

法科学：科学捜査における放射光分析の活用

瀬戸 康雄

1 我が国の法科学的放射光技術開発

法科学は、科学捜査に必要な科学技術をまとめて体系化し総括したものであり、司法制度の中で警察により執行される刑法および民法への科学の応用であるが、分野としては法生物学（DNA型鑑定など）、法薬毒物分析、法化学（微細物分析）、法工学（事故解析、画像解析、爆発物・火災鑑定など）、法文書（偽造通貨、筆跡鑑定など）、法心理（ポリグラフ検査）などがあり、警察本部の科学捜査研究所（科捜研）の部所の所掌に対応する。分析化学に関連するものとしては、法薬毒物分析、法化学であり、ぶんせき誌において「科学捜査と分析化学」の特集で紹介している¹⁾。犯罪捜査ミッションに応えるために法科学が実用化される様々な科学捜査が主に科捜研のラボにおいて実施されるが、高度な鑑定が求められる場合には専門機関に囑託され、そのなかに放射光施設も含まれる。

わが国では、第三世代放射光施設であるSPring-8の登場に合わせて、放射光が科学捜査に用いられるようになった。1998年発生した和歌山毒カレー事件の捜査において、放射光蛍光X線（XRF）分析を用いた微量重元素プロファイリングにより、カレー資料中の亜ヒ酸の異同識別が実施され、犯罪立証に貢献した。それ以降、大学研究機関を含めて、地元の兵庫県警察本部科捜研が全国警察鑑定の窓口として、科学警察研究所が警察庁特別研究を通して活発に放射光を用いた科学捜査技術の開発、鑑定法としての検証作業を推進した。世界各国の法科学研究者も、新たに建設・整備された放射光施設において法科学への応用研究を実施した²⁾。2012年にはSPring-8利用促進機関である公益財団法人高輝度光科学研究センター内にナノフォーレンシックスサイエンスグループが発足し、SPring-8での放射光を用いた法科学技術の掘り起こし、新規な技術開発をすすめた。同グループの活動の停止と相前後して、2018年にSPring-8の運営機関である(国)理化学研究所放射光科学研究センター内に法科学研究グループが発足し、筆者が科学警察研究所を定年後赴任し、研究を立ち上げている。同グループには、2名のポストドク研究員（岩井貴弘、渡邊慎平）と囑託研究員（元兵庫県警察科捜研所長・中西俊雄）が所属し研究を推進している。

2 技術開発のコンセプト

放射光技術はすべての鑑定ミッションを解決する万能な技術ではなく、分離分析（各種クロマトグラフィーや電気泳動）、質量分析（MS）、磁気分析、電子線分析などとは分析機構が異なり、これら技術を基盤とした科学捜査には基本的には適用されない。放射光を用いる計測技術を分類すると、試料に放射光を照射した場合に、(1)透過光を測定するイメージング法、(2)散乱光を測定する回折・散乱法、(3)試料から放出される蛍光X線を測定するXRF分析法、(4)試料から放出される光電子を測定する光電子分光法、(5)放射光の吸収度合を測定する吸収分光法に分類できる。放射光技術に対応する現状のラボ科学捜査技術として、(1)に対してはX線3次元コンピュータ断層撮影（CT）、オートプシーイメージングが、(2)に対しては粉末X線回折（XRD）法、単結晶XRD法が、(3)に対してはXRF分析法が、(5)に対しては紫外・可視分光法、フーリエ変換赤外分光法（近赤外、遠赤外を含む）などがすでに実用化して、犯罪捜査のルーチン検査として実施されている。放射光技術のラボ科学捜査技術に対する優位性としては、試料に照射する光子の輝度・指向性・空間分解能が高く、光子エネルギーの可変性である、測定が非破壊であることだが、光子を測定する検出器は放射光施設とラボ分析装置ではほぼ共通である。これら照射光子の量的な優位性は程度の差であり、科学技術の進歩に連れてラボ分析装置の性能は放射光技術に近づいており、ラボ機の汎用性を鑑みて製造企業の競争的状況を考慮すれば、ラボ機がトータルで勝る場合もあろう。しかし、輝度・指向性・空間分解能における放射光の量的優位性が融合し分析能力が質的に高度化することによりラボ機では達成できない計測性能が獲得される。一方、(2)の小角X線散乱（SAXS）分析法、(4)の光電子分光法、(5)のX線吸収微細構造（XAFS）分析法などに対応するラボ科学捜査技術は存在せず、これらの放射光技術を科学捜査に活用することにより今までに経験しない高度な物質情報を獲得して犯罪捜査に成果を提供することは、技術的に独占的と言える。

