

アナリティカルレポート

エネルギー分散型 X 線分析装置付き走査電子顕微鏡を用いる
無機系抗菌剤含有単繊維の異同識別東川 佳靖^{®1}, 笠松 正昭¹, 鈴木 康弘¹, 鈴木 真一¹

1 緒 言

近年の我が国における清潔・健康意識は高く、身の回りには「抗菌」と表示される製品が数多く出回るようになった。中島らの調査結果¹⁾によると、抗菌製品は日常生活の幅広い分野に普及し、定着している。これら製品に添加される抗菌剤は、有機系及び無機系の2種に大きく分類される。このうち、無機系抗菌剤は、有機系抗菌剤と比較して経口急性毒性が低い、耐熱性に優れる、耐候性が高いなどの利点により、主に合成樹脂製品への適用が広がっている²⁾。この無機系抗菌剤は、作用機構の違いにより、金属イオン溶出型と光触媒型の2種のタイプに分けられる。銀や銅、亜鉛などのイオンは殺菌もしくは静菌作用を有している。抗菌剤としては、これら金属イオンを徐放するようにゼオライトやケイ酸塩、リン酸カルシウムなどの担体に金属イオンあるいは塩を保持させている。一方、光触媒型の抗菌剤の代表例としては、銀担持リン酸ジルコニウム及びアナターゼ型二酸化チタンがある。両者は、それぞれ可視光及び紫外光照射下でヒドロキシラジカルを生成することで殺菌作用を示す。

今回、使用量の増加とともに各種犯罪の証拠物件として現場から採取され、鑑定・検査される機会も増えてきた抗菌加工繊維に着目し、含有無機系抗菌剤の分析の有効性について検討した。

繊維は、衣類などが接触することで相互に構成する繊維の一部が付着（交換）することが知られている^{3)~5)}。このことにより、繊維は様々な種類の犯罪において犯人、被害者及び犯行現場を結び付ける有力な物的証拠となりうる。一般的に異同識別を目的とした繊維の分析法としては、光学顕微鏡による外観検査⁶⁾、顕微分光光度計による色調検査⁷⁾⁸⁾などの非破壊検査から始まり、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)⁹⁾ や熱分解ガスクロマトグラフィー¹⁰⁾ による材質分析、高速液体クロマトグラフィー^{11)~13)} による染料成分分析などの化学検査が行われている。小暮らの報告¹⁴⁾ にあるように、無機系抗菌剤は一般的な添加剤とは異

なる元素組成であることが予想され、経年的な劣化や変質などを比較的受けにくいことから、異同識別における有力な指標となる可能性がある。

本研究では、実際の鑑定・検査で依頼されることの多い単繊維程度の量を想定して、エネルギー分散型 X 線分析装置付き走査電子顕微鏡 (SEM/EDX) による抗菌加工繊維中の無機系抗菌剤の分析を行い、異同識別への有効性について検討を行った。

2 実 験

2.1 試 料

繊維メーカー5社 (A~E) から、衣料用として販売している無機系抗菌剤含有の繊維計11種の提供を受け、本実験に用いた。試料の色調の内訳は、白色 (7種)、ベージュ (2種)、薄緑色 (1種)、紺色 (1種) であるが、本実験においては、色調に関する事項は検査項目から除外した。

2.2 SEM/EDX

日本電子製 JSM-5800LV 型走査電子顕微鏡に JED-2410 型エネルギー分散型 X 線分析装置を装着したものをを用いた。試料は導電性テープがはり付けられたアルミ製試料台に固定した後に炭素蒸着を施した。観察時の加速電圧は 15 kV、元素分析時の加速電圧及び計数時間はそれぞれ 25 kV 及び 200 秒とした。試料によっては元素分析時に照射する電子線の影響で損傷を受けることがあるが、そのような場合には適宜電流値を下げる等の調整を行った。

