

[Technical Brief]

LED を用いたワイン製造管理用比色計の開発

奥田 徹¹・鈴木保任²・山村 憲太朗¹・斉藤 史恵¹・久本 雅嗣¹¹ 山梨大学大学院医学工学総合研究部附属ワイン科学研究センター 〒400-0005 山梨県甲府市北新1丁目13-1² 山梨大学大学院医学工学総合研究部生命環境学域生命環境学系 〒400-8510 山梨県甲府市武田4丁目4-37

Development of LED Spectrophotometer for Winemaking

Tohru OKUDA¹, Yasutada SUZUKI², Kentaro YAMAMURA¹, Fumie SAITO¹, and Masashi HISAMOTO¹¹ The Institute of Enology and Viticulture, University of Yamanashi, 13-1 Kitashin-1-chome, Kofu, Yamanashi 400-0005, Japan² Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi, 4-37

Takeda-4-chome, Kofu, Yamanashi 400-8510, Japan

A spectrophotometer for winemaking was developed using LED as source of light. Wine color analysis, Folin-Ciocalteu method for polyphenol analysis, bovine serum albumin-precipitation method for proanthocyanidin analysis, *o*-phthalaldehyde/N-acetyl-L-cysteine method for yeast assimilable nitrogenous compounds (NOPA) analysis, turbidity were selected as useful analysis for winemaking. The wavelengths that are necessary for used in these methods on winemaking were investigated here. For NOPA analysis, only 335 nm was able to use as light source. For the other 4 methods, 3 LED (420, 510, and 620-630 nm) can utilize as light source with high correlation coefficients (R^2) of more than 0.9. LEDs can be adapted to very stable and cheap light sources of spectrophotometer for winemaking.

Key words: Spectrophotometer, color, LED

緒言

日本でワインを製造する場合、法規上分析が必要となる項目は果汁の比重とアルコールだけであり、これらの測定は安価な装置で可能である。また、ワインの酸化や微生物による汚染を防御するために、亜硫酸を添加する場合があるが、この測定も比較的安価な装置で可能である。

しかし、高品質なワインを再現性良く製造するためには、そのほかにいくつかの重要な測定項目がある。たとえば、滴定酸度、pH や資化性窒素濃度、濁度や色

調などがこれに該当する。さらに近年ではポリフェノールやアントシアニン、タンニン、リンゴ酸や乳酸、香りの前駆体の濃度などを測定することもある。これらの項目を測定することは、ワインの酒質を高め、また安定的に製造するために、今後ますます重要になると考えられる。滴定酸度や資化性窒素濃度は水酸化ナトリウムによる滴定で、また、pH は pH メーターにより比較的簡単に測定が可能であるが、それ以外の項目の測定には、濁度計や分光光度計、質量分析機など、非常に高価な機器が使用されるため、これらの項目の測定は世界的にもごく一部の大手ワイナリーでしか行われていない。

2013年7月8日受理

分光光度計は、一般に光源として重水素ランプとタングステンランプを装備し、プリズムあるいは回折格子で光源の光を分光することで単一波長とし、紫外光から可視光までの光の吸収を測定する装置である。様々な波長の光の吸収を測定できることから、汎用性が高く、様々な化合物の定量などに利用されている。しかし世界中に数えきれないワイナリーが存在するが、残念ながらほとんどのワイナリーでは、分光光度計を配備していない。これは分光光度計が高価であるためである。分光光度計が高価な理由は、1 nm 以下の精度で光を分光する必要があり、このための非常に精密な機構を備えるためであり、機器の価格は 60 万円から 200 万円である。近年は分析・データ解析用の PC を備える機器も多く、さらに高価になっている。しかし、ワイン製造に関する分析に必要な波長は限られており、必要な波長の光源さえ得られれば、波長を固定とすることで、高価な分光機構を備える必要はなく、安価な機器の製造が可能になる。また、光源に用いるランプを、安価で寿命の長い LED に変えることで、さらに機器自体を大幅に小型化することが可能になり、ワイン製造現場での品質管理なども可能になると考えた。

以上の事から本実験では、分光光度計の代用として、固定波長で比色測定を行う LED を光源とした比色計の開発を目的とした。LED を光源に用いる比色計は、1973 年に Flaschka ら (Flaschka et al., 1973) によって初めて開発された。初期の LED は、赤から近赤外線領域に限定されていたが、近年では青色 LED の開発 (Akasaki and Amano 1944) にとどまらず、紫外線領域の発光を有する LED も開発 (Taniyasu et al. 2006)、市販されている。発光波長領域の拡大と発光強度の増大に伴い、比色計あるいは光に基づくセンサーなどの光源として LED を用いる研究の報告も増加しており、多数の総説にまとめられている (Taib and Narayanaswamy 1995, Dasgupta et al. 2003, O' Toole and Diamond 2008)。Suzuki らは、LED を光源とした簡易比色計を開発した (Suzuki et al. 2004)。本装置は小型 (100 × 70 × 50 mm で 280 g) で、3 色の LED (630, 525, 470 nm) を装備し、これらの波長の発光を 60 msec の時間差をつけて行うことにより、2つの受光器で3色の吸収測定をほぼ同時に行うものである。先述の通り、現在では様々な波長の LED が市販されており、本装置の LED

