

卵磷脂与双甘氨酸对碳酸钙变体和表面微结构的影响

倪杰, 周根陶, 曲晓飞

(中国科学院壳幔物质与环境重点实验室; 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026)

摘要: 许多生物矿化作用过程都与其不寻常的膜的组成和结构密切相关。作为双亲分子的磷脂, 是生物膜的重要组成部分之一。运用以粉末 X-射线衍射、扫描电子显微镜和动态光散射技术等实验手段, 研究了卵磷脂 (PC) 和双甘氨酸参与下的碳酸钙矿化过程。结果表明, PC 在溶液中形成的脂质体结构, 导致了方解石 (calcite) 表面多孔结构的形成, 且其含量的改变, 可有效地调控方解石表面孔隙的孔径大小, 并在一定程度上促进球霏石 (vaterite) 的生长和稳定; 而 PC 在溶液表面形成的膜脂层, 则通过静电力与双甘氨酸相互作用, 有效调控膜脂层下矿物的形成。

关键词: 碳酸钙; 卵磷脂 (PC); 双甘氨酸; 生物矿化

中图分类号: Q939.99

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493 (2007) 04-0644-07

1 前言

地质环境中的生物成因矿物在矿化过程中, 由于受生物生长、生物大分子的影响和调控, 在矿物的大小、形貌和组成上具备了非生物成因矿物及人工合成的矿物材料所难以比拟的特殊性质及高度有序的结构 (Boskey, 2003; Young et al, 1999)。基于生物矿物独特的形貌、结构和性质, 近年来, 生物矿化作用在地质、环境以及材料等诸多领域引起了广泛的关注。其中, 碳酸钙作为一种典型的生物矿物, 广泛地存在于自然界中, 如软体动物、棘皮动物、珊瑚以及一些海藻的坚硬组织等 (Politi et al, 2004; Mann, 1983, 2001), 并在诸多领域有重要的应用。例如, 影响全球CO₂变化 (De and Parker, 1998); 用于工业废水处理, 吸附废水中的重金属离子 (Park et al, 1996; Dove and Hochella, 1993); 以及能量储存等 (Chakraborty and Bhatia, 1996)。

自然界中, 碳酸钙主要包括三种变体: 菱面体形的方解石 (calcite)、棒状的文石 (aragonite) 以及球形的球霏石 (vaterite)。其中方解石为热力学稳定相, 是碳酸钙最常见的矿物相, 文石是

亚稳相 (Boettcher and Wyllie, 1968; Johnanesss and Puhon, 1971), 球霏石是热力学不稳定相 (Turnbull, 1973), 受动力学因素控制。在一定条件下, 文石和球霏石会迅速向方解石转变。而在生物参与的矿化作用过程中形成的亚稳相碳酸钙则可以稳定地长时间地存在 (Mann, 2001), 这是由于生物体中的有机质对生物矿物的形成、转化及稳定起到重要的调控作用 (Belcher et al, 1996; Berman et al, 1988)。

生物矿物的合成不仅在环境、地球化学、地质微生物学等领域有重要的应用价值, 而且在仿生材料以及工业等领域也有广阔的应用前景, 例如, 作为塑料和造纸的填充剂 (Dalas et al, 1999; Sukhorukov et al, 2004)、药物载体 (Walsh et al, 1999) 等, 吸引着越来越多的学科致力于生物矿化作用过程原理的研究。在过去的几十年里, 对仿生矿化的研究主要在于探讨三维晶体生长以及生物生长促进剂和禁阻剂的关系, 人工模拟生物矿化过程, 有效地控制矿物形貌及相组成。从最初直接从活体生物中分离提取蛋白质、脂类和多糖等有机质 (Feng et al, 2000; Kim et al, 2006), 到应用生物小分子, 如氨基酸 (Hou and Feng,

收稿日期: 2007-06-29; 修回日期: 2007-07-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40672032) 资助

作者简介: 倪杰, 女, 1984年生, 硕士研究生, 研究方向: 仿生矿化; E-mail: gtzhou@ustc.edu.cn

2006)、多肽(Deoliveira and Laursen, 1997)、多糖(Kotachi et al, 2006)等, 人工合成的有机大分子(Fricke et al, 2006), 如双亲段共聚物(DHBCs; Gao et al, 2006 a,b)、多聚物(Shen et al, 2005a,b), 以及Langmuir膜(Heywood and Mann, 1994; Heywood and Mann, 1992), 自组装单层膜(self-assembled monolayers, SAMs; Aizenberg et al, 1999), 聚合物模板(Lu et al, 2005)等模拟生物矿化作用过程, 并取得初步进展, 总结出一些矿化作用模型(Mann, 2001; Arias et al, 2003; Lin and Meyers, 2005)。然而上述工作并没有深入研究生物膜的作用原理。在生物矿化过程中, 生物膜及其表面的蛋白质、脂类和多糖等有机质对于生物矿物的形貌、组装超结构及相组成起着重要的调控作用(Collier and Messersmith, 2001)。因此作者选择了生物膜的重要组成部分之一卵磷脂(PC)作为矿化模板, 在生物和自然水体的pH环境下, 添加生物小分子, 模拟碳酸钙的矿化过程, 研究PC以及PC与生物小分子间的协同作用对碳酸钙矿化过程的影响。

