

ノート

## イオン電極法によるフッ素の定量法 —象牙とマンモス牙の鑑別法への検討—

### Determination of Fluorine with an Ion - selective Electrode - Study on the distinction between Elephant tusk and Mammoth tusk -

明 渡 計 晃, 山 崎 幸 彦, 片 岡 憲 治, 有 銘 政 昭, 古 賀 哲\*

Kazuaki AKEDO, Yukihiro YAMAZAKI, Kenji KATAOKA

Masaaki ARIME, Satoshi KOGA

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 - 0076 Japan

It is important for customs analysis to distinguish between elephant tusk and mammoth tusk.

In order to make a clear differentiation between elephant tusk and mammoth tusk, the fluorine content in their tusks were examined with an Ion selective electrode.

Fluorine contents of elephant tusk were 0.11 ~ 0.38mg / g. but those of mammoth tusk were twice as much or more.

This method seems to be applicable to the distinction between elephant tusk and mammoth tusk as a primary screening test.

#### 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、同条約で非該当のマンモスの牙あるいはその製品と偽って申告される事例が多々あり、象牙とマンモス牙とを鑑別することは税関分析において重要な項目の一つである。

従来、象牙とマンモス牙の鑑別においては、両者の生息年代が異なることから、 $^{14}\text{C}$  の崩壊量を利用した年代推定法が最も有効な方法とされている。しかしながら、この年代推定法は、特殊な機器と熟練した測定技術及び日数を必要とすることから、税関分析に導入することは困難である。

このような背景から、走査電子顕微鏡による断面観察及びストロンチウム / カルシウムの存在比の比較法等、種々の方法が検討されてきた<sup>1)~3)</sup>。しかしながら、一次スクリーニングとしては有用であるものの、いずれも実験機器、実験操作が煩雑である等の理由から、税関分析法として広く採用されるには至っていない。

昨年、古賀<sup>4)</sup>らは、化石骨等の年代推定法にフッ素が用いられていることに着目し、両牙の鑑別法にイオンクロマトグラ

フを用いたフッ素含有量比較法が有効な指標になると報告したが、試料検体数、試料調製の煩雑さなどから税関分析法として確立するには、今後、更に改善・検討していく必要があると思われる。

一方、松浦<sup>5)</sup>は、化石骨中のフッ素の定量をイオン選択型電極を用いて測定し、その有用性について報告している。また、イオン選択型電極法は、実験手順の簡便さ、測定の迅速性、及び装置の安価なことなど利点も多いことが特徴である。

そこで今回、象牙とマンモス牙の鑑別法として、イオン選択型電極によるフッ素含有量測定について検討したところ、2.3の知見が得られたので報告する。

#### 2. 実 験

##### 2.1 試 料

象牙...アフリカ産 (10 検体) [No. I ~ X]

マンモスの牙...シベリア産 (12 検体) [No. ~ ]

(いずれも当所保管のもの。)