光源を、ワイン製造管理の分析に適した波長のものに変更することで、安価なワイン製造管理のための比色計を作成できると考えた。しかし、紫外光を放射する LED はかなり高価なため、本実験では可視光の吸収を利用した実験だけを行った。すなわち、ワイン製造管理において重要であり、可視光の吸収により分析できる項目として、総フェノール濃度 (Folin Cioalteau 法)、色調 (ワインカラー)、濁度、プロアントシアニジン濃度 (Harbertson-Adams アッセイ)、資化性窒素濃度 (Nitrogen by *o*-Phthaldialdehyde (NOPA) 法) を選択した。LED から得られる波長は単一ではなく、20~50 nm 程度の幅がある。このため、単一波長が得られる一般的な分光光度計と比較した場合、ワインによるデータのばらつきが生じる可能性が考えられた。実際のサンプルで、適当な値が得られるかどうかは、LED の製品によって異なると考えられるが、誤差・ばらつきが小さくなる波長域を特定することが重要であると考えた。そこで、本実験では、分析に必要な波長を特定し、ワイン製造管理分野における LED 比色計の開発の可能性について検討した。

材料と方法

試薬と機器

Folin Cioalteau 溶液は和光純薬株式会社のものを用いた。その他の試薬は市販の特級品を用いた。分光光度計は日立 U-3010、pH メーターは Horiba F-54 を用いた。また濁度計として Hach 社 2100AN 型を使用した。

LED 比色計

LED 比色計は Suzuki の報告 (Suzuki et al., 2004) に従い、作成した。セルホルダーの形状は一部改変し、最大 8 波長までの測定ができるように加工した。使用した LED の波長は 357 nm (Roithner Laser Technik 社 XSL-355-3E)、392 nm (OptSupply 社 OSV4HA3A11A)、430 nm (Kingbright 社 L-934MBC)、470 nm (豊田合成 E1L31-EB0A2)、502 nm (スタンレー UC3803X)、572 nm (Osram 社 LG3341-KQ)、622 nm (Osram 社 LA3336-R1T2-1)、および 660 nm (Kingbright 社 L-934SRC-G) とした。最終的な比色計の大きさは 12.5 × 9 × 6 cm とし、直流 6V での使用 (AC 電源) とした (Figure 1)。

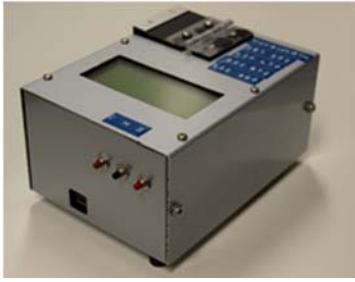


Fig. 1. Spectrophotometer with 8 LED as source light.

ワインおよび果汁試料

ワインは市販の赤または白ワイン 33 点を使用した。また、ブドウ果汁は山梨大学大学院医学工学総合研究部附属ワイン科学研究センターで栽培したメルロ、甲州、シャルドネ種のブドウおよび市販のデラウェア種ブドウから手動の圧搾機で調製した。濁度は遠心分離により適宜調整した。

ワインカラーの測定

ワイン試料を光路長 2 mm のガラス製キュベットに入れ測定し、得られた値を 5 倍し吸光度とした (横塚, 2000, Ribéreau-Gayon 2006)。

総フェノール濃度の測定 (フォーリン・シオカルト (FC) 法)

横塚の方法を用いたが、スケールは 1/10 に縮小して行った (Singleton and Rossi, 1965, 横塚 2000)。

プロアントシアニジンの測定 (Herbertson-Adams assay)

プロアントシアニジンの定量には、Herbertson らの方法 (Herbertson et al. 2002) を用いた。検量線はカテキンを用いて作成した。

資化性窒素濃度の定量 (NOPA 法)

Duke and Butzke の方法 (Dukes and Butzke 1998) を用いて、果汁中の一級アミノ酸を測定した。

濁度の測定

果汁の濁度を、濁度計を用いて測定した。濁度計は 400 ユニットのホルマジン標準液を用いて測定ごとに校正した。

有機酸濃度の測定 (BTB 発色法)