2 实验及表征

2.1 实验

2.1.1 试剂

卵磷脂(PC)和双甘氨酸($C_4H_8N_2O_3$)均为生物试剂级(上海生工), 氯化钙($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸、氯仿($CHCl_3$)和无水乙醇(C_2H_5OH)均为分析纯试剂。实验用水为去离子水。

2.1.2 样品的制备

准确称取一定量的PC置于培养皿中, 加入适量氯仿, 超声3 min使PC充分分散。常温下氯仿自然挥发干, 使PC均匀平铺在培养皿底, 再将溶有一定量双甘氨酸的50 mL的 $CaCl_2$ 溶液(0.03 M)倒入该培养皿中, 超声5 min后静置一夜, 促使溶液中的脂质体和表面膜脂的形成。再将通入钢瓶 CO_2 气体两个小时的0.3 M的 $NaHCO_3$ 溶液, 在匀速搅拌下, 按照体积比 $NaHCO_3 : CaCl_2 = 1 : 5$ 的比例, 缓慢滴加至先前制备的0.03 M的 $CaCl_2$ 溶液中, 最终制得浓度为0.025 M的含一定量PC和双甘氨酸的 $Ca(HCO_3)_2$ 溶液。为很好地模拟生物体内环境, 可

以用HCl和NaOH溶液调节pH值, 使其最终保持在7左右。然后盖上培养皿盖, 室温静置, 反应两天, 收集溶液表面膜脂下的矿化产物, 并用去离子水和无水乙醇充分淋洗干净, 真空干燥24 h。

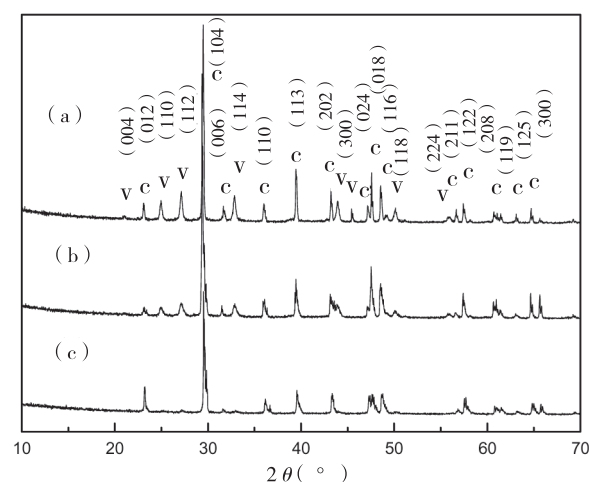
2.2 矿物的表征

采用Philips X'Pert PROS型X-射线粉末衍射仪, 对生成的碳酸钙矿物的物相组成和结构进行表征; JEOL JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜, 用于观察矿物形貌; Wyatt DynaPro-MS800动态光散射仪, 用于测定溶液中脂质体的大小。

