



放射光の鉄鋼研究への応用-11

放射光と科学捜査

Synchrotron Radiation for Scientific Criminal Investigation

二宮利男
Toshio Ninomiya

(財) 高輝度光科学研究センター 産業利用推進室
特別研究員 コーディネーター

1 はじめに

我が国は、かつて、世界でもっとも安全な国といわれ、「意識せずに安全・安心が得られた社会」¹⁾であったが、平成14年には、昭和期に比較して刑法犯認知件数がおよそ2倍に増加し、その後やや減少しているが(平成17年で226万9000件)、「安全・安心に対する意識と投資が必要な社会」¹⁾となり、体感治安がきわめて悪い状態になっている。それを象徴するように、松本サリン事件、地下鉄サリン事件という世界を震撼させる犯罪が我が国で発生し、また、近隣国による覚せい剤密造・密輸²⁾や偽札製造³⁾という国家的犯罪も顕在化している。最近の国際世論調査によれば、「自国が10年前に比較して安全でなくなった」と思う日本人の比率が86%に達しており、世界平均の57%よりはるかに突出している⁴⁾。

政府としても「世界一安全な国、日本」の復活を目指し、平成15年9月2日に「犯罪対策閣僚会議」を随時開催することを決定し、平成15年12月18日に「犯罪に強い社会の実現のための行動計画」が立案された。また、平成16年2月に出された内閣府による調査報告書「科学技術と社会に関する世論調査」によれば、「身近な生活の安全と国の総合的な安全の確保のため、高い科学技術の水準が必要である」という意見がおおよそ68%であり、安全・安心な社会のために、高い科学技術が必要とされている⁵⁾。このような状態の中で、検挙にまさる防犯なし、と言われるように、一つ一つの事件を着実に早期に解決していくことが求められている。その対策として科学捜査力の迅速対応化・高度化が重要であり、科学捜査力の高度化の一つとして、SPring-8の科学捜査への利用が挙げられる。

2 科学捜査における分析

科学捜査の分野においては、種々の事件や事故に関係した証拠資料を詳しく分析する必要がある。一方で、近年の犯罪は、悪質・巧妙化し犯罪現場にほとんど目立った証拠を残さないことが多い。その結果、犯罪現場に残された、ほとんど目に見えないような微細な証拠を探し出し、これらから犯罪を立証することが必要となってくる。そして、微細な証拠資料について、再鑑定が必要となる場合があることから、微細な証拠資料を破壊・消費することなく、非破壊的に分析することも望まれる。また、毒物混入容疑事件においては、被害者の生命にかかわる場合、迅速に毒劇物などの異物を特定することが求められる。

全反射蛍光X線分析法は、1971年に我が国の米田、堀内両氏により開発された世界に誇るべき高感度微量元素分析法であり⁶⁾、筆者らは、この全反射蛍光X線分析法の測定原理を応用し、微細な証拠資料を非破壊的に高感度分析できる科学捜査専用の全反射蛍光X線分析装置を世界に先駆けて開発し種々の科学捜査資料に応用してきた^{7,8)}。

Fig.1は、亜硫酸中毒をした被害者の吐物の一部を前処理なしでそのまま清浄なシリコン単結晶板上に保持し、全反射蛍光X線分析法によって迅速に分析した結果であるが、砒素が明瞭に検出されている。

また、全国的に食品類への異物混入事件が多発した時期に、種々の資料が科学捜査研究所に持ち込まれた。Fig.2 (a) は、「缶コーヒーの味がおかしい」といって、警察に持ち込まれたもの(資料A) 1 μ lを全反射蛍光X線分析法で測定したスペクトルを示す。対照として、同じメーカーの正常な缶コーヒー(資料B)の1 μ lを測定したスペクトルをFig.2 (b) に示した。これらの図を比較すると、正常な資料Bに比較して、資料Aにおいては、一見して、PとCl成分が異常に多く含まれていることが明らかである(Fig.2 (a)の矢印参照)。そこ