有機酸の定量は HPLC に用いられる BTB 法 (石川) を改変し以下の方法で行った。BTB 溶液 : エタノール 100 mL に BTB 15.6 mg を加え、攪拌し溶解させた。それを 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で pH を 7.0

に調整し、リン酸水素 2 ナトリウムを 1.34 g 加えた後、逆浸透水で 250 mL にメスアップした。試料を逆浸透水で 10~20 倍で希釈した。希釈した Sample 2.0 mL に BTB 溶液を 1.0 mL 加え、静かに攪拌した。10 分間静置した後、430 nm での吸光度を測定した。

結果と考察

LED を光源としたワイン用比色計を開発する場合、光源に用いる LED の選定が必要になる。今日、世界中で様々な波長をもつ LED が安価に販売されているが、その波長は様々であり、また、LED 光源は 20 nm 程度の発光波長の幅がある。これらの事から、ワイン製造に用いられる分析において、必要な波長の選定と、バンドの幅が与える影響について検討する必要がある。そこで、これらの点に留意し、下記の分析項目について実験を行った。

1. ワインカラー

赤ワインの色調として、ワインカラーの測定が一般的に行われている。本方法は 520 nm (赤色の指標) および 420 nm (褐色の指標) の吸収測定を基本とし、620 nm の測定をする場合もある。ワインカラーの測定は、ワインの「見た目」の指標として重要であるだけでなく、赤ワイン醸造における圧搾のタイミングなど、製造上の指標としての利用も考えられる。さらに、これらの値を組み合わせ、Color hue (赤ワインの酸化度の指標) や Color Intensity (色の濃さの指標) として、広く用いられている。まず、光源として適当な波長を選定するため、市販ワインの吸収波長のスキャンを行った (Fig. 2)。

国産赤ワインで代表的な 9 品種およびブレンドワインの吸収波長は、ワインによって異なり、520 nm 付近に極大吸収を持つものが多かった。また、410 nm から 430 nm 付近が比較的一定の吸収を持つワインも多かった。しかし、極大吸収が少なく 400 nm の方向に吸収が増加していくワインもあった。これらの違いが品種特性であるのか、熟成による影響であるかは、さらに検討が必要であるが、ワインの原料ブドウ品種をワインカラーから推定できる (奥田ら 2008) ことを考えると、品種による特性もあると考えられた。通常の赤色測定に用いられる波長域では、530 nm 付近は吸収が長波長側に向かって減少する位置にあり、530 nm よ

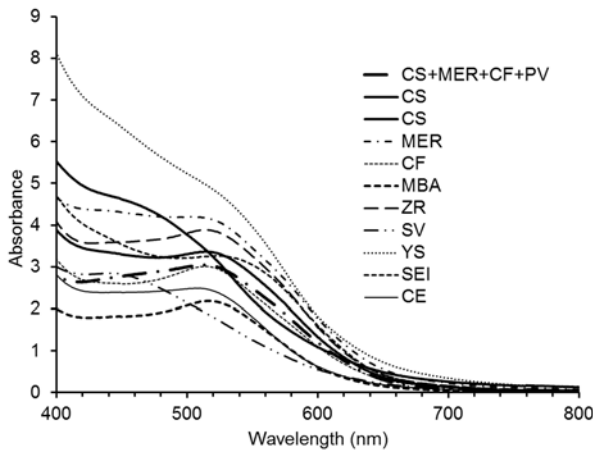


Fig. 2. Scanning profile of red wine produced in Japan. Commercial wines made from Cabernet Sauvignon (CS), Merlot (MER), Cabernet franc (CF), Muscat Bailey A (MBA), Zweigelt rebe (ZR), Sangiovese (SV), Yama Sauvignon (YS), Seibel 13053 (SEI), and Campbell Early (CE) were used as sample.

り長波長側の光源では、LED 光源のバンド幅による影響を受けて、安定した測定が困難になると考えた。より安定した測定を行うためには、500 から 520 nm 程度の波長をもつ LED の使用が望ましいと考えた。一方、420 nm 付近の波長では、400 nm 付近では吸収が大きく変化することから、410 から 430 nm 付近の波長が分析に相当であると考えられた。また、620 nm 付近は吸光度が低くなっており、できるだけ 620 nm に近い波長の選択が重要であると考えられた。

実際に LED を光源とした比色計を用いてワインカラーを測定し、分光光度計との相関関係を調べた (Table 1)。LED 光源の波長が、分光光度計の波長 (420、520、620 nm) に近い場合は高い相関係数が得られた。以上の結果から、ワインカラーの測定は LED を光源とした比色計により、十分に可能であると考えた。

Table 1 Correlation coefficients (R^2) of wine color index measured using LED photometer and spectrophotometer.

