

アコヤガイの貝殻成分に関する知見ならびに 貝殻構造の形成機序に関する一つの考察

今 井 壯 一*

Informations on the Chemical Composition of the Shell of Pearl-Oyster, *Pinctada martensii*, and a Consideration on the Process of the Formation of the Shell-Structure

Sōiti IMAI

アコヤガイの貝殻の稜柱層と真珠層について、それぞれの希塩酸溶解部と残留有機質部に含まれるリン、ケイ素、鉄などの量を測定して両層の特徴ある差異を認めた。これを動機として貝殻構造形成の機序に関し、皮膜で包まれた無定形炭酸カルシウムの微粒子を考えることによって総合的な説明を試みた。

I 緒 言

アコヤガイの貝殻は構造的によく発達した層として稜柱層と真珠層が明らかに区別され、前者は無機質の多角形柱状結晶を有機質の壁で包んだものが多数集合した構造であるのに反し、後者は無機質と有機質との薄板が交互に積層した構造になっている。無機質の主成分は共に炭酸カルシウムであるが結晶型が異なり、稜柱層のは方解石型であるのに対して真珠層のは霰石型であることがX線の研究によっても確認されている。有機質の部分はコンキオリンと呼ばれて硬タンパク質に属し、そのアミノ酸組成は稜柱層、真珠層とも種類には大差がないが比率は幾分異なることが報告⁽¹⁾⁽²⁾されている。このように主成分は大体等しいにもかかわらず、著しく異なる構造が形成されてくることに関して問題を分ければ次の二点となる。(A)両層の組織構造分化の原因、ならびにその形成機序。(B)炭酸カルシウムの結晶型の分化の原因。これらについて従来の所説を省みると⁽³⁾、(A)については 1. 真珠層が初めに形成され、それが老化して稜柱層に転化する。2. 母液がそのまま分解すれば真珠層を生じ、分解の際に水でうすめられると稜柱層ができる。3. 母液を分泌する細胞の種類が異なり、したがって母液の成分が異なるためである、などがある。また真珠層が積層構造を成す機序については潮の干満に伴う貝の生理上の週期的変化に原因すると考えたり、ゲル中における沈殿析出と見なしてリーゼガング現象と同等に考えようとする説などがある⁽⁴⁾。(B)についてはあまり具体的な説は見られないが、散見する所によると無機成分のみより成る母液中から炭酸カルシウムの結晶が析出する場合の諸条件、すなわち Mg, Sr その他のイオンの共存条件の相違とか、

* 長崎大学学芸学部化学教室

温度の高低などを参考として解明しようとする動向も見られる。

本報文はアコヤ貝の貝殻成分について新たな分析的知見を得、それを動機として上記の問題に関する一つの仮説的考察を行なったもので、批判の対象ともなれば幸である。

Ⅱ 分析 方 法

1. 試料： 貝殻は大村湾の養殖真珠用アコヤガイで5年貝を用いた。殻はまず外部の付着物を取り去り、よく水洗し、乾かしてから個体別に1殻ずつ試料をつくって分析した。

稜柱層試料としては腹縁部の真珠層が着いていない所をかき取り、その鱗片を一つ一つはぎ、付着している泥その他の雑物を刃物で注意深くかき取ってから洗い、5mm前後の大きさに割り、ふたたび蒸留水で洗い、水を切ってから105°~110°で乾燥して秤量した。

真珠層試料は殻の中央部よりとった。まず外側の稜柱層部をグラインダーで削り去り、鉄製乳パチで割って約5mmぐらいの大きさのものを集め、水洗し乾燥し秤量することは上と同様にした。Fe 測定の試料は鉄の乳パチを用いなかった。

