ and the fractions of protein secondary structure of oyster shell during prodissoconch I, prodissoconch II and dissoconch. Reproduced from (Lee *et al.*, 2006a) with permission of Bull. Mar. Sci.

Stage	Prodissoconch I				Prodissoconch II				Dissoconch		Adult
Mineral Form	Amorphous CaCO ₃				Aragonite				Calcite		Calcite
Stage	Prodissoconch I				Prodissoconch II				Dissoconch		
Type	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	J1	J2	Adult
Alpha-helix	3.3	4.1	12.0	17.2	11.3	11.7	13.4	15.2	16.5	20.0	22.2
Beta-sheet	15.4	15.2	45.2	39.0	41.5	45.5	42.6	40.8	31.2	28.9	30.3
Turns	48.9	32.2	12.6	10.3	24.1	20.2	21.7	21.8	18.8	12.6	16.0
Random	22.1	33.3	15.9	16.6	9.5	10.8	14.2	11.3	13.2	9.4	11.1
Beta-anti	4.8	10.6	13.0	14.5	10.4	6.9	6.4	8.2	16.6	18.3	20.4

Prodissoconch I 단계에서는 무정형 탄산칼슘이 패각의 주성분이었는데 결정구조를 갖지 않은 무정형의 특성을 고려하여 볼 때 불규칙적인 단백질 구조 패턴을 갖는 Random 구조가 prodissoconch I 단계에서 많은 부분을 차지한다는 점은 두 물질간의 상호작용이나 연관성을 유추해 볼 수 있게 한다. Prodissoconch II 단계에서는 베타 구조들 (β -sheet와 β -anti)의 함량이 전체 단백질 구조의 50% 이상을 차지하였다. 일반적으로 베타 구조는 진주와 같은 아라고나이트로 이루어진 층의 형성에 관여하는 단백질 구조로 알려져 있다 (Weiner and Traub, 1980; 000000). Weiner와 Traub (1980)는 아라고나이트와 베타 구조들의 입체구조학적 특성을 이용하여 아라고나이트의 선택적 배향 (Preferred orientation) 과 형성과정을 설명한 바 있다. 참굴 패각 형성 시 prodissoconch II 단계에서 합성된 베타 구조들은 무정형 탄산칼슘의 아라고나이트 상전이 혹은 아라고나이트의 형성에 관여하는 것으로 판단하는 것이 타당할 것이다. 아울러 dissoconch 단계의 샘플 (J2) 과 성체 패각 (adult shell) 내에 존재하는 단백질 이차구조를 상호 비교한 결과 두 경우의 패턴이 매우 유사한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 패각 형성에 관여하는 단백질 이차구조의 합성이 dissoconch 단계에서 종료될 수 있음을 의미하는 결과라 할 수 있다. 이매패류 패각의 형성과정은 초기 부착 전 단계인 유생 단계까지는 상호 유사한 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다 (Weiss *et al.*, 2002). 따라서 생광물화과정 곡선 및 단백질 이차구조 분석 기법 등은 진주담치, 전복, 성게 가시 등 외골

격 (exoskeleton) 을 가지는 여러 생물종들의 생태학적 및 생리학적 특성 규명 연구에 활용될 수 있을 것이다.

7. 패각 형성에 관여하는 단백질

앞 절 (2. 4)에서 언급한 대로 생체재료의 형상과 다형성 및 재료학적 특성을 결정하는 유기매트릭스에 관한 연구는 다양한 생물종에 걸쳐 이루어져 왔다. 특히 해양에 존재하는 이온과 물질을 이용하여 자신의 외골격을 합성하는 연체동물 패각은 재료학자와 화학자들의 주 관심 대상이었다. 표 4는 진주조개 및 전복과 같은 이매패류와 고동과 소라 등이 속하는 복족류의 패각 내에 존재하는 단백질의 특성 규명 연구 결과를 보여주고 있다. 표에서 보는 바와 같이 대부분 전복과 진주조개와 같은 상업적 관심과 직접적인 활용이 가능한 매체에 관한 연구에 집중되어 있으며 생체재료의 형상 및 다형성을 조절하는 인자인 수용성 부분이 많은 관심의 대상이 되고 있다. 현재까지 아미노산의 서열이 분석되어 이들의 특성이 보고된 연체동물의 패각은 동일한 종류의 패각으로부터 추출된 경우라도 다형성과 위치에 따라 서로 다른 서열을 가지고 있음이 확인되고 있다. 아울러 흥미로운 점은 이매패류에 속하면서 아라고나이트로 이루어진 패각에서 추출된 수용성 단백질 (N66, N14, nacrein, N16, MPSP) 의 경우 공통적으로 산성아미노산과 중성아미노산의 복합구조단위 (ZXX, ZXXX (Z: 산성, X: 중성)) 의 반복구조를 가지고 있음이 확인되었다. 또한 이들의 수용성 단백질을 이용하여 결정성장실험을 수행한 결과 아라고나이트의 결정을 합성할 수 있었다고 보고되었다 (Samata

Table 4. List of the known molluscan shell proteins. The main characteristics of each protein are given: molecular weight (MW), theoretical isoelectric point (Theor. IP), solubility, main amino acid residues (Dominant AA). Reproduced from Ref. (Marin and Luquet, 2004) with permission of Elsevier

Genus	Sp	Protein name	Microstructure (mineral)	Ref.	MW (kDa) (amino acid)	Theor. IP	Type of Solubility
<i>Pinctada</i>	<i>maxima</i>	N66	nacre (aragonite)	Kono <i>et al.</i> , 2000	62.8 (568)	8.68	soluble
		N14	nacre (aragonite)	Kono <i>et al.</i> , 2000	16.4 (140)	5.4	soluble
<i>P.</i>	<i>fucata</i>	nacrein	nacre (aragonite)	Miyamoto <i>et al.</i> , 1996	50.1 (447)	6.8	soluble
		N16 or pearlino	nacre (aragonite)	Samata <i>et al.</i> , 1999 Miyashita <i>et al.</i> , 2000	15.4 (129)	6.1	soluble
		MSI 60	nacre (aragonite)	Sudo <i>et al.</i> , 1997	61.7 (738)	4.9	insoluble
		MSI 31	prisms (calcite)	Sudo <i>et al.</i> , 1997	32.8 (334)	3.8	insoluble
		MSI 7	prisms (calcite)	Zhang <i>et al.</i> , 2003	9.3 (95)	6.7	insoluble
<i>Pinna</i>	<i>nobilis</i>	Aspein	.	Tsukamoto <i>et al.</i> , 2004	48.3 (413)	1.4	soluble
		mucoperlin	nacre (aragonite)	Marin <i>et al.</i> , 2000	66.7 (636)	4.9	soluble
		MSP-1	foliated (calcite)	Sarashina and Endo, 1998 and 2001	76.4 (840)	3.4	soluble
<i>Atrina</i>	<i>rigida</i>	Asprich	prismatic shell (calcite)	Gotliv <i>et al.</i> , 2005	.	.	soluble
<i>Crassostrea</i>	<i>gigas</i>	MPSP	myostracum (aragonite)	Lee <i>et al.</i> , 2006b	18.4 (160)	3.9	soluble
<i>Haliotis</i>	<i>rufescens</i>	lustrin A	nacre (aragonite)	Shen <i>et al.</i> , 1997	142.2 (1428)	8.1	insoluble
		AP7	nacre (aragonite)	Michenfelder <i>et al.</i> , 2003	9.9 (88)	5.2	soluble
		AP24	nacre (aragonite)	Michenfelder <i>et al.</i> , 2003	19.6 (171)	5.3	soluble
<i>H.</i>	<i>laevigata</i>	Perlustrin	nacre (aragonite)	Weiss <i>et al.</i> , 2001	9.3 (84)	8	soluble
		Perlucin	nacre (aragonite)	Mann <i>et al.</i> , 2000	18.2 (155)	7.2	soluble
<i>Biomphalaria</i>	<i>glabrata</i>	Dermatopontin	lamellar (aragonite)	Marxen <i>et al.</i> , 2003	16.6 (148)	6.3	soluble
<i>Turbo</i>	<i>marmoratus</i>	Nacrein	nacre (aragonite)	Miyamoto <i>et al.</i> , 2003	57.6 (538)	5.8	soluble

