

X線分析顕微鏡による潜在指紋検出（ニンヒドリン法）と呈色反応物の還元消去処理を受けた封筒に残る「ブルーブラック・インク」と「青色ボールペン・インク」の非破壊同定

下山 進

「ニンヒドリン・アセトン溶液」による潜在指紋検出と赤紫色に呈色して発現した潜在指紋（呈色反応物）を消去する「過酸化水素」還元処理を受けた封筒であっても、そこに残されている文字をX線分析顕微鏡によって非接触・非破壊で分析し画像解析すれば、その文字の形態と重なるように鉄元素が分布し残存しているか否かによって、その文字が万年筆もしくは付けペン用「ブルーブラック・インク」で書かれたものか、あるいは「青色ボールペン・インク」で書かれたものか識別できる。

1. はじめに

筆記用具には、先端を切り割りした金属製のペン先部分をインク液に浸けて筆記する“付けペン”、あるいは同様のペン先部分とインク液を貯める貯蔵部分を接合させて成型した“万年筆”が古くから使用されている。また、日本では戦後の昭和23年（1948年）頃に初めて青色インクの“ボールペン（Ball Point Pen）”が登場した。このボールペンは、微小な金属ボールを仕込んだペン先部分とインクを充填した中芯部分（インキ収納管）を接合させて成型したもので、ペン先に仕込まれた球体（ボール）に接しているインクがボールの回転とともに紙面上に転写されていく¹⁾。その後、この青色ボールペンは、インクの改良が進み²⁾ 現在多用されている。

これらの筆記用具の識別は、ペン先の構造の違いによって判定された。柔軟な紙に前者の“付けペン”や“万年筆”で筆記した場合、そこには使用したインクと共に筆記圧によって切り割されたペン先が広がり紙に二条線痕を残す。これに対して、後者の“ボールペン”で筆記した場合、そこには使用されたインクと共にペン先のボールが回転して一本の凹み線を残すことになる。すなわち、二条線痕の有無によって、それが“付けペン”や“万年筆”で書かれたものか、あるいは“ボールペン”で書かれたものか識別された。

また、それぞれの筆記用具の構造の違いから異なる性能のインクが求められ、使用されるインクの組成も異なることになった。古くから使われている“付けペン”あるいは“万年筆”用のインクには、もっぱら「ブルーブラック・インク」が使用され、これとは異なる構造のボールペン用のインクには、それ専用の「青色ボールペン・インク」が使用された。この両者のインクの識別は、それが溶剤によって滲んだり拡散したりするか否かによって判定された。例えば、「ニンヒドリン・アセトン溶液」を用いる潜在指紋の検出処理や、その後に行われる潜在指紋（呈色反応物）の「過酸化水素」による還元消去処理を受けた封筒、便箋、葉書などの場

合は、そこに残っている文字の滲みや拡散の程度から、いずれの文字が「ブルーブラック・インク」で書かれたものか、あるいは「青色ボールペン・インク」で書かれたものか判定された。これは、アセトン溶液や水に対して、「ブルーブラック・インク」で書かれた文字は滲まないのに対し、逆に「青色ボールペン・インク」で書かれた文字は滲み拡散するからである。しかし、この滲み拡散の差によって、両者のインクを識別することが困難な場合もあった。

我々は、「ブルーブラック・インク」あるいは「青色ボールペン・インク」によって書かれた文字に残存している原料由来の成分元素に着目した。すなわち、「ブルーブラック・インク」で書かれた文字には鉄元素が存在し、「青色ボールペン・インク」で書かれた文字には鉄元素が存在しない。たとえ、上記のような潜在指紋検出（ニンヒドリン法）や「過酸化水素」による還元処理を受けた文字であっても、それが「ブルーブラック・インク」で書かれた文字であれば、そこには依然として鉄元素が分布し残存していると考えた。

そこで、今回は、X線分析顕微鏡（以下、「XGT」という）を新たに適用し、潜在指紋検出や還元処理を受けた封筒に残る文字を解析した。このXGTは、貴重な証拠物件である検体を破壊することなく、その検体に書かれている文字に分布する元素を分析し画像解析する。この画像解析の結果、「ブルーブラック・インク」で書かれた文字からは、その文字の形態と重なるように鉄の元素が分布していた。また、一方の「青色ボールペン・インク」で書かれた文字からは、全く鉄元素が検出されなかった。すなわち、封筒、便箋、葉書などの紙の上に書かれた文字に鉄元素が残存しているか否かによって、それが「ブルーブラック・インク」で書かれたものか、あるいは「青色ボールペン・インク」で書かれたものか、非破壊的に識別できる。このことは、“万年筆もしくは付けペン”と“ボールペン”では、異なる成分からなるインクが使用されるため、いずれの筆記具で書かれたものか識別できることを示していた。