試料の採取部位については、最もフッ素置換が進んでいると考えられる外表面( A )と、あまりフッ素の置換が進んでいな

\*大蔵省関税中央分析所 〒271 - 0076 千葉県松戸市岩瀬 531

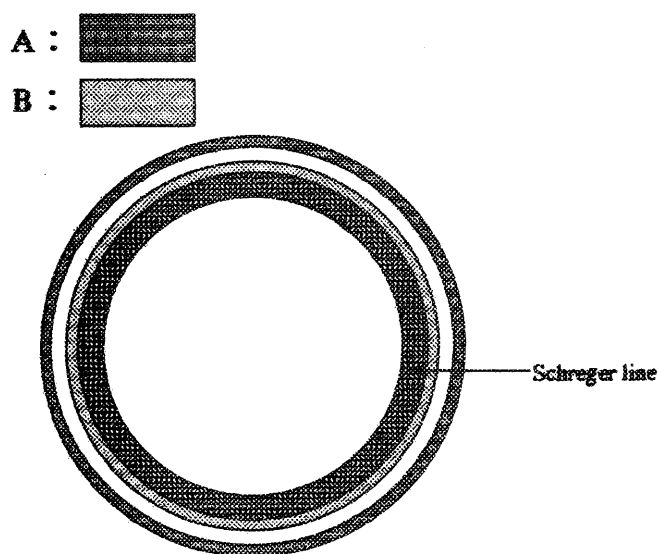


Fig.1 Sampling position

いと考えられる，シュレーゲルラインの外側（B）からそれぞれ電動ドリルにより採取した後，メノウ乳鉢を用いて均一な細粉にしたものを用いた（Fig.1）。

## 2.2 試薬の調製

### (1) 1N - HCl（塩酸）

20%塩酸（定沸点，無鉄）を6倍希釈した。

### (2) 緩衝液

1l ビーカーに 1N：水酸化カリウム（容量分析用でよい）250ml をとり，蒸留水約 350ml を加え，これにクエン酸ナトリウム 2 水和物 147g と酢酸ナトリウム 3 水和物 10.2g を溶かし，室温に戻した後 1l に定容した。

### (3) フッ素標準液

フッ化ナトリウムをフッ素濃度として，0.5 / 1.0 / 5.0 / 10 / 50ppm（5種類）になるように希釈・調製した。

## 2.3 装置

### (1) イオン測定装置

カスターニー - LAB pH メーター F - 23（堀場製作所）

### (2) フッ素イオン選択型電極

チップ型フッ化物イオン電極 6561 - 10C（堀場製作所）

## 2.4 フッ素の定量

各試料は，次の手順に従いイオン電位を測定し，同時に作成したフッ素標準液による検量線から，フッ素含有量を求めた。

### (1) 100mg 程度の牙粉末試料を 30ml ビーカーに精密に量りとり，1N - HCl 5ml を加えて溶かす。

### (2) 蒸留水 5ml を加える。

### (3) 緩衝液 10ml を加える。

### (4) シール用フィルムでビーカーを密封後，1 時間程度放置し，各試料溶液を室温にする。

### (5) 試料溶液の温度（0.1 単位）を pH メーターに入力し温度補正を行う。

(6) 電極を試料溶液に浸漬し，テフロン攪拌子とマグネティック・スターラーで静かに攪拌しながら，平衡状態後の電位を記録する。（なお，平衡状態に達する時間は，溶液のフッ素濃度や緩衝液によるが，今回，およそ 15 分程度を要した。）

(7) 別に検量線用として，上記の試料と蒸留水 5ml の代わりにフッ化ナトリウム標準液 5ml とし，同様の操作を行い電位を測定する。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 イオン選択型電極の精度

Fig.2 に得られた検量線の一例を示す。

0.5 ~ 50ppm の範囲において良好な直線性が認められ，牙中のフッ素の定量に適用可能と認められる。なお，室温等の影響により検量線は若干異なっていたので試料測定ごとに検量線を作成した。

### 3.2 試料の測定

象牙及びマンモス牙中に含まれるフッ素の測定結果を Fig.3 に示す。

部位 (A) のフッ素量を比較すると，象牙が 0.11 ~ 0.38mg / g（平均 0.24mg / g）マンモス牙は 0.47 ~ 0.89mg / g（平均 0.66mg / g）であり，マンモス牙中のフッ素量は象牙に比べ約 2.5 倍多く含まれることが認められた。

次に，部位(B)のフッ素量の平均を比較すると象牙 0.1mg / g，マンモス牙 0.21mg / g であり，外表部ほどではないが象牙とマンモス牙に差異があることが認められた。

象牙及びマンモス牙中に含まれるフッ素量には差異があることが認められ，税関におけるスクリーニング法としては十分利用できるものと考えられる。また，試料部位が不明な場合でも，