B
I
V
A
L
V
I
AG
A
S
T
R
O
P
O
D
A

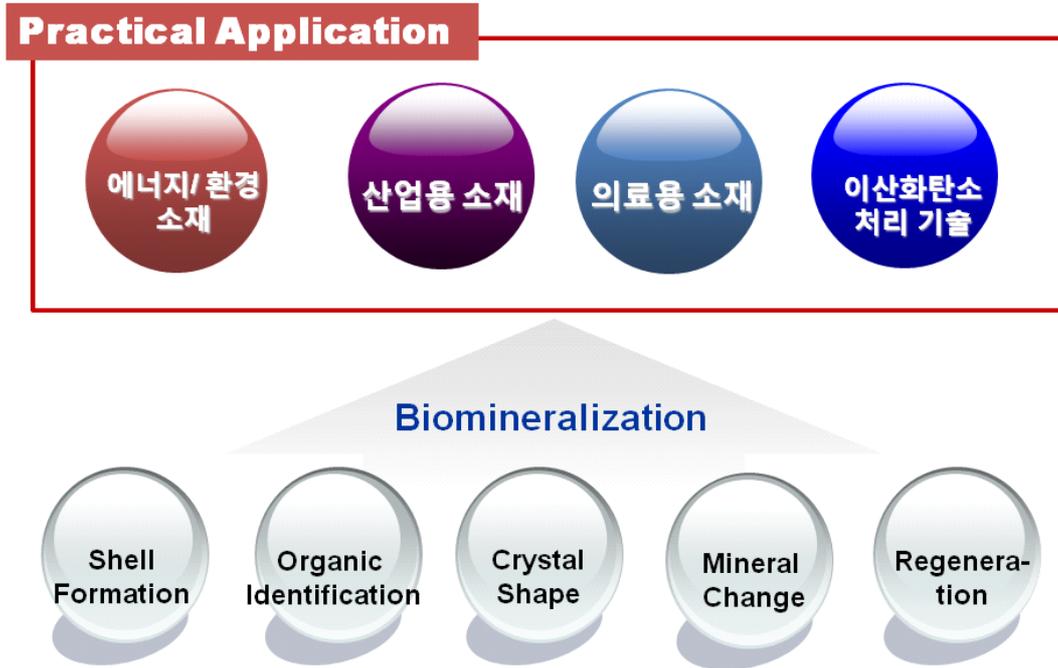


Fig. 6. The correlations between biomaterialization and practical application.

et al., 1999; Kono *et al.*, 2000). 이들 수용성단백질을 포함한 유기매트릭스의 역할 규명은 생체재료가 가지는 선택적 배향과 특정 성장 결정면들의 연구와 연계한 다각적인 접근을 통해 좀 더 명확해 질 수 있을 것이다.

8 생광물화과정 연구의 실용화 측면

지금까지 다양한 생광물화과정 연구 분야 중에서 패각 성장 과정에 대한 고찰과 패각의 형상 및 재료학적 특성을 결정하는 유기매트릭스에 대하여 알아보았다. 본 논문은 해양 재료를 기반으로 한 생광물화과정 연구를 통해 얻어진 정보를 에너지/환경 소재와 같은 신소재 합성 기술 및 생체모방공학적 이산화탄소 처리 연구 등에 활용될 수 있음을 예시적으로 보여주고자 한다 (Fig. 6). 20세기 들어 자연을 모방한 소재 산업의 발전은 지속적으로 이루어져 왔으며 최근에는 나노기술과 과학기술의 발전에 따라 그 동안 알려지지 않았던 자연의 재료 합성 기술에 대한 정보가 깊이 있게 연구되고 있다. 바다에는 수많은 생물자원이 존재하고 있으며 이들의 각각은 자신들에게 주어진 환경을 적절히 이용하면서 최적의 재료들을 합성하는 기술을 통해 생존력을 확보하고 있다. 이들의 소재합성 기술과 정보는 향후 새로운 기능성 소재 개발을 가능하게 할 것이다.

생광물화과정 연구에 기반을 둔 생체모방공학

1. 생체모방공학 (Biomimetics) 의 정의 및 구분

생체모방공학 (Biomimetics) 은 오랜 세월 동안 주어진 환경을 적절히 이용하면서 생존력을 확보하고 이를 통해 뛰어난 물질합성 능력과 설계능력을 채득한 생물들의 행동 패턴이나 그들이 만들어 내는 물질 등을 연구하여 이를 모방하거나 이용함으로써 이를 산업 분야에 적용하는 학문 영역을 의미한다. 생체모방공학은 ‘생체 (Bio)’와 ‘모방 (mimetics)’이란 단어의 합성어로 이루어져 있으며 신소재 및 환경 그리고 새로운 기술을 만드는 전자·기계 기술등 광범위한 분야로의 활용이 가능하다. 생체모방공학은 ‘biomimesis’, ‘biomimicry’, ‘bionics’, ‘biognosis’, ‘biologically inspired design’ 및 ‘bioinspired technology’ 등 여러 가지 용어로 불리기도 있다 (Vincent *et al.*, 2006). 생체모방공학이란 용어는 Schmitt (1969) 가 처음 사용하였으며 1974년에 웹스터 사전에 공식적으로 등재되었다 (Harkness, 2001).

본 논문에서는 생체모방공학 연구의 다양한 활용 분야 중에서 생광물화과정 연구에 기반을 둔 소재산업에 국한하여 연구 진행 상황을 고찰하고자 한다. 자연에는 뛰어난 형상 및 특성을 갖는 수많은 생체재료들을 합성하는 다양한 생명체들이 존재하고 있다. 만약 이들의 뛰어난 재료 설계 및 물질 이용 기술을 명확히 규명하고 이를 상업적으로 활용할 수 있다면 다양한 산업에 활용될 수 있을 것이다. 특히 생체재료의 형상제어 기술은 에너지/환경, 의약품뿐만 아니라 여러 기능성이 부여된 산업용 소재로 활용될 수 있는 정보다.

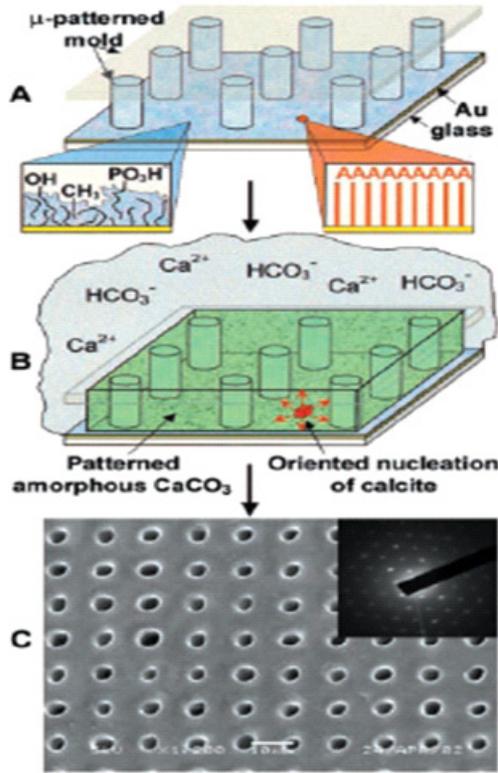


Fig. 7. (Experimental setup. (A) Preparation of templates with q2D micropatterns for mineral deposition. Photoresist micropatterns were formed on a glass slide by standard photolithographic procedures. The micropatterns consisted of isolated photoresist features--for example, a square array of posts, with the feature sizes of < 10 μm and an aspect ratio of > 1. The micropatterned substrate was coated with a transparent, 5-10-nm-thick film of gold or silver. A nanoregion (red circle) of a SAM of HS(CH₂)_nA (ACO₂H, SO₃H) that induces the nucleation of calcite in a controlled orientation was deposited on Au (Ag) by the tip of an atomic force microscope. The remainder of the surface was derivatized with a mixture of alkanethiols of different lengths terminated in phosphate, methyl, and hydroxyl groups to create a disordered organic surface that suppresses the nucleation of calcite and favors the formation of ACC. The functionalized substrate was covered with a thin, gas-permeable polymeric film, such as polydimethylsiloxane (PDMS). (B) Calcium carbonate deposition. The q2D substrate was placed in a 1M CaCl₂ solution (pH = 9) in a closed desiccator containing (NH₄)₂CO₃ powder. The diffusion of CO₂ through the PDMS film results in the formation of a mesh of metastable ACC in the interstices of the framework. At the preformed SAM nanoregion, calcite nucleates and triggers the transformation of the ACC film. (C) SEM of a sample micropatterned single calcite crystal fabricated as described in (A) and (B). In the experiment shown, the photoresist pattern was a square array of 3-μm posts separated by 8-μm spaces, and the nucleation site was a SAM of HS(CH₂)₁₁SO₃H on Au. The size of the holes increased from 3μm in the amorphous film to 4.2 ± 0.5μm in the crystal. (Inset) Large-area (-50 μm²) TEM diffraction, showing that the section is a single crystal oriented along the c-axis. (Reproduced from (Aizenberg et al., 2003) with permission of the American Association for the Advancement of Science)

2. 에너지/환경 친화형 소재 합성

Aizenberg 등 (2003) 은 심해에 살면서 주기적인 발광을 통해 생존력을 확보하는 불가사리의 일종인 brittle star의 특성을 연구하여 이를 광학용 렌즈 제작에 활용하고자 하였다 (Fig. 7). 이러한 기술을 반도체 제작 기술로 확장하면 NT (Nano-Technology / BT (Bio-Technology) / IT

(Information-Technology) 의 융합 연구가 가능한 분야로서 단순히 자연계에서 이용되는 분자제어기술을 이용하여 고 효율성을 갖는 에너지 변환 생체모터의 합성에 이용될 수 있을 것이다.