で、資料Aに含まれる成分をガスクロマトグラフィー質量分析することによって、劇物の農薬DDVPが検出確認された。このDDVPは、分子内にP原子1個とCl原子2個を含有しており、Fig.2 (a) のスペクトルは、それを示唆している。

警察庁の統計によれば、我が国における偽札の押収は、1998年に807枚であったが、2001年秋ころから精巧な偽札が急増し、2002年には2万枚を超え、2004年でも25858枚に達した。その対策として2004年11月に精巧な偽造防止技術を盛り込んだ新札が発行された。また世界的に偽ドル札が

出回っているといわれている。

Fig.3は、はるか昔の旧デザインの真正なドル紙幣と精巧な偽ドル札の同じデザイン部分について、およそ3ミリ径のX線ビームを用いて、斜入射法によって蛍光X線分析した結果を示したスペクトルである。

Fig.3 (a) および (b) を比較すると明らかなように、Fig.3 (a) においては、4.5keV付近に、Baのピークが目立っており、一方、Fig.3 (b) においては、Tiのピークが目立っている。また、Fig.3 (a) においては、14.1keV付近にSrのピーク

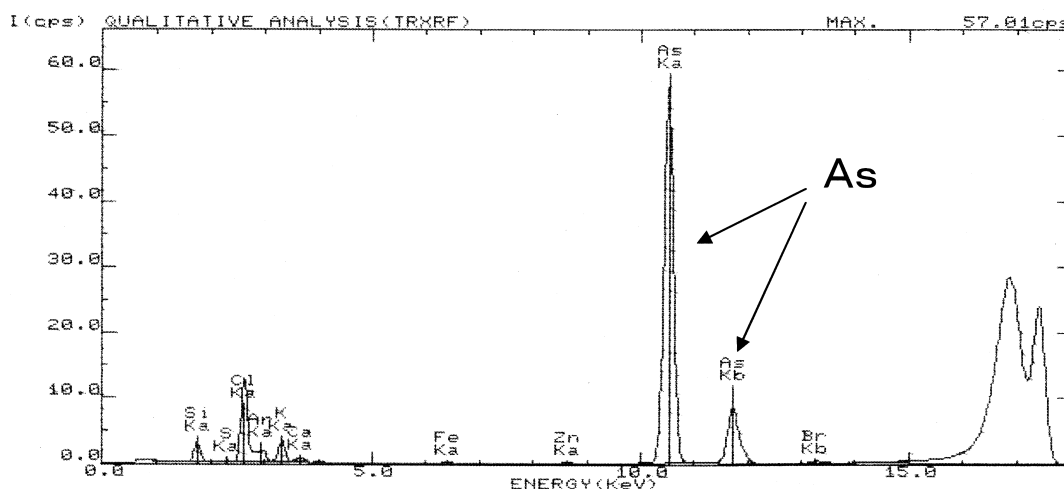


Fig.1 亜硫酸中毒被害者の吐物 全反射蛍光X線分析スペクトル

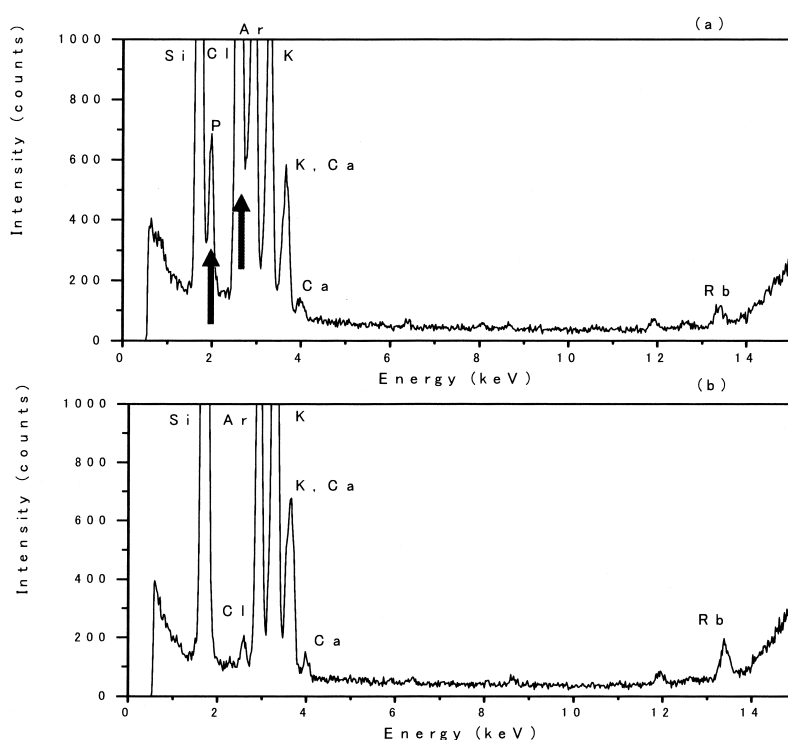


Fig.2 (a) 不審な缶コーヒー資料Aの全反射蛍光X線分析スペクトル
(b) 正常な缶コーヒー資料Bの全反射蛍光X線分析スペクトル

クが目立っているが、Fig.3 (b) においては、Srはほとんど認められない。これらの違い以外は、両者のスペクトルパターンは、非常に類似している。これらのことから、偽札のインク成分について、真正ドル札のインク成分情報が相当詳しく分析され反映されていると考えられる。

