

[04]農産物の遅延発光（DLE）とその品質評価・選別への利用

中司, 敬

<https://doi.org/10.15017/13930>

出版情報：九州大学農学部農場報告. 4, pp.1-80, 1984-03-30. 九州大学農学部附属農場
バージョン：
権利関係：



第1章 DLEの発現機構と利用特性

1 用語の定義

本研究で取り上げる農産物の“遅延発光”ということばが何を意味するのか明確に定義しておく必要がある。農業機械学あるいは農産機械学領域での応用という立場から考えれば、光ルミネセンスの一現象として、その現象自体に重要な意味があるのであって、遅延発光の厳密な定義は第二義的な意味をもつに過ぎないともいえる。しかし、当該領域ではこれまでなじみの薄かった用語であり、最近ようやく農産物の光学的性質の研究者の間で定着してきたとはいえ、なお用法に混乱の恐れがあるために、本論文で使用した“遅延発光”の意味と内容を明示しておかなければならない。それにはまず、光ルミネセンスに関する“けい光”，“りん光”などの用語が年代により分野によりどのような意味で使用されたかを整理しておく必要がある。安積³¹⁾、渡辺³²⁾、早川³³⁾らに基づけば以下のようにまとめられる。

1.1 “けい光”，“りん光”の古典的な定義

“けい光”は励起光を照射している間だけ光り、励起を止めれば瞬間的に減衰する光である。一方、“りん光”は励起光を遮断した後もしばらく光り続ける減衰の長い光である。この定義は1930年頃まで続いた。日常生活では現在も用いられている。この場合、発光の有無は目視による判定であり、観測手段として目が唯一のものであった時代にはこの定義で十分であった。しかし、光電測光が開発され、測定精度が向上すると、あらゆる発光は瞬間的に減衰するものではなく、種々の物質の測定によって、減衰時間は 10^{-10} 秒（あるいはそれ以下）から10秒のオーダーまでほとんど連続的に存在することが明らかとなり、減衰時間の長短から“けい光”と“りん光”を区別することは適当でなくなった。

1.2 発光機構からの定義

1940年頃からは“けい光”，“りん光”を発光の機構から定義するようになった。すなわち、発光に関係する電子準位、遷移あるいは電子過程によって分類した。しかし、今度は研究分野によって定義が異なるようになり、用法の違いによる混乱が生じた。

(1) 原子気体、無機結晶の発光

“けい光”はある励起状態から直接発光するものであり、“りん光”はある励起状態から、一旦、準安定な他の励起状態へ落ち込んだ後、元の励起状態に再励起されてから発光するものである。また、“けい光”のなかで遷移が禁制であるために発光に時間がかかり、寿命の長いものを“おそいけい光”として区別する。この定義では“けい光”と“りん光”とは、元来同一の遷移であるから、発光スペクトルの波長や形は当然同じものとなる。励起エネルギーが原子間を移動した後に発光が生ずる場合には、“おそいけい光”となる場合もあり、スペクトルが異なることもある。

原子の気体を対象とする分野と無機物の結晶を対象とする分野とでは、厳密には定義に差異があり、とくに“おそいけい光”については用法が若干異なるがここでは触れない。

(2) 有機物の発光

Lewis と Kasha³⁴⁾ が原子気体や無機結晶の発光と多少異なった定義を与え、その主要な部分が現在で

は一般化した。すなわち、 π 電子系有機化合物について、“けい光”はスピン多重度の同じ電子状態間の遷移により発光するものであり、“りん光”はスピン多重度の異なる電子状態間の遷移による発光である。一般には、“けい光”、“りん光”の始状態はそれぞれ励起一重項の第一励起準位、励起三重項の第一励起準位であるから、両者は異なった発光スペクトルを有し、“りん光”のほうが長波長側に現われる。

