貝殻の焼成により観察される蛍光特性を利用したヤマトシジミの産地評価

宮崎英敏[†]・石垣拓海・管原庄吾・江川美千子・清家 泰・藤原純子*・太田敏孝**

島根大学総合理工学研究科, 〒690-8504 松江市西川津町 1060

* 島根大学医学部, 〒693-8501 出雲市塩冶町 89-1

** 名古屋工業大学先進セラミックス研究センター, 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Evaluation of origin place of corbicula japonica using fluorescence properties of samples by firing shells

Hidetoshi MIYAZAKI,[†] Takumi ISHIGAKI, Shogo SUGAHARA, Michiko EGAWA, Yasushi SEIKE, Junko FUJIWARA* and Toshitaka OTA**

Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Shimane University,
1060 Nishikawatsu, Matsue 690-8504, Japan

* Faculty of Medicine, Shimane University, 89-1 En-ya cho, Izumo, Shimane 693-8501, Japan

** Ceramic Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, Japan

The fluorescence samples (CaO matrix and Mn activator) was prepared by firing corbicula japonica shells at 900°C, where the origin places of those were the lake Abashiri, the lake Ogawara, the Kisogawa, the lake Ju-san, the lake Shinji and the lake Hinuma. All the samples showed orange color fluorescence with the peak at 594 nm. The fluorescence intensity increased with increase of the Mn / Ca ratio of the samples except the sample of the lake Ju-san.

©2016 The Ceramic Society of Japan. All rights reserved.

Key-words : Corbicula japonica shell, Fluorescence, Calcium carbonate, Calcium oxide

[Received February 16, 2016; Accepted April 9, 2016]

酸化カルシウムを母相とした Mn 付着蛍光材料は、紫外線による励起により、波長 590 nm 付近をピークとした橙色発光を示す^{1),2)}。我々はこれまでに、宍道湖産のヤマトシジミ貝殻を 900°C で熱処理することにより、Mn が付着された酸化カルシウムを合成し、その蛍光特性を評価した²⁾。ここで、焼成前のしじみ貝殻はアラゴナイト構造を示す炭酸カルシウムであり、800°C 以上の熱処理により二酸化炭素が分解して酸化カルシウム相が形成される。この蛍光体は、230 nm の励起によって 594 nm をピークとしたブロードな橙色発光を示し、900°C 以上の熱処理によって強い蛍光を示す事が分かっている。

赤倉等は、日本、韓国、中国、ロシア産のヤマトシジミについて、貝殻に含まれる元素を調査している³⁾。この報告では、各国で産出されるヤマトシジミの様々な元素の存在比について調査されており、Mn は微量成分であるが、貝殻中の存在比は大きく異なる事が分かっている。このことから、日本国内においても、産地によってヤマトシジミ貝殻中の Mn の濃度が異なり、蛍光特性に変化が見られると考えられ、それぞれの産地を特定出来るかと期待される。

赤倉等の報告以外においても、ヤマトシジミの軟体部の

DNA 分析や貝殻部の元素分析によって産地を評価する報告がなされているが⁴⁾⁻⁶⁾、前述のように、ヤマトシジミの貝殻を焼成した試料の蛍光評価による産地特定についての報告例はない。本研究では、国内の主なヤマトシジミの産地である網走湖、小川原湖、木曽川、十三湖、宍道湖、瀬沼産に着目し、これらの産地から産出されるヤマトシジミ貝殻を焼成し、蛍光特性を評価した。さらには貝殻に含まれる Mn の比率と蛍光特性を比較・評価し、半定量的・簡易的なヤマトシジミの産地特性についても考察する。

