高感度レーザガスセンシング技術と同位体比分析応用

吉村 了行（よしむら りょうこう）†1 /神徳 正樹（こうとく まさき）†1
藤井 孝治（ふじい こうじ）†2 /阪本 匡（さかもと ただし）†2
界 義久（さかい よしひさ）†2

NTTフォトニクス研究所†1
NTT先端技術総合研究所†2

レーザガスセンシング技術は温室効果ガスの変動モニタなどさまざまな分野で使われている技術ですが，近年，同位体比分析への応用ができるようになり注目を集めています．同位体比にはモノの起源・由来に関するヒントが刻まれているので，これを利用すれば，食品の産地等の表示偽装を抑止する技術や地球温暖化防止のための温室効果ガスの排出源特定技術など，さまざまな社会的課題解決に寄与する技術の実現が期待されます．

レーザガスセンシング技術

地球温暖化・大気汚染防止などの環境保全や，安心・安全な社会の構築などの目的のため，二酸化炭素やメタンガスなどのさまざまなガスの種類や濃度を高速かつ高感度に測定する技術が強く望まれています．そこで近年，レーザガスセンシング技術[(1)]が注目されています．NTTフォトニクス研究所では，光通信用レーザ光源開発を通して蓄積してきた基盤技術を基に，各種の社会的課題解決の手段として用いられるガスセンシング用レーザ光源，およびその応用技術開発を推進しています．

レーザガスセンシング技術の基本的な動作原理を**図1**に示します．ガス分子はある特定の波長の光のエネルギーを吸収し分子振動する性質があります．ガス分子が吸収する光の波長は，離散的に複数ありますが，選択性が非常に高い，すなわち吸収する波長の幅が線のように狭いため吸収線と呼ばれています．この吸収線に波長を合わせたレーザ光源を準備し，その吸収線をまたぐようにレーザ光源の波長を変化させて，被測定ガス通過後の光強度を測定すると，図1のようにガスの吸収線の波長での光強度が小さくなります．吸収線の位置（波長）でガスの種類が，光強度の変化量でガスの濃度を知ることができます．これがレーザガスセンシング技術の基本的な動作原理です．

レーザガスセンシングの高感度化技術

レーザガスセンシング技術の利点の1つに，他の技術と比べて高感度であるということが挙げられます．ここでは，高感度化するために用いられる技術について説明します．

高感度化するための1つの方法は，**図2** ⓐのように，被測定ガス中を通るレーザ光の光路長Lを長くすることです．この方法は，オープンパスでの測定などの応用に対しては有効な場合も多いのですが，装置内にガスセルを設置する通常のガスセンシング装置に適用する場合，Lを長くすればするほど装置がとても大型になってしまうという問題があります．そのため，通常はせいぜい数10 cm～数m程度が限界になります．

そこで，装置サイズを抑えつつ高感度化を実現する手法として図2 ⓑのようなマルチパスセルを用いる方法があります．これは，被測定ガスが入ったセルに入射したレーザ光がセルの両端に配置されたミラー間を何度も多重反射を繰り返した後に出射し，受光器で光強度を測定するように設計されたものです．物理的なセル長は1 m以下