Spectro- photometer (nm)	Correlation coefficients (R^2)					
	LED photometer (nm)					
	430	470	502	572	622	660
420	0.9929 n=21	0.9302 n=20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
520	n.d.	n.d.	0.9798 n=20	0.9035 n=21	n.d.	n.d.
620	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.9815 n=20	0.7069 n=21

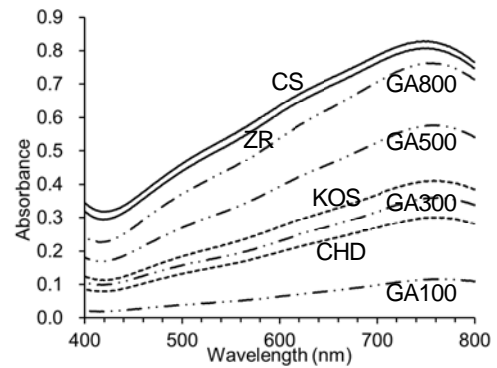


Fig. 3. Scanning profile of Folin Cioalteau method reaction mixture. Samples wine used were Cabernet Sauvignon (CS), Zweigelt rebe (ZR), Koshu (KOS), Chardonnay (CHD). Galic acid (GA) was also used as authentic standard.

2. FC 法を用いた総フェノール量の定量

FC 法による総フェノール量の定量は、ワインの分析において一般的に行われている。この反応は一般的に 765 nm で定量するが、どの程度の波長であれば測定可能であるかを確認するため、反応液の吸収波長を調べた (Figure 3)。赤および白ワイン、および標準物質として利用される没食子酸 (GA) の反応液の吸収曲線は類似していたが、極大波長は、白ワインや GA では 760 nm 付近であったのに対し、赤ワインでは 735 nm 付近であった。実際の測定では、赤ワインは 5 倍程度に希釈して測定するうえ、反応液に占める試料液の割合は 1% と低いため、赤ワインの赤色が定量に与える影響は低いと思われた。そこで、極大波長以外の波長でも分析が可能かどうかを調べるため、765、700、630、530、および 430 nm の吸収を用いた没食子酸の検量線を作成し、試料ワインの総フェノール濃度を算出した (Data not shown)。

その結果、それぞれの波長で GA の検量線の直線性は確認できたが、ワインを試料とした場合、短波長側では、検量線を用いているにもかかわらず、765 nm で算出した総フェノール濃度より高い値を示した。FC 法では、炭酸水素ナトリウムによるアルカリ性の条件で測定が行われる。FC 液を入れないブランクの吸収波長を測定したところ、GA や赤ワインでは、400 nm 付近の吸収が増加し、総フェノール量が多い場合、アルカリ条件で酸化されたフェノール化合物が褐変し、吸収が増加したと考えられた (Figure 4)。これらの結果

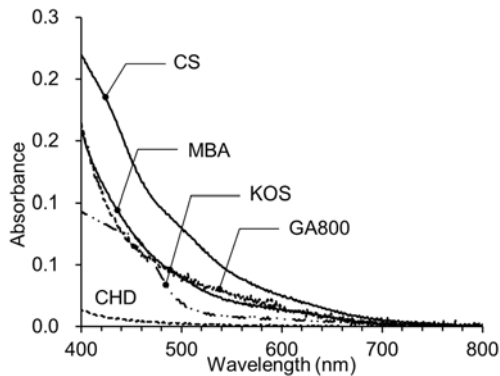


Fig. 4. Scanning profile of Folin Ciocalteu method reaction mixture without addition of Folin Ciocalteu reagent. Samples wine used were Cabernet Sauvignon (CS), Muscat Bailey A (MBA), Koshu (KOS), Chardonnay (CHD). Gallic acid (800 mg/L) was used as an authentic standard solution.

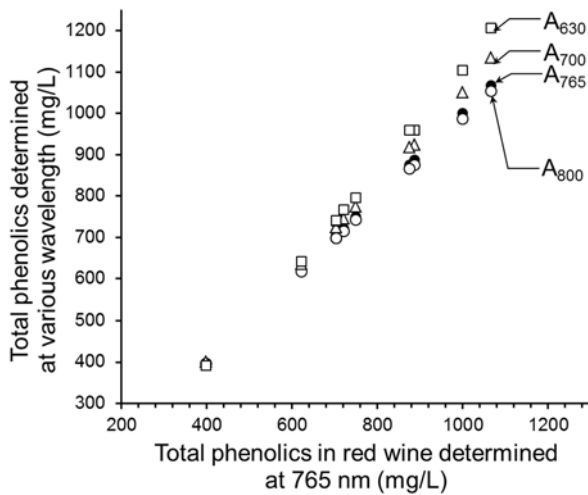


Fig. 5. Regression of total phenolics concentrations determined in various wavelengths and authentic 765 nm.

