

原著論文

## 非破壊で真珠層結晶層厚を計測したピース貝と真珠の特徴

小田原和史<sup>\*1</sup>・尾崎良太郎<sup>\*2</sup>・高木基裕<sup>\*3</sup>Characterizing the utility of pearl oysters, *Pinctada fucata*, for piece-oysters and akoya pearls, by measuring nacreous elemental lamina thickness nondestructively

Kazushi ODAWARA, Ryotaro OZAKI, and Motohiro TAKAGI

We investigated whether the utility of sacrificed pearl oysters, *Pinctada fucata*, for grafting (piece-oysters) could be gauged by determining the thickness of the nacreous elemental lamina (TNEL) and interference colors. We also investigated the relationship between TNEL and the commercial value of pearls, as well as the relationship between the TNEL of piece-oysters and that of pearls. The reflected spectra of the shell nacreous and the pearls were acquired within the wavelength region of 400 to 1700 nm. TNELs were calculated using the following equation:  $2d\mu\cos\theta = n\lambda$  ( $\mu$ : refractive index,  $d$ : TNEL,  $\theta$ : refracting angle,  $\lambda$ : peak of wavelength of reflected rays,  $n$ : 1, 2, 3). It became clear that interference color could not indicate the TNEL because different TNELs repeatedly showed the same interference color. When considering the commercial value of pearls, that of pearls with an average TNEL of 304 nm was 0.26 times lower than those with an average of 372 nm. The TNEL of pearls were significantly larger in the large TNEL piece-oysters group. TNEL can be an effective indicator for piece-oysters and for akoya pearls.

キーワード：ピース貝, アコヤガイ真珠, 真珠層結晶層厚, 干渉色

2015年12月25日受付, 2016年11月14日受理

アコヤガイ *Pinctada fucata* の養殖真珠は、アコヤガイ(母貝)の体内に、ピースと呼ばれる別のアコヤガイ(ピース貝)の外殻膜小片と真珠核を挿入し(挿核手術)、適宜掃除を行いつつ7か月~1年8か月間海面に垂下して生産される。このアコヤガイ真珠の品質を決定する要素には、大きさ、形状、キズの有無、真珠層の厚さ(巻き)、色彩などがあり、色彩は実体色と干渉色に大別される(岩永ら2008)。実体色は真珠層に含まれる黄色色素による色であり、干渉色は真珠表層のアラゴナイト結晶による光の干渉によって生じる色である。真珠層は、アラゴナイト型炭酸カルシウムの結晶層とコンキオリンと呼ばれる薄い有機質シートが交互に積み重なった層状構造をしており(和田1991)、この層状構造により光の干渉を生

じる。干渉色の強い商品真珠は、頭頂部付近に赤の干渉色が多く出るR系、赤と緑が出るRG系、緑が出るG系の3種類に分類され、層状構造の厚さ(結晶層厚)はそれぞれ0.33 $\mu\text{m}$ 、0.36 $\mu\text{m}$ および0.44 $\mu\text{m}$ と報告されている(小松ら2014)。白色系真珠の干渉色はピンク系がグリーン系よりも商品価値が高いと言われているものの(小松2006、岩永ら2008)、真珠の結晶層厚と商品価値の関係に関する調査はこれまでに行われていない。また、ピース貝の貝殻真珠層内面の色が、 $L^*a^*b^*$ 表色系\*で赤みを示す $a^*$ (値)の高い個体を使用すると、ピンク系の干渉色を示す真珠の割合は増加することが示唆されている(岩永ら2008)。アコヤガイの貝殻真珠層内面の色は、赤、黄、緑など種々の色彩を伴った光沢色を放つと

\*1 愛媛県農林水産研究所水産研究センター

\*2 愛媛大学大学院理工学研究科

\*3 愛媛大学南予水産研究センター

連絡先: 〒790-8566 愛媛県松山市樽味3-5-7

Tarumi Branch, South Ehime Fisheries Research Center, Ehime University, 3-5-7 Tarumi, Matsuyama, Ehime 790-8566, Japan.

takagi@agr.ehime-u.ac.jp

言われているもの（和田 1991），貝殻真珠層の結晶層厚と干渉色の関係に関する調査はこれまでに行われていない。

真珠の結晶層厚と商品価値の関係やピース貝貝殻真珠層の結晶層厚と干渉色の関係を調査するためには，貝殻真珠層や真珠について，その断面の結晶層厚を測定する必要がある。しかし，結晶層厚を測定するために走査型電子顕微鏡（SEM）を用いると，検体の処理に時間と手間がかかることに加え，商品価値の高い真珠を破壊する必要がある，これらが研究を進みにくくしている原因だと考えられる。

真珠層は可視光波長程度の薄層の重なりにより構成されるため，一定方向から光を照射しその反射光を観測すれば，干渉の結果特定の波長で分光反射率が高まり，その波長から結晶層厚を計測できることが報告されている（内田・上田 1947，和田 1962）この分光反射率から結晶層厚を計測する方法をピース貝貝殻真珠層および真珠に用いることにより，真珠層の結晶層厚を非破壊で計測し，ピース貝や真珠の結晶層厚と干渉色の関係や，結晶層厚と真珠の品質に関する定量的な研究が可能になると考えられる。本研究では，分光反射率から結晶層厚を計測する方法（内田・上田 1947）の実施方法を詳説すると共に，その方法を応用してピース貝貝殻真珠層の結晶層厚と干渉色の関係，真珠の結晶層厚と商品価値の関係およびピース貝貝殻真珠層の結晶層厚と真珠の結晶層厚との関係を明らかにしたのでここで報告する。

## 材料と方法

**結晶層厚の非破壊計測法** 本計測法は，既存の光の反射率測定システムを用いて，ピース貝貝殻真珠層と真珠における光の分光反射率を測定し，干渉によって反射率曲線が極大を示す光の波長から結晶層厚を計算する方法である。

**光の反射率の測定システム** 光の反射率の測定システムを写真 1 に示す。偏光顕微鏡（ECLIPSE50iPOL 株式会社ニコン製）にユニバーサル反射照明装置 LV-UEPI-N を取り付けて反射型顕微鏡とした。顕微鏡の光源は 12V50W のハロゲンランプ LV-HL50W を用い，光源用の電源ユニットは MODEL TI-PS100W/A（株式会社ニコン製）を用いた。対物レンズは倍率 5x のレンズ（LU Plan FLUOR EPI 5x 開口数 0.15）を用いた。顕微鏡の C マウントにアダプターを取り付け，光ファイバーで分光器と接続した。なお，光ファイバー取り付け用アダプターには結像用のレンズは入っていない。この顕微鏡の照明は同軸落射照明であり，光源からの光が対物レンズ

を通して試料に照射され，レンズに向かって反射した光のみが光ファイバーを通して分光器にて捕捉される。なお，分光器には，400nm から 900nm まで StellarNet Inc. 製 Blue Wave-VIS 型（スリット幅 25 $\mu$ m）を用い，900nm から 1,700nm まで Stellar Net Inc. 製 InGaAs512-LT16 型（スリット幅 25 $\mu$ m）を用いた。光の反射率の測定システムによる測定状況を写真 2 に示す。測定に際し，スライドガラスに両面テープを貼付し，その上に真珠または左殻外面を押し当てて固定した。検体の分光反射率は，反射率計算ソフト Spectrawiz Spectrometer OS v5.3（StellarNet Inc. 製）を用いて，ミラーの分光反射率を 100%，暗黒下における分光反射率を 0% と設定して測定した。

