

## ノート

## 走査型電子顕微鏡による象牙とマンモスの牙の識別

山崎光廣, 丸山清吾, 佐藤宗衛\*

Discrimination between Elephant Tusk and Mammoth Tusk  
by Scanning Electron Microscope

Mitsuhiro YAMAZAKI, Seigo MARUYAMA and Soei SATOU

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance  
531, Iwase Matsudo - shi, Chiba - ken 271 Japan

Discrimination between elephant tusk and mammoth tusk is necessary in order to perform the Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora at customs.

In order to obtain the information about differences between elephant tusk and mammoth tusk, the fracture surfaces of their tusks were examined by means of scanning electron microscope. Standard elephant tusks and standard mammoth tusks were used in this experiment.

The tissue structure of elephant tusk is similar to that of mammoth tusk, so that many fine tubus are radially distributed from center to edge of their tusks. However, the state of fracture surface of elephant tusk is different from that of mammoth tusk. The shape of fiber on the fracture surface of elephant tusk is sharp, whereas that mammoth tusk is round.

It was shown that this result is useful for the discrimination between elephant tusk and mammoth tusk.

## 1. 緒 言

象牙は、優れた材質、優美な色調等を利用して、古来から彫刻工芸材料として愛用されてきた。しかし、最近では、密林の減少、密猟等により、象の生息数が年々減少しており、保護をする必要が生じてきた。このような絶滅の危機に瀕する動植物の保護を目的とした国際条約（絶滅のおそれのある野生動植物の種の国

際取引に関する条約、通称ワシントン条約）が1973年に採択され、象牙及び象牙製品は、輸出入の取引が厳しく規制されている。我が国では、1989年10月に象牙及び象牙製品の輸出入の取引を事实上全面的に禁止している。この措置に伴い、象牙と材質的に類似し、同条約の規制を受けないマンモスの牙が注目を浴び、象牙の代替品として輸入されている。したがって、象牙とマンモスの牙を識別する方法を確立することが重

\* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

要な課題になっている。

これまで、象牙については、主要成分の組成、組織構造、物性等に関する報告がいくつか見られるが、<sup>1)</sup> <sup>5)</sup> マンモスの牙に関する報告例はほとんど見られない。

著者らは、これまで象牙とマンモスの牙の識別法を確立するために、種々の観点から検討してきた。まず、象とマンモスでは生存した年代が異なることに着目し、<sup>14</sup>C 測定年代推定法<sup>6)</sup>による両者の識別法を検討した結果、この方法が有力な一方法であることがわかった。しかし、この方法は、特殊な分析装置と多量の試料を必要とするなどの問題点がある。次に、ICP 発光分析法及び蛍光 X 線分析法により、簡易かつ迅速な両者の識別法を検討した結果、牙の中に微量含まれているストロンチウムの含有量が両者の間で異なり、両者の識別法として有力な指標となり得ることが判明した<sup>7)</sup>。しかし、この方法では、大部分の牙の識別が可能であるが、一部のものについてはより明確に両者を識別できる方法の確立が必要になっている。

本研究では、象牙とマンモスの牙の破断面の組織構造に着目し、走査型電子顕微鏡で組織構造を観察する

ことにより、両者の識別が可能か否かを検討したので報告する。また、試料表面に電子線を照射したときに発生するカルシウム及びりんの特性 X 線を X 線マイクロアナライザで検出し、二つの元素の特性 X 線のピーク強度比が識別法として利用し得るか否かについても合わせて検討を行った。

## 2 実験

### 2.1 試料

標準のアフリカ象の牙 7 種、マンモスの牙 12 種(シベリア産 11 種及びカナダ産 1 種)を用いた。

### 2.2 装置

走査型電子顕微鏡: 日本電子(株)JSM - 840 型

プローブ電流:  $3 \times 10^{-10} \text{ A}$

加速電圧: 5kV

エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザ: セイコーEG&G SED - 880 型

プローブ電流:  $6 \times 10^{-10} \text{ A}$

加速電圧: 25kV

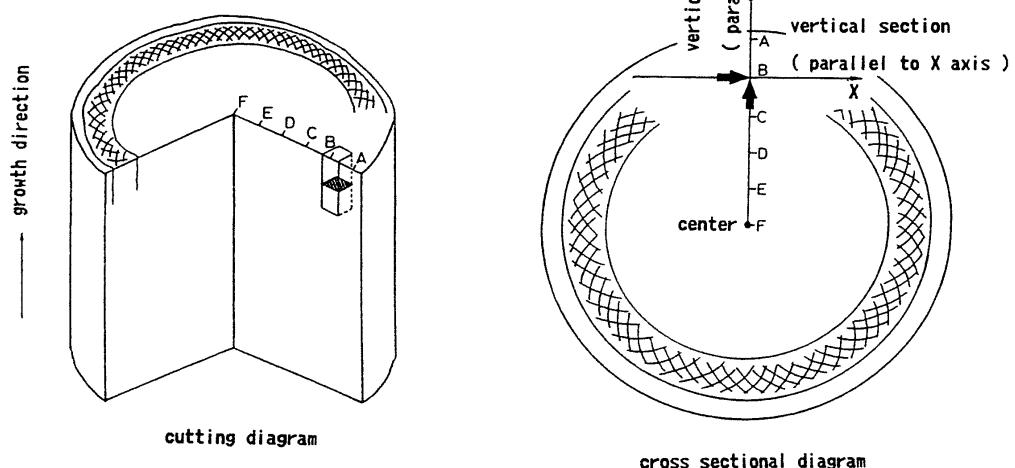


Fig.1 Sampling position (A: circumference position, F: center position)

