

氏名	加藤 貴雄		
学位の種類	博士 (理学)		
学位記番号	総博甲第 1 1 1 号		
学位授与年月日	平成 2 8 年 9 月 2 6 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項		
文部科学省報告番号	甲第 5 7 9 号		
専攻名	マテリアル創成工学専攻		
学位論文題目	液体クロマトグラフィー/リニアイオントラップ型質量分析法を用いた有色ポリエステル単繊維中の染料種特定に関する研究 (Studies on Identification of Dyes in Colored Polyester Single Fibers Using Liquid Chromatography/Linear Ion Trap Mass Spectrometry)		
論文審査委員	主査	島根大学教授	半田 真
		島根大学教授	西垣内 寛
		島根大学教授	清家 泰
		島根大学教授	小俣 光司

論文内容の要旨

微細証拠物件の代表的なものとして、繊維が挙げられる。犯罪捜査において、衣類などから離脱した単繊維は、被疑者と被害者との接触により相手に付着したり、脱落して犯罪現場に遺留されることが多いので、被疑者と被害者との接触を証明するため、あるいは、犯罪現場と被疑者、被害者との関連を立証するために、きわめて重要な証拠試料となる。繊維の検査法としては、光学顕微鏡下における形態観察、顕微赤外分光分析などによる成分分析、顕微分光分析などによる色調分析結果を総合的に判断して識別している。特に色調を有する繊維では、染料由来の情報が識別に大きく貢献するため、顕微分光光度法 (MSP) による非破壊分析法のほか、抽出した染料成分の薄層クロマトグラフィー (TLC)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) および液体クロマトグラフィー (LC/MS) の有効性について多くの報告がなされている。現在、主に非破壊検査である MSP を用いて繊維の色調評価は行われているが、近年、使用染料そのものの質量に関連するイオンを指標にした LC/MS は、識別能力を上げる有効なツールとして注目されている。しかし、破壊検査であるリスクと、LC に搭載のフォトダイオードアレイ (DAD) 検出が分析対象である染料のモル吸光度係数 (ϵ) 及び検出量的な制限により困難な場合があること、エレクトロスプレーイオン化法に特徴とされるソフトなイオン化法のためにフラグメントイオンが得にくく、定性能力が劣る場合があること、更に、染料種の特정에不可欠なデータベースの構築する上で、入力ファクターが少ないことなどの問題点が挙げられる。化学繊維の中でもポリエステル繊維は優れた強度、扱いやすさなどの理由から最も生産量が多く、年を追って増加傾向にあり、衣服やインテリア、産業資材など様々な用途に使用されている。更に、この繊維の染色に用いられる分散染料は多種の構造を有するものが市場に出回っていることから、繊維検査においてポリエステル繊維を分析対象として遭遇する機会は多いものと考えられ、この繊維に染色されている分散染料がポリエステル繊維の識別の有効な指標となることが考えられる。

よって、本研究では、高感度な分析が可能であり、イオントラップ質量分析から得られる MS^n により信頼性の高いデータベース構築が期待される液体クロマトグラフィニアイオントラップ型タンデム質量分析 (LC/LIT- MS^n) を用いて、ポリエステル繊維に染色される分散染料分析法の開発を試みた。また、単繊維 (長さ 5mm) に染色されている極微量な分散染料の抽出法を検討し、染料種を特定することを目的として研究を行った。その結果については、以下の (1) ~ (3) に要約される。

(1) 標品分散染料 53 種は、いずれも $[M+H]^+$ イオンとして高感度に検出された。DAD 情報である λ_{max} 、プリカーサーイオン及び安定した MS^2 、 MS^3 及び保持時間を付属のソフトウェアに登録することにより定性能力が高く、信頼性の高い染料データベースが構築できた。分散染料 53 種の一斉分析を行ったところ、LC による完全なピーク分離はできなかったが、50 種の染料が自動的に検出され MS^2 、 MS^3 を取得することができ、検出能力の高さを示した。また、DAD 情報が期待できない染料 (微量またはモル吸光度係数 ϵ が小さい染料) についても得られる MS^2 、 MS^3 の各スペクトルから確度の高い染料の特定が可能となった。ジアゾ化して他の芳香族化合物にカップリングさせてアゾ系染料を合成する際、発色団 (例 $-NO_2$ 、 CO 、 $N=N$) 及び助色団 (例、 $-OH$ 、 $-OR$ 、 $-NR_2$) などの官能基の欠落や過剰付与などで生じた副産物が 11 種の標準染料において検出された。主成分が同じ染料間でもメーカー間で副産物が異なる組合せが存在することから、メーカー推定の観点からも、公定染料に加えて副産物も分析及び比較の対象とすべきである。