Park과 Meldrum (2002) 은 성게의 골격 구조체를 초기 지지체로 활용하여 3D 형태의 탄산칼슘 구조체를 합성하였다

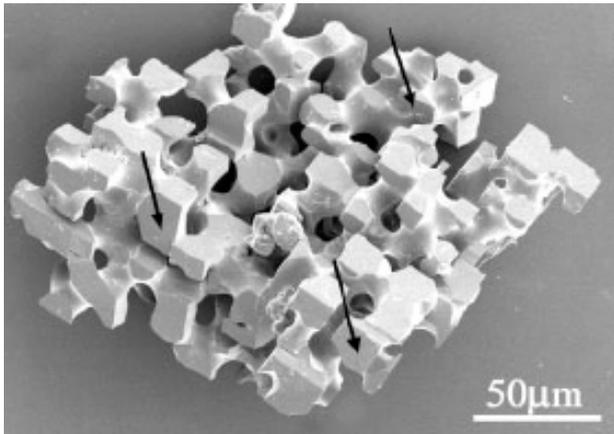


Fig. 8. Templated CaCO_3 single crystal in a polymeric replica of a sea urchin skeletal plate. (Reproduced from (Park and Meldrum, 2002) with permission of Wiely-VCH)

(Fig. 8). 이와 같은 연구는 복잡한 과정이 요구되는 3D 형태의 지지체를 사용하지 않고도 다양한 형상재료를 합성하는 생명체의 골격구조를 직접 이용함으로써 다양한 패턴을 갖는 고분자 복합체나 열역학적으로 안정한 방해석 구조체를 합성할 수 있다는 점에서 소재 산업 전반에 활용될 수 있는 방법론적 제시라 할 수 있다.

Lee 등 (2009a) 은 유기매트릭스에 의해 구현된 참굴 패각 내 서로 다른 형상을 갖는 층들의 특성을 이용하여 완전히 접힌 형태의 형상을 갖는 SiO_2 박막을 합성하였다 (Fig. 9). 이와 같은 연구는 생체재료를 지지체로 사용하여 상온에 가까운 온도에서 유연하게 곡면을 이루는 SiO_2 박막을 형성하는 기술의 가능성을 확인시켜주는 결과로서 향후 새로운 형상을 통한 기능성이 향상된 촉매 합성 및 에너지 분야에 활용될 수 있을 것이다.

Lee, KB 등 (2009) 은 이매패류 패각을 이용하여 다양한

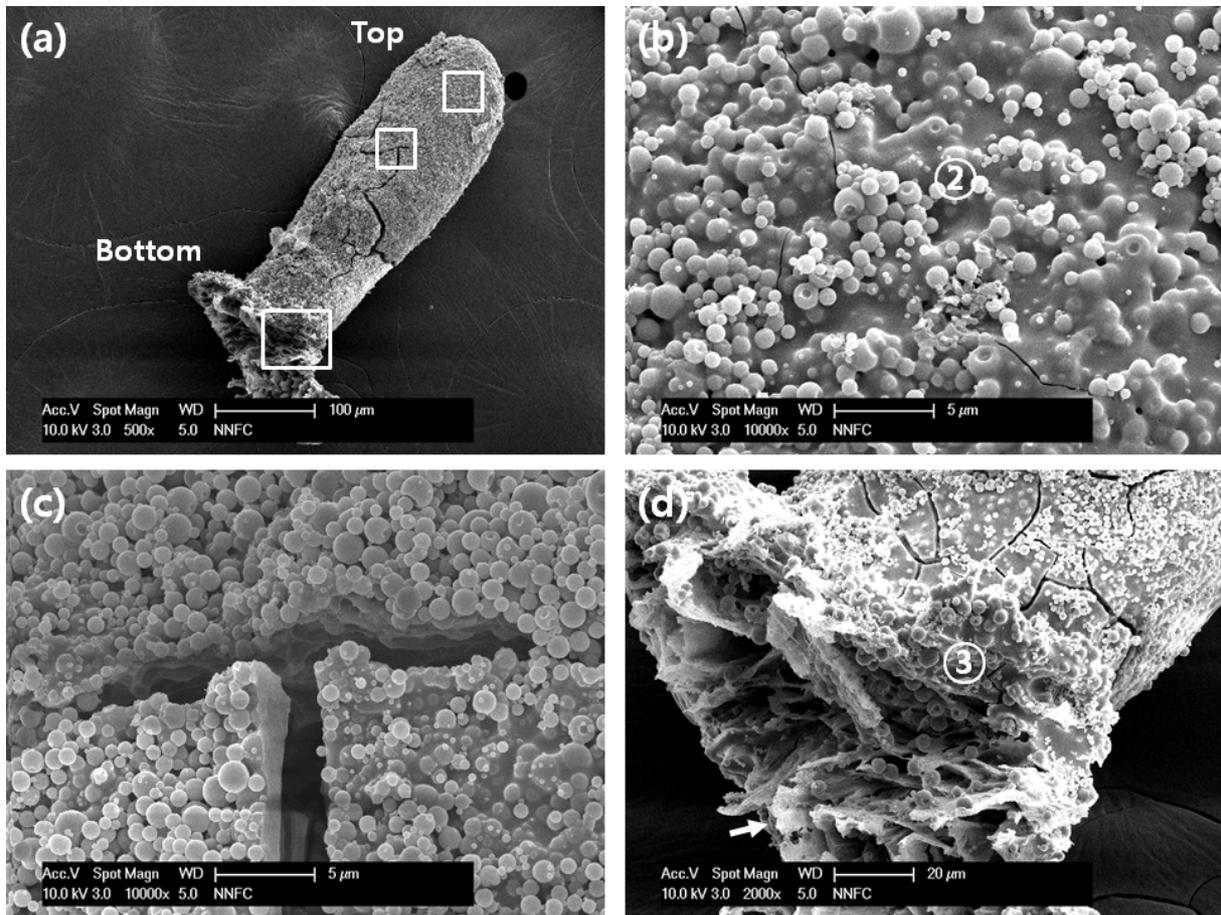


Fig. 9. SEM images of a folded stick-shaped structure after coating by ADS (Aerosol Deposition System) and chemical treatment. (b) an enlargement of inset (top view) in (a), The granular particles typically less than $5 \mu\text{m}$ were identified on a separated film from oyster shell. (c) an enlargement of inset (middle) in (a), The thickness of film is about $2\text{-}3 \mu\text{m}$. (d) An enlargement of inset (bottom) in (a), An irregular structure (white arrow) not flat film was identified at bottom side. Reproduced from (Lee *et al.*, 2009a) with permission of Elsevier.

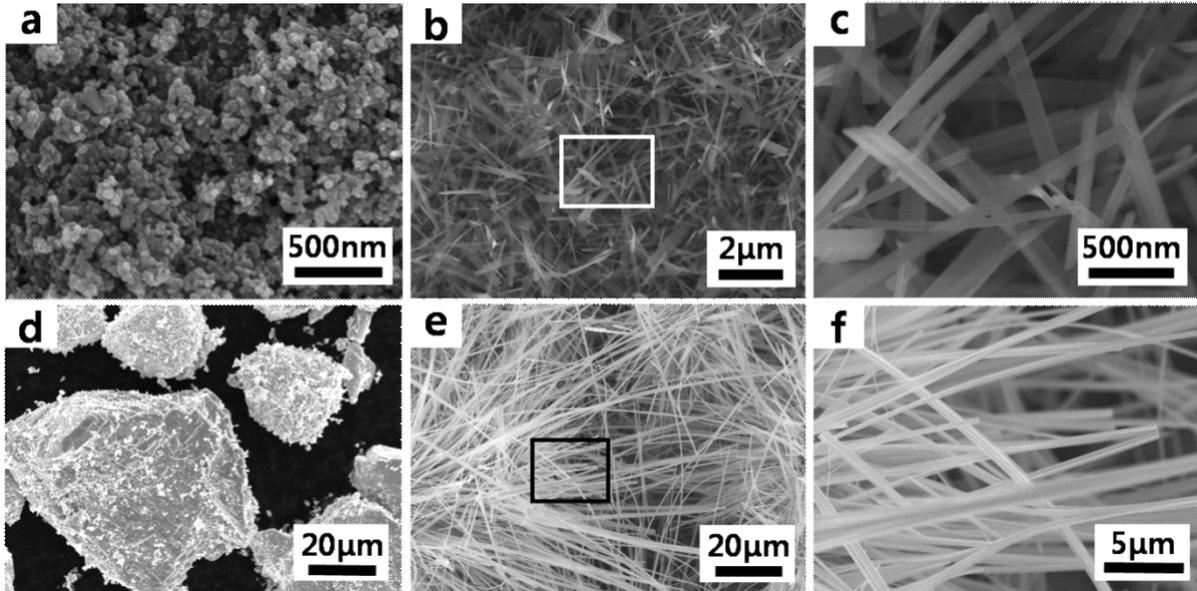


Fig. 10. (a) and (d) are SEM images of TiO_2 (P25) and WO_3 particles before thermal heating, respectively. (b)-(c) SEM images of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanorods after thermal heating of TiO_2 (P25) with shell. (e)-(f) SEM images of $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ nanowires after thermal heating of WO_3 with shell. (c) and (f) are enlargements of inset in (b) and (e), respectively. Reproduced from (Lee KB *et al.*, 2009) with permission of Elsevier.

