

●噴霧型指紋検出用アロンアルファ®

Splaying of dilute cyanoacrylate solution with fluorescent dyes for developing latent finger prints on porous material surface.

安藤 裕史
Yuushi Andou

Key Word : cyanoacrylate, latent finger print, splay, porous material, silicone oil, fluorescent dye, develop, detect, imaging

1 はじめに

アロンアルファと言えば一般消費者向け瞬間接着剤の代表格として、ほとんどの方が日常生活の中で補修や工作に一度はお使いいただいているのではないかと思います。数秒で硬化し、被着体の材質を選ばないという、使い勝手の良さが最大の特徴である。一方、硬くて脆い、耐水性に欠ける等いくつかの欠点も有しており、その一つに、白化という外観不良が挙げられる。図1にゴムとアクリル板を接着した際の白化を例として示す。

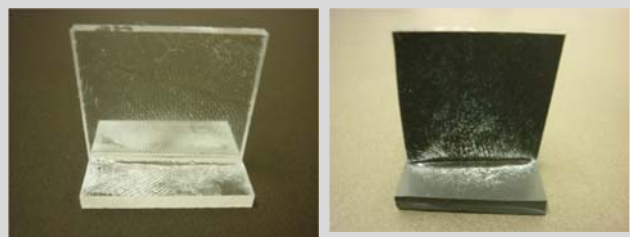


図1 白化現象（左ゴム、右アクリル板）

この現象は、はみ出した未硬化のシアノアクリレートモノマーが気化し、接着部周辺で重合しポリマーとなって付着したものが白く見える現象である。この白化現象は、瞬間接着剤開発者としては非常に頭の痛い問題であるが、本報は、その欠点を有効に活用したおもしろい用途について述べたいと思う。

2 指紋検出

シアノアクリレートを用いた指紋検出の改良について述べる前に、指紋検出方法というのはあまり知られていないと思われるため、世界中の鑑識で行われている指紋検出法について簡単に述べる。

一般に指紋検出が必要となる理由は、ほとんどが肉眼で確認することのできない潜在指紋であるためであり、何ら

かの方法で可視化するのが指紋検出ということになる。英語では Latent Fingerprint development (見えない指紋の現像) などと表記される。

肉眼では見えない指紋であっても、検体物の表面には、人体からの各種分泌物が残っており、これらを何らかの方法で見えるようにすることが重要になる。当該分泌物は、一般に、水分、脂肪分、塩、タンパク質（アミノ酸）、その他からなり、対象物質を決めて物理的・化学的な処理を行うことになる。またそれ以外に重要な点として、検体物の材質、指紋が新しいか古いか、水や血、油等で汚れていないか等、色々な要因で指紋の状態が変化するため、適切な方法を選択、あるいは併用するなどの状態に合わせた調整が必要である。次に指紋検出の基本的な考え方および方法を簡単に述べる。

2. 1 粉末法

テレビなどでよく見かけるのがこの方法である。特殊な配合の粉末等を刷毛やブラシ等でなぞるようにして指紋を可視化する方法である。この方法で検出可能なのは表面が平滑な材質に限られるが、非常に簡便であり広く用いられている。一般的には比較的新しい（付着してから時間が経過していない）指紋に適した方法であり、水分や油分が残っていれば、物理的に粉末が付着し、ゼラチンなどで移し取ったり写真に撮ったりして可視化することができる。指紋の状態や背景の色や模様などで種々の粉末を使い分けることにより（例えば蛍光染料入りのものを用い単色光の照射下で背景との識別を行うなど）、検出感度を上げる方法も行われている。また指紋が古い場合や汚れや雨等のダメージを受けている場合も、残っている可能性のある成分との物理的・電気的吸着作用を増幅してやることにより、当該方法で検出が可能になるような検出も世界中で行われている。

2. 2 化学反応を伴うもの

今回述べるシアノアクリレートを用いた方法を含め、指

東亜合成株式会社 R&D総合センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

紋に残った各種成分との反応を用いて可視化するものである。他の手法との組み合わせで種々の情報を得ることができるものもある。

脂質をターゲットとした方法として、脂溶性色素の溶液の噴霧（浸漬）や、ヨウ素等脂溶性化合物の昇華と選択的な吸着などが行われている。雨等で洗い流された表面であっても脂質は残っている場合や、機械油や口紅などの油分が残っていることが想定される場面等適切に方法を選択することが有効である。