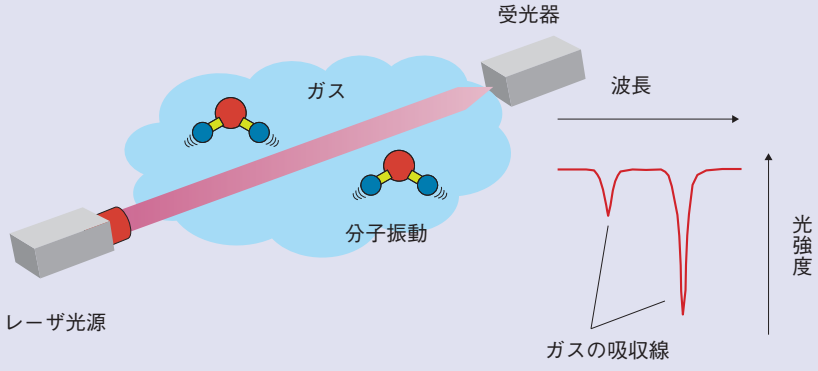


図1　レーザガスセンシング技術の動作原理

に抑えつつ，数10～数100回の多重反射により，数10～数100 m程度の非常に長い実効光路長を得ることができます．

飛躍的な高感度化技術として近年特に注目されている方法に，図2(c)に示すような共振器を用いる方法があります．キャビティリングダウン分光法（CRDS: Cavity Ring-Down Spectroscopy）[2]やキャビティ増強吸収分光法（CEAS: Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy）[3]がこれにあたります．この方法は，高反射ミラーを用いて光を共振させることにより，レーザ光をセル内に閉じ込めるという方法です．共振を利用することにより，光がミラー間を何千～何万回も往復したのと同等の効果を得ることができるため，実効光路長が数km以上という飛躍的な高感度化を実現することができます．

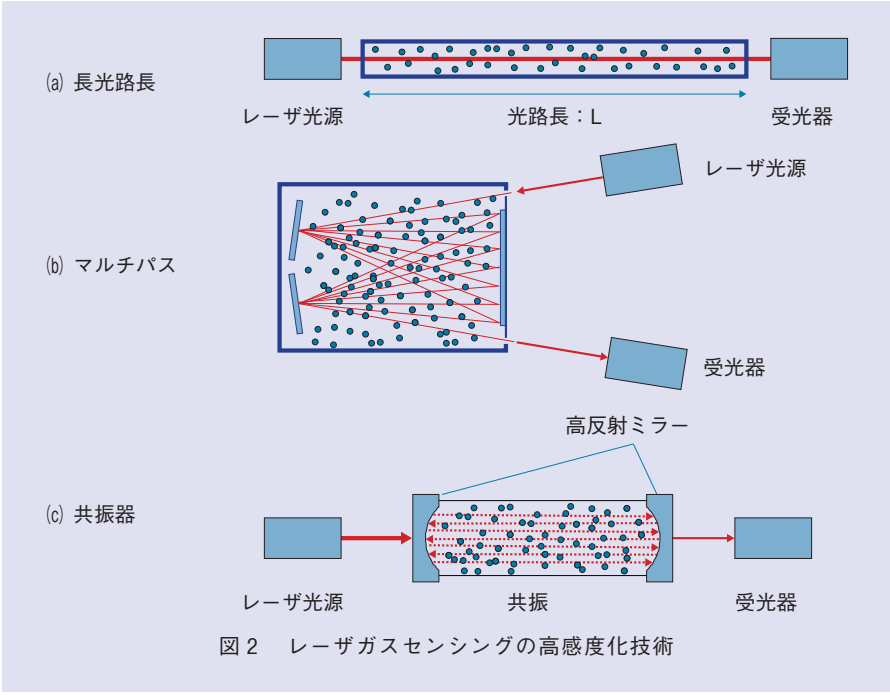


図2　レーザガスセンシングの高感度化技術

高感度レーザガスセンシング技術の代表的な応用例と同位体比分析への応用

NTTのレーザ技術が使われているレーザガスセンシング技術の応用例を**表1**に示します．このようにレーザガスセンシング技術はさまざまな分野で役立っています．

地球温暖化防止のための温室効果ガスモニタはその代表的な一例です．レーザガスセンシング技術は高速，高感度，高分解能であるうえに，従来法に比べ校正やメンテナンスの手間・コストが大幅に削減できるなどオペレーションの面でも利点を有するため，世界気象機関（WMO: World Meteorological Organization）や気象庁など，世界中の観測機関に採用され利用されています．

