

令和 5 年 6 月 11 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04963

研究課題名(和文) 社会安全に資する染料と触媒の化学構造に着目した単繊維の非破壊鑑別法の開発

研究課題名(英文) Development of non-destructive discrimination method for single fibers based on the chemical structure of dyes and catalysts for social safety

研究代表者

西脇 芳典(Nishiwaki, Yoshinori)

高知大学・教育研究部人文社会科学系教育学部門・教授

研究者番号：50632585

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：単繊維は、多くの刑事犯罪を解明するための重要な証拠試料である。従来法では異同識別できないケースが多く、単繊維の新しい鑑定方法が求められている。そこで本研究では、染料と触媒に由来する元素情報と化学構造に着目した単繊維の非破壊異同識別法の開発を行った。分析手法には、放射光を用いた蛍光X線分析(XRF)とX線吸収微細構造分析(XAFS)を組み合わせることで用いた。その結果、染料と触媒に由来する元素情報と化学構造を指標とすると絹とポリエステル単繊維を高精度に異同識別できることがわかった。本法は、社会の安全に資する単繊維の新規非破壊異同識別法として活用できる可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単繊維に用いられる染料・触媒は種類が多く、本研究によって開発された手法は高い異同識別力を有する。本研究は科学捜査・放射光科学の観点から、極めて高い学術的価値を有する。本研究の独創的な点は、従来、外観・色・材質によって識別していた単繊維を使用される染料・触媒で行う点である。また、本法の技術は、近年重大な環境問題とされている海洋マイクロプラスチックへの応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Single fibers are important evidence samples for clarifying many criminal cases.

In many cases, the conventional method cannot discriminate between different types of fibers. Therefore, a new method of single fiber analysis is required. This study developed a nondestructive discrimination method for single fiber dissimilarity, focusing on elemental information and chemical structures derived from dyes and catalysts. A combination of X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and X-ray absorption fine structure technique (XAFS) utilizing synchrotron radiation was used for the analysis method. As a result, elemental information and chemical structures derived from dyes and catalysts can be used as indicators to discriminate silk and polyester single fibers with high accuracy. This method has shown potential for use as a new nondestructive discrimination method for single fibers that can contribute to the safety of society.

研究分野：法化学

キーワード：科学捜査 繊維 染料 触媒 X線分析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

単繊維は、殺人・窃盗・痴漢・強姦等多くの刑事犯罪を解明するための重要な証拠試料である。犯人が気づかずに犯罪現場に残したり、犯行時に犯人と被害者が接触することで着衣の繊維が相互に付着したりする。単繊維を鑑定(分析)することで犯人と犯罪を結びつけ、犯罪を証明することができる。単繊維の鑑定は、消費・変質させず再鑑定に備えて非破壊で行うことが強く求められる。日本の警察の科学捜査研究所では、非破壊的な方法として形態観察のための顕微鏡検査、色調を明らかにする顕微分光法、材質検査のための顕微赤外吸収法 (FT-IR) が実施されている。しかし、これらの従来法には様々な欠点があり、単繊維の識別は困難な場合がある。安全・安心な社会の実現のため、非破壊で単繊維を高精度に識別する新たな手法が強く求められている。動物・植物繊維、合成繊維に使用されるクロム、銅、亜鉛等を含む金属染料は、50種類以上ある。合成繊維製造時に使用される金属系触媒は、100種類以上ある。更に、対候性能向上のために添加されたり、精製されずに残留したりする多くの微量元素を含有する。形状・色・材質だけを見るよりも染料や触媒の種類は多様なので識別する上で有利なのは明らかだが、単繊維に含有する微量元素成分・染料や触媒の化学構造情報は異同識別に全く用いられていない。単繊維の非破壊での異同識別能力が大幅に向上されれば、刑事犯罪における不当な無罪判決をゼロに近づけ、有罪にできなかった事件を立件することが可能になる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、放射光を用いた蛍光 X 線分析 (XRF) と X 線吸収端微細構造解析 (XAFS) を組み合わせ、単繊維の微量元素成分と染料と触媒の化学構造情報を総合的に活用した単繊維の新規非破壊異同識別法を確立することである。単繊維に含有する染料と触媒に着目した、従来法を凌駕する革新的な科学捜査手法として確立する。また、実際の鑑定を想定すると、放射光施設利用には時間的制限があるので、実験室でスクリーニングする方法の開発を行った。