アミノ酸をターゲットとした方法は種々報告されている。この方法で比較的早くから用いられているのがニンヒドリン反応による呈色¹⁾である。ニンヒドリン溶液を適切に噴霧（浸漬）することにより、指紋中のアミノ酸と反応して濃い紫色を呈色するため可視化可能となる。この方法はニンヒドリン溶液を噴霧（浸漬）した際にアミノ酸が洗い流されるような平滑な表面の材料には適しておらず、紙や木などの多孔質材の表面に適した方法である。最近では、ニンヒドリン反応後に他の試薬を併用することにより背景の色や模様に影響されない他の色に調色（蛍光）を可能にする方法や、1,8-Diazafluororen-9-one(DFO)²⁾等、他のアミノ酸と反応する試薬を用いて感度をさらに高めた方法などが報告されている。特に皮膚の上の指紋を検出するという難題に対しオスミウムで染色する方法³⁾が日本の鑑識にて確立されている。

2. 3 その他の特殊な方法

これらの他に高コスト、操作が複雑等の理由でまだまだ汎用ではないが、既存の方法では検出できない指紋を可視化することができる方法がいくつも報告されている。個々の技術は化学に携わるものとして非常に興味深いものであり、気になる方は参考文献を参照していただきたい。

- ① 金属のナノ粒子の表面を、脂質やアミノ酸などの目標物質に反応するよう修飾したものによる検出。感度が高く検体物の材質を問わない。修飾する構造次第で喫煙癖の有無⁴⁾、風邪薬の服用有無⁵⁾等いろいろな情報を同時に得られる可能性を秘めている。
- ② 量子ドットを用いて、蛍光で検出⁶⁾。上記金属ナノ粒子よりさらに表面修飾が容易であり、非常に発光効率が高いことから、今後の応用が期待される。
- ③ Poly[1-phenyl-2-(p-trimethylsilyl)phenylacetylene] (PTMSDPA)（共役系が長くつながった構造）で作成したシートを検体物表面に密着させ、ポリマーシート表面に脂質を写し取るだけで蛍光発色する⁷⁾といった方法。テープを張って剥がすだけというイメージで簡単に検出可能。

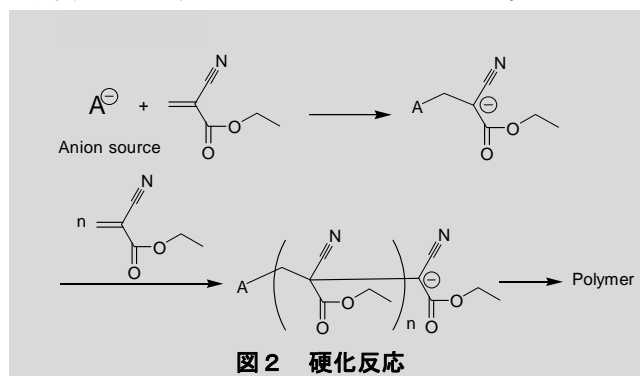
これらの他に、上述の種々の処理を行った後、可視光やUVではなく、Scanning electrochemical microscopy⁸⁾を用いることにより背景色の影響を受けない方法や、上述可視化と他の検出方法を組み合わせて、Raman microscopyで服薬履歴が分かる方法⁹⁾、Laser-induced breakdown spectroscopyでTNT爆薬等の取り扱いが確認できる方法¹⁰⁾等、指紋検出の枠を超えた高度な検出も報告されている。

最近では顕在化操作そのものが不要な方法として、ハイパースペクトル分光カメラを使用して何らかの指紋成分のみに吸収を示す波長のみの分光写真を用いる方法等が報告されている。装置さえ導入すれば簡単に検出可能であるが、現時点では非常に高価である。

以上、指紋検出の様々な手法について簡単に触れたが、普通の生活を送っている限りあまりなじみのない分野であるため、日々犯罪捜査に寄与する新たな技術が開発されているとは驚きである。さらには、これらの指紋検出方法を検出物の材質や履歴からの確に判断して最適な方法を適用し、犯罪捜査の現場で指紋検出が行われているとは、その技術レベルにただただ感心するばかりである。