**結晶層厚の計算方法** 分光反射率の測定では，反射率曲線の極大がいくつかの波長で認められ，それらの波長から結晶層厚を求めた。反射率曲線の極大は真珠層結晶層での干渉により生じるとされ，反射率曲線の極大における光の波長と結晶層厚には  $2d\mu\cos\theta = n\lambda$ （ただし， $\mu$ : 屈折率， $d$ : 結晶層厚， $\theta$ : 屈折角， $\lambda$ : 光の波長， $n$ : 1,2,3 $\cdots$ ）の関係式が報告されている（内田・上田 1947）。この関係式において，真珠層構成結晶層の主な構成要素であるアラゴナイト結晶層の代表的屈折率は 1.68 である（小松・鈴木 2004）。また，本試験で用いた光の反射率の測定システムでは屈折角は 0 $^\circ$  となる。この関係式では， $d$  の値が一定でも  $n$  の値に応じて  $\lambda$  は複数存在する。 $d$  の値が一定の場合， $n = 1$  における光の波長を  $\lambda_1$ ， $n = 2$  における光の波長を  $\lambda_2$ ， $n = 3$  における光の波長を  $\lambda_3$  とすると，関係式の右辺は  $1 \times \lambda_1 = 2 \times \lambda_2$  となるため  $\lambda_2 / \lambda_1 = 1 / 2$  であり， $1 \times \lambda_1 = 3 \times \lambda_3$  となるため  $\lambda_3 / \lambda_1 = 1 / 3$  である。 $d$  の値が一定の場合に  $\lambda_2 / \lambda_1 = 1 / 2$ ， $\lambda_3 / \lambda_1 = 1 / 3$  となることを踏まえ，光の反射率の測定システムで読み取った，反射率曲線における反射極大の光の波長について，仮に，最も大きい波長を  $\lambda_1'$ ，その次に長い波長を  $\lambda_2'$ ，その次に長い波長を  $\lambda_3'$  として  $\lambda_2' / \lambda_1'$  および  $\lambda_3' / \lambda_1'$  を計算した。 $\lambda_2' / \lambda_1'$  がほぼ  $1 / 2$ ， $\lambda_3' / \lambda_1'$  がほぼ  $1 / 3$  とみなせる時， $\lambda_1' = \lambda_1$ ， $\lambda_2' = \lambda_2$ ， $\lambda_3' = \lambda_3$  であると推測し，関係式に代入して結晶層厚を計算した。

**結晶層厚の非破壊計測法の検証** ピース貝貝殻真珠層の結晶層厚における非破壊計測法の検証をおこなうため，ピース貝として市販されたアコヤガイ 1 歳貝 2 種類（市販 X，市販 Y）各 180 個体を 2012 年 7 月に開設した。市販 X は全重量  $29.7 \pm 3.0$ g（平均値  $\pm$  標準偏差），市販 Y は全重量  $24.6 \pm 2.4$ g であった。全ての供試貝の左殻真珠層を非破壊計測法により 1 回ずつ測定した。左殻の測定部位は，光の反射が強く表れる貝殻真珠層内面の縁辺部のうち，貝殻真珠層内面において背縁から腹縁の最

\*1 L\*a\*b\* 表色系は JISZ8729 において規格化された表色系であり，L\*（値）は明度を，a\*（値），b\*（値）は色度を表し，a\*（値）がプラスで赤色，マイナスで緑色，b\*（値）がプラスで黄色，マイナスで青色を表す。

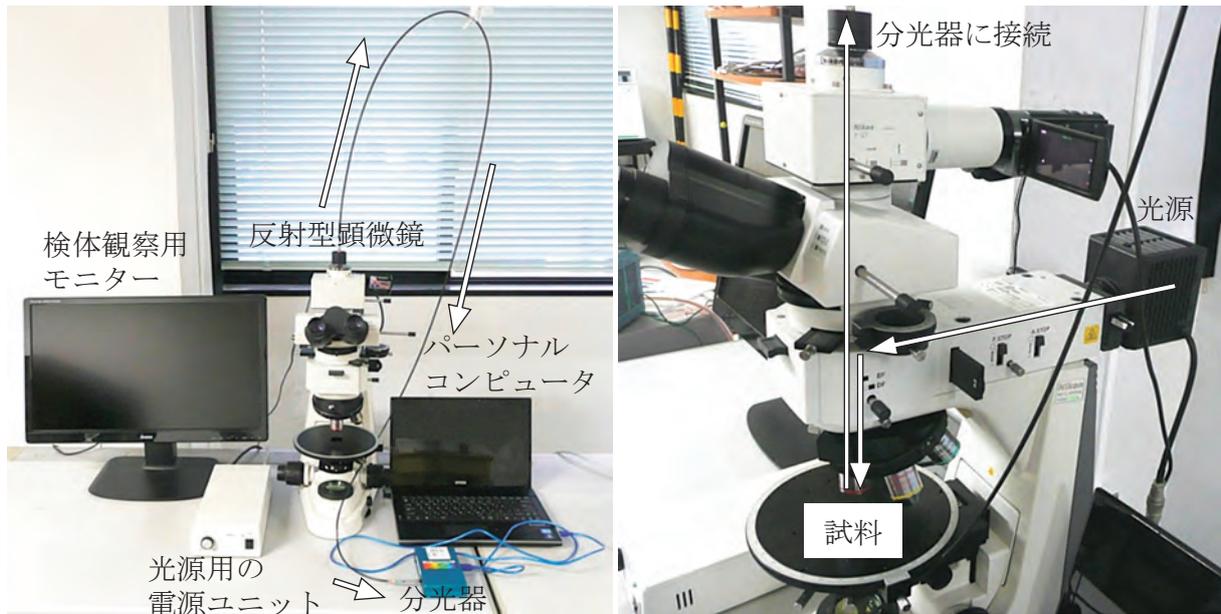


写真1. 光の反射率の測定システム  
写真左はシステムの全景、写真右は顕微鏡の側面、矢印は光源から分光器までの光の流れを示す

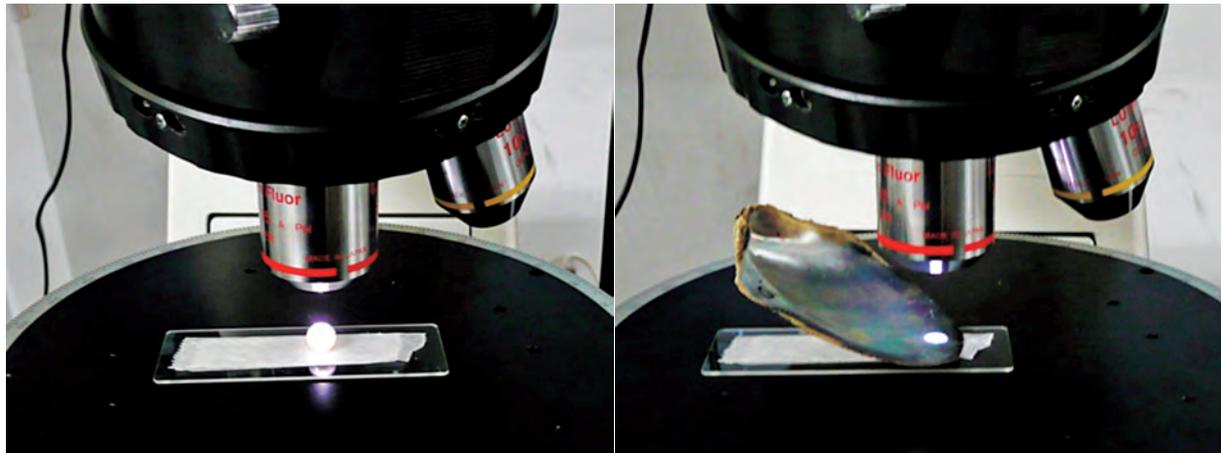


写真2. 写真2. 光の反射率の測定システムによる測定状況  
写真左は真珠、写真右は貝殻真珠層を測定している

大の長さ上における、稜柱層と真珠層の境界から真珠層側へ約5mm移動した場所と定めた(写真3)。本法によって結晶層厚を計測した360個体の左殻の中から、結晶層厚のそれぞれ異なる6個体をハンマーで割り、貝殻真珠層内面の表層側から0.07mm以内において、真珠層構成結晶層が20～30層含まれている貝殻真珠層内面の表層側の断面写真をSEM(S-3100H, 日立製作所製)により貝殻1個体につき1枚撮影した。各々の断面写真における結晶層厚の平均値をSEMによる結晶層厚とした。