また，さまざまな作業環境の安全確保のための危険性ガス（有毒ガス，引火性ガス）のモニタも代表的な応用例です．レーザガスセンシング技術は，超高感度であるため危険性ガスの発生源が遠く離れていても検知することができます．そのため，油田や炭鉱等におけるフッ化水素や硫化水素などの有毒ガスやメタン等の引火性ガス検知などに利用されています．さらに，大型分析装置に匹敵する性能を有しつつも，比較的小型化が可能であるという利点を有するため，作業者が携帯可能なポータブルリモートメタンディテクタ[4]や，装置を自動車に搭載し，走行しながらガスを吸引・分析しガス漏れの有無を調べる車載式ガス漏れ検知システム[5]など，可搬性を活かした応用も実用化されており，ガス会社における点検作業などに利用されています．

また近年，前述したCRDSなどの高感度化技術の進歩により，同位体比分析に利用できる装置が開発され，さらなる注目を集めています．

表1　NTTのレーザ技術が使われているレーザガスセンシング技術の応用例

環境保全	・地球温暖化防止のための温室効果ガスのリアルタイム観測・排出量監視 ・公害防止のための煙道排ガスモニタ ・NOx削減のための脱硝プロセス制御のためのリアルタイムガスモニタ ・地球環境研究（水や炭素の循環，凍土からのメタン排出研究など）
作業環境の安全確保	・車載式ガス漏れ検知システム（パイプラインや市中ガス配管検査） ・ポータブルリモートメタンディテクタ ・油田，炭鉱，石油精製所等での危険性ガス（引火性ガス，有毒ガス）検知 ・火災検知器
各種産業分野	・火力発電所のボイラーなどの高効率化のための各種ガスのリアルタイムモニタ ・エンジン開発等のためのリアルタイムガスモニタ ・製鉄所，アルミ製錬所におけるプロセスガスモニタ ・半導体用プロセスガス中の残留水分等微量ガス分析
安心・安全，健康・医療	・食品・飲料などの産地，生産履歴などの分析・表示偽装抑止 ・呼気分析による医療診断（研究段階）

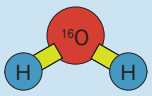
同位体比分析は，物質の起源に関する情報を判別・推定するために有用な技術であり，古くから地球科学，環境学，考古学などさまざまな分野で使われてきました．しかしながら従来は，同位体比質量分析法（IRMS: Isotope Ratio Mass Spectrometry）や核磁気共鳴分光法（NMR: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy）のような，大型で操作が複雑な計測装置を用いる必要があったため，応用拡大のネックとなっていました．小型で操作性，可搬性に優れた高感度レーザガスセンシング技術を用いた分析装置の登場により，より一層の応用拡大が期待されています．

水の同位体比分析と食品の産地判別等への応用

物質を形成する原子には，同じ元素でも同位体と呼ばれる質量数（原子の重さ）の異なる原子が存在することが知られています．ある物質中に含まれる同位体の比率を正確に測定すると，その物質の起源にかかわる情報を判別・推定できることが知られています．以下，水を例に挙げ具体的に説明します．

水の分子式はH_2Oです．つまり水分子は水素原子（H）2個と酸素原子（O）1個でできています．水素原子，酸素原子の基本的な質量数は1，16ですので，通常の水に含まれる大部分の水分子は質量数1の水素原子（H）2個と，質量数16の酸素原子（^{16}O）1個からなる$H_2{}^{16}O$という構造をしています．水素原子には質量数2の重水素（Dまたは^2Hと表記します）と呼ばれる同位体が，酸素原子には質量数18の酸素原子（^{18}O）が存在しますので，これらの同位体原子を含む水分子（$DH^{16}O$や$H_2{}^{18}O$）がごくわずかながら存在します（**表2**）．これらの水分子がどれだけ含まれるかは地理的情報と密接に関係していることが知られています[6]．$DH^{16}O$や$H_2{}^{18}O$は$H_2{}^{16}O$よりやや重い分子ですので，$DH^{16}O$や$H_2{}^{18}O$を含む比率が高い水は重い水，低い水は軽い水といえますが，地表に降る雨水は熱帯地域のような熱い地域ほど“重い水”の雨が，極地など寒冷な地域には“軽い水”の雪が降ることが知られています．河川の水や地下水はもちろんのこと，動物や植物もその地に降った雨水を取り入れて生育しますので，それらの酸素・水素同位体比はその地に降る雨水の同位体比となんらかの相関を生じます．これを利用すると，例えば食品や飲料の産地を判別・推定するための技術に応用できると期待されています．