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 走査型電子顕微鏡による破断面の組織構造の観察

象牙及びマンモスの牙の成長方向に対する横断面は、ほぼ円形である。試料の採取位置は、Fig.1に示すように、牙の外周と中心の間を5分割して、外周部をA、中心部をFとし、その間の4点をそれぞれB、C、D、Eとした。

破断面の組織構造の観察は、おもにB点の観察を中心とし、横断面及び縦断面(X方向及びY方向)の三方向について行った。

三方向について、それぞれ観察する部位を中心にして、試料をたて5mm、横3mm、高さ10mm程度の大きさに切り取り、両端を保持して折り曲げることにより破断し、この際に生じた破断面を走査型電子顕微鏡により2,000~2,500倍で観察した。

### 2.3.2 X線マイクロアナライザ

たて、横、高さもと5mm程度の大きさに切り取った試料を、電子顕微鏡用包埋樹脂に埋め込んで成型固化させ、サンドペーパーで研磨して表面を平滑にし、約100Aの厚さに金を蒸着した。

試料表面に電子線を照射し、この際に発生するカルシウム及びりんの特性X線をX線マイクロアナライザで検出し、二つの元素の特性X線のピーク面積から強度比を求めた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 走査型電子顕微鏡による破断面の組織構造の観察

#### 3.1.1 観察部位による違い

象牙及びマンモスの牙は、縦断面方向(X方向及びY方向)には比較的容易に破断できるが、横断面方向には破断しにくいため、折り曲げて破断したときに均質な破断面が得られず、破断面上に多数の凹凸が見られる。したがって、観察する位置によっては組織構造がまったく異なった状態に見えることもあり、走査型電子顕微鏡により破断面の組織構造を観察する場合には、観察する位置を選定することも重要な問題の一つである。本研究では、破断面上に象牙細管が見える位置を選択し、両者の破断面の組織構造の比較を行うこととした。

象牙及びマンモスの牙の横断面について、観察部位による組織構造の違いを、Fig.2及びFig.3に示す。

中間部(B~E点)では、象牙、マンモスの牙いずれの場合も、観察部位による組織構造の違いはあまり見られず、いずれの部位も象牙細管と呼ばれる直径1~2μm程度の多数の細管が、中心部から外周部に向かって放射状に延びている様子が認められる。

外周部(A点)では、象牙、マンモスの牙のいずれの場合も、象牙細管が放射状に延びている様子は認められず、太く短い纖維状物質がからみあっている不規則な組織構造を示し、ところどころに直径10μm程度の長円形の空隙が認められる。

#### 3.1.2 観察方向による違い

象牙及びマンモスの牙のB点における縦断面(X方向)の電子顕微鏡写真を、Fig.4に示す。いずれの場合も、試料の観察面に対して垂直方向に、すなわち中心部から外周部に向かって延びている象牙細管の円形の断面が多数認められるが、両者の間に組織構造の違いはほとんど見られない。

また、象牙及びマンモスの牙のB点における縦断面(Y方向)の電子顕微鏡写真を、Fig.5に示す。いずれの場合も、多数の象牙細管が、中心部から外周部に向かって延びている様子が認められるが、両者の間に組織構造の違いはほとんど見られない。

象牙及びマンモスの牙のB点における横断面の電子顕微鏡写真を、Fig.6に示す。いずれの場合も、多数の象牙細管が、中心部から外周部に向かって延びている様子が認められる。縦断面(X方向及びY方向)の観察では、両者の間に組織構造の違いはほとんど見られないが、横断面の観察では、象牙は象牙細管の間に存在する纖維状組織の先端の形状が鋭利であるのに対し、マンモスの牙では纖維状組織の先端の形状が丸みを帯びている。横断面の組織構造に着目することにより、走査型電子顕微鏡による破断面の組織構造の観察は、両者を識別する上で有力な指標となり得ることがわかった。

