

宝石サンゴの炭酸塩骨格中における微量成分

長谷川 浩*

1. はじめに

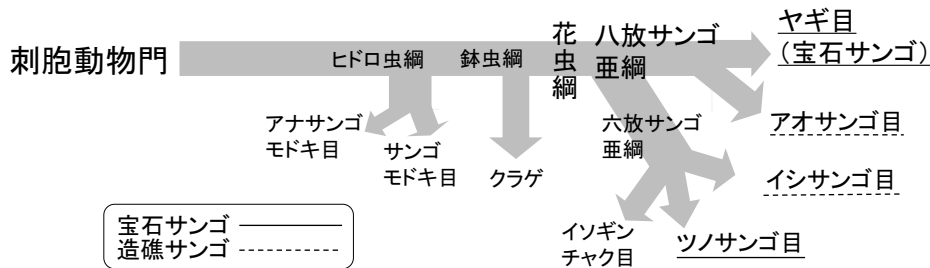
宝石サンゴの名称は、宝飾品として取り引きされるサンゴ製品や素材となる炭酸カルシウム骨格、それを生産する刺胞動物に属する生物を示す総称である。混同されることが多いが、サンゴ礁を形成する造礁サンゴは、材質や色の問題から宝石としての価値はなく、宝石サンゴには分類されない。宝飾品の宝石サンゴは、骨格(鈹物)の色彩により、アカサンゴ、モモイロサンゴ、シロサンゴに区別され、古来より東西文化を結ぶ接点として取り引きされてきた。

鈹物としての宝石サンゴは、日本が主要な資源国である数少ない鈹物資源の一つである。宝石サンゴは、世界的に限られた海域にしか分布

しておらず、特に希少価値の高い赤色の宝石サンゴは、イタリアからスペインにかけての地中海と台湾から日本にかけての黒潮域で産出される。最近、生物としての宝石サンゴの希少性から、ワシントン条約締結国会議においてCITES 附属書への掲載(国際通商の規制)が議論されており、正確な結論を導き出すために多分野にわたる調査が求められている。このような観点から、本稿では、宝石サンゴの炭酸塩骨格中に含まれる微量成分の分布と特徴について報告する。

2. 宝石サンゴの分類

宝石サンゴと造礁サンゴは、生物学上の分類



	造礁サンゴ	宝石サンゴ
分類	六放サンゴ亜綱	八放サンゴ亜綱
分布深度	0~数十m	50~2000 m
共生藻	いる	いない
石灰質結晶型	アラゴナイト	カルサイト

図1 宝石サンゴと造礁サンゴの比較

*金沢大学理工研究域物質化学系 准教授

第216回京都化学者クラブ例会(平成20年6月7日)講演

では、刺胞動物門花虫綱に属している(図1)¹⁾。生物としての形状は、近隣種のイソギンチャクに近く、炭酸カルシウムが主成分の骨格を形成するという点においては共通している。しかし、前者は主に八放サンゴ亜綱に、後者は六放サンゴ亜綱に属している種であり、生息する水深や場所も異なっている。宝石サンゴの生息域は、日本近海や地中海、ハワイ・ミッドウェイ付近の水深50mから2,000mに限られているのに対し、造礁サンゴは、熱帯・亜熱帯地域の広い水域の数十メートル以浅でサンゴ礁を形成する。

最も異なる点は、骨格として形成される炭酸カルシウム結晶の外観や性質である。宝石サンゴの炭酸塩結晶は、全く隙間のない密に詰まった状態で物理的な力に強く固いものに対し、造礁サンゴの炭酸塩結晶は、生きていた際の形をある程度保持した状態で形成されるため全体に隙間が多くて脆い。したがって、宝石サンゴの骨格のみが、磨き上げると宝石としての光沢を放つ素材になる。また、炭酸カルシウムの結晶は、宝石サンゴがカルサイト(方解石)であるのに対し、造礁サンゴの主要成分はアラゴナイト(あられ石)である。カルサイトとアラゴナイトの結晶学的性質を比較すると、アラゴナイトは、比重2.93、硬度3.5~4.0であるのに対し、カルサイトは、比重2.71~2.72、硬度3.0で、アラゴナイトの方が密度が高く硬度も固い。

