講 座

核・放射線による分析——生物学・医学・薬学・農学・理工学への応用——

8. (5) 機器中性子放射化分析の裁判化学試料への適用[†]

岸 徹

科学警察研究所

102 東京都千代田区三番町 6

Key Words: neutron activation analysis, forensic chemistry, trace evidence, comparison examination, trace characterization, paint, seal ink, metal fragment, methamphetamine

1. はじめに

われわれの回りではさまざまな犯罪がおき、犯罪事件に関連した事象の解明が社会的に要求されている。これらの事件解明にあたっては、ことが人権に関するため客観的な判断が必要となる。犯罪に関連した物件に基づいて犯罪を科学的に解明したり、裁判の法廷証拠を確立するのに利用される学問を法科学 (forensic science) という。中でも化学的な知識を基にした分野は裁判化学 (forensic chemistry) とよばれ、さまざまな事件に関連して世の中にあるものすべてがその分析対象となるといっても過言ではない。それらの物件は最近乱用で問題となっている覚せい剤・麻薬・大麻、自殺・他殺に用いられる薬毒物、交通事犯に関連する自動車塗膜、ガラス、プラスチック、その他の繊維、紙、塗料、色材、土砂など多種多様である。

これらの物件の検査にさいして要求されることは、「これが何であるか」ということと「これとこれが同じであるかどうか」という資料相互の類似性を判断するいわゆる異同識別である。その上、分析しなければならない資料は一般に純粋でない場合が多く、また微細なものも多い。そのために高感度かつ、できるだけ

情報量の多い分析法が必要とされ、最新の機器分析が適用されるが、放射化分析法は微量多元素同時分析法としての特徴をもちこの目的に合致している。

法科学分野での放射化分析法は、Lenihan, Jervis, Krishnan, Guinn, Kozuka などにより1960年代に飛躍的な発展をとげ、多くの国で実務的手法として認知されたが、ルーチ的に利用するには原子炉の利用、高価な機材の維持管理等の問題が生じ、爆発的な発展をみせた法科学分野での放射化分析の利用もひと休みといったところである。しかしながら、その後、放射化分析法を利用した鑑定例も着々と増えてきており¹⁾、以下においては実際例を通して放射化分析の裁判化学試料への適用例について紹介する。

2. 工業製品類の異同識別

大量生産される工業製品類は、その製造にあたっては品質保持のために一定の規格に基づいて生産が行われメーカー別、ロット別にその特徴が現われるのが通例である。これらの製品は主成分が同じ場合でもその中に微量に含まれる成分を異にしている場合が多く、この特徴を捉えればこれら製品間の比較、いわゆる異同識別が可能である。

しかしながら一般には明らかに異なる場合を除いて、その類似性の可能性について言及できるのみで、全く同じものであるという結論を引き出すことはかなり難しい。

工業製品など異同識別の対象となる物件と放射化分析で検出される元素をまとめて表1に示し、主なものについて以下に記述する。

[†] Chemical Analyses by means of Nuclear and Radiation Methods—Applications to biology, medicine, pharmaceutical sciences, agriculture, science and engineering——. 8.(5) Instrumental Neutron Activation Analysis of Samples in Forensic Chemistry. Tohru KISHI: National Research Institute of Police Science, 6, Sanbancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102.

