

## 光学的方法による真珠の母貝鑑別

三好正毅\*・松田泰典\*\*

\* 山口大学工業短期大学部電気工学科 〒755 宇部市常盤台

\*\* (株)ミキモト真珠研究開発室 〒517 鳥羽市鳥羽 1-4-65

(1987 年 7 月 6 日 受理)

真珠そのものから、養殖母貝を非破壊的に判別することを目的として、クロチョウガイ産、マベ産、シロチョウガイ産、アコヤガイ産真珠の蛍光スペクトルと反射スペクトルを測定した。これらのスペクトル特性の差異を利用することにより、母貝鑑別が可能であることを示した。

**Key words:** pearl, fluorescence, reflection, porphyrin, bivalve

---

*Distinction of Mother Oysters by Using Optical Methods.* Tadaki MIYOSHI\* and Yasunori MATSUDA\*\*. \* Department of Electrical Engineering, Technical College, Yamaguchi University, Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755. \*\* Pearl Research Laboratory, K. MIKIMOTO & Co., Ltd. 4-65, Toba 1 chome, Toba 517.

## 1. ま え が き

養殖真珠母貝として最も有名なものは、アコヤガイであり、アコヤガイ産真珠は全真珠の約 70%を占める。しかし、真珠母貝としてはアコヤガイだけでなく、シロチョウガイ、クロチョウガイ、マベ、アワビ、淡水産貝(主にイケチョウガイ)が用いられている。ある真珠が、これらのどの貝(母貝)から採れたものであるかを、真珠そのものから、非破壊的科学的に判別する方法が、母貝鑑別法である。真珠の商品価値は、母貝の種類に依存するため、母貝鑑別は流通段階において重要である。

真珠の大きさ、形、色調は母貝によるところが大きいので、これらの違いを利用して母貝を判別することができる。現状では、熟練した鑑定者の経験的判断に依存することが多いが、この方法は、視感判定のため普遍性に欠ける。そこで、科学的判別法が研究されてきた<sup>1)</sup>。

上記の貝のうち、アワビは巻貝であるため、真珠の結晶成長模様が、二枚貝産の真珠とは異なっており<sup>2)</sup>、顕微鏡観察によって鑑別できる。また、淡水産真珠は、海水産真珠に比べて、Mnを多量に含んでいるので<sup>3)</sup>、蛍光 X 線分析によって鑑別可能である。

われわれは、これらの手法によっては鑑別できない、残りの真珠各種の蛍光および反射スペクトルを測定し、スペクトル特性の差異を、母貝鑑別に応用することを試みてきた<sup>4~6)</sup>。本稿は、文献 4)~6)で報告した研究結果を整理・再編したものである。ただし、実験データは、未発表のものや新しく測定したものを主に示した。

## 2. 真珠の構造と色調<sup>1,7)</sup>

二枚貝養殖真珠の構造を模式的に示すと、一般的には図 1 のようになる。真珠層は、厚さ 0.3~2.3  $\mu\text{m}$ (貝の種類による)の炭酸カルシウムの結晶層(アラゴナイト)と厚さ 20 nm 程度の有機質シート(結晶層間有機基質)とが交互に積み重なったレンガ壁状の層状構造をしている。結晶と結晶の間には結晶粒間有機基質が分布し、さらに結晶内部にも有機基質(結晶内有機基質)が分布する。これらの有機基質を総称してコンキオリン(硬たんぱく質の一種)とよぶ。アラゴナイトとコンキオリンの組成比は重量比で約 95:5 である。

真珠の色は、(1)真珠層の多層膜構造による光の反射、干渉、拡散、(2)真珠層中の色素による光の選択吸収、(3)真珠層と核の間に生成した有機物による光の選択吸収によって生じる。(2)、(3)の色素や有機物は、母貝によって異なる(そのために色調が異なる)ので、これらの差異は蛍光スペクトルや反射スペクトルに反映すると思われる。したがって、スペクトル特性の差異を利用した母貝鑑別が可能であると考えられる。

## 3. 実 験 方 法<sup>5,6)</sup>

蛍光スペクトル測定は、励起源に、主として窒素レーザー(波長 337.1 nm, パルス持続時間 5 ns)を用いて行った。窒素レーザーを用いた理由は 4.2 で述べる。レーザー光を凸レンズで真珠の表面に集光し、約 1  $\text{mm}^2$  のスポットにした。真珠の変退色をさけるため、減光フィルターを入れ、励起強度を 50  $\text{kW}/\text{cm}^2$  程度に抑えた。真珠からの蛍光は分光器を通し、光電子増倍管、ボックスカー積分器を用いてスペクトルを測定した。蛍光寿命測定は、光電子増倍

管からの信号をストレージオシロスコープに入れ、蛍光の過渡特性を観測することによって行なった。窒素レーザーは励起波長が変えられないので、蛍光スペクトルの励起波長依存性を調べるために、分光蛍光光度計(日本分光 FP-770)を用いた。