3. 宝石サンゴの色と有機成分

生物種としての宝石サンゴには、地中海のベニサンゴ(*Corallium rubrum*)や日本近海のアカサンゴ(*Corallium japonicum*)、モモイロサンゴ(*Corallium elatius*)、シロサンゴ(*Corallium konojoi*)、ハワイ・ミッドウェイ沖の*Corallium secundum*が主に挙げられる。いずれの宝石サンゴについても骨格の主要成分

は炭酸カルシウムであり、色彩は、赤、モモ、白に限られる。

宝石サンゴの色彩に関する研究は、地中海サンゴ(ベニサンゴ)に関して進められている。20世紀中頃までは、赤色成分は鉄の錯塩である可能性が高いと考えられていた²⁾。一方、Merlinらは、地中海サンゴの骨軸において、ラマンスペクトルにカロテノイド色素に特有なピークが観測されること、また、鉄の含有量が極めて少ないことを報告し³⁾、赤色成分としてtrans体のカロテノイド色素やtrans-ポリアセチレンの可能性を示した⁴⁾。最近、Cvejicらは、地中海サンゴの共肉部と骨片から赤色成分の抽出に成功し、LC-MSによってカロテノイド色素のカンタキサンチン(canthaxanthin)を同定した⁵⁾。カンタキサンチンの異性体は、共肉部、骨片、骨軸において、trans体が主であり、Merlinらが骨軸のラマンスペクトルで報告した結果と一致している。カロテノイドは自然界に多く存在する色素であるが、動物はカロテノイドをつくるために必要なゲラニルゲラニル二リン酸を生合成できないため、食物由来でカロテノイドを摂取する必要がある。魚類やエビなどの甲殻類においては、カロテノイドの一種であるベータカロテンからカンタキサンチンへの代謝経路が明らかにされている。地中海サンゴ中のカンタキサンチンも、エサとして補食した有機物粒子から得たカロテノイドより生成した可能性が高い。一方、宝石サンゴの炭酸塩骨格中には、最大で二パーセント程度のタンパク質や脂質、糖類が含まれるが、これらの有機物と色素成分との相互作用が重要である可能性も残されている⁶⁾。

その他の宝飾品としては、黒サンゴ、青サンゴなどの様々な色彩のサンゴが流通している。黒サンゴは、ハワイで産出されるツノサンゴ目

(Antipatharia) のウミカラマツ類を原料としたもので、黒い骨軸は、ヨウ素を含む角質（有機物）でできている。このサンゴは、磨き方によって金色に近くなる。また、金サンゴ（ゴールドコーラル）としては、六放サンゴ亜綱の *Gerardia* sp. も採取されている。青サンゴとして流通しているのは、サンゴ礁を形成するアオサンゴ目 *Heliopora coerulea* で、造礁サンゴであるが故に、炭酸塩結晶にはところどころ穴やざらつきがみられる。青色の色素成分としてビルン系色素のヘリオポロビルンが同定されている⁷⁾。

4. 微量無機成分の組成比

宝石サンゴは、海水中の主要溶存成分であるカルシウムイオンと重炭酸イオンより炭酸カルシウムを生産する。その際、宝石サンゴの骨格中には、主要成分である炭酸カルシウム以外の微量元素（主にマグネシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属や硫酸イオン）が不純物として周囲から取り込まれることが報告されている。