表 1 裁判化学の物件と放射化分析で検出できる元素

物 件	元 素
ハンダ	Sn, Sb, As, Cu, Ag, Au
弾丸	Sb, As, Cu, Ag
ステンレス	Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Co, Fe
黄銅	Cu, Zn
鉄	Fe, Mn, Cu, As, Sb, Cr, W
偽造通貨	Sn, Sb, As, Cu
朱肉	Na, Hg, Cd, Mo, Cr, Ba, Sb, As
印刷インク	Na, Cu, Mn, Ba, Ca, Co, Zn, Fe, Sm, La, Ti, Ta, W, Mo, Fe
マッチ	K, Na, Cr, Sb, Br, La, Ta, Zn, Fe, Sr, Sc
硫黄	Mn, V, Al, Se, Te, As, Sb, Br, Na, Zn, Fe
自動車塗膜(白色)	Ti, W, Ta, Zn, Cu, Sc, As, Sb
(赤色)	Br, Mo, Cr, Sb, Fe, Ti, Ba, Ta, Zn
(青色)	Br, Cr, Sb, Ti, Ba, Ta, As, Cu
(黄色)	Br, Cr, Sb, Fe, Ti, Ba, As
プラスチック	Sm, Eu, Cr, Au, La, Cu, Br, As, Sb, Ga, Sc, Ca, Na, K, Fe, Ta, Th
ガラス	Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sm, Sr
自動車タイヤ	Ti, Zn, Mg, Mn, Cl, Al, Ca, Cu, Na, V, S
覚せい剤	Na, Br, I, Pd, Ba
大麻	Sm, Sc, Th, Cr, Br, Au, As, Sb, Mn, Zn, Na, K, La
あへん	Na, K, Cu, Mn, Br, Sb, As, Sc, Fe, Rb, Zn, Au, Se, Hg

2.1 自動車塗膜

近年、悪質なひき逃げ事件などの交通事故が増加し、重大な社会問題となっているが、交通事故現場には、衝突の結果として自動車の塗膜が破片となって残ったり、被害者の着衣に擦過状に付着して発見される場合も多い。

自動車の塗膜は、通常、上塗り、中塗り、下塗りおよびばれる3層からなる層状をなしており、交通事故で問題となるのは、車の色をきめる上塗塗膜であり、種類も豊富で類似したものも多い。このような塗膜は、主成分である透明な樹脂成分と着色目的で配合された顔料成分などからなっており、色による識別も可能である。しかし、類似した色調の塗膜については識別が困難なため、使用されている顔料成分に由来する無機成分に着目して中性子放射化分析による多元素同時分析を行い検出された核種を比較することにより、成分に基づく塗膜相互を比較識別することができる。

図 1 白色塗膜中の $^{65}\text{Zn}/^{46}\text{Sc}$, $^{182}\text{Ta}/^{46}\text{Sc}$ の分布

このような場合、基礎データを集めることが大切であり、各自動車メーカーから提供されている車両塗装紙を用いて特徴成分元素を分析する。

白色塗膜を例にとると、白色顔料としてチタン白が使われており、Ti の (n, p) 反応によって生成した ^{46}Sc , ^{47}Sc , ^{48}Sc や ^{65}Zn , ^{182}Ta , ^{122}Sb など12核種が検出される。Zn は亜鉛華などの白色顔料に由来し、Ta はチタン白の不純物として含まれているものであり、白色顔料に由来する3核種 (^{46}Sc , ^{65}Zn , ^{182}Ta) の計数比すなわち $^{65}\text{Zn}/^{46}\text{Sc}$, $^{182}\text{Ta}/^{46}\text{Sc}$ を比較するとこれらの値はかなり広い範囲に分布して識別に非常に効果がある(図1)。

また、層状になった塗膜でも中性子照射後各層を削り取り、分離して測定すると各層の分析ができる。交通事故の一例として、トラックと自転車の接触事故があり、自転車の車体に付着していた緑色の塗料とトラックのナンバープレートの塗料が一致するかどうかを調べる必要性がでてきた。塗膜は2層からなり、1層は緑色で厚さ約10 μm 、2層目は白色で約30 μm であった。2層に分離して測定したところ、ナンバープレートの緑色部分からは、 ^{131}Ba , ^{47}Sc , ^{51}Cr , ^{64}Cu が検出され、白色部分からは、Ti に由来する ^{47}Sc が検出された。一方、自転車の付着していた緑色塗膜からも同様な核種が検出され、他の手法による機器分析結果や状況証拠との総合判断により、自転車とトラックのナンバープレート部分が接触したと判断された。