형상을 갖는 나노 구조체를 합성하였다고 보고한 바 있다 (Fig. 10). 이들은 패각 내 존재하는 나트륨과 유기매트릭스의 약한 결합력으로 인한 열적 불안정성을 이용하여 에너지소재로 활용 가능한 타이타니아와 텅스텐 산화물을 합성하여 이를 염료 감응형 태양전지의 전극소재 물질과 센서로 활용하는 연구를 진행 중이다.

3. 산업용 소재 합성

자연에서 영감을 얻은 접착물질은 크게 두 가지로 구분될 수 있다. 첫 번째는 홍합이나 따개비와 같이 지지체에 부착하는 생물종에서 분비되는 물질을 이용하는 연구 (Lee H. *et al.*, 2006 Kamino, 2008) 과 도마뱀의 발바닥과 같이 형상학적 특성에 기인한 정보를 바탕으로 새로운 접착물질의 개발에 관한 연구다 (Geim *et al.*, 2003). 두 연구 모두 각각의 산업적 그리고 기술적 장, 단점을 가지고 있는 분야로서 산업적인 대량생산이 가능하다면 소재 산업의 큰 전기를 마련할 수 있을 것이다. 한편 선박바다용 도료를 개발 중인 일본페인트마린은 돌고래나 참치의 몸통에 점막이 있어 마찰 저항을 줄인다는 사실에 주목하여 물과 접촉하면 도료 표면에 젤 막이 형성되는 제품을 개발하였다 (홍정기 와 문희성, 2009). Xin 등 (2008) 고분자 레플리카 (replica) 기법을 이용하여 상어 피부부를 모사하여 제작된 표면이 물과 표면의 마찰효율을 8.25% 감소시키는 효과를 보고하였다. 이들은 이와 같은 특성이 상어 지느러미 표면에 존재하는 삼각형 돌기의 크기와 형상학적 특

성에 기인 한다고 주장하였다.

탄산칼슘은 자연에서 흔히 볼 수 있는 대표적인 생체재료일 뿐만 아니라 충전제나 필러 등의 형태로 산업적으로 매우 다양하게 사용되고 있는 소재다 (<http://en.wikipedia.org>). 특히 침강성 탄산칼슘은 고무, 플라스틱, 도료의 증량 및 충전제, 제지용 도공제 등에 주로 사용되고 있는 소재 물질로서 그 중 아라곤나트 침강성 탄산칼슘은 종횡비 (aspect ratio) 가 매우 큰 침상형으로 고무, 플라스틱의 충전제로 사용 시 휨강도 및 내충격성이 증가하는 효과가 있기 때문에 열가소성수지 및 폴리프로필렌 수지에 충전제로 혼합하여 자동차 범퍼나 덧쉬 보드에 응용이 가능하며, 특히 제지용 필러 (전 세계 사용량의 72%) 로 사용하면 빛의 산란도가 증가하여 종이의 불투명도와 백색도를 증대시켜 특수제지용 충전제나 코팅제로의 활용이 기대되는 첨단소재로써 제지공업 발달 및 공장 신설 급증으로 기존 사용하던 카오린 (kaolin), 탈크 (talc) 등의 필러를 대용할 수 있는 기능성 소재로 활용이 가능한 물질이다 (Tegethoff, 2001). 여러 연구자들은 탄산칼슘의 합성에 자연에서 만들어지는 탄산칼슘의 결정화 기법을 활용하였다. 예를 들어 해수내 마그네슘의 효과에 따른 탄산칼슘의 다형성 제어 (Bischoff, 1968; Nancollas and Sawada, 1982; Park *et al.*, 2008)나 수용성단백질의 특성을 모사한 유기첨가제들의 이용하였다 (Kitamura *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2009b). Nancollas 와 Sawada (1982)는 모액 중의 유기첨가제의 존재는 탄산칼슘의 형상과 결정화도 (crystallinity) 큰 영향을

미치며 과포화도의 조절을 용이하게 함으로써 침상형 형태의 아라고나이트 결정을 합성하는 것으로 보고하고 있으며 Park 등 (2008)은 유기첨가제와 마그네슘의 첨가를 통해 탄산칼슘의 다형성을 제어함으로써 침강성 탄산칼슘의 다형성 및 형상학적 특성에 대한 제어 및 특정면의 배향의 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 의료용 소재 합성

생광물화과정의 주된 연구 분야 중 하나가 의공학 분야로서 인간의 뼈 등은 재생할 수 없는 물질인 관계로 대체 물질의 개발이 오랜 시절부터 요구 되었고 많은 연구가 진행되었다 (Schaneck, 1998; Landi et al., 2003). 뼈의 주 성분인 아파타이트 (apatite) 는 인공적으로 합성이 가능하지만 전체적인 형태와 크기를 조절하기에는 그 다양성의 측면에 있어서 고분자나 무기재료들과 비교하여 매우 부족한 특성을 가지고 있다. 따라서 다양한 형태와 크기는 티타늄과 같은 금속재료들로 주형을 잡고 인체 내에 삽입 시 생체적합성을 확보하기 위한 측면으로 표면에 아파타이트를 코팅하는 방식이 일반적인 의공학 대체 기술이다 (Aoki, 1991). Wu 등 (2004) 은 자연에 존재하는 탄산칼슘으로 이루어진 생체재료의 칼슘 포집 기술을 이용하여 아파타이트 침전에 활용하였다. 우선 천연산 항생물질인 세팔로스포린 C의 반합성 유사물질인 세프라딘을 첨가하여 티타늄 표면에 아파타이트를 코팅할 경우 세프라딘 내에 존재하는 카복실기(carboxyl group)가 칼슘을 손쉽게 인입함으로써 결과적으로 아파타이트의 침전을 용이하게 하였다. 일반적으로 탄산칼슘으로 이루어진 패각 내 존재하는 탄산염의 함유량은 패각의 위치에 따라 다소 차이를 보인다. 이는 사람의 뼈도 동일한 양상을 보이는데 Liao 등 (2007)은 이와 같은 현상에 주목하여 콜라겐과 탄산염의 농도를 pH에 따라 조절함으로써 나노 수산화인회석 복합 구조를 합성하였다. 연구진은 콜라겐의 함량이 크면 입자의 결정크기가 작아지고 탄산염의 농도를 높이는 경우는 판형의 결정들이 합성됨을 확인하였다. 이와 같은 연구들은 향후 인공뼈의 합성 및 최적의 생체적합성을 갖는 나노섬유질 구조 연구에 크게 도움을 줄 것으로 기대된다.

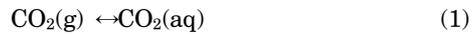
자연에 존재하는 물질들의 치유능력과 전략은 적은 양의 재료를 이용하여 고기능성 물질을 합성하고자 하는 재료 설계학자들에게 매우 매력적인 연구 테마라 할 수 있다. 자연으로부터 영감과 아이디어를 얻어 이를 재료 공학적으로 응용하고자 하는 연구는 현재 전 세계적으로 많은 관심과 연구가 진행되고 있으며 가시적인 성과 또한 하나 둘씩 발표되고 있다. 하지만, 생체재료의 자가 치유능과 전략에 관한 연구는 새로운 연구 분야로서 물질의 합성에 초점을 맞추는 전통적인 재료 공학적 접근 방법과는 뚜렷한 차이를 갖는다. 자연계에서 관찰되는 기본적인 자가 치유 메커니즘을 크게 두 가지 단계로 구분될 수 있

다. 우선적으로 생체조직과 이물질이 존재하는 외계와의 격리를 통한 오염물질의 차단을 최소화 하는 과정과 화합물 분비를 통한 조직을 활성화 과정이다 (Trask et al., 2007). 자연의 치유 능력은 의공학 부문에 있어 새로운 아이디어와 새로운 반응 경로에 관한 연구를 활성화 하고 있다.

