

AMS ^{14}C 年代測定による象牙検体の鑑別

石橋 浩¹⁾・三原 正三¹⁾・中村 俊夫²⁾・小池 裕子¹⁾

¹⁾九州大学大学院比較社会文化研究院 環境変動部門 生物多様性講座,
〒810-8560 福岡市中央区六本松 4-2-1

e-mail : koikegsc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp, Tel & Fax : 092-726-4847

²⁾名古屋大学年代測定総合研究センター, 〒464-8602 名古屋市千種区不老町

e-mail : nakamura@nendai.nagoya-u.ac.jp, Tel : 052-789-3082

1. はじめに

アフリカゾウ *Loxodonta africana* は、1970～1980 年代に象牙の過大な需要により生息数が大幅に減少したことから、CITES 附属書 I および II に掲載され、象牙の商取引が規制されている。一方、絶滅種であるマンモス *Mammuthus* に関しては商取引に関する特段の規制はなされておらず、保存のよいマンモス牙が象牙の代用品として使用されることがある。両者の区別がしにくいため、本来は規制すべきアフリカゾウ象牙をマンモス牙と混同する行為が以前より危惧されてきた。

これらを識別する手法として、石橋ら (1989) は牙の象牙質横断面に観察される菱形模様に着目した。他の手法として蛍光 X 線分析や DNA 分析が試みられている (石橋ら (2006))。

池田ら (1997) はアイボリー試料の分析について、表面をよく洗浄した後に粉砕するという簡便な調製により AMS 法を適用し、良好な結果を得たと報告した。

今回、マンモス牙として入手した彫刻品に関して、AMS ^{14}C 年代測定法により鑑別を試みたので、得られた知見を報告する。

2. 分析試料

^{14}C 年代測定に用いた検体を Photo. 1 に示す。検体はマンモスのものであるとして日本象牙美術工芸組合連合会から供与された 2 検体 (03LX01, 03LX02 と付番)、およびマンモスのものらしき彫刻品として三越(株)営業部から供与された 2 検体 (03LX03, 03LX04) の計 4 検体である。

3. 分析方法

3.1 検体の炭素・窒素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$) の測定

検体の表面をダイヤモンドディスクを装着したデンタルドリルで削り検体表面のニス等を十分に除去した後、デンタルドリルで象牙質部分を削り約 40mg の粉末試料を得た。そ

のうち約 1mg をすずカプセルに封入し、ANCA-MS (Automated Nitrogen and Carbon Analysis Mass Spectrometer, Europa Scientific Ltd.)により $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{15}\text{N}$ を測定した。各検体につき 2 回の測定を行い、その平均値をもって測定結果とした。

3.2 検体コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ の測定

さらに、コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{15}\text{N}$ を測定するため、上記の粉末試料の約 20mg を 1.5ml プラスチックチューブに入れ、0.1N HCl 1ml を加え 1 時間放置した。試料から気泡が発生しなくなったのを確認した後、15,000rpm で 5 分間遠心分離を行い、コラーゲンを十分沈澱させ上澄み液を破棄し、コラーゲンを含む残液に 0.1N HCl 1 ml を加えチューブのふたを閉め十分に懸濁させてから、ローテーターで 2 時間攪拌した。再び、15,000rpm で 15 分間遠心分離を行い、上澄み液を破棄したものに 0.1N HCl 1 ml を加えた。この操作を試料が十分に脱灰されるまで繰り返した。上澄み液を破棄したコラーゲンについて、蒸留水を加えて脱塩し、この操作を少なくとも 3 回以上、コラーゲンが疎水性になるまで繰り返し洗浄した。その後、 -80°C の冷凍庫に 30 分間入れ予備凍結を行った後、凍結乾燥機で 1 昼夜凍結乾燥を行った。

$\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ の測定には、コラーゲン約 0.75mg を正確に秤量し、これを $8 \times 5 \text{ mm}$ のすずカプセルに封入して分析試料とした。測定は 3.1 と同様に行った。

3.3 AMS による ^{14}C 年代測定

3.1 により作成した粉末試料の約 7mg を CuO, 銀触媒とともにガラス管に入れ、真空ラインで十分に脱気、封栓したものを 850°C , 5 時間燃焼させ、得られた気体を真空ラインで CO_2 精製を行った。その後カーボングラファイトターゲットを作成し、Carbon Dating System, Model 4130-AMS (Tandetrion AMS Tande-II) (名古屋大学) により年代測定を行った。得られた年代値は、中村 (2000) に基づき誤差が 50 年より大きい場合には、一桁目を四捨五入して 10 年単位で表し、誤差が 50 年より小さい場合には、5 年単位で表した。

4. 結果

4.1 ANCA-MS による $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ 測定結果

粉末試料の測定結果を Table 1 に示す。脱灰操作を行っていないため、炭素源として象牙質の主成分であるヒドロキシアパタイトとコラーゲン蛋白との 2 つの異なる生成起源が考えられる。 $\%C$ および $\%N$ に関しては 4 検体ともほぼ同様な傾向を示し、 $\%C$ は 19.3~20.2%, $\%N$ は 6.7~6.8% で、それらの比である C/N 比は 2.84~2.97 であった。 $\delta^{13}\text{C}$ 値は -21.3‰ ~ -20.3‰ で、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は 03LX03 が 14.1‰ときわめて重くなっているが、他 3 検体は 7.0~7.9‰となった。