を総合し、FC法の反応液をLED比色計で測定する場合、測定波長は700 nmから765 nm付近が望ましく、765 nmより長波長では吸収が大きく減少することから、LEDのバンド幅による影響を受けやすく、また、650 nmより短波長側では、フェノール化合物の酸化による褐変化の影響を受けると考えられた。しかし、ワイン製造に関する測定で、FC法以外で700 nm付近の吸収を測定することは少ない。比色計のLEDの数を減らすためにも、ワインカラーの測定で用いる620 nm付近で測定ができることが望まれる。Figure 5は、765 nmで定量した赤ワインの総フェノール量に対して、各波長で定量した場合の同じワインの総フェノール量をプロットしたグラフである（希釈しないで測定して

いる）。測定波長が800 nmではほぼ同じ値となっているが、630 nmでの測定では濃度が高くなるにつれて、前述の理由で誤差が生じた。しかし、濃度が低い部分での誤差は少ないことから、総フェノール量の多いワインでも、適当に希釈し、吸光度がある程度低い部分で測定を行えば、LED比色計でも630 nm付近での測定は可能であると考えられた。なお、没食子酸を反応に用いた場合、分光光度計の765 nmの吸光度とLEDの622 nmの吸光度の相関関係 (R^2) は、吸光度が0から1の範囲では0.9979と良好であり、この範囲であれば、LEDの光量不足による測定への影響は少ないと考えられた。

3. Harbertson-Adams アッセイを用いたプロアントシアニジンの定量

プロアントシアニジンは、ワインに収斂味を与えるため、赤ワインに重要な成分であり、近年、Harbertson-Adams アッセイ（牛血清アルブミン沈殿法）が開発されて以来、ワイン分析に用いられるようになった。この方法は510 nmで分析を行うが、測定可能な波長域を調べるため、各種赤ワインの反応液の吸収波長スキャンを行った。その結果、塩化鉄による発色後の極大波長は500から512 nm付近であった（Figure 6B）。しかし、発色前（Blank、Figure 6A）と発色後の差（Figure 6C）を見ると、545から550 nm付近にピークがあった。また、本方法で標準物質に用いるカテキンの反応液の吸収波長を調べたところ、極大波長は510 nm付近には無かった（Figure 6D）。これらのことから、測定波長を現行の510 nmから550 nm付近に移動させると、プロアントシアニジン濃度が高めに算出されることが予想された。また、波長を500 nm側に移動した場合、標準物質であるカテキン反応物の吸収が上がり、一方、試料ワイン由来の吸収が下がることが予想された。以上の結果から、BSA沈殿法については、波長の移動は、現行法との間で誤差を生じる原因となるため、できるだけ510 nmの使用が望ましいと考えられた。実際にワイン試料を用いて測定した分光光度計の測定値（510 nm）とLED比色計（502 nm）は、高い相関係数 ($R^2=0.960$) を示し ($n=12$)、測定は十分可能であると判断した。しかし、吸光度が1.0を超えるとLEDの光量不足による吸収の低下が見られることから、試料の希釈倍率には十分な注意が必要である。

4. NOPA 法による資化性窒素濃度の定量

NOPA 法は、果汁中の一級アミノ酸やアンモニアなど、酵母に対する資化性窒素を定量する比色法として、簡便な方法である。測定に用いる波長は 335 nm の紫外領域の吸収である。標準物質としてイソロイシンを用いた場合と、デラウェアの果汁を用いた場合の反応液を作成し、それぞれの吸収波長を測定した。イソロイシン反応液の極大吸収波長は 336 nm 付近で、380 nm 付近では吸収はほとんど見られなかった (Figure 7A)。一方、デラウェアの果汁を試料とした反応液も吸収曲線はイソロイシンと酷似しており、335 nm が極大波長であった (Figure 7B)。実際の測定においては、希釈倍率が高いため、果汁中のシナム酸類 (320 nm 付近に吸収を持つ) などの吸収による影響は少なく、本法が鋭敏に資化性窒素を定量できる方法であることが示された。しかし、反応液の吸収波長は非常に限られており、360 nm 付近では十分な測定精度が得られなかった。以上の事より、本方法で用いることが可能な LED の波長は 335 nm 付近であり、分析において 335 nm での分析が必須であると考えられた。現時点で 335 nm 付近の波長を照射できる LED は比較的高価であり、今後の

