

称号および氏名	博士（工学）	向井	中
学位授与の日付	平成 18 年 9 月 30 日		
論文名	「科学捜査における新規な微粒子分析法に関する研究」		
論文審査委員	主査	教授	中澄 博行
	副査	教授	坂東 博
	副査	教授	安保 正一

## 論文要旨

安全で安心して暮らせる社会を確立するために様々な施策が講じられているが、近年、殺人、強盗、放火事件などの凶悪犯罪件数は増加を続ける中、その検挙率は低下し事件解決はますます困難な状況となっている。また、交通事故での死亡件数は横ばいの状況ではあるが、事故件数はここ数年連続して増加し、特に社会の高齢化にともない高齢者の交通事故の問題は深刻化している。

この状況下、科学捜査により物証から犯罪を立証する重要性は、ますます高まっている。例えば、犯罪に使用された毒物の鑑定は、毒物に含まれる微量の異種成分を最新の測定装置を用いて検出し、その識別から、毒物の特定を行い、犯行を立証することが行われている。科学捜査では、このような犯行に使用されたものを特定するために、市販品との比較から識別することを「異同識別」と呼ぶ。

多発する凶悪事件を解決するために、数多くの科学捜査における分析法の開発研究が行われてきた。しかしながら、従来の分析法は物証となる貴重な試料を一部破壊するものや、分析に長時間を要するものが多く、迅速に非破壊で異同識別できる分析法が、科学捜査の現場で、強く望まれている。また、近年、ひき逃げ事件などで重要な手がかりとなる塗膜片は、自動車塗装技術の向上で、犯行車両から塗膜片の落下が微量となり、従来の分析技術では塗膜の分析が困難であり、車種の特定制できない状況にある。このように、今

日、様々な分野での技術発展にともない、事件現場に残る付着物等が極めて微量になっている。

本研究では、新規な科学捜査として、犯罪現場に残る痕跡程度の付着物や色材に含有される微量粒子に着目し、異同識別できる分析法について検討した。はじめに、マニキュアに使用されるパール調ネイルエナメルに含まれる光輝顔料に注目し、この顔料に使用される微量金属酸化物粒子の分析、次に、射撃残渣に含まれる微量金属粒子の波長分散型蛍光X線による迅速分析について詳細に検討した。また、ひき逃げ事件などで手がかりとなる微量塗膜片の分析法として、塗膜片中の顔料粒子のX線マイクロアナライザーとレーザー脱離イオン化質量分析法(LDMS)による非破壊分析や偽造紙幣の新しい分析法として、インクジェットプリンター(IJ)による微量印字に含まれる色素をLDMSで同定する新規な異同識別法について詳細に検討した。

本論文は、8つの章により構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第1章の序論では我が国の犯罪の現状、およびその科学捜査と課題について概説し、本研究に至った背景と研究目的について述べた。

第2章では、マニキュアに使用されているネイルエナメル片の顕微鏡を用いた簡易識別法として、近年、急速に普及しているパール調ネイルエナメルの微量塗膜片について、含有される微粒子の一種である光輝顔料に着目し、その識別法について詳細に検討した。この光輝顔料は干渉色を有する薄片状の酸化物であることから、反射光と透過光を用いた顕微鏡観察を実施し、形態、干渉色、透過色を観察することで、構成成分が容易に識別できることを見出した。

市販の100品種パール調ネイルエナメル片の分析から、光輝顔料として酸化チタン被覆雲母、酸化鉄被覆雲母、オキシ塩化ビスマスが使用されていることがわかった。さらに、これら市販パール調ネイルエナメルは、雲母単独使用のもの74%、オキシ塩化ビスマス単独使用のもの9%、雲母とオキシ塩化ビスマス併用使用のもの17%に分類することができた。これらの結果と塗膜の成分分析から、この分析方法は、実際の事件におけるネイルエナメルの異同識別に適用できることを実証した。

第3章では、けん銃発砲事件における射手を特定する簡便分析法として、射撃時に発生する射撃残渣である微粒子の迅速分析について詳細に検討した。はじめに、着衣や人体の手や大腿部、顔などの皮膚表面から射撃残渣微粒子を直接採取するための簡易な採取キットを考案し、次に、採取した試料を波長分散型蛍光X線分析で、非破壊で迅速にその鉛成分の定量分析法を確立した。

