2012年4月5日(木)

科学捜査における粉末X線回折の応用事例

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
ICDD Regional Co-Chair of Eastern Pacific Rim
井田　隆

粉末X線回折法という実験方法は，オランダ出身の物理学者デバイと，スイスの物理学者シェラーが 1915 年に初めて開発した方法ですが，1940 年代に米国ダウ・ケミカルの分析化学者ハナワルトらが物質を同定するための手法として有効であることを指摘し，それ以来現在にいたるまで，金属やセラミックスなどの工業材料や，原料となる天然の鉱物，医薬品などの評価に広く使われています。

筆者は犯罪捜査に直接協力したことがあるわけではないのですが，メンバーとして所属している国際回折データセンター (ICDD) という組織は，1940 年代以降，分析手法としての粉末X線回折利用の分野では，国際的に中心となる役割をになっています。この組織には，セラミックス小委員会や金属小委員会，鉱物小委員会，医薬品小委員会などの他に，犯罪捜査小委員会もあり，英国のスコットランドヤードや米国の FBI，州警察などでX線回折分析の講習をすることもあるそうです。

ICDD が毎年コロラド州のデンバーで開催している国際会議のプロシーディングは "Advances in X-ray Analysis" として刊行されており，ICDD の Webサイト
http://www.icdd.com/resources/axasearch/search_based_on_vol.asp
からダウンロードできます。累計でおよそ数千報の論文の中で最もダウンロード数の多いのが，ドイツのシュツットガルトにある科学捜査研究所の科学者である W. Kugler の書いた論文［W. Kugler, "X-ray Diffraction Analysis in Forensic Science: The Last Resort in Many Criminal Cases", *Advances in X-ray Analysys*, **46**, 1–16 (2003)］です。

この論文では科学捜査にX線回折を応用した二つの実例があげられています。以下，この２つの例について紹介します。

［ケース１］

一つ目の例は，警官が銀行強盗の容疑者を射殺した事件です。

南ドイツの小さい都市の中心地にある広場で，二人の警官が通行人の中に手配中の銀行強盗の容疑者を見つけました。容疑者が走って逃げ出したので，警官のうちの一人が追跡しました。このとき，規則では禁止されているのですが，追跡した警官はピストルを抜いて安全装置もはずしてしまいました。

逃走した容疑者が広場から商店街の路地に逃げ込もうとしたときに，道の角にある肉屋の前に置いてあった立て看板を持ち上げて，追跡する警官の足元に投げつけました。警官は足をとられて転倒し，このときに暴発した弾丸が容疑者に命中し，容疑者が死亡してしまいました。

鑑識官が現場検証をし，肉屋の前の舗道の上に薬莢（やっきょう）を見つけ，少し離れた道路の上にかなり強く変形した弾丸が落ちているのを見つけました。警察官のピストルも厳重に保管され，これらが証拠品として科学捜査研究所に持ち込まれました。

まず，警察官の持っていたピストルの表面を顕微鏡で調べたところ，銃口と弾倉の底の部分に，ひっかいたような傷がついており，また硬くて黒い物質と結晶性の粒子とが付着していました。黒い物質を熱分解ガスクロマトグラフィーで調べた結果，道路の舗装に使われるアスファルト（瀝青；れきせい）であることがわかりました。結晶性の粒子をX線回折分析で調べた結果，これらの粒子はクォーツ（石英）SiO_2 とカルサイト（方解石）$CaCO_3$ であることがわかりました。なお，SiO_2 にはクォーツの他にクリストバライト，スティショバイト，トリディマイト（鱗珪石）などの多形が存在しますが，これらはX線回折のパターンの違いで区別することができます。肉屋の前の舗道の表面から試料を採取して同様の分析を行うと，ピストルの銃口と弾倉の底の付着物と良く一致することがわかりました。

もう一つの証拠品である「強く変形した弾丸」の先端に，かなり多くの付着物が認められました。これらの付着物のX線回折パターンは，バライト $BaSO_4$ とドロマイト $CaMg(CO_3)_2$，クォーツ SiO_2，ルチル TiO_2 の混合物として良く説明されました。事件現場の周囲の建物の外壁から試料を採取して比較した結果，弾丸に付着した物質は，肉屋の建物の一階の外壁から採取された試料と一致することがわかりました。

これらの分析結果から，警官が転倒してピストルを舗道にぶつけたのが事実であることが確認されました。さらに，弾丸の先端に，肉屋の建物の外壁の表面と同一の物質が付着していることは，弾丸が壁に当たって跳ね返り，弾道が変わったということを意味しています。つまり，警官が発砲したときに，銃口は容疑者に向けられていませんでした。警官が故意に容疑者を射殺したのではなく，転倒の際に暴発した銃弾が近くの建物の外壁に当たって向きが変わり，容疑者に偶然命中してしまったのです。