2. PとSiの測定用試料溶液： (a) 希塩酸可溶部分（無機層）の分析を行なうには貝殻の0.1g前後を用い、ポリエチレン製の試薬ビン中で1%塩酸25ccを加えて溶かし、水流ポンプで減圧しても気泡が出なくなるまで（約1週間以上）放置した。これをよくふりまぜてから静置し、上澄液10ccをとり、白金蒸発皿を用い水浴上で蒸発濃縮してから白金ルツボ（3cc用）に移し、更に蒸発乾固し、650°近くで1時間焼いて有機物を除いた。これに灰分の約10倍の特級炭酸ナトリウムを加え800°で5分間熱して熔融し、ポリエチレン製ビーカー中で少量の湯を用いて浸出し、ついで3N塩酸数滴でルツボの内部を洗い、最後に水でよく洗い出す。この液中のPとSiとを石橋らのMg(OH)₂沈殿による方法⁽⁵⁾で濃縮し、沈殿を溶かす場合の酸は1N塩酸の少量を用い、希アンモニア水で中和してから水を加えて25ccの定容にした。この濃縮法は予備実験により試料溶液25cc中にCa⁺⁺がCaCO₃として0.15g程度存在していてもPとSiとを同時に濃縮することが可能であり、しかも、それぞれの比色値は正常であることを確かめて実施した。

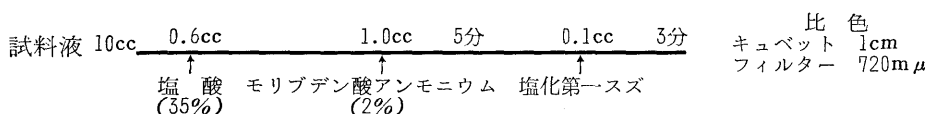
(b) コンキオリンの分析を行なう場合は貝殻碎片の約1gを、1%塩酸25ccを入れた試薬ビン中に投じ、時々ふりまぜて1~2日経過したのち、更に1%塩酸を0.5cc追加して気泡の発生を検することを毎日1回ずつ繰り返す。酸を加えて水流ポンプで減圧しても気泡の発生が認められなくなった時を溶解が終了のものとした。塩酸の追加は8回前後必要であって、脱灰に約10日余りを要した。最終液のpHは1~2付近であった。測定を始める際に液をすて、蒸留水を用いて傾しゃ法で数回洗ってから電気透析（セロファン膜を用い約5時間）を行なって脱塩した。これをビーカーに移し、水を切ってから白金ルツボにとり、105°~110°で乾燥（約4時間）し、秤量した。これを管状電気炉を用い650°近くで約1時間半焼いて灰化した。秤量後炭酸ナトリウムを灰分の約10倍加えて800°で5分間熔融し、(a)の場合と同様にして浸出液

を作った。この場合は沈殿による濃縮法を行わず、浸出液をそのまま50ccのメスフラスコに移しフェノールフタレインを指示薬として水酸化ナトリウム溶液で中和し、水を加えて50ccの定容とした。

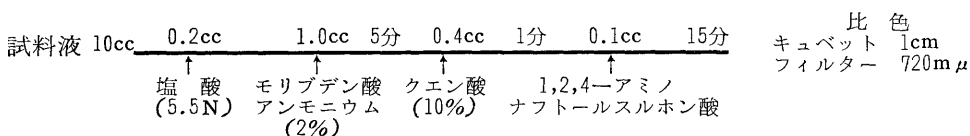
3. Feの測定用試料溶液： 貝殻はPとSiを測定したのとは別の個体のものを用いた。稜柱層部は1g、真珠層部は3g前後をとり、まず0.5%塩酸50ccの中に入れて数日作用させたのち、毎日濃塩酸を1~2滴ずつ追加して、水流ポンプで減圧しても気泡が出なくなるまで酸の追加を繰り返した。溶解が終わったものは測定を始める時にコンキオリンをこし分け、よく水洗して乾燥し秤量した。洗液は汙液と合わせ、水を加えて100ccの定容とし、無機層の試料液とした。秤量したコンキオリンはマイクロキールダール分解フラスコにとり、60%過塩素酸0.5ccを加え約1時間熱して湿式灰化を行なった。真珠層の場合はこの液の全量を比色に用いたが、稜柱層の場合は希釈して25ccの定容としたものを試料溶液とし、その1~5ccを比色に用いた。

