

ノ ー ト

微細な乾式複写物の法科学的異同識別法

東川 佳靖¹, 管野 弘晃², 金子 毅³, 鈴木 真一^{①1}

1 緒 言

脅迫事案や誘拐事案などの広範な犯罪案件で筆跡鑑定が行われている。しかし、用いられたインクなどの化学的情報^{1)~6)}を意図的に消去するために、乾式複写機を用いて10数回に及ぶ複写を行うなどの行為がなされている。この場合、乾式複写物が鑑定対象となるが、通常の犯罪捜査では指紋の検出が第一に行われる。紙からの潜在指紋の検出で広く行われるニンヒドリンのほかに、ヘキサン、酢酸などで処理された後、文字が化学分析の対象となる。これまでに、乾式複写機に用いるトナーの分析や識別に関する報告は認められるが、複写物の文字を対象とした分析に関する報告は見られない。乾式複写以前のトナーは乾式複写後には紙上の文字となり、plain paper for copying (PPC) 用紙に転着したトナー試料と、元のトナー試料との同一性が担保されていないことから、乾式複写後の文字分析に関する一般的手順を作成する必要がある。これまでの報告では使用以前のトナーの分析に関するもので、そのほとんどが熱分解/ガスクロマトグラフィー/質量分析 (Pyr/GC/MS) を用いた方法^{7,8)}、赤外分光光度法 (FT-IR)^{9,10)}、や蛍光 X 線分析 (XRF) による元素分析を付加した報告¹¹⁾である。最近の報告で X 線回折を用いた分析法の報告¹²⁾がなされているにすぎない。これらはいずれの報告でもトナーそのものを対象としている。今回の報告では、使用できる試料量が限定され、かつ指紋検出処理後という良好でない条件下での法科学的分析法による「乾式複写された文字」からの適合機種の推定や、複写物間の識別の可能性について検討した。使用する試料、分析方法及び機器並びに分析対象は次に示すとおりである。分析対象となる試料は、あくまで乾式複写後の文字であり、実際に破壊が許容される量である1文字ですべての分析が可能で、最大の証拠価値となる成分情報を抽出可能な分析方法を検討した。その結果、試料の文字の微細形態及び無機元素分析には、エネルギー分散型マイクロアナライザー付電子顕微鏡 (SEM/EDX)

を用いた。また、熱変成後の樹脂成分の分析は Pyr-GC/MS 及び顕微 FT-IR (透過法) を用いた。更に荷電抑止剤や転着剤などの添加有機物質の識別は、1文字の1画のアセトニトリル抽出物を液体クロマトグラフィー (HPLC) で、254 nm の HPLC クロマトグラムを比較することにより行った。

以上の乾式複写文字試料分析の結果を踏まえ、土砂中に廃棄された燃焼残渣の灰中に認められた燃焼後の複写部分と乾式複写された脅迫状 (指紋採取を試みるも検出できず) に用いられている文字部分の転着トナーの異同識別を行い、同種の製造社・機器により脅迫状が作成されたことを証明した事例について報告する。

2 実 験

2.1 装置及び測定条件

SEM/EDX の装置は、日本電子製 JSM 5800LV 型電子顕微鏡に MiliCup エネルギー分散型マイクロアナライザーを組み合わせた装置を使用した。Pyr-GC/MS 分析では、熱分解部に日本分析工業製 JHP-3 型 Curie Point Pyrolyzer を、GC 部に Varian 製 3500 型 GC を、質量分析部に Finnigan 製 MAT ITD-800 型 MS を用いた。顕微 FT-IR は Nicolet 製 Magna 750 型顕微赤外分光光度計を、HPLC は Waters 製 M600 型 HPLC system を用いた。各装置の測定条件を Table 1 に示す。