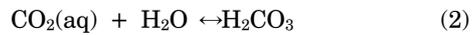
Lee 등 (2004)은 따개비의 구조학적 특성과 자가 치유 전략으로부터 영감을 얻어 혈액 응고 경로와 유사하게 손상이 예상되는 지점에 나노입자가 분산된 고분자 막을 이용함으로써 재료의 안정성을 향상시킬 수 있다고 제안한 바 있다. 이런 모델의 경우 나노 크랙 (nano-crack) 지점에서 나노입자들이 경화되어 자가 치유 경로와 유사한 특성을 보였다. 이런 기술들은 의공학 뿐만 아니라 광학통신, 디스플레이 분야와 같은 전자소재 등에도 적용 가능할 것으로 판단된다.

5. 생체모방 공학적 이산화탄소 처리 기술

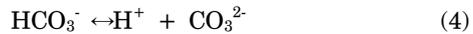
해양에 존재하면서 탄산칼슘으로 이루어진 외골격 (skeleton)을 형성하는 생명체들은 해수 내에 존재하는 칼슘 이온과 이산화탄소를 이용하여 탄산칼슘으로 이루어진 패각을 합성한다. 이 과정을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다. 우선, 대기 중의 이산화탄소가 해수 내에 용해되는 과정



수용액 내에 용해된 이산화탄소가 물과 결합되어 탄산을 형성하는 과정



그 후 탄산이 중탄산 (bicarbonate) 이온과 탄산 이온으로 변환되는 과정



마지막으로 탄산 이온과 칼슘 이온이 결합되어 탄산칼슘을 합성하는 과정



일반적으로 (1)-(5) 과정을 속도론적 관점에서만 고찰한다면 중탄산 이온을 만드는 (3) 과정이 전체 반응의 속도 결정단계인 율속 단계에 해당된다. 캐나다 Regina 대학의 Mahinpey 등 (2007) 과정과 (3) 과정의 평형상수를 계산한 결과 2.6×10^{-3} , 1.7×10^{-4} 로 각각 계산하였다. 아울러 (2) 과정과 (3) 과정은 빠른 시간 내에 진행됨으로 탄산칼슘 합성 시 확산 과

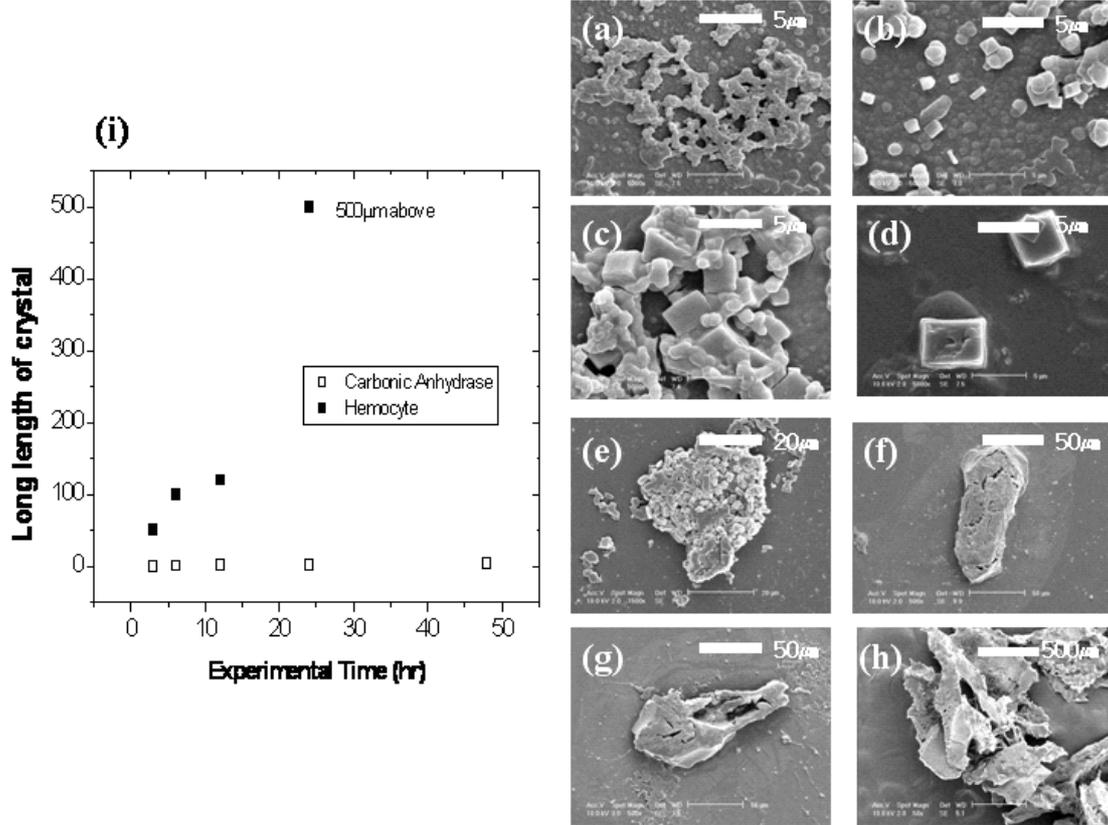


Fig. 11. Scanning Electron Microscope images of crystals synthesized by bovine carbonic anhydrase II (a-d) and HDS from regenerated shell (e-h). The mineralization experiments at T = 25°C was carried out. The calcium carbonate was synthesized according to a different reaction time (a and e: 3hr, b and f: 6hr, e and g: 12hr, d and h: 24hr). (i) shows the crystal growth magnitude of calcium carbonate by bovine carbonic anhydrase II and HDS, respectively. Reproduced from (Lee et al., 2008c) with permission of Elsevier.

정을 제한하는 요소로 작용된다 (Gutknecht, 1977). 또한 수용액 내에 용해된 이산화탄소는 탄산, 중탄산이온과 탄산 이온 등 네 가지 서로 다른 형태의 화학적 형태로 존재하면서 상호 전환이 가능하다.

위에서 언급한 이산화탄소의 탄산칼슘 전환 과정 (1-5)을 이매패류의 패각 조직 및 경계면에서 진행되는 칼슘 이온 등의 무기물과 유기물의 상호 작용을 고려하여 간략하게 구분하면 크게 4단계로 구분할 수 있다 (Wilbur, 1972). 먼저 상피조직을 경계로 하여 외부매질 (external medium)로부터 칼슘 이온과 중탄산 이온이 인입되는 1 단계, 외부막 (mantle) 내에서 패각 형성에 관여하는 단백질과 점액성의 다당류 (mucopolysaccharide) 가 합성되는 2단계와 이매패류의 생체조직과 패각의 경계면인 extrapallial space내에서 탄산칼슘의 합성이 이루어지는 3 단계와 합성된 탄산칼슘이 규칙적인 배열을 갖는 4 단계로 크게 구분할 수 있다. 외부막에서 합성되는 생체고분자의 조성 및 특성은 종에 따라 차이를 보이며

동일한 종일지라도 성장 환경에 따라 서로 약간의 특성차를 보인다 (Odum, 1957).

앞에서 언급한 대로 이산화탄소의 전환과정에서 중탄산 이온은 생성은 전체 반응 속도를 지배하는 율속 단계다. 그러나 연체동물을 포함한 탄산칼슘을 합성하는 생명체들은 탄산탈수 효소를 이용하여 이 과정을 빠른 속도로 진행하도록 유도하고 있다 (Chgwidden et al., 2000). 21세기 초 부터 생광물화과정 연구자들과 온실가스 처리 연구자들이 이와 같은 탄산탈수 효소를 사용하여 중탄산이온의 생성을 촉진함으로써 이산화탄소를 처리하고자 하는 연구가 다양한 시각에서 이루어지고 있다 (Bond et al., 2001; Mirjafari et al., 2007; Lee and Choi, 2007; Lee et al., 2008c). 탄산탈수효소는 1933년 소의 혈청에서 발견되었으며 무기물을 이용하여 외골격을 합성하는 연체동물이나 뼈와 같은 지지체를 합성하는 포유류를 포함한 자연에 존재하는 대부분의 생명체에서 확인되고 있다 (Meldrum and Roughton, 1933). 또한 탄산탈수효소는 호

흡이나 이온전달과 산-염기의 조절등과 같은 생리학적 기능뿐만 아니라 생광물화과정 (biomineralization)에도 일정 부분 역할을 수행하는 것으로 알려져 있다 (Miyamoto *et al.*, 1996 Medakovic, 2000).