3 结果与讨论

3.1 PC与双甘氨酸的协同作用对碳酸钙矿化的影响

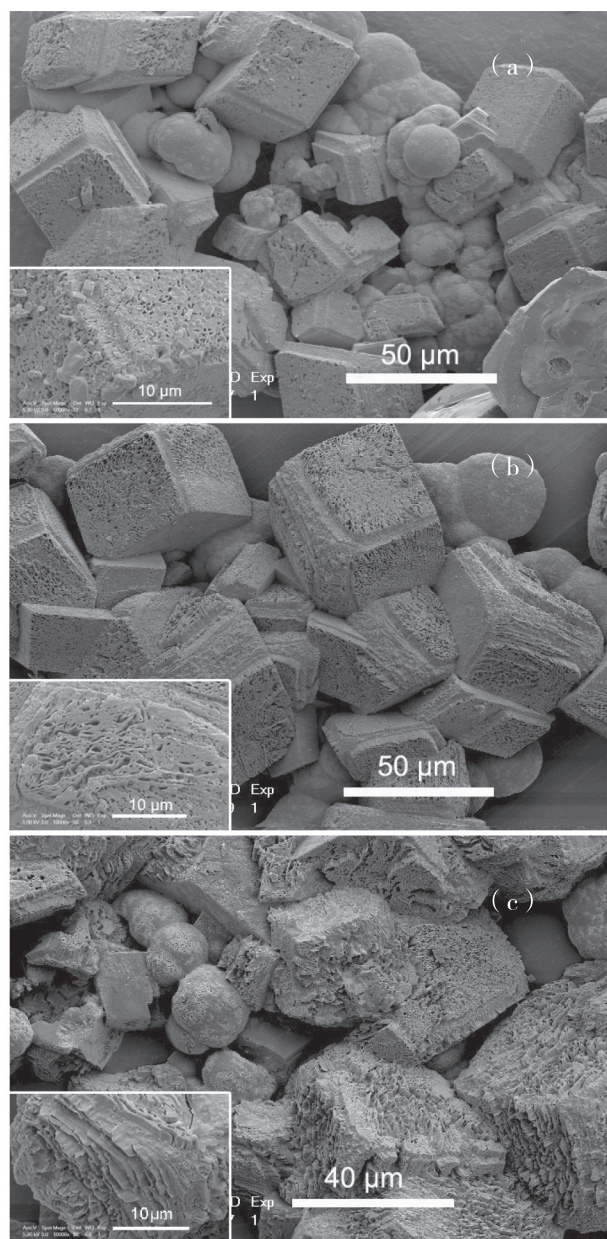
图1为保持 $Ca(HCO_3)_2 = 0.025$ M和双甘氨酸 $= 0.0125$ M不变, 仅改变溶液中PC含量时合成碳酸钙矿物的X-射线衍射(XRD)图。这些衍射峰的指标化结果如图1所示: c为方解石(calcite), v为球霏石(vaterite), 最强峰为方解石(104)衍射峰, 而v(112)对应于球霏石最强的衍射峰。由XRD图中的峰强度比可以初步判断, 主要矿物相为方解石, 且从a到c, 随着PC含量的增加, 球霏石(vaterite)含量逐渐降低, 当增至0.752 mg/mL时, 矿物相中几乎没有球霏石。说明溶液中PC含量的变化会影响矿物的相组成。图2为场发射扫描电子显微镜(FESEM)照片。图中菱面体为方解



Ca(HCO_3) $_2$ = 0.025M; 双甘氨酸(glycylglycine) = 0.0125 M;
PC: (a) 0.188 mg/mL, (b) 0.376 mg/mL, (c) 0.752 mg/mL

图1 不同PC浓度的碳酸钙XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of $CaCO_3$ at different concentrations of PC



Ca(HCO₃)₂ = 0.025 M; 双甘氨酸 (glycylglycine) = 0.0125 M;
PC: (a) 0.188 mg/mL, (b) 0.376 mg/mL, (c) 0.752 mg/mL

图2 不同PC浓度的碳酸钙FESEM照片

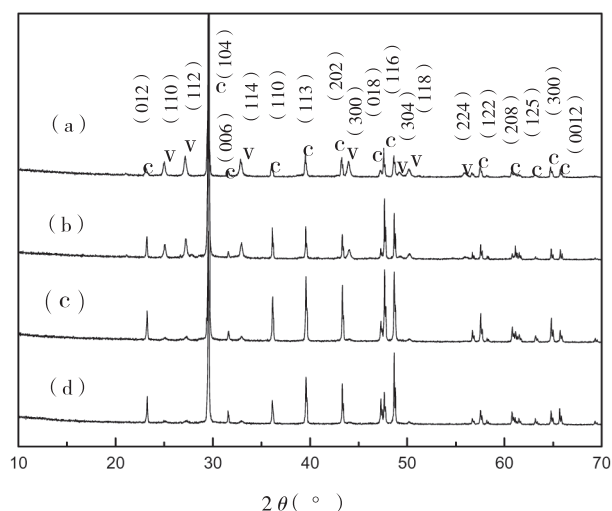
Fig. 2 FESEM images of CaCO₃ at different concentrations of PC

石, 球为球霏石, 其中方解石为主要矿物相, 与XRD分析结果一致, 且方解石表面疏松多孔, 棱边具有明显凹槽, 这与天然的菱面体形方解石有很大差异。进一步放大的方解石表面的FESEM照片指示, 随着溶液中PC含量的增加, 方解石表面孔径明显增大, 结构也越来越疏松: 当PC = 0.188 mg/mL时, 方解石表面孔径大小在350 nm左右 (图2a); PC = 0.376 mg/mL时, 孔径约600 nm, 并开

始出现层状结构, 且层间距约1.0 μm (图2b); 而当PC增至0.752 mg/mL时, 其表面为疏松的层状结构, 层间距在1.5 ~ 2.5 μm之间 (图2c)。该结果表明方解石表面孔径大小与加入的PC量有关。