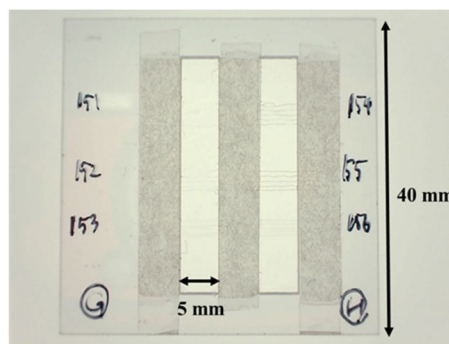


図1 繊維をサンプルホルダーにマウントした様子

3. 研究の方法

従来法である光学顕微鏡による側面・断面観察、顕微分光、顕微 FT-IR を実施した上で、放射光を用いた XRF・XAFS 分析を行った。放射光実験は、高エネルギー加速器研究機構 フォトンファクトリー BL15A1 で行った。図 1 に示すように繊維を橋掛けしたサンプルホルダーを X-Y-Z サンプルステージに固定した。繊維に対して垂直方向に一次元 X 線スキャンを行い、強度が最大になる点を測定点とした。1本の中で位置を変えて3点、1試料につき3本ずつ(1試料につき計9点)測定した。実験に用いた装置を図 2 に示す。測定に用いた赤色絹単繊維の表面及び断面の顕微鏡像を図 3 に示す。絹サンプルの断面はいずれも細長い三角形をしていた。完全に染色が内部まで及んでいるもの(タイプ 1; サンプル A) 染色が内部まで及んでいるが中心部分が薄いもの(タイプ 2; サンプル C, D, E, F, G) 染色が表面部分にとどまっているもの(タイプ 3; サンプル B, H) の 3 つに分類された。染色の進行度は識別のための重要な識別指標になることがわかった。

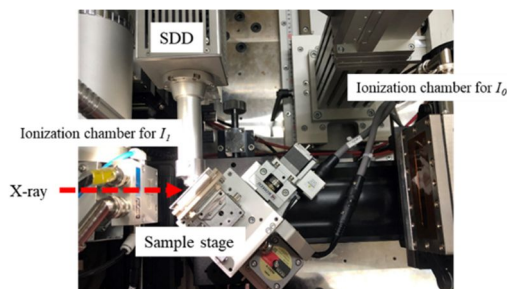


図2 実験に用いた測定装置

白色系ポリエステル 30 種類を科学捜査のための繊維見本表 Forensic Fiber Reference Collection (Microtrace LLC, USA) から収集した。サンプル情報を表 1 に示す。

Sample No.	Side	Cross section	Sample No.	Side	Cross section
A			E		
B			F		
C			G		
D			H		

図3 測定した赤色絹単繊維の側面観と断面の写真

4. 研究成果

赤色絹単繊維を BL15A1 で SR-XRF ス

ポット測定した結果、S, Cl, Ca, Cr, Fe, Co, Zn, Br が検出された。絹のタンパク質由来の S、蚕が外界から取り込むと推測される Cl, Ca, Fe, Co, Zn、金属媒染由来の Cr が検出された。S の X 線強度で除して規格化した Cl/S, Ca/S, Cr/S, Zn/S の X 線強度比の平均値 \pm 2SD の比較を行った。得られたスペクトルと規格化 X 線強度比の比較を図 4 に示す。Br は、サンプル B からのみ特徴的に検出された。Cr と Br の有無に着目したところ、Cr が検出されなかったグループ(A, H)、Cr と Br が検出されたグループ(B)、Cr が検出されたが、Br は検出されなかったグループ(C, E, F, G)に区別された。その後、TXRF と同様にタンパク質由来の S を用いて X 線強度の規格化を行い、X 線強度比を用いて識別を行った。Cr, Br の有無と Ca/S, Cr/S, Co/S, Zn/S X 線強度比を識別指標として、28 組全てについて識別が可能であった。