反射スペクトルは、積分球を使用して、2 光束分光光度計(日本分光 UVIDEC-610C)によって測定した。スペクトル測定はすべて室温で行なった。

#### 4. 実験結果

図 2 に、各種真珠およびマベ貝殻真珠層の蛍光スペクトルを示す。マベについては、真珠の代わりに、貝殻のスペクトルを測定した。これは、マベ産真珠の産出量がきわめて少なく、マベ産真珠が入手できなかったためである。しかし、真珠の表面と貝殻内殻層の表面は、ほぼ同様の組成・構造をもっており、また、マベ以外の真珠について、両者の蛍光スペクトルがほぼ等しくなることを確認している。したがって、真珠の代わりに貝殻を用いても特に問題はないと思われる。

##### 4.1 クロチヨウガイとマベ<sup>5,6)</sup>

図 2 のスペクトルにおいて、クロチヨウガイ産真珠とマベ貝殻真珠層では、620 nm に蛍光ピークが観測されるが、シロチヨウガイ産真珠とアコヤガイ産真珠では、620 nm ピークは観測されない。したがって、620 nm ピークの有無によって、これらの判別ができる。ところが、クロチヨウガイ産真珠がすべて黒色であるとは限らず、灰色、白色、黄色のものもある。したがって、色の薄い真珠でも、620 nm ピークが観測されるかどうかが問題である。

図 3(a)に、クロチヨウガイ産黄色真珠の蛍光スペクトルを示す。この場合には、620 nm ピークが観測されない。ところで、620nm ピークの強度は、励起波長に依存していると考えられる。そこで、励起スペクトルを測定した。

図 4 に、黄色真珠の励起スペクトルを示す。このスペクトルは、観測波長を 620 nm に固定し、励起波長を走査して、蛍光強度の励起波長依存性を調べたものである。図 4 によると、400 nm で励起したときに、620 nm ピークの強度が最も強くなる。したがって、620 nm ピークを観測するには、400 nm で励起するのが最適である。

図 3(b)に 400 nm で励起したときの黄色真珠の蛍光スペクトルを示す。この場合には、620 nm ピークが観測される。灰色真珠やマベ<sup>5)</sup>の場合にも、同様な結果が得られた。また、シロチヨウガイ産真珠やアコヤガイ産真珠を 400 nm で励起しても、620 nm ピークは観測されなかった。したがって、620 nm ピークが観測される真珠の母貝はクロチヨウガイかマベのどちらかである(ただし、クロチヨウガイ産白色真珠の中には、620 nm ピークが観測されないものもある)。

クロチヨウガイ産真珠においては、反射スペクトルに 700 nm のくぼみが観測されている<sup>8)</sup>。そこで、この 700 nm のくぼみが、クロチヨウガイとマベの判別に使えるかどうかを調べるために、両者の反射スペクトルを測定した。図 5 に、測定結果を示す。クロチヨウガイ産真珠においては、700 nm のくぼみが観測されるが、マベでは 700 nm のくぼみは観測されない。また、700 nm のくぼみは、シロチヨウガイ産真珠やアコヤガイ産真珠においても観測されな

い。したがって、反射スペクトルにおける 700 nm のくぼみが観測される真珠の母貝は、クロチョウガイである。また、反射の 700 nm のくぼみが観測されず、蛍光の 620 nm ピークが観測される真珠の母貝は、マベである。

次に、620 nm ピークが何に起因するかを検討した。図 4 に示したように、620 nm ピークに対する励起スペクトルは、400 nm にピークをもつ。このことば、620 nm に蛍光ピークを示す物質は、400 nm に吸収ピークをもつことを示唆している。そこで、400 nm の吸収ピークが実際に存在するかどうかを調べた。クロチョウガイ貝殻真珠層を、 $\text{Na}_2\text{EDTA}$ (エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム塩)で脱灰(炭酸カルシウムを溶解)した液の吸収スペクトルを測定し、400 nm に吸収ピークを確認した<sup>6)</sup>。

蛍光および吸収ピーク波長から考えると、この物質は、ポルフィリン<sup>9)</sup>であると思われる。クロチョウガイとマベの貝殻に、ポルフィリンが含まれていることは、すでに報告されている<sup>10)</sup>。また、蛍光の過渡特性から求めた 620 nm ピークの蛍光寿命は約 12 ns であるが<sup>5, 6)</sup>、この値は、既報値 11 ns<sup>11)</sup>に近い。

反射スペクトルにおける 700 nm のくぼみの起源は、現在のところ、不明である。

#### 4.2 シロチョウガイとアコヤガイ<sup>4,5)</sup>

前節において、クロチョウガイとマベを他の母貝から判別するには、400 nm の光で励起するのが最適であることを述べた。この結果から考えると、400 nm 励起でシロチョウガイとアコヤガイの判別も可能であれば測定回数が少なくすむので、その可能性を調べた。