2.3 FT-IR

サーモフィッシャーサイエンティフィック製 NEXUS 670 型 FT-IR に DuraScopeTM を装着したものをを用いた。試料は、ダイヤモンド結晶面に加圧接触させた状態で、1 回反射の全反射測定法により赤外吸収スペクトルを測定した。分解能は 4 cm^{-1} 、積算回数は 64 回、検出器はトリグリシンサルフェート (TGS) 検出器、データ取込波数範囲は $650\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ とした。

¹ 科学警察研究所: 277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1

3 結果及び考察

3・1 SEM/EDX による分析

試料 4 種の二次電子像を Fig. 1 に示す。いずれの試料表面にも大きさ数 μm 以下の粒子状物質が観察された。その状態は、試料表面に付着しているタイプ（試料 E1 及び E2）と試料内部に混入されて一部が露出しているタイプ（試料 B1 及び C1）が認められた。前者は、紡糸後に加工された繊維であるのに対し、後者は繊維原料にあらかじめ練り込んでから紡糸した繊維と思われる。また、粒子の形

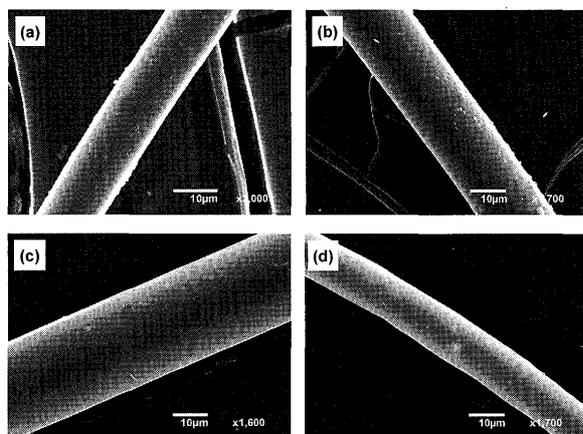


Fig. 1 SEM images of (a) sample E1, (b) sample E2, (c) sample B1 and (d) sample C1

状は、立方体のような規則正しいものから、不定形、塊様のものまで様々であった。このような特徴的な粒子状物質の存在が確認できる試料については、電子線照射領域を粒子 1 個程度の大きさに絞り込み、マトリックスの影響をできるだけ排除した状態で元素分析を行った。

試料 E1 に含有する粒子の特性 X 線スペクトルを Fig. 2 (a) に示す。Na, Si, P, Ti 及び Zn の各元素が検出された。Ti は TiO_2 として光触媒型の抗菌剤のほかに、つや消し剤として合成繊維に添加することがあるが、前者はアナターゼ型、後者はルチル型と、結晶形が異なる。このアナターゼ型 TiO_2 が紫外光下で生成するヒドロキシラジカルは、接触する繊維をも劣化・分解させる作用がある。そのために、抗菌剤としての TiO_2 は適当な担体で被覆されている。今回の測定試料から Si, P も検出されたことから、リン酸塩系のガラスを担体とした TiO_2 であると推測された。つや消し剤として使用されるルチル型 TiO_2 では一般的に付随して他の元素は検出されない。

試料 E2 に含有する粒子からは Fig. 2 (b) に示すとおり、Na, P, Ca, 及び Ti が検出された。これも同様に、光触媒型の TiO_2 をリン酸カルシウム（ヒドロキシアパタイト）で被覆した抗菌剤であると推定された。その他の試料において、Ti が検出された粒子を含有する試料に E3 及び E4 がある。これらは、担体としてのシリカゲルが TiO_2 や Cu を担持した抗菌剤であると推定された。