#### 3.1.3 象牙とマンモスの牙の組織構造の違い

3.1.2により、象牙とマンモスの牙の組織構造の違いが期待されるのは横断面であることから、横断

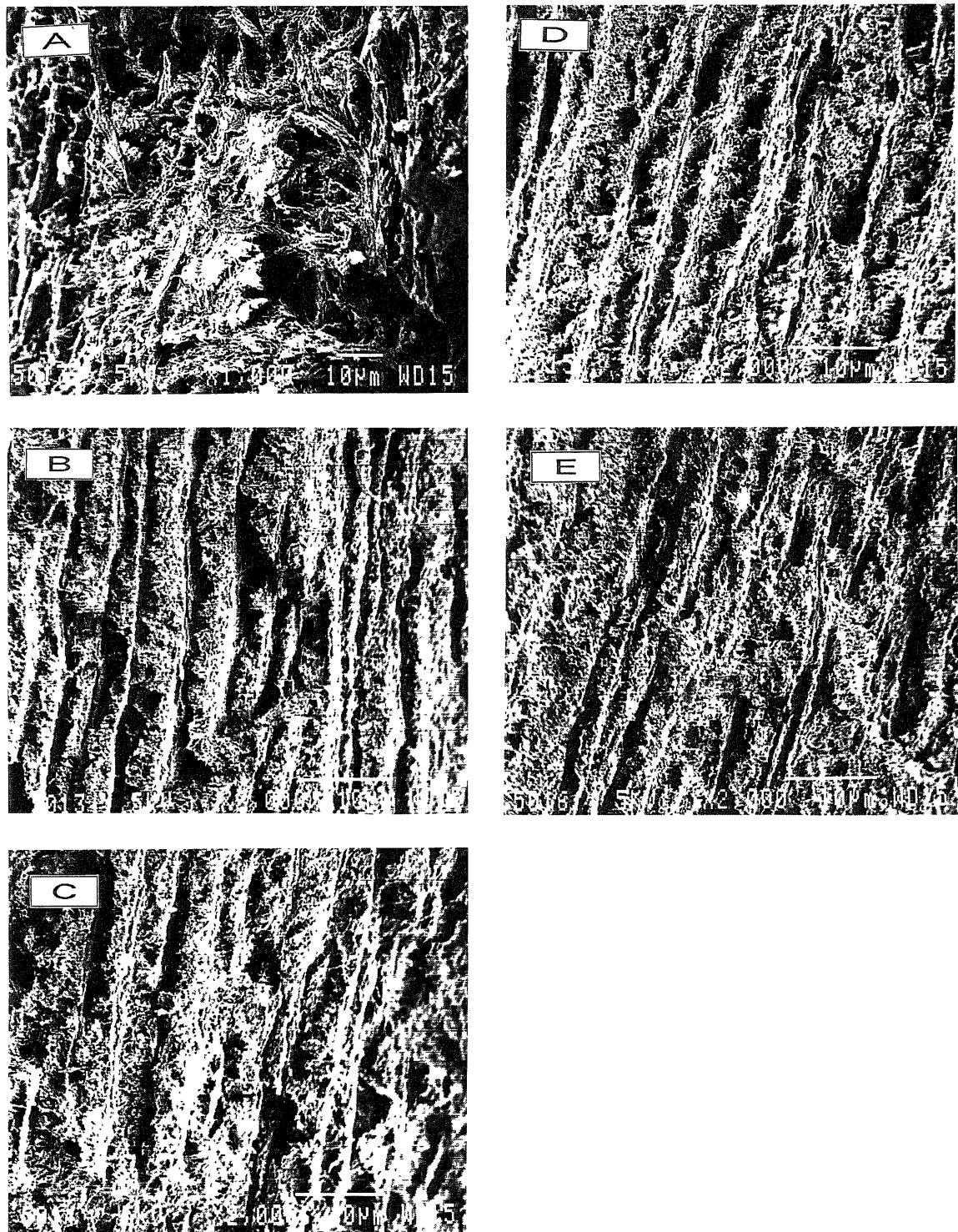


Fig.2 Scanning electron micrographs of fracture surfaces in cross section of elephant tusks  
(A : circumference position, F : center position)