2.2 分析試料

分析対象となる乾式複写物の文字部分は、実際の捜査では1あるいは2文字が破壊検査に用いられることが許容される限界であるため、分析試料は、同一の PPC 用紙に日本国内で一般的に使用されている複写機の製造社4社 (A, B, C 及び D 社) の複写機で実際に複写した同一の文字、1文字分を用いた。A, B, C 及び D 社の乾式複写機製で作製した乾式複写物を、それぞれ、試料1, 試料2, 試料3 及び試料4とした。それぞれの分析に使用した部位を Fig. 1 に示す。また、熱転写後の文字の形態観察、元素分析、使用されている樹脂の分析及び荷電制御剤などの有機添加剤の手順を Fig. 2 に示す。

¹ 科学警察研究所: 277-0882 千葉県柏市柏の葉6-3-1² 福島県警察本部科学捜査研究所: 960-2156 福島県福島市荒井字下笹森50³ 千葉県警察本部科学捜査研究所: 260-0024 千葉県千葉市中央区中央港1-71-1

Table 1 Operation conditions of each analysis

SEM/EDX	SEM 5800 LV scanning microscope (Jeol, Tokyo, Japan)/sample coating; pure carbon (supplied by Jeol); EDX: minicup (Jeol, Tokyo Japan); Acceleration voltage: 25 kV
Pyr-GC/MS	Pyrolysis JHP-3 type, curie pint pyrolyzer (JAI, Tokyo Japan) Pyrolysis temperature: 500°C/5 s; GC: Varian 3500 (CA. USA); Column: DB-5/0.25 mm × 30 m, film thickness 0.25 μm; Oven temperature program; 50°C (1 min) - 100°C (15°C/min) - 280°C (10°C/min) MS: Finnigan MAT ITD-800 (CA. USA); Ionization method: electron impact; Ionization energy: 70 eV
Micro FT-IR	Fourier nicole (WI. USA) transfer - IR, Magna 750 type with microscope (KBr plate, supplied by Nicolet); Detector: MCT; Resolution: 4 cm ⁻¹ ; Accumulation: 64 times
HPLC	Waters (CA. USA) M600 HPLC system; Column: Radial Pak C ₁₈ , 8 mm i.d. × 10 cm; Mobile phase: acetonitrile - H ₂ O (4 : 1, v/v) 1 mL/min; Detector: photodiodearray 990J detector; Detected wavelength: 254 nm

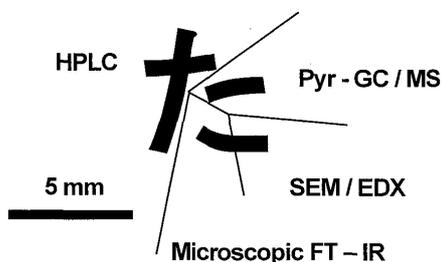
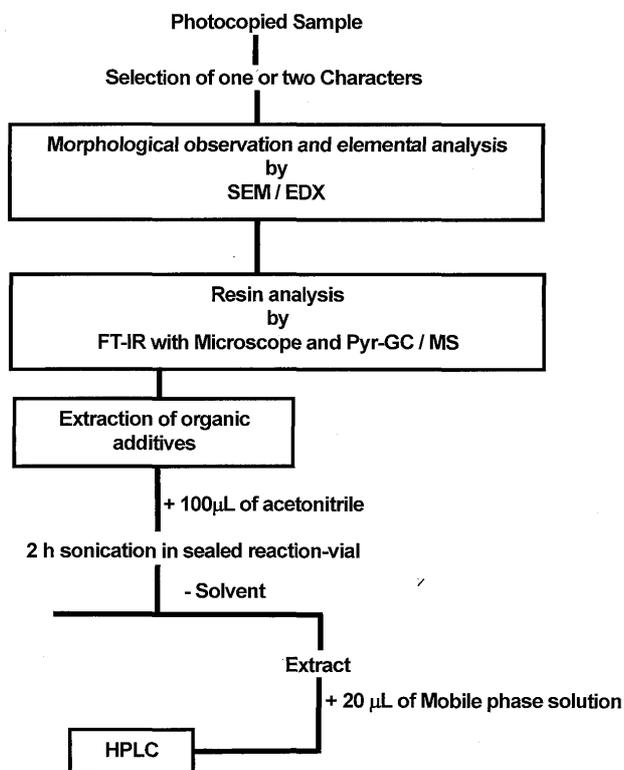