射撃残渣の特徴成分である鉛、バリウム、アンチモンの分析結果から、鉛に由来する $PbL_{\beta}$ 線が高感度に検出されることを見出し、絶対検量線法による鉛

0.05～2.00  $\mu$ gの絶対量の範囲で、直線的相関性が得られ、本法の定量性が証明された。また、付着経過時間についても検討を行い、着衣については、射撃12時間後も検出可能であることがわかった。なお、本開発手法は、長時間を要する射手鑑別の必須検査法である電子顕微鏡検査の予備試験法として実際の事件にも適用できることを実証した。

第4章では、自動車用微量塗膜の非破壊分析として、微量塗膜片のX線マイクロアナライザーによる顔料由来元素による異同識別法について検討した。自動車用塗料に用いる顔料は、無機系白色顔料や着色成分の有機顔料の混合物で構成されており、特徴ある元素が多く含まれる。本法では、自動車用の青色塗膜をエネルギー分散型X線マイクロアナライザーによって元素分析を行い、検出される元素のピーク強度比に再現性があることを見出し、塗膜の識別に有効であることを明らかにした。42品種の上市青色系塗膜のうち40品種から、銅フタロシアニンブルー(低塩素化銅フタロシアニンまたは無置換銅フタロシアニン)や銅フタロシアニングリーン(塩素化銅フタロシアニンまたは臭素化銅フタロシアニン)の着色有機顔料粒子や酸化鉄や酸化チタンなどの無機系顔料粒子に由来すると考えられるCl, Ti, Fe, Cu, Br, Baの6元素が検出され、その種類とピーク強度比率 $\text{CuK}_\alpha/\text{TiK}_\alpha$ ,  $\text{ClK}_\alpha/\text{TiK}_\alpha$ 等が平滑面や凹凸な塗膜表面においても識別に有効な指標となることを示した。

第5章では第4章で述べた手法の有効性を調べるために、上市されている銅フタロシアニンブルー顔料8品種と酸化チタン1品種を用いて、青色モデル塗膜を作製し、上市塗膜と同様にエネルギー分散型X線マイクロアナライザーで分析を行い、組成成分の分析値に及ぼす影響について検討した。Cu, Clは無置換銅フタロシアニンや低塩素化銅フタロシアニン, Tiは酸化チタン由来であり、ピーク強度比率 $\text{CuK}_\alpha/\text{TiK}_\alpha$ ,  $\text{ClK}_\alpha/\text{TiK}_\alpha$ は銅フタロシアニン顔料ブルーと酸化チタン顔料の含有比率と直線的相関性を有していることを見出した。また、 $\text{ClK}_\alpha/\text{CuK}_\alpha$ は低塩素化銅フタロシアニンの塩素化の程度を示すこともわかった。これらの比率は凹凸表面を有するモデル塗膜片においても再現性があり、凹凸面を有する擦過状塗膜の識別法としても有効であることを明らかにした。

第6章では微量塗膜片に含まれる有機顔料粒子のLDMSによる直接検出について詳細に検討した。はじめに、自動車用銅フタロシアニンブルー顔料10 $\mu$ gをLDMSにより分析した結果、銅フタロシアニンの塩素置換の有無やその置換数までも同定できることを見出した。すなわち、青色有機顔料に含まれる銅および塩素の同位体元素 $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ が、それぞれ $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ との相対比で31%, 24%含まれていることで、分子イオンピーク(M)の他に、これら元素の含まれる数によってM+2, M+4, M+6のピークが規則的に現れ、同位体ピークの相対的強度から一連の特徴あるフラグメントが認められ、青色有機顔料に含ま

れる銅や塩素の数が正確に同定された。さらに、青色モデル塗膜 8 品種、42 品種の上市自動車用青色系塗膜の微量試料 (1mm角) をLDMSで直接分析した結果、40 品種から銅フタロシアニンブルーが検出され、その塩素置換数の特定から無置換銅フタロシアニン、塩素置換 2 個以下の銅フタロシアニン、塩素置換 3 個以下の銅フタロシアニンの 3 種類に分類することができ、その割合は、それぞれ、35%、50%、15%であることが分かった。さらに、従来分析が不可能であった擦過状痕跡の微量な塗膜片であっても、識別できることを見出した。これらの結果は、LDMS法が微量塗膜片中の微量有機顔料を非破壊で直接検出できる斬新な分析法であることを示すものである。