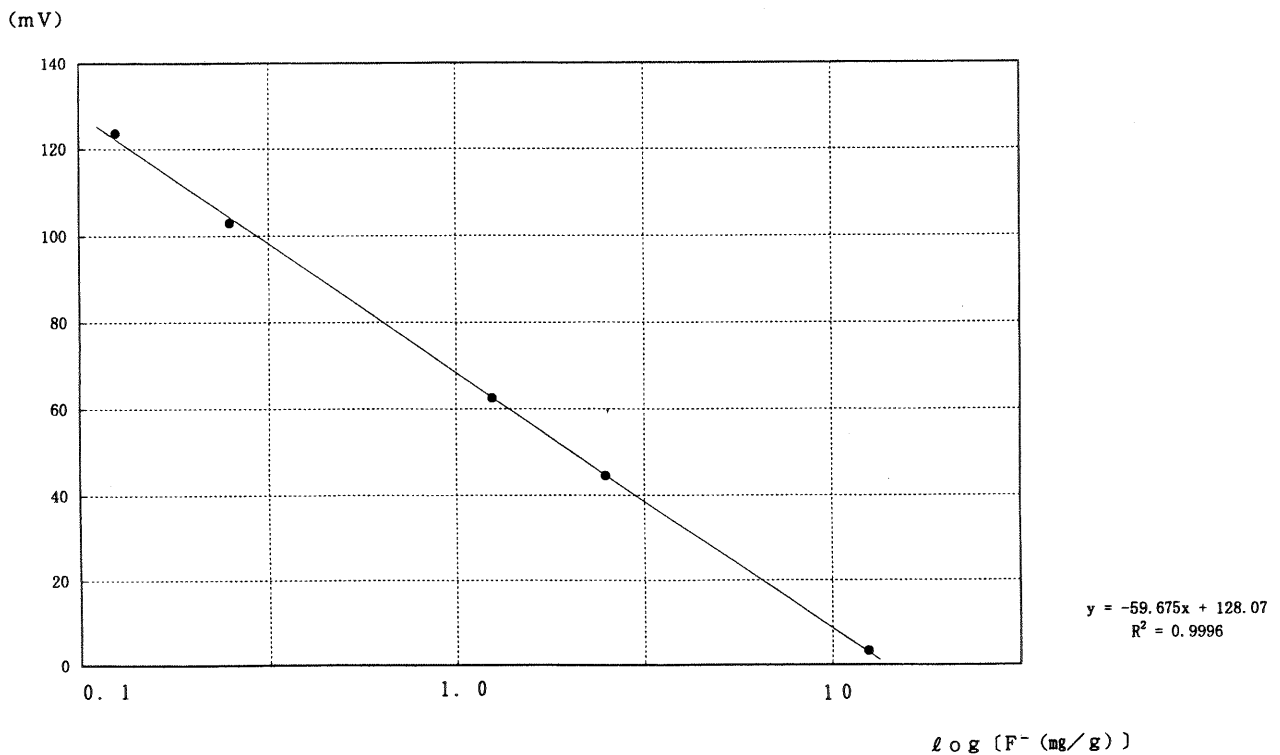


Fig.2 Calibration curve

フッ素含有量がおおよそ  $0.45\text{mg/g}$  以上であればマンモスの牙であると認められるので、同法は、税関における簡便な一次スクリーニングとして有用であるといえる。

なお、鑑別精度を更に向上させるために、考古学で採用・注目されている微量成分元素（フミン酸、フッ素/りん比など）についても、今後検討していく必要があるものと思われる。

