

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：82706

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2019～2023

課題番号：19H05581・20K20485

研究課題名（和文）レーザー分光による放射性炭素測定法の開拓

研究課題名（英文）Development of Radiocarbon isotope detection by Laser Spectroscopy

研究代表者

坂井 三郎（Sakai, Saburo）

国立研究開発法人海洋研究開発機構・海洋機能利用部門（生物地球化学センター）・主任研究員

研究者番号：90359175

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,800,000円

研究成果の概要（和文）：本課題では最先端のレーザー分光技術にマイクロ加工技術を癒合して、基盤研究では挑戦が困難である「新しい ^{14}C の超高感度分光法」を開拓し、放射性炭素（ ^{14}C ）計測法のブレイクスルーを目指している。

本研究での最大の成果は、中赤外域をターゲットにした超小型ミラー構造について、高反射率の結果を得たことである。同時に、連続発振レーザーを電氣的にパルス化する仕組みを構築し、ガス検出のための一連の構造を完成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の学術的・社会的意義は、中赤外域をターゲットにした小型のミラー構造について高反射率の結果を得たことである。これまで近赤外域での技術であったが、本研究で初めて、中赤外域にその技術を拡大することができた点である。

研究成果の概要（英文）：This project aims to develop a "new ultra-sensitive ^{14}C spectroscopy" by combining the most advanced laser spectroscopy with micro-machining technology, which is difficult to challenge in basic research, and to achieve a breakthrough in radiocarbon (^{14}C) measurement methods.

The most significant achievement in this research is the high reflectivity results obtained for a small mirror structure targeting the mid-infrared region. At the same time, a mechanism for electrically pulsing a continuous oscillation laser was established, and a series of structures for gas detection was completed.

研究分野：生物地球化学

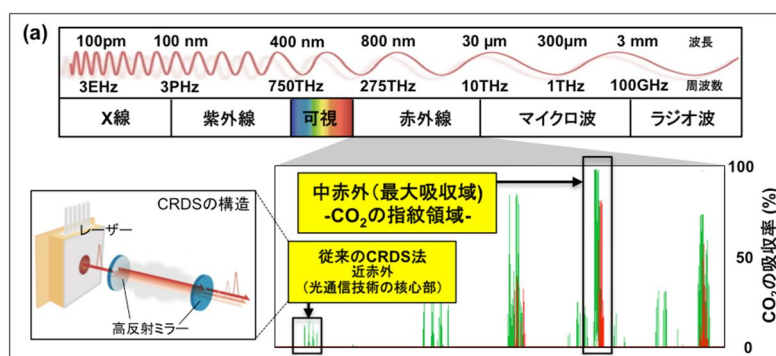
キーワード：レーザー分光 二酸化炭素 放射性同位体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

天然中に存在する放射性炭素 (^{14}C) は、大気上層で窒素原子 (^{14}N) の中性子捕獲によって生成される。生成後間もなく二酸化炭素に酸化され、対流圏下部にまでおりてきて、海洋や土壌、そして生物の中を縦横無尽に駆け巡る。およそ 5730 年の半減期を持つこの核種は、ベータ線を出していずれ再び ^{14}N へ戻っていく。現代の天然物中に ^{14}C は、安定な炭素 (^{12}C) に比べわずか 1 兆分の 1 しか含まれていない。この極微量の ^{14}C の精密計測を目指し、放射性炭素年代法を確立したウィラード・リビーがノーベル化学賞を受賞してから半世紀、放射性炭素濃度の計測は様々な分野で発展してきた。考古学、人類学、歴史学、地質学における年代決定に威力を発揮することはよく知られている。1970 年代以降、加速器質量分析計を用いて ^{14}C を直接測定する手法が実用化されてからは、必要な試料量がわずか 1mg と、 ^{14}C が改変する際に放出されるベータ線をカウントする従来法に比べ 4 桁も少なく、分析精度も測定時間も大幅に向上した。そのため、生態系の解析、海洋生物の動態やアルツハイマー病の研究にまで応用され、研究の裾野は益々広がりを見せている。2018 年現在、放射性炭素年代測定法のさらなる微量化の開発が進められており、「化合物レベル ^{14}C 年代法」など新展開が期待されている。しかし問題は、加速器が巨大であること、専属技術者が不可欠であること、加速器自体が極めて高額で、潤沢な研究資金を持つ研究機関でなければ手も足も出ないことである。残念ながら、この状況はリビーの時代から変わらない。