4. 比色法： PとSiとはH. Levineらの報告⁽⁶⁾を参考として検討した結果、酸度と還元液の種類を変えることにより、相互の影響なく個別的測定を行なうことができた。Feは佐藤らの報告⁽⁷⁾に準拠して行なった。ただし検量線を作るときの発色した液のpHは約5.7であった。これらの方法の概要を次に表記する。

Pの比色法 (30°定温)

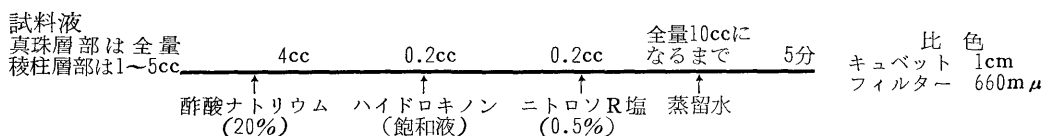


Siの比色法 (30°定温)



コンキオリンの試料液をつくる場合溶融に用いた炭酸ナトリウムおよび中和に用いた水酸化ナトリウム液から混入するSiに対しては補正を加えた。

Feの比色法 (常温)



塩化第一スズ液は $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ の 0.5g を 2N の塩酸に溶かして 10cc にしたものを原液とし、使用の都度 10 倍にうすめて用いた。

1,2,4-アミノナフトールスルホン酸液は、亜硫酸ナトリウム 0.7g を、煮沸冷却した蒸留水 10cc に溶かしたの中へ主薬の 0.15g を加えて溶かした液と、別に亜硫酸ナトリウム 9.0g を水 80cc に溶かした液とを混合してから水を補って 100cc にする。比色計は島津製 A. K. A. 5号 D型光電管比色計を使用した。

全実験を通じて試薬は国産の1級ないし特級品を用いたが、塩酸は1級品を蒸留精製して使用した。要点は微量天秤で秤量した。

■ 結 果

個々の数値は省略して概要を表記することにする。

分 析 値 (%)

質 別	構造別	稜 柱 層	真 珠 層
	成分比		
有 機 部 (コンキオリン)	灰 コンキオリン	3.9 (3.4~4.5) (10)	0.40 (0.21~0.46) (10)
	P 灰	0.47 (0.34~0.69) (10)	21 (14~37) (10)
	Si 灰	6.7 (5.2~8.7) (10)	4.7 (2.3~9.3) (10)
	P コンキオリン	0.018 (0.012~0.028) (10)	0.074 (0.032~0.128) (10)
	Si コンキオリン	0.26 (0.21~0.35) (10)	0.022 (0.005~0.036) (10)
	Fe コンキオリン	0.25 (0.11~0.55) (10)	0.013 (0.003~0.023) (7)
無 機 部	P 殻	0.024 (0.021~0.026) (6)	0.006 (0.005~0.007) (5)
	Si 殻	0.017 (0.011~0.020) (6)	0.012 (0.010~0.015) (5)
	Fe 殻-(コンキ オリン)	0.027 (0.012~0.044) (10)	0.001 (0.000~0.003) (11)
<p>主数字の右の括弧内は平均値算出に用いた分析個体数を示す。 主数字の下の括弧内は分析値の最小と最大を示し、個体差の程度を意味する。</p>			

IV 考 察

実験結果について最も強く感じるのは真珠層コンキオリンの灰のP含量が非常に大きく、もし $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の形で存在すると仮定すれば灰分の全量をこえることもあり矛盾を来す。したがってポリリン酸塩ないしは有機リン酸化合物の形で存在している部分も少なくないと思われる。次に注意をひくのは稜柱層コンキオリンに灰分が多く、かつ Fe や Si も真珠層コンキオリンに比して非常に多いことである。しかし Si が Ca_2SiO_4 の形で存在すると仮定してもなお灰分の半量前後にしかならないから、他の多量成分が存在することが考えられる。田中らの報告⁽⁹⁾を参照すると硫酸塩も多い可能性がある。