최근에는 탄산탈수효소 이외에 다양한 해양 생체촉매를 이용한 이산화탄소 처리 기술 개발 연구가 다각적으로 모색되고 있다. 오랜 세월 전부터 생물체는 자가 치유 능력을 가지고 있는데 연체동물 또한 외부의 적으로부터 폐각이 손상을 받은 경우 생체조직으로부터 분비된 유기물과 해수에 녹아있는 칼슘 이온의 반응으로부터 손상된 폐각을 복구하는 기능을 가지고 있다 (Newell-Roger and Langdon, 1996; Mount *et al.*, 2004). 하지만, 연체동물에게 있어 손상된 폐각의 복구는 단순히 고장난 부분을 수리/교정하는 수준이 아닌 치유가 지연될 경우에는 패사할 수 있으므로 가능한 빠른 시간 내에 복구가 이루어져야 할 것이다. 그러므로 이 경우에 분비되는 유기매트릭스의 경우 그 어떤 경우보다 빠른 결정성장을 유도할 것이라 예상된다. Lee 등 (2008c)은 폐각 손상을 복구하는 수용성 단백질질을 분리/정제 후 *in vitro* 결정 성장 실험을 통해 폐각 성장물질과 비교하여 약 100배 이상의 빠른 결정 성장과 장시간의 활성 유지능력을 확인하였다 (Fig. 11). 향후 이와 같이 탄산칼슘으로 이루어진 생명체의 자가 복구에 관여하는 유기물에 대한 연구가 지속적이고 깊이 있게 진행 된다면 향후 새로운 형태의 생체모방공학 이산화탄소 처리 연구의 새로운 장을 여는 초석이 될 것으로 확신한다.

결론

자연에 존재하는 생체재료는 생광물화과정이라고 불리는 유기물-무기물의 긴밀하고 복잡한 상호작용에 의해 합성된다. 이와 같은 생광물화과정은 국한된 미소영역 내에서 진행되므로 그 특성을 명확히 규명하는데 많은 제약과 어려움이 따른다. 따라서 생광물화과정 연구의 방법으로서 여러 가지 생체 모델들의 합성경로와 반응기작에 대한 연구가 이루어지고 있으며 그 중 대표적인 것이 폐각 합성과정에 대한 연구다. 이때 패류 더 나아가 연체동물의 폐각의 합성에는 유기매트릭스로 불리는 생체조직으로부터 합성되는 유기물이 생체재료의 형상과 재료학적특성을 결정하는 조절인자다. 이들은 미량의 물질만으로도 다양한 형상 및 크기 그리고 다형성 등 다양한 재료 설계를 가능케 한다. 따라서 이들의 상호작용과 반응경로에 대한 정보 및 직접이용 등을 통해 다양한 소재합성이 가능하고 더 나아가 새로운 개념의 기술 개발 등이 가능해지고 있다. 또한 생광물화과정 연구는 NT (Nano-Technology / BT(Bio-Technology) / ET (Eco-Technology)의 융합연구가 가능한 분야로서 소재 설계에 대한 새로운 아이디어의 도출과 통찰력을 제공할 것이다. 아울러 생광물화과정 연구를 기반

으로 한 생체모방공학 연구는 소재 산업뿐만 아니라 환경 및 에너지 분야 등 향후 다양한 산업과의 전환 및 적용 연구가 가능한 분야로서 해양생명자원화 연구의 새로운 패러다임을 제공할 수 있는 학문 영역이다.

요약

자연에 존재하는 생명체들은 유기-무기 성분들이 포함된 미세구조로 이루어진 계층학적으로 복잡한유-무기 나노 복합체를 합성한다. 자연에서 진행되는 유기-무기 나노복합체의 생성 및 재생 과정은 생광물화과정으로서 생물학적 환경에서 진행되는 생광물화과정의 연구는 신물질 합성에 대한 단서를 제공할 뿐만 아니라 산업적으로 중요한공정의 개발에 있어 귀중한 지침으로 활용될 수 있다. 연체동물 역시 생광물화과정을 수행하는 다른 생명체들과 마찬가지로 단백질과 다당류로 이루어진 유기매트릭스와 무기물의 상호작용을 통하여 폐각을 설계하고 합성한다. 본 고찰에서는 이때 패류의 폐각 형성 과정 연구를 기반으로 아울러 생광물화과정 연구를 기반으로 한 소재 합성과 관련된 생체모방공학 기술을 고찰하였다.

사사

본 연구는 2010년 지경부 일반사업인 "산업부산물물을 이용한 CO₂ 저감 및 자원실용화 기술 개발"의 일환으로 수행되었다.

참고문헌

<http://en.wikipedia.org/wiki/Aragonite>
<http://en.wikipedia.org/wiki/Calcite>
http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_carbonate
 홍정기, 문희성. (2009) 미래의 유망소재. *LG Business Insight*, **25**: 2-19.
 Addadi, L., and Weiner, S. (1985) Interactions between acidic proteins and crystals: stereochemical requirements in biomineralization. *Proc Natl Acad Sci U S A*, **82**: 4110-4114.
 Aizenberg, J., Muller, D.A., Grazul, J.L., and Hamann, D.R. (2003) Direct fabrication of large micropatterned single crystals. *Science*, **299**: 1205-1208.
 Aoki, H. (1991) Science and medical application of hydroxyapatite. Japan Association of Apatite Science. Tokyo
 Belcher, A.M., Wu, X.H., Christensen, R.J., Hansma, P.K., Stucky, G.D., and Morse, D.E. (1996) Control of crystal phase switching and orientation by soluble mollusc-shell proteins. *Nature*, **381**: 56-58.
 Bischoff, J. (1968) Kinetics of calcite nucleation: Magnesium ion inhibition and ionic-strength catalysis. *J. Geophys. Res.*, **73**: 3315-3322.

- Blakemore, R.P. (1986) Magnetotactic bacteria. *CRC Critical Rev. in Biochem.*, **20**: 365-380.
- Bond, G.M., Stringer, J., Brandvold, D.K., Simsek, F.A., Medina, M.-G., and Egeland, G. (2001) Development of Integrated System for Biomimetic CO₂ Sequestration Using the Enzyme Carbonic Anhydrase. *Energy & Fuels*, **15**: 309-316.
- Boyde, A. (1971) Comparative Histology of Mammalian Teeth. In: Dahlberg AA (ed) Dental Morphology and Evolution. Chicago University Press, Chicago, pp 81-94
- Busenberg, E., and Plummer, L.N. (1986) A comparison study of the dissolution and crystal growth kinetics of calcite and aragonite. *USGS Bull*, **1578**: 139-168.
- Checa, A. (2000) A new model for periostracum and shell formation in Unionidae (Bivalvia, Mollusca). *Tissue Cell* **32**: 405-416.
- Checa, A.G. (2005) Rodríguez-Navarro AB and Esteban-Delgado FJ, The nature and formation of calcitic columnar prismatic shell layers in periomorphian bivalves. *Biomaterials*, **26**: 6404-6414.
- Chegwidden, W.R., Carter, N.D., and Edwards, Y.H. (2000) The carbonic anhydrase new horizons. Birkhauser Verlag. Basel, Switzerland.
- Choi, C.S., and Kim, Y.W. (2000) A study of the correlation between organic matrices and nanocomposite materials in oyster shell formation. *Biomaterials* **21**: 213-222.
- Cölfen, H., and Mann, S. (2003) Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. *Angew Chem Int Ed Engl*, **42**: 2350-2365.
- Cölfen, H., and Antonietti, M. (2008) Mesocrystals and Nonclassical crystallization. *John Wiley & Sons*.
- Cortie, M.B., McBean, K.E., and Elcombe, M.M. (2006) Fracture mechanics of mollusc shells. *Physica B: Condensed Matter*, **385-386**: 545-547.
- Dilmore, R., Griffith, C., Liu, Z., Soong, Y., Hedges, S.W., Koepsel, R., and Ataai, M. (2009) Carbonic anhydrase-facilitated CO₂ absorption with polyacrylamide buffering bead capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **3**: 401-410.
- Ehrlich, H., Koutsoukos, P.G., Demadis, K.D., and Pokrovsky, O.S. (2008) Principles of demineralization: Modern strategies for the isolation of organic frameworks: Part I. Common definitions and history. *Micron*, **39**: 1062-1091.
- Ehrlich, H., Koutsoukos, P.G., Demadis, K.D., and Pokrovsky, O.S. (2009) Principles of demineralization: Modern strategies for the isolation of organic frameworks: Part II. Decalcification. *Micron*, **40**: 169-193.
- Eichhorn, S.J., Scurr, D.J., Mummery, P.M., Golshan, M., Thompson, S.P., and Cernik, R.J. (2005) The role of residual stress in the fracture properties of a natural ceramic. *J. Mater. Chem.*, **15**: 947-952.
- Fen, N., DeOliveira, D.B., Trumble, W.R., Sarkar, H.K., and Singh, B.R. (1994) Secondary Structure Estimation of Proteins Using the Amide III Region of Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Application to Analyze Calcium-Binding-Induced Structural Changes in Calcineurin. *Appl. Spectrosc.*, **48**: 1432-1441.
- Frankel, R.B., Blakemore, R.P., and Wolfe, R.S. (1979) Magnetite in Freshwater Magnetotactic Bacteria. *Science*, **203**: 1355-1356.
- Fratzl, P. (2004) Hierarchical Structure and Mechanical Adaptation of Biological Materials. In: Reis RL, Weiner S (eds) Learning from Nature How to Design New Implantable Biomaterials: From Biomineralization Fundamentals to Biomimetic Materials and Processing Routes. Academic Publishers, Boston, pp 15-36
- Geim, A.K., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Novoselov, K.S., Zhukov, A.A., and Shapoval, S.Y. (2003) Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair. *Nat Mater*, **2**: 461-463.
- Goormaghtigh, E., Cabiaux, V., and Ruyschaert, J.M. (1990) Secondary structure and dosage of soluble and membrane proteins by attenuated total reflection Fourier-transform infrared spectroscopy on hydrated films. *Eur J Biochem*, **193**: 409-420.
- Gotliv, B.A., Kessler, N., Sumerel, J.L., Morse, D.E., Tuross, N., Addadi, L., and Weiner, S. (2005) Asprich: A novel aspartic acid-rich protein family from the prismatic shell matrix of the bivalve *Atrina rigida*. *Chembiochem* **6**: 304-314.
- Grégoire, C. (1972) Structure of the molluscan shell. In: Florkin M, Scheer BT (eds) Chemical Zoology Chemical Zoology, New York and London, pp 45-102
- Gutknecht, J., Bisson, M.A., and Tosteson, F.C. (1977) Diffusion of carbon dioxide through lipid bilayer membrane. *J. Gen. Physiol.*, **69**: 779-794.
- Han, X., Zhang, D., Li, X., and Li, Y. (2008) Bio-replicated forming of the biomimetic drag-reducing surfaces in large area based on shark skin. *Chinese Science Bulletin*, **53**: 1587-1592.
- Hare, P.E. (1963) Amino acids in the proteins from aragonite and calcite in the shells of *Mytilus californianus*. *Science*, **139**: 216-217.
- Haris, P.I., and Chapman, D. (1994) Analysis of polypeptide and protein structures using Fourier transform infrared spectroscopy. *Methods Mol. Biol.*, **22**: 183-202.
- Harkness, J.M. (2002) A lifetime of connections-Otto Herbert Schmitt, 1913-1998. *Phys. Perspect.*, **4**: 456-490.
- Hou, W.T., and Feng, Q.L. (2003) Crystal orientation preference and formation mechanism of nacreous layer in mussel. *J. Cryst. Grow.*, **258**: 402-408.
- Jeronimidis, G. (2009) Biomimetics. In: Hornyak GL, Tibbals HF, Dutta J, Moore JJ (eds) Introduction to Nanoscience & Nanotechnology CRC Press, pp 1322-1403
- Jin-Ming, W., Hayakawa, S., Tsuru, K., and Osaka, A. (2004) Low-Temperature Preparation of Anatase and