さて、21 世紀はフォトリクス (光科学) の時代と言われるように、近年の光計測技術の発展はめざましい。特に、半導体レーザーの技術革新は、様々な微量分子の精密計測に恩恵をもたらし、例えば二酸化炭素の安定同位体分子 (^{12}C , ^{13}C , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) のレーザー分光計測では、応募者により世界に先駆けて超高分解能扇型質量分析計を凌駕する高感度計測が達成された (Sakai et al., *Anal. Chem.*, 2017a; 2017b)。レーザー分光の利点は、ベンチトップで、商用電源を利用でき、構造がシンプル、かつ加速器質量分析計に比べて格段に安価でありながら、超高感度計測が可能なことである。もし、レーザー分光技術で ^{14}C 計測が実現できれば、小規模の研究施設でも計測可能となり、飛躍的に新しい研究の裾野を広げることができる。



2. 研究の目的

このような背景から、本課題では最先端のレーザー分光技術にマイクロ加工技術を癒合して、基盤研究では挑戦が困難である「新しい ^{14}C の超高感度分光法」を開拓し、放射性炭素 (^{14}C) 計測法のブレークスルーを目指す。

3. 研究の方法

本課題で採用する基本原理はキャビティリングダウン分光法 (CRDS: Cavity Ring Down Spectroscopy) である。CRDS は 2 つの鏡で構成したキャビティ内にレーザー光を閉じ込めることにより数 km の光路長 (長光路化) を可能とし、ガス導入時とブランク時の光強度減衰の差を検出することで、超高感度定量分析が行える (図(a))。CRDS は、光通信に用いられる近赤外領域での計測技術として、比較的安価な半導体レーザーをベースとして発展してきた。

しかし、 ^{14}C 計測に用いる CO_2 分子の最大吸収域は「中赤外域」である (図(a))。近年、ようやく中赤外の高出力・狭線幅の量子カスケードレーザー (QCL) が実用化され、中赤外域での CRDS の研究が報告されるようになってきた。実際、欧州の研究グループにより、中赤外 QCL レーザーを用いた CRDS による本格的な ^{14}C 計測が 2016 年に初めて試みられ、その可能性を示した (Galli et al., *Optica*, 3, 2016)。

本課題では、中赤外 (4.5 μm) 量子カスケードレーザーの採用し、マイクロ加工技術を駆使した超小型サンプルセルと超小型高反射ミラーを備えた精密ガス導入システムを開発し、これらを制御・解析するソフトウェアを構築する。

4. 研究成果

本研究での成果は、中赤外域をターゲットにした超小型のミラー構造について、高反射率の結果を得たことである。同時に、連続発振レーザーを電氣的にパルス化する仕組みを構築し、ガス検出のための一連の構造を完成することができた。分光システムに導入する二酸化炭素ガスについて、寒剤を用いないスターリングクーラー (電子冷却) による精密 CO_2 ガス精製ラインを採用

