

報 文

赤外放射光を用いた宝石サンゴ骨軸の組織構造解析

岩崎 望^{®1}, 長谷川 浩², 鈴木 淳³, 森脇 太郎⁴, 池本 夕佳⁴

宝石サンゴの持続的利用と国際取引の適切な管理技術を確認するために、マイクロビームを利用した赤外放射光による分析を行い、種及び産地の相違や成長速度について解析した。粉末試料を用いた分析の結果、宝石サンゴとバンブーコーラルの赤外吸収スペクトルはカルサイト特有であり、アラゴナイト特有の赤外吸収スペクトルを示すサンゴモドキ、ハマサンゴなどとは異なっていた。また、ミッドウェー産深海サンゴの赤外吸収スペクトルはほかの宝石サンゴとは異なっていた。さらに、共肉に含まれる骨片を分析した結果、小笠原産宝石サンゴはほかの宝石サンゴとは異なる赤外吸収スペクトルを示した。宝石サンゴ各種薄片のマッピング分析を行った結果、吸光極大に周期的な変動が見られ、その周期は109.23~147.17 μmの間隔であった。これは成長に伴う年変動であると考えられ、骨軸直径が肥大する成長速度は0.22~0.35 mm year⁻¹と推定された。本研究により、放射光赤外分光法は宝石サンゴの同定及び真贋判定と成長速度推定に有効な手法であることが示された。

1 緒 言

宝石サンゴ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、硬く、研磨すると美しい光沢が得られる。そのため、古代より宝飾品として世界中で利用されている。宝石サンゴとして利用されているものは花虫綱八放サンゴ亜綱サンゴ科 (Anthozoa, Octocorallia, Coralliidae) に属する30余種のうち未記載種を含む8種であり、地中海沿岸、日本・台湾近海、地中海、ミッドウェー、ハワイ近海などに分布する。現在、日本・台湾近海、地中海などで5種が漁獲されている¹⁾²⁾。日本近海は世界有数の漁場であり、アカサンゴ *Paracorallium japonicum*、モモイロサンゴ *Corallium elatius*、シロサンゴ *C. konojoi* の3種が漁獲されている。特に、日本産のアカサンゴは高品質で知られている。

近年資源の枯渇が懸念され、ワシントン条約 (絶滅のおそれのある野生動植物の種の国際取引に関する条約) に基づき貿易の規制を求める提案がアメリカ政府などからなされてきた。第14回 (2007年) 及び第15回 (2010年) ワシントン条約締約国会議では附属書IIへの掲載が提案されたが、いずれも否決された。しかし、2008年4月中国政府

が中国産宝石サンゴ類4種の附属書IIIへの掲載を通告したため、同年7月から締約国は輸出入時に産地証明を義務づけられることになった³⁾⁴⁾。国際取引の規制を通して種の保全及び資源の持続的利用を図るためには、宝石サンゴ資源の管理や増養殖だけでなく、宝石サンゴ製品の起源を明らかにして流通を管理するための科学的な知見と技術が必要となった。

宝石サンゴの起源を明らかにする場合、材質の構成成分の中から真正品や特定の産地のみに含まれる指標成分を探索し、炭酸塩骨軸が生産される際の生物・化学的メカニズムに起因する構造的特徴に基づいて総合的に判断する必要がある。しかし、日本近海産宝石サンゴに関するそれらの知見は少ない。宝石サンゴ試料の化学分析には、大きく分けて破壊分析法と非破壊分析法がある。長谷川らは破壊分析法としてICP発光分析法 (ICP-AES) を、非破壊分析法として電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) と放射光-蛍光X線分析法 (SR-XRF) を適用し、宝石サンゴの炭酸塩骨軸を構成する主要元素及び微量元素の濃度組成を報告した⁵⁾。そして、ICP-AESによって得られた骨軸中のバリウムとストロンチウムの含有量は生息環境を反映しているとし、カルシウムに対するそれらの比を用いれば生息海域が同定できることを示した⁵⁾。しかしながら、この方法は微量とはいえ宝石サンゴ試料の酸溶解が必要であるため高価な原材料や製品には用いることができず、非破壊分析法による同定技術の確立が不可欠である。無機元素に対する非破壊分析法として、一般に蛍光X線分析法 (XRF) が用いられる。XRFは試料に特別な前処理を施さなくても無

[®] E-mail: iwasakin@ris.ac.jp

¹ 立正大学地球環境科学部環境システム学科: 360-0194 埼玉県熊谷市万吉 1700

² 金沢大学理工研究域物質化学系: 920-1192 石川県金沢市角間町

³ 産業技術総合研究所地質情報研究部門: 305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1

⁴ 高輝度光科学研究センター利用研究促進部門: 679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

機成分を非破壊分析できる測定方法として、文化財や貴金属の調査に多く利用されている。この分析機器で骨軸中におけるカルシウム、マグネシウム及びバリウムの濃度を精度よく求めることができれば、骨軸中における成分組成の特徴を利用して宝石サンゴの産地同定が可能である。しかしながら、破壊分析法で見いだされたバリウムやストロンチウムの存在量は ppm 以下のオーダーであり、現在、実験室レベルで利用できる XRF によりすべての宝石サンゴの産地を同定するためには、検出下限や宝石サンゴ製品の形状・大きさに対応するために解決すべき課題が残されている⁶⁾。

一方、宝石サンゴ骨軸には、バイオミネラリゼーションに特徴的な微細構造が存在する。宝石サンゴ骨軸の横断面には年輪様の成長線が現れる⁷⁾。骨軸の成長に伴い有機基質層が形成され、骨軸横断面を染色することにより、年輪様の有機基質成長線が現れる⁸⁾。したがって、炭酸塩骨軸の成長過程を解明することは、宝石サンゴ製品の色彩にあらわれるマイクロメートルオーダーの微細な層構造を解析する上で欠かせない研究である。地中海産ベニサンゴ *Corallium rubrum* では水深 27 m での現場飼育実験が行われ、宝石サンゴの成長過程において骨軸材料に生じる生物学的特徴とその根拠が明らかにされている⁸⁾。しかし、日本産宝石サンゴの分布深度は 80~300 m と深く、現場での飼育実験は困難である。著者らは成長線などを用いる方法のほかに鉛-210 を用いた成長速度の解析を行っているが⁹⁾、鉛-210 濃度の測定には技術と設備が必要であり、その測定は容易ではない。