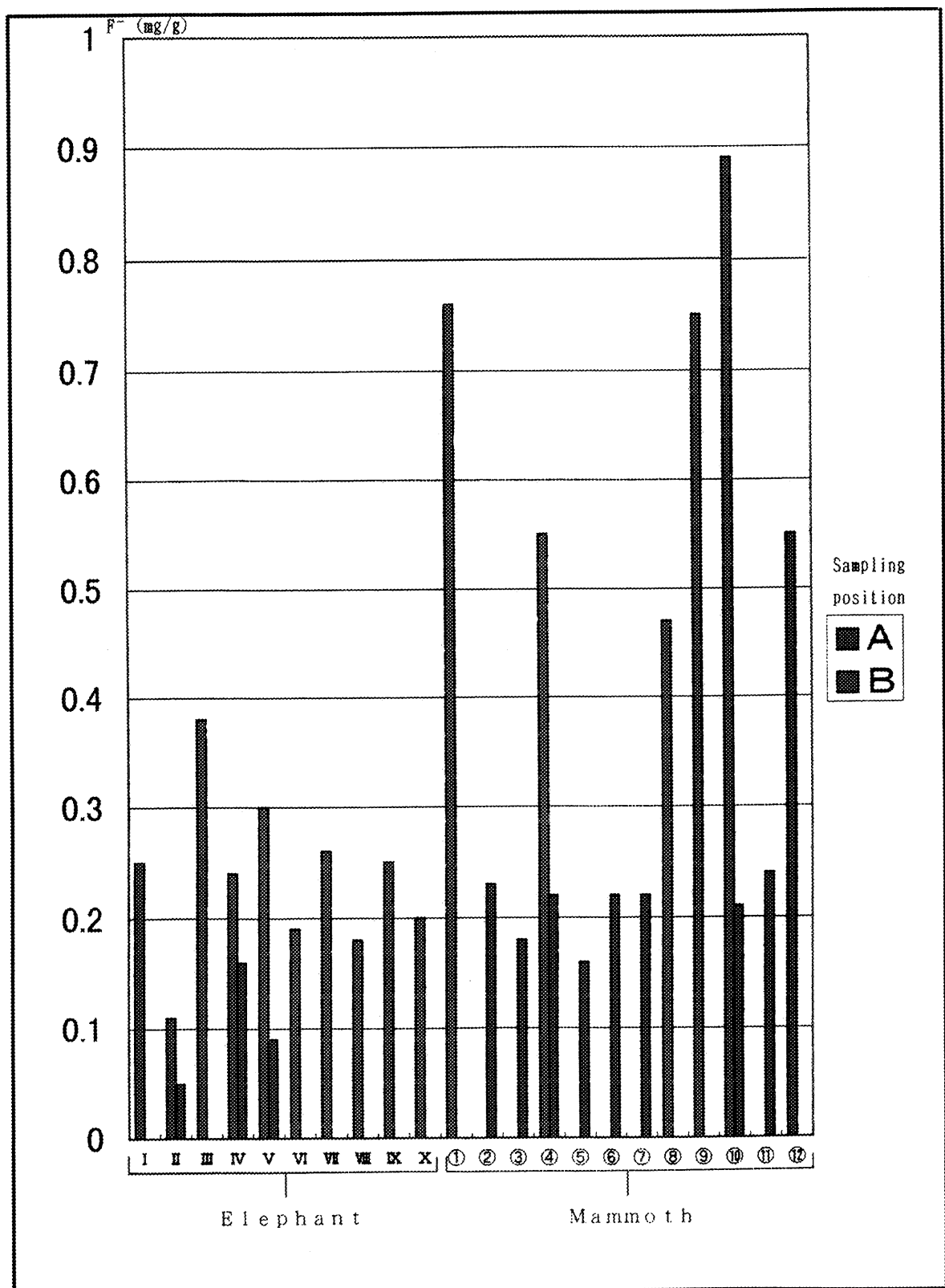


Fig.3 Comparison of determined fluorine content between Elephant Tusk and Mammoth Tusk

#### 4. 要 約

化石骨等の年代推定法の一つであるフッ素法を象牙とマンモスの牙の鑑別に応用した。牙中のフッ素測定には、イオン電極

法が簡便で有用であることが判明した。

また、フッ素含有量がおおよそ  $0.45\text{mg/g}$  以上であればマンモスの牙である可能性が非常に高いので、スクリーニングの目安の一つとして有用であると考えられる。

#### 文 献

- 1) 山崎光廣, 丸山清吾, 佐藤宗衛: 本誌, 31, 41 (1992)
- 2) 佐藤宗衛: 放射線科学, 35, 145 (1992)
- 3) 古賀哲, 氏原覚: 本誌, 32, 49 (1993)
- 4) 古賀哲, 佐藤泰成, 熊澤勉: 本誌, 36, 1 (1997)
- 5) 松浦秀治: イオン電極を用いた骨中のフッ素の定量, 『国立歴史民族博物館研究報告』第 29 集 (1991)