非破壊計測法によって同じ貝殻真珠層を複数回計測した際に、どの程度結晶層厚にばらつきが生じるかを把握するため、残り354個体の左殻の中から結晶層厚の異なる6個体(貝殻I～VI)を選び、はじめに写真2のとおり貝殻を固定し、写真3で示した場所を3回計測した。その後計測毎に設置し直して、さらに同じ貝殻で異なる2か所を1回ずつ計測した。

非破壊計測法によって結晶層厚を計測する際、計測値が真珠層の実体色である黄色によって影響されるかを把握するため、白色および黄色の硬化塩化ビニール板(サンデーシート, アクリサンデー株式会社製, 厚み0.5mm, 色番200および600)を非破壊計測法で計測した。

真珠の結晶層厚における非破壊計測法の検証を行うため、まず、計測用の真珠を生産した。2013年7月に、愛媛県宇和島市津島町の真珠業者に依頼し、直径7.42mmの真珠核を母貝のふくろ(和田1969)と呼ばれる腸管う曲部側の生殖巢内に1個ずつ計490個を移植して、その後同一の筏で養殖した。母貝、ピース貝はそれぞれ同一系群を使用した。2014年2月に217個の真珠を浜揚げし、そのうちシミやキズの認められない1級真珠を65個選んだ。これらの真珠を非破壊計測法で計測し、結晶層が薄い群(～約330nm)、中程度の群(約330nm～約380nm)、厚い群(約380nm～)の3つに約1/3

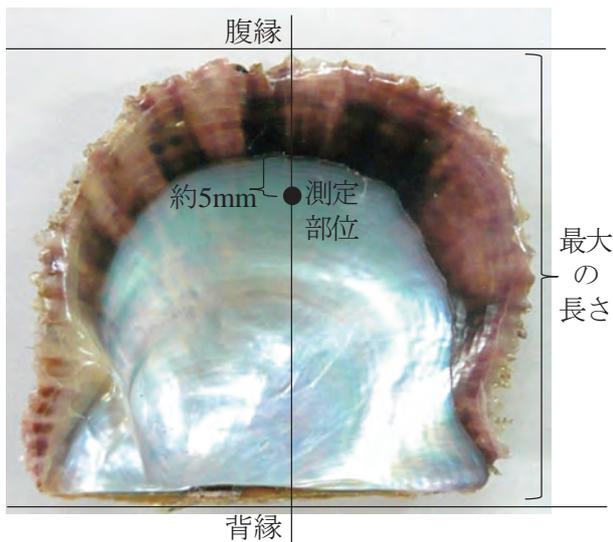


写真3. 貝殻の測定部位

ずつ分類した。後述の方法により、各群の真珠から5個ずつ合計15個の評価用真珠を取り除いた残りの各群のうち、2個ずつ合計6個の真珠を無作為に取り出してハンマーで割り、真珠表面から0.07mm以内における結晶層厚を、貝殻真珠層の結晶層厚と同様にSEMで測定した。

非破壊計測法によって同じ真珠を複数回計測した際に、どの程度結晶層厚にばらつきが生じるかを把握するため、結晶層が薄い群、中程度の群および厚い群から真珠を各2個の合計6個（真珠Ⅰ～Ⅵ）選び、はじめに写真2のとおり真珠を固定して3回計測した。その後、計測毎に無作為に転がしたのち設置し直して、さらに同じ真珠で異なる2か所を1回ずつ計測した。

**貝殻真珠層の結晶層厚と干渉色の調査** 非破壊計測法の検証で用いた12個体を除く残り348個体の左殻の中から、結晶層の最も厚い個体と最も薄い個体を含む合計10個体を検体に用いた。貝殻真珠層の干渉色を測定する際に、貝殻真珠層外面の稜柱層が貝殻真珠層内面の干渉色に与える影響を排除するため、測定部位の外面側にある稜柱層をマイクログラインダー（モニタージェット 浦和工業株式会社製）を用いて削り取った。分光測色計（CM-700d, コニカミノルタ株式会社製）で貝殻真珠層内面のL\*a\*b\*表色系におけるa\*（値）とb\*（値）を測定した。測定に際し測定径を直径3mm、受光光学系を正反射光を含む条件とした。これら10個体の貝殻真珠層内面の干渉色を写真撮影するため、内面側を上にして黒色の布の上に置き、屋内の昼白色蛍光灯（FLR40S・N/M, 三菱電機株式会社製）が点灯している条件下において、フラッシュを用いずにデジタルカメラ（DMC-TZ3, 松下電器産業株式会社製）で撮影した。

**真珠の結晶層厚と商品価値の調査** 非破壊計測法の検証で生産した65個の真珠から、3種類×各5個の評価用真珠を選んだ。まず、各真珠の直径をノギスで測定し（渥美2014）、各真珠の重量を測定した。真珠の結晶層厚と商品価値の調査を行う際、一般的に真珠の価値に影響を及ぼすとされている（岩永ら2008）真珠の巻きについて、その差による影響を可能な限り小さくするため、結晶層が薄い群、中程度の群および厚い群の各群から直径が約8.00mmの真珠を各5個選び出し、結晶層の薄い方からそれぞれ、評価用真珠S、MおよびLとした。これらの色について分光測色計を用いて真珠のL\*a\*b\*値を測定した。なお測定に際し、測定径を直径3mm、受光光学系を正反射光を含む条件とした。目視による真珠の干渉色の評価は、小松ら（2014）に基づき（株）真珠科学研究所が真珠頭頂部付近に赤の干渉色が多く出るR系、赤と緑が出るRG系、緑が出るG系の3種類に判定した。また、一般的に真珠の価値に影響を及ぼすとされている（和田1969）真珠の実体色について、ホワイト系とクリーム系の2種類に判定した。3種類の評価用真珠の価値は、（社）日本真珠振興会に依頼し、同振興会に所属する真珠商社の鑑定士2名が共同で、1級真珠であることの再確認と1匁あたりの単価指数の算出を行った。単価指数とは単価の相対値のことであり、相場による影響を受けずに真珠の価値を表す指標のことである。ここでは、3種類の真珠のうち最も価値の高いものを100とした。

真珠の結晶層厚と商品価値の調査を行う際、真珠核と真珠層の間に形成される稜柱層が厚いほど真珠の価値が下がることが報告されていることから（Uchimura *et al.* 2011）、評価用真珠における稜柱層の影響を把握するため、各評価用真珠を樹脂（FRPポリバスト主剤 サンデーペイント株式会社製）で包埋したのち、精密切断機（Buehler Inc. 製）で真珠の中央を切断し、真珠核と真珠層の間に形成された稜柱層の厚さを顕微鏡（ECLIPSE1000, 株式会社ニコン製）を用いて200倍の倍率で4か所測定し平均した。

**養殖真珠調査** ピース貝貝殻真珠層の結晶層厚と真珠の結晶層厚との関係を把握するため、養殖された真珠を調査した（表1）。調査区は、愛媛県宇和島市津島町弓立（ゆだち）の真珠業者Aで養殖された真珠を調査区1、宇和島市三浦の真珠業者Bで養殖された真珠を調査区2とした。母貝は、調査区1では市販Sを、調査区2では市販Iを用いた。なお、市販SおよびIは、愛媛県内で2010年に交配され2011年に販売された母貝である。ピース貝は、各真珠業者が保有していた市販Xまたは市販Yの各30個を用いた。各真珠業者がアコヤガイのふくろに1個ずつ真珠核とピースを移植してその後養殖した。真珠核のサイズは調査区1で6.97mm、調査区2で7.27mmだった。使用したピース貝左殻の結晶層厚を非破壊計測法で計測した。浜揚げした全ての真珠につい

表 1. 真珠の養殖方法

調査区	母貝	ピース貝	挿核個数	挿核日	浜揚日
1	市販 S (2 歳貝)	市販 X (1 歳貝)	200	2012.5.18	2013.1.10
2	市販 I (2 歳貝)	市販 Y (1 歳貝)	250	2012.5.11	2013.1.15

て、真珠業者 B がシミ、キズおよび変形の程度を目視で判別し、商品価値のある真珠とない真珠に選別した。商品価値のある真珠の結晶層厚を非破壊計測法で計測した。データの統計解析は、ピース貝左殻真珠層の結晶層厚または真珠の結晶層厚について、マン・ホイットニ検定 (Mann-Whitney U-test) により 1 区と 2 区を比較した。