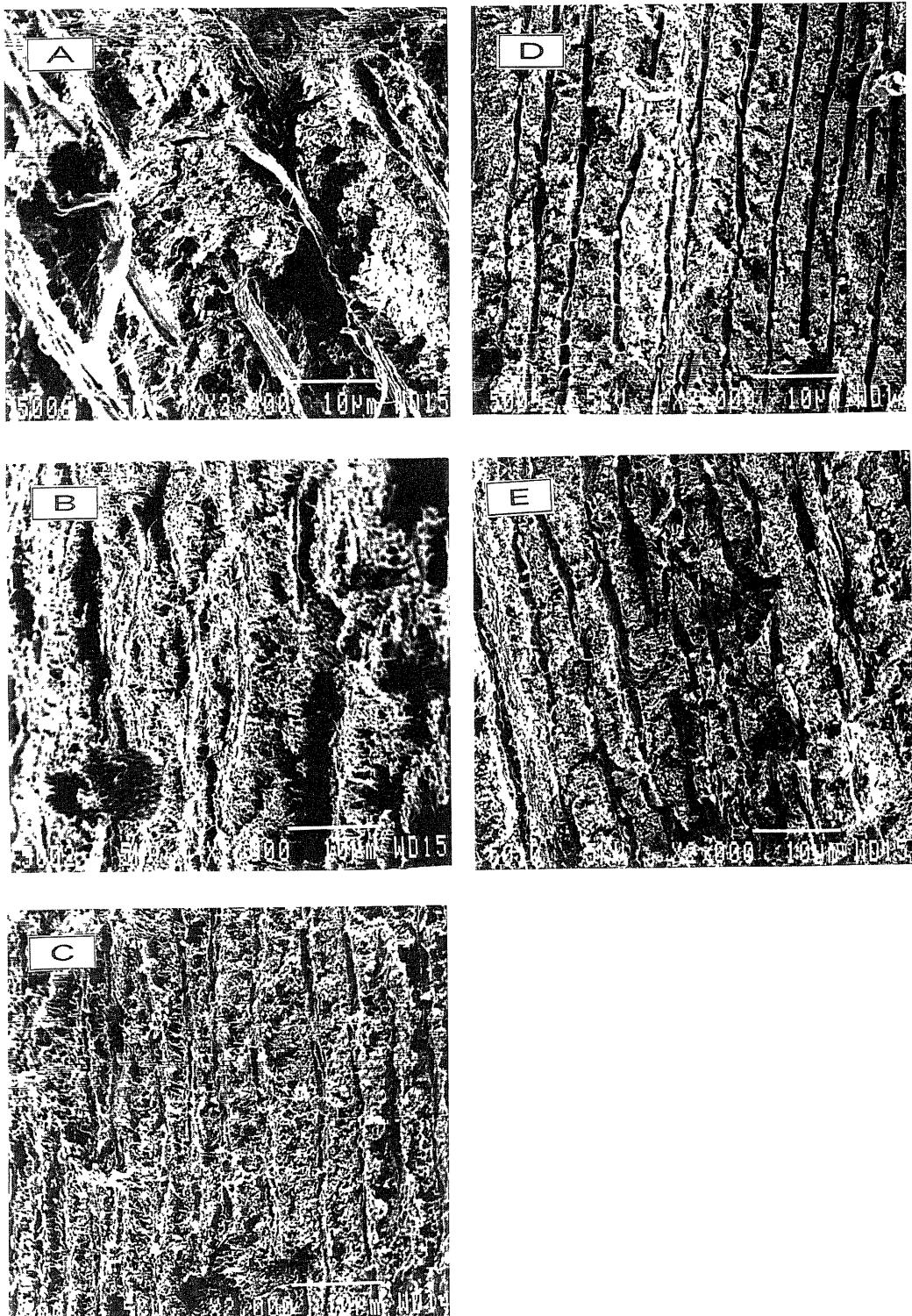


Fig.3 Scanning electron micrographs of fracture surfaces in cross section of mammoth tusks  
(A: circumference position, F : center position)

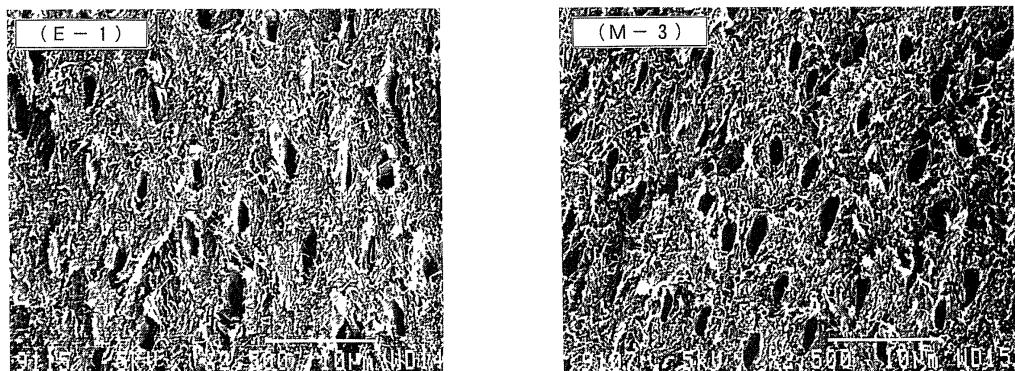


Fig.4 Scanning electron micrographs of fracture surfaces in vertical section(parallel to X axis) of elephant tusk (E - 1) and mammoth tusk(M - 3)

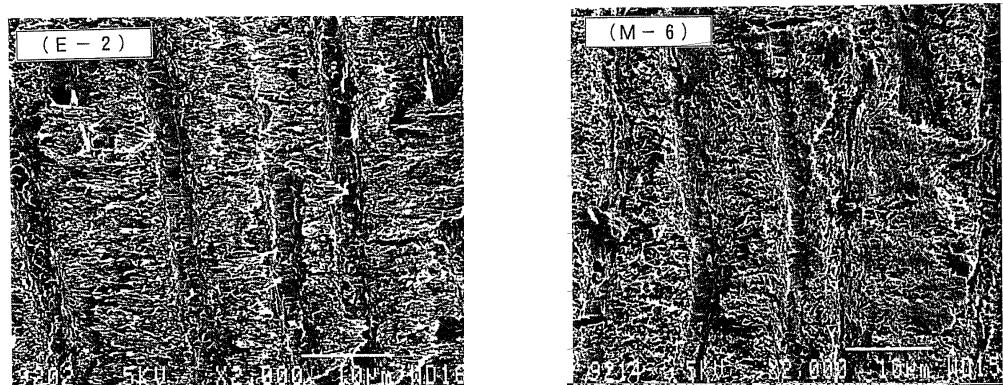


Fig.5 Scanning electron micrographs of fracture surfaces in vertical section(parallel to Y axis) of elephant tusk (E - 2) and mammoth tusk(M - 6)

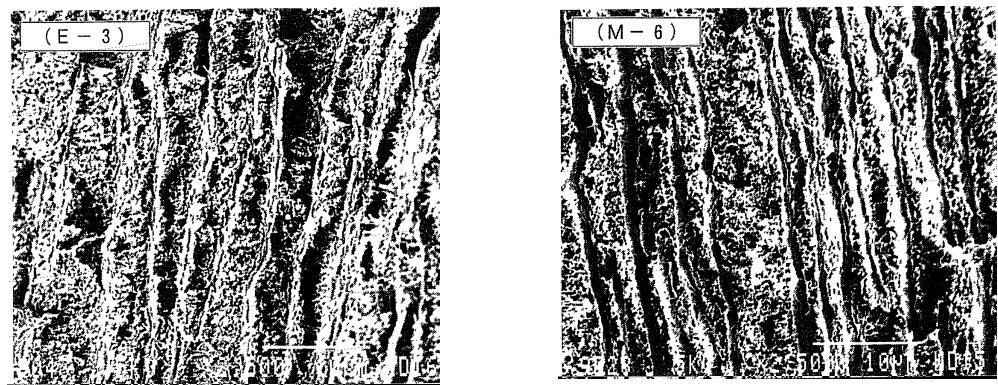


Fig.6 Scanning electron micrographs of fracture surfaces in cross section of elephant tusk(E - 3) and mammoth tusk(M - 6)