試料 B1 に含有する粒子は $1 \mu\text{m}$ 以下の立方体であり、

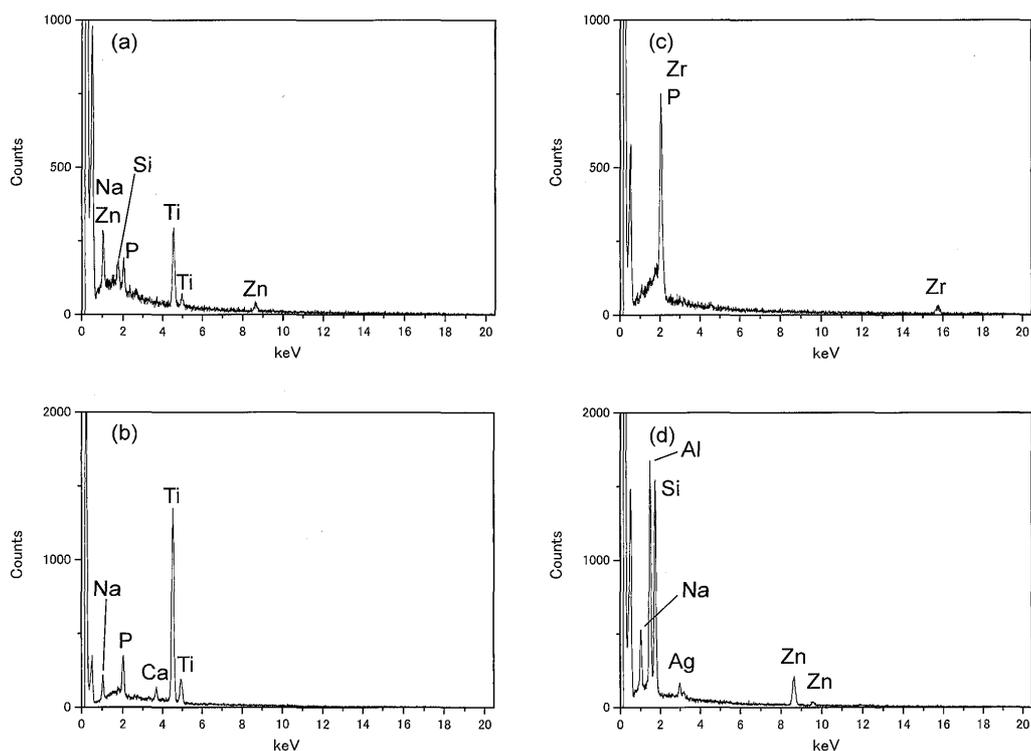


Fig. 2 Energy dispersive X-ray spectrum of (a) sample E1, (b) sample E2, (c) sample B1 and (d) sample C1

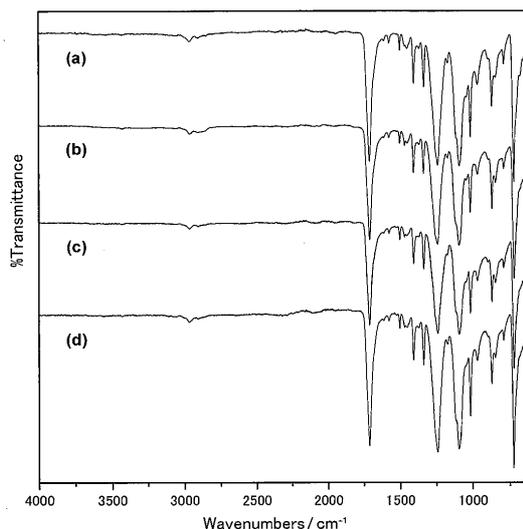


Fig. 3 Infrared spectrum of (a) sample E1, (b) sample E2, (c) sample B1 and (d) sample C1

その特性 X 線スペクトルは Fig. 2 (C) に示すとおり, P と Zr のみが検出された. ここでは, PK α 線 (2.01 keV) と ZrL α 線 (2.04 keV) とが重なるが, ZrK α 線 (15.75 keV) との相対的強度から P も含有すると判断された. この元素組成及び粒子形状から, 粒子はリン酸ジルコニウムであると推測した. この化合物は Ag 又は Ag 及び Zn を担持させると, 可視光下で光触媒型の抗菌活性を示す. この試料からは Ag や Zn が検出される粒子は確認できなかったことから, この粒子が抗菌剤であると断定はできないものの, 担持される Ag の量が少なく検出できなかったことも考えられる. 以前, 銀担持リン酸ジルコニウム系の抗菌剤原体を同様の条件で分析したところ, AgL α 線の強度 (カウント数) は ZrK α 線と同程度に低かった. なお, 試料 B2 は同じメーカーによる異なるブランド名の製品であるが, 含有する粒子の形状及びその特性 X 線スペクトルは, 試料 B1 のものと同様であった.