## 結 果

**非破壊計測法で計測した結晶層厚の検証** 貝殻サンプルの光の反射率について、計測した 6 個のうち、4 個の反射率を代表して表 2 および図 1 に示す。貝殻サンプル①では、880.5nm および 441.0nm に反射率曲線の極大が見られ、貝殻サンプル②では、1066.0nm および 556.0nm に、貝殻サンプル③では 1284.0nm、660.0nm および 444.5nm に、貝殻サンプル④では 1636.0nm、819.0nm および 550.0nm に反射率曲線の極大が見られた。各貝殻サンプルの  $\lambda_2' / \lambda_1'$  および  $\lambda_3' / \lambda_1'$  を計算したところ、 $\lambda_2' / \lambda_1'$  はほぼ  $1/2$ 、 $\lambda_3' / \lambda_1'$  はほぼ  $1/3$  とみなせたことから、 $\lambda_1' = \lambda_1$ 、 $\lambda_2' = \lambda_2$ 、 $\lambda_3' = \lambda_3$  と推測して結晶層厚を計算した。残り 2 個の貝殻サンプルと 6 個の真珠サンプルについても同様に計算し、非破壊計測法による結晶層厚と SEM による結晶層厚を比較した (図 2)。その結果、結晶層厚の非破壊計測法による結晶層厚と SEM による結晶層厚は類似していた。特に貝殻真珠層では、両者は強い正の相関関係を示し、点線で示した  $y = x$  の直線付近にあることが認められた。

非破壊計測法で同じ検体を複数回計測した際の結晶層厚を表 3 に示す。検体を固定して計測した場合、計測値は全て同じであった。これに対し、検体の異なる 3 か所をそれぞれ測定した場合、最大値と最小値の差で定義したばらつきが、貝殻においては  $6 \sim 19\text{nm}$ 、真珠におい

表 2. 反射率曲線の極大波長および推測された n

貝殻 サンプル NO.	反射率曲線の 極大波長 (nm)			極大波長の 比率		
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_1 / \lambda_1$	$\lambda_2 / \lambda_1$	$\lambda_3 / \lambda_1$
①	880.5	441.0		1.00	0.50	
②	1066.0	556.0		1.00	0.52	
③	1284.0	660.0	444.5	1.00	0.51	0.35
④	1636.0	819.0	550.0	1.00	0.50	0.34
	推測された n			1	2	3

ては  $2 \sim 44\text{nm}$  見られた。また、真珠では結晶層厚が大きくなるにつれてばらつきが大きくなる傾向にあった。

硬化塩化ビニール板の白色と黄色の分光反射率を図 3 に示す。硬化塩化ビニール板の黄色では白色と同様に反射率曲線の極大は認められなかった。

**貝殻真珠層の結晶層厚と干渉色の調査** 貝殻サンプル 10 個の結晶層厚と色の関係を図 4 に示す。今回測定した貝殻真珠層のうち、結晶層の最も薄い  $258\text{nm}$  では  $a^*$  (値) プラス、 $b^*$  (値) マイナスを示し、結晶層厚が  $278\text{nm}$  では  $a^*$  (値) マイナス、 $b^*$  (値) マイナスを示した。結晶層厚が  $302\text{nm}$  および  $358\text{nm}$  では  $a^*$  (値) マイナス、 $b^*$  (値) プラスを示し、 $392\text{nm}$  では  $a^*$  (値) プラス、 $b^*$  (値) プラスを示した。 $405\text{nm}$  では再度  $a^*$  (値) プラス、 $b^*$  (値) マイナスを示した。さらに結晶層厚が  $424\text{nm}$  および  $449\text{nm}$  になると再度  $a^*$  (値) マイナス、 $b^*$  (値) マイナスを示し、 $476\text{nm}$  では再度  $a^*$  (値) マイナス、 $b^*$  (値) プラスを示した。結晶層の最も厚い  $505\text{nm}$  では再度  $a^*$  (値) プラス、 $b^*$  (値) プラスを示した。これにより、貝殻真珠層の結晶層厚が全く異なるにもかかわらず類似する色が 2 度発現した。また、写真によってもこれらの色は概ね確認された (写真 4)。

**真珠の結晶層厚と商品価値の調査** 評価用真珠を写真 5 に示す。評価用真珠の目視における色は、評価用真珠 S で主に赤色、評価用真珠 M で真珠外縁部はピンク色かつ中央部が青色、評価用真珠 L で主に緑色であった。評価用真珠の結晶層厚、直径、重量、 $a^*$  (値) および  $b^*$  (値)、真珠核と真珠層の間に形成された稜柱層の厚さ、専門家の評価による実体色、干渉色および単価指数を表 4 に示す。結晶層厚は評価用真珠 S で  $304 \pm 16\text{nm}$ 、評価用真珠 M で  $372 \pm 10\text{nm}$ 、評価用真珠 L で  $430 \pm 28\text{nm}$  であった。直径はいずれも平均  $8.00\text{mm}$ 、重量はいずれも平均  $0.75\text{g}$  であった。分光測色計による  $a^*$  (値) および  $b^*$  (値) は、評価用真珠 S では  $a^*$  (値)  $-5.8 \pm 0.5$  (平均値  $\pm$  標準偏差)、 $b^*$  (値)  $2.7 \pm 1.6$  であり、評価用真珠 M では  $a^*$  (値)  $1.8 \pm 1.4$ 、 $b^*$  (値)  $2.3 \pm 2.2$  であり、評価用真珠 L では  $a^*$  (値)  $-1.3 \pm 1.8$ 、 $b^*$  (値)  $0.8 \pm 1.3$  であった。稜柱層の厚さは、評価用真珠 S で  $0.6 \pm 0.3\mu\text{m}$ 、評価用真珠 M で  $4.5 \pm 8.4\mu\text{m}$ 、評価用真珠 L で  $0.0 \pm 0.0\mu\text{m}$  であった。実体色は評価用真珠 M と L にホワイト系の真珠が 1 個ずつあり、残りは全てクリーム系であった。目視による真珠の干渉色の評価は、評価用真珠 S の 5 個は全て R 系、評価用真珠 M の 5 個は全て RG 系、評価用真珠 L の 5 個は全て G 系であった。真珠の価値は評価用真珠 M で最も高く、その単価指数を 100 とした場合、評価用真珠 L では 66、評価用真珠 S では 26 であった。