而仅改变双甘氨酸浓度, 保持 Ca(HCO₃)₂ = 0.025 M和PC = 0.376 mg/mL不变时, 所得矿物经XRD分析, 结果如图3所示。当双甘氨酸浓度较低 (0.005 M) 时 (图3a), 产物的主要矿物相为方解石, 同时还存在较强的 (110)、(112)、(114) 等峰, 对应的矿物相为球霏石。随着溶液中双甘氨酸浓度的逐渐增加, 球霏石含量明显减少, 当增至0.025 M时 (图3c), 几乎为纯方解石。这说明双甘氨酸浓度会影响矿物的相组成, 有利于方解石的生成。而继续增大其浓度, 矿物相依然为方解石纯相, 但溶液表面膜脂下的矿化产率明显降低, 当增至0.075 M时, 几乎不再有碳酸钙生成。这可能是由于溶液中生物分子的阻碍作用所致, 该作用我们在后面3.3节中做了详细的论述。进一步由FESEM照片观察发现, 方解石形貌与图2中类似, 均为表面多孔结构, 但双甘氨酸浓度的变化对其孔径并没有较大影响。这说明双甘氨酸不是调控方解石表面孔径大小的主要因素。

上述两组实验表明, 当PC与双甘氨酸在溶液中共存时, PC能有效调控方解石表面孔径的大小。这是由于PC作为一种优良的双亲分子, 它含有亲



Ca(HCO₃)₂ = 0.025 M; PC = 0.376 mg/mL; 双甘氨酸 (glycylglycine):
(a) 0.005 M, (b) 0.0125 M, (c) 0.025 M, (d) 0.05 M

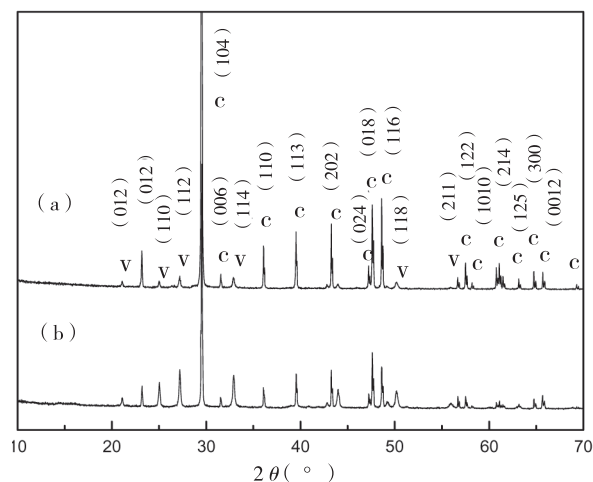
图3 不同双甘氨酸浓度的碳酸钙XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of CaCO₃ at different concentrations of glycylglycine

水性的磷酸酯基和亲脂的脂肪酸链。随着在溶液中含量的变化,它可在溶液/空气界面形成膜脂层,在溶液中形成胶束、脂质体及层状液晶。而这些结构在溶液中并非均一稳定存在,它们之间是动态共存,并可相互转化。但随着双亲分子含量的不同,溶液中各种结构的数量及大小会有差异(肖进新和赵振国, 2003)。由此推断,在矿化过程中,PC会形成粒径不同的脂质体分散在溶液中,其中一部分在矿化过程中可能会吸附在生长着的碳酸钙晶体表面,从而导致方解石表面多孔结构。但也有文献报道, CO_2 气泡也可作为模板影响碳酸钙晶体的生长,产生多孔结构(Hadiko et al, 2005; Han et al, 2005; Walsh et al, 1999)。为验证是否由于溶液中 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分解产生的 CO_2 气泡导致方解石表面的多孔结构,作者做了如下对比实验:不添加任何生物分子时,将 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液(0.025 M)静置,室温自然分解两天,收集的溶液表面矿物,FESEM照片指示,方解石为表面光滑的菱面体结构,该结果有效地排除了 CO_2 气泡致孔的影响。

3.2 PC在矿化过程中的作用

图4为仅添加PC时的XRD图,结果指示,合成的矿物相组成为方解石和球霏石,其中方解石为主要矿物相,且随着PC浓度的增大,球霏石含量增加,这与图1中随PC含量增加球霏石量逐渐降低的结果恰好相反。而二者的唯一不同是图1溶液中添加了双甘氨酸,这说明双甘氨酸的加入会影