面の組織構造に着目し、多数の象牙とマンモスの牙の組織構造の比較を行った。

象牙及びマンモスの牙のそれぞれ 6 種類について、B 点における横断面の電子顕微鏡写真を、Fig.7 及び Fig.8 に示す。

象牙の場合には、いずれの試料も、多数の象牙細管が中心部から外周部に向かって放射状に延びている様子が観察され、象牙細管の間に存在する纖維状組織の先端の形状が鋭利である。

これに対し、マンモスの牙の場合には、多数の象牙

Table1 Summary for surface states of elephant tusks and mammoth tusks observed by scanning electron microscope

Elephant tusk		Mammoth tusk	
Sample name	Surface state	Sample name	Surface state
( African )		( Siberian )	
E - 1	○	M - 1	□
E - 2	△	M - 2	●
E - 3	○	M - 3	●
E - 4	○	M - 5	△
E - 5	○	M - 6	●
E - 6	○	M - 7	●
E - 7	○	M - 8	●
		M - 11	○
		M - 13	●
		M - 14	○
		( Canadian )	
		CM - 3	●

- : Similar to tissue structure of elephant tusk
- : Similar to tissue structure of mammoth tusk
- : Impossoible to discriminate
- : Similar to neither elephant tusk nor mammoth tusk

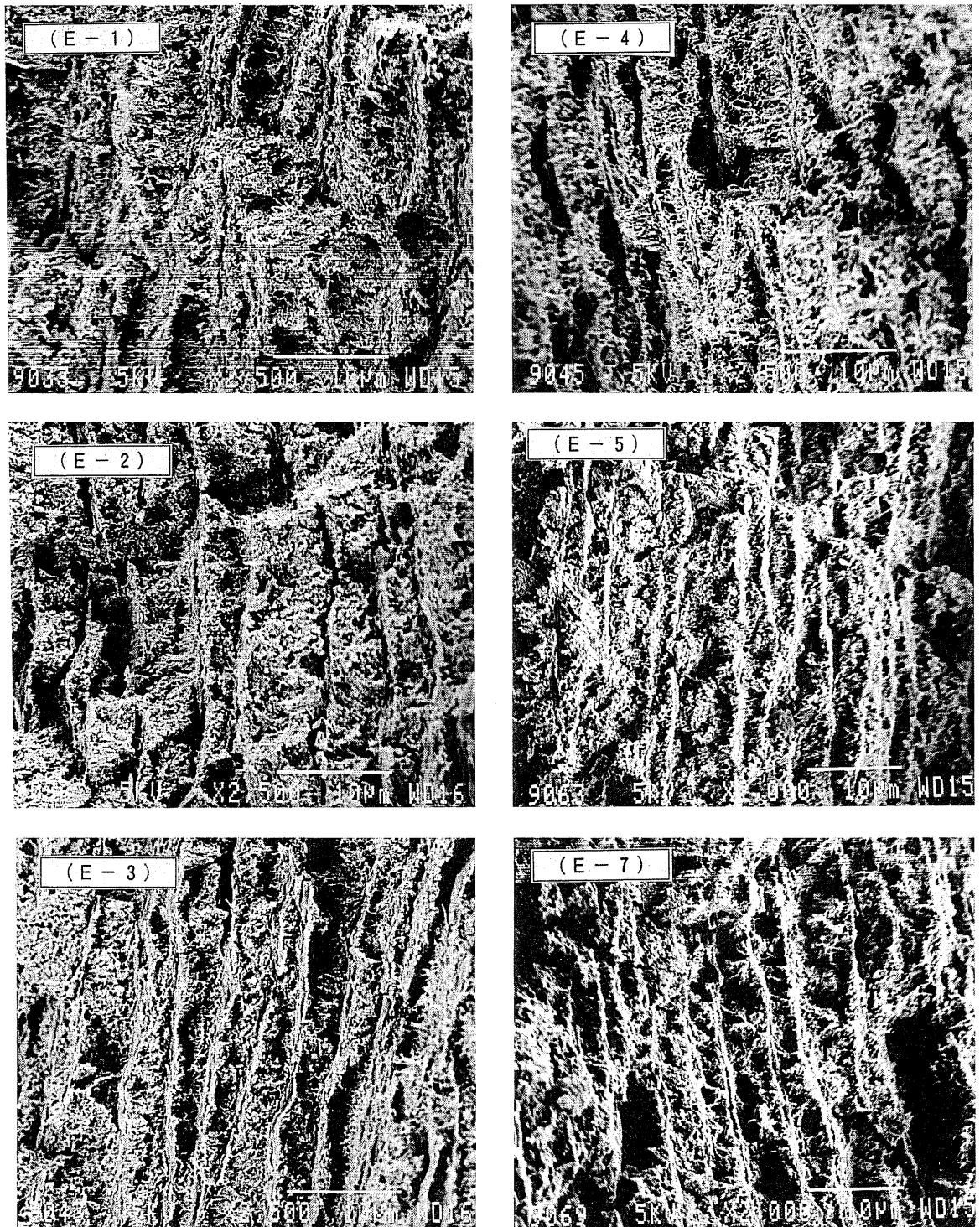


Fig.7 Scanning electron micrographs of fracture surfaces in cross section of six kinds of elephant tusks