2.2 朱肉

詐欺事件などに関連しては、その文書偽造のさいに使用された朱肉の識別が事件解決の一助となる。

市販の朱肉の顔料成分としては、カドミウムマーカーユリーレッド ($\text{HgS} \cdot \text{CdS}$)、クロムバーミリオン (PbCrO_4 , PbMoO_4 , PbSO_4) などが一般に用いられており、そのうえに増量剤として硫酸バリウムが使用されている。

これらを分析した結果、Na, Hg, Cd, Mo, Cr, Ba など 9 元素が検出され、定性的には Hg-Cd を含むもの、Cr-Mo を含むもの、その両者を含むもの、その他のものの 4 群に分類される²⁾。さらに、昭和 20 年代のものでは、Hg, As を多く含有するものが主である。

これらの含有元素を比較すれば相互の比較が可能となるが、実際の鑑定では紙面に押印されたものとの比較が必要となり、より複雑となる。しかし、朱肉が付着しているような微細な紙からは通常、Hg, Cd, Mo, Cr などの元素は検出されず同一紙の印影のない部分を対照として同様の分析を行えばよい。

一例として領収書に押印された朱肉を分析したところ、領収書の朱肉付着部分から Sm, Ba, Sb, La, Na, K が検出された。対照として紙のみの部分を分析したところ模様の印刷された紙であったため Sm, La, Sb, K が検出されたが、これらを差し引いたところ、被疑者が所持していたスタンプ台の朱肉と成分が完全に一致し、私文書偽造の事件解決の一助となった。

2.3 ハンダ

ハンダは身近にある金属の 1 つで犯罪にも関係する場合が多い。不法爆破事件などの場合に現場を丹念に調べると時限装置の破片が発見され、通常は電気的な装置が用いられるため、配線に用いられたハンダ類が現場に残り資料として採取される。ハンダはスズと鉛の合金であり、その成分比により JIS 規格などで分類されており主成分は同じである場合も多いが、その他微量の As, Sb, Cu, Ag 等が含まれることが多く、これらの微量成分の含有量によりハンダを特徴づけることが可能である。数か所の爆破現場から採取された時限装置のハンダの異同識別が求められたり、被疑者が明らかな場合には、その所持していたハンダとの異同識別を行いその容疑の可能性を確かめるなど事件解決に役立っている。

2.4 弾丸

鉛弾丸の分析も J.F. Kennedy の暗殺に関連して話題をまいたが³⁾、 $^{124\text{m}}\text{Sb}$, ^{110}Ag , ^{66}Cu などの短半減期核種、 ^{124}Sb , ^{64}Cu , ^{76}As などの長半減期核種を分析することにより弾丸鉛破片の比較が可能である。とくに、Sb-Cu, Sb-Ag 分布は各メーカーでかなり特徴的な分布を示している (図 2)。

銃砲の発砲が関係する犯罪においては、被疑者が発砲したかどうかを確かめる射撃鑑別が行われているが⁴⁾、そのさいは火薬中の Sb, Ba などが分析対象とな

図 2 弾丸鉛中の Sb-Ag, Sb-Cu の分布。
4 社 15 種類を分析したもの

り、米国などではその例が多いもののわが国ではその例はあまりない。

3. 微量分析

薬事法違反被疑事件に関連して、薬用きのこの霊芝などの植物やその製剤中の Ge の分析を依頼される。Ge の薬効については諸説あるようであるが、健康食品として販売されているものに薬効をうたうと薬事法が適用され、Ge 含有の有無が問題となる。

Ge は灰化を行うとその条件によっては揮発性となり回収率が減少するなど分析法が難しい元素である。放射化分析法では、 ^{76}Ge (半減期 82 分、エネルギー 265 keV) を用いて分析を行えば、試料を灰化したり溶液とすることなく分析可能であり、10-100 $\mu\text{g g}^{-1}$ 程度含有されていれば鑑定が可能である。

