

2007B 重点産業利用課題報告書

- 1) 実施課題番号：2007B1842
- 2) 実施課題名：宝石珊瑚骨軸における炭酸塩構造の SR-IR 分析
- 3) 実験責任者：高知大学 総合研究センター 海洋生物教育研究施設
岩崎 望
- 4) 使用ビームライン：BL43IR
- 5) 実験結果：

【目的】

宝石サンゴ（花虫綱八放珊瑚類）は、一般に知られている熱帯や亜熱帯地方の浅海域に分布する造礁サンゴとは分類群と生態が異なっている。造礁サンゴ類は花虫綱六放珊瑚亜綱に属し、主な分布水深は 0～数十 m である。一方、宝石サンゴ類は八放珊瑚亜綱に属し、分布水深はより深く、数十から 2,000m である。また、造礁サンゴ類には光合成を行う褐虫藻類が共生するが、宝石サンゴ類にはみられない。宝石サンゴ類の骨軸は炭酸カルシウムのカルサイト結晶により構築されており、そのため硬くその美しい外観から宝石やアクセサリーとして高価に取引されている。

近年資源の枯渇が心配され、2007 年 6 月第 14 回ワシントン条約締約国会議において、CITES 附属書 II への掲載（国際通商の規制）が提案された。紛糾の末、提案は否決され、2010 年に開催される次回締約国会議に結論は持ち越された。宝石珊瑚資源を持続的に利用するためには、成長の要因を解明することが不可欠である。また、国際通商の規制が行われた場合、種と産地を明確にして取引する必要がある、種と産地同定の技術は欠かせない。さらに、海外市場における本邦産品質の優位性を訴えるためには、日本産品の詳細な分析により、海外品との差違を明らかにする必要がある。

そのために、マイクロビームを利用した SR-IR 分析により宝石サンゴ類の骨軸と骨片の炭酸塩構造を詳細に分析し、種及び産地の相違を明らかにすること、また二次元分布像から成長を解析することを目的に研究を行った。

【材料と方法】

分析に用いた宝石サンゴは五島産アカサンゴ（*Paracorallium japonicum*）、沖縄産モモイロサンゴ（*Corallium elatius*）、地中海産ベニサンゴ（*C. rubrum*）、高知産シロサンゴ（*C. konjoi*）、小笠原産シンカイサンゴ（*Corallium* sp.）である。また、珊瑚製品の紛い物として用いられているインド・タイ・中国で入手

したバンブーコーラル（八放珊瑚亜綱ヤギ目）を分析した。さらに、比較対象として造礁サンゴのハマサンゴ（*Porites* sp.）、シャコガイ（二枚貝類）も分析した。

アカサンゴ、モモイロサンゴ、シンカイサンゴについては、厚さ 50~60 μm の薄膜試料を製作し、BL43IR での分析に供した（図 1）。直径 10 μm の円形マイクロビーム赤外線を 1 カ所 72 秒間照射し、5000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} 領域の赤外吸収スペクトルを 50~400 μm 間隔で測定した。アカサンゴ、モモイロサンゴ、ベニサンゴについては骨軸粉末と共肉部に含まれる骨片を、またシロサンゴ、バンブーコーラルについては骨軸粉末をダイヤモンドプレスにより試料厚さを調整し分析を行った。ハマサンゴ、シャコガイ殻の粉末試料も同様の方法で分析した。

【結果と考察】

各種骨軸粉末試料にマイクロビーム赤外線を照射し構造解析を行った結果、アカサンゴ、モモイロサンゴ、シロサンゴ、バンブーコーラルのスペクトルはほぼ同じであった（図 2）。バンブーコーラルでは 1280 cm^{-1} にピークがみられ、宝石サンゴ類ではみられなかった。そのため、これを指標にすることで、宝石サンゴ類と紛い物との判別が可能であることが明らかになった。一方、造礁サンゴとシャコガイのスペクトルは宝石サンゴ類及びバンブーコーラルとは異なっていた。これは前者の結晶構造はアラゴナイトであり、後者はカルサイトであると考えられる。今回は時間に制約があり、同一種の産地による相違は測定できなかった。また、モモイロサンゴでは同一試料を 2 カ所測定したところ、1300 cm^{-1} にピークが見られたものがあった。分析または試料調整の誤差なのかどうかを今後検討する必要がある。

アカサンゴとモモイロサンゴを 50 μm 間隔で測定し二次元分布像を得た結果、前者では 980 cm^{-1} と 3800 cm^{-1} 、後者では 880 cm^{-1} と 1190 cm^{-1} のピークの強度に周期的な高低が見られた。それらの周期は、アカサンゴで 170~250 μm 、モモイロサンゴでは 130~140 μm 間隔であった。宝石サンゴ類骨軸には同心円状に成長線が見られ、染色法による我々の研究ではアカサンゴの成長線の間隔は 0.28 \pm 0.12mm、モモイロサンゴでは 0.58mm という結果を得ている。アカサンゴでは成長線の間隔と SR-IR 分析による周期性が一致したため、SR-IR 分析による結果は成長を反映している可能性がある。また、元素分析や EPMA による分析によって骨軸の成長に伴いマグネシウム・カルシウム比が大きく変動することを明らかにした。SR-IR 分析によるスペクトルの周期的な変化は、マグネシウムの含有量と関係している可能性がある。今後、同一試料を各種の方法で