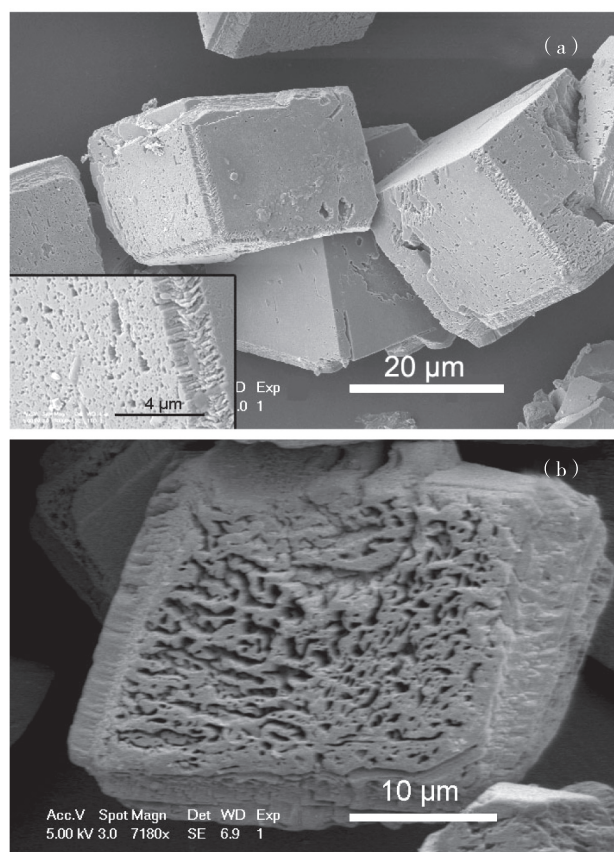


Ca(HCO_3) $_2$ = 0.025 M; PC: (a) 0.075 mg/mL; (b) 0.1587 mg/mL

图4 仅添加PC的碳酸钙XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of CaCO_3 in the presence of PC

响矿物的相组成。进一步由FESEM(图5)照片指示,矿物中方解石形貌与图2类似,孔径大小也随PC含量的增加而增大。当PC = 0.075 mg/mL时,方解石表面较平整,多为100 nm左右的小孔和几十纳米的细孔(图5a);当增至0.752 mg/mL时,方解石表面孔径增大,约250~350 nm,同时出现类层状结构,层间距在1.5 μm 左右(图5b)。但与同PC含量的图2c相比,二者存在明显差异,前者表面层状结构不太明显,且层间距较小。这表明双甘氨酸对方解石表面孔结构有一定的影响。



Ca(HCO_3) $_2$ = 0.025 M; PC: (a) 0.075 mg/mL; (b) 0.752 mg/mL

图5 仅添加PC的碳酸钙FESEM照片

Fig. 5 FESEM images of CaCO_3 in the presence of PC

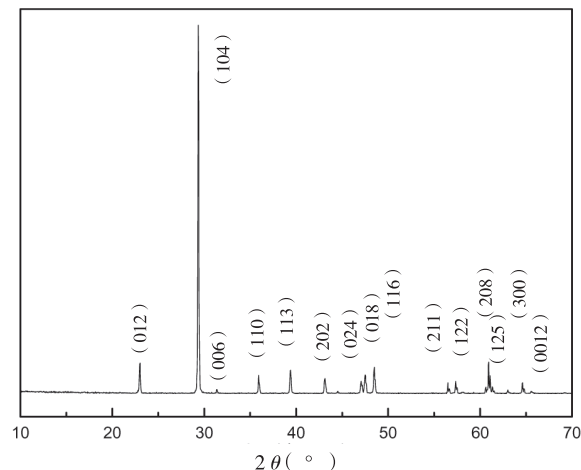
上述实验表明,在PC单独作用下可产生表面多孔的方解石。而通过图2和图5中方解石表面孔径大小的比较,不难发现,当溶液中PC含量相同时,添加双甘氨酸会使矿物表面孔径增大。这可能是由于溶液中含有两个亲水基— NH_2 和— COOH 的双甘氨酸分子,参与了PC脂质体和液晶体的形成,从而使脂质体的直径增大,最终导致矿物表面孔径的增大。而图1与图4的矿物相组成的差异,恰

好说明PC与双甘氨酸间可能存在协同作用。正如前言中所介绍的,球霏石是热力学不稳定相,受动力学因素控制,表面自由能较方解石和文石高(De and Parker, 1998),在一定条件下,可迅速向方解石转化。而实验获得较多球霏石并在溶液中稳定存在,可能是由于PC在溶液中形成的球形脂质体外表面的曲率半径变化,导致其表面亲水头基的电势及自由能改变,致使球霏石表面自由能降低,从而在一定程度上促使球霏石的生成(姚松年和王春林, 1997),而有机物PC在其表面的覆盖进一步阻碍了球霏石向方解石的转化,使得它在溶液中稳定存在。而添加双甘氨酸后,双甘氨酸会参与脂质体的形成,使脂质体半径增大,曲率半径趋向 ∞ ,致使溶液中脂质体数量减少,不利于球霏石的生成,从而导致图1与图4矿物相组成的差异,以及图2c与图5b形貌的不同。

为进一步检测溶液中脂质体的存在及大小分布,作者分别做了仅添加PC、双甘氨酸及PC和双甘氨酸复合的 CaCl_2 (0.025 M) 溶液的动态光散射实验。结果显示,溶液中仅添加PC时,脂质体分布比较稳定,当 $\text{PC} = 0.752 \text{ mg/mL}$ 时,脂质体直径主要分布在75 nm和274 nm左右,这与图5 b中方解石表面孔径的测量结果基本一致。而当同时添加PC与双甘氨酸时,溶液中的脂质体变得不太均一稳定,小至几十纳米,大至几百纳米均有分布。而不同浓度的双甘氨酸溶液的动态光散射实验结果显示,双甘氨酸在溶液中不能够形成脂质体。这说明PC是导致方解石表面多孔的主要因素,且它与双甘氨酸之间存在相互作用。