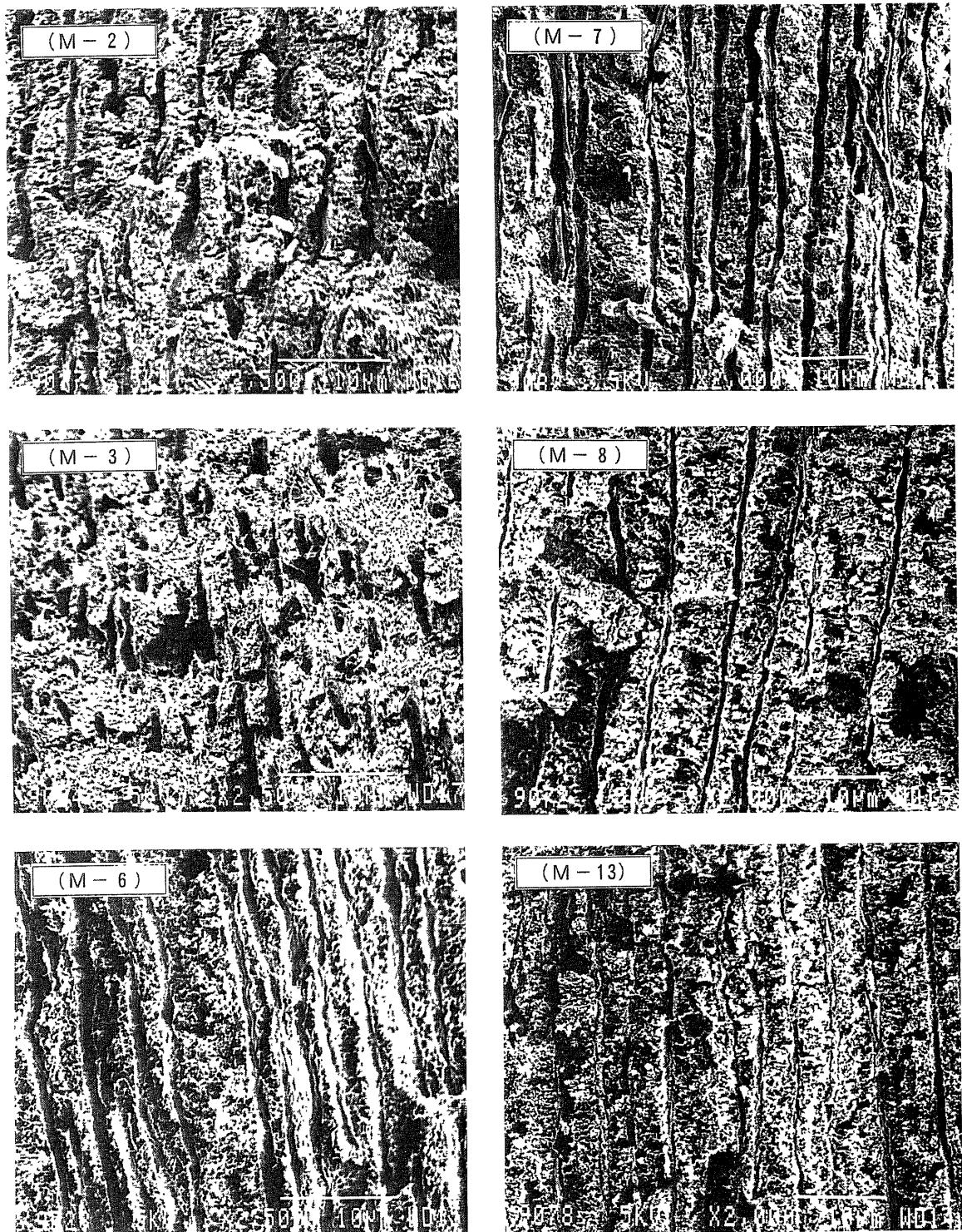


Fig.8 Scanning electron micrographs of fracture surfaces in cross section of six kinds of mammoth tusks

細管が放射状に延びている様子は象牙の場合と同様であるが、いずれの試料も、細管と細管の間に存在する組織に比較して象牙細管の部分が溝になっているように観察され、纖維状組織の先端の形状が丸みを帯びている点が象牙とは異なる。しかし、Fig.9に示すように、一部のマンモスの牙では、象牙の組織構造に類似しているものや、象牙とマンモスの牙のいずれにも類似していないものも見られた。

以上の結果をもとに、走査型電子顕微鏡による多数の象牙及びマンモスの牙の破断面の組織構造の観察結果をまとめると、Table1に示すようになる。Table1からわかるように、象牙の場合には、大部分のものが象牙の組織構造を示す。一方、マンモスの牙