本研究では、高輝度な赤外放射光マイクロビームによる放射光赤外分光法 (SR-IR: synchrotron radiation-infrared spectroscopy) で得られた赤外吸収スペクトルの二次元分布から宝石サンゴの材質にあらわれる化学的特徴を詳細に解析した。本研究で用いた赤外放射光による顕微赤外分光法は、対象物質の分子振動・格子振動あるいは回転状態の変化に由来したスペクトル変化をマイクロメートルオーダーの微小領域で観測する非破壊分析法である。宝石サンゴ骨軸の特徴は、1) アラゴナイトを含まない高マグネシウムカルサイトであること、2) 数% の有機物が含まれること、3) μm オーダーの特徴的な層構造を有することの3点であり⁹⁾、これらが赤外分光法を用いて起源や履歴を検証する化学的指標として利用できることが期待される。

また、本研究ではグローバールランプ光源によるフーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR) を用いた全反射吸収分光法 (ATR: attenuated total reflection) による非破壊分析により、宝石サンゴの真正品及び類似品との相違を明らかにすることを目的とした。本論文では、この分析を FT-IR ATR 分析と表記する。

2 実 験

2.1 試 料

本研究で分析の対象にした試料を Table 1 に示した。宝石サンゴとして日本産のアカサンゴ *Paracorallium japonicum*、モモイロサンゴ *Corallium elatius*、シロサンゴ *C. konojoi*、地中海産のベニサンゴ *C. rubrum*、そしてミッドウェー及び小笠原産の深海サンゴ *Corallium* spp. を分析した。なお、小笠原産深海サンゴは漁獲対象にはなっていない。また、宝石サンゴの類似品として流通しているバンブーコーラル (ウミタケ) *Keratoisis* sp. と宝石サンゴを模した装飾品の素材として利用されている可能性があるサンゴモドキ *Stylasterina* sp. とシャコガイの仲間であるオオジャコ *Tridacna gigas* の分析を行った。さらに、対照試料として造礁サンゴであるハマサンゴ *Porites* sp. の分析を行った。オオジャコとハマサンゴの分析には、産業技術総合研究所地球化学標準物質を用いた¹⁰⁾。

粉体試料の作成にはマイクログラインダー (ナカニシ E-MAX EL351) を用い、骨軸を削剥し粉体を得た。また、宝石サンゴの共肉から骨片を取り出すために、共肉に漂白剤 (次亜塩素酸ナトリウム 5%, 水酸化ナトリウム 0.6%) を加えた後、超音波洗浄機で共肉を粉砕した。遠心分離器を用いて蒸留水で洗浄した後、骨片を乾燥させ、エタノールで洗浄した。

SR-IR マッピング分析のために宝石サンゴ骨軸を長軸に対して直角に切断し、厚さ 30 μm の薄片を作成した。薄片はペトロポキシを用いてスライドガラスに埋め込み、^めのう^の瑪瑙板で研磨した。なお、モモイロサンゴ (No. 4, Table 1) の試料の包埋にはリゴラック (不飽和ポリエステル樹脂) を用いた。

厚さ 50~60 μm の薄片試料を用いた予備実験では、試料が厚いため一部の赤外吸収スペクトルで正確な結果が得られなかった。そのため、本研究ではより薄い、厚さ 30 μm の薄片を準備した。ただし、モモイロサンゴ (No. 4) の薄片は 50 μm である。

2.2 赤外放射光による顕微赤外分光法の特徴

本研究において、顕微赤外吸収スペクトルの測定には大型放射光施設 SPring-8 の BL43IR を利用した。BL43IR の赤外放射光は、角度発散が小さく輝度が非常に高いので、微小領域の高感度分光測定に適した特質を有している。宝石サンゴ試料の分析では、BL43IR の顕微分光ステーションで測定した。対物・集光ミラーの倍率は 5 倍、NA は 0.5 である。試料を顕微鏡の集光点に設置すると、試料表面において赤外線が照射された微小領域のサイズは 10 μm になり、通常の実験室内光源であるグローブランプと比較して 2 桁高い光強度が得られた。また、BL43IR の光学系では、

Table 1 Samples used for measurements by synchrotron radiation-infrared spectroscopy (SR-IR) and Fourier-transform infrared attenuated total-reflectance spectroscopy (FT-IR ATR) analyses

Taxa	Vernacular name	No.	Sample identification no.	Date	Sampling		Mesurement			
					Location	Depth/m	SR-IR	FT-IR ATR	SR-IR Mapping	
Anthozoa										
Octocorallia										
<i>Paracorallium japonicum</i> ^{a)}	Japanese red coral	1	DPC-12	2005	Off Ryukyu Is, Japan	200-300	Sclerites	Sclerites	Axis	
		2	DPC-13	2005	Off Ryukyu Is, Japan	200-300	Axis and sclerites	Axis and sclerites		
<i>Corallium elatius</i> ^{a)}	Pink coral	3	DPC-10	2005	Off Ryukyu Is, Japan	200-300	Axis and sclerites	Axis and sclerites		
		4	DPC-11	2005	Off Ryukyu Is, Japan	200-300	Axis and sclerites	Axis and sclerites	Axis	
<i>C. konjoii</i> ^{a)}	White coral	5	DPC-01	May-June 2004	Off Muroto, Kochi, Japan	100			Axis	
		6		Nov. 1995	Off Kochi, Japan	100	Axis	Axis		
<i>C. rubrum</i> ^{a)}	Red coral	7		May 2006	Mediterranean		Axis and sclerites	Axis and sclerites		
<i>Corallium</i> sp. ^{a)}	Deep-sea coral	8	DPC-727	12 May 1985	Off Ogasawara Is, Japan	1420-1620	Axis and sclerites	Sclerites	Axis	
<i>Corallium</i> sp. ^{a)}	Deep-sea coral	9	A-3	1977-1985	Off Midway Is	1000	Axis and sclerites			
<i>Keratoisis</i> sp. ^{b)}	Bamboo coral	10	DPC-14	2005	Off Ogasawara Is, Japan	700	Axis	Axis	Axis	
		11		Aug. 2006	Hainan, China ^{c)}		Axis			
		12		Aug. 2006	Hainan, China ^{c)}		Processed product			
		13		Dec. 2003	Chiengmai, Thailand ^{c)}		Processed product			
		14		Mar. 2007	Pondicherry, India ^{c)}		Processed product			
Hexacorallia										
<i>Porites</i> sp.	Hump coral	15	JCp-1 ¹⁰⁾		Ishigaki I., Okinawa, Japan					
Hydrozoa	<i>Stylasterina</i> sp.	16		Dec. 2007-Mar. 2008	Off Ryukyu Is, Japan	200-300	Axis and sclerites	Axis		
Bivalvia	<i>Tridacna gigas</i>	17	JCe-1 ¹⁰⁾		Kume I., Okinawa, Japan		Shell (fossile)			

a) Precious coral, b) Semi-precious coral, c) Place to obtain.