試料 C1 は, 2 μm の比較的大きい不定形粒子が繊維中に混在していた. この粒子の特性 X 線スペクトルは Fig. 2 (d) に示すとおり, Na, Al, Si, Ag 及び Zn の各元素が検出された. 抗菌金属である Ag 及び Zn を除いた元素のスペクトルパターンは, アルミノケイ酸塩 (ゼオライト) を示唆するものであった. このことから, この粒子は Ag 及び Zn を担持したゼオライトであることが推測された. このタイプの抗菌剤は, 金属イオンを徐放することで抗菌活性を示す. 一方, 試料 A3 の表面で確認された粒子からは, Ag と Na のみが検出された. Na は粒子以外の部位からも検出されたことから, 粒子は Ag そのものであると示唆された.

繊維は円筒状であるが, 測定する粒子の位置関係によっ

Table 1 Results of FT-IR and SEM/EDX analysis

| Fiber sample | Type | Elements detected |
|--------------|-----------|-------------------|
| A1 | Acryl | n.d. |
| A2 | Acryl | n.d. |
| A3 | Modacryl | Ag |
| B1 | Polyester | P, Zr |
| B2 | Polyester | P, Zr |
| C1 | Polyester | Al, Si, Zn, Ag |
| D1 | Cotton | n.d. |
| E1 | Polyester | Na, Si, P, Ti, Zn |
| E2 | Polyester | P, Ti, Ca |
| E3 | Polyester | Si, Ti, Ca |
| E4 | Polyester | Si, Ti |

n.d.: not detected

ては, 特性 X 線の強度が変化したり繊維由来の元素を拾ってしまうことがある. 適切な場所の粒子を選択すれば, 粒子間で検出元素の強度比に大きな差異は認められない.

本実験で用いた装置及び条件では, 数 nm レベルの大きさの粒子は二次電子像上では確認できなかった. そのような微細な粒子が試料中に添加されている場合には, 見落とされる可能性がある. 今回の実験に用いた試料の中で, 無機系抗菌剤を示唆する元素組成を有する粒子状物質が確認できなかったのは A1, A2 及び D1 の 3 種である. これら試料に対しては, ランダムに複数の箇所について元素分析を試みたが, 特異な元素は検出できなかった.

3.2 FT-IR による分析

試料 E1, E2, B1 及び C1 の赤外吸収スペクトルを Fig. 3 に示す. これらは SEM/EDX による分析でそれぞれ異なる抗菌剤の含有を認めた試料である. しかし, 赤外吸収スペクトルからは, 繊維の主成分であるポリエステルを反映するのみで, 抗菌剤やその他の成分に由来する特異な吸収ピークは認められず, 試料間で識別することはできなかった. その他の試料についても検査したが, すべて繊維の主成分に由来するスペクトルであった. 一般に, 無機系抗菌剤の添加量は 1% 程度といわれ, 赤外線を吸収する成分中に混在する場合には検出が困難である. また, 粒子径は赤外線の波長以下であり, 顕微測定装置等を用いて測定領域を絞り込む局所分析によっても限界があると思われる.