の場合には、象牙の組織構造に類似している例や、象牙とマンモスの牙のいずれにも類似していない例も見られるが、半数以上のものがマンモスの牙の組織構造を示す。したがって、走査型電子顕微鏡による破断面の組織構造の観察は、両者の識別法として有用と考えられるが、本法のみでは両者を完全に識別することは困難であり、他の識別法を併用して総合的に判断することが必要である。

### 3.2 特性X線スペクトルにおけるカルシウムとりんのピーク強度化

#### 3.2.1 特性X線スペクトル

Fig.10に象牙について測定した特性X線スペクト

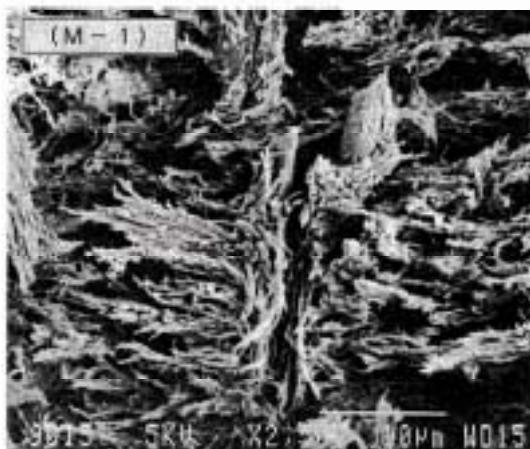
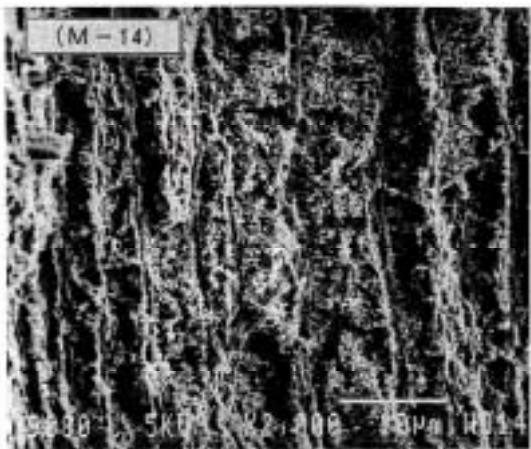
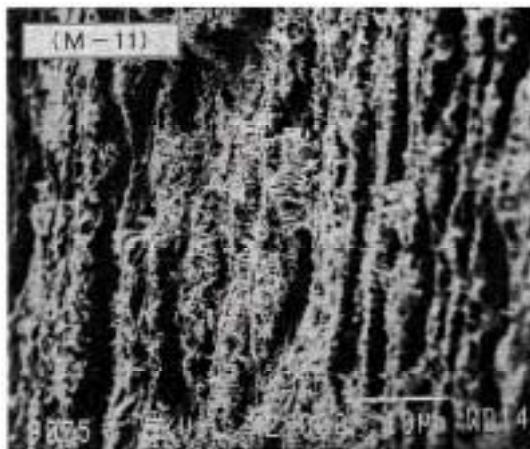


Fig.9 Scanning electron micrographs of fracture surfaces in cross section of mammoth tusks