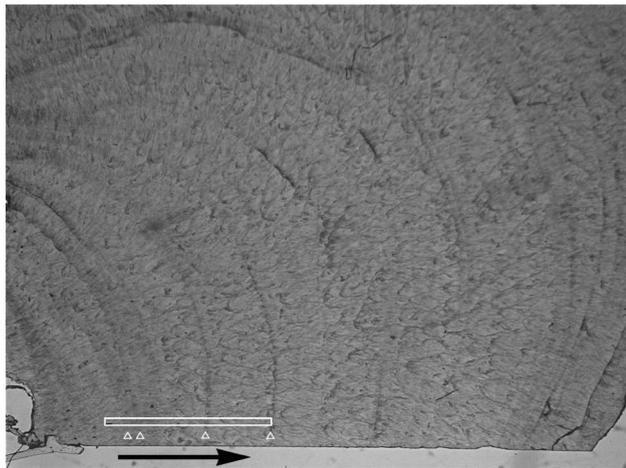


Fig. 1 Thin cross section of an axis of Japanese red coral, *Paracorallium japonicum* (No. 1, see Table 1) using for synchrotron radiation-infrared microspectroscopic mapping

The white box, arrow and triangles indicate the measurement area (3 mm by 210 μm), the growth direction and the major dark bands of growth rings in the measurement area, respectively.

検出器, ビームスプリッター, 光学窓を選択することにより 200 cm^{-1} から 20000 cm^{-1} の波数範囲に対応することが可能である. 本研究における宝石サンゴ骨軸の測定では, MCT 検出器, ビームスプリッターに Ge/KBr, 光学窓にダイヤモンドと KRS-5 をそれぞれ配置して, 400 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} の赤外吸収スペクトルを得た. 空間分解能は $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり, サブミリメートルの単位で変化する宝石サンゴ骨軸の化学成分に由来する赤外領域の分光学的特性を基礎的に解析する上で十分な空間分解能である.

2・3 各種炭酸塩粉体試料の SR-IR 分析と FT-IR ATR 分析

SR-IR 透過光による分析は, 2007 年 11 月 25 日, 2008 年 4 月 15 日に SPring-8 の BL43IR で行った. ダイヤモンドプレス Diamond Ex'Press (住友電気工業製) により厚さを調整した粉末試料を使用し, スポットサイズ $10\text{ }\mu\text{m}$, 波数分解能 4 cm^{-1} , 積算時間 20~200 秒で, $400\text{ }\sim\text{ }5000\text{ cm}^{-1}$ 領域の赤外吸収スペクトルを測定した. 測定に際しては, 試料及びダイヤモンド基盤を用いない場合の赤外吸収スペクトラムをバックグラウンドとした.

また, 各種粉体試料の FT-IR ATR 分析は, ダイヤモンドプリズムを用いた ATR アクセサリ Dura SampliIR II (Smiths Detection 製) を装着したフーリエ変換赤外分光光度計 IR Prestige (島津製作所製) により行った.

2・4 宝石サンゴ薄片試料の SR-IR マッピング分析

赤外放射透過光によるマッピング分析は, 2007 年 11 月

25 日, 2008 年 4 月 15 日, 11 月 19 日に SPring-8 の BL43IR で行った. 試料薄片にビーム径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の赤外放射光を 1 か所 128 スキャン, 積算時間 85 秒, 波数分解能 4 cm^{-1} で $400\text{ }\sim\text{ }6000\text{ cm}^{-1}$ 領域の測定を行い, 成長方向である骨軸横断面の中心を通る線に沿って $10\text{ }\sim\text{ }50\text{ }\mu\text{m}$ 間隔の二次元分布像を求めた. 特に, アカサンゴ (No. 1) では, 骨軸の成長方向に沿った横 3 mm , 縦 $210\text{ }\mu\text{m}$ の範囲を $30\text{ }\mu\text{m}$ ごとに 8 測線, 各測線 101 点, 合計 808 点のマッピング分析を行った (Fig. 1).

3 結果及び考察

3・1 SR-IR 分析による宝石サンゴの真正品と類似品に使用される生物材料の比較

宝石サンゴの骨軸は, マグネシウムを含む炭酸カルシウムの高マグネシウムカルサイトを主成分とする炭酸塩である. 無機成分としては, 主要成分であるカルシウムに加えて, マグネシウム, ストロンチウム, バリウム, ヨウ素, モリブデン, マンガン, 亜鉛, カドミウム, 臭素等が含まれる⁵⁾¹¹⁾. 骨軸中の有機成分としては, 重量比で最大 2% 程度のタンパク質や脂質, 糖類が含まれる¹²⁾. 宝石サンゴの宝石としての価値を特徴づけるのは, 赤色, 桃色, 白色の美しい色彩である¹³⁾. Cvejcic らは, ベニサンゴ骨軸の赤色成分として, カロテノイド色素のカンタキサンチンを LC-MS (液体クロマトグラフ質量分析計) によって同定した¹⁴⁾. 宝石サンゴの骨軸には成長に伴うサブマイクロメートル間隔の層構造が形成されており, いくつかの無機及び有機成分の分布は層構造に対応している.

宝石サンゴ製品を検討する基礎資料として, 市場で流通している宝石サンゴの真正品や類似品に用いられる生物由来の炭酸カルシウム骨軸を準備し, 赤外放射光による顕微赤外分光法によって測定した (Fig. 2~5). $650\text{ }\sim\text{ }900\text{ cm}^{-1}$ にみられる複数のピーク群は炭酸カルシウムに帰属され, $711\text{ }\sim\text{ }717\text{ cm}^{-1}$ と $868\text{ }\sim\text{ }876\text{ cm}^{-1}$ はカルサイト, $700\text{ }\sim\text{ }713\text{ cm}^{-1}$ と 856 cm^{-1} はアラゴナイトに由来する. また, 1079 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} , 1790 cm^{-1} 付近の各ピークは, 骨軸に含まれるタンパク質等の有機成分の C-O 伸縮振動や C=O 伸縮振動等に由来する吸収であると考えられる.