し(Sakai et al., *Anal. Chem.*, 2017a)、精密にサンプルガスを導入することを可能とした。今後、さらに本システムの精密化を目指す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Sakai Saburo, Otsuka Taiga, Matsuda Shinichi, Sakairi Yoshiyuki, Uchida Ryoma, Sugahara Kazunori, Kano Akihiro, Yang Danzhou	4. 巻 94
2. 論文標題 Subnanomolar Sensitive Stable Isotopic Determination in CO ₂ by Tunable Infrared Laser Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 6446 ~ 6450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.1c05458	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yanay Nitzan, Wang Zhennan, Dettman David L., Quade Jay, Huntington Katharine W., Schauer Andrew J., Nelson David D., McManus J. Barry, Thirumalai Kaustubh, Sakai Saburo, Rebaza Morillo Anna, Mallik Ananya	4. 巻 8
2. 論文標題 Rapid and precise measurement of carbonate clumped isotopes using laser spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abq0611	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Sakai Saburo, Otsuka Taiga, Matsuda Shinichi, Sakairi Yoshiyuki, Uchida Ryoma, Sugahara Kazunori, Kano Akihiro, Yang Danzhou	4. 巻 94
2. 論文標題 Subnanomolar Sensitive Stable Isotopic Determination in CO ₂ by Tunable Infrared Laser Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 6446-6450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.1c05458	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Luque Patricia Lastra, Sakai Saburo, Murua Hilario, Arrizabalaga Haritz	4. 巻 7
2. 論文標題 Protocol for Sampling Sequential Fin Spine Growth Intervals for Isotope Analysis in the Atlantic Bluefin Tuna	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Marine Science	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fmars.2020.588651	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Kawazu Masanori, Tawa Atsushi, Ishihara Taiki, Uematsu Yuki, Sakai Saburo	4. 巻 167
2. 論文標題 Discrimination of eastward trans-Pacific migration of the Pacific bluefin tuna <i>Thunnus orientalis</i> through otolith ^{13}C and ^{18}O analyses	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Marine Biology	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00227-020-03723-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 坂井三郎	4. 巻 2
2. 論文標題 炭酸塩の安定同位体レーザー吸収分光法の開拓	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ぶんせき	6. 最初と最後の頁 52-56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto Hironao, Kuroda Junichiro, Coccioni Rodolfo, Frontalini Fabrizio, Sakai Saburo, Ogawa Nanako O., Ohkouchi Naohiko	4. 巻 10
2. 論文標題 Marine O_s isotopic evidence for multiple volcanic episodes during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 1b	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-69505-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 坂井三郎	4. 巻 2
2. 論文標題 炭酸塩の安定同位体レーザー吸収分光法の開拓	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ぶんせき	6. 最初と最後の頁 52-56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wang Zhennan, Nelson David D., Dettman David L., McManus J. Barry, Quade Jay, Huntington Katharine W., Schauer Andrew J., Sakai Saburo	4. 巻 92
2. 論文標題 Rapid and Precise Analysis of Carbon Dioxide Clumped Isotopic Composition by Tunable Infrared Laser Differential Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 2034 ~ 2042
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.9b04466	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Nitzan Yanay, Zhennan Wang, David L. Dettman, Jay Quade, Katharine W. Huntington, Andrew J. Schauer, David D. Nelson, J. Barry McManus, Kaustubh Thirumalai, Mathieu Daron and Saburo Sakai
2. 発表標題 Rapid measurement of carbonate clumped isotopes using tunable infra-red laser spectroscopy
3. 学会等名 Goldshimidt 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Wang, Z, Yanay, N, Dettman, D., Quade, J., Huntington, K., Schauer, A., Nelson, D., McManus, J., Thirumalai, K. & Sakai, S
2. 発表標題 Carbonate clumped isotope calibration from 6 to 1100 °C using an isotope ratio laser spectrometer based on tunable infra-red laser spectroscop
3. 学会等名 10th International Symposium on Isotopomers (ISI) and 12th Isotopes Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 狩野彰宏・坂井三郎
2. 発表標題 中赤外線分光法を用いたCO2同位体種の超高感度分析とその古気候学への応用
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐久間杏樹・坂井三郎
2. 発表標題 中赤外レーザー分光システムを用いた17O存在度以上測定法の開発
3. 学会等名 環境史学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Nitzan Yanay, Zhennan Wang, David L. Dettman, Jay Quade, Katharine W. Huntington, Andrew J. Schauer, David D. Nelson, J. Barry McManus, Kaustubh Thirumalai, Mathieu Daeron and Saburo Sakai
2. 発表標題 Rapid measurement of carbonate clumped isotopes using tunable infra-red laser spectroscopy
3. 学会等名 Goldshimidt 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 5.Wang, Z., Yanay, N., Dettman, D., Quade, J., Huntington, K., Schauer, A., Nelson, D., McManus, J., Thirumalai, K. & Sakai, S.
2. 発表標題 Carbonate clumped isotope calibration from 6 to 1100 °C using an isotope ratio laser spectrometer based on tunable infra-red laser spectroscopy
3. 学会等名 10th International Symposium on Isotopomers (ISI) and 12th Isotopes Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Nitzan, Y., Wang, Z., Dettman, D.L., Quade, J., Huntington, K.W., Schauer, A.J., Nelson, D., McManus, J.B., Sakai, S
2. 発表標題 Calibrating the Carbonate Clumped Isotope Thermometer from 7 to 70 C by Automated Laser Spectroscopy
3. 学会等名 AGU Fall Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sowa, K., Hongo, C., Sakai, S., Yamaguchi, K.
2. 発表標題 Ecological responses of coral reef under different seawater conditions inferred from mid-Holocene coral reefs at the central Ryukyu Islands, Japan
3. 学会等名 International sclerochronology conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nishida, K., Sakamoto, T., Aono, T., Sakai, S., Ishimura
2. 発表標題 Microscale stable isotopic analytical system (MICAL3c) reveals high-resolution temperature history of fish otoliths
3. 学会等名 International sclerochronology conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nitzan, Y., Wang, Z., Dettman, D.L., Quade, J., Huntington, K.W., Schauer, A.J., Nelson, D., McManus, J.B., Sakai, S.
2. 発表標題 Calibrating the Carbonate Clumped Isotope Thermometer from 7 to 70C by Automated Laser Spectroscopy
3. 学会等名 AGU Fall Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂井三郎
2. 発表標題 中赤外レーザー分光技術を用いたCO2同位体種の超高感度分析とその古気候学への展望
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂井三郎
2. 発表標題 マイクロサンプリングと海洋の地球化学
3. 学会等名 日本地球化学会（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------