3.3 双甘氨酸在矿化过程中的作用

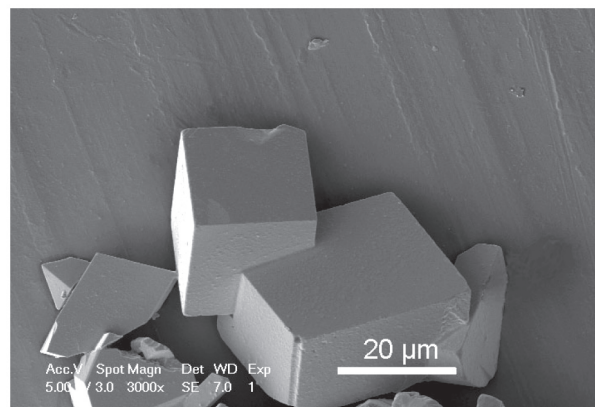
实验进一步研究了双甘氨酸对矿化过程的影响,其XRD结果如图6所示,均为方解石纯相,而之前图1,图3和图4所指示的矿物中均含有少量球霏石。此外,在无任何生物分子添加时,XRD分析表明实验合成的矿物为方解石、文石和球霏石的混合相。这说明双甘氨酸有利于方解石的形成。FESEM(图7)进一步观察表明,仅添加双甘氨酸所得方解石表面平整,与图2和图5中的多孔结构明显不同。这表明仅添加双甘氨酸不能导致方解石表面多孔结构的形成,与动态光散射实验指示的双甘氨酸在溶液中不能形成脂质体的结果一致。



$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 0.025 \text{ M}$, 双甘氨酸 (glycylglycine) = 0.0125 M

图6 仅添加双甘氨酸的碳酸钙XRD谱图

Fig. 6 XRD pattern of CaCO_3 in the presence of glycylglycine



$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 0.025 \text{ M}$, 双甘氨酸(glycylglycine) = 0.0125 M

图7 仅添加双甘氨酸的碳酸钙FESEM照片

Fig. 7 FESEM image of CaCO_3 in the presence of glycylglycine

实验观察发现,当溶液中同时存在PC和双甘氨酸时,随着双甘氨酸浓度的增大,表面膜脂下的矿物产率会降低,当增至0.075 M时几乎没有碳酸钙生成。而在仅添加双甘氨酸或PC的实验中,并未出现类似现象。这说明溶液表面的PC膜与双甘氨酸存在相互作用,结果阻碍了矿化过程的发生,作用机理如图8所示。这是由于PC作为一种双亲分子,会在溶液表面形成膜脂层,当加入双甘氨酸后,双甘氨酸分子中带部分正电荷的 $-\text{NH}_3^+$ 可与溶液表面PC分子中带负电荷的磷酸脂基通过静电力发生作用,吸附在膜脂层下表面,占据碳酸钙的成核位,双甘氨酸中带负电荷的 $-\text{COO}^-$ 则进一步通过静电力作用,与溶液中的 Ca^{2+} 结合,阻碍 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合生成

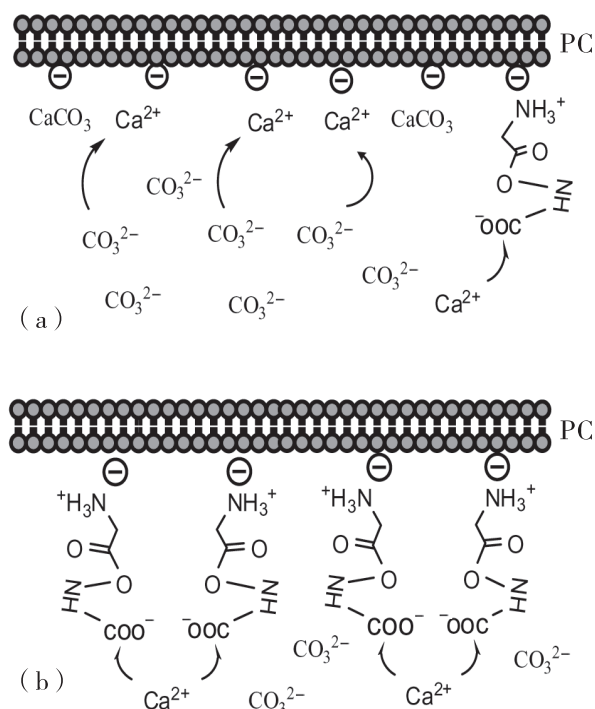


图8 溶液表面PC膜脂与双甘氨酸作用机理图

Fig. 8 Models of interaction between PC member layer and glycylglycine at low (a) or high (b) concentrations of glycylglycine