図 6(a)に 400 nm で励起したときのシロチョウガイ産真珠とアコヤガイ産真珠の蛍光スペクトルを示す。この場合には、スペクトルの違いはわずかしかないので両者の判別は困難である。窒素レーザー励起(励起波長 337 nm)の場合には、図 2 に示したように、両者のスペクトルが明白に異なっていた。そこで、分光蛍光光度計の励起波長を 340 nm に変更して蛍光スペクトルを測定した。

図 6(b)に 340 nm 励起の蛍光スペクトルを示す。この場合は、スペクトルに違いが現れている。ところが、シロチョウガイ産真珠については、励起光のすその部分がかなり重なっており、スペクトルの形は本来の形ではないので、両者のスペクトルの違いが母貝の違いによると断定することはできない。したがって、分光蛍光光度計を用いたのでは、シロチョウガイとアコヤガイの判別は困難であり、窒素レーザーを用いる必要がある。

図 7 最上段に、シロチョウガイ産真珠(破線)とアコヤガイ産真珠(実線)の蛍光スペクトルを示す。蛍光ピーク波長は真珠の色に依存しているが、シロチョウガイ産真珠の蛍光ピーク波長は、常にアコヤガイ産真珠の蛍光ピーク波長よりも短い。このピーク波長の違いを利用して、両者を判別できる。

この違いが何に起因するかを調べるために、両者のコンキオリン(貝殻真珠層の  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  脱灰不溶物)の蛍光スペクトルを測定した。図 7 の 2 段目に示すように、シロチョウガイ・コンキオリン(破線)の蛍光ピーク波長は、アコヤガイ・コンキオリン(実線)の蛍光ピーク波長よりも短い。また、コンキオリン 7%とアラゴナイト粉末 93%(重量%)を混合した試料の蛍光スペクトルは、真珠のスペクトルによく似ている。したがって、シロチョウガイとアコヤガイ

の蛍光ピーク波長の違いはコンキオリン成分の違いによると考えられる。また、蛍光の時間分解スペクトル測定も行ない、蛍光寿命に波長依存性があることを見いだした<sup>5)</sup>。

これらの結果は、コンキオリンを、大きく二つの成分に分けることができることを示している。短波長(約 470 nm 以下)の蛍光を示す成分は蛍光寿命が短く(約 4 ns)、シロチョウガイ産真珠に多く含まれている。一方、長波長(約 500 nm 以上)の蛍光を示す成分は蛍光寿命が長く(約 5 ns)、アコヤガイ産真珠に多く含まれている。このように考えると、シロチョウガイ産真珠の蛍光ピーク波長が、アコヤガイ産真珠の蛍光ピーク波長よりも短いことを説明できる。

ところで、商品として流通している真珠は、人工的に処理されている場合が少なくない。処理法としては、線照射、漂白、熱処理などがあるが、これらの処理によって、真珠中のたんぱく質が変質することが知られている<sup>12)</sup>。シロチョウガイとアコヤガイの判別は、たんぱく質(コンキオリン)の性質の差異を利用したものであるので、人工処理した真珠が判別可能であるかどうかを検討した。

図 8 に、線照射(<sup>60</sup>Co で、 $2.6 \times 10^3$  C/kg( $10^7$  R)照射)、漂白(過酸化水素使用)、熱処理、硝酸銀処理したアコヤガイ産真珠の蛍光スペクトルを示す。人工処理をほどこすと、長波長側の蛍光が弱くなる。一方、シロチョウガイ産真珠の蛍光スペクトルは、これらの処理によってあまり変化しない<sup>4)</sup>。したがって、処理後のアコヤガイ産真珠のスペクトルは、シロチョウガイ産真珠のスペクトルに似てくるので、判別が困難になる。

## 5. む す び

蛍光スペクトルと反射スペクトルによる 4 種類の真珠の母貝鑑別方法を述べた。これらの真珠は以下のようにして判別できる。

- 1) シロチョウガイ産真珠は 620 nm の蛍光ピークと 700 nm の反射くぼみを示す。
- 2) マベは 620nm の蛍光ピークを示すが、700 nm の反射くぼみは示さない。
- 3) シロチョウガイ産真珠とアコヤガイ産真珠は 620 nm ピークも 700 nm のくぼみも示さない。シロチョウガイ産真珠は 440~450 nm に蛍光ピークを示し、アコヤガイ産真珠は 460~490 nm に蛍光ピークを示す。ただし、人工的に処理した場合は判別が困難である。