宝石サンゴ各種の骨軸粉末試料の SR-IR 分析の結果, アカサンゴ (No. 2), モモイロサンゴ (No. 3), シロサンゴ (No. 6), ベニサンゴ (No. 7), 小笠原産深海サンゴ (No. 8), ミッドウェー産深海サンゴ (No. 9) は, いずれも波数 $868\text{ }\sim\text{ }876\text{ cm}^{-1}$ 及び $711\text{ }\sim\text{ }717\text{ cm}^{-1}$ においてカルサイトに特有の赤外吸収を示した (Fig. 2). どの種も 1400 cm^{-1} 付近で吸収ピークがみられたが, モモイロサンゴ及びベニサンゴは他種よりも波長が長い波数でピークが見られた. また, モモイロサンゴ, ベニサンゴでは 1290 cm^{-1} でも吸

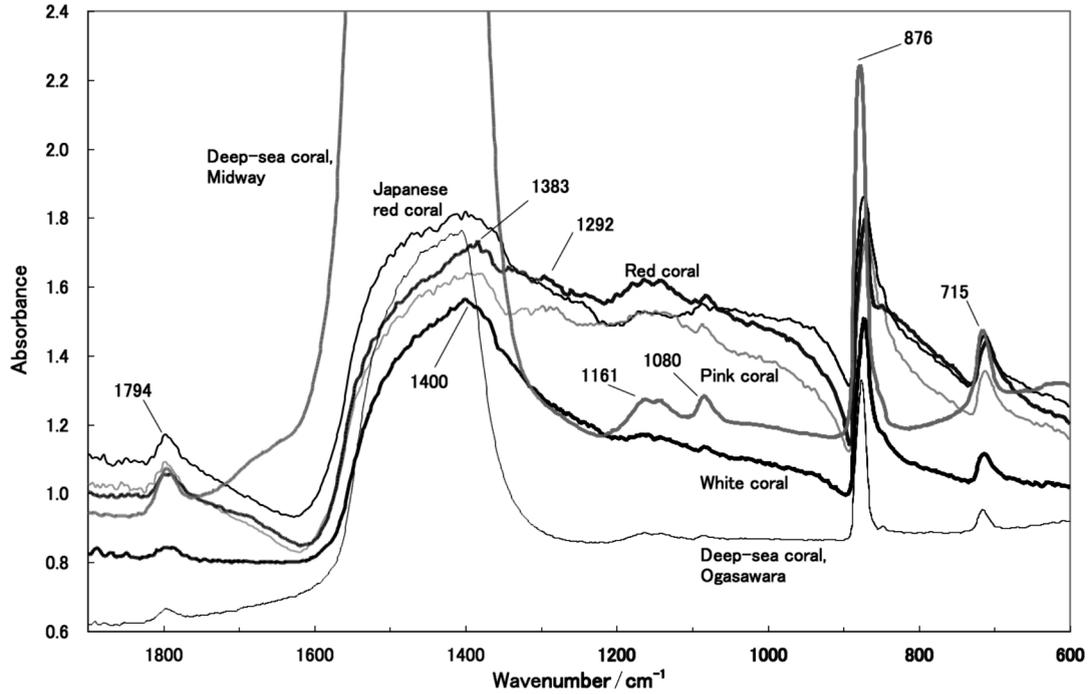


Fig. 2 Synchrotron radiation-infrared microspectroscopic spectra of the axes of precious corals; Japanese red coral *Paracorallium japonicum* (No. 2), pink coral *Corallium elatius* (No. 3), white coral *C. konojoi* (No. 6), red coral *C. rubrum* (No. 7), and deep-sea corals *Corallium* spp. collected from off Ogasawara Is., Japan (No. 8) and Midway (No. 9)

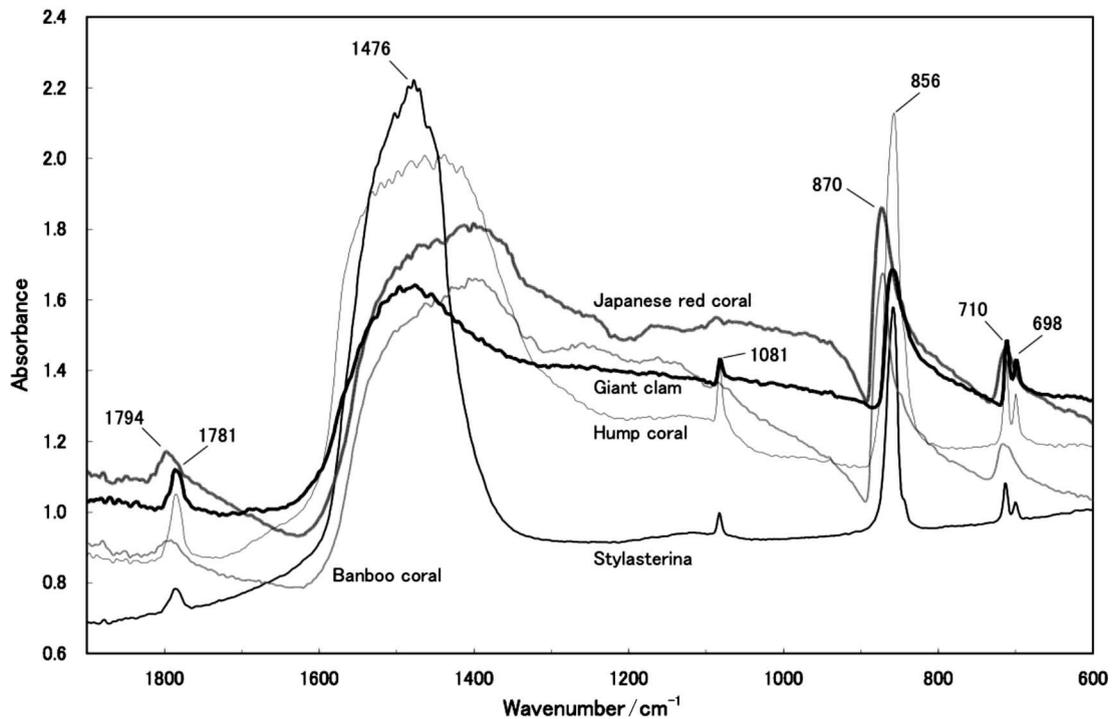


Fig. 3 Synchrotron radiation-infrared microspectroscopic spectra of the axes of Japanese red coral *Paracorallium japonicum* (No. 2), bamboo coral *Keratoisis* sp. (No. 11), hump coral *Porites* sp. (No. 15), stylasterina coral *Stylasterina* sp. (No. 16), and giant clam *Tridacna gigas* (No. 17)

光極大が見られたが、アカサング、シロサング、小笠原産深海サング、ミッドウェー産深海サングでは見られなかった。ミッドウェー産深海サングでは 1100 cm^{-1} 付近の二つの極大吸光が見られ、それらの極大吸光は他種に比べて顕著であった。

一方、類似品に用いられる生物由来炭酸カルシウム骨軸のSR-IR分析の結果を Fig. 3 に示す。バンブーコーラルの骨軸1試料 (No. 11) と製品3試料 (No. 12~14) の赤外吸収スペクトルはほぼ同じであった。バンブーコーラルは宝石サングと同様に、 $868\sim 876\text{ cm}^{-1}$ 及び $711\sim 717\text{ cm}^{-1}$