**養殖真珠調査** ピース貝貝殻真珠層と真珠の結晶層厚を

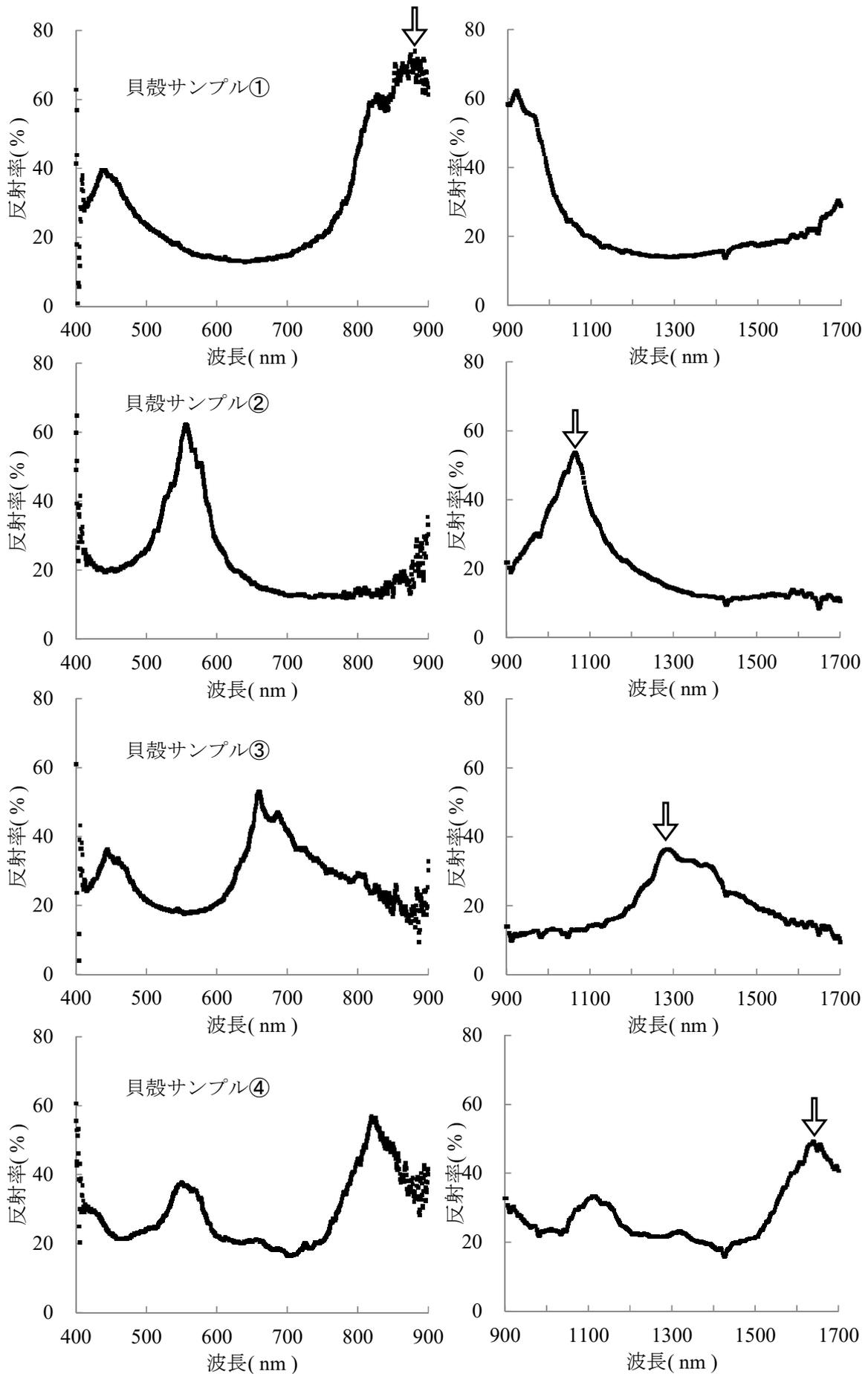


図1. 貝殻真珠層の分光反射率 左右の図の反射率は連続している 矢印は反射率曲線の極大のうち最も長い波長を示す

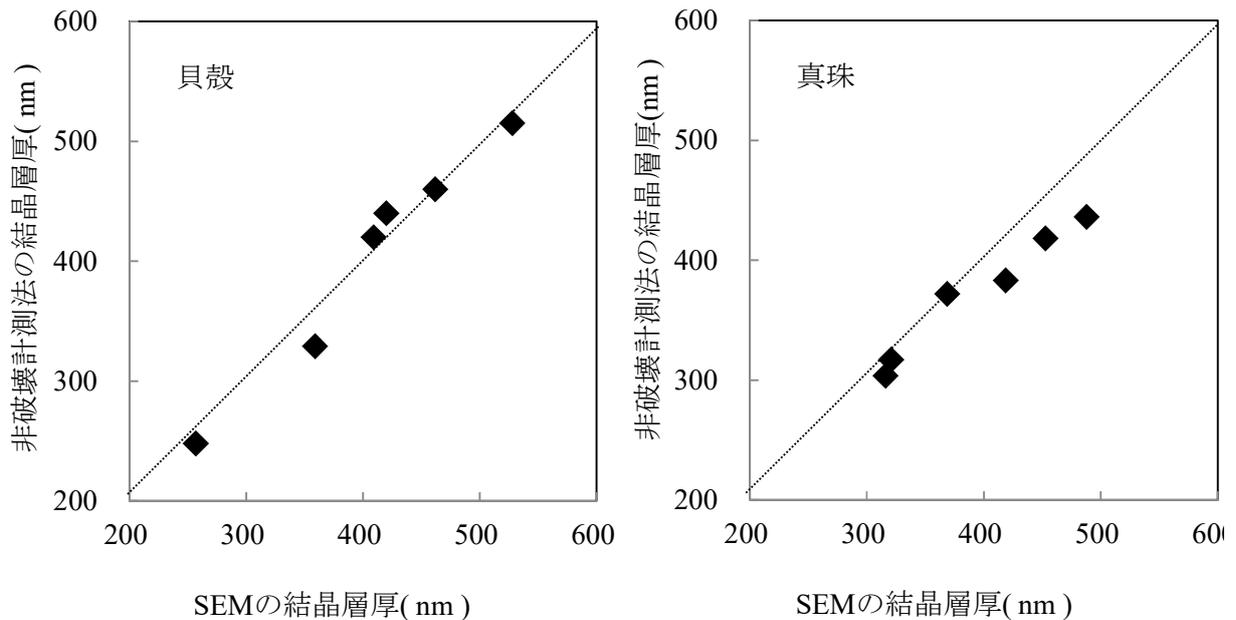


図 2. SEM の結晶層厚と非破壊計測法の結晶層厚

表 3. 非破壊計測法で同じ検体を複数回計測した際の結晶層厚

	計測値 (nm)				最大値-最小値 (nm)	平均値 (nm)
	試料を固定して計測			設置し直して計測		
	1	2	3	1	2	
貝殻 I	264	264	264	269	263	6
貝殻 II	270	270	270	271	263	8
貝殻 III	385	385	385	379	368	17
貝殻 IV	427	427	427	428	422	6
貝殻 V	440	440	440	440	427	13
貝殻 VI	453	453	453	472	460	19
					平均値	12
貝殻 I	310	310	310	312	311	2
貝殻 II	314	314	314	314	309	5
貝殻 III	355	355	355	373	373	18
貝殻 IV	365	365	365	399	397	34
貝殻 V	398	398	398	424	380	44
貝殻 VI	433	433	433	422	409	24
					平均値	21

図 5 に示す。ピース貝左殻真珠層の結晶層は、1 区の方が 2 区より有意に厚かった ( $p < 0.001$ )。養殖された真珠の結晶層は、1 区の方が 2 区より有意に厚かった ( $p < 0.001$ )。両区ともに、ピース貝左殻真珠層の結晶層よりも真珠の結晶層の方が薄かった。

## 考 察

本研究で用いた非破壊計測法では、400nm から 1,700nm までに現れる反射率曲線の極大における光の

波長について、その波長の比率から  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  と  $n$  を推測して結晶層厚を計測した (表 2)。計測した結晶層厚と SEM により実測した結晶層厚を比較したところ、非破壊計測法による結晶層厚と SEM による結晶層厚は類似していた (図 2)。特に貝殻真珠層では、両者の関係は点線で示した  $y = x$  の直線付近にあったことから、非破壊計測法を用いた結晶層厚の確かさが検証された。