本報告書は、この事実を詳細に述べたものである。

なお、我々は、このXGTによる画像解析によって、実物の油彩画に使用された絵具を非接触・非破壊で識別している。油彩画は、各種の絵具が断層構造をなして重なり平面に広がったものである。一方、XGTは、断層構造をなして平面に広がっている絵具由来の元素を捉えて解析できる。具体的にいえば、このXGTによって、そこに描かれている個々の絵具に由来する元素を非接触・非破壊的に検出し、検出した元素を分別して、平面に広がっている元素毎の分布状態を画像解析（マッピング画像解析）できる。一例を挙げれば、我々は、ヴァン・ゴッホ（1890年7月29日没）が描いた最晩年（1890年）の油彩画作品「ドービニーの庭」（ひろしま美術館所蔵）を解析し、クロム（Cr）と鉛（Pb）元素を主成分元素とする黄色の絵具「クロム・イエロー」と鉄（Fe）元素を主成分元素とする青色の絵具「プルシャン・ブルー」の両者を混ぜた緑色の“黒猫”が、今は単に茶褐色に見える表面絵具層の下に描かれていることを突き止めた³⁾。

2. インクと紙の成分元素、潜在指紋検出（ニンヒドリン法）と還元消去処理、および指紋検出と還元消去処理が同一検体上のインク文字に与える影響

2-1) 「ブルーブラック・インク」の成分元素

「ブルーブラック・インク」は、タンニン酸、没食子酸、および硫酸第一鉄を主成分とし、これに青い色素を加えたものである。タンニン酸の水溶液は薄茶色、没食子酸の水溶液は殆ど無色、そして硫酸第一鉄の水溶液は緑味を帯びている。このタンニン酸と没食子酸と硫酸第一鉄の各水溶液を適量混合した薄い緑紫色の液がインクの母液となる⁴⁾。この母液だけでは色が薄すぎるため、さらに水溶性の青色色素⁵⁾を適量加えて着色する。これが「ブルーブラック・インク」である。このインクで文字を書くと、書いた当初は色素の青色が出ている。しかし、その後、紙の上の文字は、時間の経過とともに空気中の酸素に触れて酸化作用を受けることになる。すると、文字の中のタンニン酸と硫酸第一鉄の反応が、また没食子酸と硫酸第一鉄の反応が進んで、それぞれ黒色物質を生成していくことになる。ここで生成してくる黒色物質は、前者がタンニン酸第二鉄であり、後者が没食子酸第二鉄である。これらの黒色化合物は、いずれも水、アルコール、およびアセトン等の多くの溶媒にほとんど溶けない。この結果、当初は色素だけで青色だった文字は、時間の経過と共に濃い青黒色に変わる。

なお、上記の母液には、硫酸や少量のグリセリンおよび石炭酸（フェノールの古称）が加えられる。硫酸は、保存中のインク瓶の中でタンニン酸および没食子酸と硫酸第一鉄から水不溶性の黒色沈殿（タンニン酸第二鉄や没食子酸第二鉄）が生じる好ましくない反応を防止する。また、グリセリンは、インクに粘性を持たせて書き味を良くする。さらに、石炭酸は、インクの腐敗を防ぐ防腐剤となる⁴⁾。

