



Title	水産缶詰中にみられる Struvite の光学的性質について
Author(s)	外崎, 与之; 川原, 鳳策; 石井, 次郎
Citation	北海道学芸大学紀要. 第二部. B, 生物学, 地学, 農学編, 14(1): 66-69
Issue Date	1963-08
URL	http://s-ir.sap.hokkyodai.ac.jp/dspace/handle/123456789/5766
Rights	

水産罐詰中にみられる struvite の光学的性質について

外 崎 与 之

北海道学芸大学鉱物実験室

川 原 鳳 策 ・ 石 井 次 郎

北海道大学水産学部海洋化学教室

On the Optical Properties of Some Struvite-Crystals found in the Tinned Marine Products.

Yono TONOSAKI, Hosaku KAWAHARA and Jiro ISHII

水産各種罐詰中には struvite とよばれるマグネシウム・アンモニウム・磷酸塩 ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の結晶が存在することは以前から確認されているところであつた。最近に谷川英一・長沢善雄・杉山隆¹⁾らはこの struvite の詳細な研究を公表しているが、そのなかでは、当結晶の析出する状況およびその成長条件などを実験的にたしかめそれらの生成機構を論じている。筆者らは水産罐詰中から美事な struvite の単結晶を得、それらを検鏡する機会にめぐまれた。従来とも struvite の顕微鏡的観察、とくにその光学的性質の記載に関する報告は乏しく、かつ、struvite の結晶構造を明らかにしていくうえにおいても重要とおもわれたので、ここにその結果をかんとんに報告することにした。

試 料

実験試料には水産かに罐詰およびいか煮付罐詰中に結晶化せる struvite を用いた。試料のなかから結晶度の高い良好な個体を選択し、Canada balsam ($n_D=1.54$) にて slide glass に接着させた*1。つぎに struvite の結晶体を偏光が十分に透過しうる程度に結晶面を研磨し*2、得られた試料を cover glass で封じて検鏡に供した。なおその際に微細な針状結晶の観察には、薄片以外に slide glass 上に glycerine ($n_D=1.467$ on 20°C)、または cedarwood oil ($n_D=1.503$ on 20°C) を適量滴下し、その液中に結晶を載せて検鏡した。なお試料に用いた struvite の結晶はいずれも結晶軸 c 方向に伸長した針状結晶または柱状の結晶からなり、かつ個体は脆弱なことなどから結晶軸 c に垂直の定方位薄片は作製できなかつた。したがつて、観察しえた薄片は結晶軸 c 平行の柱面・軸面に属する面によるものである。

*1 加熱に基づく結晶の変化を最小限に止めるために、Canada balsam の熱処理にはつぎの操作をおこなった。すなわち、slide glass 上にてある程度に加熱した Canada balsam をその状態に放置し、温度による影響があらわれぬと思われたときに結晶を接着させた。したがつて、試料を封ずる cover glass の接着には xylene で溶解した Canada balsam を用い、その固定は主として paraffine によつた。

*2 結晶面の研磨作業には仕上用 polishing emery E 10 を用いた。結晶(薄片)の厚さは干渉色図表によって概測したところ約 0.04 mm~0.03 mm 程度であつた。

方 法

1) 偏光顕微鏡による観測：偏光顕微鏡は日本光学製 POH を用い、試料を単ニコル・直交ニコル下に観察しその光学性を観測した。Struvite の光学的方位および光軸角などの測定には、顕微鏡載物台上に universal stage (四軸式) を装置し、結晶を任意の方向に回転を行つてその光学恒数を決定した。

2) 屈折率の測定：Struvite における主屈折率 $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma$ などの測定はすべて浸液法によつた。浸液は olive oil ($n_D=1.468$ on 20°C) に cedawood oil ($n_D=1.503$ on 20°C) もしくは monochlor-benzene ($n_D=1.523$ on 20°C) を適量添加し、0.005 間隔の混合液数種を作製しそれに使用した。屈折率測定時における実験室温度は恒温に保ち 20°C とした。なお浸液の屈折率は測定ごとに Abbe refractometer によつて補正した。