3 シアノアクリレートによるこれまでの指紋検出

シアノアクリレート系接着剤は1947年にB. F. Goodrich社のA. E. Ardisらによって初めて合成された^{11),12)}。その後、1955年にEastman Kodak社のH. W. Coover, F. B. JoynerやG. F. Hawkinsらが、新規透明光学材料探索の目的でメチルメタクリレートの類似構造化合物として屈折率を評価する最中にガラス製プリズムが秒速で接着されるのを発見し、短時間で硬化する新たな接着剤として1958年にメチル 2-シアノアクリレートを主成分として製品化されたのが世界初の瞬間接着剤“Eastman 910”である¹³⁾。一方、当社ではアクリル酸誘導体の開発の中でエチル 2-シアノアクリレートがゴム、プラスチックや木材等に優れた接着性を示すことを見出し、1963年に“アロンアルファ”を発売した¹⁴⁾。今日では、シアノアクリレート系接着剤は世界中で製造販売されており、各社いろいろな改質を行った製品が取り揃えられている¹⁵⁾。



最初にシアノアクリレートによる指紋検出が見出されたのは、瞬間接着剤が普及した 1970 年代ごろに遡る。工業用、家庭用に広く使用されるようになるほぼ同時に、日本¹⁶⁾、アメリカ¹⁷⁾、イギリス¹⁸⁾、において、開発が開始されたようである。初期のシアノアクリレートによる指紋検出は、検体物をシアノアクリレートモノマー雰囲気下に置き、指の表面分泌物の水分や塩、アミノ酸がアニオン源となり、**図 2**のように重合したポリマーが糸状あるいは粒状に指紋上に付着するため白くなって見えるという方法であった。これらは主に汎用グレードであるエチルシアノアクリレートを用いており、検出効率を上げ使い勝手を良くする検討が世界中で進められている。

その一端として、これまで当社では日本各地の鑑識の各種指紋検出方法の開発に協力してきている。ここ数年は、兵庫県警察本部刑事部科学捜査研究所にて開発が進められている新規指紋検出方法について、シアノアクリレートの提供及び技術協力、製品形態の具現化に協力を行ってきた。

その第一段階として、2008 年から対応基材の範囲を広げる検討として開発されたのが、ポリシアノアクリレート粉末に UV 蛍光染料を配合し、電熱器でポリシアノアクリレートの解重合と染料の気化を行うという方法であった^{19),20)}。これにより、所定の加熱装置の使用により、常に一定の感度で指紋の顕在化が可能となり、ブラックライトとの組み合わせでバックグラウンドの材質や色を気にすることなく指紋が検出可能となった。また、粉末状のシアノアクリレートポリマーを使用することにより製品のライフも問題ではなくなった。当該技術はスカイサイエンス社からポリシアノ UV という名称で今でも販売が継続されている。²¹⁾

その次に着手したのは、さらなる使い勝手の向上と DNA 分析を可能にすることであった。そのためには UV 光による DNA 破壊を避け、可視光で検出可能にする必要が有る。それらの改良を進めた結果、シアノアクリレート粉末と適切な染料を生石灰自己加熱缶で加熱するという方法で、可視光領域の短波長光で撮影することにより電源のない場所でも簡便に指紋検出が可能、かつ DNA 分析も可能という、既存の検出方法より適応範囲を広く使い勝手を向上した新しい方法を見出すに至った。当社では、色材や熱源についての探索協力を進め、適切な色材の選択、生石灰加熱缶（アース製薬（株）製）の発見で貢献することができた。この組成を製品化するにあたり、指紋検出用試薬および加熱缶、曝露用の簡易ボックス等の仕様を確立し、それらで簡便に指紋検出が行えるようにキット化する面でも貢献することができた。本技術は株式会社ピー・エス・インダストリーから販売されている。²²⁾

4 今回の検討(多孔質材料上の指紋検出)

4. 1 多孔質材料からの指紋検出

これまで述べたように、指紋検出ではいろいろな方法が開発され広範囲の材質に対して対応可能となってきたが、いまだに指紋検出が困難な材質としてコンクリートやレンガ等の多孔質材料が挙げられる。それら多孔質材上の指紋の検出に関して兵庫県警科学捜査研究所にて種々の指紋検出方法を検討した結果、非極性溶媒で希釈したシアノアクリレートの噴霧により多孔質材料上の指紋を可視化するという手法にたどり着いた。溶媒としては、指紋成分を溶解することが無い様にフルオロカーボンなど種々の溶剤を検討した結果、シリコンオイルが適しているということが見出された。シアノアクリレートをシリコンオイルに溶解し噴霧して初めて指紋の顕在化が可能となった。また今回は、上記検出方法の開発と共に、適切な色材を選択してバックグラウンドの影響を低減するという前回の検討結果を応用した設計思想も導入されている。これについては、前回に引き続き当社が提案した色材が採用されている。