骨格中における無機元素の含有量を正確に定量するためには、骨格以外の部分を取り除くための前処理が必要である。例えば、生きている宝石サンゴは、骨格は共肉部（有機組織）で覆われている。また、共肉部がはがれ落ちた宝石サンゴについても、ゴカイや海綿が付着して炭酸塩が変質したり、土壌粒子が混入する場合がある。造礁サンゴでは、有機物・土壌粒子等の混入や炭酸塩の劣化により定量値の測定誤差が大きくなることが報告されている⁸⁾。本研究では、造礁サンゴの洗浄方法⁸⁾を参考にして、宝石サンゴの骨格に関して物理的な分粒と化学的な洗浄（超純水又は希硝酸中における超音波洗浄、過酸化水素水による酸化洗浄、ヒドラジン

／アンモニア／クエン酸混合溶液による還元洗浄）を組み合わせた試料処理を行った後、硝酸に溶解した試料水を ICP 発光分析に供して、骨格に含まれる元素含有量を求めた。

ミッドウェイ、地中海、日本近海で採取した宝石サンゴの骨軸中における Mg/Ca, Ba/Ca 比の特徴を図 2 に示す。Mg/Ca 比は、日本近海及び地中海で産出する宝石サンゴでは $11 \sim 15 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ であるのに対して、ミッドウェイの水深 200m 以浅の水域で採れるモモイロサンゴ、シロサンゴでは $10 \sim 11 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ に、水深 1,000m 以深の深海サンゴでは $8 \sim 9 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ の範囲に分布した。海水中におけるマグネシウム、カルシウムの割合は、世界中のどの海域でも一定であることから、Mg/Ca 比の変化は、生息域の水温に依存する可能性が高い。Weinbauer らは、地中海産ベニサンゴ (*Corallium rubrum*) の炭酸塩骨格中では Mg/Ca 比が海水温に、Sr/Ca 比が炭酸塩の成長速度に比例することを報告している⁹⁾ が、我々が測定した宝石サンゴ 99 試料中に含まれるストロンチウムについては、海域間や生物種間で特徴的な分布は観測されなかった。

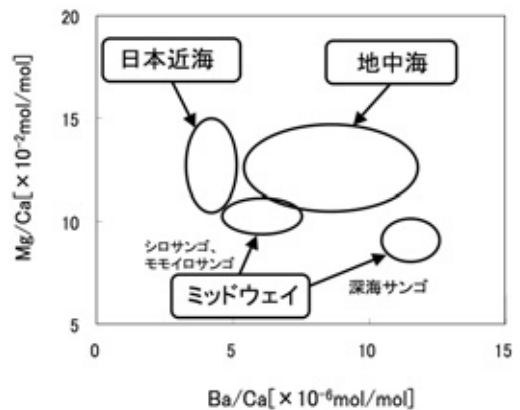


図 2 宝石サンゴの炭酸塩殻中における Mg/Ca 及び Ba/Ca 比

一方、Ba/Ca 比は、ミッドウェイ産の深海サンゴが $11\sim 13\times 10^{-6}\text{mol/mol}$ と明らかに高く、日本近海、地中海産の宝石サンゴは、それぞれ $3\sim 5$ 、 $4\sim 11\times 10^{-6}\text{mol/mol}$ に分布する傾向を示した。海水中のバリウム濃度は水深が深くなるほど増加するので、比較的浅い水深に生息する日本近海や地中海産宝石サンゴよりも、ミッドウェイ産深海サンゴはバリウム含有量が多くなると考えられる(図3)。その他の産地で採れた宝石サンゴとして、中国、フィリピン、ベトナム、台湾産を調査したが、日本近海産の宝石サンゴと同様な濃度範囲に分布した。

地中海産ベニサンゴ、日本産アカサンゴ、モ

モイロサンゴ、シロサンゴ、ミッドウェイ産深海サンゴの骨軸中に含まれるMg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca 比を表1にまとめた。日本近海のアカサンゴ、モイロサンゴ、シロサンゴは、Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca 比はほぼ同じ範囲であり、種による差異はなかった。一方、日本近海産の宝石サンゴ三種と比べると、地中海産ベニサンゴではMg/Ca 比は小さく、ミッドウェイ産深海サンゴではBa/Ca 比が大きい範囲に分布した。