網走湖、小川原湖、木曽川、十三湖、宍道湖、瀬沼産のヤマトシジミ貝殻を、洗浄の後に純水中で超音波処理を 10 分間施し、室温で 1 日乾燥させた。得られた貝殻を 900°C で 1 時間焼成した。焼成後の貝殻(本項では、以下では試料とする)について、粉碎した試料の構造を粉末 X 線回折測定 (XRD, 理学, Miniflex) により同定した。焼成後の各試料に対して、低圧水銀ランプ (6W, アズワン) を用い、波長 254 nm の UV 照射を行い、目視による蛍光特性を評価した。また、焼成して得られた試料を粉碎し、蛍光分光器 (島津製作所, RF-5300PC) を用い、以前の報告と同様に励起波長を 230 nm とし²⁾、蛍光スペクトル測定を行った。焼成後により得られた試料を粉碎し、マイクロ波プラズマ原子発光分光分析 (Agilent, 4100 MP-AES) により元素分析を行った。

各産地のヤマトシジミ貝殻(本項では、以下では単に試料と

[†] Corresponding author: H. Miyazaki; E-mail: miya@riko.shimane-u.ac.jp

Fig. 1. XRD patterns for the corbicula japonica shells powder before heat-treatment.

Fig. 2. XRD patterns for the corbicula japonica shells powder heat-treated at 900°C.

記載する)を900°Cで焼成した。図1に焼成前の試料のXRD図を、図2に900°Cで焼成した後のXRD図を示す。いずれの産地における試料においても、焼成前はアラゴナイト相を示し、焼成後の試料は酸化カルシウム相を示した。このことから、過去の報告同様に²⁾、全ての産地の試料は、900°Cの焼成により酸化カルシウムとなることが分かった。

粉碎していない各産地の貝殻試料を900°Cで焼成し、低圧水銀ランプによる波長254 nmの紫外線を照射した際の外観写真による蛍光特性を図3に示す。それぞれの試料は波長254 nmの紫外線照射により橙色発光を示した。産地によって発光むらわずかに見られた。また、紫外線照射試料の目視による蛍光特性の結果においても、分光器による蛍光特性と同様に発光強度の違いが確認された。

各産地の試料を900°Cで焼成し、得られた粉末飼料につい

Fig. 3. The photographs of the corbicula japonica shells under UV light irradiation. The shells were heat-treated at 900°C.

Fig. 4. PL spectra of the corbicula japonica shells powder heat-treated at 900°C.

て蛍光分光器により蛍光測定を行った。図4に励起波長を230 nmとして評価した試料の蛍光スペクトルを示す。試料の蛍光評価は焼成後一日以内に行った。全ての試料で約460 nmおよび594 nmで蛍光特性が観察された。ここで、約460 nmを中心としたブロードな蛍光はCaO母相中の酸素欠陥などが原因と考えられ²⁾、594 nmの蛍光はCaO母相中における Mn^{2+} が発光中心として作用していることに起因する^{1),2)}。594 nmにおける試料の蛍光特性は産地によって強度の違いが大きく現れたため、それぞれの産地について波長594 nmにおける蛍光特性を比較する。焼成後の宍道湖産の試料は最も強い発光強度を示した。十三湖産および瀬沼産の焼成後の試料はほぼ同程度の蛍光強度を示し、宍道湖産の試料と比較して約75%の蛍光強度であった。網走産および小川原産の試料は、宍道湖産の試料と比較して約50%の蛍光強度であった。木曽川産の焼成後の試料は最も小さな発光強度であり、宍道湖産の試料と比較して約33%の蛍光強度であった。

MP-AESにより貝殻試料に含まれている元素濃度を評価し、焼成により得られた試料の蛍光強度の違いについて比較した。図5にそれぞれの産地における貝殻中の、Mn/Caモル比および波長594 nmにおける蛍光強度の関係を示す。網走

Fig. 5. Relationship between Mn/Ca ratio of the corbicula japonica shells and PL intensity.