ポリエステル単繊維を SR-XRF 測定の結果、S, Cl, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Ge, Br,

表1 測定したポリエステルのサンプル情報

Sample name	Manufacture	Country	Trade Name	Component
#132	Albany international	USA	Primaloft®	PET
#133	Allied Signal Fibers	USA	Poly(ethylene naphthalene)	PEN
#135	Bayer	Germany	Vestan® N90 (MAC)	PCDT
#136	Du Pont	USA	Cootmax®	PET
#137	Du Pont	USA	Dacron® 242	PET
#138	Du Pont	USA	Dacron® 50T	PET
#139	Du Pont	USA	Dacron® 56T	PET
#140	Du Pont	USA	Holofib® 76®	PET
#141	Du Pont	USA	Holofib® 808®	PET
#142	Du Pont	USA	Holofib® II®	PET
#143	Du Pont	USA	Qualofib®	PET
#144	Enka	USA	Encron®	PET
#145	Enka	USA	Encron® 8	PET
#146	Fiber Extrusion	USA	F931	PET
#148	Fiber Extrusion	USA	F939	PET
#149	Grlon SA	Switzerland	Grlene® W	PET
#150	Grlon SA	Switzerland	Grlene® W	PET
#151	Hoechst	Germany	Trevira® 120	PET
#152	Hoechst	Germany	Trevira® 210	PET
#153	Hoechst	Germany	Trevira® 350	Modified PET
#154	Hoechst	Germany	Trevira® 353	PET
#156	Hoechst	Germany	Trevira® 550	Modified PET
#159	Hoechst	Germany	Trevira® 610	PET
#160	Hoechst	Germany	Trevira® 630	Modified PET
#161	Hoechst	Germany	Trevira® 640	Modified PET
#163	Hoechst	Germany	Trevira® 684	PET
#164	Hoechst	Germany	Trevira® 810	PBT
#165	Hoechst	Germany	Trevira® 813	PBT
#167	Hoechst Celanese	USA	#2359 - Bicomponent	Polyester core, co-polyester
#168	Hoechst Celanese	USA	T295	PET

