

## 報 文

## 含有フッ素量比較による象牙とマンモス牙の鑑別

古 賀 哲, 佐 藤 泰 成, 熊 澤 勉

## Identification of Tusk Compared by Fluorine Content difference between Elephant and Mammoth

Satoshi KOGA, Yasunari SATO, Tsutomu KUMAZAWA

\* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

Iwase 531, Matsudo city, Chiba pref, 271 Japan

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

In order to make a clear distinction between elephant tusk and mammoth tusk, the content of fluorine in their tusks were examined by means of Ion Chromatography.

Fluorine contents of elephant tusk were 0.31 ~ 0.38mg / g, but those of mammoth tusk were twice as much or more.

It was appeared this method that investigates the fluorine contents of their tusks was clearly able to distinguish between elephant tusk and mammoth tusk.

## 1. 緒 言

「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」により厳しく輸出入が規制されている象牙及び象牙製品は、プラスチックなどの模造品と偽って密輸入される事例が多々あり、中でもマンモス牙として輸入される場合、両者の鑑別は税関分析において非常に困難な場合が多い。

象牙とマンモス牙の鑑別については、 $^{14}\text{C}$  含有比測定による年代推定<sup>1)</sup>が最も有力な分析手段となっており、その他にカルシウム - ストロンチウム含有比測定による蛍光 X 線分析法<sup>2)</sup>などを適用している。ところが、年代測定については、特殊な分析装置と多量の分析試料を必要とし且つ長時間を要し迅速鑑定と呼ぶにはふさわしくない。また、蛍光 X 線法については、比較元素についての具体的な根拠が不明確であり、鑑定決定力に乏しいなど、抱えている問題点が多い。

加えて、象牙の主要成分組成、組織構造、物性等に関する報告<sup>3)~7)</sup>に沿って、同様にマンモス牙のそれらを検討すると、ほぼ同じ結果が得られ、いわゆる非破壊検査における両牙の鑑定もほとんど不可能である。

さて、地質学及び考古学の分野において、発掘された化石骨の絶対年代測定法を取り上げてみると、 $^{14}\text{C}$  含有比測定による年代推定に依存している一方、現在、この測定範囲を超える古

さのものに対する決定的な方法はなく、ウランなどの付加・溶脱も考えられ、分析試料が閉鎖系でないことから、測定年代に誤差を生じさせることが一つの問題とされている。また、生体骨の鉱物相は、水酸リン灰石 ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) を基本とし、カルシウムが鉛、ストロンチウムや希土類に、リンがバナジウム、ケイ素に水酸基がフッ素や塩素にそれぞれ置換されることがあり、周囲の環境状況に応じたイオンの吸着現象が起こるとされている。これらの変化する成分を調査して、化石骨の相対的な古さや出土層準の判定指標としている<sup>8)</sup>。

ところで、象牙は生体から切り取られてすぐに密輸されるものとする、マンモス牙はほぼ生体とともに永久凍土中に埋没し、発見されるまで保存状態を維持しており、外的環境上、化石骨と類似した状況下にあるものと考えられる。また両牙は構成成分も骨と酷似しているため、化石骨の鑑定法の中でも歴史的に古く、信頼性のあるフッ素含有量に着目した比較判定法によって鑑別が可能であると考えられるが、現在までにこの方法による報告事例は見当たらない。

今回、我々は象牙とマンモス牙のフッ素含有量を測定し、両者の鑑別が可能であるか検討したので報告する。

\*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

## 2. 実 験

### 2.1 試料

アフリカ象の牙 8 種類（印材 2 種類、チップ状のもの 6 種類）及びマンモスの牙 2 種類（チップ状、シベリア産のもの）を用いた。

### 2.2 牙からのフッ素イオン抽出法

象牙の印材のものは、表面をサンドペーパーで研磨して適当な大きさに糸のこぎりで切り出し、再度サンドペーパーで研磨して分析試料とした。その他のチップ状の各牙は、サンドペーパーで研磨後、適当な大きさにニッパで細かくして分析試料とした。

イオンクロマトアナライザーに供するフッ素イオンの定量分析用検液は、以下のように行った。尚、分析に使用した試薬類は市販品特級のものをを用いた。

最初に、分析試料約 0.5～1g をニッケル坩堝に精秤し、分析試料を覆うように、無水炭酸ナトリウム約 4g を加える。これを 870 のマッフル炉中で 2 時間アルカリ熔融し、熔融後に炉から取り出して冷却する。冷却後、300ml 容のコニカルビーカーに約 80 の温水約 150ml を用意し、この中に熔融物を坩堝ごと投入してフッ素分を温水に吸収させる。この時、ビーカー内の温水量は、坩堝が完全に沈んでしまうような量にする。時々攪拌させながら、温水が室温になるまで放置する。その後過剰の炭酸ナトリウムを硝酸（比重 1.38）5ml を少量ずつ加えてかき混ぜ、この作業を 4 回、全約 20ml で分解する。分解が完