「ブルーブラック・インク」の製造原料および発色機構は、上記の通りである。すなわち、この「ブルーブラック・インク」によって書かれた文字に存在している成分は、製造時に使用した青色色素〔いずれも水素（H）、炭素（C）、窒素（N）、酸素（O）、ナトリウム（Na）、そしてイオウ（S）元素からなる酸性染料あるいは直接染料⁵⁾〕、タンニン酸〔分子式： $C_{14}H_{10}O_9$ 〕、没食子酸〔 $C_7H_6O_5$ 〕、硫酸第一鉄〔組成式： $FeSO_4$ 〕、硫酸〔 H_2SO_4 〕、グリセリン〔 $C_3H_8O_3$ 〕、そして石炭酸〔 C_6H_6O 〕である。また、空気〔 O_2 〕に触れて新たに生成する黒色のタンニン酸第二鉄〔 $Fe_2(C_{14}H_8O_9)_3$ 〕および没食子酸第二鉄〔 $Fe_2(C_7H_4O_5)_3$ 〕である。これらの成分に由来する元素で言い換えれば、それぞれの分子式や組成式から明らかのように、「ブルーブラック・インク」によって書かれた文字には、水素（H）、炭素（C）、窒素（N）、酸素（O）、ナトリウム（Na）、イオウ（S）、そして鉄（Fe）の7元素が存在している。ここで重要なことは、後述する「青色ボールペン・インク」そして「紙」の成分元素にはない、鉄（Fe）元素が「ブルーブラック・インク」に存在していることである。

なお、「ブルーブラック・インク」の他に「ライトブルー・インク（通称：青色インク）」がある。この両者のインクは、よく混同される。しかし、「ライトブルー・インク」は、単に青色色素の水溶液であり、これにグリセリンなどの粘性剤や石炭酸（フェノール）などの防腐剤

を加えたもので、上記のタンニン酸第二鉄や没食子酸第二鉄が生成する「ブルーブラック・インク」とは全く異なる。当然のことながら、この「ライトブルー・インク」には、鉄 (Fe) 元素が含まれていない⁶⁾。

2-2) 「青色ボールペン・インク」の成分元素

「青色ボールペン・インク」は、主に油性のヒマシ油に青色の色素を加えて混合した油状物である⁵⁾。ヒマシ油は、無色ないし微黄色の透明なきわめて粘性の高い液体で、主成分はグリセリン [C₃H₈O₃] とリシノール酸 [C₁₈H₃₄O₃] のエステル化合物である。これは、熱安定性に劣り、エタノールに溶解する。

一方、ヒマシ油等に混合する青色色素は、上記のブルーブラック・インクの場合に使用された青色色素 [いずれも水素 (H)、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O)、ナトリウム (Na)、そしてイオウ (S) 元素からなる酸性染料あるいは直接染料]⁵⁾ または青色の塩基性染料である。後者の塩基性染料としては、メチレン・ブルー (C₁₆H₁₈ClN₃S)、ビクトリア・ブルー (C₃₃H₄₀ClN₃)、あるいはメチル・バイオレット (C₂₄H₂₇ClN₃) 等が使用された^{2), 5)}。

この「青色ボールペン・インク」による筆記では、混合されている青色の色素がヒマシ油の粘性によって紙に付着することになる。すなわち、この「青色ボールペン・インク」によって書かれた文字に残存している成分は、ヒマシ油とこれに混合した青色色素である。これらの成分に由来する元素で言い換えれば、それぞれの分子式から明らかなように、先ず①ヒマシ油に上記のブルーブラック・インクで使用されたものと同様の青色色素⁵⁾ が混合されたものであれば、その文字には水素 (H)、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O)、ナトリウム (Na)、イオウ (S) の6元素が残存し、また②ヒマシ油に塩基性染料のメチレン・ブルーが混合されたものであれば、その文字には水素 (H)、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O)、イオウ (S)、塩素 (Cl) の6元素が残存し、さらに③ヒマシ油に塩基性染料のビクトリア・ブルーあるいはメチル・バイオレットが混合されたものであれば、その文字には水素 (H)、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O)、塩素 (Cl) の5元素が存在することになる。すなわち、いずれの場合であっても、上記の「ブルーブラック・インク」の場合と異なり、鉄 (Fe) 元素は含まれていない。

なお、「青色ボールペン・インク」の油性成分には、ヒマシ油に代わって、ヒマシ油に硫酸 [H₂SO₄] を反応させた硫酸エステルや、オレイン酸 [C₁₈H₃₄O₂] 等の脂肪酸、もしくはリノール酸 [C₁₈H₃₂O₂] 等の不飽和脂肪酸が使用されることもある²⁾。しかし、いずれの場合であっても、ボールペン・インクの製造に使用される油性成分には、鉄 (Fe) 元素が含まれていない。