全般的に考えてみると真珠層は無機性副成分が非常に少なく、稜柱層はそれが多い。このことより貝殻が形成される場合の母液の状態は、稜柱層ができる場合は不純物が多く共存し、真珠層ができる場合はかなり純粋であると言えよう。無機質部に含まれる副成分の濃度は Si については稜柱層・真珠層とも大差ないが、稜柱層の方は Fe のみならず P までも大きい値を示す。このことは稜柱層無機質部では微結晶間の境界面に残存するためであり、真珠層無機質部では微結晶間の境界面積が小さいと考えられる。なお Mg についても EDTA による分析を試みたが結果が不十分であったし、田中らの報告が発表されて一致した傾向が認められるので、その値を参照することにする。

そこで稜柱層と真珠層との CaCO_3 の結晶型が分化する原因という立場から従来の知見を検討してみるに、無機的結晶生成条件の研究⁽⁹⁾からは霰石型結晶になるのに好都合な条件として 1. 高温 (約50°C 以上), 2. Mg^{2+} の存在, 3. 結晶生成速度が早いことなどが挙げられている。1. は同一の貝について稜柱層と真珠層が別々の温度で形成されるとは考え難いので適用できない。水温の高い地方の生物の殻は霰石型のものが比較的多いという調査があるとしても、温度の影響は第二義的以下であって主要な誘因は生理作用に原因する分泌液の成分の相違に帰すべきであろう。2. は田中らの分析結果が示すようにアコヤガイの殻では稜柱層の方が Mg の含量が多くて逆の関係になっている。3. については貝殻中の結晶の生成速度を比較した資料が見つからないが、稜柱層と真珠層の増量比が貝の年令によって逆転する⁽⁴⁾という事実などから考えると重要な因子をなしているとは思われない。他方コンキオリンについてはアミノ酸組成は大差ないとして、稜柱層部にはポルフィリン体が比較的多く含まれていることが知られているが、それが CaCO_3 の結晶化に及ぼす影響については立入って論ぜられているものが見あたらない。

次に真珠層の積層構造の成因について検討する。潮の干満説では一日の週期が約 2 回であるのに対して真珠層の一日の形成数は1.7~7.8層で週期が必ずしも一致しないことが指摘されている。かくしてリーゼガング現象と見なすことを以て一応の説明とせられているようである。⁽⁴⁾しかしそれには次のような難点を見出す。すなわち真珠層表面に関する研究によれば等線的な模様には段階的な高さの差が認められる⁽¹⁰⁾。一例として同心円的な模様について述べる

と真珠ではその中心が最も高く、その点を遠ざかるに従って一層ごとに段階的に低くなっている。これに対してリーゼガングの輪は平面的に、または球殻状に拡がる。もし立体的な球面を保ちつつリーゼガング現象が進行する場合を考えると、真珠については球の表面上の一点から内部に向かって球面波が進行するような関係になるから、真珠内部の層理は核を中心とする同心球の積層構造にはならないで、層の曲面は外方に向ってくぼんだ球殻状になるはずである。いずれにしても近來の考え方では真珠層と稜柱層の形成を統一的に説明することは試みられていない。これに対して一つの試案を述べることにする。