(2) 次に、標準分散染料 9 種及び 9 種で染色された標準布地 (ポリエステル繊維) を用いて、繊維からの染料抽出法を開発するとともに、液体クロマトグラフィニアイオントラップ型タンデム質量分析 (LC/LIT- MS^n) を用いた抽出染料の分析への適用性について検討した。繊維からの染料の抽出溶媒は、ジメチルホルムアミド (DMF) が適しており、新たに考案した抽出法 (遠心濾過法) は、容易に繊維と染色染料を分離でき、効率よく染料抽出物を得ることができた。本研究で用いた標品分散染料 9 種の各染料の DAD による検出限界 (LOD) は、500-1750 pg であったが、各染料のプロトン付加イオン (プリカーサーイオン) 及びそのプロダクトイオンを選択イオンとして用いた SRM 法による検出限界 (LOD) は、1~15 pg であり、単繊維 (長さ 5 mm) に染色の分散染料の検出に十分な感度を有する装置と判断された。ポリエステル繊維から抽出された染料は、いずれも $[M+H]^+$ としてイオン化され、繊維の染色に用いられた標準染料と同様の分析結果 (保持時間、 MS^2 、 MS^3 、 λ_{max}) を示した。染料抽出法を含む本手法を単繊維 (長さ 5mm) に適用したところ、分散染料のデータベースを用いた自動検索により、いずれの単繊維からも MS^2 、 MS^3 の取得により染色染料を特定することが可能となった。

(3) 本手法を検証するために、実際に市販されているポリエステル製の黒色手袋 50 点を収集して、本手法により黒色ポリエステル繊維に染色された分散染料を特定したところ、30 種類の分散染料が確認された。単一分子の黒色染料は確認されず、いずれも各種色調の分散染料を少ないもので 2 種類、多いもので 8 種のものの混合物として検出された。また、Disperse Violet 93:1、Disperse Orange 288、Disperse Blue 291:1、Unknown (Disperse Blue 291:1 の Br を Cl に置換したものと推定) の 4 種の分散染料が頻度良く使用されており、全体の 8 割の手袋に使用されていた。単繊維の色調評価法として非破壊検査法である MSP で比較した場合、50 種類の試料に対する 1225 通りの組み合わせのうち、1175 組が識別可

能、50組が識別困難（識別率：95.9%）であったが、更にLC/LIT-MSⁿによる染料分析法を組み合わせることにより、識別困難な組み合わせは10組に減少し識別精度の向上（識別率：99.2%）が認められた。従って、混合染料の定量性を簡易に反映するMSPによる検査の後、本方法を組み合わせることが黒色ポリエステル繊維の識別法として有効であることが明らかとなった。

以上の結果から、本手法によりポリエステル単繊維（長さ約5 mm）に染色されている分散染料を効率よく抽出し、染料種を特定することが可能となった。本手法は、MSPを用いた有色ポリエステル繊維間の異同識別の精度を高いものとするだけでなく、現場遺留の微細物件（単繊維）からの使用染料特定法としても有効な手法と確認された。検出された分散染料からの製造メーカー及びポリエステル製品の推定の可能性を考慮すると、本研究の成果は捜査情報として多大な貢献を及ぼすものと期待される。