5. 微量無機成分の組成比

宝石サンゴ中における微量無機成分の組成比

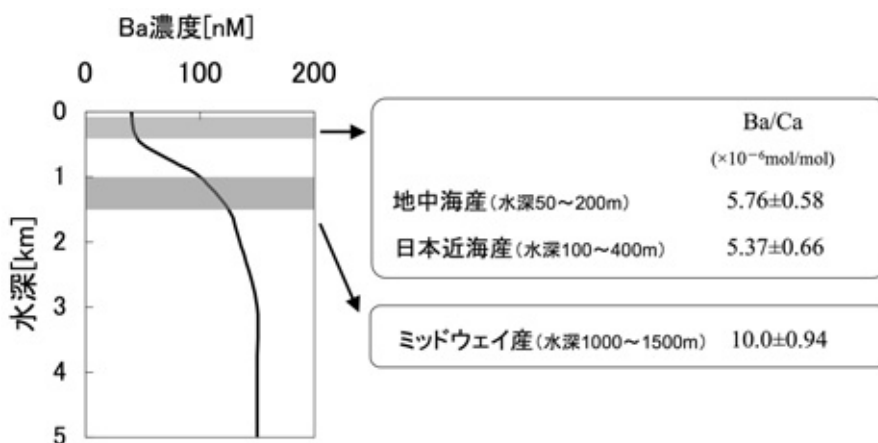


図3 北太平洋におけるBaの鉛直分布

表1 宝石サンゴの種類と炭酸塩殻中における無機成分の組成比の比較

	Ba/Ca [$\times 10^{-6}$]	Mg/Ca [$\times 10^{-2}$]	Sr/Ca [$\times 10^{-3}$]
<i>Corallium</i> sp.(n=14)	11.6 ± 0.32	8.8 ± 0.3	3.1 ± 0.23
<i>Corallium japonicum</i> (n=20)	4.2 ± 0.66	12.5 ± 0.7	3.1 ± 0.15
<i>Corallium conojoi</i> (n=24)	4.9 ± 0.97	11.3 ± 1.1	3.1 ± 0.13
<i>Corallium elatius</i> (n=18)	4.6 ± 0.87	11.9 ± 1.2	3.2 ± 0.12
<i>Corallium rubrum</i> (n=17)	6.7 ± 1.48	12.4 ± 0.8	3.2 ± 0.14

単位: mol/mol

は、同じ宝石サンゴでも、採取箇所によって変動する。組成比の変動は、成長輪（年輪）の形成として記録される。骨軸の内部から表層に向かっての成長過程において、炭酸塩形成時に取り込まれる成分組成が変化し、結果として、宝石サンゴの骨軸断面には同心円状の成長輪が形成される。

宝石サンゴの骨軸断面における無機元素の分布測定には、電子プローブマイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer, EPMA）を用いた。奄美沖より採取したアカサンゴの骨軸を風乾後、ダイヤモンドカッターで断面を切り取り、試料表面を炭素でコーティングして、EPMAを用いて骨軸断面における元素分布を解析した（図4）。EPMAによるマッピング分析では、主要成分であるカルシウムの他に、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムの濃度分布が得られた。成長輪との相関では、マグネシウムは成長輪に従って濃度が増減するが、その他の三元素については成長輪とは無関係にほぼ均一に分布することが分かった。カルシウム、ストロンチウムの濃度分布がほぼ均一であるこ

とは、蛍光X線分析によるマッピング分析でも確認された。なお、骨軸断面で観察されたMg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca比の変動幅は、各個体を化学分析した際の変動幅よりも低くなった。

6. おわりに

国際的に宝石サンゴの価値を高め、将来にわたって宝石サンゴ資源を持続的に利用するためには、生物・鉱物資源に対する明確なフィロソフィーと戦略に加えて、宝石サンゴに関する正確な科学的情報が必要である。資源量を正確に把握・予測には、宝石サンゴの分布に加えて、成長速度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。種や産地の同定技術が求められる。国内産業的には、日本産の宝石サンゴの特性を把握し、海外品との差違を明確にする必要がある。