脱灰試料の測定結果を Table 1 に示す。 $\%C$ および $\%N$ に関しては 4 検体ともほぼ同様な傾向を示し、 $\%C$ は 46.4~48.7%, $\%N$ は 16.0~16.9% で、それらの比である C/N 比は 2.87

～2.96 であり、コラーゲン蛋白としてよく精製されていると考えられる。 $\delta^{13}\text{C}$ 値は-21.2～-20.2‰で、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は 03LX03 が 15.4‰ときわめて重くなっているが、他 3 検体は 7.9～9.0‰となった。

4.2 AMS による年代測定結果

年代測定結果を Table 2 に示す。 ^{14}C 年代はマンモスのものであるとして供与された 03LX01 が $36,980 \pm 240$ yr BP, 03LX02 が $38,360 \pm 250$ yr BP であり、マンモスのものらしき彫刻品として供与された 03LX03 が $27,010 \pm 110$ yr BP, 03LX04 が $13,155 \pm 50$ yr BP であった。

5. 考察

5.1 検体コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$

%C, %N が現生アフリカゾウのものと同程度であることから、検体は風化や石化が進んでいないきわめて保存状態のよいものであることが推測された。粉末試料および脱灰試料の $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ 値にはほとんど差異が観察されないことから、粉末試料の炭素源の大部分はコラーゲンに由来すると推測され、炭素源が全てコラーゲンと仮定した場合の粉末試料および脱灰試料の%C から、粉末試料のコラーゲン含有量は 4 検体いずれも 40%程度であると算出された。

検体の $\delta^{13}\text{C}$ 値は-21.2～-20.2‰であった。アフリカゾウの $\delta^{13}\text{C}$ 値 (Ishibashi ら (1999), 石橋ら (2000)) は、アフリカサバンナゾウの場合、-16～-22‰で、 C_3 植物と C_4 植物の混食と考えられる。一方、アフリカ森林ゾウの $\delta^{13}\text{C}$ 値は-23～-29‰で、 C_3 植物でも密閉性の高い植生に起源していると考えられる。今回の検体の $\delta^{13}\text{C}$ 値は-21.2～-20.2‰で、 C_3 植物を食する際のコラーゲンの値 (-21.5‰) にほぼ近くなっていることから、食物としてはほぼ 100% C_3 植物に依存し、かつ開放的植生であったと考えられる。

検体の $\delta^{15}\text{N}$ 値は 7.9～15.4‰であった。Bocherens ら (1997) はマンモスや他の哺乳動物の $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ 値を比較し、マンモスが他の草食動物よりも重い $\delta^{15}\text{N}$ 値を示したと報告した。彼らは、一例として Scladina Cave (ベルギー) のマンモス *Mammuthus primigenius* の歯の $\delta^{13}\text{C}$ 値が -21.3 ± 0.3 ‰, $\delta^{15}\text{N}$ 値が 8.7 ± 0.5 ‰と述べたが、今回の検体は $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ 値ともにマンモスの値とよく一致し、マンモスのものと考えて矛盾しない。

5.2 AMS による年代測定

マンモスの ^{14}C 年代に関しては、Agenbroad (2005) が北米のマンモスの分布についてまとめたものによると、30,000 yr BP 以前から北米大陸に分布し、15,000 から 10,000 yr BP にもっとも広範囲に分布し、10,000 yr BP より新しいものはカナダとアメリカ南西部に縮小した。Guthrie (2004) は、アラスカおよびカナダ北部のマンモスについて、40,500 yr BP より以前のものから $11,500 \pm 160$ yr BP まで測定され、最も現在に近いものは St Paul

island のマンモスの $7,908 \pm 100$ yr BP であったと報告した。一方、シベリア地域のマンモスについては、Vasil'chuk ら (1997) は、40,000 から 10,000 yr BP と報告したが、その中で最も現在に近いものは Wrangel Island において採取したマンモス牙の $3,730 \pm 40$ yr BP となっている。

検体の ^{14}C 年代から、検体は更新世に生息していたものであり、化石年代に属するものであることを示した。4 検体とも上記マンモスの ^{14}C 年代の範囲内であり、マンモス牙のものと考えると矛盾しないものとなっている。

本研究は粉体にした試料を直接用いて AMS ^{14}C 年代測定を行うといった簡便な方法により鑑別を試みたものであるが、上述の通りマンモス牙の判別には十分な結果を得ることができた。

なお、本研究に用いた検体は、本研究の他に、蛍光 X 線による元素分析、アフリカゾウやマンモスなどの長鼻類の牙に特有の菱形模様の観察、ミトコンドリア DNA 塩基配列の結果から、すべてマンモスのものであると判定した。