論文審査結果の要旨

犯罪捜査において、衣類などから離脱した単繊維は、被疑者と被害者との接触により相手に付着したり、脱落して犯罪現場に遺留されることが多いので、被疑者と被害者の接触を証明するため、あるいは、犯罪現場と被疑者、被害者との関連を立証するために、きわめて重要な証拠試料となる。特にポリエステル繊維は化学繊維の中でも生産量が最も多く、染色に用いられる分散染料の種類も豊富なことから、有色ポリエステル繊維を証拠資料として取り扱う機会は、今後も増加するものと考えられる。有色ポリエステル繊維の色調検査には、顕微分光光度法（MSP）による非破壊分析法がこれまで主に使用されているが、テレフタレート芳香環に起因する強い吸収（240–310 nm）により染料識別に有用な識別指標となる紫外領域のスペクトルが解析データとして用いられず、識別精度に問題点がある。よって、分光法に代わる新たな分散染料種の検査法の開発が必要とされる。

本論文研究は、高感度の分析が可能なイオントラップ質量分析から得られるMSⁿにより信頼性の高いデータベース構築が期待される液体クロマトグラフィニアイオントラップ型タンデム質量分析（LC/LIT-MSⁿ）を用いた分散染料分析法の確立、および単繊維（長さ5 mm）に染色されている極微量な分散染料の抽出法を検討し、染料種を特定することを目的としている。

まず、標品分散染料53種についてLC/LIT-MSⁿを用いた分析で、いずれも[M+H]⁺イオンとして高感度に検出し、DAD（フォトダイオードアレイ）情報である λ_{\max} 、プリカーサーイオンおよびMS²、MS³と保持時間を、付属のソフトウェアに登録することにより定性能力が高く、信頼性の高い、染料データベースを構築している。

次に、標準分散染料9種および9種で染色された標準布地（ポリエステル繊維）を用いて、LC/LIT-MSⁿの抽出染料分析への適用性について検討・確認し、繊維からの染料の抽出溶媒は、ジメチルホルムアミド（DMF）が適しており、新たに考案した抽出法（遠心濾過法）で、容易に繊維と染色染料を分離できることを確認している。また、標品分散染料9種のDADによる検出限界（LOD）は、500–1750 pgであったが、プロトン付加イオン（プリカーサーイオン）およびそのプロダクトイオンを選択イオンとして用いたSRM法による検出限界（LOD）は1~15 pgと、単繊維（長さ5 mm）に染色された分散染料の検出に、LC/LIT-MSⁿは十分感度を有していると判断している。ポリエステル繊維から抽出された染料は、[M+H]⁺としてイオン化され、繊維の染色に用いられた標準染料と同様の分析結果（保持時間、MS²、MS³、 λ_{\max} ）であることも確認している。また、染料抽出法を含む本手法を単繊維（長さ5 mm）に適用し、分散染料のデータベースを用いた自動検索で、いずれの単繊維からもMS²、MS³の取得により染色染料を特定することが可能であることを示している。

さらに、市販のポリエステル製の黒色手袋50点を収集して、本手法により分析したところ、各手袋で、少ないもので2種、多いもので9種の分散染料が用いられており、合計で31種の

分散染料を検出している。Disperse Violet 93:1, Disperse Orange 288, Disperse Blue 291:1, Unknown (Disperse Blue 291:1 の Br を Cl に置換したものと推定) の 4 種の分散染料が、全体の 8 割の手袋に使用されており、MSP では、50 種類の試料に対する ${}_{50}C_2=1,225$ 通りの組み合わせのうち、1175 組が識別可能で、50 組が識別困難 (識別率: 95.9%) であったが、LC/LIT-MSⁿ による染料分析法を組み合わせると、識別困難な組み合わせは 10 組に減少し、識別精度が向上 (識別率: 99.2%) することを確認している。

以上の様に、本論文は、液体クロマトグラフィニアイオントラップ型タンデム質量分析 (LC/LIT-MSⁿ) を用いて、ポリエステル繊維に染色される分散染料を特定することを可能とし、有色ポリエステル繊維間の異同識別の精度を高いものとするだけでなく、現場遺留の微細物件 (単繊維) からの使用染料特定法としても有効な手法であることを確認しており、その研究成果は、博士 (理学) の学位に十分値すると審査全員で判断した。