CaCO_3 , 从而阻止碳酸钙在溶液表面的膜脂层下形成, 且随着双甘氨酸浓度的增大, 该阻碍作用越明显, 使矿物在溶液表面的产率明显降低, 而单独加入PC或双甘氨酸则没有这种作用。上述结果说明溶液表面的PC膜脂层与双甘氨酸的协同作用会影响矿化过程, 对溶液表面的矿物生长起到阻碍作用。

4 结论

PC是生物膜的重要组成部分。作为一种双亲分子, 在矿化过程中, 它可通过在溶液中形成脂质体, 吸附在晶体表面, 有效地影响碳酸钙晶体表面微结构, 导致方解石表面疏松多孔结构的形成, 同时促进球霏石的生成和稳定。而生物小分子双甘氨酸则利于方解石的形成。PC与双甘氨酸之间存在相互作用, 在溶液表面, 通过静电力作用, 双甘氨酸会占据 Ca^{2+} 在PC膜脂层上的成核位, 从而阻止碳酸钙晶体在表面膜脂的成核, 即产生阻碍作用; 而在溶液中, 双甘氨酸则参与PC脂质体的形成, 影响脂质体在溶液中的分布, 从而影响矿物相组成及表面孔径的大小。

参考文献 [References]:

- Aizenberg J, Black A J, Whitesides G M. **1999**. Oriented growth of calcite controlled by self-assembled monolayers of functionalized alkanethiols supported on gold and silver. *Journal Am. Chem. Soc.*, 121(18): 4500–4509.
- Arias J L and Fern á ndez M S. **2003**. Biomimetic processes through the study of mineralized shells. *Materials Characterization*, 50: 189–195.
- Belcher A M, Wu X H, Christensen R J, et al. **1996**. Control of crystal phase switching and orientation by soluble mollusc-shell proteins. *Nature*, 381: 56–58.
- Berman A, Addadi L, Weiner S. **1988**. Interaction of sea urchin skeleton macromolecules with growing calcite crystals—a study of intracrystalline proteins. *Nature*, 331: 546–548.
- Boettcher A L and Wyllie P J. **1968**. The calcite–aragonite transition measured in the system $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Geology*, 76: 314–330.
- Boskey A L. **2003**. Biomineralization: an overview. *Connective Tissue Research*, 4: 5–9.
- Chakraborty D and Bhatia S K. **1996**. Formation and aggregation of polymorphs in continuous precipitation. 2. Kinetics of CaCO_3 precipitation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(6): 1995–2006.
- Collier J H and Messersmith P B. **2001**. Phospholipid strategies in biomineralization and biomaterials research. *Annu. Rev. Material. Res.*, 31: 231–263.
- Dalas E, Klepetsanis P, Koutsoukos P G. **1999**. The overgrowth of calcium carbonate on poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate-co-maleic acid). *Langmuir*, 15(23): 8322–8327.
- De L N and Parker S C. **1998**. Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: an atomistic approach. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(16): 2914–2922.
- Deoliveira D B and Laursen R A. **1997**. Control of calcite crystal morphology by a peptide designed to bind to a specific surface. *Journal of Am. Chem. Soc.*, 119(44): 10627–10631.
- Dove P M and Hochella M F. **1993**. Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate: in situ observations by scanning force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3): 705–714.
- Feng Q L, Pu G, Pei Y, et al. **2000**. Polymorph and morphology of calcium carbonate crystals induced by proteins extracted from mollusk shell. *Journal of Crystal Growth*, 216(1–4): 459–465.
- Fricke M, Volkmer D, Krill C E, et al. **2006**. Vaterite polymorph switching controlled by surface charge density of an amphiphilic dendron-calix[4]arene. *Crystal Growth & Design*, 6(5): 1120–1123.
- Gao Y X, Yu S H, Cong H, et al. **2006a**. Block-copolymer-controlled growth of CaCO_3 microrings. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(13): 6432–6436.
- Gao Y X, Yu S H, Guo X H. **2006b**. Double hydrophilic block copolymer controlled growth and self-assembly of CaCO_3 multilayered structures at the air/water interface. *Langmuir*, 22(14): 6125–6129.
- Hadiko G, Han Y S, Fuji M, et al. **2005**. Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templating method. *Materials Letters*, 59(19–20): 2519–2522.
- Han Y S, Hadiko G, Fuji M, et al. **2005**. Effect of flow rate and CO_2 content on the phase and morphology of CaCO_3 prepared by bubbling method. *Journal of Crystal Growth*, 276(3–4): 541–548.
- Heywood B R and Mann S. **1992**. Template-directed inorganic crystallization: oriented nucleation of barium sulfate under langmuir