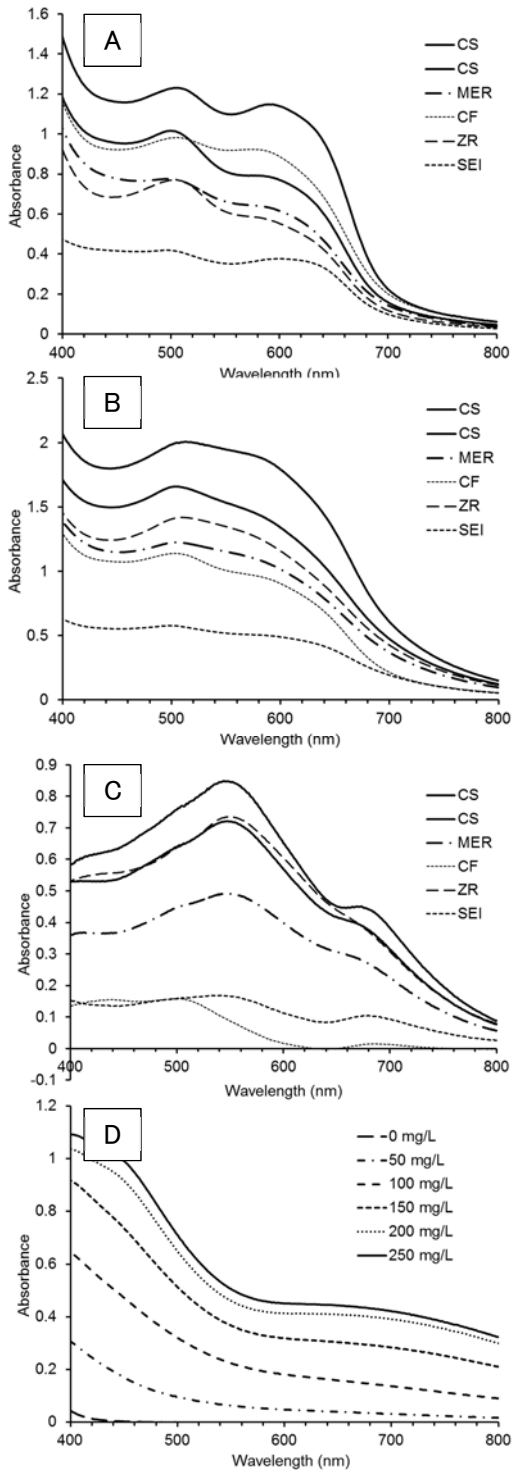


Fig. 6. Scanning profile of Harbertson-Adams assay solution. A, before addition of ferric chloride reagent; B, after addition of ferric chloride reagent; C, subtracted spectra (B-A); D, spectra of Harbertson-Adams assay with authentic catechin as sample. Wine used was made from Cabernet Sauvignon (CS), Merlot (MER), Cabernet franc (CF), Zweigelt rebe (ZR), and Seibel 13053 (SEI).

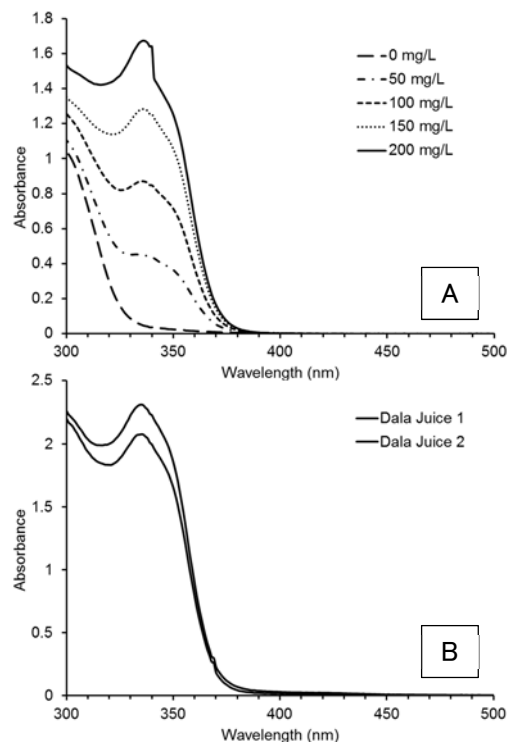


Fig. 7. Scanning profile of isoleucine (A) and Delaware juice (B) as sample on NOPA-assay

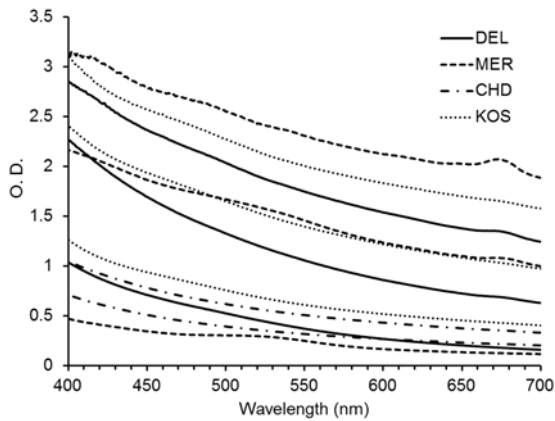


Fig. 8. Scanning profile of turbid grape juice.
Grape juice used was Delaware (DEL), Merlot (MER), Chardonnay (CHD), and Kosu (KOS).