Fig. 1 Example of character divisions to each analysis



Comparison of HPLC Chromatogram

Fig. 2 Protocol of forensic discrimination analysis of photocopied characters

3 結果及び考察

3・1 SEM/EDX による複写物の転着形態の観察及び含有される元素分析

炭素蒸着した試料 1, 試料 2, 試料 3 及び試料 4 の SEM/EDX による走査電子顕微鏡像を Fig. 3 に示す。

各試料の転着形態の比較では、予想されていた以上の形態の差異が各社間の複写試料に認められた。試料 1 では、付着部位と用いられた用紙の間は他の複写物に比較して極めて明確に区別されており、複写部位の表面も平滑であり、明らかに形態のみで他試料との識別が可能であった。これに比較して、試料 2 は試料 1 と試料 3 及び 4 との中間形態を示しており、複写部位は比較的平滑であるが、複写部位と用紙間の区別は試料 1 より不明瞭であった。これらに比較し、試料 3 及び 4 では、複写部位が平滑でなく小孔が多く認められ、更に複写部位と用紙の境界は不明瞭となっていた。これらのことから、形態分析からある程度の識別は可能であると考えられたが、これらの差異が乾式複写機器のメンテナンスによる差異なのかは、複写機の使用状態を特定することが不可能であったため、形態観察のみで識別能力を検討することは不十分であると考えられた。

また、EDX 分析の結果得られた特性エックス線スペクトルを Fig. 4 に示す。

各試料の特性 X 線スペクトル間では大きな差異が認められた。乾式複写機に使用されるトナーは、Fe をコアとした 1 成分系トナーと 2 成分系トナーに大別される。各試料からは特徴的な元素が検出され、試料 1 では Si が、試料 4 では Fe が特異的に検出された。また、試料 3 では Cu が特徴的であり、Cl も検出された。更に、試料 2 では Fe, Cr, S, Si 及び Al が検出されたが、どの元素も含有率が特徴的に多いとは言えなかった。