真珠では、非破壊計測法による結晶層厚と SEM による結晶層厚は強い正の相関関係にあったものの、貝殻真

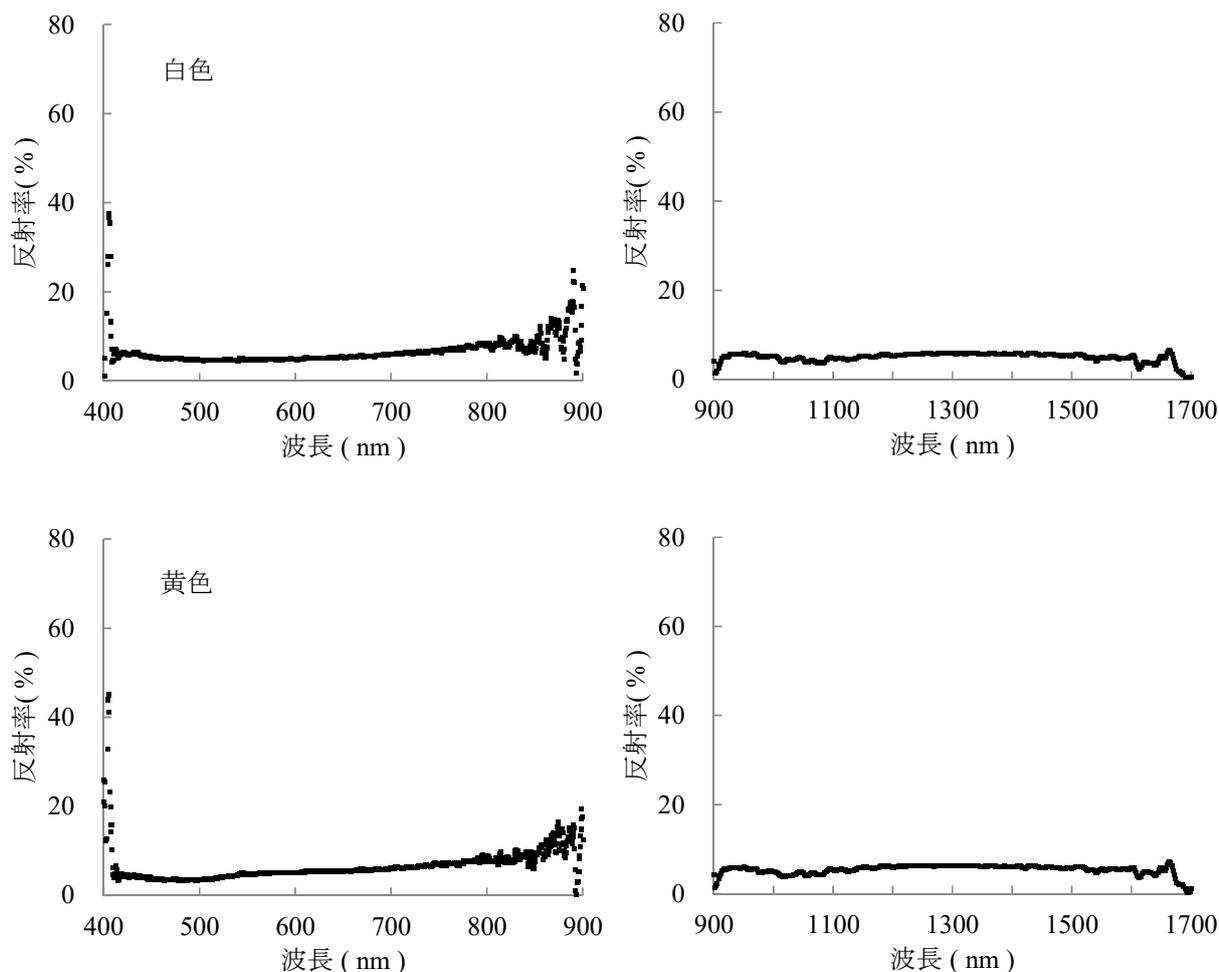


図3. 硬化塩化ビニール板の分光反射率 左右の図の反射率は連続している

珠層よりも両者の差が大きい結果となった。貝殻真珠層と真珠は、どちらもアラゴナイト型炭酸カルシウムの結晶層とコンキオリンと呼ばれる薄い有機質シートが交互に積み重なった層状構造をしていることから（和田1991）、反射率曲線の極大における光の波長と結晶層厚の関係は、貝殻真珠層と真珠で違いはないと考えられる。また、光の反射率の測定システムでは試料で垂直に反射した光のみが分光器に捕捉されることにより、真珠の形状が球体のため非破壊計測法による結晶層厚が不正確になったとは考えにくい。一方、検体を固定して同じ場所を複数回測定した場合は計測値にばらつきは見られないが（表3）、異なる場所をそれぞれ測定した場合は計測値にばらつきが見られた。また、真珠の結晶層厚の平均値が大きくなるにつれてばらつきは大きくなる傾向にあった。これらから、非破壊計測法とSEMとで真珠の結晶層厚における測定値に差が見られたのは、両方で測定している場所がわずかに異なるためであると考えられた。

同じ貝殻や真珠を固定して同じ場所を複数回測定した場合に計測値にばらつきは見られないが、異なる場所をそれぞれ測定した場合に計測値にばらつきが見られた原

因は、貝殻真珠層や真珠は人工物ではないことから、同じ検体でも場所によって結晶層厚が異なることによるものと考えられた。しかし、貝殻真珠層の結晶層厚に対する最大値と最小値の差の割合は1.4～4.5%であり、真珠の結晶層厚に対する最大値と最小値の差の割合は0.6～11.0%だったことから、各検体の結晶層厚に比べて、検体の場所による結晶層厚のばらつきは小さいと考えられた。

硬化塩化ビニール板の白色と黄色の分光反射率からは反射率曲線の極大は認められなかった（図3）。このことから、硬化塩化ビニール板の黄色は非破壊計測法に影響を及ぼさないことが確認された。真珠層や金属などの特殊な物質を除いた通常物質を、通常人が物の色を見るのと同じように色を測るためには、正反射光を除いて、拡散光だけを測る必要がある（コニカミノルタジャパン（株）2011）。今回用いた非破壊計測法では、試料で垂直に反射した光のみを測定したことから、拡散光ではなく正反射光を測定したと考えられる。これにより硬化塩化ビニール板では反射率曲線の極大は認められなかったと考えられた。さらに、貝殻真珠層の実体色である黄色を測定するためには、正反射光を除いて拡散光だけを測る