2-3) 「紙」の成分元素

「紙」の主成分は、セルロースである。セルロースは、β-グルコース [C₆H₁₂O₆] が細長くつながった高分子であり、分子式で示せば [C₆H₇O₂(OH)₃]_n と記載される (nは重合度)⁷⁾。すなわち、紙自身は、鉄 (Fe) 元素を含んでいない。

また、紙に白さや不透明性をもたせ、表面の平滑性や柔軟性を与えるために“^{てんりょう}填料”とよばれる鉱物粉が加えられる。一般的には、タルクやカオリン等の白色粉である。タルクは、“滑石”ともいわれ、含水ケイ酸マグネシウム鉱〔 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 〕を粉砕したもので、マグネシウム (Mg) やケイ素 (Si) 元素を含むが、鉄 (Fe) 元素は含まれていない。また、カオリンは、含水ケイ酸アルミニウム〔 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 〕を主成分とする粘土質の鉱物であり、これにも鉄 (Fe) 元素は含まれていない。

さらに、紙の中には、“中性紙”とよばれるものがある。これは、紙を漉く（抄紙する）ときに炭酸カルシウム〔 CaCO_2 〕を添加したものである⁷⁾。しかし、この添加物にも鉄 (Fe) 元素は含まれていない。

なお、色覚的に紙の白さを増すために青味の蛍光を放出する蛍光染料が添加される場合がある。この蛍光染料として使われるのは、ジアミノ スチルベン ベンジル スルホン酸誘導体である⁹⁾。この誘導体は、水素 (H)、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O)、ナトリウム (Na)、そしてイオウ (S) 元素からなる有機物であり、鉄 (Fe) 元素を含んでいない。

以上の通り、白色の紙は、いずれの場合においても鉄(Fe)元素を含んでいない。むしろ、鉄(Fe)元素をとまなう物質は、白色の紙に濁りを与える原因となり、製紙材料として避けなければならない物質である。

2-4) 潜在指紋検出（ニンヒドリン法）と還元消去処理

指の先端部にある指頭^{しとう}の腹面部分には、盛り上がった渦巻状の紋様が出ている。これが指紋であるが、この渦巻紋様の線上には、丸みのある小さな穴が連なっている。この穴は、汗腺の出口、すなわち“汗口”である。ここから常に汗が分泌している。そのため、指頭腹面の表面は、いつも汗口から出てくる汗によって湿っている。この汗の成分は、アミノ酸類や脂肪酸を含んだ水分（98～99%）である。常に湿っている指頭腹面部が物体に触れたとき、そこには汗の成分が指頭の渦巻状の紋様となって残ることになる。すなわち、汗の成分であるアミノ酸類が指頭腹面部の渦巻状の紋様となって残る。たたえて言えば、指頭腹部に朱肉を付けて捺したように、物体の表面に指紋が残ることになる。これが“潜在指紋”である¹⁰⁾。

この潜在指紋を検出する方法の一つに「ニンヒドリン法」がある。多孔性の形状を持つ封筒や便箋のような紙製品の表面に残された潜在指紋の検出法として知られている。この方法は、アミノ酸とニンヒドリンが反応したとき、赤紫色の化合物“ルーエマン・パープル”が生成する呈色反応¹¹⁾に基づいている。すなわち、潜在指紋に残っている汗の成分の中のアミノ酸類とニンヒドリンが反応して、赤紫色のルーエマン・パープルが指紋の形状となって発現することになる。

具体的には、先ず無色揮発性液体のアセトン〔 CH_3COCH_3 〕に無色柱状結晶のニンヒドリン〔 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$ 〕を0.5%溶解した「ニンヒドリン・アセトン溶液」が調製される。そして、この溶液

の中に、封筒や便箋等の検体を漬けて浸す。この溶液が検体に充分染み込んだところで引き上げ、自然乾燥し、さらにアイロンまたは恒温加熱器を用いて、その検体表面に残されている潜在指紋の中のアミノ酸類とニンヒドリンとの反応を加熱促進させる。これによって、もし検体の表面に潜在指紋が残されていれば、それは赤紫色に発色して顕在化する。そして、顕在化した指紋形状を保全し、他の指紋形状と比較照合して異同識別¹²⁾が行われる。