参考として、2005年5月11日付の産経新聞情報によれば、鳥取県境港に入港した貨物船から「スーパーX」と見られる偽100ドル札が10枚押収された。この偽札は、非常に精巧で目視では真正紙幣と見分けがつけられないと言われている。これに危機感をもちたアメリカ合衆国は、来年、カラー印刷技術を導入した新しい100ドル紙幣の導入を計画してい

ると言われている。

また、犯罪捜査現場では、証拠資料について直ちにその場分析を必要とする場合がある。そこで、現場ですぐに使用できるコンパクトな可搬型のエネルギー分散型蛍光X線分析装置を大学と共同開発した。この装置は、小型の空冷式X線管を使用し、分光結晶を用いて微小部分にX線を集光し、さらに、液体窒素冷却が不要で、ペルチェ効果冷却を利用したシリコンドリフトタイプの半導体検出器(SDD)を利用しており、大きな証拠資料をそのままX線照射面におくだけで使用できる⁹⁾。

Fig.4は、この分析装置を用いて“偽金塊”容疑事件の大きな“金属塊”をそのままX線照射面上に置くだけで分析した結果を示す。このスペクトルより明らかなように、銅と亜鉛が主要なピークとして認められ、それ以外に、わずかに金のピークが認められた。これらのことから、この“金塊”は、銅と亜鉛を主要な成分とする金属塊の表面を金メッキしたものと考えられる。なお、最近、フランス・リヨン警察の科学捜査研究所に、ポリキャピラリーでX線を集光させた、コンパクトな卓上型エネルギー分散型蛍光X線分析装置が導入され、微細なガラス片の異同識別等に利用されている¹⁰⁾。

2006年7月1日から欧州へ輸出される製品中の重金属(CdやPb, Hg, Cr⁶⁺)を含む有害成分規制(RoHS指令)が実施されている。これらの有害成分の税関検査を想定し、スクリーニング手法として非破壊的なエネルギー分散型蛍光X線分析法が提案され、そこで疑わしいと判断されたものについては、詳細な破壊検査法による分析手順が報告されている¹¹⁾。