最後に、この問題を示唆し、興味を向けてくださった真珠科学研究所の小松博氏に感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) 和田浩爾: 真珠 - そのできる仕組みと見分け方(全国宝石学協会, 東京, 1982).
- 2) S. W. Wise: *Eclogae Geologicae Helveticae* **63** (1970) 775.
- 3) 堀口吉重: 日本水産学会誌 **25** (1959) 392.
- 4) T. Miyoshi, Y. Matsuda and H. Komatsu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) 1606.
- 5) T. Miyoshi, Y. Matsuda and H. Komatsu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 578.
- 6) T. Miyoshi, Y. Matsuda and H. Komatsu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 1069.
- 7) 和田浩爾: 表面 **24** (1986) 648.
- 8) 小松 博, 赤松 蔚: 宝石学会誌 **5** (1979) No.4 別冊, 3.
- 9) J. E. Falk: *Porphyrins and Metallo-porphyrins* (Elsevier, Amsterdam, 1964) p.87.
- 10) R. Tixier: *Ann. L'Inst. Oceanographique* **22** (1945) 343.
- 11) 尾上義明, 平木敬三, 西川泰治: 分析化学 **31** (1982) 169.
- 12) H. Hatano and S. Ganno: *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **41** (1963) 83.

## 図の説明

- 図 1 養殖真珠の断面構造模式図。ただし、有機物層は、常に存在するとは限らない。
- 図 2 各種真珠およびマベ貝殻真珠層の蛍光スペクトル。励起源は窒素レーザー(励起波長は 337.1 nm)ピーク強度は、規格化している。
- 図 3 クロチョウガイ産黄色真珠の蛍光スペクトル。分光蛍光光度計によって測定。励起波長は 337 nm (a)と 400 nm (b)。ピーク強度は、規格化している。
- 図 4 クロチョウガイ産黄色真珠の励起スペクトル。分光蛍光光度計によって測定。観測波長を 620 nm に固定し、励起波長を走査。横軸は励起波長。
- 図 5 クロチョウガイ産黄色真珠、クロチョウガイ貝殻真珠層(黒色)、マベ貝殻真珠層(金茶色)の反射スペクトル。
- 図 6 シロチョウガイ産白色真珠(破線)とアコヤガイ産白色真珠(実線)の蛍光スペクトル。分光蛍光光度計によって測定。励起波長は 400 nm (a)と 340 nm (b)。ピーク強度は、規格化している。
- 図 7 真珠(黄色)、コンキオリン、コンキオリン・アラゴナイト混合物、アラゴナイトの蛍光スペクトル。破線がシロチョウガイ、実線がアコヤガイ。励起源は窒素レーザー。ピーク強度は、規格化している。
- 図 8 線照射、漂白、熱処理、硝酸銀処理したアコヤガイ産真珠の蛍光スペクトル。励起源は窒素レーザー。ピーク強度は、規格化している。