その後、多くの場合、検体上で赤紫色に発色した指紋形状は、還元処理され消し去られる。この還元剤として過酸化水素〔 H_2O_2 〕が用いられる。具体的には、過酸化水素の約3%水溶液(オキシドール)を習字用の紙やワラ半紙に塗布し、生乾きのまま、それを検体の赤紫色に発色した指紋形状部分に乗せ、その上をアイロン等で加熱する。これによって、赤紫色に発色したルーエマン・パープルは、過酸化水素の蒸気と直接触れて還元され消失する¹³⁾。

2-5) 指紋検出と還元消去処理が同一検体上のインク文字に与える影響

上記のような潜在指紋検出と呈色反応物の過酸化水素による還元消去処理は、同一の検体に残されているインク文字にも影響を与える。すなわち、下記の通り、「ニンヒドリン・アセトン溶液」に由来する有機溶剤のアセトン、還元剤として使用される過酸化水素、それを溶解した水、さらにはニンヒドリンによる呈色反応を促進させるために、あるいは赤紫色に発色したルーエマン・パープルを還元処理し消失させるために加えられる熱がインク文字に影響を与えることになる。

①「ブルーブラック・インク」で書かれた文字におよぼす影響

先ず、アセトンや水によって、「ブルーブラック・インク」で書かれた文字の部分に残存している原料由来の成分(青色色素⁵⁾、タンニン酸、没食子酸、硫酸第一鉄、硫酸、グリセリン、そして石炭酸)は、熱が加えられることもあって、ほとんど溶解してしまう。しかし、空気中の酸素に触れて新たに生成している黒色のタンニン酸第二鉄や没食子酸第二鉄は、アセトンや水に溶解せず、その文字の部分に留まる。その結果、この文字の部分は、青色色素が除去されて黒味が増す。

次に、過酸化水素の還元作用と還元時に加えられる熱によって、文字に残存している黒色のタンニン酸第二鉄や没食子酸第二鉄の3価の鉄が2価の鉄に極一部変化する。しかし、そこには、黒色のタンニン酸第二鉄や没食子酸第二鉄が還元されずに残り、また還元作用によって3価の鉄が2価の鉄に変化したとしても、鉄元素としては残存する。

なお、前記したように、「ブルーブラック・インク」で書かれた文字では、時間の経過とともに空気中の酸素に触れて酸化作用を受けながら、黒色のタンニン酸第二鉄や没食子酸第二鉄が少しずつ生成していく。したがって、その文字が書かれて間もなく、いいかえれば黒色のタンニン酸第二鉄や没食子酸第二鉄があまり生成していない時期に、「ニンヒドリン・アセトン溶液」による潜在指紋検出や過酸化水素による還元消去処理が加えられれば、「ブルーブラック・インク」で書かれた文字は退色し、極端な場合は消失してしまうこともある。

② 「青色ボールペン・インク」で書かれた文字におよぼす影響

「青色ボールペン・インク」で書かれた文字に残存している原料由来のヒマシ油や他の油性成分および青色色素（酸性染料、直接染料、あるいは塩基性染料）の全てが、アセトンや水、そして過酸化水素による還元作用、さらには都度加えられる熱によって、溶解し、拡散して滲み、退色する。もし、還元作用が強ければ分解が促進され、文字の形態は大きく変化する。

上記のとおり、「ブルーブラック・インク」で書かれたものであって、十分な時間が経過した文字は、変退色しても形態を留め、そこには鉄元素が残存し分布している。しかし、「青色ボールペン・インク」で書かれた文字は、溶解拡散し、文字の形態変化が起こる。なお、当初から「青色ボールペン・インク」で書かれた文字に鉄元素が含まれていないことは、前述した通りである。

3. X線分析顕微鏡による非破壊分析

3-1) 検体

今回のX線分析顕微鏡によって画像解析した検体は、先ず検体Ⅰとして「品川郵便局 昭和37年4月7日消印の封筒（図1の左側・宛名記載部分：サイズ：約217×74mm）」であり、また検体Ⅱとして「渋谷郵便局 昭和37年12月6日消印の封筒（サイズ：約210×170mm）」である。これらの検体を図1および図2に示した。いずれも狭山事件が発生した前年の昭和37年（1962年）に使われたものである。また、いずれの検体も前述の潜在指紋検出（ニンヒドリン法）と呈色反応物の還元消去処理を受けている。これらの検体を見れば明らかのように、すでに50年近く経過しており、両検体ともに剥がれや破れ等を起こし破損している。