においてカルサイト特有の赤外吸収を示した。一方、ハマサング (No. 15)、サングモドキ (No. 16)、オオジャコ (No. 17) では 856 cm^{-1} 付近に一つ、 $698\sim 700\text{ cm}^{-1}$ に二つの吸収極大が見られた (Fig. 3)。これはカルサイトである宝石サングやバンブーコーラルには見られない特有のスペクトルであった。ハマサングとオオジャコの炭酸塩はアラゴナイトのみで構成されているため⁹⁾、これらのスペクトルはアラゴナイトの赤外吸収スペクトルに帰属されると考えられる。

以上のことから、SR-IR分析を用いた場合、モモイロサング・ベニサングとアカサング・シロサング・小笠原産深海サング・ミッドウェー産深海サングは区別でき、特にミッドウェー産深海サングは特定できることが示された。また、アラゴナイト結晶を持つ宝石サング類似品は容易に識別できることが分かった。

3・2 宝石サング由来の炭酸カルシウム骨軸の特徴

真正品の宝石サングの炭酸カルシウム骨軸には、バイオミネラリゼーションに特徴的な微細な層構造が存在する。この構造を解析するために、各種宝石サング及びバンブーコーラル薄片試料を用いてSR-IRマッピング分析を行った。

アカサング (No. 1) の詳細なSR-IRマッピング分析 (横3 mm, 縦210 μm の範囲を30 μm 間隔で8本の測線) で

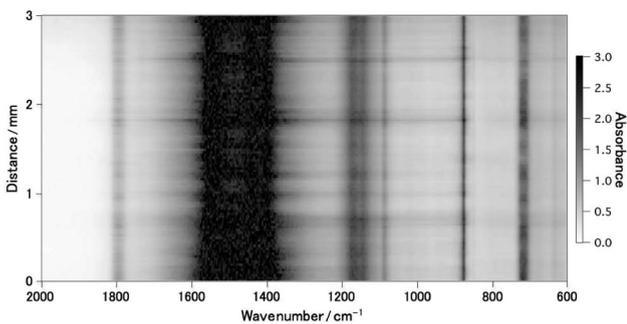


Fig. 4 Synchrotron radiation-infrared microspectroscopic mapping of Japanese red coral *Paracorallium japonicum* axis (No. 1)

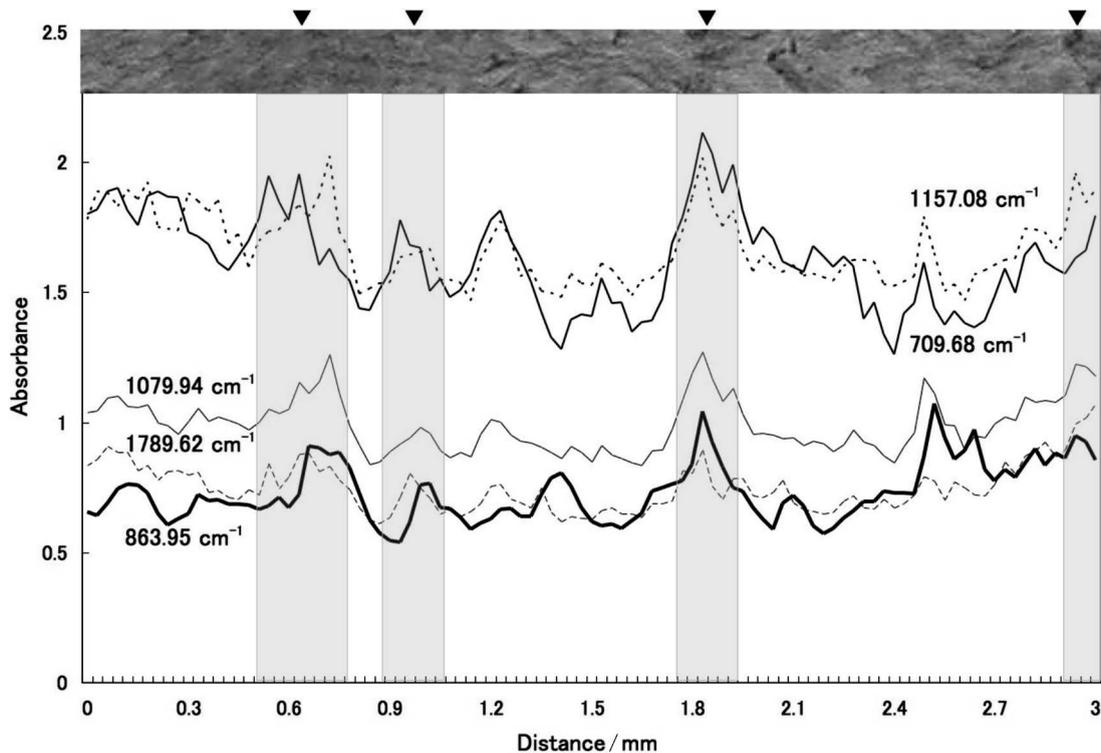


Fig. 5 Frequencies of the synchrotron radiation-infrared absorbencies of Japanese red coral, *Paracorallium japonicum* axis (No. 1)

Top: photo of the measurement area (see Fig. 1). Triangles and hatched areas indicate major dark bands of the growth rings in the measurement area.

は, 710 cm⁻¹, 864 cm⁻¹, 1080 cm⁻¹, 1157 cm⁻¹, 1790 cm⁻¹の波数周辺で顕著な吸収ピークがみられたため, これらを解析の対象とした (Fig. 4). これらの吸収ピークはすべて周期的な吸光度変化を示した. そして, 周期的な変動は測線間で大きな違いはみられず, 測定範囲におおむね共通のものであった (Fig. 5). また, 成長線の色が濃く幅が狭い層で吸光度が高い傾向が見られた (Fig. 5).

モモイロサンゴ (No. 4), シロサンゴ (No. 5), 小笠原産深海サンゴ (No. 8), バンブーコーラル (No. 10) についても 710 cm⁻¹, 864 cm⁻¹, 1080 cm⁻¹, 1157 cm⁻¹, 1790 cm⁻¹の波数で顕著な吸収ピークがみられた. さらに, 小笠原産深海サンゴ (No. 8) では 1342 cm⁻¹, 1404 cm⁻¹, 1574 cm⁻¹, モモイロサンゴ (No. 4) では 2515 cm⁻¹, 1404 cm⁻¹の各波数も顕著な吸収ピークを示した. アカサンゴと同様にこれらの吸収ピークはすべて周期的な吸光度変化を示し, それらの変動は測線間で共通であった. 分析は成長方向に沿って行われ, それぞれの試料において測線ごとに大きな違いは見られなかったことから, 観測された吸収ピークの周期的な増減は成長線を反映していると考えられる.