- Rutile Layers on Titanium Substrates and Their Ability To Induce in Vitro Apatite Deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, **87**: 1635-1642.
- Kamat, S., Su, X., Ballarini, R., and Heuer, A.H. (2000) Structural basis for the fracture toughness of the shell of the conch *Strombus gigas*. *Nature*, **405**: 1036-1040.
- Kamino, K. (2008) Underwater adhesive of marine organisms as the vital link between biological science and material science. *Mar Biotechnol (NY)*, **10**: 111-121.
- Kaplan, D.L. (1998) Mollusc shell structures: novel design strategies for synthetic materials. *Biomaterials*, **3**: 232-236.
- Kauppinen, J.K., Moffatt, D.J., Mantsch, H.H., and Cameron, D.G. (1981) Fourier self-deconvolution: a method for resolving intrinsical overlapped bands. *Appl. Spectrosc.*, **35**: 271.
- Kitamura, M., Konno, H., Yasui, A., and Masuoka, H. (2002) Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions. *J. Cryst. Growth*, **236**: 323-332.
- Kono, M., Hayashi, N., and Samata, T. (2000) Molecular mechanism of the nacreous layer formation in *Pinctada maxima*. *Biochem Biophys Res Commun*, **269**: 213-218.
- Landi, E., Celotti, G., Logroscino, G., and Tamieri, A. (2003) Carbonated hydroxyapatite as bone substitute. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**: 2931-2937.
- Lee, H., Scherer, N.F., and Messersmith, P.B. (2006) Single-molecule mechanics of mussel adhesion. *Proc Natl Acad Sci USA*, **103**: 12999-13003.
- Lee, J.Y., Buxton, G.A., and Balazs, A.C. (2004) Using nanoparticles to create self-healing composites. *J. Chem. Phys.*, **121**: 5531-5540.
- Lee, K.B., Lee, S.W., and Park, S.B. (2009) Growth of single-crystalline sodium titanate and sodium tungstate one-dimensional nanostructures: Bio-inspired approach using oyster shell. *Journal of Crystal Growth*, **311**: 4365-4370.
- Lee, S.W., and Choi, C.S. (2007) The correlation between organic matrices and biominerals (myostracal prism and folia) of the adult oyster shell, *Crassostrea gigas*. *Micron*, **38**: 58-64.
- Lee, S.W., and Choi, C.S. (2007) High-Rate Growth of Calcium Carbonate Crystal Using Soluble Protein from Diseased Oyster Shell. *Crystal Growth & Design*, **7**: 1463-1468.
- Lee, S.W., Gang, G., Lee, K.B., and Park, S.B. (2009) On synthesis of new-typed SiO₂ thin film using biomaterials. *Micron*, **40**: 713-718.
- Lee, S.W., Hong, S.M., and Choi, C.S. (2006) Characteristics of calcification processes in embryos and larvae of the pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Bull. Mar. Sci.*, **78**: 309-317.
- Lee, S.W., Kim, G.H., and Choi, C.S. (2008) Characteristic crystal orientation of folia in oyster shell, *Crassostrea gigas*. *Materials Science and Engineering: C*, **28**: 258-263.
- Lee, S.W., Kim, Y.M., Choi, H.S., Yang, J.M., and Choi, C.S. (2006) Primary structure of myostracal prism soluble protein (MPSP) in oyster shell, *Crassostrea gigas*. *Protein J*, **25**: 288-294.
- Lee, S.W., Kim, Y.M., Kim, R.H., and Choi, C.S. (2008) Nano-structured biogenic calcite: a thermal and chemical approach to folia in oyster shell. *Micron*, **39**: 380-386.
- Lee, S.W., Lee, K.B., and Park, S.B. (2009) A new approach to the synthesis of functional thin films: hierarchical synthesis of CaCO₃ thin films and their transformation into patterned metal thin films. *Micron*, **40**: 737-742.
- Lee, S.W., Park, S.B., and Choi, C.S. (2008) On self-organized shell formation by bovine carbonic anhydrase II, and soluble protein extracted from regenerated shell. *Micron*, **39**: 1228-1234.
- Liao, S., Ngiam, M., Watari, F., Ramakrishna, S., and Chan, C.K. (2007) Systematic fabrication of nano-carbonated hydroxyapatite/collagen composites for biomimetic bone grafts. *Bioinspir Biomim*, **2**: 37-41.
- Lin, A., and Meyers, M.A. (2005) Growth and structure in abalone shell. *Materials Science and Engineering A*, **390**: 27-41.
- Lowenstam, H.A., and Weiner, S. (1989) On Biom mineralization pp. 103-110. Oxford University Press. New York
- Mann, K., Weiss, I.M., Andre, S., Gabius, H.J., and Fritz, M. (2000) The amino-acid sequence of the abalone (*Haliotis laevigata*) nacre protein perlucin. Detection of a functional C-type lectin domain with galactose/mannose specificity. *Eur J Biochem*, **267**: 5257-5264.
- Mann, S. (1995) Biom mineralization, the inorganic-organic interface, and crystal engineering. *In*: Sarikaya M, Aksay IA (eds) Biomimetics design and processing of materials. American Institute of Physics, AIP Press. , pp 91-116
- Mann, S. (2001) Biom mineralization principles and concepts in bioinorganic materials chemistry. Oxford University Press. New York
- Marin, F., Corstjens, P., de Gaulejac, B., de Vrind-De Jong, E., and Westbroek, P. (2000) Mucins and molluscan calcification. Molecular characterization of mucoperlin, a novel mucin-like protein from the nacreous shell layer of the fan mussel *Pinna nobilis* (Bivalvia, *pteriomorphia*). *J Biol Chem*, **275**: 20667-20675.
- Marin, F., and Luquet, G. (2004) Molluscan shell proteins. *Comptes Rendus Palevol*, **3**: 469-492.
- Marxen, J.C., Nimtz, M., Becker, W., and Mann, K. (2003) The major soluble 19.6 kDa protein of the organic shell matrix of the freshwater snail *Biomphalaria glabrata* is an N-glycosylated