Fig.5に乳酸ポリマー中にCdを5ppm含有する標準プラス

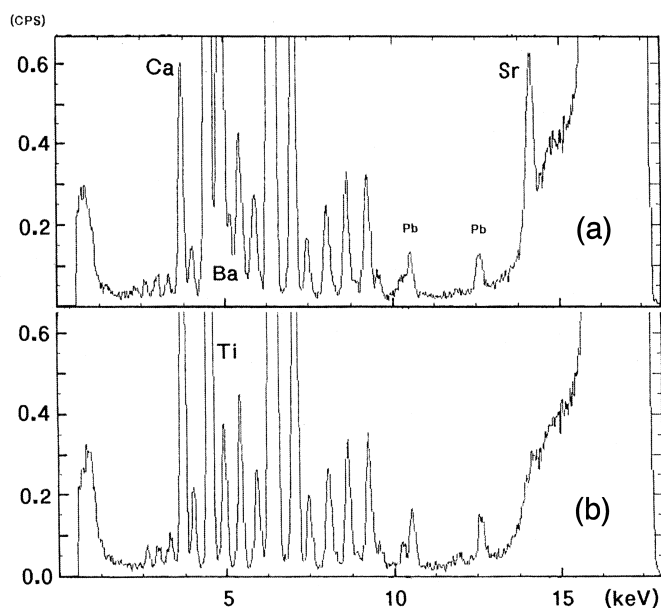


Fig.3 真正ドル札と偽札の蛍光X線分析スペクトル
(a) 真正ドル札
(b) 偽ドル札

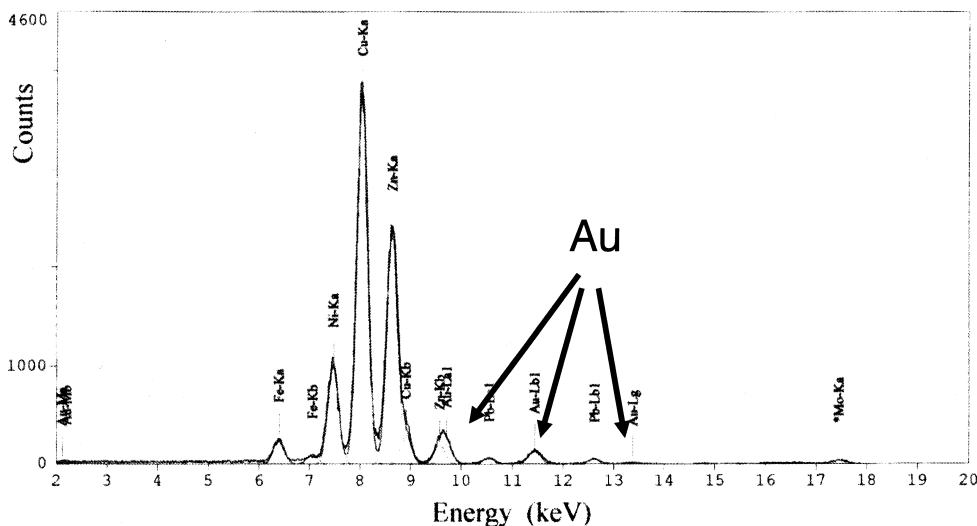


Fig.4 可搬型蛍光X線分析装置による“金塊よう金属塊”の蛍光X線分析スペクトル

チック板を作成し (ICP-AESによってCd : 5ppmを確認)、大阪電気通信大学で開発された、高電圧印加小型X線管と液体窒素冷却が不要な高性能なX線検出器であるスーパーSDDからなる卓上型小型蛍光X線分析装置で計測したスペクトルを示した。このFig.5から明らかなように、卓上型の小型蛍光X線分析装置でも、CdのK線を利用して、ppmレベルの低濃度から1000ppm以上の高濃度まで、100秒間の計測で検出することが可能となってきた¹²⁾。なお、Cdの前後の大きなピークは、スーパーSDD内部に使用したAg材質に由来するものである。

3 放射光の利用

すでに述べてきたように、実験室で使用する分析装置の技術進歩により、コンパクト化と高性能化が進んでいるが、従来の分析装置では、微細な証拠資料についての分析情報が十分に得られない場合がある。そのような場合、シンクロトロン放射光を利用した分析手法が非常に有効である。そこで、以下に、放射光を利用したいくつかの分析例について述べる。