表2　同位体を含む水分子

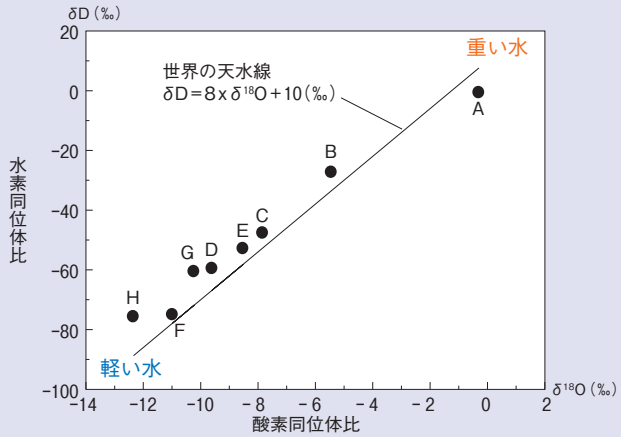
	軽い水 → 重い水		
分子構造			
分子式	$H_2{}^{16}O$	$HD^{16}O$	$H_2{}^{18}O$
分子量（重さ）	18	19	20
存在率（標準の水）	99.75%	0.02%	0.20%

高感度レーザガスセンシング技術を応用して開発された同位体比分析装置を用いて，日本国内のボトルウォーター7種，およびNTTフォトニクス研究所のある神奈川県厚木市の水道水の合計8種類の水の同位体比を測定した結果を**図3**(a)に示します．図3(b)はそれぞれの水の採水地の場所と緯度を示したものです．図3(a)の横軸は酸素同位体比$\delta^{18}O$，縦軸は水素同位体比δDを表します．$\delta^{18}O$，δDは下式で定義されます．

$$\delta X = (R_{試料}/R_{標準} - 1) \times 1000$$

ここでXは酸素，水素に対して，それぞれ^{18}O，Dを表し，Rはそれぞれの元素の同位体比，$^{18}O/^{16}O$，D/Hを表します．上式から分かるように同位体比δXは，標準試料の同位体比$R_{標準}$との差で定義され，通常は千分率（‰：パーミル）の単位で表記されます．酸素，水素の場合は，国際原子力機関（IAEA: International Atomic Energy Agency）により国際標準試料として指定されている標準平均海水（VSMOW: Vienna Standard Mean Ocean Water）が通常は標準試料として用いられます．また，図3(a)の直線は，世界の天水線（Global Meteoric Water Line）と呼ばれるもので，世界の降水に関する平均的な$\delta^{18}O$とδDの関係を示しています．

測定したAとBはともに沖縄県久米島の水ですが，大きな違いがあります．Aは海洋深層水，Bは陸上の水源から採取した湧水です．酸素，水素同位体比の標準試料であるVSMOWは文字どおり平均的な海水の値を標準として定められたものですので，海洋深層水Aの酸素，水素同位体比（$\delta^{18}O$，δD）はほぼ0になります．B～Hは，採水地の緯度が低い順に記号を付けたものですが，おおよそ採水地が高緯度になるほど同位体比は小さくなる，すなわち軽い水になっていることが分かります．Dの徳島県竜ヶ岳とFの山梨県白州の値が例外的に緯度の順にはなっていません．これはこれらの水源地が他