3-2) X線分析顕微鏡（XGT）と測定方法

今回の画像解析には、堀場製作所製「X線分析顕微鏡（XGT-5000）」を使用した。これは、エネルギー分散型の蛍光X線分析装置であり、その外観を図3に示した。

検体は、それぞれホルダーに固定して（図4）、XGT本体の平面な試料台にセットし（図5）非接触・非破壊で分析した。

測定箇所は、図6に示した通り、検体Ⅰ（図6の左）では宛名として書かれている“山際永三様”の「際」の文字（面積：22×22mm）とし、検体Ⅱ（図6の右）では宛先住所として

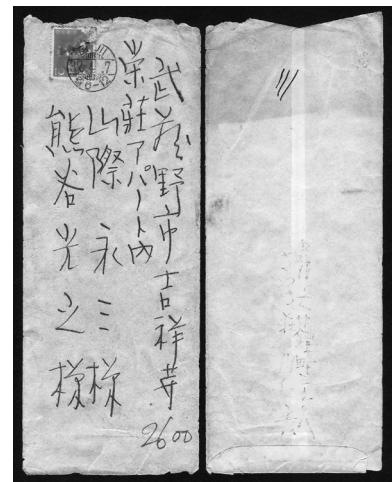


図1 検体Ⅰ「昭和37年4月7日消印の封筒」

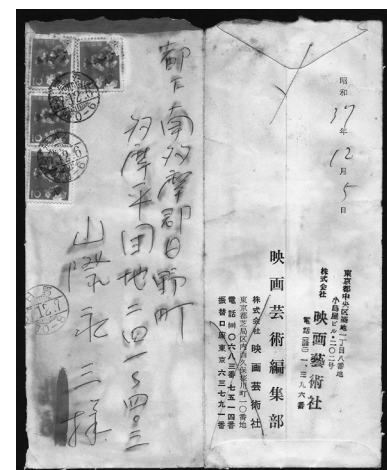


図2 検体Ⅱ「昭和37年12月6日消印の封筒」



図3 XGT-5000

書かれている“都下南多摩郡”の「摩」の文字（面積：22 × 22mm）とした。

このXGTでは、測定箇所の上（表側）から下（裏側）に向けて、 $\phi 100 \mu\text{m}$ に集光した 50 kV / 1 mA の微細な X 線ビーム光を非接触の状態で照射し、それに対して直角（平面）に置いた検体を 0.044mm/s（秒）の速度で平行移動させながら走査した。具体的には、測定箇所（平面）の左上から X 線ビーム光の照射を開始して、右へ一直線状に 22mm 検体を平行移動させながら走査し、その後に照射位置を左に戻し、下に 0.086mm 移動、再び右へ一直線状に 22mm 走査、この繰り返し走査を下に移動（22mm まで）させながら順じ続けた。この測定面（いずれの検体も面積：22 × 22 = 484mm²）における 1 回当たりの測定時間は 500s（約 8 分）とし、同一測定面の繰り返し走査を 15 回行って（所要時間：約 2 時間）終了させた。そして、逐次得られた元素由来の蛍光 X 線データから、鉄の元素を識別し、その分布状態を 256 × 256 ピクセル（画素）のマッピング画像として解析した。したがって、約 0.086mm の間隔をおきながら $\phi 100 \mu\text{m}$ の X 線ビーム光で隙間なく測定面を走査分析し、鉄元素が存在するか否か解析したことになる。また、マッピング画像には、そこに鉄元素が存在すれば、周辺の明度とは異なるドット（点描）が表示される。

3-3) 解析結果と考察

図 6 の左側に検体 I から得られた「測定した検体の画像」、「測定文字の光学像」、その文字に存在する「鉄元素の分布（マッピング）画像」を上から下へ順に示し、また同図の右側に検体 II から得られた画像を対比させて、それぞれ順に示した。

検体 I および検体 II から得られた「鉄元素の分布（マッピング）画像」を対比すれば明らかなように、検体 I の画像には文字「際」の形態と重なるように鉄の元素が分布している。これに対して、検体 II の画像からは、鉄元素の存在がまったく確認できない。すなわち、検体 I に書かれている文字「際」には鉄元素が存在し、一方の検体 II に書かれている文字「摩」には鉄元素が存在していない。前述したように、「ブルーブラック・インク」で書かれた文字には鉄元素が残存する。しかし、「青色ボールペン・インク」