以上の結果から試料 1, 2 及び 3 は 2 成分系、試料 4 は

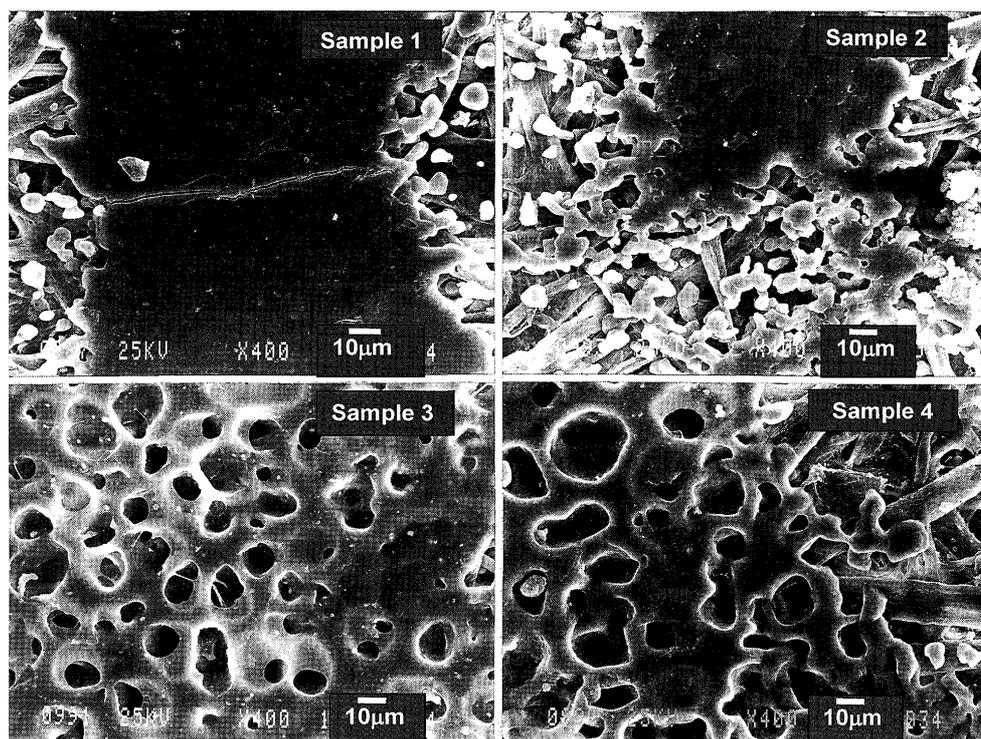


Fig. 3 Morphological observation of the part of photocopied character by scanning electron microscope

1成分系のトナーを使用していることが明らかとなった。更に、2成分系トナーでも含有される元素は異なっており、試料1ではSiが特徴的であり、試料2ではCrが、試料3ではCuが識別指標として用いられると考えられた。

3・2 Pyr-GC/MS 及び顕微 FT-IR による樹脂成分の分析

乾式複写文字の一部を鋭利な針でかき取り、curie point 温度が 500℃ のパイロヒール（日本分析工業製）に密着させ、Pyr-GC/MS により樹脂を構成する単体についての分析を行った。得られたパイログラムを Fig. 5 に示す。

いずれの試料からもスチレンの単量体及び二量体が検出され、試料1, 3及び4からは三量体も検出された。これらの質量スペクトルを Fig. 6 に示す。

この結果より、熱転写用樹脂にはスチレン系の樹脂が用いられていることが明らかとなった。また、他のパイログラム上検出されたピークで構造が推定されたものに番号を付け、以下に示す。番号は Fig. 5 のパイログラム上のピーク番号と対応している。構造が推定されたピークは 1: benzene, 2: toluene, 4: styrene, 7: α -methylstyrene, 9: styrene dimer, 10: styrene trimer であり、3, 5, 6 及び 8 のピークの物質は同定できなかった。

更に顕微 FT-IR の結果得られた透過赤外スペクトルを Fig. 7 に示す。

透過赤外スペクトルに示されるように、試料に用いられている樹脂は、スペクトルから 1, 2 の群と試料 3, 4 の

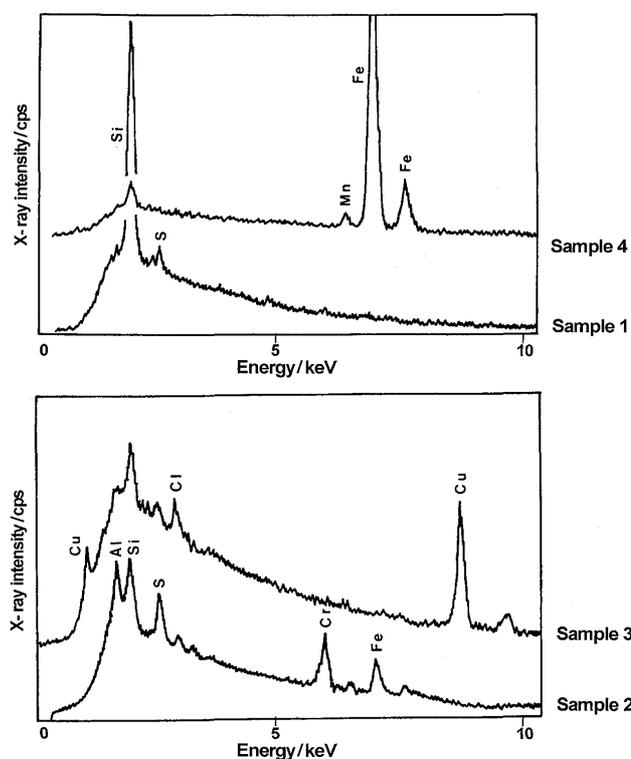


Fig. 4 Characteristic X-ray spectra of each character samples coated by carbon obtained from the analysis using energy disperse X-ray micro analyzer