上記のように SR-IR マッピング分析において観測された吸収ピークの周期的な増減は成長と関連していると考えられるため, ピーク間の長さを用いて宝石サンゴ各種及びバンブーコーラルの成長速度の推定を試みた. その周期的な変動やピーク数は波数により異なっていたため, 顕著な吸光ピークがみられた波数の中で最も波長が短い 1790 cm⁻¹の吸光度を基準とし, 710 cm⁻¹, 864 cm⁻¹, 1080 cm⁻¹, 1157 cm⁻¹の吸光度を 1790 cm⁻¹の吸光度で除算することで各測定点の赤外線スペクトルを規格化した. ただし, 深海サンゴの解析では 1790 cm⁻¹のピークが分析測線によっては不明瞭であったため, 規格化の基準に 1157 cm⁻¹の吸光度を用いた. そして, 試料ごとに各測線における各波数の規格化された吸光度比スペクトルのピーク数を求め, 測線長をピーク数で除算することでピーク間の長さを求めた.

その結果, 宝石サンゴ各種の吸光度比ピーク間の長さは 109.23~147.17 μm であり, 宝石サンゴの類似品の材質として用いられるバンブーコーラル (No. 10) では 167.21 μm であった (Table 2). これまでの研究では, 現場飼育実験と有機基質成長輪を用いた成長速度の推定値 (肥大成長, 半径) は地中海産ベニサンゴで 0.175 mm year⁻¹⁸⁾ であり, 鉛 210 を用いた推定では日本産モモイロサンゴで 0.15 mm year⁻¹と報告されている⁹⁾. また, マイクロスコブ高精度色彩解析法による推定は, アカサンゴは 0.10~0.14 mm year⁻¹, モモイロサンゴは 0.15 mm year⁻¹, シロサンゴでは 0.22 mm year⁻¹であった¹⁵⁾. これらの値は本研究で得られたピーク間の間隔 (109.23~147.14 μm) とおおむね一致した. そのため, 赤外吸収スペクトルの周期的な変化は年変動であり, ピーク間の長さは年間成長速度

Table 2 Cycle lengths of absorbance ratios of Japanese precious corals and a bamboo coral analyzed by SR-IR analysis

Species	No. (see Table 1)	Measurement interval/μm		Measurement line			Number of peaks			Cycle length of absorbance ratio		N
		Number	Length/mm	Range	Average	SD	Cycle length/μm	SD				
Precious coral												
<i>P. japonicum</i>	1	30	3.00	21-37	27.4	3.00	110.83	11.88	32			
<i>C. elatus</i>	4	50	2.00	10-17	14.3	2.31	147.17	27.21	8			
<i>C. konjoji</i>	5	30	9.00	25-56	40.9	14.39	109.23	5.32	8			
<i>Coralium</i> sp.	8	10	1.00	6-12	7.7	1.95	136.08	29.64	11			
Bamboo coral												
<i>Keratoisis</i> sp.	10	30	11.28	29-37	33.4	3.25	167.21	8.61	8			

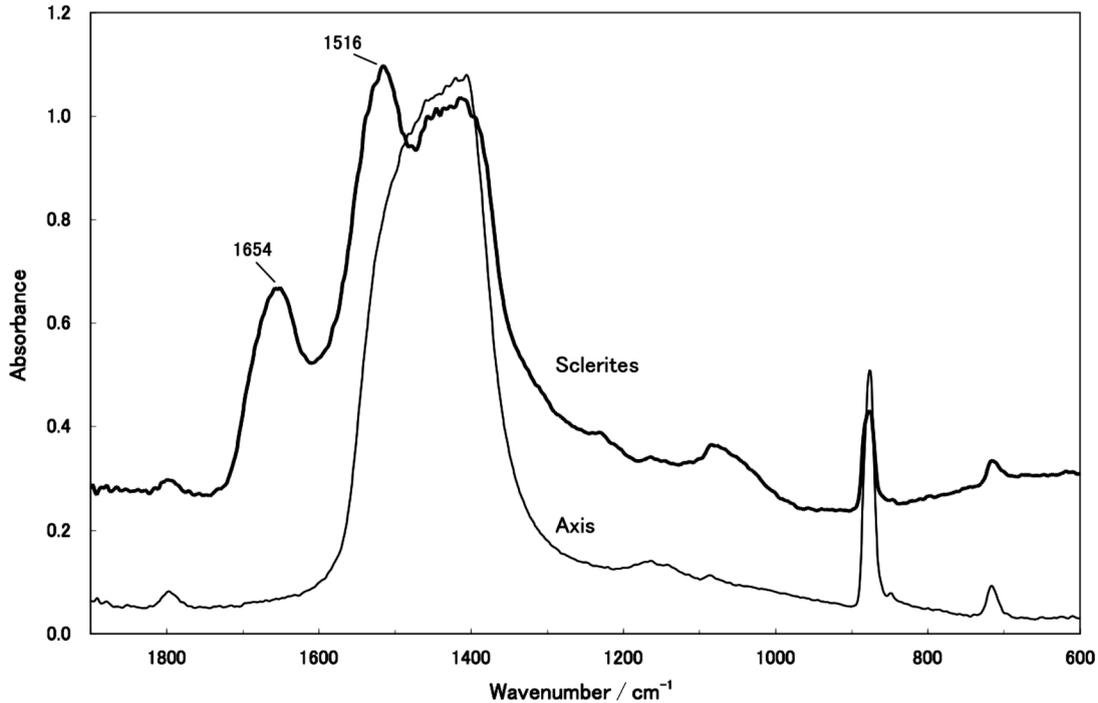


Fig. 6 Synchrotron radiation-infrared microspectroscopic spectra of an axis and sclerites of deep-sea coral, *Corallium* sp. collected from off Ogasawara Is., Japan (No. 8)

と考えることができる。

既報において、地中海産ベニサンゴでは、骨軸横断面には明瞭な成長線があり、この成長線は色が濃く幅が狭い層と色が薄く幅が広い層の2層が1年に形成されることが報告されている。前者は秋の終わりから冬にかけて形成され、成長が遅いことを反映している。この層には有機物が多く含まれているためSが多く、Mgは少ない。一方、後者は春から初秋に形成され、有機物とSは少なく、Mgは多い⁸⁾¹¹⁾¹⁶⁾。日本産のシロサンゴ (No. 5) では、骨軸の薄片をトルイジンブルーで染色すると有機基質の層が明瞭に現れる⁹⁾。また、骨軸断面のマグネシウムの分布をEPMAにより分析したところ、同心円状に濃度の変化がみられた¹⁷⁾。有機基質層やマグネシウムの高濃度の間隔はそれぞれ0.17 mm, 0.19 mmであり、SR-IR分析による吸光度比ピークの間隔0.22 mmと大きな差はなかった。したがって、本研究において観察された赤外吸光スペクトルの周期的な変動は、骨軸の成長の過程で有機物やマグネシウムが周期的に骨軸に取り込まれることで、炭酸塩構造や密度などが変化することに起因すると考えられる。