さらに、薬事法違反に関連して薬品中のヨウ素の分析が必要となった事例においても放射化分析が有効で数 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ のヨウ素が定量できた。

また、ナポレオンの毛髪分析⁵⁾に代表される微量の毒物の検出の例として As, Hg など悪用される有害元素の分析も行われている。

4. 不法薬物の分析

不法薬物はその性質上起源がはっきりしないのが常であり、押収された物件からその情報をいかにして引き出すかが重要な課題となる。

4.1 覚せい剤

覚せい剤の乱用は重大な社会問題となっており、覚せい剤であるメタンフェタミン塩酸塩の大量密輸事件が跡をたたない。そのため、各地で押収された覚せい

剤の密輸ルートや合成法が重大な関心事である。覚せい剤の合成法は種々あるが、台湾、韓国などで密造され、わが国に密輸入されるものはエフェドリンを原料として還元して製造する方法が主なものである。その主な合成方法は2種類あり、エフェドリンから、赤リン、ヨウ化水素酸を用いてメタンフェタミンを直接合成する方法（長井法）とエフェドリンから塩化チオニルを用いてクロロエフェドリンを合成し、それに Pd-BaSO₄ 触媒下、水素で還元してメタンフェタミンを合成する方法（Emde 法）である。

これらの合成法で合成されたメタンフェタミン塩酸塩中には、それぞれの合成途中で使用された触媒などに起因する元素（ヨウ化水素酸による I, Pd-BaSO₄ 触媒による Pd, Ba など）が微量に混入したり、さらに、NaOH, HCl を使用して中和操作を行うため Na, Br が混入してくる⁶⁾。

上記、2種類の方法で合成したメタンフェタミン塩酸塩について中性子放射化分析を行い、Na, Br を非破壊法により、微量に含有される Pd, Ba, I を化学分離操作を行って分析した結果を表2に示した。

表 2 各種合成法によるメタンフェタミン塩酸塩中の不純物 (単位: $\mu\text{g g}^{-1}$)

方法	Na	Br	Pd	Ba	I
長井	117	30	—	—	7
Emde	861	4	34	48	—

各合成法それぞれに特徴的な元素が検出されていることが明らかである。これらの元素は簡単な再結晶などの操作を行ってもなくなり、それぞれの特徴を現わしている。さらに、エフェドリンなどの有機不純物についての分析も必要である。

不法に合成された覚せい剤についてこの方法により検討したところ、これらは、ほとんどエフェドリンを原料としてクロロエフェドリンを経由し、Pd-BaSO₄ 触媒を用いた方法で合成されたことが推定された。また、ルート識別という点からするとこれらの試料中に検出された Na, Br も含有量にかなりの差異があり、グループ分けに有効である（図3）。

4.2 大麻、あへん

大麻、あへんについてはその産地識別が可能かどうかという問題がある。これらの中には、多数の薬理作用を有する有機成分の他、無機成分も含有されており⁷⁾、有機成分については貯蔵などにより経時変化する場合もあることが知られているが、無機成分は変化

図 3 押収された覚せい剤メタンフェタミン塩酸塩中の Na, Br の分布

しないと考えられる。試料をそのまま中性子照射して分析すると、大麻からは Sm, Sc, Th, Cr, Br, Au, As, Sb, Mn, Zn, Na, K, La が、あへんからは Na, K, Cu, Mn, Br, Sb, As, Sc, Fe, Rb, Zn, Au, Se, Hg が検出できる。これらの含有元素は産地により特徴づけられ、国や地域によりおのおの特徴をもっているものと思われるが、産地識別には基礎データの蓄積が必要であり、実用段階ではない。