Fig.6に押収されたメタンフェタミン塩酸塩10 μ gの全反射蛍光X線分析スペクトルを示す (SPring-8 BL24XUで実施) が、不純物成分として、IやFe元素が検出されている¹³⁾。なおこの試料をそのまま、実験室の全反射蛍光X線分析装置で分析してもIやFeは検出されないことを確認している。

Fig.7は、押収した通称“エクスタシー”と呼ばれている合成麻薬MDMA (3,4-メチレンジオキシメタンフェタミン) の錠剤の一部を高エネルギー蛍光X線分析法によって測定したスペクトルを示す。この図から明らかなように、SPring-8のBL08Wにおいて、マイクロビーム化した116keVの励起X線を試料に照射することで、MDMAに微量含まれるPt元素のK線ピークを検出している。なお、Fig.7中のPbピー

クは、半導体検出器の前部に設置したコリメーター (材質：鉛) に由来するものである。MDMAの分子構造中にはPtは含まれていないことから、このPtは、MDMAの合成時に、触媒等として使用された白金を含む化学物質が製品となったMDMA中に極微量残留していることに由来すると考えられる。

現在、覚せい剤やMDMA、大麻、ヘロイン、コカインなどの乱用薬物が大きな社会問題となっているが、これらの密造ルートや密輸ルートの解明には、乱用薬物に含まれる微量成分が重要な寄与をすることが期待され、これらの不純物分析情報は、“化学指紋”として重要である。

毛髪には、それぞれの生活習慣や環境条件を反映した情報が蓄積されている。実際に、乱用薬物を長期使用した場合、薬物が毛髪中に蓄積されることから、毛髪中に含まれる乱用薬物を分析同定することが行われている。

Fig.8は、2人の男性C、Dの陰毛を厚さおよそ50 μ mに

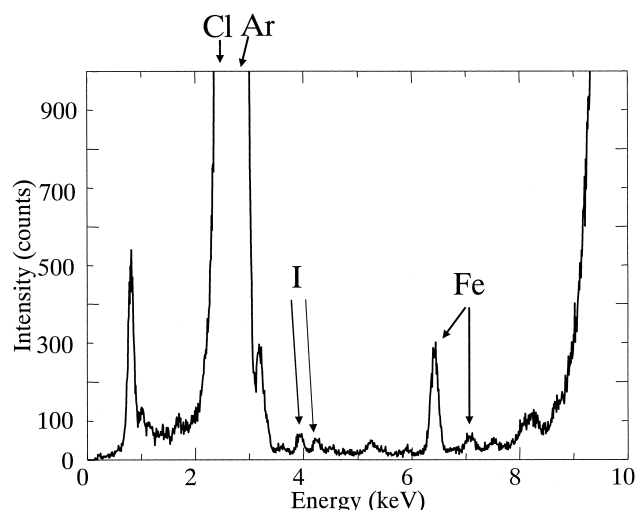


Fig.6 押収されたメタンフェタミン塩酸塩 (10 μ g) の全反射蛍光X線分析スペクトル

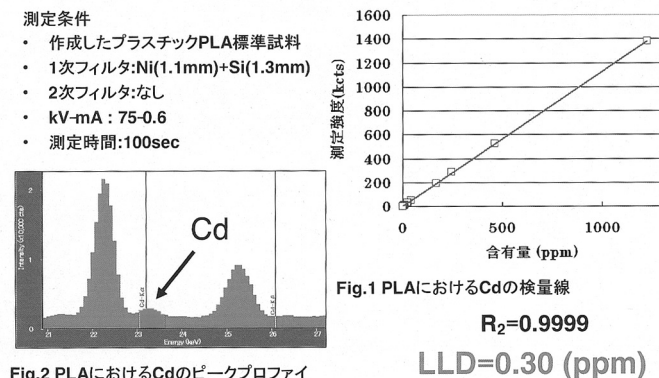


Fig.1 PLAにおけるCdの検量線

Fig.2 PLAにおけるCdのピークプロファイル (含有量: 5.04 ppm)