宝石サンゴ骨軸に認められる化学的特徴として、骨軸中心部に観察される骨片の凝集構造を挙げることができる。地中海産ベニサンゴの組織学的研究によれば、骨軸をとりまく共肉に存在する骨片は造骨細胞によって分泌形成され、骨軸先端部は骨片が物理的に集合して形成される。そして、骨軸先端以外の骨軸は骨軸上皮によって分泌形成さ

れる¹⁸⁾¹⁹⁾。このことは、ベニサンゴを⁴⁵Caでラベルした塩化カルシウムを添加した海水による飼育実験で確認された²⁰⁾。骨軸先端の周囲を取り巻くように骨軸が分泌形成され骨軸が伸長するため、骨軸横断面の中心はかつての骨軸先端部であり、中心部は骨片によって形成されていると考えられる。また、ベニサンゴにおいて色素成分のカンタキサンチンは骨片に多く含まれており、骨軸中の含有量は骨片の1/400程度であると報告されている¹²⁾。このように骨片と骨片起源である骨軸先端及び中心部を除く骨軸とは生成の起源が異なるため、石灰化のパターンが異なる²⁰⁾。しかし、アカサンゴ (No. 2)、モモイロサンゴ (No. 3, 4)、ベニサンゴでは、SR-IR分析で得られた骨軸と骨片の赤外吸収スペクトルはほぼ同じであった。一方、小笠原産深海サンゴではSR-IR分析及びFT-IR ATR分析で得られた骨軸と骨片の赤外吸収スペクトルは異なり、骨片には1516 cm⁻¹と1654 cm⁻¹付近に吸光極大が見られた (Fig. 6)。これらの吸光極大はほかの宝石サンゴには見られないため、小笠原産深海サンゴを同定する指標として有効である可能性がある。

3・3 FT-IR ATR 分析による宝石サンゴ製品の非破壊検定

宝石サンゴ及びその類似品に関してSR-IR分析によって得られた基礎的な技術データに基づいて、FT-IR ATR分析による宝石サンゴ製品の非破壊検定を検証した。FT-IR ATR分析は、感度や精度はSR-IR分析に劣るものの、操作

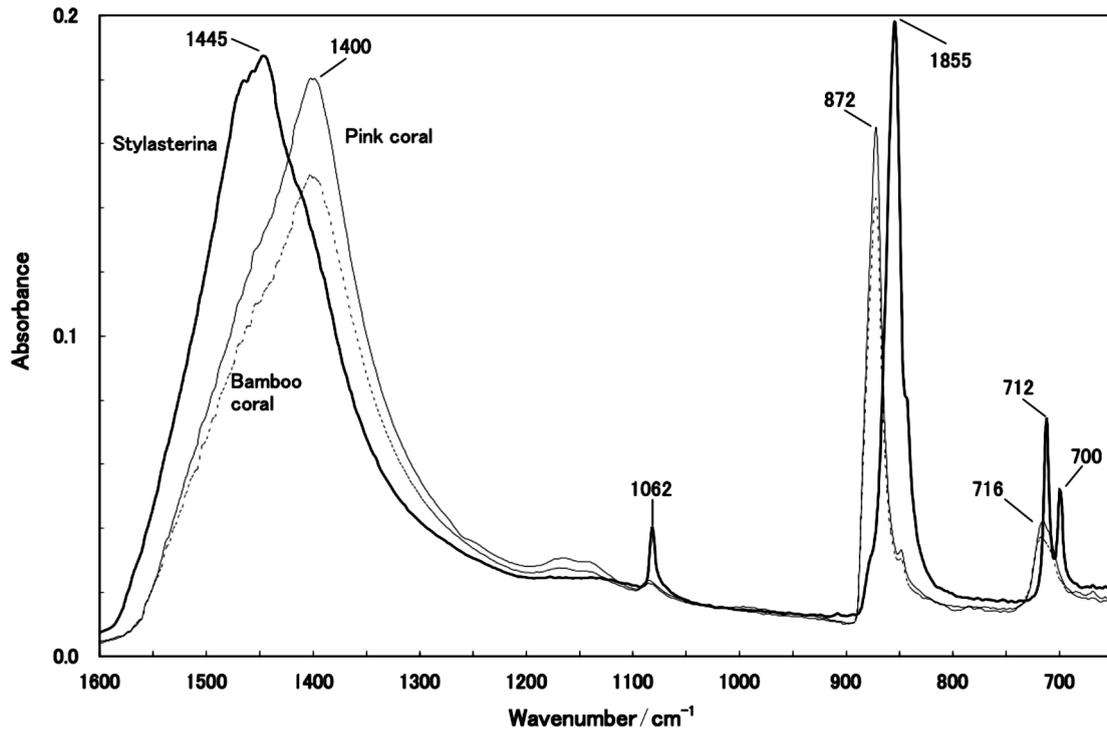


Fig. 7 Fourier-transform infrared (FT-IR) attenuated total-reflectance (ATR) spectra of axes of pink coral *Corallium elatius* (No. 4), bamboo coral *Keratoisis* sp. (No. 10), and *Stylasterina* coral *Stylasterina* sp. (No. 16)

が簡単で適用範囲が広く、宝石サンゴ取引の現場においては有用な鑑定手段である。

FT-IR ATR 分析の結果、アカサンゴ (No. 2), モモイロサンゴ (No. 4), シロサンゴ (No. 6), ベニサンゴ (No. 7), 小笠原産深海サンゴ *Corallium* sp. (No. 8), パンブーコーラル (No. 10) は 650 cm^{-1} から 900 cm^{-1} において SR-IR 分析と同様にカルサイトに特有の赤外吸光スペクトルを示した。この領域において、サンゴモドキの赤外吸収スペクトルはこれらとは異なり、アラゴナイトの特徴を示した (Fig. 7)。一方、SR-IR 分析で宝石サンゴ種を識別する指標として潜在性が見いだされた 1100 cm^{-1} から 1500 cm^{-1} における吸収ピークは明瞭でなく、差異を決定することは困難であった。以上より、FT-IR ATR 分析を用いた場合は、カルサイト結晶である宝石サンゴ各種間及び宝石サンゴ各種とパンブーコーラルは区別できないが、アラゴナイト結晶の素材を用いた宝石サンゴ類似品は容易に識別できることが明らかになった。