図 4 ホルダーに固定した検体



図 5 XGT本体にセットした検体

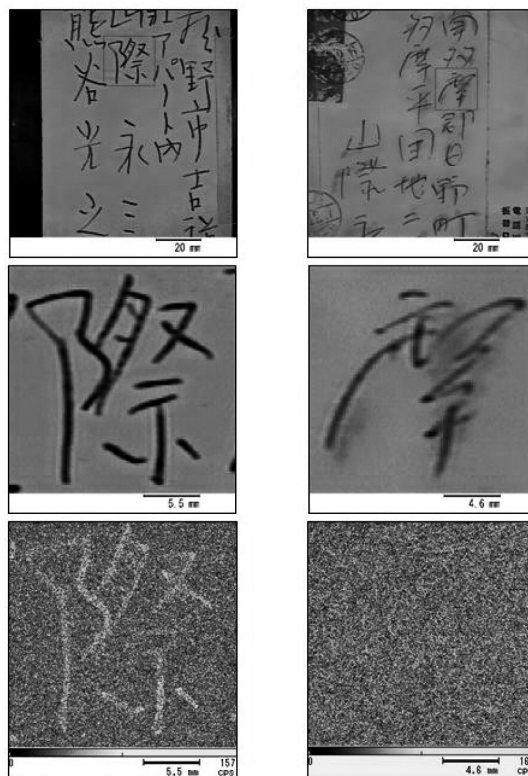


図 6 上から下へ順に、検体 I（左側）および検体 II（右側）からそれぞれ得られた「測定した検体の画像」、「測定文字の光学像」、その文字に存在している「鉄元素の分布（マッピング）画像」

で書かれた文字に鉄元素は存在しない。このことから、**検体Ⅰ**に残されている文字は「ブルーブラック・インク」で書かれたものであり、一方の**検体Ⅱ**に残されている文字は「青色ボールペン・インク」で書かれたものであることが、画像解析によって明瞭に識別できる。このことは、「ブルーブラック・インク」が“万年筆もしくは付けペン”用のインクであることから、**検体Ⅰ**の文字「際」は“万年筆もしくは付けペン”で書かれたもの、一方の**検体Ⅱ**の文字「摩」は“ボールペン”で書かれたものであることを示している。

4. 結論

以上の通り、「ニンヒドリン・アセトン溶液」による潜在指紋検出と赤紫色に呈色して発現した潜在指紋（呈色反応物）を消去する「過酸化水素」還元処理を受けた封筒であっても、そこに残されている文字をXGTによって非接触・非破壊で分析し画像解析すれば、その文字に鉄元素が残存しているか否かによって、その文字が「ブルーブラック・インク」で書かれたものか、あるいは「青色ボールペン・インク」で書かれたものか識別できる。いいかえれば、“万年筆もしくは付けペン”で書かれたものか、あるいは“ボールペン”で書かれたものか、両者にはそれぞれ異なる成分からなるインクが使われているため、いずれの筆記具で書かれたものか識別できる。このことは、封筒に限らず、同様の処理を受けた他の紙製品に書かれた文字であっても、XGTによって非接触・非破壊で分析し画像解析すれば、同様に識別できることを示している。

5. 謝辞

今回の非破壊同定を実施するに当たり、貴重な示唆を頂いた本学文化財学部 准教授 理学博士 高木秀明氏 ならびに 講師 理学博士 大下浩司氏 に感謝する。また、貴重な意見を頂いた堀場製作所に深く感謝する。

【参考文献・注記】

- 1) 町田高男, 渡辺光一, 渡辺壮一, 荏原秀介: “資料「ボールペンおよびそのインキについての総括的展望”, 科学警察研究所報告, 19巻1号, PP.69-87 (69-87) (1966年3月).
- 2) 菊池幸江: “ボールペン筆跡について”, 科学警察研究所報告, 18巻3号, PP.158-161 (330-333) (1965年9月).
- 3) 下山 進: ゴッホ《ドービニーの庭》に隠された“黒猫”の発見, ISOTOPE NEWS, Apr.09.No.660, PP.11-16 (平成21年4月1日) (社団法人 日本アイソトープ協会).
- 4) 渡部 旭: “インクと科学 (復刻版)”, パイロット筆記具資料館編, pp. 5 - 11 (1992), (株式会社パイロット, 東京).
- 5) 安東富雄: 各種筆記用インクの識別に関する法医学的研究, 1) 鉄インクに関する概要, PP. 608 - 609, (原著) 広島医学7 (4), 昭34・4月.