3.3 まとめ

今回用いた試料 11 種の分析結果を Table 1 に示す. 無機系抗菌剤には抗菌作用として金属イオンを利用するものや, 光触媒活性を利用するものなどがあるのに加え, 抗菌活性成分を保持する担体にもリン酸ジルコニウムやゼオライトなど様々な種類が存在する. 化合物の詳細な特定を行うには, 粒子状物質を繊維から単離して X 線回折などの

手法を用いる必要があるものの、特性 X 線スペクトルのパターンのみからでも、抗菌活性を有する金属及び単体を構成する元素を検出でき、含有抗菌剤の推定がある程度可能であることが分かった。また、それら粒子の形状や分布状態に関する情報も得ることができる。

無機系抗菌剤含有繊維の異同識別を行う上で SEM/EDX を用いた局所分析が有効であることが確認できた。単繊維の量からでも分析が可能であり、鑑定検査の実用に耐えうると思われる。また、この方法は、FT-IR で識別できなかった繊維に対しても、含有する無機系抗菌剤の種類の違いに基づいて識別できた。

文 献

- 1) 中島晴信, 宮野直子, 松永一郎, 中島ナオミ, 鹿庭正昭: 薬学雑誌, **127**, 865 (2007).
- 2) 西村民男監修: “誰でもわかる抗菌の基礎知識”, p. 143 (1999), (テクノシステム).
- 3) C. A. Pounds, K. W. Smalldon: *J. Forensic Sci. Soc.*,

- 15, 17 (1975).
- 4) C. A. Pounds, K. W. Smalldon: *J. Forensic Sci. Soc.*, **15**, 29 (1975).
- 5) C. A. Pounds, K. W. Smalldon: *J. Forensic Sci. Soc.*, **15**, 197 (1975).
- 6) R. Saferstein (Ed): “*Forensic Science Handbook*”, Vol. 3, p. 209 (1993), (Prentice-Hall, New Jersey).
- 7) M. C. Grieve: *Forensic Sci. Int.*, **6**, 60 (1994).
- 8) S. Suzuki, Y. Suzuki, H. Ohta, R. Sugita, Y. Marumo: *Science & Justice*, **41**, 107 (2001).
- 9) R. Saferstein (Ed): “*Forensic Science Handbook*”, Vol. 2, p. 196 (1988), (Prentice-Hall, New Jersey).
- 10) Y. Takekoshi, S. Kanno, S. Kawase, T. Kiho, S. Ukai: *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **42**, 28 (1996).
- 11) K. Kretschmer, W. Helbig: *J. Forensic Sci.*, **37**, 11 (1992).
- 12) S. Suzuki, Y. Suzuki, Y. Higashikawa, T. Kishi, Y. Marumo: *Anal. Sci.*, **7**, 117 (1991).
- 13) 鈴木真一, 東川佳靖, 鈴木康弘, 丸茂義輝: 科学警察研究所報告 (法科学編), **46**, 78 (1993).
- 14) 小暮誠一, 久門勝利, 高橋治男: 千葉衛研報告, **25**, 8 (2001).

Discrimination of Single Fibers Containing Inorganic Anti-Microbial Agents by SEM/EDX

Yoshiyasu HIGASHIKAWA¹, Masaaki KASAMATSU¹, Yasuhiro SUZUKI¹ and Shinichi SUZUKI¹

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

(Received 20 July 2007, Accepted 13 August 2007)

Single fibers containing inorganic anti-microbial agents were investigated by a scanning electron microscope/energy dispersive X-ray microanalyzer (SEM/EDX). In recent years, many types of anti-microbial deodorant products have been commercially available in the field of daily life. In this study, single fibers were targeted because they are likely to be left at crime scenes and/or transferred to a victim as trace evidence. For the reason that the elemental composition of inorganic anti-microbial agents was expected to be different from that of other additives, carbon-coated fiber samples were analyzed by SEM/EDX. As a result, Ag, Ti, P, Zr, etc. were detected, and types of inorganic anti-microbial agents in fiber samples could be estimated. The elemental result and distribution status of anti-microbial agents in fiber could be used as indexes for discrimination, and fiber samples whose infrared spectra were identical could be discriminated.

Keywords : anti-microbial agent; single fiber; SEM/EDX; forensic science.