犯罪捜査において、科捜研ラボ担当者と分析装置は常にreadyな状態にあり、迅速な結果が求められる初動捜査、信頼性が求められる事件鑑定にタイムリーに貢献し

ている。放射光測定は、鑑定アクセスに適切に対応できるとは言い難く、結果が出るまでの時間や経費負担が問題であろう。しかし、犯罪立証に必要でラボ検査では不可能な鑑定事項が放射光分析で達成されるのであれば、費用対効果の側面を考慮して放射光測定を実施することは妥当である。我が国では重要な事件解決に放射光分析が活用されており、刑事・検事部門の期待に応えてきた。今後の放射光技術研究開発では、ラボ検査技術の動向を視野に入れ、ラボ検査技術をはるかに凌ぐように放射光技術の性能を向上せしめ、放射光独特な技術を法科学的に新規に開拓し、科学捜査として導入し、高度な犯罪立証能力を提供する放射光技術のレパートリーを準備して、実際の事件捜査の鑑定に応用して鑑定実績を積み上げる方向で取り組むことが適切である。

放射光の高輝度性に関しては、試料に高フラックスの X 線が照射されるために、検出器は同じとしても引き起こされる反応の程度は高く、検出感度の向上により科学捜査で不可能であった観察が可能となる。高指向性に関しては、エネルギー的にも偏光的にも均質な X 線を用いることにより、反応が再現性良く規格化でき、法科学の信頼性に応えられる。エネルギー可走査性に関しては、対象の元素にあわせて最適のエネルギー X 線を用いることが可能であり、かつラボ機では実現できない高エネルギー X 線を使った測定が可能となる。マイクロ

ビーム性に関しては、今までの法科学的 X 線検査での mm レベルの観察を凌いで、サブ μm レベルの観察が可能となり、その結果得られる微小領域での物質の分布の局在性の情報は新たな科学捜査の指標となりうる。非破壊検査性に関しては、大半の法科学検査が試料を消費し、破壊検査であるのに対して、放射光照射は原則的に試料非破壊であり、放射光測定の後も証拠物を保存でき、次の検査に使うことができる。しかし、高輝度の X 線を照射することにより放射線障害が引き起こされる。程度にもよるが、有機物は化学構造が破壊され、無機物も化学形態の変化がありうる³⁾。クライオ条件下や不活性ガス・真空条件下測定など放射線障害を低減する措置をとって検査を行うことも必要である。

3 蛍光 X 線分析

ラボ XRF 分析は、液体・固体の証拠資料中の元素の定性・定量検査に、原因不明の中毒事件においては有害性金属の検出に用いられる。放射光 XRF 分析は主に、微量重元素プロファイリングによる微細証拠物件の異同識別に活用されている。亜ヒ酸の鑑定⁴⁾に始まり、ガラス片⁵⁾、自動車ガラスセラミックプリント片⁶⁾、土砂⁷⁾、ポリエステル単繊維⁸⁾などが検査試料である。ラボ XRF 装置で試料照射に用いる X 線管球の X 線のエネルギーは、Cu: 8.0 keV; Mo: 17.5 keV; Rh: 23.2