※ 「ブルーブラック・インク」に混入される青色色素は、いずれも水に溶解する酸性染料の

ソリュブル・ブルー (Soluble blue、Color Index Constitution Number 略称 C.I. 42755、分子式 $C_{32}H_{25}N_3Na_2O_9S_3$)、アシッド・バイオレット 6B (Acid violet 6B、C.I. 42640、分子式 $C_{39}H_{40}N_3NaO_6S_2$)、あるいは直接染料のパテント・ブルー (Patent blue V、C.I. 42045、分子式 $C_{27}H_{31}N_2NaO_6S_2$)、ブリリアント・ブルー 6B (Brilliant blue 6B、C.I. 24410、分子式 $C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{16}S_4$) 等である。なお、これらの色素を構成している元素は、いずれも水素 (H)、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O)、ナトリウム (Na)、そしてイオウ (S) である。

※「青色ボールペン・インク」に混入される青色色素は、上記の酸性染料の他、いずれも水に可溶でエタノールに易溶、あるいは水とエタノールに易溶な塩基染料のメチレン・ブルー (Methylene blue 9、C.I. 52015、分子式 $C_{16}H_{18}ClN_3S$)、ビクトリア・ブルー (Victoria blue、C.I. 44045、分子式 $C_{33}H_{40}ClN_3$)、メチル・バイオレット (Methyl violet、C.I. 42535、分子式 $C_{24}H_{27}ClN_3$) 等である。なお、これらの色素を構成している元素は、メチレン・ブルーの場合、水素 (H)、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O)、イオウ (S)、そして塩素 (Cl) であり、その他のビクトリア・ブルーおよびメチル・バイオレットの場合、水素 (H)、炭素 (C)、窒素 (N)、そして塩素 (Cl) 元素である。

6) 渡部 旭：“インクと科学 (復刻版)”，パイロット筆記具資料館編，pp. 293 (1992)，(株式会社パイロット，東京)。

※「青色インク (ライトブルー)」の水溶性青色色素は、上記のソリュブル・ブルー (C.I.42755、分子式 $C_{32}H_{25}N_3Na_2O_9S_3$) やインジゴ・カルミン ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$) 等である。

7) 野村裕次郎 他：“高等学校 化学Ⅱ”，平成15年3月20日検定済，P.131 (平成18年)，(数研出版)。

8) 原 啓志：“紙のおはなし (改訂版)”，PP. 93-96 (2002) (日本規格協会)。

9) 有機合成化学協会 編：“カラーケミカル辞典”，PP. 220-222 (1988) (シーエムシー)。

10) 瀬田季茂，井上堯子 編著：科学のとびら 35 “犯罪と科学調査”，PP.103-114 (1998)，(東京化学同人)。

11) 化学大辞典編集委員会 編：“化学大辞典 6”，P.834 (2001)，(共立出版)。

12) 瀬田季茂，井上堯子 編著：科学のとびら 35 “犯罪と科学調査”，用語解説，P.1 (1998)，(東京化学同人)。

※ 異同識別：物 (各種指紋) の個別特徴を相互に比較して、それらの物 (指紋) が同一の由来をもつか、もたないかを推定すること。科学捜査では犯罪現場から採取された証拠物件が特定の人物、物体、場所に由来するか否かを明らかにする作業。

13) 斉藤 保 著：狭山事件再審弁護団 弁護士 横田雄一 宛「鑑定書」，PP.2-4 (平成 21年 3月 28日付)。

【あとがき】

今から46年前の1963年（昭和38年）5月1日、埼玉県狭山市で高校1年生（少女）誘拐殺人事件が発生した。これが「狭山事件」である。本研究は、狭山事件再審弁護団から依頼を受けて実施した。当該弁護団は、東京高等裁判所に提出を予定している事実調べ請求書に科学的根拠があることを専門的知見から疎明するため、潜在指紋検出（ニンヒドリン法）と呈色反応物の還元消去処理を受けた、封筒に残る「ブルブラック・インク」と「青色ボールペン・インク」との識別同定が可能であるか否か、問うてきたものであり、その結果は、本報の通りであった。