Fig.5 ポリ乳酸中のCd (5ppm) の蛍光X線分析スペクトル

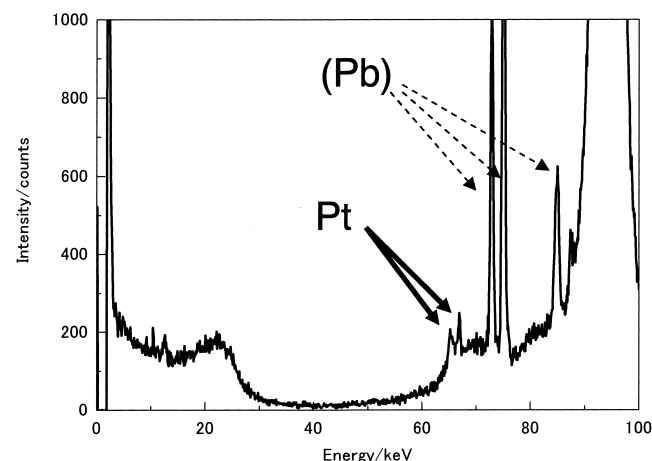


Fig.7 押収されたMDMAの高エネルギー蛍光X線分析スペクトル

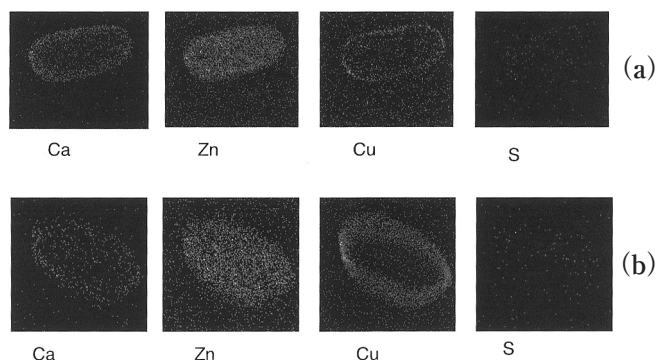


Fig.8 毛髪の蛍光X線マッピング分析
(a) 男性C
(b) 男性D

マイクロームで切片化して、断面部分のそれぞれの元素の分布状態をおよそ1ミクロン角程度のX線を照射して、分析した結果を示したものである (SPring-8 BL24XUで実施)。それぞれの図を比較することで、両者でCaやCu元素の分布状態に違いが認められる。

車両によるひき逃げ事件等に関係して、微細なガラス片の異同識別が行われる。従来、微細なガラス片について、屈折率によって異同識別することが行われている。また、最近では、ICP-MSやLA-ICP-MSなどによって、破壊的に溶解して成分分析し、またはマイクロ的に破壊分析してガラス片を異同識別することが報告されている。しかし、SPring-8の放射光を利用することで、同じ屈折率を有していても非破壊的に微細なガラス片の異同識別を行うことが可能である。

Fig.9に二種類の微細なガラス片資料E, FをSPring-8の放射光で非破壊的に分析した例を示す (SPring-8 BL37XUで実施)。この二種のガラス片は、いずれも屈折率が同じ1.5222のものである。

Fig.9において、資料Eでは、Moが検出されているが、資料Fでは、Moが検出されず、また、資料Eではほとんど検出されなかったSnとCsが、資料Fでは明瞭に検出されている。このようにSPring-8の放射光を利用することで、屈折率が同じ微細なガラス片でも、検出された構成元素の違いから二種のガラス片を非破壊的に識別可能である。

4 おわりに

先に偽金塊事件について述べたが、SPring-8では、高エネルギーX線を使用し、重元素からなる被覆材料中の元素成分について、コンプトン散乱法によって非破壊的に分析する手法が開発されており¹⁴⁾、この手法は科学捜査に有用である。また、現在スタンフォード大学で、シンクロトロン放射光をもちいて、非破壊的に、羊皮紙の宗教文書の下から発見されたアルキメデス文書の解読が進められている¹⁵⁾が、