その警官がピストルを抜いて安全装置を外してしまったのは規則違反なので，処罰を受けることにはなったのですが。

［ケース２］

二つ目の例は，夫婦のうち妻が殺害され，夫が重傷を負った事件です。X線回折を用いた調査の結果が，どのように犯行が行われたのかを再現する助けになりました。

警察によるはじめの現場検証の結果，犯人は夜の間に家の窓から侵入し，音を立てずに二階にある寝室に忍び込み，ベッドで眠っていた夫婦に対して犯行に及んだと推定されました。しかし，寝室の中でどのように犯行が行われたかには，わからないところがありました。妻は至近距離から銃撃されて殺害されていました。夫は右の大腿部を打ち抜かれていて，さらに首の左のうしろの部分も撃たれていました。夫の右下のあごと首の右の側面にも銃弾のかすめた傷が残っていました。また，夫の歯の２，３本が折れてなくなっていました。

事件の起こった寝室の床には８個の薬莢が落ちていて，弾丸のうちの４つは天井や壁に食い込んでいました。残りの４つの弾丸のうち，一つの弾丸は殺害された妻の使っていた枕の中から見つかり，もう一つの弾丸は夫の枕とマットレスを貫通し，ベッドの下の床の上にありました。一つの弾丸は夫のベッドのシーツの中から見つかり，ここには血だまり

ができていました。８個目の弾丸は夫のベッドの上の，手前に近い位置に置かれた毛布の中から見つかりました。ベッドの手前の床の上にいくつか灰色の小さい粒子がありました。家の玄関のすぐそばに，血で染みのついたＴシャツが見つかり，Ｔシャツの血の染みの付いた部分にも，小さい灰色の粒子が付着していました。

容疑者は次の日の朝に事件現場のすぐ近くで逮捕されました。犯行に使用された凶器と弾薬が容疑者の車の中から発見されたのです。

科学捜査研究所の任務は，これらの証拠品から，犯行がどのように行われたかを再現することでした。弾丸が見つかった場所から，以下のように推定されました。まず，犯人は眠っていた妻を殺害し，目を覚ました夫に向けても発砲したのですが，この銃弾は夫の首の右側をかすめ，致命傷を与えるにいたりませんでした。この銃弾はエネルギーを失わなかったために，夫の枕とマットレスを貫通しました。夫は起き上がって殺害犯に激しく抵抗し，おそらく銃撃を防ぐために犯人の手首をつかんでもみあっているうちに４回の発砲があり，この弾丸が天井や壁にあたりました。このうちの一つの弾丸が夫の右あごをかすめています。ベッドのシーツの中にとどまった弾丸は，夫の右大腿部を貫通する際に勢いを失ったものと推定されます。ところが，毛布の中から見つかった８個目の弾丸をどのように解釈するかが問題になりました。

毛布の中から見つかった弾丸を顕微鏡で調べると，先端に極めて小さい付着物のあることがわかりました。この付着物のＸ線回折測定の結果をデータベースと比較すると，ハイドロキシアパタイトと最も良く一致しました。アパタイト型リン酸カルシウムは成人の歯の表面のエナメル質で結晶化することが知られています。このことから，殺害犯は，夫のうなじに向けて後ろから発砲し，この弾丸が夫の首を貫通し，口の中の歯の一部を粉砕し，開いた口から外へ飛び出て毛布の中にとどまったと推定されます。この仮説を検証するために，寝室のベッドの前の床に落ちていた灰色の粒子と，家の玄関のそばで見つかったＴシャツに付着していた灰色の粒子のＸ線回折測定を行いました。

床の上に落ちていた灰色の粒子の一部は，弾丸に付着していた粒子と良く一致するＸ線回折パターンを示しましたが，異なるＸ線回折パターンを示す粒子もありました。また，家の玄関のそばで見つかったＴシャツに付着していた粒子についても，床の上の粒子と同じように，弾丸の付着物と良く似たパターンを示す粒子と，そうでない粒子とがありました。

個々の粒子の結晶構造の違いを明らかにするために，成人の歯の試料を取り寄せて比較試料として調べました。成人の歯の試料を横に切断し，研磨，洗浄した断面について，中心から外側に向けて測定する部位を少しずつ移動させながら，Ｘ線回折パターンを測定しました。その結果，弾丸に付着していた粒子の示すＸ線回折パターンは，歯の表面付近の部位で測定されたＸ線回折パターンと良く一致し，床の上とＴシャツとから採取された粒子で観測された「異なるＸ線回折パターン」は，歯の芯の部分にあたる象牙質が示すパターンと良く一致することがわかりました。

これらの実験結果から，毛布の中に見つかった弾丸の付着物は，歯のエナメル質に由来するものであることがわかりました。象牙質に比べてエナメル質は硬いので，弾丸に強く付着したと解釈できます。また，この弾丸は，被害者の左のうなじから首を貫通して歯を粉砕し，口から外に出てきたものであることの疑いがなくなりました。これで８個の銃弾

のすべてが，どのような状況で発砲されたものであるか確定できました。さらに，床の上とTシャツとから採取された灰色の粒子は，やはりいずれも被害者の歯の破片であり，弾丸の付着物とX線回折パターンが異なっているのは，エナメル質と象牙質の構造の違いによるものだということがわかりました。Tシャツがどのように使われたかは必ずしも明確になっているわけではないのですが，おそらく犯人はTシャツを銃身に巻き付け，ある種のサイレンサー（消音器）として使ったのではないかと推測されます。また，Tシャツに被害者の歯の破片が付着していたことから，犯人が被害者の首を後ろから至近距離で銃撃したと思われます。