全に終了した後に 250ml に定容する。この溶液を 0.20  $\mu$ m 径の PTFE 製メンブランフィルターで濾過してイオンクロマト用検液とする。

### 2.3 装置

イオンクロマトアナライザー：IC7000（横河電気）

ワークステーション：WS7000（横河電気）

分離用カラム：ICS - A 23 4.6mmI.D.  $\times$  75mm（横河電気；陰イオン用）

プレカラム：ICS - A2G

カラム槽温度：40

移動相：3.0mM 炭酸ナトリウム水溶液 1.0ml/min

注入方法：オートサンプラーPS7000（横河電気）により検液 40  $\mu$ l を注入

## 3. 結果及び考察

象牙及びマンモス牙の陰イオンクロマトグラムを Fig. 1 に示す。保持時間 2.67 分付近のピークがフッ素イオンであり、ピークの同定は、標準フッ素イオンとの保持時間比較及び添加法により行った。定量分析においては、標準フッ素イオン溶液を用いてピーク面積から検量線を作製し、両牙のフッ素含有量を求めた。両牙の相対的な含有量比較を行うために、それぞれ牙 1 グラム中のフッ素量として算出しプロットした。プロットしたものを Fig. 2 に示す。

象牙 1 グラム中に含有されるフッ素は、0.31～0.38mg/g で

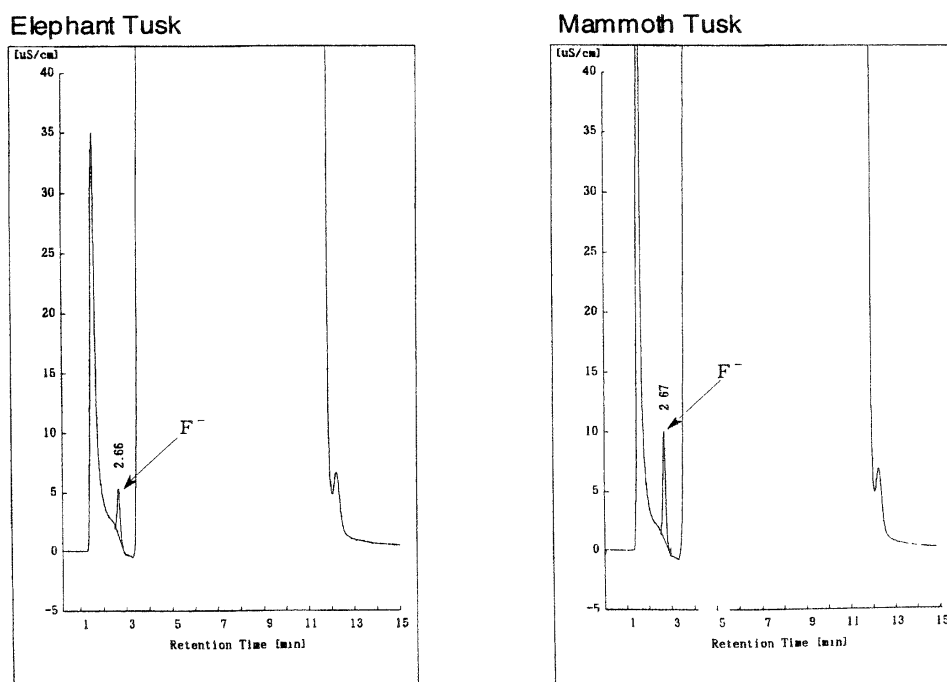


Fig. 1 Ion Chromatograms of Elephant Tusk and Mammoth Tusk

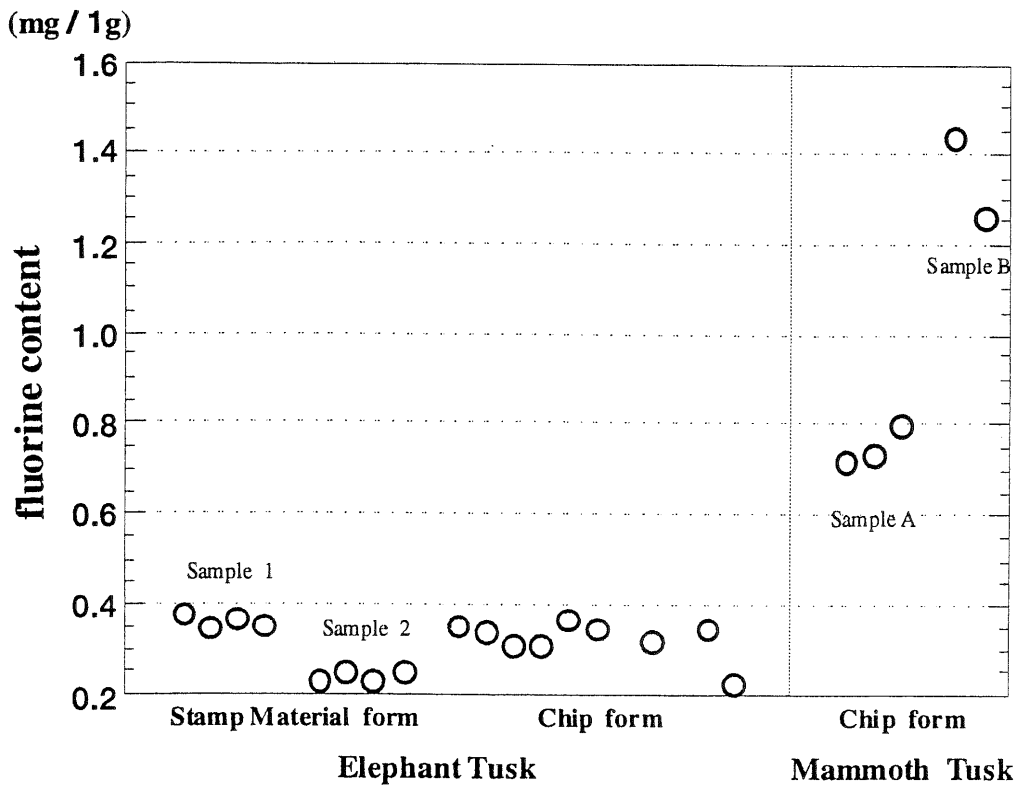


Fig. 2 Comparison of determined fluorine content between Elephant Tusk and Mammoth Tusk

あり、形態に関わらずほぼ一定の量を示した。これに対し、マンモス牙のそれは、一方の試料が平均  $0.74\text{mg/g}$  で、もう一方の試料が平均  $1.38\text{mg/g}$  であった。