引用文献

- 池田晃子・中村俊夫 (1997) コラーゲンを含む試料の簡便な調製. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告Ⅷ, 254-257.
- 石橋浩, 森尾広志, 瀧嘉寿, 水城勝美 (1998) 形態学的手法による象牙の鑑別. 関税中央分析所報, 37 : 47-58.
- 石橋浩, 武内孝之, 小池裕子 (2000) 象牙を用いた炭素・窒素安定同位体分析によるアフリカゾウの原産地判別の試み. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(XI), 113-121.
- 石橋浩, 三原正三, 西田伸, 小池裕子 (2006) 象牙様装飾品の種判別について. 象牙様装飾品の種判別に関する鑑定報告書. 東京三越.
- 中村俊夫 (2000) 1. 放射性炭素年代測定法の基礎. 日本先史時代の ^{14}C 年代, 3-20.
- Agenbroad, LD. (2005) North American Proboscideans: Mammoths: The state of Knowledge, 2003. *Quaternary International*, 126-128 : 73-92.
- Bocherens, H., Billiou, D., Patou-Mathis, M., Bonjean, D., Otte, M., Mariotti, A. (1997) Paleobiological Implications of the Isotopic Signatures (^{13}C , ^{15}N) of Fossil Mammal Collagen in Scladina Cave (Sclayn, Belgium). *Quaternary Research* 48 : 370-380.
- Guthrie, RD. (2004) Radiocarbon evidence of mid-Holocene mammoths stranded on an Alaskan Bering Sea island. *Nature*, 429 : 746-749.

- Ishibashi, H., Takeuchi, T., Whyte, I., Koike, H. (1999) $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ measurements from the African elephant, *Loxodonta africana*, used for ivory sourcing, 比較社会文化研究. 5 : 1-8.
- Vasil'chuk, YU., Punning, J.-M., Vasil'chuk, A.(1997) Radiocarbon Ages of Mammoths in Northern Eurasia: Implications for Population Development and Late Quaternary Environment. *Radiocarbon*, 39 : 1-18.



Photo 1. Specimens of ivory object

Table 1. %C, %N, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of carved ivory objects

		%C	%N	C/N (%C/%N)	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
03LX01	powdered	20.2	6.8	2.97	-20.3	7.7
	demineralized	48.7	16.9	2.88	-20.2	8.9
03LX02	powdered	19.5	6.7	2.90	-20.7	7.9
	demineralized	48.4	16.8	2.87	-20.4	9.0
03LX03	powdered	19.5	6.7	2.89	-21.3	14.1
	demineralized	46.4	16.0	2.90	-21.4	15.4
03LX04	powdered	19.3	6.8	2.84	-20.9	7.0
	demineralized	48.5	16.4	2.96	-21.2	7.9

Table 2. ^{14}C ages of carved ivory objects

	Sample weight (mg)	Carbon collection (rate)	$\delta^{13}\text{C}$ by tande II (‰)	^{14}C concentration	^{14}C age (BP $\pm 1\sigma$)
03LX01	7.10	0.949 (13.4 %)	-20.5	0.0100 \pm 0.0296	36,980 \pm 238
03LX02	7.18	1.082 (15.1 %)	-21.1	0.0084 \pm 0.0310	38,355 \pm 249
03LX03	7.56	1.146 (15.2 %)	-19.9	0.0346 \pm 0.0131	27,014 \pm 105
03LX04	7.40	1.168 (15.8 %)	-19.0	0.1945 \pm 0.0060	13,152 \pm 49

Discrimination of ivory objects using AMS ^{14}C dating

Hiroshi ISHIBASHI¹⁾, Shozo MIHARA¹⁾, Toshio NAKAMURA²⁾, Hiroko KOIKE¹⁾

¹⁾ Graduate School of Social and Cultural Studies, Kyushu University.

4-2-1 Ropponmatsu, Chuo-ku, Fukuoka City 810-8560 JAPAN

e-mail : koikegsc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp, Tel & Fax : 092-726-4847

²⁾ Center for Chronological Research, Nagoya University.

Chikusa, Nagoya 464-8602 JAPAN

e-mail : nakamura@nendai.nagoya-u.ac.jp, Tel : 052-789-3082

Abstract

The carved ivory objects which might be made from mammoth tusk were measured AMS ^{14}C dating. About 1 mg of powdered sample and about 0.75 mg of demineralized sample were used for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measurement using ANCA-MS. The $\delta^{13}\text{C}$ values for collagen of samples (-21.2 to -20.2%) indicate a fully dependence on C3 plants. About 7 mg of powdered sample was combusted to CO_2 and converted to graphite. The carbon isotope ratios ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) were measured with an accelerator mass spectrometry (AMS) system at Nagoya University. From the measured radio carbon isotope ratios, ^{14}C ages of the mammoth ivory were calculated as $36,980 \pm 240$ yr BP and $38,360 \pm 250$ yr BP, with 1σ errors, and ^{14}C age of ivory appeared to be mammoth tusk were calculated as $27,010 \pm 110$ yr BP and $13,155 \pm 50$ yr BP, with 1σ errors, respectively. These ^{14}C ages were all belonged of the Pleistocene, consequently these objects was determined to be made from mammoth tasks.