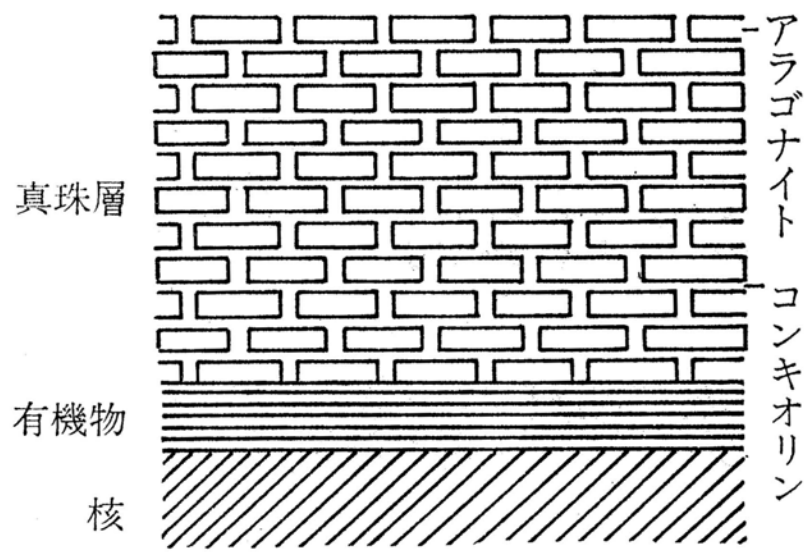


図 1



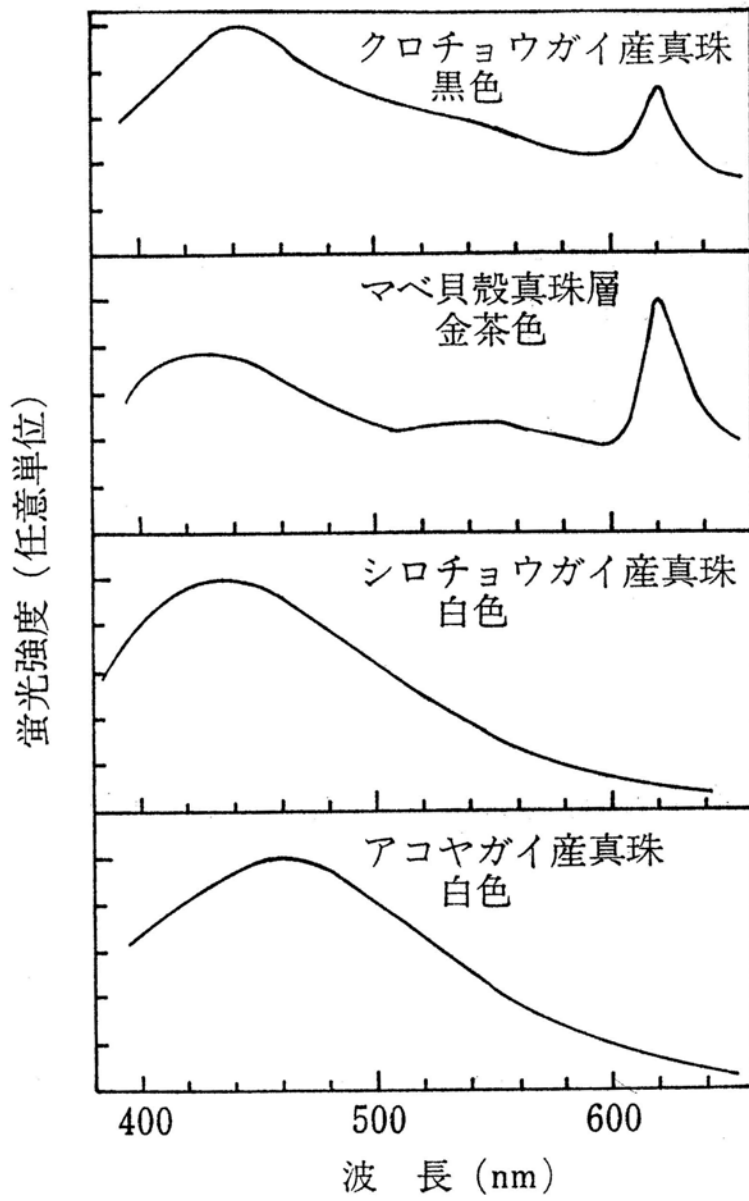


図 2