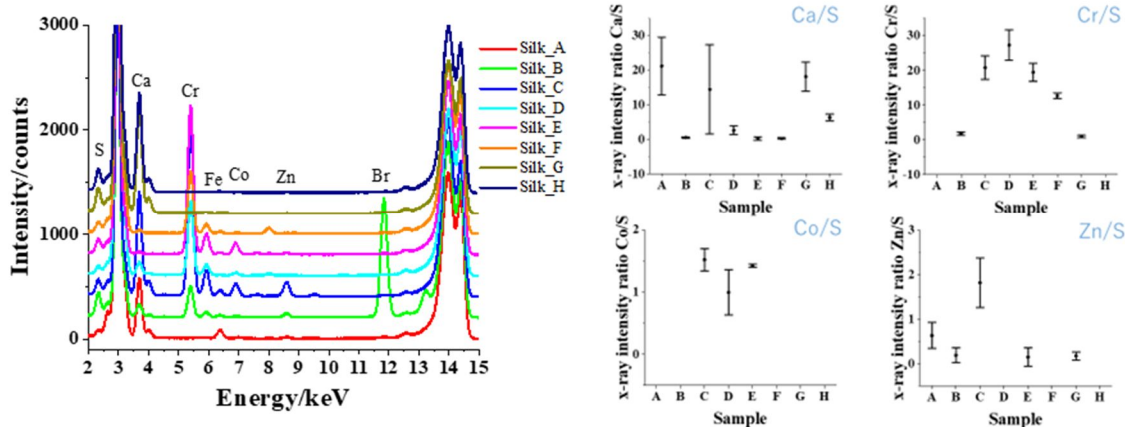


図4 赤色絹単繊維から得られた蛍光X線スペクトルと規格化X線強度比の比較

Sb が検出された。ポリエステル#149 から、艶消し剤由来の Ti と重合触媒由来の Ge が検出された。サンプル#142 からは艶消し剤由来の Ti、重合触媒由来の Sb、エステル交換触媒由来の Mn と Co が検出された。Cl, Fe, Zn, Br は、それぞれサンプル#136、#151、#141、#159 からのみ特徴的に検出された。単繊維から検出された元素の種類から、表 2 に示す通り、ポリエステルを 14 パターンに分類できた。X 線強度比から相対標準偏差 (RSD: Relative Standard Deviation) を算出した。Ti/Mn、Ti/Co、Ti/Sb、Mn/Co、Mn/Sb、Co/Sb の X 線強度比から算出された RSD はそれぞれ、0.69% ~ 11.36%、0.91% ~ 46.85%、0.73% ~ 12.66%、0.39% ~ 42.81%、0.65% ~ 8.44%、0.63% ~ 61.88% であった。元素種で識別できなかったパターン VIII、IX、XII、XIII について、Ti、Mn、Co、Sb、Ge の X 線強度比を用いて異同識別を行った。検出された元素の X 線強度の平均値 \pm 3SD (標準偏差、Standard Deviation) の範囲でいずれかが重ならなければサンプルを識別できると判断した。元素パターン VIII の SR-XRF スペクトルから算出された Ti/Mn、Ti/Co、Ti/Sb、Mn/Sb、Mn/Co、Co/Sb X 線強度比の平均値 \pm 3SD の比較を図 5 に示す。#145 と #148 は、いずれの強度比も RSD10% 以内に収まっており、再現性良く元素強度比を取得できた。一方、#140 と #142 は測定位置によって Co の元素強度が異なっていたため、Ti/Co、Mn/Co、Co/Sb X 線強度比のばらつきが大きかった。識別を行った結果、すべての組み合わせについて識別が可能であった。元素パターン IX の SR-XRF スペクトルから算出された Ti/Mn、Ti/Sb、Mn/Sb X 線強度比の平均値 \pm 3SD の比較を行った。すべてサンプルについて、いずれの強度比も RSD10% 以内に収まっており、再現性良く元素強度比を取得できた。その結果、1 ペア (#152 と #153) を除くすべての組み合わせについて識別が可能であった。元素パターン XII の SR-XRF スペクトルから算出された Ti/Sb X 線強度比の平均値 \pm 3SD の比較を行った。識別を行った結果、1 ペア (#139 と #168) を除くすべての組み合わせについて識別が可能であった。元素パターン XIII の SR-XRF スペクトルから算出された Ti/Ge X 線強度比の

平均値 \pm 3SD の比較を行った。Ti/Ge X 線強度比が大きく異なることから、サンプルの識別が可能であった。SR-XRF の結果、Ti/Mn、Ti/Sb、Mn/Sb X 線強度比を再現性良く取得することがわかった。435 通り (${}_{30}C_2$) の組み合わせのうち、4 ペア (#152 と #153、#135 と #164、#135 と #165、#164 と #165) を除く 431 組の識別が可能であり、その識別能力は 99.1% であった。SR-XRF で検出された Ti、Mn、Co、Ge に

表 2 検出された元素によるポリエステル単繊維のパターン分類

Pattern	Detected elements	Sample
I	S, Ti, Mn, Co, Zn, Sb	#141
II	S, Ti, Mn, Sb	#161
III	Cl, Ca, Ti, Mn	#136
IV	Ca, Mn, Co, Sb	#146
V	Ti	#135, #164, #165
VI	Ti, Mn	#154
VII	Ti, Mn, Fe	#151
VIII	Ti, Mn, Co, Sb	#140, #142, #145, #148
IX	Ti, Mn, Sb	#137, #138, #143, #144, #152, #153, #156, #160, #163
X	Ti, Mn, Br, Sb	#159
XI	Ti, Co, Sb	#167
XII	Ti, Ge	#149, #150
XIII	Ti, Sb	#132, #139, #168
XIV	Mn, Sb	#133