解析することで、成長に伴う炭酸塩構造の変化、元素の取り込みを明らかにすることで、成長速度と成長の要因について明らかにしたい。

アカサンゴ、モモイロサンゴ、ベニサンゴの骨軸と骨片の粉末試料を分析した結果、モモイロサンゴでは 720 、 1100 、 1800cm^{-1} のピーク位置に違いが認められ、炭酸塩の構造が異なることが示唆された（図3）。また、アカサンゴ、シンカイサンゴ、バンブーコーラルの骨軸周辺部（端から中心へ向かって $150\mu\text{m}$ までの層）はそれ以外の場所と大きくスペクトルが異なっていた。SEM による観察では骨軸中心部に骨片が確認されており、骨片が骨軸形成に関わっている可能性がある。今後、マッピングデータの詳細な解析により骨軸中心部と周辺部の構造を明らかにし、骨軸全体の形成過程と骨片が果たす役割について明らかにしたい。

海中に長時間放置された表面が黒変したモモイロサンゴを分析した結果、変色部分では 1050cm^{-1} にピークがみられた。これは、SEM-EDS を用いた元素分析により黒変した部位から鉄が検出されたため、鉄の影響によると考えられる。今回の結果を品質管理への応用に繋げていきたい。

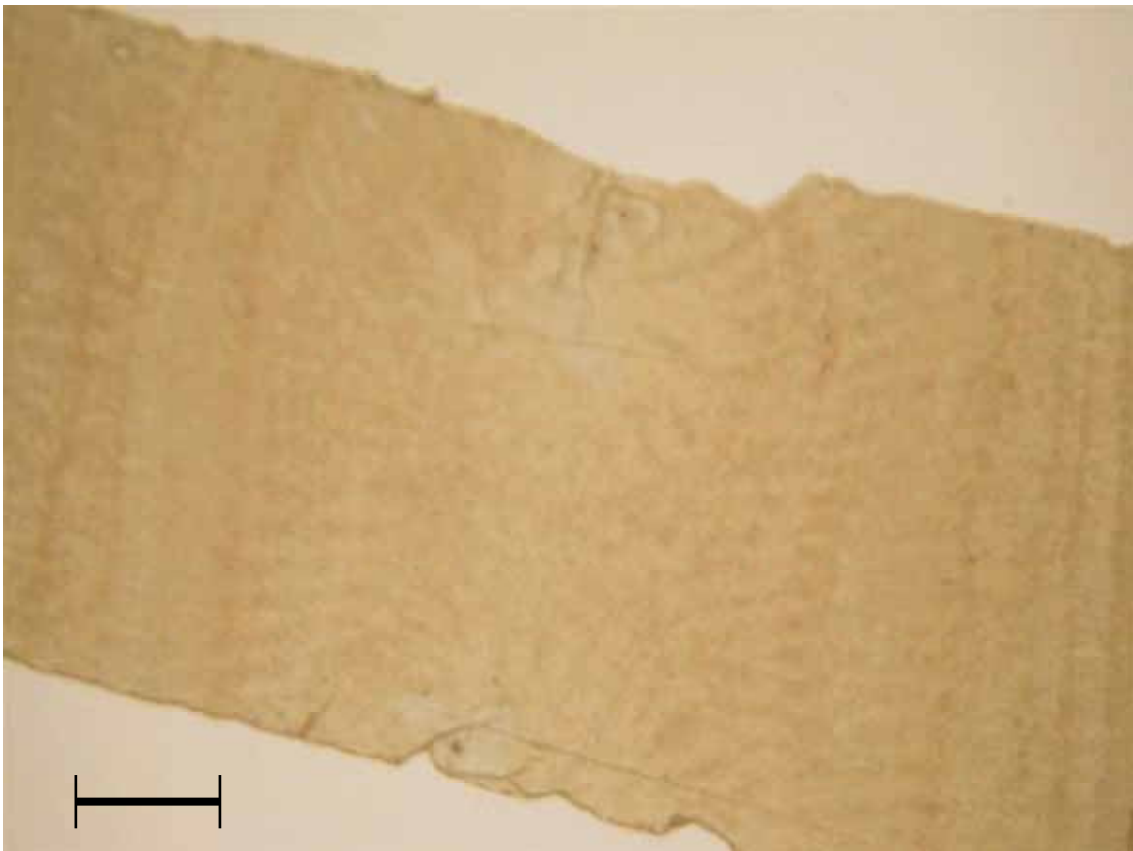


図1 沖縄産モモイロサンゴの薄片（スケールは 1 mm）

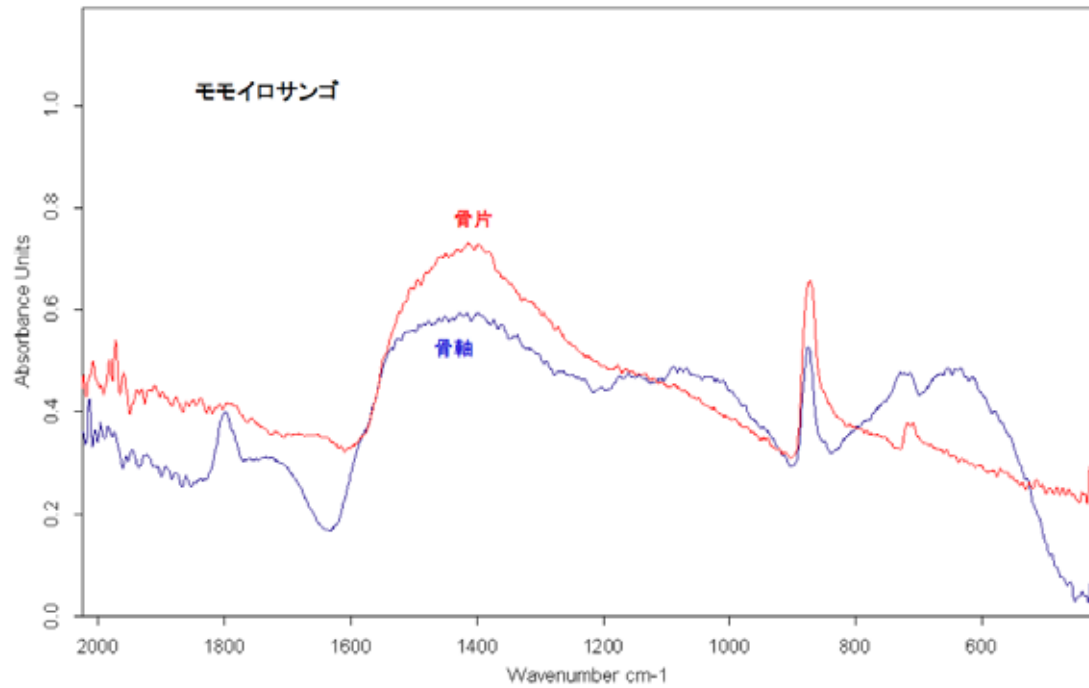


図2 沖縄産モモイロサンゴ骨片と骨軸のSR-IR スペクトル

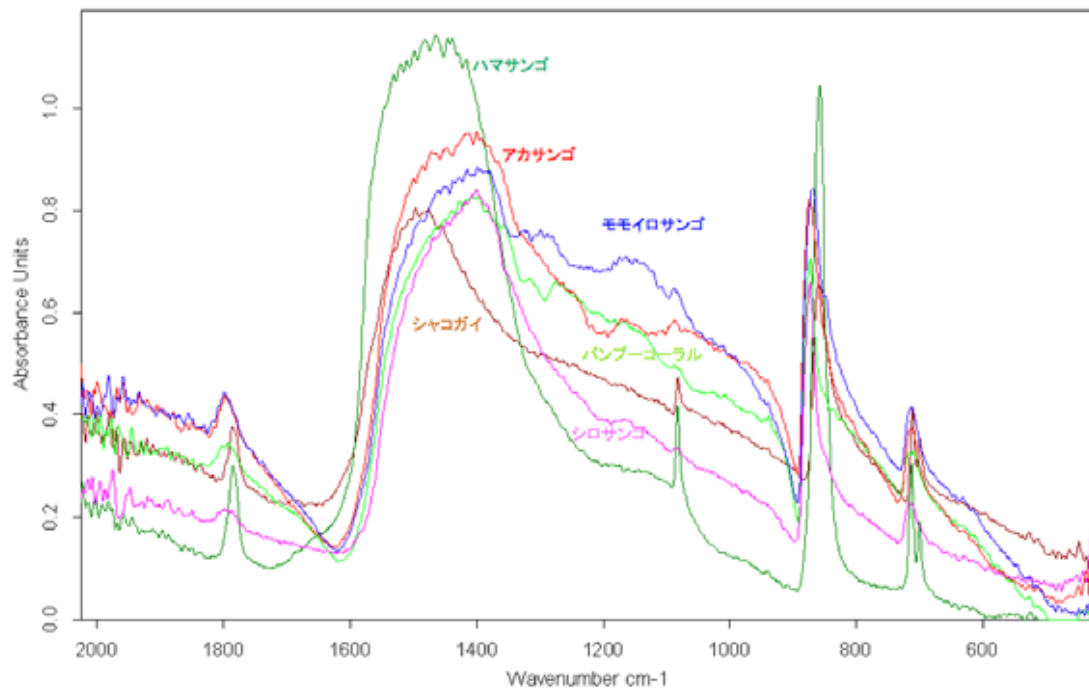


図3 寶石サンゴ(アカサンゴ、モモイロサンゴ、シロサンゴ)、バンブーコーラル、ハマサンゴ、シャコガイのSR-IR スペクトル