新規 LED の開発に期待する。

5. 濁度測定

果汁やマストの混濁は、発酵速度や香気成分に大きな影響を与えることが多くの研究者により報告されてきた (Singleton 1975, Houtman 1980, Ribereau-Gayon 2006)。これらの研究から、辛口白ワイン製造に最適な果汁の濁度は 100 から 200 Nephelometric Turbidity Unit (NTU) であると言われている。濁度の測定法は透過光測定式、散乱光測定式、表面散乱光方式などがあるが、果汁の濁度の測定は、一般的に濁度計で測定され、以前はカオリンを基準物質としていたが、近年はホルマジン基準物質とした NTU を単位として表現される。一方、微生物の増殖速度などを測定する目的で、500 ~ 660 nm の透過率を測定することが一般的に行われている。この値は、試料溶液の中にこれらの波長を吸収する化合物が含まれている場合には大きくなり、また、スリットや受光器の形状により変化するため、濁度の正確な測定には向いていない。たとえば赤ワインの場合、500 から 600 nm 付近の光は赤色色素によって吸収されるため、濁度の測定は困難となる。しかし、試料が白ブドウの果汁と限定され、また、ワインの製造のように、厳密な分析が不要であると考えられる場合、透過率の測定により、濁度を概算することは可能であると考えた。まず、各品種の果汁の透過率を O. D. として 400 から 700 nm の範囲で測定した (Fig. 8)。同じ品種でも O. D. の挙動には差がみられた。特に 400 nm 側が高い果汁がみられたが、これは、フェノール化合物の濃度とその酸化に影響されると推測した。また、

黒ブドウである Merlot 種では 520 nm 付近の O. D. が若干高くなった。これは、アントシアニン由来の吸収であると考えられた。また、675 nm 付近にわずかなピークが検出される試料もあった。しかし、それ以外の波長では、大きなピークは認められず、濁度の測定がフェノール化合物や酸化の影響を受けにくい 600 nm より長波長側であれば、測定は可能であると考えられた。濁度計で測定した濁度と、565、630、および 700 nm における O. D. の相関関係 (R^2) を調べたところ ($n = 11$)、それぞれ、0.960、0.970、および 0.967 の高い値を得た。以上の結果から、試料を白ブドウ果汁に限定すれば、LED 比色計による濁度の測定は十分に可能であると考えられた。ワイン製造における濁度測定には高い精度は必要とされないことを考慮すれば、波長の選択も 500 ~ 700 nm 程度であれば大きな問題を生じないと考えられた。これらの波長において 150 NTU 程度の濁度を有する果汁を LED 比色計で分析すると、622 ~ 660 nm の LED では 0.159 ~ 0.278 程度の吸光度になった。したがって、LED の光源としての光量を考えた場合、十分に分析できる範囲にあると考えられた。

6. その他の分析項目への利用

他の分析として、有機酸濃度の測定が重要であると考えた。有機酸濃度は一般的に滴定酸度で算出するが、これに代わる適当な比色法がない。そこで、BTB による発色法で有機酸濃度を算出する方法を検討したが、安定した有機酸の測定は困難であった (data not shown)。今後、有機酸の比色定量法について方法の開発が望まれる。本実験によりワインカラー、FC 法によるポリフェノール定量、BSA 沈殿によるプロアントシアニジン定量、濁度測定については、420、510、620 ~ 630 nm 付近の波長をもつ 3 つの LED を光源とすれば、測定可能であることが明らかになった。今回の実験では、ワイン製造に必要な分析のうち、可視領域の波長の利用を考えた分析を中心としたが、グルコースオキシダーゼ法を利用したグルコースの定量や、フェノール硫酸法による糖濃度の測定 (多糖類の定量)、Somogyi-Nelson 法による還元糖の定量など、他にも可視光の吸収を利用した有益な分析も存在する。また、今回の実験では LED の入手ができなかったが、ワイン製造への利用を考えた場合、紫外線の照射域の

分析も有用なものが多い。特に 340 nm 付近の波長の LED が入手できれば、NOPA 法による窒素濃度の測定以外にも、酵素法を利用したリンゴ酸・乳酸・アセトアルデヒドなどの測定が可能となる。