組成確立の次に、シアノアクリレートを噴霧可能な簡易式スプレーの準備を当社主体で進めた結果、シアノアクリレートに対しても固化閉塞なく安定に使用可能なスプレーを見つけることに成功した。当該品を用いることにより本用途に限らずシアノアクリレートの噴霧が可能となる。

これにより、従来手法では不可能であったコンクリート・レンガ・土塀・道路などの上の指紋が非常に簡便に検出できるようになった。さらには、スプレーによる噴霧を用いることにより広い面積へも対応可能であることなどから、多種多様の犯罪現場で有効に使用可能となることが期待できる。

4. 2 指紋検出機構

以下に本製品の指紋検出機構（推定）を述べる。

4. 2. 1 多孔質材上の指紋検出機構

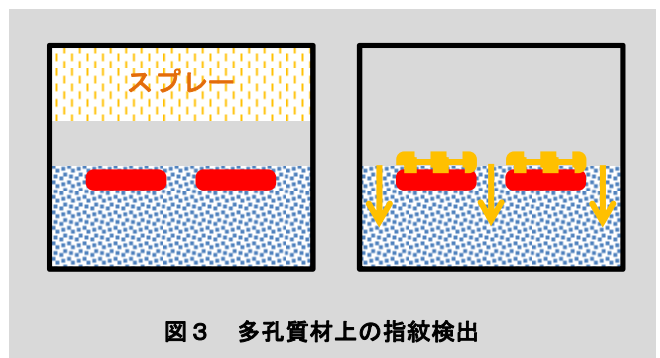


図 3 多孔質材上の指紋検出

図3のように、多孔質材上では指紋成分が浸み込んでおり最表面に存在していない。そのため、ある程度の期間が経過した指紋は従来法では検出できなかった。深部への移行については、多孔質材でも触ってから30分ぐらいは既存の各種手法で検出することができることから正しいと思われる。本法では、スプレー塗布により、指紋成分上では右図のように重合したポリマー層の厚み分が、最表面に盛り上がる形で塗膜を形成し、そこに取り込まれた染料によって可視光及び単色光下蛍光観察で検出可能となる。指紋が付いていない所では、重合が開始されないため、シリコンオイルと共にシアノアクリレートモノマーは染み込むか流れ落ちてポリマーおよびそれに取り込まれる染料は残らない。スプレー塗布し過ぎた場合、指紋成分上以外の部分でも染料が残る場合がありその場合は全面が着色してしまう。指紋をより明瞭に顕在化するためには最適塗布量を守りコントラストを強くするよう心掛ける必要が有る。

4. 2. 2 平滑面上の指紋検出機構

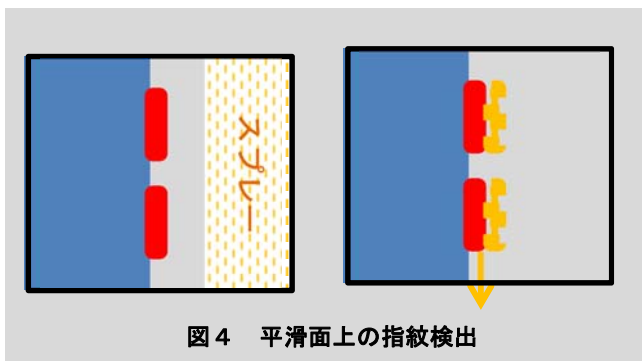


図4 平滑面上の指紋検出

図4のように、通常多孔質材以外の平滑面上では指紋成分が浸み込まず表面に残っているため、通常指紋検出方法で顕在化は可能であるが、本製品のスプレー塗布により、指紋成分上では右図のように重合したポリマー層が塗膜を形成し、そこに取り込まれた染料によって可視光及び単色光下蛍光観察で検出可能となる。指紋が付いていない所では、重合が開始されないため、検体を何かに立て掛けるかぶら下げるか、余分な噴霧液が流れ落ちるようにすることによりシリコンオイルと共にシアノアクリレートモノマーは流れ落ちてポリマーおよびそれに取り込まれる染料は残らない。多孔質材の場合と異なり、表面から指紋以外の部分に付着した染料を除く必要が有るため、液体を受ける容器やペーパータオル上等を準備するなど、余分な液の対策が必要である。