- monolayers of an aliphatic long chain phosphonate. *Langmuir*, 8(5): 1492–1498.
- Heywood B R and Mann S. **1994**. Molecular construction of oriented inorganic materials: controlled nucleation of calcite and aragonite under compressed langmuir monolayers. *Chemistry of Materials*, 6(3): 311–318.
- Hou W T and Feng Q L. **2006**. Morphologies and growth model of biomimetic fabricated calcite crystals using amino acids and insoluble matrix membranes of mytilus edulis. *Crystal Growth & Design*, 6(5): 1086–1090.
- Johannes W and Puhon D. **1971**. The calcite-aragonite transition, reinvestigated. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 31: 28–38.
- Kim I W, Collino S, Morse D E, et al. **2006**. A crystal modulating protein from molluscan nacre that limits the growth of calcite in vitro. *Crystal Growth & Design*, 6(5): 1078–1082.
- Kotachi A, Miura T, Imai H. **2006**. Polymorph control of calcium carbonate films in a poly(acrylic acid)-chitosan system. *Crystal Growth & Design*, 6(7): 1636–1641.
- Lin A and Meyers M A. **2005**. Growth and structure in abalone shell. *Materials Science and Engineering A*, 390: 27–41.
- Lu C, Qi L, Cong H, et al. **2005**. Synthesis of calcite single crystals with porous surface by templating of polymer latex particles. *Chemistry of Materials*, 17(20): 5218–5224.
- Mann S. **1983**. Mineralization in biological systems. *Struct. Bonding*, 54: 125–174.
- Mann S. **2001**. Biomineralization Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry. New York: Oxford University.
- Park N S, Kim M W, Langford S C, et al. **1996**. Atomic layer wear of single-crystal calcite in aqueous solution using scanning force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 80(5): 2680.
- Politi Y, Arad T, Klein E, et al. **2004**. Sea urchin spine calcite forms via a transient amorphous calcium carbonate phase. *Science*, 306(5699): 1161–1164.
- Shen Q, Chen Y, Wei H, et al. **2005a**. Suspension effect of poly(styrene-ran-methacrylic acid) latex particles on crystal growth of calcium carbonate. *Crystal Growth & Design*, 5(4): 1387–1391.
- Shen Q, Wei H, Wang L, et al. **2005b**. Crystallization and aggregation behaviors of calcium carbonate in the presence of poly(vinylpyrrolidone) and sodium dodecyl sulfate. *Journal of Physical Chemistry (B)*, 109(39): 18342–18347.
- Sukhorukov G B, Volodkin D V, Anja M Günther, et al. **2004**. Porous calcium carbonate microparticles as templates for encapsulation of bioactive compounds. *Journal of Mater. Chem.*, (14): 2073–2081.
- Turnbull A G. **1973**. A thermochemical study of vaterite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(6): 1593–1601.
- Walsh D, Lebeau B, Mann S. **1999**. Morphosynthesis of calcium carbonate (vaterite) microsponges. *Advanced Materials*, 11(4): 324–328.
- 肖进新和赵振国. 2003. 表面活性剂应用原理. 3. 北京: 化学工业出版社, 129–149.
- [Xiao JinXin and Zhao Zhenguo. **2003**. Principle of Application of the Surfactant. 3. Beijing: Chemical Industry Press, 129–149. (in Chinese)]
- 姚松年, 王春林, 张操墨, 等. 1997. 卵磷脂—水有序结构对CaCO₃晶型的影响. 物理化学学报, 13(3): 270–273.
- [Yao Songnian, Wang Chunlin, Zhang Caomo, et al. **1997**. Influence of the structure of the ordered system (PC–H₂O) on the crystal structure of CaCO₃. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 13(3): 270–273. (in Chinese with English abstract)]
- Young J R, Davis S A, Bown P R, et al. **1999**. Coccolith ultrastructure and biomineralisation. *Journal of Struct. Biol.*, 126(3): 195–215.

Effect of Phosphatidylcholine and Glycylglycine on Polymorph and Surface Microstructure of Calcium Carbonate

NI Jie, ZHOU Gen-tao, QU Xiao-fei

(CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Phosphatidylcholine (PC) is one of the basic components of the biomembrane, which plays important roles in the biomineralization. As a double-hydrophilic biomacromolecule, PC can form liposomes in solution and lipid membrane layer at the interface of solution/air. In this paper, using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and dynamic light scattering (DLS), we systematically investigated mineralization of calcium carbonate in the presence of PC and/or glycylglycine by a biomimetic mineralization approach. As a result, we found that phosphatidylcholine and glycylglycine obviously have effects on surface microstructure of calcium carbonate, and that the electrostatic force interaction between the PC molecules at the interface of solution/air and the dissolved glycylglycine synergically inhibits mineralization of calcium carbonate minerals.

Key words: calcium carbonate; phosphatidylcholine; glycylglycine; biomineralization