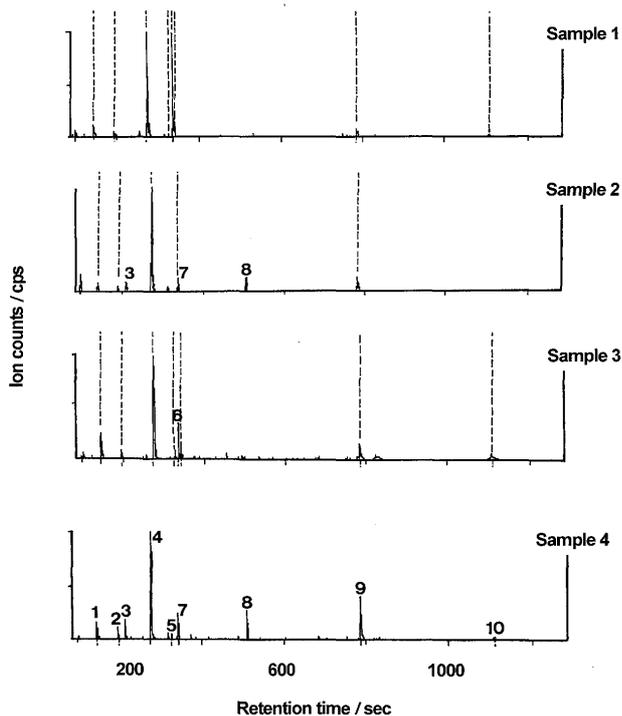


Fig. 5 Pyrogram of the part of each character obtained after 500°C, 5 s pyrolysis by curie point pyrolyzer

1: benzene, 2: Toluene, 3: not assigned, 4: styrene monomer, 5 and 6: not assigned, 7: α -methylstyrene, 8: not assigned, 9: styrene dimer, 10: styrene trimer

群の2種に大別され、前者は methylmetacrilate/styrene copolymer resin 系樹脂、後者は styrene/acryle/epoxy copolymer 系樹脂であると考えられた。更に、試料2では他の試料には観察されないピークが 2000 cm^{-1} 付近に認められた。

3.3 HPLC による添加されている有機物の分析

Fig. 2 に示されるように、1文字の1画分を密封したバイアル管に封入し、アセトニトリルを抽出溶媒として超音波により含有する荷電抑止剤などの有機物の抽出を行い、Table 1 に示す条件で HPLC を行った。得られた HPLC クロマトグラムを Fig. 8 に示す。

各試料のアセトニトリル抽出物の HPLC クロマトグラムは相互に大きな差異が観察され、試料1には特徴的な3本の大きなピークが観察された。

以上の結果を総合して考察すると、ニンヒドリンによる潜在指紋の顕在化処理を行った後の試料でも乾式複写物(1ないし2文字)を用い、各種の分析を組み合わせることにより、用いられたトナーの製造社に関する情報が十分に得られ、適合機種までさかのぼることが可能であることが明らかとなり、各種の脅迫状等の複写文書の作成過程を