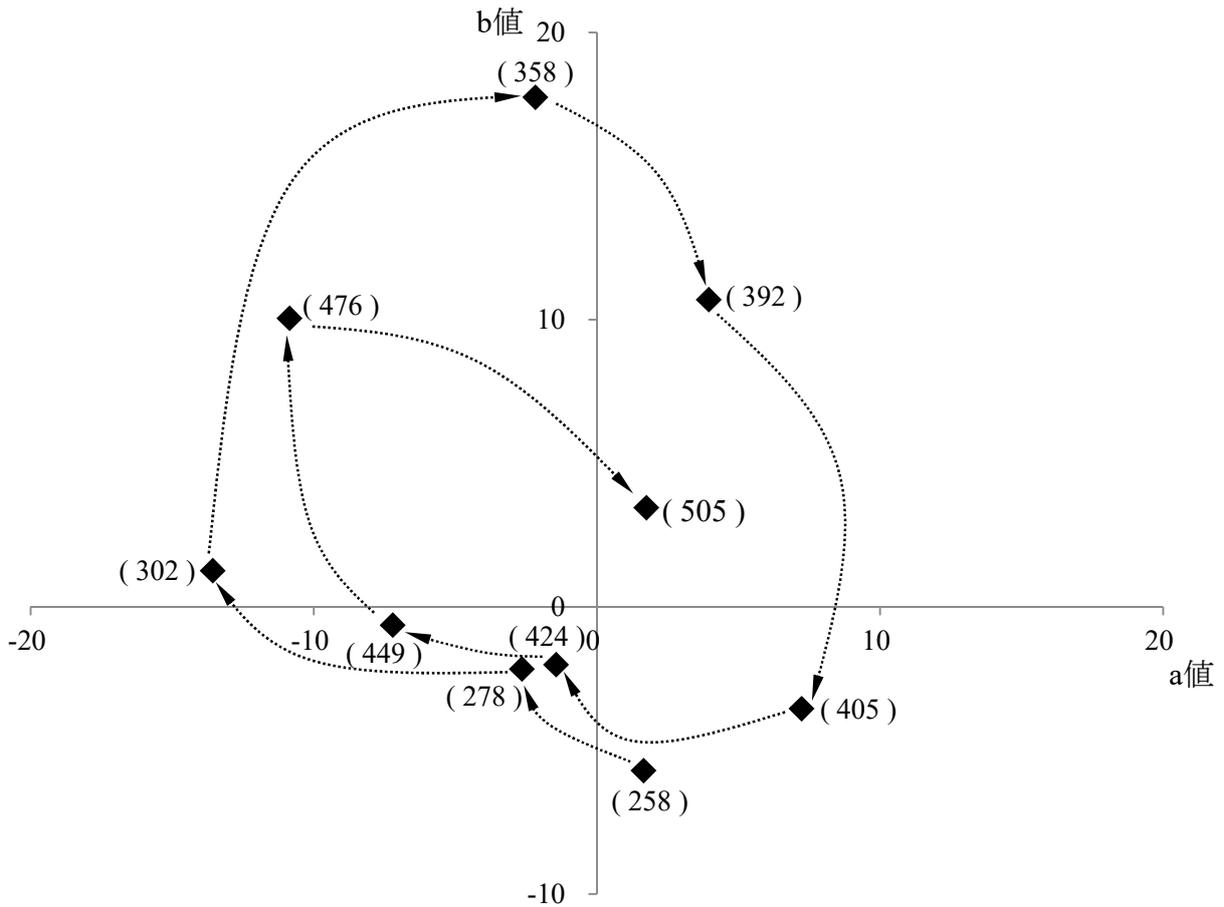


図4. 貝殻真珠層の結晶層厚と色の関係  
( ) 内の数字は各貝殻真珠層の結晶層厚を示す 単位は nm

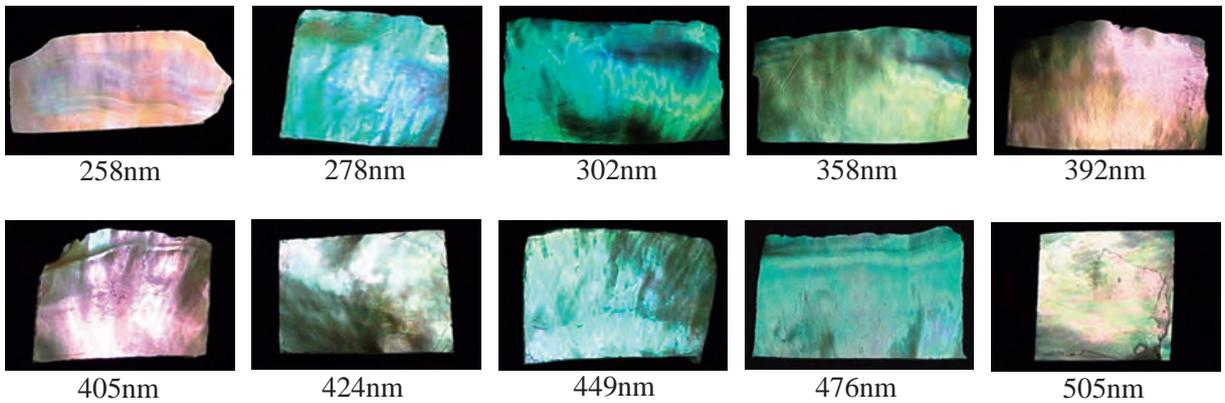


写真4. 各貝殻真珠層の結晶層厚と色  
写真下の数字は、各貝殻真珠層の結晶層厚を示す。

必要があるが、非破壊計測法では正反射光を測定していることから、本計測法では真珠層の実体色による黄色の影響を受けない可能性が高いと考えられた。

貝殻真珠層の結晶層厚と干渉色の調査において、今回計測した範囲で最も結晶層の薄い貝殻真珠層は目視で赤色を呈し、結晶層が厚くなるに従って青、緑、黄、再び赤、青、緑、最も結晶層が厚い貝殻真珠層で赤の混じっ

た黄色を呈した(図4, 写真4)。人が目で識別できる色(可視光)の光の波長は380~780nmであり、青で450~500nm, 緑で500~570nm, 黄で570~590nmおよび赤で600~760nmとされていることから(化学大辞典編集委員会1980), 貝殻真珠層の結晶層厚に応じて $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ または $\lambda_3$ の極大が可視光の波長範囲に入ることにより、異なる結晶層厚でも類似する色に見える事例が生

評価用  
真珠S

評価用  
真珠M

評価用  
真珠L



写真5. 評価用真珠

表4. 評価川真珠の結晶層厚、直径、重量、a\*、b\*、稜柱層の厚さ、実体色、干渉色および単価指数

評価用真珠 S

NO.	結晶層厚 (nm)	直径 (mm)	重量 (g)	a*	b*	稜柱層厚さ ( $\mu\text{m}$ )	実体色	干渉色	単価指数
1	301	8.14	0.78	-5.8	0.4	0.7	クリーム系	R系	26
2	317	8.10	0.77	-5.5	2.7	0.7	クリーム系	R系	
3	303	8.00	0.75	-6.1	1.6	0.7	クリーム系	R系	
4	323	7.90	0.73	-6.3	4.6	0.7	クリーム系	R系	
5	278	7.88	0.71	-5.0	4.3	0.0	クリーム系	R系	
平均値	304	8.00	0.75	-5.8	2.7	0.6			
標準偏差	16	0.10	0.03	0.5	1.6	0.3			

評価用真珠 M

NO.	結晶層厚 (nm)	直径 (mm)	重量 (g)	a*	b*	稜柱層厚さ ( $\mu\text{m}$ )	実体色	干渉色	単価指数
	381	8.14	0.78	2.3	1.7	21.2	クリーム系	RG系	100
	382	8.04	0.76	-0.4	4.5	0.0	クリーム系	RG系	
	357	7.99	0.75	2.0	0.8	0.7	クリーム系	RG系	
	364	7.91	0.73	1.2	5.1	0.7	クリーム系	RG系	
	374	7.90	0.72	3.9	-0.7	0.0	ホワイト系	RG系	
平均値	372	8.00	0.75	1.8	2.3	4.5			
標準偏差	10	0.09	0.02	1.4	2.2	8.4			

評価用真珠 L

NO.	結晶層厚 (nm)	直径 (mm)	重量 (g)	a*	b*	稜柱層厚さ ( $\mu\text{m}$ )	実体色	干渉色	単価指数
1	461	8.11	0.78	-4.0	1.6	0.0	クリーム系	G系	66
2	421	8.08	0.78	-1.9	0.9	0.0	クリーム系	G系	
3	448	8.05	0.77	0.5	-0.3	0.0	クリーム系	G系	
4	379	7.92	0.73	0.8	-1.0	0.0	ホワイト系	G系	
5	439	7.85	0.71	-1.9	2.8	0.0	クリーム系	G系	
平均値	430	8.00	0.75	-1.3	0.8	0.0			
標準偏差	28	0.10	0.03	1.8	1.3	0.0			

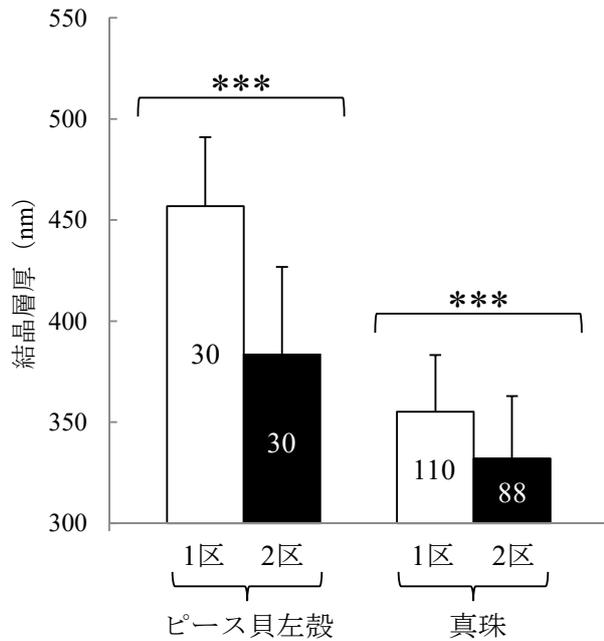


図5. ピース貝と真珠の結晶層厚  
棒内の数字はサンプルの個数、棒上の縦線は標準偏差、\*\*\*は $p < 0.001$ で有意差があることを示す (Mann-Whitney U-test)

じることが明らかとなった。

真珠の結晶層厚と商品価値の調査において、真珠の結晶層厚は、評価用真珠Sで平均304nm、評価用真珠Mで平均372nm、評価用真珠Lで平均430nmとなり(表4)、同じ真珠業者がそれぞれ同一系群の母貝、ピース貝を用いて同一の筏で養殖しても、結晶層厚に120nm程度の差が見られることが明らかとなった。