研究例の多い造礁サンゴでは、骨軸に含まれる微量元素の分布からサンゴが生きていた当時の水温や栄養塩濃度などの推測が可能となり、過去の環境変動の解明にも大きく貢献し

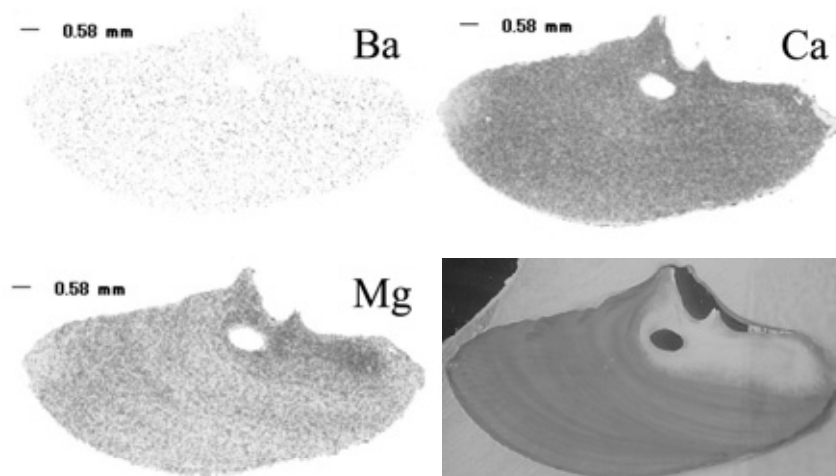


図4 宝石サンゴの骨軸断面における無機成分のマッピング分析

ている。宝石サンゴに関しても、骨格中における微量元素は、生息環境や採取地を示す指標として有望であり、生態学的、文化史的に重要な情報元としての役割が期待される。

謝 辞

本研究で使用した宝石サンゴ試料は、高知大学総合研究センター海洋生物研究教育施設 岩崎望博士より提供していただきました。謹んでお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 珊瑚の文化誌, 岩崎望編, 東海大学出版会 (2008).
- 2) G. Ranson, A. Durivault, Le pigment d'*Heliopora coerulea* et de quelques autres alcyonnaires. *C R Soc. Biol. Paris*, **126**, 1149-1151 (1937).
- 3) J.C. Merlin, M.L. Delé, Etude par spectroscopie Raman de résonance de la pigmentation des squelettes calcaires de certains coraux. *Bull. Soc. Zool. France*, **108**, 289-301 (1983).
- 4) J.C. Merlin, M.L. Delé-Dubois, Resonance Raman characterization of polyacetylenic pigments in the calcareous skeleton. *Comp. Biochem. Physiol. B*, **84**, 97-103 (1986).
- 5) J. Cvejic, S. Tambutté, S. Lotto, M. Mikov, I. Slacanin, D. Allemand, Determination of canthaxanthin in the red coral (*Corallium rubrum*) from Marseille by HPLC combined with UV and MS detection. *Mar. Biol.*, **152**, 855-862 (2007).
- 6) D.L. Fox, Pigmented calcareous skeletons of some corals. *Comp. Biochem. Physical.*, **43B**, 919-927 (1972).
- 7) D. Allemand, J-P. Cuif, N. Watabe, M. Oishi, T. Kawaguchi, The organic matrix of skeletal structures of the Mediterranean red coral, *Corallium rubrum*. In: *Biom mineralization 93-7th International Symposium on Biom mineralization. Bulletin de l'Institut Océanographique, Monaco*, 129 - 139 (1994).
- 8) G.T. Shen, E.A. Boyle, Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals. *Chemical Geology*, **67**, 47-62 (1988).
- 9) M.G. Weinbauer, F. Brandstätter, B. Velimirov, On the potential use of magnesium and strontium concentrations as ecological indicators in the calcite skeleton of the red coral (*Corallium rubrum*). *Mar. Biol.*, **137**, 801-809 (2000).