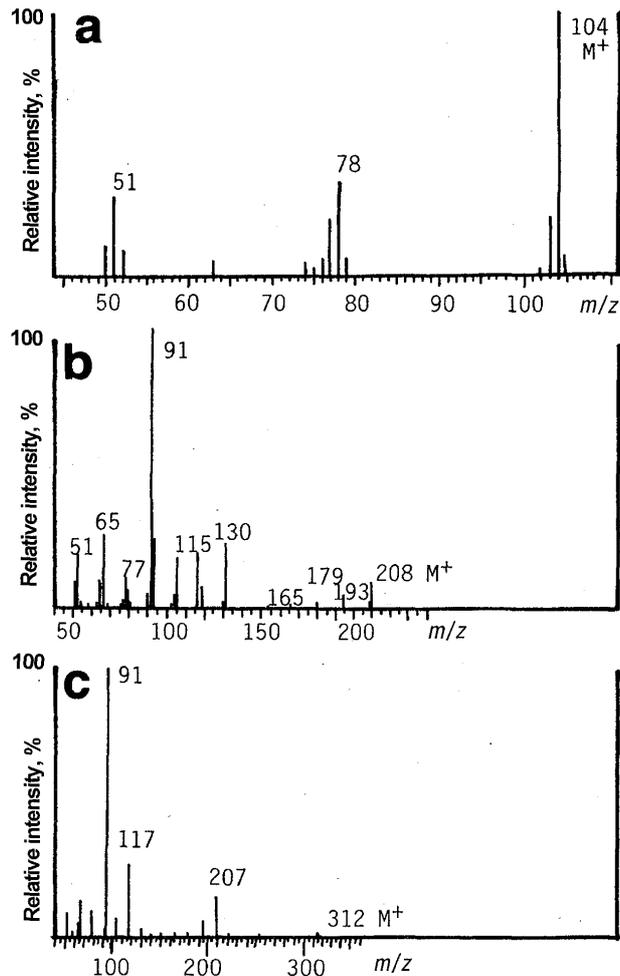


Fig. 6 Mass spectra of peak No. 4, 9 and 10 on the pyrograms which were assigned a) styrene monomer, b) styrene dimer, c) styrene trimer

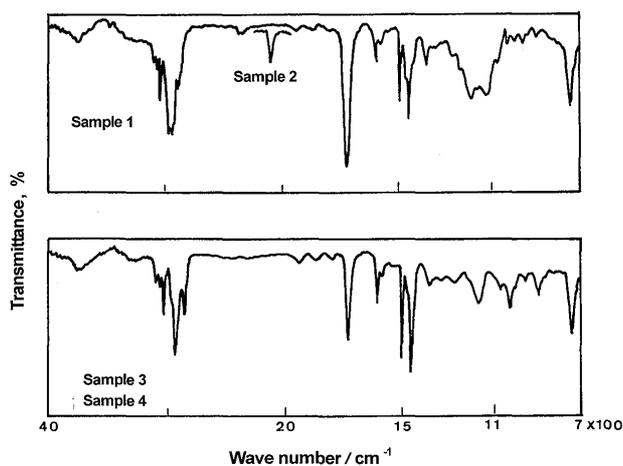


Fig. 7 Transmittance infra-red spectra obtained by microscopic FT-R, methylmetacrilate/styrene copolymer was used in sample 1 and 2, persian blue was also contained in sample 2

In contrast with this result, styrene/maleinic acid anhydride copolymer resin was used in sample 3 and 4.