母液中に CaCO_3 が発生する過程についても十分に解明せられているとは云えないが、それは他の文献にゆずることにする。とにかく分泌液中に発生した CaCO_3 は集結して半径 $0.5 \sim 1 \mu$ 前後の球状無定形粒子に成長し、その表面に半径の $1/10 \sim 1/10$ 程度のタンパク質皮膜(後でコンキオリンに変化する成分)を被った状態で泳動して行き、コンキオリン面に定着したのち結晶化すると考える。リン酸根はタンパク質と結合しているか、または一度遊離してから吸着されるかは推測できないが、とにかく粒子のタンパク質皮膜と CaCO_3 との境界面に特に分布しているであろう。リン酸根には重合状態その他の関係で幾種類もあるが、その中のある種のもは CaCO_3 の表面に吸着され易いことや⁽¹¹⁾ CaCO_3 に対して分散作用が著しいこと⁽¹²⁾などが報告されているから上記の想像は困難でない。この粒子の皮膜がケイ酸塩や硫酸塩その他の混有成分を比較的多量に含んでいる場合には CaCO_3 が結晶化する場合に方解石型になり、無機混有成分が少ない場合に霰石型になると考える。換言すれば不純物の多い母液中から生じるタンパク質のゲルは無定形の CaCO_3 を方解石型に誘導し易い性質をもっていると想像する。その原因は分泌液に、ある種の不純物が混入すると酵素の作用度が変り、したがってリン酸化合物の分解状況が変化し、 CaCO_3 の粒子の界面に分布するリン酸根の種類が変ったり、不純物の比率が変るために CaCO_3 が結晶化する場合の型が相違するようになるのであろう。例えば、ある種のメタリン酸根が吸着されている場合には方解石型になり、その他のリン酸根が多く吸着されている場合には霰石型になるかも知れないが、これらの検討は将来にまたねばならない。

次に貝殻組織の形成について考えるに、まず殻皮層と呼ばれる有機物の層が生じてその内面に稜柱層が成長している。殻皮層をなしている物質は恐らく稜柱層中のコンキオリンと類似のものであろう。すなわち外套膜の分泌液中のタンパク質が外水の混入し易い場所で雑多な成分を包含しつつゲル化し、それが液流に運ばれて行って貝殻の縁端に付着し、時間が経過するにつれて硬化する。このようにして伸びて行く有機層の上に、それと同質の未硬化の薄膜を被った CaCO_3 粒子が泳動して来て所々に点々と付着し、 CaCO_3 は方解石型結晶になる。この微結晶は高さ約 4μ で巾が 0.7μ 前後のものであろう。それが基層から立ち上がった細長い形態をなすことにも問題があるが理由は考え得ない。あるいは粒子に吸着していたリン酸根と基層との相互作用によるかも知れない。とにかくこの微結晶が結晶芽となり、後から付着してくる微粒子はこれに合体して、その周囲に拡がって行く。そのさいに粒子皮膜の張力とそれが基膜

液
に対する付着力との関係で、あたかも板上の雨滴が次第に集合して拡がるように、ある高さを保ちつつ二次元的に拡がる。合体するとき粒子の皮膜は大部分絞り出されるが、リン酸根その他吸着され易いものは微結晶の界面に残存する比率が多いであろう。この集合体の初期に定着した部分では時間が経過して皮膜がしだいに硬化し、そこへ付着した被膜粒子は移動し得ずして結晶化し、第二層の結晶芽となり、その周囲へ別の粒子が付着し微結晶化して行く。このようにして微結晶の集合体は二次元的に拡がると共に、少しずつ遅れて第二層・第三層と上方へも発達して行く。この集合体が和田の写真⁽¹³⁾に見られるような稜柱層発生初期における乳房状や菊花状その他の結晶である。その形状の相違は恐らく粒子皮膜の硬化性と粒子の補給速度との関係で定まるものであって、粒子の補給が少なくて集合体の成長に長時間を要するか、または粒子の補給は普通でも皮膜が早く硬化するような状況の場合には乳房状となり、その逆に菊花状を呈しつつ成長するものと思われる。このような合体結晶が点々と発生し、それが自由に成長して行くと遂に境を接することになり、絞り出された周辺の皮膜は境界線に集積し、時間がたつに従って硬化してコンキオリンの壁になる。このようにしてできた多角形が第一次的な小室と和田の報告⁽¹⁴⁾にある2~12 μ の大きさのものにあたる。この小室の集団が離れ離れに発達してのちに境を接するようになると二次的な隔壁ができる。これは相接するまでに第一次集団ができる場合よりも長時間を費すであろうから、母液中から凝結してくるコンキオリン母体も多くなり、集団が互に接したときの壁の厚さは第一次小室のものより厚い筈である。この多角形の区域が5~30 μ と報告されているものに相当する。同様な関係で第三次の壁ができ、その厚さは更に厚い。この区域が5~100 μ と報告されている多角形にあたるものであると考えられる。稜柱層の組織が一応全面を覆うたのちには、その上に付着する粒子は皮膜の性質があまり変らない限り、下層の影響力によって稜柱層の厚さを増すことになるであろう。殻内で外水の混入が行き届きにくい部位になると、稜柱層の形成が続いて行なわれるうちに、母液中の不純物がコンキオリン中へ固定消費され、母液は生理的分泌液の成分が主になって不純物の比率はしだいに低下する。比較的純粋な母液中から生じるCaCO₃粒子の皮膜は既述のような性質を有し、なお硬化速度が遅く、CaCO₃やコンキオリン層との接着力が稜柱層形成粒子の皮膜よりも強く、しかも後に述べるように厚く包被する性質があると想像する。和田の写真⁽¹⁴⁾に見られるように貝殻の真珠層周縁付近では稜柱層のコンキオリン壁の幅が真珠層端に近づくほどしだいに広がっているのは、母液の組成がしだいに純粋な状態に推移するために粒子の皮膜が厚さを増してくる結果として、それが絞り出されて生じる壁も厚くなるものとする。このようにして稜柱層結晶の頂部も不純物が少ないコンキオリンで、ある程度以上の厚さに覆われるようになるとその上に真珠層の形成が始まって行く。