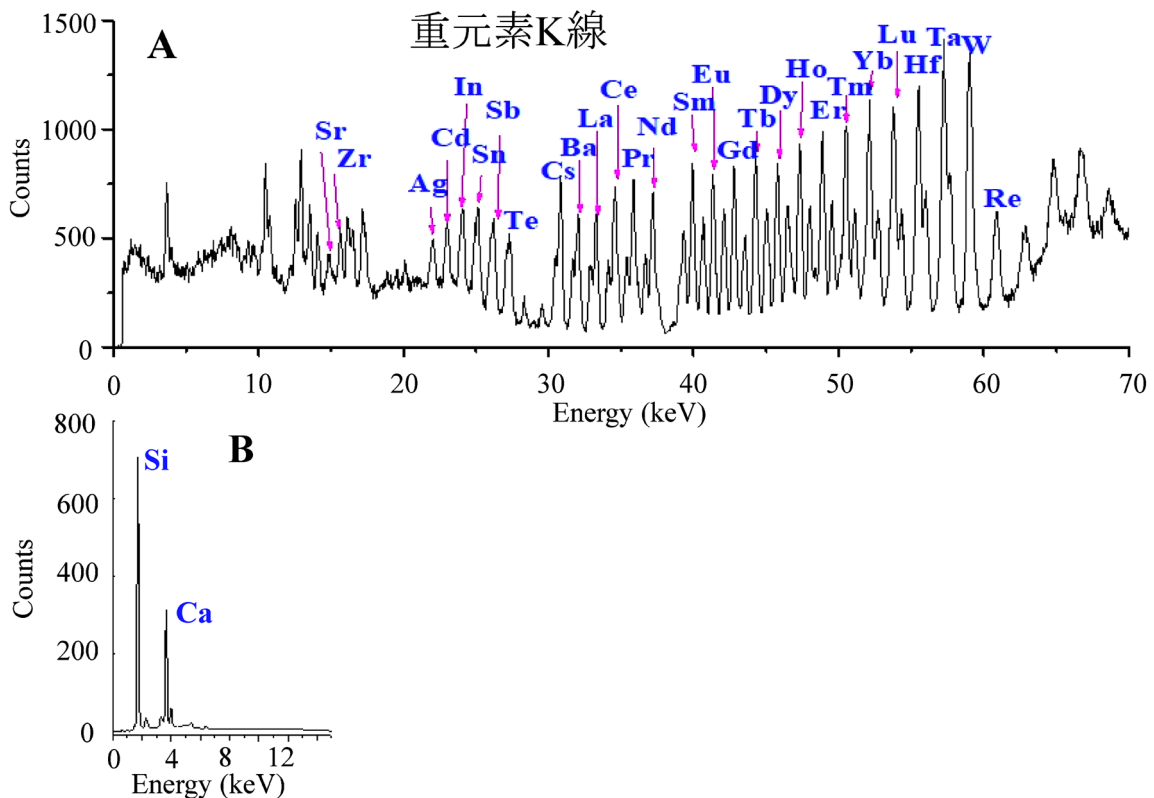


図1 標準ガラス (NIST SRM 612) の蛍光 X 線スペクトル
 A: 放射光測定 (SPring-8 BL08W, X 線エネルギー: 116 keV; ビーム形: 2 mm × 2 mm; 測定時間: 500 sec); B: ラボ機測定 (SEIKO Instruments SEA5120, X 線管球: Mo; 管電圧: 15 kV; 管電流: 1000 μA ; 測定時間: 300 sec), 兵庫県警察本部科学捜査研究所提供