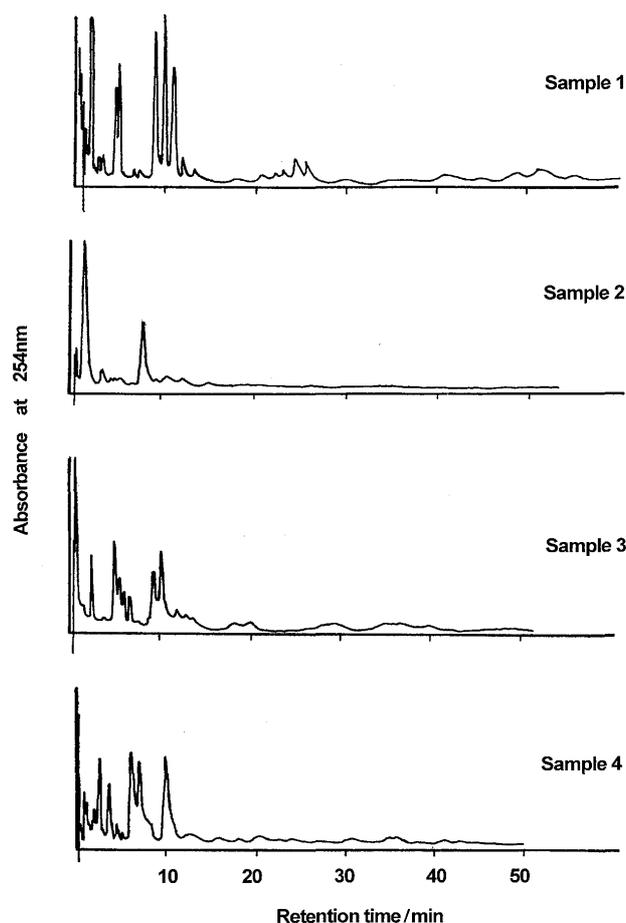


Fig. 8 HPLC Chromatograms of the extracts of each character by acetonitrile

明らかにする一助となることが明らかになった。

4 応用例

以上の系統的な乾式複写物分析を応用した一例を示す。実際の「脅迫状」(a)と、その文書を作成したと思われる被疑者宅前の土砂 (b) 中から採取された土砂に含まれていた文書の燃焼残査の複写された文字部分と考えられる部位 (c) との比較から両者の作成は同種のトナーを用いて行われたことを証明した。これらの試料を Fig. 9 に示す。

トナーの燃焼残査と考えられる部分 (実際の試料ではなくすんだ赤色) の有機物分析は不可能であると考えられたため、SEM/EDX による元素分析を行ったところ、Fe のみが検出され、1 成分系トナーであることが明らかとなり、脅迫状の文字に用いられているトナーも Fe 主体の 1 成分トナーであったことから、両者の同一性が示唆された。脅迫状に用いられている文字の分析から、製造社及び乾式複写機の推定を行い、被疑者宅に同一機種の乾式複写機が納入されていることから、被疑者と脅迫状との関連を証明した。

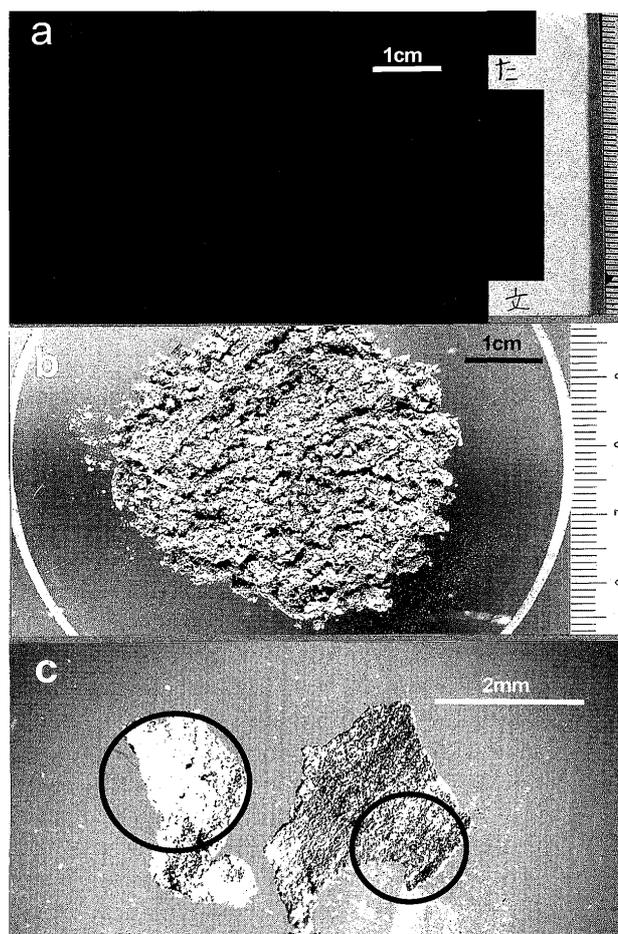


Fig. 9 Actual crime case, a) blackmail sent to victim's family, b) soil retrieved from suspect's house containing photocopied material, c) photocopied material fragments found in the soil, circle means dark red colored part (considered photocopied part)