真珠の分光測色計による $a^*$ (値)は、評価用真珠Sではマイナスを示したものの目視では赤色だったことから(表4、写真5)、分光測色計の値と目視による色は一致していなかった。一方、評価用真珠の結晶層厚が304nmの時に $a^*$ (値)はマイナスとなり、372nmの時に $a^*$ (値)はプラスとなり、430nmの時に $a^*$ (値)は再度マイナスとなることは、図4の結果と一致した。これまで、真珠に下から光を当てて上からの光を遮断し観察すると、真珠の下半球には反射の干渉色が発現することが報告されており(小松2006)、本研究で用いた分光測色計は、原理的に反射光を含む色を測定していることから、分光測色計を用いた場合に測定される真珠の $a^*$ (値)は、反射の干渉色を示していると考えられた。

評価用真珠の干渉色の評価は、結晶層厚平均が304nmの評価用真珠Sで全てR系、結晶層厚平均が371nmの評価用真珠Mで全てRG系、結晶層厚平均が430nmの評価用真珠Lで全てG系であった。真珠の干渉色は結晶層厚に強く影響され、R系の結晶層厚は $0.33\mu\text{m}$ 、RG系の結晶層厚は $0.36\mu\text{m}$ 、G系の結晶層厚は $0.44\mu\text{m}$ と報告されており(小松ら2014)、本試験でも同様の結果であった。

各評価用真珠の単価指数は、評価用真珠Sで26、評価用真珠Mで100、評価用真珠Lで66となり、最大で約4倍の差が認められた(表4)。一方、各評価用真珠はいずれも真珠商社の鑑定士に鑑定された1級真珠であることから、真珠の変形、シミ、キズの差が鑑定士による単価の評価結果に与える影響はほとんどないと考えられた。また、真珠の巻きについて、評価用真珠のS、MおよびLのいずれも直径が平均8.00mmであり真珠核の大きさも等しいことから、巻きの差が単価の評価結果に与える影響はほとんどないと考えられた。真珠の実体色について、評価用真珠Sでは5個中5個、評価用真珠Mでは5個中4個、評価用真珠Lでは5個中4個がクリーム系だったことから、実体色の差が単価の評価結果に及ぼす影響は小さいと考えられた。真珠核と真珠層の間に形成される稜柱層の厚さについて、評価用真珠MのNO.1において稜柱層が比較的厚かった真珠があったほかは、いずれも正常値とされる $5\mu\text{m}$ (Uchimura *et al.* 2011)を下回っていた。これにより、稜柱層の厚さが評価用真珠SおよびLにおける単価の評価結果を下げた可能性はないと考えられた。これらのことから、各評価用真珠の単価指数の差は、結晶層厚が真珠の干渉色に影響を及ぼして生じた可能性が高いと考えられた。特に、現在の市況では真珠の結晶層が300nm程度と薄い場合、真珠の評価が非常に低くなることが示唆された。

真珠養殖調査において、ピース貝左殻真珠層の結晶層は1区の方が2区より有意に厚く、それらのピース貝を用いて養殖された真珠の結晶層も、1区の方が2区より有意に厚かった。これにより、ピース貝貝殻真珠層の結晶層厚と真珠の結晶層厚には正の相関関係の可能性が示唆された。しかし、1区と2区では母貝、漁場および真珠核のサイズ等が異なることから、今後それらの条件を同じにして調査する必要があると考えられた。また、両区ともにピース貝左殻真珠層の結晶層よりも真珠の結晶層の方が薄かった。これにより、真珠の結晶層厚をピース貝の結晶層厚によって制御する場合、ピース貝の結晶層を真珠の結晶層よりも厚くする必要があることが示唆された。しかし、評価用真珠Lは評価用真珠Mよりも単価指数が低かったことから、ピース貝の結晶層をどれだけ厚くするのかについては、ピース貝の結晶層厚と真珠の結晶層厚との関係をさらに正確に調査する必要があると考えられた。

以上より、真珠層結晶層厚の非破壊計測法を用いて、貝殻真珠層の結晶層厚と色の関係、真珠の結晶層厚と商品価値の関係、およびピース貝貝殻真珠層の結晶層厚と真珠の結晶層厚との関係を明らかにした。SEMによる測定では、検体の数が限られてしまうことなどから、ピース貝貝殻真珠層の結晶層厚と真珠の結晶層厚との関係を明らかにすることは事実上不可能であるが、非破壊計測法を用いることにより、それが可能になると考えられた。今後は本法を用いてピース貝貝殻真珠層の結晶層厚と真

珠の結晶層厚との関係をさらに明らかにする必要があると考えられた。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり貴重な助言を頂き、また真珠の干渉色の評価をして頂いた(株)真珠科学研究所の小松博所長に深く感謝申し上げます。真珠の単価指数を評価して頂いた(社)日本真珠振興会に所属する真珠商社の鑑定士2名に篤く感謝申し上げます。なお、本研究の一部は、(国研)農業・食品産業技術総合研究機構生物系特定産業技術研究支援センターが実施する「攻めの農林水産業の実現に向けた革新的技術緊急展開事業 優良アコヤガイの導入等による真珠品質の向上と安定化の実証研究」にて行った。

## 文 献

- 1) 渥美貴史・青木秀夫・田中真二・古丸 明 (2014) 低塩分海水養生期間と真珠のキズ・シミ、巻きとの関係. 日本水産学会誌, **80**, 761-768.
- 2) 岩永俊介・山田英二・川口健・細川秀毅 (2008) アコヤガイ殻体真珠層の a 値を指標としたピース貝生産用親貝の選抜. 水産増殖, **56** (2), 167-173.
- 3) 化学大辞典編集委員会 (1980) 化学大辞典 2 縮刷版. 375p.
- 4) 小松博 (2006) 真珠に現れる光の干渉現象 (「てり」) の研究. (有) 真珠科学研究所, 東京, 43p.
- 5) 小松博・鈴木千代子 (2004) 真珠の上半球と下半球における光の干渉現象-「オーロラ効果」について-. 宝石学会誌, **24** (1-4), 29-37.
- 6) 小松博・矢崎純子・山本亮・田中宏樹・横瀬ひろ (2014)

真珠のテリ測定に関する研究 I - ホワイト系アコヤ真珠のテリについて, 3 種の評価法の相関性の考察 -. 宝石学会誌, **31** (1-4), 3-6.

- 7) コニカミノルタジャパン株式会社 (2011) 色と光沢. <http://www.konicaminolta.jp/instruments/knowledge/color/part3/02.html>, 2016 年 4 月 2 日 (閲覧日).
- 8) 内田洋一・上田正康 (1947) 真珠の層状構造と iridescence に就て. 生理生態, 1-3, 171-177.
- 9) Uchimura Y, Kuramoto M, Sone K (2011) An analysis of brick-colored pearls harvested from Japanese pearl oysters infected with akoya oyster disease. *Aquaculture Sci.*, **59**, 573-577.
- 10) 和田浩爾 (1962) 真珠形成構造の生鉱物学的研究. 国立真珠研究所報告, **8**, 948-1059
- 11) 和田浩爾 (1969) 黄色真珠の生成に関する実験生物学的研究. 国立真珠研究所報告, **14**, 1765-1820.
- 12) 和田浩爾 (1991) 科学する真珠養殖 - 真珠養殖 Q&A 第 X 章. 真珠新聞社, 東京, 213p.

## 要 旨

アコヤガイ貝殻真珠層の層状構造の厚さ(結晶層厚)と干渉色の関係を調査するとともに、真珠の結晶層厚と商品価値の関係およびピース貝貝殻真珠層の結晶層厚と真珠の結晶層厚との関係を調査した。結晶層厚は分光反射率から計測する方法を用いた。結果は、アコヤガイ貝殻真珠層の結晶層厚と干渉色には法則性があり、結晶層厚が全く異なるにもかかわらず類似する色が2度現れた。真珠の結晶層厚によって商品価値は異なり、結晶層厚が平均 304nm の真珠は平均 372nm の真珠に比べて約 1/4 の価値だった。ピース貝貝殻真珠層の結晶層の厚い区では、生産された真珠の結晶層も有意に厚かった。