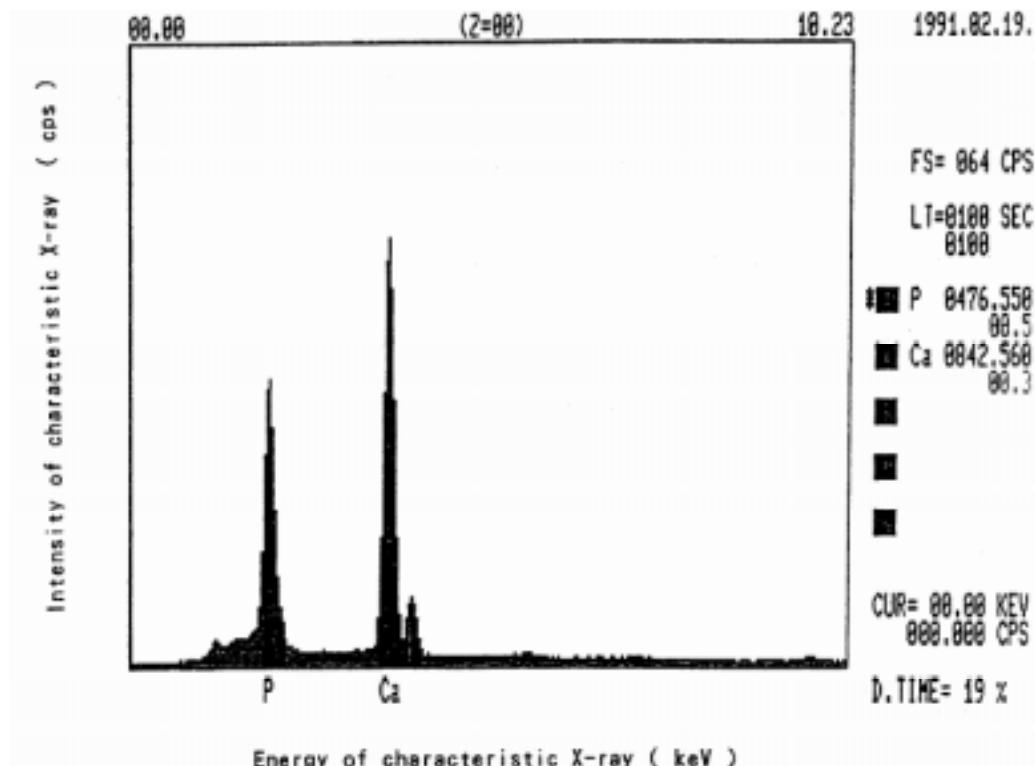


Fig.10 Characteristic X-ray emission spectrum of elephant tusk

ルの一例を示す。象牙の無機質の主成分は、ヒドロキシアパタイト  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  とされている<sup>2)</sup>ことから、特性X線スペクトルには、カルシウム及びりんの強い特性X線が認められる。カルシウムについては、特性X線のエネルギーレベルが3.56~4.13eVの範囲のピーク面積を、りんについては、1.92~2.20eVの範囲のピーク面積を定量し、両者の面積比をピーク強度比(Ca/p)とした。なお、バックグラウンド補正是行っていない。

### 3.2.2 測定部位による違い

象牙及びマンモスの牙のそれぞれ一例ずつについて、測定部位によるピーク強度比(Ca/p)の違いをFig.11に示す。

象牙、マンモスの牙のいずれの場合も、外周部から中心部に向かうにしたがってピーク強度比(Ca/p)の値がだいぶ小さくなっている。外周部と中心部の差はかなり大きい。また、象牙と比較してマンモスの牙の方が外周部と中心部との差が大きく、特にA点とB点との差が大きい。しかし、この差異が両者の特性

か否かは、さらに多くの試料について検討する必要がある。

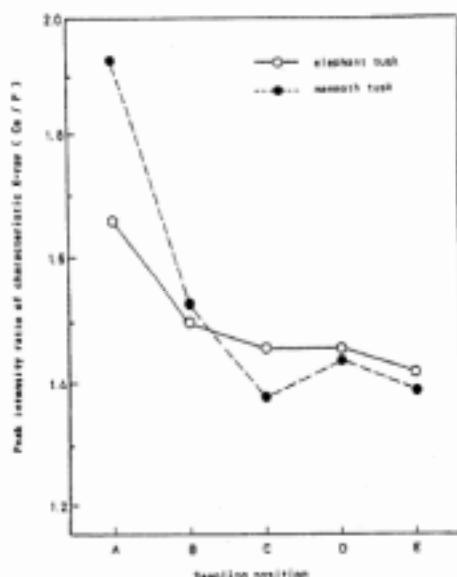


Fig.11 Relationship between sampling position and peak intensity ratio of characteristic X-ray

Table2 Peak intensity ratio of characteristic X-ray of calcium and phosphorus

elephant tusk		Mammoth tusk	
Sample name	Ca/P ratio	Sample name	Ca/P ratio
( African )		( Siberian )	
E-1	1.49	M-1	1.57
E-2	1.52	M-2	1.43
E-3	1.64	M-3	1.37
E-4	1.42	M-5	1.53
E-5	1.47	M-6	1.70
E-6	1.51	M-8	1.74
E-7	1.44	M-10	1.47
		M-14	1.49
		( Canadian )	
		CM-3	1.90

### 3.2.3 象牙とマンモスの牙のピーク強度比の違い

象牙及びマンモスの牙のB点におけるピーク強度比(Ca/p)をTable2に示す。

象牙のピーク強度比(Ca/p)は、1.42から1.64の比較的狭い範囲に集中しているのに対し、マンモスの牙の場合には、1.37から1.90の広い範囲に分布している。しかし、ピーク強度比は同一の試料でも測定部位により異なり、また、象牙の分布している範囲とマンモスの牙の分布している範囲は重複していることから、ピーク強度比は、象牙とマンモスの牙の識別に利用できないことがわかった。

### 4 要 約

象牙とマンモスの牙を識別するために、走査型電子顕微鏡により両者の破断面の組織構造を観察した。成長方向に対する横断面の観察では、両者とも多数の象牙細管が中心部から外周部に向かって延びている様子が認められた。象牙の場合には、象牙細管の間に存在する繊維状組織の先端の形状が鋭利であるのに対し、マンモスの牙の場合には、繊維状組織の先端の形状が丸みを帯び、細管と細管の間の組織に比較して象牙細管の部分が溝になっているように観察された。一部のものは識別が困難な面もみられるが、かなりの割合で牙の識別が可能であり、本法は、象牙とマンモスの牙を識別するための一方法として利用できることがわかつ

た。

### 文 献

- 1 ) F.G. Fischer and Hans Bohn : Hoppe - Seyler s Z. physiol. Chem., 302, 283 - 285 ( 1955 )
- 2 ) 芹沢 実, 武村善生, 若野寛陸, 高橋高子 : Gypsum and Lime, 165, 23 - 30 ( 1980 )
- 3 ) 石黒昌孝, 關川義明, 武藤五生 : 本誌 29, 21 - 27 ( 1989 )
- 4 ) M. J. D. Low, N. S. Baer and J. Chan : Mat. Res. Bull., 15, 363 - 372 ( 1980 )
- 5 ) A. Rajaram : J. Materials Science Letters, 5, 1077 - 1080 ( 1986 )
- 6 ) 富樫茂子, 松本英二 : 地質調査月報, 34, 513 - 521 ( 1983 )
- 7 ) 佐藤宗衛, 堀内信雄, 山崎光廣, 西田良信 : 宝石学会誌 ( 投稿中 )