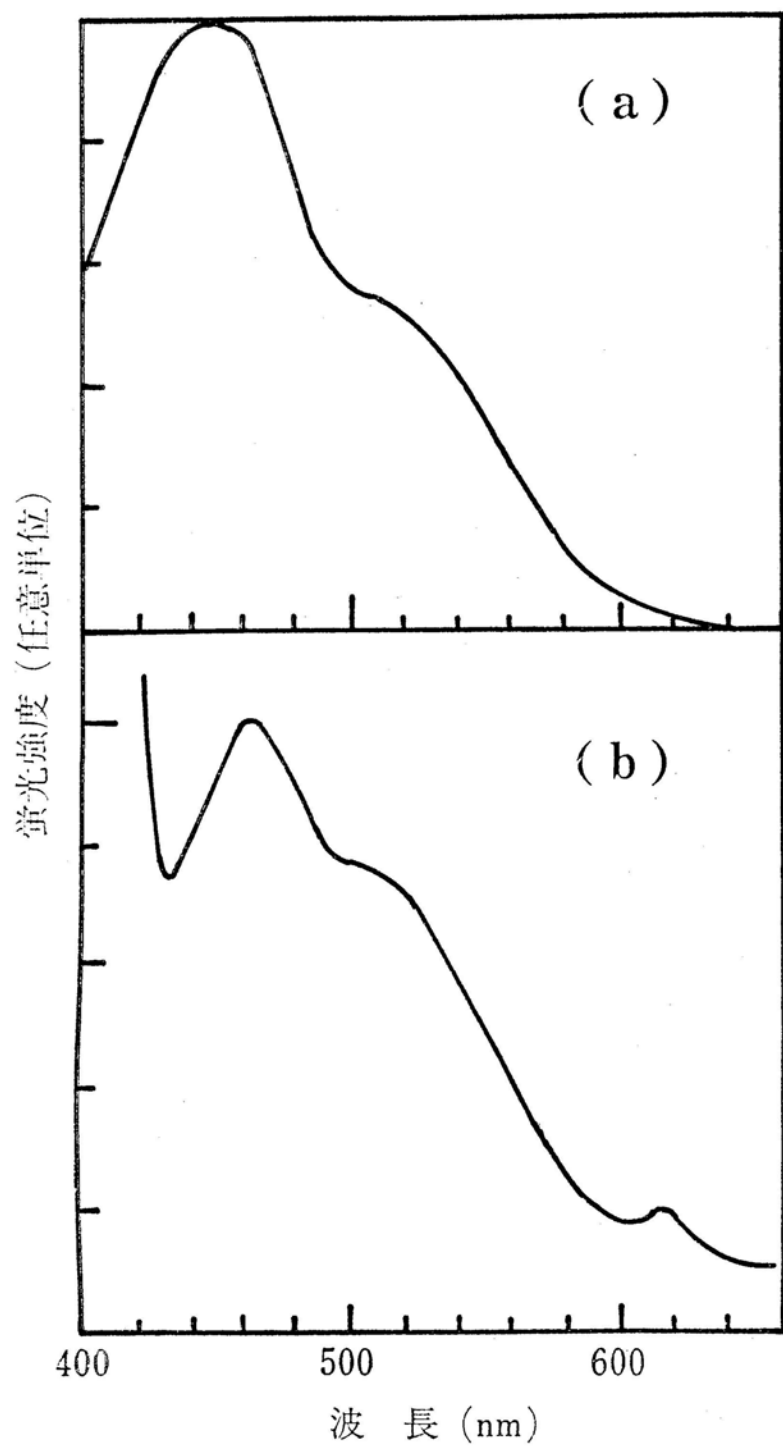


图 3

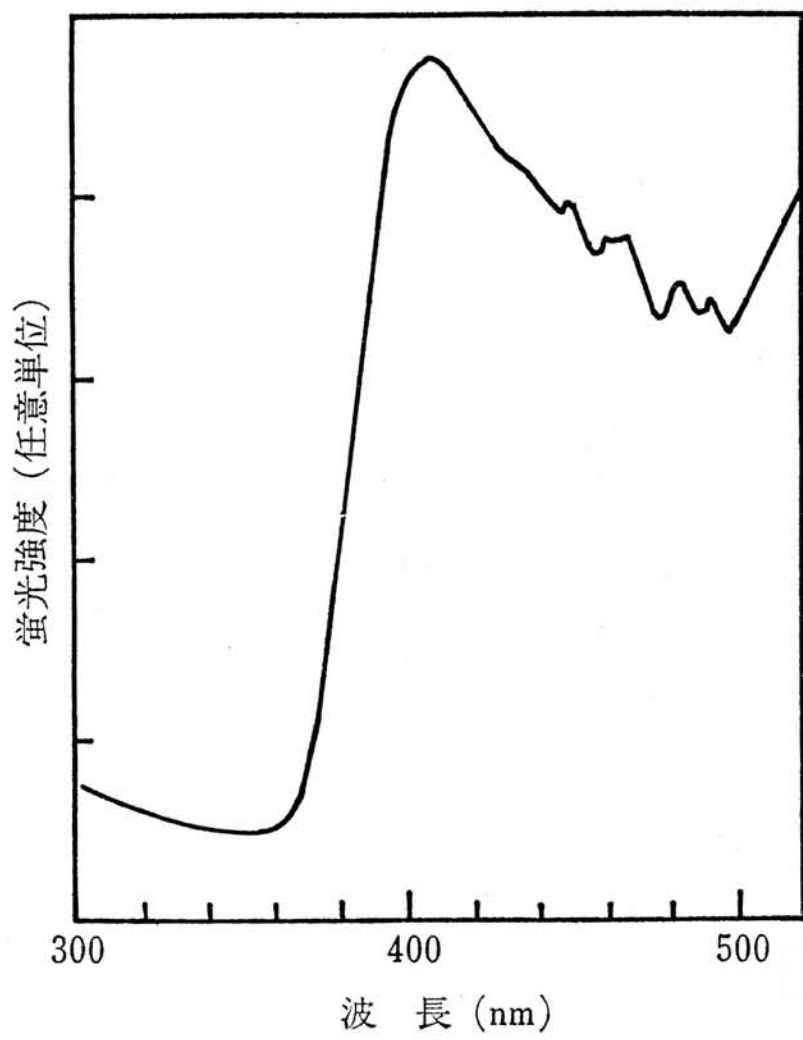