しかしながら、前処理操作なく多くの元素を分析できる放射化分析法は、これら薬物中の微量元素を分析するのにきわめて有効な手法である。

5. 推 理 分 析

5.1 微量付着物の解明

事件に関連して色のついたものが何であるかを問われる場合があり、その他に何の情報もない場合には、多元素同時分析法としての特徴をもつ放射化分析法はその威力を発揮する。とくに放射化分析はマトリックス効果をあまり気にせず、かつ低濃度であっても絶対量として検出感度が効いてくるため非常に有効である。

赤色付着物がインクかマーキュロクロムかを判定しなければならない事例において、その物件から、Hg, Br, Na が検出されマーキュロクロムの付着が確かめられた。

赤色物質といっても付着する可能性のあるものは各種あり、もし口紅であればその色素に由来する Br が、朱肉であればその顔料に由来する Hg, Cd, Cr, Mo などが検出されるはずであり、放射化分析によりその解明の端緒をつかむことができる。

5.2 毛髪分析

放射化分析による毛髪の個人識別が提唱されて久し

いが、その実用に当たっては問題点も多く、実用化には至っていない。しかし、毛髪中の微量元素のバックグラウンドデータは、多くの研究者によって報告されており⁸⁾、ある特殊な環境下に置かれている人の場合には毛髪中の微量元素を分析することにより職業の推定が可能である。亜鉛鉱山労働者では、Cu, Mn, Hg, Zn が、Pb-Zn の冶金工場労働者では As, Se, Ag, Cd, Sb が多いことが報告されている。

ある金鉱山での盗難事件に関連して被疑者の毛髪を分析した。もし被疑者が鉱山に立ち入っていれば金で汚染され、毛髪中の金の濃度が高くなることが予想されたからである。対照試料としては金、銀、銅の精錬作業に携わっている人の毛髪、警察官の毛髪を分析した。その結果、被疑者の毛髪からは顕著な濃度の金は検出されず、金、銀の精錬に携わっている人からは、金、銀が、銅の精錬に携わっている人からは銅が異常に高い濃度で検出され、これらの人の職業を顕著に現していた。さらに、対照として送られてきた警察官の毛髪からもやや高い濃度で金が検出された。後でわかったことであるが、この警察官は2、3度現場に立ち入ったことが明らかとなった。なお、この事件は、その後、真犯人が逮捕され、先の被疑者は事件に関係なかったことが判明した。

6. おわりに

放射化分析の裁判化学への応用は1966年に第1回の、1972年に第2回のForensic Activation Analysisの国際会議が開催され、その後実際の事件の解明に利用

されるようになった。放射化分析の微量、多元素同時分析法としての特徴は裁判化学の分野では非常に有効である。いかなる分析手法も、もののある一面しか捉えることはできないのが常であるが、裁判化学の分野では、予想したものと予期せぬものの双方に焦点をあわせてより多くの情報を引き出すように分析することが要求される。マトリックスのまったく異なる試料でも多くの元素が定量的に分析できる放射化分析法は、この条件を満足する有用な手法として裁判化学における分析法の1つとして定着している。

文 献

- 1) 岸 徹, 及川智正: *Isotope News*, 3月号, 2-5 (1982)
- 2) 岸 徹, 孤塚 寛, 吉田公一, 及川智正: 科学警察研究所報告, **31**, 290-294 (1978)
- 3) Guinn, V.P.: *Anal. Chem.*, **51**, 484 A-493 A (1979)
- 4) Kilty, J.W.: *J. Forens. Sci.*, **20**, 219-230 (1975)
- 5) Forshufvend, S., Smith, H. and Wassen, A.: *Nature*, **192**, 103-105 (1961)
- 6) 岸 徹, 井上堯子, 鈴木真一, 他: 衛生化学, **29**, 400-406 (1983)
- 7) Henke, H.: *J. Radioanal. Chem.*, **39**, 69-83 (1977)
- 8) Ohmori, S., Tuji, H., Kusaka, Y. et al.: *ibid.*, **63**, 269-282 (1981)