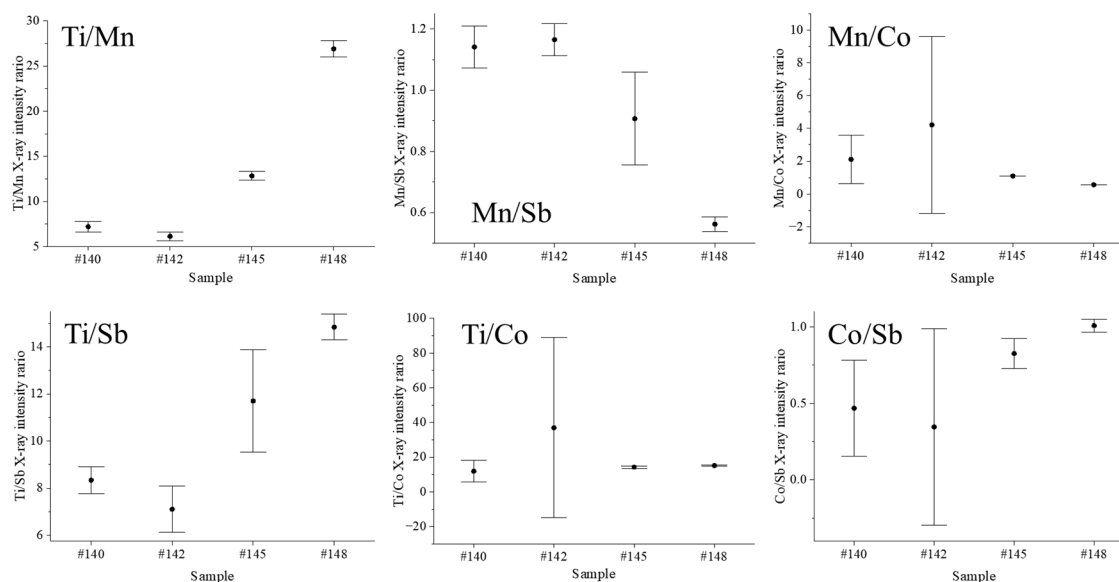


図 5 白色系ポリエステル単繊維元素パターン VIII の X 線強度比の比較
点は平均値を、エラーバーは \pm 3SD を示す

ついて XAFS を行った。Sb は低濃度であったため、測定できなかった。

ポリエステル単繊維と標準試料の XAFS スペクトルを図 6 に示す。ポリエステル単繊維と標準試料の Ti K-edge XAFS スペクトルを図 6 (a) に示す。測定したポリエステル試料のうち、異なるスペクトルが得られた #148、#149、#164 のスペクトルを代表として示す。XAFS スペクトルの形状から、#148 の Ti はルチル型 TiO_2 、#164、#165 の Ti は $Ti(OBu)_4$ 、その他の試料中 Ti はアナターゼ型 TiO_2 であった。 $Ti(OBu)_4$ は PBT の重合触媒として知られている。そのため、#164、#165 の Ti は、艶消し剤ではなく重合触媒に由来するものと考えられる。ポリエステル試料と標準試料の Mn K-edge XAFS スペクトルを図 6 (b) に示す。測定したすべてのポリエステル試料中の XAFS スペクトルは全て同じ形状をしていたため、代表として #136 のスペクトルを示す。ポリエステル試料中の XAFS スペクトルは酢酸マンガンのもので類似していた。工業用ポリエステルは製造の過程で、エステル交換触媒として酢酸マンガンが用いられることが知られている。測定したポリエステル中の Mn は全て酢酸マンガンもしくは酢酸マンガンに類似した化学状態で存在していることがわかった。ポリエステル試料と標準試料の Co K-edge XAFS スペクトルを図 6 (c) に示す。測定したポリエステル試料のうち、異なるスペクトルが得られた #140、#145 のスペクトルを代表として示す。酢酸コバルトはエステル交換触媒として、ナフテン酸コバルトは硬化促進剤として知られているが、XAFS スペクトル形状が類似していたため、識別は困難であった。#145 の Co は、XAFS スペクトルの形状から酢酸コバルトまたはナフテン酸コバルトとして存在していると考えられる。#140、#141、#142 の Co は同定できなかった