4. 3 実際の指紋検出操作方法

レンガ、PE 製買い物袋、果物ナイフ表面の指紋を本方法で検出した場合の例を下に示す。

検出操作の例としては、図5のようになる。

- ① 遠沈管流用容器にシリコンオイルを40ml入れる(遠沈管なので目盛が有り計量簡単)
- ② 主剤を、0.5ml 滴下して
- ③ 振盪溶解
- ④ 助剤を、0.5ml (材質によって加減) 滴下して
- ⑤ 振盪溶解
- ⑥ 混合容器をそのまま噴霧容器にセットし、吹き付けすぎないように何回かに分けて検体へ噴霧。

犯罪現場での操作としては混合して噴霧するだけなので非常に簡便であり、数回吹き付ける量を練習して最適な塗布量の感じをつかんでいただければ、常に同じように指紋の検出が可能となる。

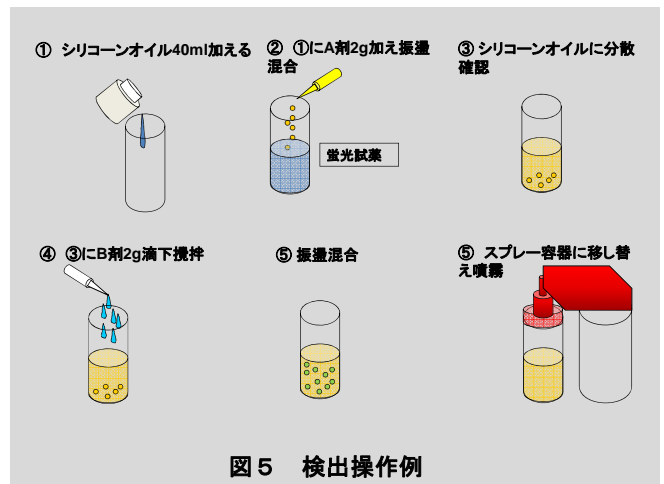


図5 検出操作例

4. 4 検出例

実際にこの操作で検出した検体の写真を以下に示す。いずれも赤色染料品を使用して検出したものである。図6の左のように可視光下では薄くしか視認できないが青単色光下でオレンジフィルター(青光カット)を通してみると蛍光で指紋が確認できる。