不純物が少ない母液中では既述のようにリン酸根が比較的多い皮膜で包まれたCaCO₃の粒子ができる。これが泳動して行って基盤のコンキオリンに付着すると霰石型の結晶になる。その厚さは0.3 μ 前後で大きさは約3 μ のものである。これが扁平な形をとるのは皮膜と基盤コ

ンキオリンとの結合力が強いためであろう。その皮膜が硬化しない間に、後から粒子が付着すると基盤にそうて二次元的に成長する。その厚さが一定に保たれて行くのは皮膜の張力と基盤への付着力の関係であろう。皮膜が硬化するには数時間を要すると考えられるが、周囲は成長しつつある間に、中心付近の早期に定着した部分の皮膜は硬化してコンキオリンが完成される。その部分に付着する粒子どもは下層と併合されることができなくて第二の階層として二次元的に増大して行くであろう。このようにして第一層よりも前進端が遅れて、しかも高さが一段と高くなった結晶層とコンキオリン層が発達して行くことになる。定着した初期においては粒子一つが一個の結晶になるが、時間がたつと再結晶が進行して大きく続いた板状結晶になるであろう。このことは成長の盛んな時期や部位に同心円や渦巻や平行線状その他の模様が現われ易いものに対して、成長が遅い条件の所では大きな板状結晶がよく見られるという実情とも合致する。

次に粒子の大きさや皮膜の厚さを模式的に推定してみる。和田の報告⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾によれば稜柱層も横に多数の薄いコンキオリンが入り $2\sim 5\mu$ の間隔(長さ)に仕切られているから、これを単位微結晶の高さと仮定し、稜柱層小室内の結晶の上部表面に見られるところの $0.3\sim 1.0\mu$ の微結晶を単位微結晶の頂部の幅と見なして、稜柱層の基本的単位微結晶の代表値を高さ 4μ で幅が 0.7μ とする。今便宜上、単位微結晶を正六角柱と考え、その辺対辺の距離を幅として上の代表値に相当する六角柱と同体積の球の半径を求めると約 0.74μ となる。また高さ h で幅が ℓ の正六角柱が n 個融合して、同じ高さで幅が L の正六角柱になったと仮定すれば $n=(L/\ell)^2$ の関係が得られる。そこで微結晶の側面皮膜の厚さを δ とし、これが n 個融合するとき絞り出されて新生六角柱の側面を過不足なく包むと考え、その膜の厚さを Δ とすれば、膜物質の体積は不変として次の関係になる。

$$n \cdot 2\sqrt{3} \ell h \delta = 2\sqrt{3} L h \Delta \quad \therefore \delta = \frac{1}{\sqrt{n}} \Delta$$