結 果

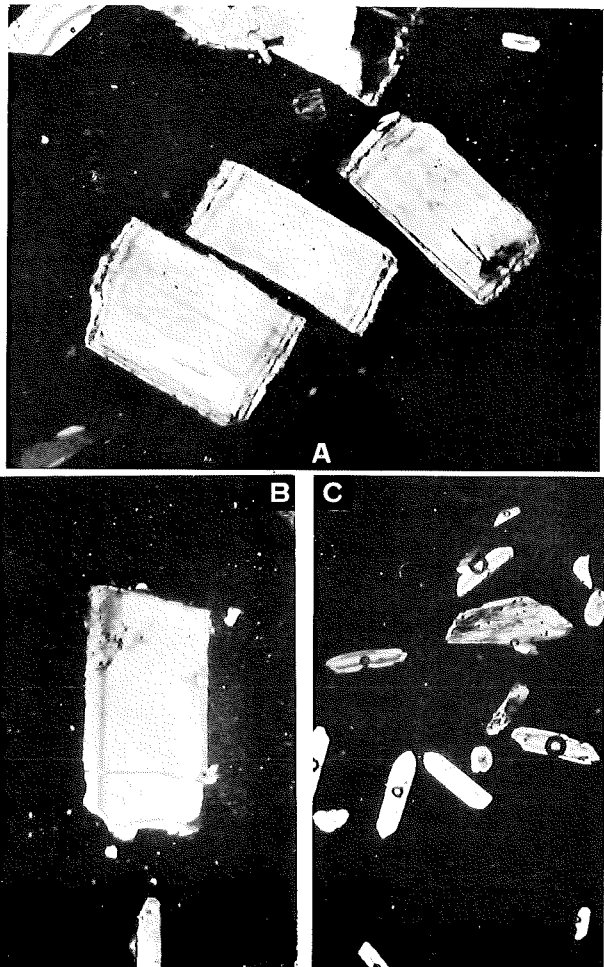
(1) 肉眼観察：Struvite は白色光による表面色および条痕色などはいずれも白色を呈し、かつ結晶内部においてもその色調には変化が認めがたい。しかし、個体中には極くまれではあるがうすい黄色もしくは褐色を帯びるものがあるが、これは struvite 固有の色調ではなく、他の原因によつて着色されたいわゆる他色によるものと思われる。結晶には光沢があり、その透明質な場合には玻璃光沢を有するのであるが、それが不透明になると絹糸光沢をあらわすようになる。Struvite はすでに述べたように結晶軸 c 伸長の晶癖を有するが、その外形には結晶面および対称性に基づく結晶固有の美しさはしめされてはいない。なお struvite の外形は人工結晶では樹枝状・窓霜状・六花状・柱状など種々の興味ある形態が報告されているが、¹⁾ここに扱つた結晶はすべて柱状・針状であつた。実験に供した結晶の大きいさは最大 $6\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 、普通 $1.0\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 前後である。

(2) 顕微鏡観察：Struvite は斜方晶系に属しその個体はおもに柱状結晶と針状結晶とからなる(第1図参照)。結晶は単ニコルでは無色、屈折率は

第1図 Struvite の偏光顕微鏡写真

A・B：いか煮付罐詰中における struvite の柱状結晶(結晶軸 c 伸長, 直交ニコル, $\times 50$)。

C：かに罐詰中における struvite の針状結晶(直交ニコル, $\times 100$)。



Canada balsam にくらべて低いためその輪廓は不明瞭になつている。劈開(001)に完全*1。直交ニコル下では結晶は直消光，複屈折よわくその最大干渉色は第一次の灰，干渉色図表によつて概測しうる Retardation は $200\text{ m}\mu$ となる。Struvite は伸長方向の光学性が常に負(X')をしめすから，結晶の長軸方向には光学的弾性軸 X があり， $c=X$ となる。結晶面が(010)のときには，その面上の垂直方向には光学的弾性軸 Y・Z の何れかがあることになるが，struvite の場合には $b=Z$ ²⁾ の光学的方位が確認されている関係上，それらの光学的方位は $a=Y$ ， $b=Z$ ， $c=X$ となる。したがつて結晶の光軸面は光学的弾性軸 Y に垂直，X 軸と Z 軸とを含む平面に相当するから光軸面 $//(100)$ となる。

つぎに struvite の光学的正負と光軸角とを決定するために universal stage を用い，その光学方向を測定した結果が第 1 表に示されている。光軸角を測定の際二光軸が直接に観測されぬときには各光学的弾性軸の測定値をウルフ氏網上にステレオ投影した。光軸は光学的弾性軸 X・Z を含む大円上の任意の位置に投影されるから求める光学的正

