

象牙中の微量元素によるトレーサビリティの検討

福島 美智子*

Analysis of Trace Elements in Ivory Samples for the Traceability of Origin

Michiko FUKUSHIMA*

**Department of Food and Environmental Sciences, Faculty of Science and Engineering,
Ishinomaki Senshu University, Miyagi 986-8580, Japan*

Abstract

There are many Japanese traditional art works made by ivory; ornaments, accessories, parts of Japanese music instruments, and so on. For trying to keep African elephants from illegal hunters, it is important to find out the markers of origin. I have measured elements including trace rare earth elements in ivory samples from three different origins by means of inductively coupled plasma spectroscopy-mass spectroscopy (ICP-MS) with pre-concentration by chelating cartridge.

1. 序

象牙は世界の多くの国で古来より工芸品の素材として珍重されてきた。日本においても美術工芸品だけではなく、実用品としては三味線の撥、琴の柱および爪、根付け、印鑑などに加工されてきた。しかし、絶滅のおそれのある野生動植物種保護の目的で、1975年からいわゆるワシントン条約が効力を生じ、日本に関しては1980年から発効している。これにより、日本の象牙輸入は2008年が最後となっている。これまで日本国内に輸入された象牙について、含有元素による産出国の推定の可能性を検討してみた。含有元素による象牙のトレーサビリティに関する研究は、武内らによってガボン、コンゴ、ザイール、ザンビア、ボツワナ、南アフリカ、モザンビーク、ジンバブエ、スーダン産の象牙を対象に中性子放射化分析法および安定同位体によって検討されている⁽¹⁾。安定同位体が産地を特定する因子としてある程度の有効な手段であったものの、検討したBr、Ca、Cl、Co、Cs、Fe、Mg、Mn、Na、Sc、Sr、そしてZnの12元素については、産出国を特定する因子を決定することはできなかった。今回は象牙を酸で溶解して、得られた溶液から希土類元素の濃縮後、定量分析を行って産出国間の濃度差異の検討を試みた。

2. 実験

2.1 試料

ザイール、ガボン、コンゴから輸入された3種類の象牙を分析試料として用いた。以下ではそれらを各々ZR-3、GA-1、CG-11と表示する。

2.2 試料調製

0.3-0.5 gの象牙試料を精秤後、濃塩酸2 mL、蒸留水5 mLを加えて90℃で2時間、ホットプレート上で加熱した。試料が溶解後、0.45 μm孔径メンブレンフィルターでろ過後、蒸留水で25 mLに定容した。このようにして調製した試料溶液に含まれる元素を原子吸光光度法で分析した。また、キレートディスクを用いて試料溶液の一部からカルシウムイオンやマグネシウムイオンなどのマトリックスと微量元素を分離し、微量元素をICP-MSで分析した。

2.3 エムポア™キレートディスクによるイオンの分離

マトリックスと微量元素からなるイオンをキレートディスク (3M™ Empore™ Disk Cartridge Chelate, 10mm 径 / 6 mL) で分離した。エムポア™キレートディスクは、スチレンジビニルベンゼン骨格上に導入されたイミノ二酢酸基によるキレート能をもつ。エムポア™キレートディスクは、使用前に3 M 硝酸5 mL、蒸留水5 mL、そして0.1 M 酢酸アンモニウム溶液 (pH5.5) 5 mLでコンディショニングした。0.1 M 酢酸アンモニウム

*石巻専修大学理工学部食環境学科

象牙中の微量元素によるトレーサビリティーの検討

表 1 象牙試料中のマトリックス元素濃度 (g/kg)

象牙試料	Ca	Mg	Na	K
ZR-3	91.4	12.9	23.7	0.171
GA-1	159	18.0	15.0	0.320
CG-11	171	15.0	21.8	0.208
平均±標準偏差 (相対標準偏差)	141 ± 43 (30.5%)	15.3 ± 2.6 (17.0%)	20.2 ± 4.6 (22.8%)	0.233 ± 0.078 (33.5%)

ウム溶液 (pH5.5) で象牙の試料溶液 5 mL を希釈してディスクにロードした。0.5 M 酢酸アンモニウム溶液 5 mL で洗浄後、3 M 硝酸 2 mL, さらに 3 M 硝酸 1 mL で溶離した。これらの溶離液をあわせて、蒸留水で 10 mL に定容し、適宜希釈して元素の分析に用いた。

3. 結果

3.1 原子吸光光度法による元素の分析

象牙の酸溶解によって作成した試料溶液中の Ca、Mg、Na、および K を日立ゼーマン型原子吸光光度計で分析した。得られた分析結果を表 1 に示す。

3.2 ICP-MS による元素分析

試料溶液を 0.1 M 硝酸で適宜希釈したのち、誘導結合プラズマ質量分析計で希土類の分析を行った。得られた結果を表 2 に示す。

4. 考察

今回の分析試料は、異なる 3 産出国について各々 1 試料であるため、個体試料間のデータの広がりやを考慮しなければいけないが、主要成分の Ca、Mg、Na、K の 4 元素すべてについて 17% 以上の差異が互いに認められた。つぎに表 2 の希土類元素のうち、ランタン類について分析した結果については、CG-11 (コンゴ産) に 12 元素すべての濃度が得られたのに対して、ZR-3 (ザイール産) は 7 元素、GA-1 (ガボン産) は 3 元素のみであった。このことより、コンゴ産の象牙には、他の 2 カ国産の象牙に比べて多くのランタン類が高濃度で含まれていることがわかった。アフリカゾウの象牙は本来は門歯が成長したものであり、根元で 60 cm 程度、長さが 3-4 m におよぶ。哺乳類の歯は、象牙質やエナメル質といった構造をもつため、1 本の象牙内での元素濃度の差

表 2 象牙試料中の希土類元素 (10^{-6} g/kg)

	ZR-3	GA-1	CG-11
Y	ND*	ND	110
La	20	6	430
Ce	50	ND	900
Pr	6	1	100
Nd	20	8	350
Sm	ND	ND	50
Eu	5	ND	20
Tb	ND	ND	4
Dy	2	ND	30
Ho	ND	ND	4
Er	3	ND	20
Yb	ND	ND	1

*ND: not detected

異が考えられる。そのため、1 本の象牙内の元素分布を明らかにしたのちに、産出国間の元素濃度の差異の検討をすすめていきたい。

5. 謝辞

本研究は平成 22 年度 石巻専修大学研究助成「希土類元素によるアフリカ象の象牙のトレーサビリティーの検討」によって行われた。また、貴重な象牙試料を譲渡して下さった京都大学原子炉実験所 故中野幸廣氏、ICP-MS の計測実験をして下さった京都大学原子炉実験所 福谷哲 准教授に感謝いたします。

6. 文献

- (1) T. Takeuchi, Y. Nakano, H. Koike, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 205.2 (1996) 301-309.