- dermatopontin. *Biochim Biophys Acta* **1650**: 92-98.
- Medaković, D. (2000) Carbonic anhydrase activity and biomineralization process in embryos, larvae and adult blue mussels *Mytilus edulis* L. *Helgoland Marine Research*, **54**: 1-6.
- Medaković, D., Popović, S., Gržeta, B., Plazonić, M., and Hrs-Brenko, M. (1997) X-ray diffraction study of calcification processes in embryos and larvae of the brooding oyster *Ostrea edulis*. *Marine Biology*, **129**: 615-623.
- Meldrum, N.U., and Roughton, F.J. (1933) Carbonic anhydrase. Its preparation and properties. *J Physiol*, **80**: 113-142.
- Michenfelder, M., Fu, G., Lawrence, C., Weaver, J.C., Wustman, B.A., Taranto, L., Evans, J.S., and Morse, D.E. (2003) Characterization of two molluscan crystal-modulating biomineralization proteins and identification of putative mineral binding domains. *Biopolymers*, **70**: 522-533.
- Mirjafari, P., Asghari, K., and Mahinpey, N. (2007) Investigating the Application of Enzyme Carbonic Anhydrase for CO₂ Sequestration Purposes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**: 921-926.
- Miyamoto, H., Miyashita, T., Okushima, M., Nakano, S., Morita, T., and Matsushiro, A. (1996) A carbonic anhydrase from the nacreous layer in oyster pearls. *Proc Natl Acad Sci U S A*, **93**: 9657-9660.
- Miyamoto, H., Yano, M., and Miyashita, T. (2003) Similarities in the structure of nacrein, the shell-matrix protein, in a bivalve and a gastropod. *J. Mollus. Stud.* **69**: 87-89.
- Miyashita, T., Takagi, R., Okushima, M., Nakano, S., Miyamoto, H., Nishikawa, E., and Matsushiro, A. (2000) Complementary DNA Cloning and Characterization of Pearlin, a New Class of Matrix Protein in the Nacreous Layer of Oyster Pearls. *Mar Biotechnol (NY)*, **2**: 409-418.
- Mount, A.S., Wheeler, A.P., Paradkar, R.P., and Snider, D. (2004) Hemocyte-mediated shell mineralization in the eastern oyster. *Science* **304**: 297-300.
- Nancollas, G.H., and Sawada, K. (1982) Formation of Scales of Calcium Carbonate Polymorphs: The Influence of Magnesium Ion and Inhibitors *Journal of Petroleum Technology*, **34**: 645-652.
- Newell-Roger, I.E., and Langdon, C.J. (1996) The Eastern Oyster. *In*: Kennedy VS, Newell-Roger IE, Eble AE (eds) *Crassostrea virginica*. Maryland Sea Grant College, College Park. , pp 185-229
- Odum, H.T. (1957) Biogeochemical Deposition of Strontium. *Inst. Mar. Sci.*, **4**: 38-114.
- Park, R.J., and Meldrum, F.C. (2002) Synthesis of single crystals of calcite with complex morphologies. *Adv. Mater.*, **14**: 1167-1169.
- Park, W.K., Ko, S.-J., Lee, S.W., Cho, K.-H., Ahn, J.-W., and Han, C. (2008) Effects of magnesium chloride and organic additives on the synthesis of aragonite precipitated calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, **310**: 2593-2601.
- Pokroy, B., Quintana, J.P., Caspi, E.N., Berner, A., and Zolotoyabko, E. (2004) Anisotropic lattice distortions in biogenic aragonite. *Nat Mater*, **3**: 900-902.
- Politi, Y., Arad, T., Klein, E., Weiner, S., and Addadi, L. (2004) Sea urchin spine calcite forms via a transient amorphous calcium carbonate phase. *Science*, **306**: 1161-1164.
- Samata, T., Hayashi, N., Kono, M., Hasegawa, K., Horita, C., and Akera, S. (1999) A new matrix protein family related to the nacreous layer formation of *Pinctada fucata*. *FEBS Lett*, **462**: 225-229.
- Sarashina, I., and Endo, K. (1998) Primary structure of a soluble matrix protein of scallop shell; implications for calcium carbonate biomineralization. *American Mineralogist*, **83**: 1510-1515.
- Sarashina, I., and Endo, K. (2001) The complete primary structure of molluscan shell protein 1 (MSP-1), an acidic glycoprotein in the shell matrix of the scallop *Patinopecten yessoensis*. *Mar Biotechnol (NY)*, **3**: 362-369.
- Sarikaya, M., and Aksay, I.A. (1992) Nacre of Abalone Shell: a Natural Multifunctional Nanolaminated Ceramic-Polymer Composite Material. *In*: C. S (ed) *Results and Problems in Cell Differentiation in Biopolymers*. Springer and Verlag, Amsterdam, pp 1-25
- Schanek, W.J., and Yoshimura, M. (1998) Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *J. Mater. Res.*, **13**: 94-117.
- Sethmann, I., and Worheide, G. (2008) Structure and composition of calcareous sponge spicules: a review and comparison to structurally related biominerals. *Micron* **39**: 209-228.
- Shen, X., Belcher, A.M., Hansma, P.K., Stucky, G.D., and Morse, D.E. (1997) Molecular cloning and characterization of lustrin A, a matrix protein from shell and pearl nacre of *Haliotis rufescens*. *J Biol Chem* **272**: 32472-32481.
- Shi, C., Dai, Y., Liu, Q., Xie, Y., and Xu, X. (2003) The FT-IR spectrometric analysis of the changes of polyphenol oxidase II secondary structure. *Journal of Molecular Structure* **644**: 139-144.
- Simkiss, K., and Wilbur, K.M. (1989) *Biomineralization-cell biology and mineral deposition*. New York
- Stenzel, H.B. (1964) Oysters: Composition of the Larval Shell. *Science*, **145**: 155-156.
- Stone, H. (1962) The values of the parameters of the component bands, obtained as the result of the deconvolution. *J. Opt. Soc. Am.*, **52**: 998-1003.
- Sudo, S., Fujikawa, T., Nagakura, T., Ohkubo, T., Sakaguchi, K., Tanaka, M., Nakashima, K., and Takahashi, T. (1997) Structures of mollusc shell framework proteins. *Nature*, **387**: 563-564.
- Tegethoff, F.W. (2001) Calcium carbonate from the

- Cretaceous Period into the 21st century. Birkhäuser Verlag, Berlin
- Trask, R.S., Williams, H.R., and Bond, I.P. (2007) Self-healing polymer composites: mimicking nature to enhance performance. *Bioinspir Biomim* **2**: P1-9.
- Tsukamoto, D., Sarashina, I., and Endo, K. (2004) Structure and expression of an unusually acidic matrix protein of pearl oyster shells. *Biochem Biophys Res Commun*, **320**: 1175-1180.
- Vincent, J.F., Bogatyreva, O.A., Bogatyrev, N.R., Bowyer, A., and Pahl, A.K. (2006) Biomimetics: its practice and theory. *J R Soc Interface*, **3**: 471-482.
- Wang, R.Z., Addadi, L., and Weiner, S. (1997) Design strategies of sea urchin teeth: structure, composition and micromechanical relations to function. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*, **352**: 469-480.
- Weiner, S., and Dove, P.M. (2003) An Overview of Biom mineralization Processes and the Problem of the Vital Effect. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **54**: 1-29.
- Weiner, S., and Traub, W. (1980) X-ray diffraction study of the insoluble organic matrix of mollusk shells. *FEBS Lett.*, **111**: 311-316.
- Weiss, I.M., Göhring, W., Fritz, M., and Mann, K. (2001) Perlustrin, a *Haliotis laevigata* (Abalone) Nacre Protein, Is Homologous to the Insulin-like Growth Factor Binding Protein N-Terminal Module of Vertebrates. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **285**: 244-249.
- Weiss, I.M., Tuross, N., Addadi, L., and Weiner, S. (2002) Mollusc larval shell formation: amorphous calcium carbonate is a precursor phase for aragonite. *Journal of Experimental Zoology*, **293**: 478-491.
- Wilbur, K.M. (1972) Shell formation in mollusks. **In**: Florkin M, Scheer BT (eds) *Chemical Zoology*, Vol. VII. Academic Press, New York and London, pp 103-142
- Wilt, F.H., and Killian, C.E. (2008) What genes and genomes tell us about calcium carbonate biom mineralization. **In**: Sigel A, Sigel H, Sigel RKO (eds) *Metal Ions in Life Sciences* John Wiley & Sons, pp 37-69
- Xiaodong, L., and Patrick, N. (2004) Micro/nanomechanical characterization of a natural nanocomposite material—the shell of *Pectinidae*. *Nanotechnology*, **15**: 211.
- Zhang, Y., Xie, L., Meng, Q., Jiang, T., Pu, R., Chen, L., and Zhang, R. (2003) A novel matrix protein participating in the nacre framework formation of pearl oyster, *Pinctada fucata*. *Comp Biochem Physiol B Biochem Mol Biol*, **135**: 565-573.