微結晶の幅 $\ell = 0.7\mu$ と、一次小室の幅の代表値として $L = 7\mu$ を用いれば $n = 100$ となる。一次小室の壁の厚さは和田の報告値 $0.5\sim 0.9\mu$ から代表値として 0.7 を用い、これが隣接した両室から絞り出された筈であるから半分にして $\Delta = 0.4\mu$ と置けば δ は 0.04μ となる。そこで微結晶の全表面を 0.04μ の厚さで覆っていた物質が体積を変えることなく、半径 0.74μ の球の表面を包むとすればその皮膜の厚さが約 0.06μ になる。上記のように単位微結晶の皮膜の厚さ δ が約 0.04μ と算出されたことは、稜柱層を横に区切るコンキオリンの厚さとして和田が報告した $0.04\sim 0.5\mu$ の最低限と一致していることになる。実際上では母液中から直接に凝結してくるコンキオリンもあるから、この値より厚くなるのは当然であろう。このようにして微結晶の大きさの変動範囲に対応する球状微粒子の半径を概算してみると $0.3\sim 1.0\mu$ になる。真珠層の霰石型結晶については厚さが $0.2\sim 0.5\mu$ で、大きさは周縁部のものは $1\sim 3\mu$ で丸く、中心部のものは $2\sim 9\mu$ で六角形を呈していると報告されているから、再結晶をしない間の単位結晶

の代表値として厚さに 0.3μ 、大きさに 3μ を用い、またコンキオリン層の厚さとしては 0.2μ を用いることにする。そこで厚さ 0.3μ 、直径 3μ の円板を仮定し、これと同体積の球の半径を計算すると 0.7μ になる。コンキオリン層は両側から合体したと考えて半分の厚さ 0.1μ の皮膜が円板を包んでいると見て、この皮膜物質が円板と同体積の球の表面を覆うた場合の厚さを概算すれば 0.2μ となり、大体同程度の大きさの稜柱層の場合の粒子の皮膜に比して約3.5倍の厚さになる。しかし報告された結晶の大きさの範囲に対応する球状粒子の半径を計算すれば稜柱層の場合の粒子の大きさと一致する。なお半径が 1μ 前後の粒子はエマルジョン粒子として最も安定な大きさであるとせられていることを考え合わせると面白い結果である。

真珠層について、その上面皮膜が硬化したのちに新層が発生し得るという仮定に立って、粒子皮膜が硬化してコンキオリン層が一応でき上がるまでに要する時間を推定してみると、1昼夜に形成される真珠層の数は1.7~7.8層である⁽⁴⁾から、約3時間ぐらいで硬化すると考えられる。

最後に上述の考え方を既知事項と照合してみることにする。

(1) 貝殻の真珠層が着生している部位に外部から損傷が与えられ、それが貝によって自然に補修された場合に再生するのは真珠層のみではなくて、外部から殻皮層・稜柱層・真珠層の順になるという。このことは外水との隔離が完了するまでは殻皮層を生じ、その後不純物の掃除が終るまで稜柱層が形成され、母液の環境が清潔になってから真珠層が現われると考えればよい。

(2) 貝殻の真珠層周辺部の縦断面を見ると、真珠層と稜柱層が交互に、ある厚さで繰り返して形成されている場合が多い。これも貝肉の運動に原因して、不純物を含む外水が一時的に少し奥まで浸入する結果であろう。

(3) 養殖真珠の断面観察によれば捜入核の表面に殻皮層が着き、次に稜柱層・真珠層の順に形成されている場合が多いが、稜柱層のない場合や殻皮層さえも認められない場合もあるという。このことも捜核手術のときに混入する不純物の多少に原因があるのではあるまいか。