フッ素含有量は、象牙とマンモス牙とで約 2 倍以上の差があり、両牙の鑑別に有力な手段と成り得ることがわかった。しかし、マンモス牙の 2 種類の試料においては、フッ素含有量の差が大きいことから、さらに検査個体数を増やして調査することが必要であることが指摘される。

牙中に取り込まれるフッ素は、掘り出される直前の状態を反映するものと考え、当該牙の発掘場所の特定化によって、地質学における地層の情報をもとにマンモスの年代をフッ素量から推定することができる。これまでの  $^{14}\text{C}$  含有比測定による

年代推定を象牙とマンモス牙の鑑別に应用すると、非常に煩雑且つ迅速性に欠ける分析方法であったが、フッ素含有量による年代推定を両牙の鑑別に应用することにより、簡便且つ迅速な手段で明確な鑑別が可能である。

#### 4. 要 約

象牙及びマンモス牙中のフッ素含有量をイオンクロマトグラフィーにて定量し、両牙のフッ素含有量を比較した。

象牙のフッ素含有量に対してマンモス牙のそれは 2 倍以上含まれ、両牙の迅速且つ簡便な鑑別方法と成り得ることがわかった。

#### 文 献

- 1) 佐藤 宗衛：放射線科学，Vol.35，NO.5，145（1992）
- 2) 佐藤 宗衛：堀内 信雄，山崎 光廣，西田 良信：宝石学会誌，Vol.16，No.1 - 2，35（1991）
- 3) F. G. Fischer and Hans Bohn：Hoppe - Seylers Z.physiol.Chem., 302，283 - 285（1955）
- 4) 芹沢 実，武村 善生，若野 寛陸，高橋 高子：Gypsum and Lime., 165，23 - 30（1980）
- 5) 石黒 昌孝，関川 義明，武藤 五生：本誌 29，21-27（1989）
- 6) M. J. D. Low，N. S. Baer and J. Chan：Mat. Res. Bull., 15，363 - 372（1980）
- 7) A. Rajaram：J. Materials Science Letters，5，1077 - 1080（1986）
- 8) 松浦 秀治：化学，Vol.52，No.2，94 - 97（1996）