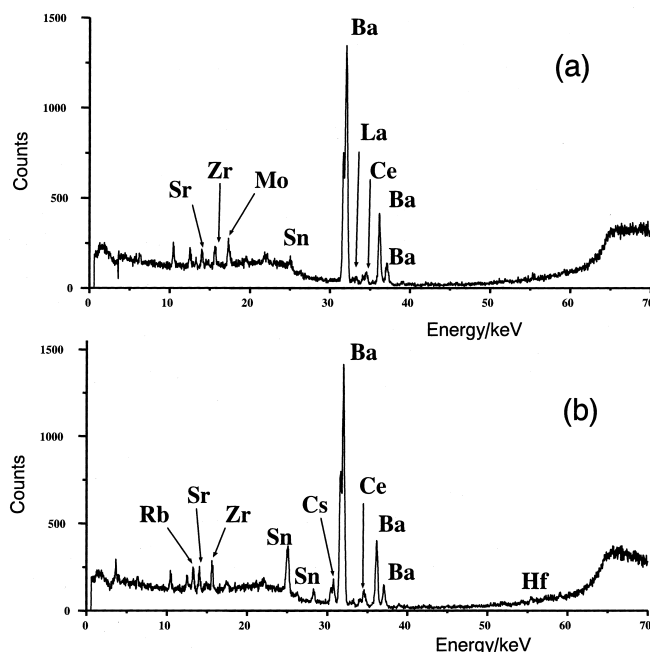


Fig.9 屈折率が同じ二種のガラス片の蛍光X線分析スペクトル
(a) 資料E
(b) 資料F

この手法は、文書の改ざんや有価証券等の偽造の解明など科学捜査分野にも利用できる方法である。

このように、従来の実験室における分析装置では、できなかった分析が、放射光を使用することで、可能となることから、難解な事件における科学捜査の切り札として、放射光が大いに活用されることを願っている。

参考文献

- 1) 安全・安心な社会の構築に資する科学技術政策に関する懇談会報告書(概要), 文部科学省, 2004年4月26日 (http://www.mext.go.jp/a_menu/kagaku/anzen/houkoku/04042301.pdf)
- 2) 読売新聞, 2006年7月22日記事
- 3) yomiuri online (http://www.yomiuri.co.jp/features/eank/200510/ea20051013_01.htm)
- 4) World Economic Forum (2004), http://www.weforum.org/pdf/AM_2004/security_survey.pdf
- 5) 科学技術と社会に関する世論調査, 内閣府大臣官房政府広報室, 2004年2月, <http://www8.cao.go.jp/survey/h15/h15-kagaku/index.html>
- 6) Y. Yoneda and T. Horiuchi: Rev. Sci. Instrum., 42 (1971), 1069.
- 7) 二宮利男, 野村恵章, 谷口一雄: 大阪電気通信大学研究論集, 22 (1986), 51.
- 8) T. Ninomiya, S. Nomura, K. Taniguchi and S. Ikeda: Anal. Sci., 11 (1995), 489.

- 9) 谷口一雄, 野村恵章, 二宮利男: Isotope News, (1996) 7, 6.
- 10) G. Vittiglio, S. Bichlmeier, P. Klinger, J. Heckel, W. Fuzhong, L.Vincze, K. Janssens, P. Engström, A. Rindby, K. Dietrich, D. Jembrih-Simbürger, M. Schreiner, D. Denis, A. Lakdar and A. Lamotte: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B213 (2004), 693.
- 11) 中村和史, 田野崎隆雄: ぶんせき, (2005) 4, 177.
- 12) 俣野有美, 宇高忠, 二宮利男, 野村恵章, 一瀬悠里, 沼子千弥, 谷口一雄: X線分析の進歩, 37 (2006), 109.
- 13) S. Muratsu, T. Ninomiya, Y. Kagoshima and J. Matsui: J. Forensic Sci., 47 (2002) 5, 944.
- 14) 伊藤真義, 櫻井吉晴: 第14回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム要旨集, (2001) 191.
- 15) Science, 313 (2006), 744.

(2006年10月2日受付)