(4) 貝殻内面の真珠層周縁に近い稜柱層のコンキオリン壁の幅が、真珠層に近づくほど次第に広くなっていることも既述の考え方で一応理解される。

(5) 外套膜の周端部には種類の異なる分泌細胞が認められるということは、この説と背反しない。上述のようにこの考え方ではタンパク質の種類の相違という点に関しては重点を置いていない。特異な酵素が分泌されるとすれば、それがリン酸の条件を助長しているかも知れない。田中らの報告によれば真珠層と稜柱層とでコンキオリンのアミノ酸成分について量的差違は明らかに認められるようである。さらに種類が異なる貝についてはタンパク質の組成がもっと大きく違うかも知れないにもかかわらず、真珠層構造は形成せられている。ただ真珠層が美しいか否かの相違はタンパク質の種類によって大勢が定まるように思われる。

(6) 貝殻中の CaCO_3 の結晶はC軸が殻の表面に大体垂直な方向をとっている原因には触れ

得ない。かりに粒子が定着する場合の皮膜の張力刺戟は誘因にならないであろうか。あるいは定着前に粒子は何かの原因で分極して、定着方向や軸の方向が定まるのではあるまいか。

V 結 語

アコヤ貝の貝殻についてリンを主眼とし、他にケイ素・鉄などの分布状況を組織構造別に調べたところ、リンについて真珠層コンキオリンは約0.03~0.13%、稜柱層コンキオリンは約0.01~0.03%を含み、これをそれぞれの灰分に対する比率で表わすと真珠層コンキオリンでは14~37%、稜柱層コンキオリンでは0.3~0.7%に相当することを見出した。

上の結果にもとづいて無機不純成分が多い母液中から形成される場合に稜柱層となり、無機不純成分が少ない母液中からは真珠層が形成され、そのさいにリン酸根が大きな役割を演じていると考える。

さらに貝殻が形成される場合には分泌液中から、まず CaCO_3 の無定形微粒子が生じ、その大きさは半径が0.5~1 μ 前後の球で、表面は半径の $\frac{1}{10}$ ~ $\frac{3}{10}$ 程度の厚さの皮膜で包まれており、その皮膜は約3時間ぐらいで硬化してコンキオリンになることを推定した。

この被膜微粒子が付着合体して貝殻が形成されて行くが、母液中に無機不純物が多い場合には微粒子皮膜も無機塩類を多く含むことになり、その結果として稜柱層構造が形成され、純粹な分泌液からは真珠層が形成されると考えることによって、真珠層の積層構造や稜柱層の多角形構造のみならず真珠表面の模様までも総合的に概略の説明ができることを述べた。しかしこの説は主としてアコヤ貝の研究に関する資料のみを参考として考察したものであるから、今後多種の貝について研究し検討する必要があると思う。

終りに貴重な研究報告の御恵与を受けた国立真珠研究所長高山活夫氏に厚く御礼を申し上げるとともに、実験にさいして協力を得た本田真一、田尻健、一瀬孜、松井邦光、長嶋美恵子の諸君の労を多とし、その名を連らねて感謝の意を表わします。

参 照 文 献

- 1) 田中正三外3名：日化，**74**，193~197 (1953)
- 2) S.Tanaka *et al.* : Bull Chem. Soc. Jap., **33**,543~545 (1960)
- 3) 林一正：植物及動物，**7**,1082~ (1939)
- 4) 小林新二郎・渡部哲光：“真珠の研究” (1959) (技報堂)
- 5) 石橋雅義・田伏正之：分化，**6**,7~10 (1957)
- 6) H.Levine *et al.* : Anal. Chem. **27**,258~262 (1955)
- 7) 佐藤寅男・池上明路：分化，**6**,706~710 (1957)
- 8) S.Tanaka *et al.* : Bull. Chem. Soc. Jap., **33**,182~185 (1960)
- 9) 北野康：工化，**59**,1346~1350 (1956)

- 10) 和田浩爾：国立真珠研究所報告 2：74～85 (1957)
- 11) B. Raistrick：Discuss. Farad. Soc. 5：234～237 (1949)
- 12) 松村輝男・岩崎浩一郎：工化, 58,903～905 (1955)
- 13) 和田浩爾：国立真珠研究所報告 4：251～260 (1958)
- 14) 同 上： 同 上 1：1～6 (1956)
- 15) 同 上： 同 上 2：86～93 (1957)