図 4

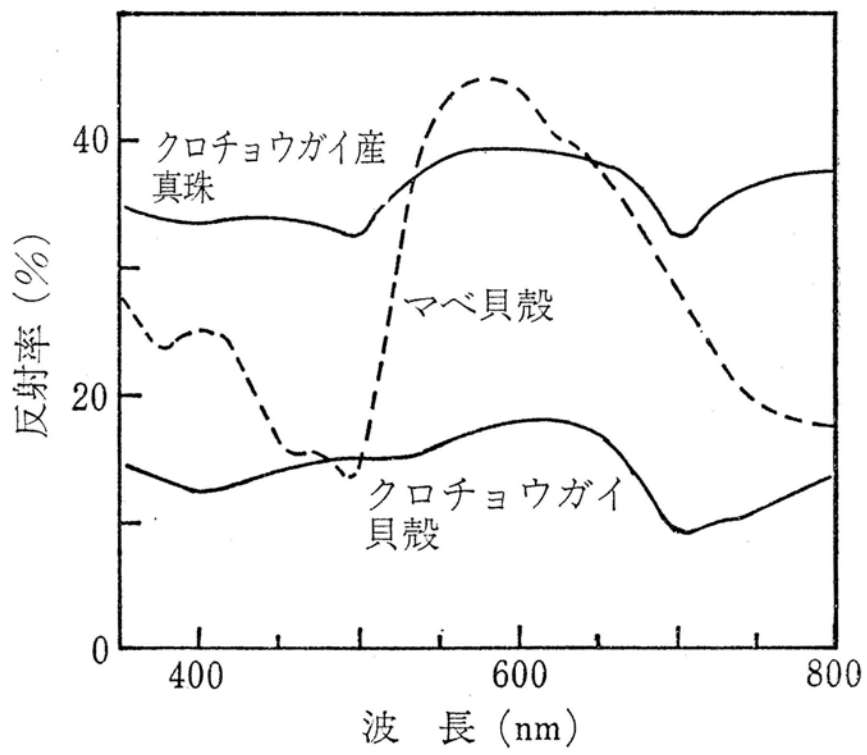


図5

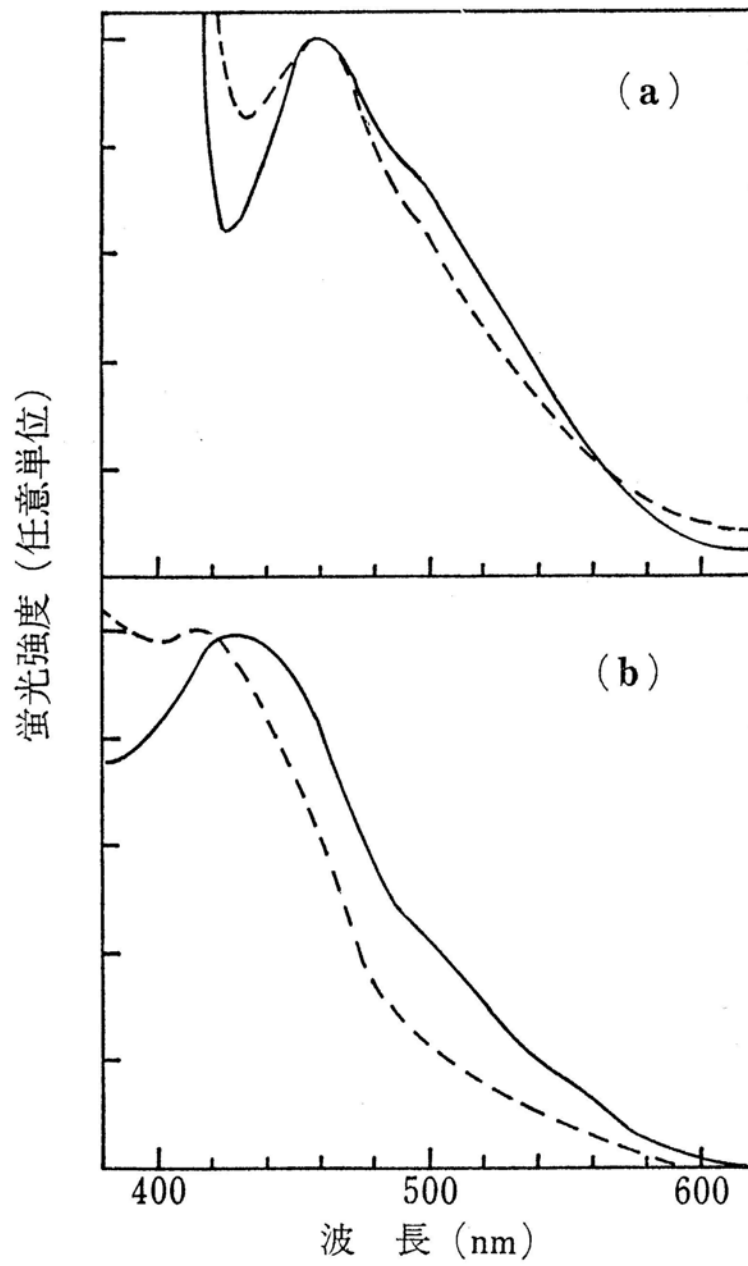


図 6