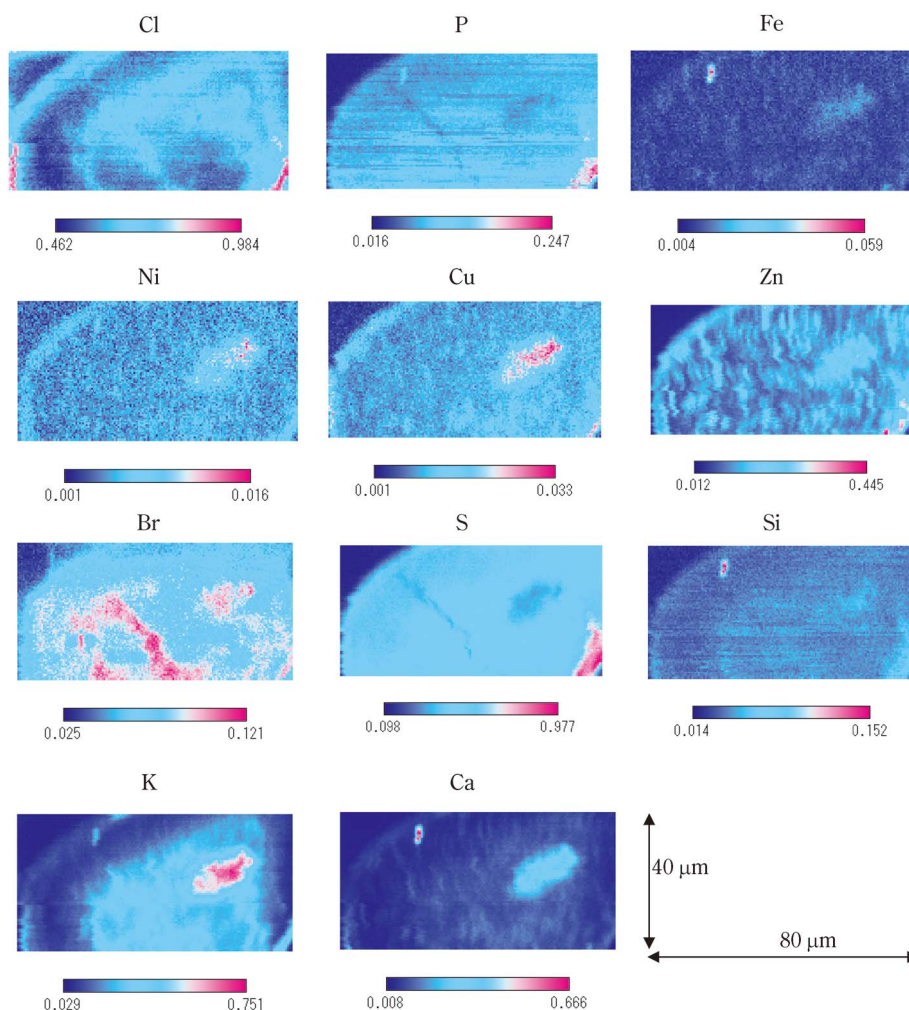


図2 ヒト毛髪伸長方向断面 (1 μm 切片) の走査型 X 線蛍光顕微鏡像
 X 線エネルギー: 15 keV; ビーム形: 0.5 μm × 0.5 μm; スキャン: 1 μm ステップ。

keV; W: 59.3 keV などであり、重元素を測定するには軽元素の L 線の干渉を受けるために高感度な測定は不可能である。図 1 に、放射光 XRF 法とラボ機での測定結果の比較を示す。放射光施設の高エネルギー (100 keV 以上) の X 線を照射に用いると希土類元素の K 線が観察可能となり、他元素の妨害なく測定が可能となる⁹⁾。鑑定初期はウィグラービームライン (SPring-8 BL08W)⁴⁾⁷⁾ で測定されていたが、現在はアンジュレータービームライン⁵⁾⁶⁾⁸⁾ (SPring-8 BL37XU など) で行われており、分析性能は格段に向上している。

微量重元素プロファイリングを目的とした法科学ラボ分析では、X 線分析法以外に、誘導結合プラズマ (ICP) 化学発光分析や ICP/MS が用いられている。検出感度はおおむね ppb レベルが確保されるが、固形微細物が資料の場合には湿式分析のために試料は消費され、試料前処理に手間がかかり、試料溶解処理により元素濃度は大きく低下し、ICP 装置のネブライザー噴射機構を考慮すると数十 mg 以上の試料が必要であり、これらの観点からラボ分析装置と比較して、微細な試料を前処理なく高感度に測定できる放射光 XRF 分析は優位である。

マイクロビームを用いた、高分解能な元素の XRF イメージング分析ではサブ μm レベルの元素分布を観察できるが、元素の局在分布の特徴に基づく試料間異同識別が可能となる。我々は、コヒーレントなサブ μm の X 線ビームを用いた走査型 X 線蛍光顕微鏡 (SXFM) 観察法¹⁰⁾ を用いて、毛髪伸長方向断面のマイクローム切片中の元素分布を観察し、元素の毛髪内での局在 (キューティクル、コルテックス、メディラ) を明らかにしている (図 2)。レーザーアブレーション ICP/MS、エネルギー分散型元素分析計付走査型電子顕微鏡観察、2 次イオン MS と対比すれば、空間分解能、元素検出感度の面で放射光 SXFM 観察が優位である。また、早川らは試料を 3 次的に走査しながらマイクロ X 線ビームを照射して XRF 測定を CT 的に行うことにより毛髪中の多元素の 3 次的な分布を明らかにできる技術を開発している¹¹⁾。