湖、小川原湖、木曽川、宍道湖、湊沼産では、わずかに強度と Mn/Ca 比の逆転もみられるが、蛍光強度は Mn/Ca モル比に比例した。一方で、十三湖産の試料では、Mn/Ca モル比が大きかったが、宍道湖産と比較して蛍光強度は小さかった。附活剤を用いる蛍光体では、一般的に附活剤の濃度が高くなると濃度が低くなる濃度消光が見られる⁷⁾。シジミ貝殻焼成物における Mn についても同様に、濃度が高い場合には濃度消光がみられたと考えられる。一方で、図3から試料の産地や部位によって蛍光に差が出ることも観察されるため、蛍光特性は試料中の Mn 濃度だけでなく、Mn の偏り等についても変化することが推察される。これについては、さらに研究を進める必要がある。

山本は、ハボウキガイは生息水域中のマンガンの濃度によって、貝の身の部分に取り込まれる Mn の濃度が増大することを報告している⁸⁾。貝に取り込まれるマンガンは、貝の生息水域の酸素濃度や栄養化も関連するため⁹⁾、一概には生息水域のマンガンの濃度と単純な比例関係にあると断定できないが、生息水域のマンガンの濃度に準じて、他の貝と同様にヤマトシジミの身や貝殻に取り込まれる Mn が変化する事が考えられる。このように、生息水域（産地）によって存在する Mn 量に変化し、伴ってヤマトシジミ貝殻中の Mn 量に変化す

ることが推察される。このため、各産地のヤマトシジミ貝殻中の Mn 濃度が異なり、蛍光強度が異なると考えられる。本研究では、国内産のヤマトシジミ貝殻のみを扱った。一方で赤崎等は、日本産以外に韓国、中国、ロシア産のヤマトシジミ貝殻の成分を調べており、この報告では韓国およびロシア産のヤマトシジミ貝殻は、日本産と比較して Mn 濃度 (Mn/Ca 比) がかなり小さいことが示されている³⁾。このことから、日本産と韓国産およびロシア産のヤマトシジミについては、本研究の方法で容易に産地判別が出来ることが予想される。

網走湖、小川原湖、木曽川、十三湖、宍道湖、湊沼産のヤマトシジミ貝殻を 900°C で焼成し、酸化カルシウムを母相とした Mn 附活蛍光体を得た。貝殻の元素分析により、生息域によって貝殻中の Mn 濃度が変化することが分かった。各産地の貝殻焼成物は、Mn²⁺を発光中心とした橙色発光を示し、発光強度は生息域によって変化した。本研究の結果より、貝殻を焼成することにより得られる試料の蛍光特性より、簡易的に産地を特定することが可能であると結論づけられる。

References

- 1) B. L. Davis and L. H. Adams, *J. Geophys. Res.*, **70**, 433–441 (1965).
- 2) 石垣拓海, 宮崎英敏, 江川美千子, 菅原省吾, 清家 泰, 鈴木久男, 太田敏孝, *J. Ceram. Soc. Japan*, **124**, accepted. (2016).
- 3) 赤崎哲也, 榎本康敬, 関税中央分析所報, **51**, 85–91 (2011).
- 4) 古丸 明, 尾之内健次, 柳瀬泰宏, 成田光好, 大竹二雄, 日本水産学会誌, **75**, 443–450 (2009).
- 5) 古丸 明, 堀 寿子, 柳瀬泰宏, 尾之内健次, 加藤 武, 石橋亮, 河村功一, 小林正裕, 西田 睦, 日本水産学会誌, **76**, 621–629 (2010).
- 6) 藤原純子, 竹下治男, 阿草哲郎, 藤田恭久, 中村幹雄, 鴛海智佳, 細澤豪志, 植木美鈴, *DNA 多型*, **18**, 109–112 (2010).
- 7) 例として, 新無機材料科学, 足立吟也, 他, 化学同人, 1990, p. 125.
- 8) 山本千裕, 水産海洋研究, **76**, 1–8 (2012).
- 9) 青山 勲, 水圏環境中における鉄・マンガンの挙動, 土壌の物理性, **57**, 11–18 (1993).