(a) 日本国内の水の酸素・水素同位体比

(b) 測定した水の採水地

図3　日本国内の水の同位体比測定

の水源に比べ標高が高いことが影響していると考えられます．

雨水の同位体比が地理的条件と関連するのは,軽い水分子の方が重い水分子よりも蒸発して気体になりやすく，凝結して水に戻りにくいという化学的性質に起因しています．そのため，大気中を漂う水蒸気は海の水よりも軽くなり，その軽い水蒸気の中の比較的重い成分が先に赤道に近い温暖な地方で雨となり，ますます軽くなった水蒸気が寒冷地に移動して軽い雨を降らせるというように説明されます．

上記の結果から分かるように，水の酸素，水素同位体比は水源地の緯度，標高等の地理的条件と密接に関係しており，この性質を利用すれば，同位体比から水の産地を判別・推定することができると考えられます．また，水の同位体比はその地の水を取り入れて生育した動物，植物を構成する物質に影響を及ぼしますので，同位体比分析技術は，果物などの農産物や乳製品など畜産物など，さまざまな食品の産地判別への応用が検討されています．

食品を形成する物質には，酸素，水素以外にも炭素や窒素等の元素も多く含まれていますので，これらの同位体比を測定することにより，判別の精度を高める方法も検討されています．例えば，炭素同位体比（$\delta^{13}C$）は，植物の種類や生育した環境要因，動物の場合は餌の種類などを反映することが知られており，食品の種類によっては有効な産地判別の判断材料となります．

今後の展開

本稿では，食品の産地判別に焦点をあてて紹介しましたが，同位体比分析はほかにも，食品の製法・生産履歴に関する検査（果汁や蜂蜜への糖添加判別，ストレートおよび濃縮還元果汁の判別等）や，二酸化炭素などの温室効果ガスの発生源(化石燃料,バイオマス,生物呼吸等）の判別など，食の安全や地球環境保全等に寄与するさまざまな分野への応用が期待されています．NTTフォトニクス研究所では，今後も光源の開発から応用技術の開拓まで，社会的課題解決に寄与する研究開発を推進していきたいと考えています．

■参考文献

(1) 近藤・遊部・大橋：“センシング用レーザ光源の研究開発,” NTT技術ジャーナル，Vol.21，No.2，pp.8-11，2009.
(2) A. O'Keefe and D. A. G. Deacon: “Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources,” Rev. Sci. Instrum., Vol.59, No.12, pp.2544-2551, 1988.
(3) H. R. Barry, L. Corner, G. Hancock, R. Peverall, and G. A. D. Ritchie: “Cavity-enhanced absorption spectroscopy of methane at 1.73 μm,” Chem. Phys. Lett., Vol.333, No.3-4, pp.285-289, 2001.
(4) M. B. Frish, R. T. Wainner, J. Stafford-Evans, B. D. Green, M. G. Allen, S. Chancey, J. Rutherford, G. Midgley, and P. Wehnert: “Standoff Sensing of Natural Gas Leaks: Evolution of the Remote Methane Leak Detector (RMLD),” CLEO/QELS 2005, Baltimore, U.S.A., May 2005.
(5) http://www.edf.org/energy/innovation/gas-leak-detection-innovation
(6) http://www.waterisotopes.org/

（左から）神徳　正樹/ 阪本　匡/
吉村　了行/ 界　義久/
藤井　孝治

NTTが開発した半導体レーザ技術は，通信分野のみならず，地球環境保全や公害防止，作業環境の安全確保などさまざまな分野で使用されています．今後も，社会貢献に寄与できるよう研究開発を進めていきたいと考えています．

◆問い合わせ先

NTTフォトニクス研究所
フォトニクスデバイス研究部
TEL　046-240-3152
FAX　046-240-4301
E-mail　yoshimura.ryoko@lab.ntt.co.jp