第 1 表 Struvite における光学方向の測定値

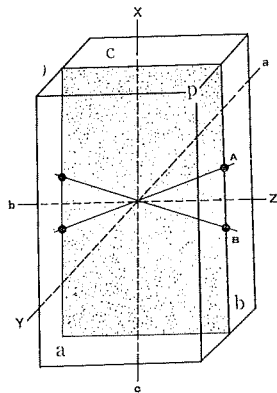
光学的弾性軸	廻転角 (N)	傾斜角 (H)
J = X	$n_1 = 150^\circ$	$h_1 = 10^\circ$
J = Y	$n_2 = 235^\circ$	$h_2 = 38^\circ$ j = 33° N, j = 3° S
J = Z	$n_3 = 73^\circ$	$h_3 = 50^\circ$ (作図)
劈開面	$n = 152^\circ$	$h = 12^\circ$

第 2 図 Struvite の光学的方位を示す概念図。

A・B は光軸，P 面は光軸面をあらわす。

結晶面：

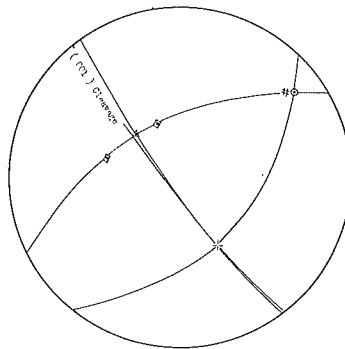
a(100), b(010), c(001)



第 3 図 Struvite における光学方向のステレオ投影図，光学的弾性軸及び光軸などの記号。

⊙：X 軸，⊕：Y 軸，△：Z 軸

□：光軸，#：劈開面の極



負と光軸角とは容易に決定することができる。測定された光軸角は 36° ，光学的弾性軸 Z が鋭光軸角を二等分するから acute bisectrix $Z \perp (010)$ ，obtuse bisectrix $X \perp (001)$ ，したがつて struvite の光学性は正となり， $(+)\ 2V = 36^\circ$ を得る。上記の結果から struvite の光学的方位を作図すると第 2 図および第 3 図となる。

(3) 屈折率の測定：struvite の試料を乳鉢で砕き，得られた結晶片を浸液法によつてその主屈折率を測定した。Struvite の劈開面は(001)に完全であるので，観察

する結晶面が(001)と仮定したとき，その面上における光学方向はつぎのようにならう。すなわち結晶面の長軸方向(結晶軸 b)は光学的弾性軸 Z に相当し，短軸方向(結晶軸 a)では光学的弾性軸 Y に一致することになる。したがつて，その面上で測定される屈折率は，論理的には，光学的弾性軸 Z 方向に振動する光波(異常偏光)は最小速度であるから，その方向の屈折率は最大屈折率

(γ) が得られ，同様に光学的弾性軸 Y 方向では中間屈折率(β) が得られるはずである。しかしすでに述べたように個体は脆性に富むことから，実際には(001)面はえがたく，かつ，struvite のように複屈折度が小さい場合にはその測定は困難とならう。したがつて，ここでは任意の結晶片における $X' \cdot Z'$ を決定し，その方向に振動する光の屈折率 n_1, n_2 を求め次の関係式によつて屈折率を決定した。 $\gamma \geq n_2 \geq \beta \geq n_1 > a$ 。その結果 struvite の屈折率は $a(\text{Min}) = 1.495$ ， $\beta = 1.496$ ， $\gamma(\text{Max}) = 1.505$ ， $\gamma - a = 0.010$ を得，屈折率から計算した推定光軸角は $(+)\ 36^\circ 52'$ となる。

*1 第 3 図に明らかなように，struvite の劈開面は光学的弾性軸 Y・Z を含む大円にほぼ一致しているので，その劈開面は(001)に平行となる。

結 語

Struvite の性質に関しては谷川英一教授・その他の研究に明らかなようにその複雑性が推定でき、たとえば問題を光学性に限つてみても、結晶の粒度・形態および結晶度などにその傾向を見出すことができる。また struvite 中には光学的に等方性と異方性とをしめすものの存在などは、その結晶構造を考察するうえにとくに重要な指摘として考慮されなければならないであろう。このような視角からは、こんご struvite の光学的性質は、より多くの試料についてその調査をすすめる必要があるものとおもわれる。

終りに臨み筆者らは谷川英一教授らの業績に負うところ少くなく、ここに付記して謝意を表する次第である。

文 献

- 1) 谷川英一・長沢善雄・杉山隆：海産罐詰におけるマグネシウム・アンモニウム・磷酸塩結晶の生成についての研究，第1報～第10報，罐詰時報，**36** (1957)。
- 2) Winchell, N. H. and Winchell, A. N.: Elements of optical mineralogy, — An introduction to microscopic petrography — Part II (1927), 1-424.