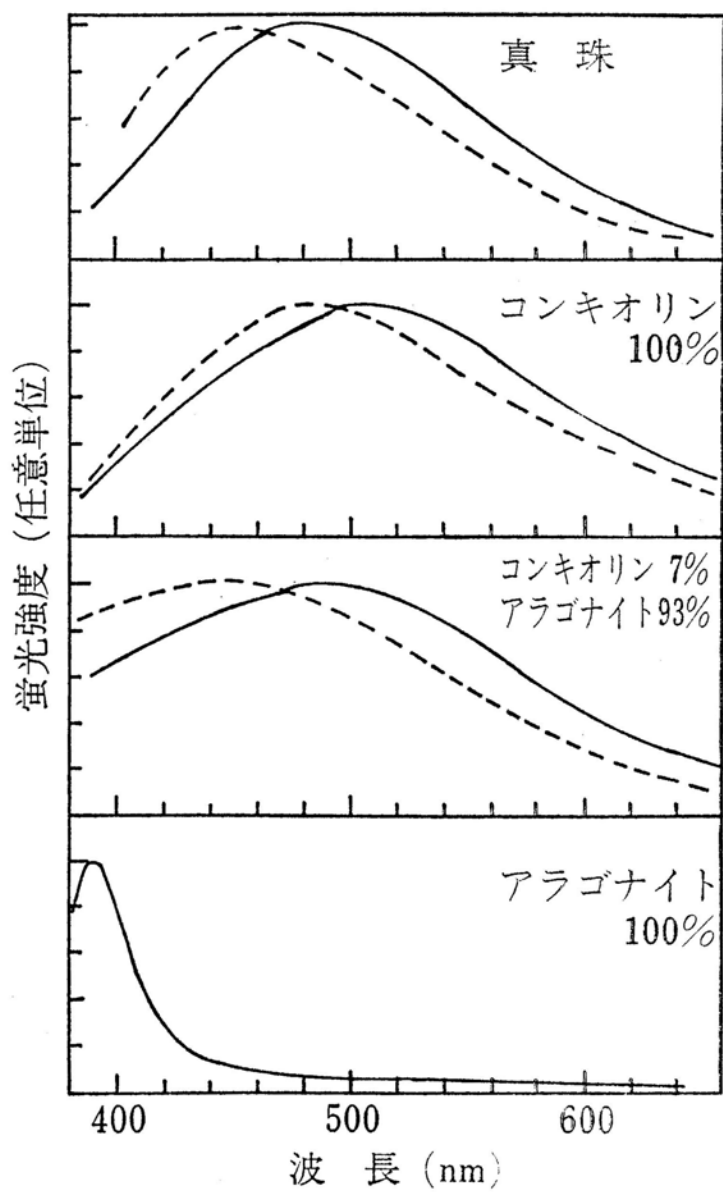


図 7

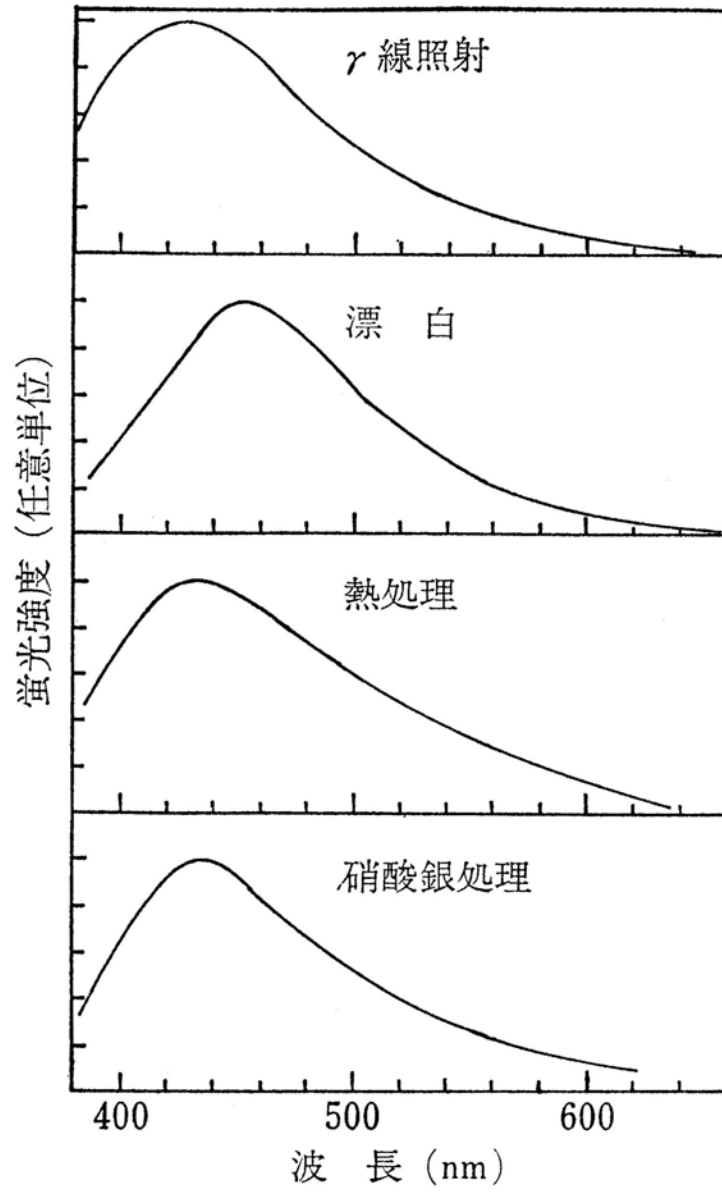


图 8