近年 LED は様々なところで使用されており、信号機や車のライトなど、耐久性を必要とする分野での使用率は非常に伸びている。LED 自体の価格は非常に下がっており、波長によっては 1 個が 100 円程度のものも多い。一方、特殊な波長（紫外線）の LED は、開発が遅れており寿命も短く非常に高価である。しかし、比較的高価な LED を利用したとしても、分光光度計の導入を考えれば、その価格が大幅に下げられる点は、大きな魅力であり、比色計の大きさが非常にコンパクトになり、現場での利用度は大幅に向上する（機器の原価は 3 万円以下になると試算している）。LED を光源とした場合、従来のタングステンランプや重水素ランプと比べて、得られる光量が不足する問題点が考えられる。このため、吸光度が 1 を超えるような試料では、希釈や光路長の短いキュベットの利用が必要になるなど、さらに工夫が必要になると思われる。

要 約

LED を光源に使ったワイン製造用比色計の開発の可能性について検討した。ワイン製造に重要な分析項目として、ワインカラー、総フェノール量、プロアントシアニン量、濁度、資化性窒素濃度について、分析に必要な波長を検討した結果、資化性窒素濃度については、335 nm の使用が必須であったが、その他の項目は 420、510、及び 620~630 nm の LED を利用すれば、測定可能であることが示された。LED は光源として安価で寿命が長いことから、安価なワイン製造用 LED 比色計の実用化に期待がもたれる。

文 献

- Akasaki, I. and H. Amano. 1994. Widegap Column - III Nitride Semiconductors for UV/Blue Light Emitting Devices. *Journal of The Electrochemical Society*, 141, 2266-2271.
- Dasgupta, P. K., I. Y. Eom, K. J. Morris, and J. Li. 2003. Light emitting diode-based detectors: Absorbance,

- fluorescence and spectroelectrochemical measurements in a planar flow-through cell. *Analytica Chimica Acta*, 500, 337-364.
- Dukes B. C. and C. E. Butzke. 1998. Rapid Determination of Primary Amino Acids in Must Using an OPA/NAC Spectrophotometric Assay. *Am. J. Enol. Vitic.* 49(2):125-133.
- Flaschka, H., C. MacKeithan, and R. Barnes. 1973. Light Emitting diodes and Phototransistors in Photometric Modules. *Analytical Letters*, 6, 585-594.
- 奥田 徹, 佐野仁美, 久本雅嗣, 横塚弘毅. 2008. 分光光学的パラメータを用いた判別分析による国産赤ワインの原料ブドウの推定. *日本ブドウ・ワイン学会誌*, 19, 18-24.
- O'Toole, M. and D. Diamond. 2008. Absorbance Based Light Emitting Diode Optical Sensors and Sensing Devices. *Sensors*, 8, 2453-2479.
- Suzuki, Y., T. Aruga., H. Kuwahara., S. Kawakubo. and M. Iwatsuki.: A Simple and Portable Colorimeter Using a Red-Green-Blue Light-Emitting Diode and Its Application to the On-Site Determination of Nitrite and Iron in River-water. *Analytical Sciences*, 20, 975-977 (2004)
- Harbertson, J. F., J. A. Kennedy, and D. O. Adams. 2002. Tannin in Skins and Seeds of Cabernet Sauvignon, Syrah, and Pinot noir Berries during Ripening. *Am. J. Enol. Vitic.*, 53, 54-59
- Houtman, A. C., J. Marais, and C.S. Du-Plessis. 1980. Factors affecting the reproducibility of fermentation of grape juice and of the aroma composition of wines. I. Grape maturity, sugar, inoculum concentration, aeration, juice turbidity and ergosterol. *Vitis* 19, 37-54.
- 石川昌子:発酵食品中の有機酸の高選択性測定(BTB ポストカラム法), *Hitachi Technical Data*, 206, 1-4
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. and Dubourdieu, D. (2006). "Handbook of Enology Volume 2: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments 2nd Edition". John Wiley & Sons, Chichester.
- Singleton, V. L. and Rossi, J. A. (1965) Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.*, 16, 144-159.

Singleton, V. L., H. A. Sieberhagen, P. de Wet, and C. J. van Wyk. 1975. Composition and Sensory Qualities of Wines from White Grapes by Fermentation with and without Grape Solids., *Am J Enol Vitic.*, 26, 62-69.

Taniyasu, Y., M. Kasu and T. Makimoto. 2006. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength

of 210 nanometres. *Nature*, 441, 325-328.

Taib, M. N. and R. Narayanaswamy. 1995. Solid-State Instruments for Optical Fiber Chemical Sensors. A Review. *Analyst*, 120, 1617-1625

横塚弘毅 (2000) ワイン製造 (その7), 日本醸造協会誌, 95, 318-327