4 フーリエ変換赤外分光分析

分子の特徴的な振動に基づく赤外線吸収スペクトルを測定して証拠資料中に含有される分子 (主に有機物) の

定性検査に用いるフーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光分析法は、法科学ラボの微細物分析の主要技術である。諸外国での法科学の微細物分析分野における放射光 FT-IR 分光分析は古くから科学捜査に用いられ、自動車車体塗膜のポリマー成分の特定¹²⁾や指紋中の不審物体(爆発物、薬物など)の検出¹³⁾、絵画美術品の鑑定¹⁴⁾に適用している。 μm レベルの微細試料に対してはラボ FT-IR 装置(グローバー光源使用)はノイズが大きくスペクトルが取得できないところ、高輝度の赤外放射光を用いると明確なスペクトルが観察される¹⁵⁾。近年、ラボ機に全反射測定(ATR)法が採用され、放射光 FT-IR 法の測定性能に迫っている。

5 散乱・回折法

固体証拠資料中に含有される結晶性物質の定性検査に、特徴的な回折ピークの検出パターンを指標とした粉末 XRD 測定が法科学ラボで行われている。また構造未知の新規違法薬物が発見されたときには高性能 MS、FT-IR 分析、核磁気共鳴(NMR)分析と併せて単結晶 XRD 測定によりその立体構造が解明される。しかし、試料量が微量な場合には放射光散乱・回折法が有利となる。絵画美術品の鑑定¹⁴⁾、土砂の産地識別⁷⁾、危険ドラッグの 3 次元構造解析¹⁶⁾に用いられている。危険ドラッグ類は新規な化合物として化学的な性質が不明なまま登場し、その構造解明は毒性評価とともに法薬毒物分析的に必要であるが、MS や NMR 分析では絶対構造が確定できない場合があり、特に結晶性を持たない化合物に対しては結晶スポンジ法¹⁷⁾を活用して放射光単結晶 XRD 測定を適用する戦略が提案できる。

6 X 線イメージング法

レントゲン検査は 2 次元 X 線透過測定であり、法科学領域での遺体のオートプシーイメージング検査¹⁸⁾や不審物件の X 線カメラ検査¹⁹⁾は 3 次元コンピュータ断層撮影(X 線 CT)である。高輝度マイクロビームを用いる放射光 X 線 CT 測定はラボ X 線 CT 装置に比較して高透過性・高解像度であり、植物や岩石の 2 次元屈折コントラスト観察²⁰⁾、骨の X 線 CT 法による 3 次元内部構造観察²¹⁾、考古物の 3 次元位相コントラスト観察²²⁾が報告されている。

7 X 線吸収微細構造分析法

XAFS 分析法は、X 線吸収スペクトル上の X 線吸収端付近の構造を解析して、X 線吸収原子の電子状態や周辺構造を解明する分析法であるが、法科学的には、注目する元素の化学形態を指標とした異同識別法として用いることができる。元素の価数や化学構造が分光的に解析できる法科学的ラボ検査法はなく、XAFS 分析法は新たな科学捜査法として期待できる。高エネルギー X

線を用いた文化財のガラス製品中の銅の XAFS 分析によりガラス製法の比較が可能である²³⁾。試料中の軽元素の化学形態を異同識別の指標とする場合、試料に真空中で軟 X 線ビームを照射して発生する蛍光 X 線を測定するが、硫黄の XAFS 分析による自動車タイヤの異同識別に関して報告されている²⁴⁾。村松らは、全電子収量 X 線吸収測定法により市販飲料の定性検査法を提案している²⁵⁾。ポリキャピラリー光学系、共焦点マイクロビーム X 線を用いた XRF と XAFS マッピング分析により、試料中の元素の 2 次元分布に加えて深さ方向の分布観察も可能となり、文化財資料の鑑定に用いられている²⁶⁾。