1.3 用語の混乱

基礎的な研究分野における定義の違いによって、境界領域あるいは発光の利用研究を主とする分野では用法の混乱が生じた。たとえば、有機物で定義した“りん光”は、無機結晶で定義した“けい光”であり、“おそいけい光”と称されたこともある。スピン多重度からみれば原子気体で用いる“けい光”には有機物で用いる“りん光”に相当するものもある。また、有機物でいう“遅延けい光(後述)”のなかには、有機物の研究者でさえ一時期に“ α -りん光”と呼んだものもあり、これは現在では“遅延熱けい光”と称されている。また、別の“遅延けい光”には無機物の研究者からみれば“りん光”そのものである場合もある。

一方、発光の現象からみた分類にも混乱がある。りん光、けい光などを総称して Light emission (あるいは単に Emission) という用語が用いられるが、Delayed light emission となると二つの意味がある。一つは光生物学、とくに光合成の研究領域で用いられる“遅延発光”で、緑色植物体あるいは単離クロロプラストに光励起を与えた後の時間の長い残光である。近年では、“遅延けい光 (Delayed fluorescence)”とも称されている。

他の一つは応用の領域で使用される“遅延発光”で、広義の意味を有するものである。すなわち、Light emission のなかで、光励起の後、遅延した発光として観測されるものが Delayed light emission である。したがって、これは前者の“遅延発光”も含むものである。ちなみに、Jacob ら¹⁵⁾は ASAE (米国農業工学会) において基本的には後者の意味で“遅延発光”ということばを用いているが、彼らにおいても若干の混同が見受けられる。

1.4 本研究における定義

本研究では、発光の発現機構を論ずる場合には有機物の発光の定義によるものとする。“遅延発光”については応用の立場から定義を加える。以下に用語の定義を整理した。

- (1) けい光 励起一重項の最低振動準位から基底状態へ遷移するときに生ずる発光。
- (2) りん光 スピン多重度の異なる状態間、通常は励起三重項の最低振動準位から一重項の基底状態へ遷移するときに生ずる発光。
- (3) 遅延けい光 何らかの理由で遅れて生成された励起一重項の最低振動準位から基底状態へ遷移するときの発光。すなわち、発光スペクトルはけい光と同一であるが、顕著な残光となる。これは発現機構によって3つに大別される。
 - ① 光励起すると分子が陽イオンと電子に解離し、一旦溶媒中に捕捉された電子が陽イオンと再結合して励起一重項状態となり、基底状態に遷移するときに放出されるけい光。
 - ② 励起三重項状態から熱によって励起一重項状態に再励起され、基底状態に遷移するときに放出されるけい光。最近では遅延熱けい光と称される。
 - ③ 三重項—三重項消滅に基づくけい光。すなわち、励起三重項の分子2つが相互作用によって

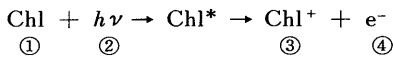
一つは基底状態に失活するが、他の一つは励起一重項に励起され、その後、基底状態に遷移するときに放出するけい光。この型の遅延けい光は適当な条件下では非常に多くの物質について観測されている。

(4) 遅延発光 光励起の後、遅延して生ずるEmissionを総称する。ただし、本論文では、クロロプラストのクロロフィルによる遅延発光と同程度のオーダーの発光時間をもつEmissionを扱う。Jacobらと同様にDelayed light emissionを以下ではDLEと称する。

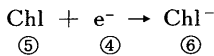
2 DLEの発現機構

Strehler, Arnold³⁵⁾は、クロレラや高等植物のクロロプラストに光照射(励起)を行うと、光遮断の後も数分ないし数十分にもおよぶ微弱な発光現象のあることを見出した。この現象がクロロプラストのクロロフィルによるDLEである。クロロプラストのシラコイド膜に結合したクロロフィルはDLEを呈するが、抽出したクロロフィルはDLEを示さない。DLEの発現機構は、クロロフィル分子の三重項—三重項消滅による遅延けい光であるとする研究者もある³⁶⁾が、一般には次のように要約される³⁷⁾