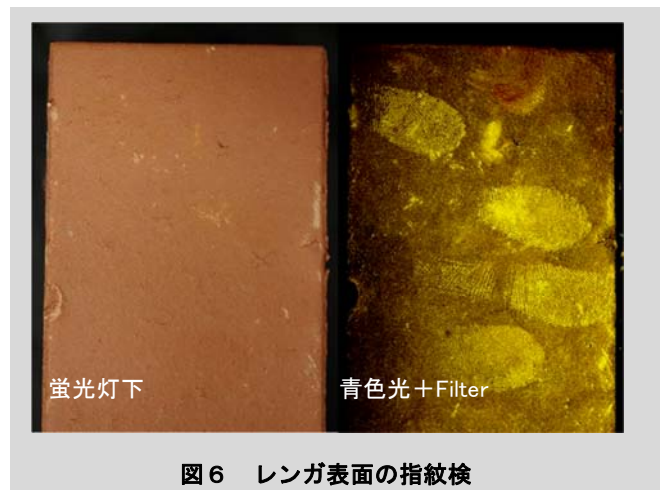


図6 レンガ表面の指紋検

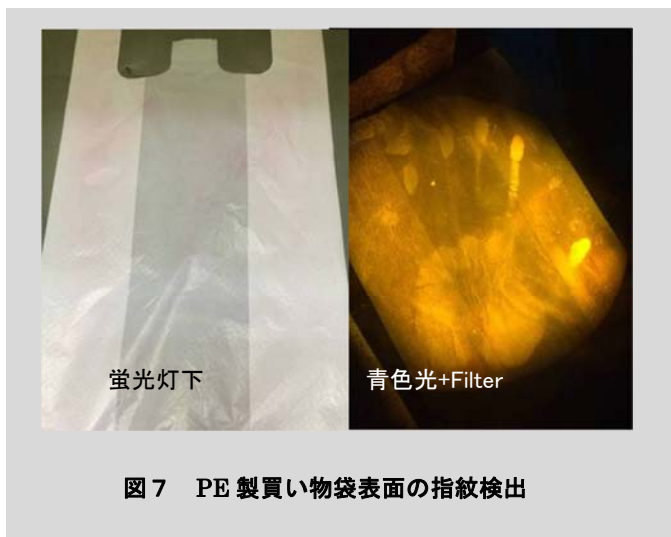


図7 PE 製買い物袋表面の指紋検出



図9 噴霧用蛍光試薬<365-495nm>(黄) 製品写真



図8 果物ナイフ表面の指紋検出

4. 5 製品化

上述の噴霧式指紋検出用シアノアクリレート組成の最適化および製品化を当社にて進めた。主に硬化速度と液粘度および色材の濃度の最適化を進めた結果、低粘度かつ色材濃度高めが適していることが判明した。一方、硬化速度については、兵庫県警科捜研からの多孔質材料と通常表面の指紋検出を一つの製品で対応可能にしたいとの要望に対して検討を進めたが、最終的に両方を一つの液で対応することは困難と判断し、硬化速度遅めに調整した着色品(主剤)と、通常硬化速度のエチルシアノアクリレート(助剤)との二液型とし、それぞれの場合に対して所定の比率で配合して使用することとなった。この場合、平滑面に対しては助剤を増量混合するという使用方法が推奨される。

シリコンオイルとスプレーに関しては、株式会社ピー・エス・インダストリーが担当することとなったため、当社担当のシアノアクリレート液の製品形態を図9に示す。

現在、既に株式会社ピー・エス・インダストリーから販売開始されており、日本国内のみでなく海外からも問い合わせが来ているとのことである。

5 おわりに

当社瞬間接着剤担当者は、日本国内各署の鑑識の方の問い合わせに対し技術協力を行うのが伝統となっており、いろいろな改良に携わってきた。当該技術は、昨年の本部長賞詞を受賞していることに加え、昨年末の日本法科学技術学会で発表されていることから、鑑識分野で注目され問い合わせも日々多くなってきている。

接着用途で新たな可能性を探るのは日常の業務の中で当然のことであるが、接着以外の用途についても幅広く取り組んでいきたいと思うと同時に、公共の利益という視点も持ち続け、より世の人々の幸せに貢献していきたい。

引用文献

- 1) Oden S, Von Hofsten B, *Nature*, **173**, 449 (1954).
- 2) Wilkinson D, *Folensic Sci. Int.*, **109**, 87 (2000).
- 3) Mashiko K, Motojima K, *J. Folensic Ident.*, **41**, 429 (1991).
- 4) Amanda M. Boddiss, David A. Russel, *Anal. Method*, **3**, 519 (2011).
- 5) Effendi Widjaja, *Analyst*, **134**, 769 (2009).
- 6) Wang YF, Yang RQ, Wang YJ, Shi ZX, Liu JJ, *Forensic Sci. Int.*, **185**, 96 (2009).
- 7) Giseop Kwak, Wang-Eun Lee, Wi-Han Kimb, Ho Leeb, *Chem. Commun.*, **2009**, 2112.

-
- 8) Meiqin Zhang, Andy Becue, Michel Prudent, Christophe Champod, Hubert H. Girault, *Chem. Commun.*, **2007**, 3948.
 - 9) Joanna S Daya, Howell G.M Edwardsa, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **60**(8-9),1725-1730 (2004).
 - 10) M. Abdelhamid, F.J. Fortes, M. A. Harith J. J. Laserna, *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**(7), 1445 (2011).
 - 11) Ardis, A.E., U. S. Patent 2467926 (1949).
 - 12) Ardis, A.E., U. S. Patent 2467927 (1949).
 - 13) H.W. Coover, Jr., J.M. McIntire "Handbook of Adhesives", Van Nostrand Reinhold Company (1962), p.569.
 - 14) 大橋九万雄, 伊藤博夫, 米沢正次: 工業材料, 3 (1963).
 - 15) 各社技術資料.
 - 16) Stephen P. Wargacki, Linda A. Lewis, Mark D. Dadmun, *Journal of Forensic Sciences*, **52** (5), 1057 (2007).
 - 17) S.A. Haines, *Canadian Police News Magazine*, **22** (1982).
 - 18) I. Skeist, Handbook of Adhesives, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold Company, 1977.
 - 19) 下田修, 高津正久, 寺西宏悦, 大内幹雄, 法科学技術, **14**, 21 (2009).
 - 20) 特許 W02008044494 A1.
 - 21) 株式会社スカイサイエンス, ホームページ, <http://www.sky-go.com/>
 - 22) 株式会社ピー・エス・インダストリー, 会社概要, <http://www.psilttd.co.jp/jpn/index.htm>