8 小角散乱測定法

SAXS 測定法は、X 線を物質に照射して散乱した X 線のうち、 $2\theta < 10^\circ$ 以下の低角領域に現れるものを測定し、物質の構造を評価する分析法で、微細領域(数 nm ~ 数 μm 程度)の不均一構造を解析できる。高分子材料の微細構造の解析などに用いられるが、法科学的な活用例はない。照射 X 線の高輝度性、マイクロビーム性、長カメラ長性を考慮すれば、ラボ機と比較してより幅広い領域の構造を高感度・高解像度で解析できる。ポリエステルは、衣服などに広く用いられ、犯罪現場で採取されるポリエステル繊維の検査は法科学的に重要であるが、 μm レベルの外観を検査する実体顕微鏡観察、サブ nm レベルの分子状態を定性する FT-IR、顕微分光検査などにおいて同種と判定される場合には、新たな指標による法科学的異同識別が求められる。紡糸条件に依存するポリエステル繊維の SAXS 像の変化が報告されているが²⁷⁾、放射光 SAXS 分析はポリマーの nm レベルの微細構造の差異を指標とした新しい検査法の候補と言える。図 3 に測定例を示す。

9 まとめ

科学技術の進展とともに、科学捜査技術は高度化し、ラボ分析機の性能は向上している。放射光技術は、その

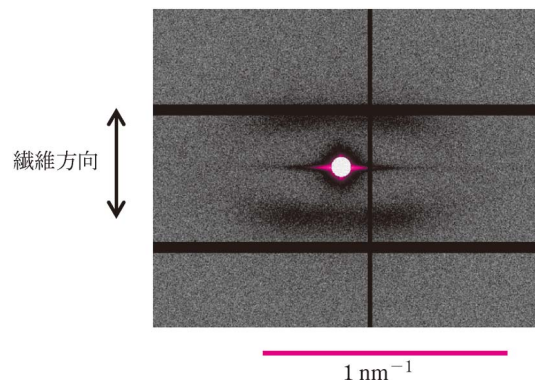


図 3 ポリエステル単繊維の SAXS 像
X 線エネルギー：12.4 keV；カメラ長：1.8 m

運用性の制限に係わらず、高輝度性、高指向性、エネルギー可走査性、マイクロビーム性、非破壊検査性という技術的優位性により、ラボ分析装置で検査不可能な捜査要求に応えられる可能性を秘めているし、実現されている。これまでのXRF分析にとどまらず、XAFS分析、マイクロX線CT、SAXS分析などを積極的に活用し、マイクロイメージングを活用して、重要犯罪事件の解決に寄与できることを期待する。東北放射光施設で運用される高性能放射光軟X線分析技術の開発・科学捜査への活用も大いに期待できる。