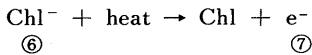
励起光エネルギー②がクロロフィル分子①をイオン化し③、自由電子④を生ぜしめる：



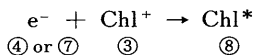
場合によっては、自由電子④は他のクロロフィル分子⑤に捕捉される⑥：



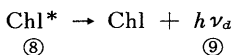
しかし、⑥は熱励起され、自由電子⑦を放出する：



自由電子④あるいは⑦とクロロフィルの正イオン③とが再結合し、励起一重項状態のクロロフィル⑧が生成される：



励起一重項状態の最低レベルにあるクロロフィル⑧からDelayed light⑨を放出する：



ここで、*は励起状態を示す。Stokesの法則によって、DLEは励起光に比べ、波長が長くなる。

本研究では対象としたいいくつかの農産物について、それぞれ研究のはじめのほうでDLEの発光スペクトルを求め、果菜・果実および茶生葉についてはクロロプラストのクロロフィルによるDLEであることを確認した。しかし、荒茶についてはそのDLEがいかなる成分物質によるのか判明しなかったので、発現機構も明らかでない。

3 利用特性

DLEの利用特性として以下の点をあげることができる。

- (1) DLEは直接関与する物質の吸収スペクトルの吸収帯の波長であればどの波長の光で励起しても生ずる。したがって、励起光源はDLEに関与する物質の吸収帯を一部分でも含むスペクトルをもつものであればよいので、光源を広い範囲から選択できる。
- (2) 物質に固有な励起波長と発光波長を有し、両者は異なる波長であるので、光透過法、光反射法よりも特定な物質について選択性にすぐれている。
- (3) 物質から放出される発光強度を測定するのであるから、透過法、反射法に比べて微量の定量が可能である。Chen, Fridley³⁸⁾ はネーブルオレンジの熟度について、クロロフィル含量の低くなる収穫後期にはDLE法が反射法よりも熟度判定に相当であることを述べている。DLE測定条件の詳細が明確ではないが、おそらく、これはDLEの特性によるものと考えられる。
- (4) 光照射(励起)とDLE検出を時間的・空間的にずらすことができる。したがって、装置化する場合に測定部のレイアウトが容易となる。
- (5) 光源などの外部からの迷光を防ぐことが容易である。透過法では光が試料の周囲からもれて検出器に入りやすい。この影響を除去するには、試料を保持するための複雑な機構が必要である³⁹⁾ が、DLE法ではその必要がなく、測定機構を簡略化できる。
- (6) 試料の鏡面反射に影響されない。鏡面反射は試料内部の物質に固有な光吸収とは無関係である。反射法では試料の鏡面反射をいかに抑えるかが重要な点である⁴⁰⁾ DLE法は試料からの発光を測定するものであるから、本質的に鏡面反射には無関係である。

クロロプラストのクロロフィルによるDLEについてはさらに次の利用特性があげられる。

- (7) DLEは励起光強度に対して光飽和性があるので、励起光強度は一定値以上であれば十分であり、安定性の制約を受けない。すなわち、(1)とあわせて、光源の強さと種類の選択が拡げられる。
- (8) クロロフィルによるけい光の影響がない。DLE法はクロロフィルの遅延けい光を測定するものであるから、これは自明のことであるが、透過法ではけい光の影響によってOD値に25%もの誤差を生ずる場合がある³⁹⁾

DLEの利用特性をけい光分析の利用特性と比較すれば、上記(1)~(3)は共通の特性といえる。しかし、農産物のような半透明もしくは不透明な試料では、けい光の測定がかなり困難であるのに対して、DLEは(4), (5)の特性を有するために測定は容易である。

ところで、DLEには利用上、不利な点もいくつかある。これに関しては具体的な実験結果に考察を加えて結言で論ずる。