塗膜片から有機顔料分子が検出される機構としては、はじめに、紫外線パルスレーザーにより塗膜の最表面に存在する樹脂層がアブレーションされ、色素分子である銅フタロシアニンが掘り出される。次にこの分子が紫外線を吸収し、昇温、昇華し、その一部がイオン化されると推定された。

第 7 章では、近年、紙幣の偽造に使用されるようになった IJ で印刷される印刷物の非破壊分析法として、LDMS による偽造紙幣印刷部分からの色素の直接検出について検討した。はじめに、一般的な IJ で紙面上に印字されたシアン、マゼンタ、イエローの印字部を、LDMS により直接分析を行い、迅速かつ非破壊的にインク中の色素である有機顔料と染料を検出することに成功した。IJ に使用されるようになった有機顔料は、正イオンモードおよび負イオンモードで分子イオン由来のピークが検出され、銅フタロシアニン、キナクリドン、アゾ系色素などが同定された。染料系色素においては、両モードで分子イオン由来のピークが検出されないが、色素由来の分解物として推定される特徴的なフラグメントイオンが得られ、そのパターンから推定可能なものも認められた。

市販 3 メーカーの 6 機種について単色印字線を分析した結果、2 機種から顔料系インクを特定し、4 機種は染料系インクと推定され、IJ による印刷物の LDMS 分析からプリンター機種の識別が十分可能であることを示した。

第 8 章では、本研究で得られた成果を総括した。

## 審査結果の要旨

本論文では、科学捜査における迅速に非破壊で異同識別できる新しい分析法を開発する目的で、パール調ネイルエナメルに含まれる微量金属酸化物粒子の分析法、射撃残渣に含まれる微量金属粒子の迅速分析法、微量塗膜片や偽造紙幣の新規分析法に関する研究成果をまとめたもので、次のような成果を得ている。

(1) ネイルエナメルに含まれる光輝顔料の酸化チタン被覆雲母、酸化鉄 被覆雲母、オキシ塩化ビスマスを用いた顕微鏡観察による形態、干渉色、透過色の差異から容易に迅速な異同識別ができることを見出した。

(2) 着衣や人体皮膚表面に付着する射撃残渣微粒子の非破壊・迅速分析法として、付着する微粒子を直接採取する簡易採取キットを考案し、波長分散型蛍光X線分析による鉛微粒子に由来する $PbL_{\beta}$ 線の定量分析が有効であることを見出した。

(3) 自動車用微量塗膜の非破壊分析法として、X線マイクロアナライザーによる塗膜片の顔料由来元素の分析法を提案し、特に酸化チタン顔料粒子をベースにした $CuK_{\alpha}/TiK_{\alpha}$ 、 $ClK_{\alpha}/TiK_{\alpha}$ 等のピーク強度比率が青色塗膜の平滑面や凹凸表面でも識別に有効な指標となることを見出した。

(4) 微量塗膜片に含まれる有機顔料微粒子の分析法として、レーザー脱離イオン化質量分析法(LDMS)を見出し、特に、青色有機顔料に含まれる銅や塩素の同位体比率から、顔料に含まれる銅や塩素の数が正確に同定され、使用顔料や車種の特定に有効であることを示した。また、この分析法は、従来、分析が不可能であった擦過状痕跡の微量な塗膜片であっても識別できることを見出した。

(5) 偽造紙幣の非破壊分析法として、印刷部分をLDMSで直接分析を行い、使用されている有機顔料や染料を検出することに成功した。有機顔料では分子イオンピークから、染料インクでは特徴的なフラグメントイオンから、それぞれインク成分を特定し、さらにそのインク成分から使用されたインクジェットプリンター機種の識別が十分可能であることを見出した。

以上の諸成果は、犯罪現場に残る痕跡程度の付着物や色材に含有される微粒子に関する新規な迅速非破壊分析法を提案したもので、微量な塗膜片や付着物の異同識別に有用な知見を与え、科学捜査の発展や色材分析に寄与するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。