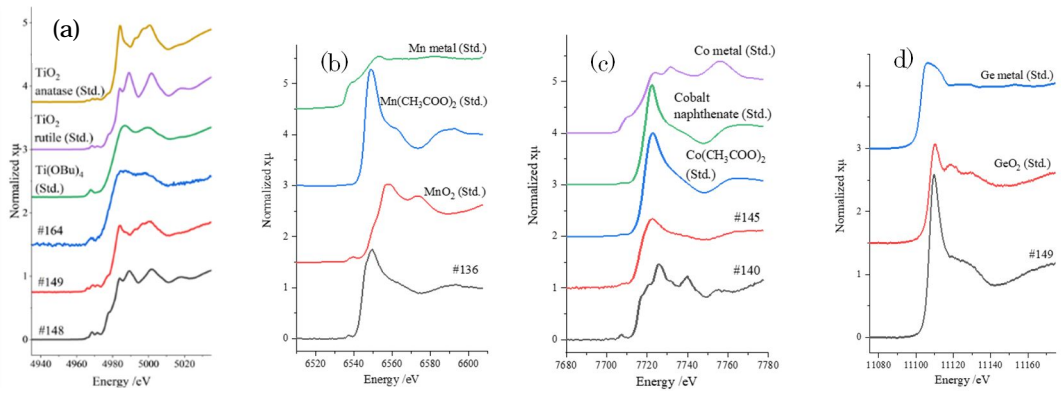


図6 ポリエステル単繊維と標準試料の XAFS スペクトル
 (a) Ti K-edge, (b) Mn K-edge, (c) Co K-edge, (d) Ge K-edge

が、吸収端が酢酸コバルトと近いため、2 価のコバルト化合物として存在していると考えられる。ポリエステル試料と標準試料の Ge K-edge XAFS スペクトルを図 6 (d) に示す。測定したすべてのポリエステル試料中の XAFS スペクトルは全て類似の形状をしていたため、代表として #149 のスペクトルを示す。ポリエステル試料中の XAFS スペクトルは二酸化ゲルマニウムのもつと類似していた。工業用ポリエステルは製造の過程で、重合交換触媒として二酸化ゲルマニウムが用いられることが知られている。測定したポリエステル中の Ge は全て二酸化ゲルマニウムもしくは二酸化ゲルマニウムと類似した化学状態で存在していることがわかった。

放射光を用いた XRF 及び XAFS は非常に優れた非破壊分析法であるが、測定時間と場所が決まっており、いつでも実施できる手法ではない。そこで、犯罪現場で測定可能なポータブル型 XRF による分析を行った。しかし、単繊維ではサンプル量が不足しており感度が十分でなかった。しかし、糸状であれば、放射光測定前のスクリーニング法として利用できることがわかった。

以上の結果、放射光を用いた XRF 及び XAFS は非常に強力な単繊維の非破壊異同識別法であることが明らかになった。また、現場で実施できるポータブル型 XRF のスクリーニング法としての有用性を確認できた。絹やポリエステル以外の繊維サンプルの測定にも応用できると考えられる。警察機関で一般的に実施されている単繊維鑑定について、光学顕微鏡観察、顕微分光、顕微 FT-IR に加えて、放射光を用いた XRF と XAFS を実施することを提案したい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hibiki Komatsu, Hikari Takahara, Wataru Matsuda, Yoshinori Nishiwaki	4. 巻 66
2. 論文標題 Nondestructive discrimination of red silk single fibers using total reflection X-ray fluorescence spectrometry and synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 journal of forensic sciences	6. 最初と最後の頁 1658-1668
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/1556-4029.14764	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishiwaki Yoshinori, Honda Sadao, Yamato Takuma, Kondo Ryosuke, Kaneda Atsunori, Hayakawa Shinjiro	4. 巻 65
2. 論文標題 Nondestructive Differentiation of Polyester Single White Fibers Using Synchrotron Radiation Microbeam X ray Fluorescence Spectrometry with Vertical Focusing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Forensic Sciences	6. 最初と最後の頁 1474 ~ 1479
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/1556-4029.14481	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小松 響, 岩井貴弘, 渡邊慎平, 中西俊雄, 瀬戸康雄, 西脇芳典
2. 発表標題 科学捜査のための染色ウール単繊維断面の走査型放射光マイクロビームX線蛍光顕微鏡分析
3. 学会等名 第 57 回 X 線分析討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

化学鑑定研究×ドラマ『科捜研の女』：人気長寿ドラマを、科学捜査の専門家が「鑑定」する
http://hotozero.com/knowledge/kochi-u_kasouken20/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------