文 献

- 1) J. Ziebra-Plus, M. Kunichi: *Forensic Sci. Int'l.*, **158**, 164 (2006).
- 2) S. D. Maind, S. A. Kunmar, N. Chantropadhyay, Ch. Gandahi, M. Sudersanan: *Forensic Sci. Int'l.*, **159**, 32 (2006).
- 3) A. Lofgen, J. Andrasco: *J. Forensic Sci.*, **38**, 1151 (1993).
- 4) S. Fanali, M. Schudel: *J. Forensic Sci.*, **36**, 1192 (1991).
- 5) I. R. Tebbett, C. Chen, M. Fitzgerald, L. Olson: *J. Forensic Sci.*, **37**, 1149 (1992).
- 6) V. N. Aginsky: *J. Chromatogr. A*, **648**, 119 (1994).
- 7) W-T. Chang, C-W. Huang, Y-S. Giang: *J. Forensic Sci.*, **38**, 843 (1993).
- 8) P. Meng, S. Wang: *J. Forensic Doc. Examiners*, **5**, 88 (1999).
- 9) W. D. Mazzella, C. J. Lennard, P. A. Margot: *J. Forensic Sci.*, **36**, 449 (1991).
- 10) W. D. Mazzella, C. J. Lennard, P. A. Margot: *J. Forensic Sci.*, **36**, 820 (1991).
- 11) T. O. Munson: *Crime Laboratory Digest*, **16**, 6 (1989).
- 12) B. M. Trzcinska: *J. Forensic Sci.*, **51**, 919 (2006).

Forensic Discrimination of Trace Fragments of Photocopied Materials

Yoshiyasu HIGASHIKAWA¹, Hiroaki KANNO², Tsuyoshi KANEKO³ and Shinichi SUZUKI¹

¹ National Research Institute of Police Science, 6-3-1, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882

² Forensic Science Laboratory, Fukushima Police H.Q., 50, Shimozarumori, Arai, Fukushima-shi, Fukushima 960-2156

³ Forensic Science Laboratory, Chiba Police H.Q., 1-71-1, Chuominato, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260-0024

(Received 5 June 2007, Accepted 3 September 2007)

The forensic discrimination of photocopied characters was examined by the combination of data, such as morphological observations and elemental analyses by SEM/EDX, resin ingredient analyses by Pyr-GC/MS and microscopic FT-IR, and organic additives analyses by HPLC. As an obtained result, a significant morphological difference was observed between each sample, and also characteristic elements, for instance Si, Fe, Cu and Cr, were detected by EDX analyses. The result obtained from Pyr-GC/MS showed that the utilized resin consisted of a styrene-type resin, and spectra obtained by micro FT-IR analysis; these resins were divided to three groups: a styrene/methylmetacrilate copolymer was used in samples 1 and 2. In contrast with this result, a styrene/acryle/epoxy copolymer resin was used in samples 3 and 4. In order to analyze organic additives, part of character was subjected to an extractor by acetonitrile, and HPLC was conducted. Comparisons of HPLC chromatograms of extractives from a part of the character on the examined four different kinds of photocopies, significant difference were observed between them. The protocol established by this examination could completely discriminate the 4 photocopied materials. This procedure was applied to an actual blackmail case. The character on the blackmail and burned dust of the paper existed in deposited soils in front of the suspect's house; their similar character was clarified by this analytical protocol. This result reinforced an investigation by information provided from a scientific evidence examination.

Keywords : morphological observation and elemental analysis by SEM/EDX; HPLC; Pyr-GC/MS; photocopied toner; ash, forensic science.