FT-IR ATR 分析は試料を破壊せずに分析できるため、流通の現場における利用が可能である。今後、真偽判定の技術として実用化を図るためには、宝石サンゴ類似品としても最も多く利用されているパンブーコーラルを同定するための指標を明らかにする必要がある。パンブーコーラルは骨軸が白色のため赤く染色し、宝石サンゴの類似品として流通している。そのため、染料に含まれる微量元素を手が

かりとすれば識別ができる可能性がある。

一方、そのほかの非破壊分析法として、XRF による成分分析を宝石サンゴ試料に適用することにより、外観で見破ることが難しいほどの精巧な模造品でも材質が異なれば判別することができる⁶⁾。宝石サンゴの模造品の材質としては、貝殻、ガラス、象牙、鈳物、木、プラスチックなどが挙げられる¹³⁾。XRF のスペクトルは、材質に含まれる金属元素の組成比に基づいており、炭酸カルシウムの結晶形や微細構造を判別可能な FT-IR ATR 分析を用いた顕微赤外分光法と併用することにより、宝石サンゴの真正品と類似品を判別する情報として有用である。また、ガラスや鈳物を材質にする模造品においては、不純物として含まれる元素の組成が産地による特徴を示す場合が多いので、模造品の流通につながる手がかりを得ることも期待できる。

謝 辞

本研究は、大型放射光施設 SPring-8 (高輝度光科学研究センター) の BL43IR で行われました (重点産業利用課題, 課題番号 2007B1842, 2008A1807, 2008B1848)。分析にあたり二宮利男博士, 深田サルベージ建設株式会社, 全高知珊瑚協同組合連合会のお世話になりました。また、FT-IR ATR 分析では、エス・ティ・ジャパンのお世話になりました。

分析に用いた試料の一部は、大里卓司氏, 川口久一氏, 吉本憲充氏, 西江雅之氏, 荻慎一郎氏, 田村安興氏, 高知県海洋深層水研究所に提供していただきました。また、薄片の製作は産業技術総合研究所地質標本館薄片室で製作し

ていただきました。ここに記して感謝いたします。
本研究の一部は、文部科学省科学研究費(17310136, 20310144, 21651101)により行いました。

文 献

- 1) 岩崎 望：環境と健康, **25**, 445 (2012).
- 2) 岩崎 望, 鈴木知彦：“珊瑚の文化誌”, 岩崎 望編, p. 3 (2008), (東海大学出版会).
- 3) 岩崎 望：海洋と生物, **186**, 25 (2010).
- 4) S.-K. Chang, Y.-C. Yang, N. Iwasaki : *Mar. Policy*, **39**, 144 (2013).
- 5) 長谷川浩, 岩崎 望, 鈴木 淳, 牧 輝弥, 早川慎二郎：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 521 (2010).
- 6) 長谷川浩, 岩崎 望：海洋と生物, **32**, 50, (2010).
- 7) 岩崎 望：月刊地球, 号外 **59**, 40 (2008).
- 8) C. Marschal, J. Garrabou, J. G. Harmelin, M. Pichon : *Coral Reefs*, **23**, 423 (2004).
- 9) 長谷川浩, 山田正俊：“珊瑚の文化誌”, 岩崎 望編, p. 46 (2008), (東海大学出版会).
- 10) 岡井貴司・鈴木 淳・寺島 滋・井上麻夕里・野原真人・川幡穂高・今井 登：地球科学, **38**, 281 (2004).
- 11) D. Vielzeuf, J. Garrabou, A. Baronnet, O. Grauby, C. Marschal : *Am. Mineral.*, **93**, 1799 (2008).
- 12) D. Allemand, J. P. Cuif, N. Watabe, M. Oishi, T. Kawaguchi : *Bull. Ins. Oceanor.*, no spécial **14**, 129 (1994).
- 13) 長谷川浩, 岩崎 望：月刊地球, **31**, 625 (2009).
- 14) J. Cvejic, S. Tambutté, S. Lotto, M. Mikov, I. Slacanin, D. Allemand : *Mar. Biol.*, **152**, 855 (2007).
- 15) N. T. Luan, M. A. Rahman, T. Maki, N. Iwasaki, H. Hasegawa : *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **441**, 117 (2013).
- 16) D. Vielzeuf, J. Garrabou, A. Gagnon, A. Ricolleau, A. Ricolleau, J. Adkins, D. Günther, K. Hametner, J.-L. Devidal, E. Reusser, J. Perrin, N. Floquet : *Chemical Geology*, **355**, 13 (2013).
- 17) H. Hasegawa, M. A. Rahman, N. T. Luan, T. Maki, N. Iwasaki : *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **414-415**, 1 (2012).
- 18) D. Allemand : *Precious Corals Octocoral Res.*, **2**, 19 (1993).
- 19) M.-C. Grillo, W. M. Goldberg, D. Allemand : *Mar. Biol.*, **117**, 119 (1993).
- 20) D. Allemand, M.-C. Grillo : *J. Exp. Zoology*, **262**, 237 (1992).

Structural Analysis of Precious Coral Carbonate Layers Using Synchrotron Radiation-infrared Rays

Nozomu IWASAKI^{®1}, Hiroshi HASEGAWA², Atsushi SUZUKI³, Taro MORIWAKI⁴ and Yuka IKEMOTO⁴

[®] E-mail : iwasakin@ris.ac.jp

¹ Faculty of Geo-Environmental Science, Rissho University, 1700, Magechi, Kumagaya-shi, Saitama 360-0194

² Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

³ Institute of Geology and Geoinformation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8567

⁴ Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

(Received October 24, 2013; Accepted March 17, 2014)

Carbonate skeletons of precious corals, other corals and a giant clam were analysed by synchrotron radiation-infrared spectroscopy (SR-IR) at beam line BL43IR, JASRI (SPring-8) to establish necessary basic technologies for the sustainable use and control of the trade of precious corals. Precious and bamboo corals differed from hump and stylasterina corals and giant clam in microspectroscopic spectra of the axes. The spectra of the former showed a particular type of calcite, whereas the later spectra indicated an aragonite. The spectrum of a deep-sea coral collected from off Midway Is. is different from that of other precious corals. Also that of a deep-sea coral collected from off Ogasawara Is., Japan was different from other corals in the spectra of sclerites. As a result of synchrotron infrared mapping analysis in the cross-section of precious coral axis, changes in the absorbance were observed at some wavenumbers. The cycle of fluctuation ranged from 109.23 to 147.17 μm . The fluctuation was considered to be an annual change. Therefore, the radial growth rate of precious coral axis was estimated to 0.22–0.35 mm year⁻¹. This study indicates that synchrotron radiation-infrared spectroscopy analysis is effective to differentiate a genuine from a fake precious coral and to estimate the growth rates of precious corals.

Keywords: synchrotron radiation-infrared spectroscopy; FT-IR ATR; precious coral; axis; growth rate.