文 献

- 1) 瀬戸康雄：ぶんせき, **2014**, 18.
- 2) I. M. Kempson, K. P. Kirkbride, W. M. Skinner, J. Coumbaros : *Talanta*, **67**, 286 (2005).
- 3) L. Marico, M. Cotte, F. Vanmeert, L. Amidani, K. Janssens, G. Nuyts, J. Garrevoet, G. Falkenberg, P. Glatzel, A. Romani, C. Miliari : *Anal. Chem.*, **92**, 14164 (2020).
- 4) S. Suzuki, Y. Suzuki, H. Ohta, M. Kasamatsu, T. Nakanishi : *Anal. Sci.*, **21**, 775 (2005).
- 5) T. Nakanishi, Y. Nishiwaki, N. Miyamoto, O. Shimoda, S. Watanabe, S. Muratsu, M. Takatsu, Y. Terada, Y. Suzuki, M. Kasamatsu, S. Suzuki : *Forensic Sci. Int.*, **175**, 227 (2008).
- 6) 西脇芳典, 高津正久, 宮本直樹, 渡邊誠也, 下田 修, 村津晴司, 中西俊雄, 中井 泉 : 分析化学, **56**, 1045 (2007).
- 7) W. S. Kai Bong, I. Nakai, S. Furuga, H. Suzuki, Y. Abe, K. Osaka, T. Matsumoto, M. Itou, N. Imai, T. Ninomiya : *Forensic Sci. Int.*, **220**, 33 (2012).
- 8) Y. Nishiwaki, S. Honda, T. Yamato, R. Kondo, A. Kaneda, S. Hasegawa : *J. Forensic Sci.*, **65**, 1474 (2020).
- 9) 寺田靖子, 中井 泉 : 放射光, **17**, 323 (2004).
- 10) S. Matsuyama, M. Shimura, H. Mimura, M. Fujii, H. Yumoto, Y. Sano, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, K. Yamauchi : *X-Ray Spectrom.*, **38**, 89 (2009).
- 11) R. Kondo, T. Yamato, A. Munoz-Noval, S. Honda, Y. Nishiwaki, K. Komaguchi, S. Hayakawa : *J. Anal. At. Spectrom.*, **36**, 1041 (2021).
- 12) M. Maric, W. van Bronswijk, S. W. Lewis, K. Pitts : *Talanta*, **118**, 156 (2014).
- 13) A. Banas, K. Banas, M. B. H. Breese, J. Loke, B. Heng Teo, S. K. Lim : *Analyst*, **137**, 3459 (2012).
- 14) N. Salvado, S. Buti, J. Nicholson, H. Emerich, A. Labrador, T. Pradell : *Talanta*, **79**, 419 (2009).
- 15) 森脇太郎, 池本夕佳, 二宮利男 : Spring-8 利用研究成果集, 2011B2034 (2011) ; 2021A1060 (2012)
- 16) T. Hashimoto, R. Hanajiri, N. Yasuda, Y. Nakamura, N. Mizuno, S. Honda, S. Hayamkawa, Y. Nishiwaki, S. Kimura : *Powder Diffract.*, **32**, 112 (2017).
- 17) Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, M. Fujita : *Nature Protocol*, **9**, 246 (2014).
- 18) T. Monum, Y. Makino, S. Prasitwattanaseree, D. Yajima, F. Chiba, S. Torimitsu, Y. Hoshioka, M. Yoshida, S. Urabe, Y. Oya, H. Iwase : *Legal Med.*, **43**, 101663 (2020).
- 19) 高橋 亮 : 表面技術, **66**, 594 (2015).
- 20) 二宮利男, 村津晴司 : 放射光, **15**, 96 (2002).
- 21) 渡邊誠也 : SPring-8 利用課題実験報告書, 2020A1374 (2020).
- 22) J. Li, P. Gueriau, M. Bellato, A. King, L. Robbiola, M. Thoury, M. Baillon, C. Fosse, S. X. Cohen, C. Moulherat, A. Thomas, P. Galtier, L. Bertrand : *Anal. Chem.*, **91**, 1815 (2019).
- 23) 日高遙香, 阿部善也, 菊川 匡, 中井 泉 : 分析化学, **67**, 493 (2018).
- 24) A. Funatsuki, K. Shiota, M. Takaoka, Y. Tamenori : *Forensic Sci. Int.*, **250**, 53 (2015).
- 25) 村松康司, 丸山瑠菜, E. M. Gullikson : X線分析の進歩, **51**, 179 (2020).
- 26) S. Bauters, P. Tack, J. H. Rudloff-Grund, D. Banerjee, A. Longo, B. Vekemans, W. Bras, F. E. Brenker, R. van Silfhout, L. Vincze : *Anal. Chem.*, **90**, 2389 (2018).
- 27) R. Tomisawa, T. Ikaga, K. H. Kim, Y. Ohkoshi, K. Okada, H. Masunaga, T. Kanaya, M. Masuda, Y. Maeda : *Polymer*, **116**, 367 (2017).



瀬戸康雄 (Yasuo SETO)

理化学研究所放射光科学研究センター利用技術開拓研究部門法科学研究グループ (〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1)。東京大学大学院。農学博士。〈現在の研究テーマ〉放射光を利用した法科学分析法の開発。〈主な著書〉“薬毒物試験法と注解 2017”, 日本薬学会編, (部分執筆)(東京化学同人), 2017。〈趣味〉ランニング。

E-mail : seto.y@spring8.or.jp