



Application Note AN-RS-041

Birra contraffatta discriminante con spettroscopia Raman e PCA

Proteggere i consumatori dalle bevande contraffatte

La birra è una popolare bevanda alcolica prodotta con grano maltato, luppolo, lievito e aromi. Migliaia di birrifici internazionali e locali producono birra di alta qualità per il divertimento globale. Tuttavia, in alcune regioni i criminali falsificano le birre semplicemente sostituendo i tappi e le etichette di prodotti meno costosi con marchi più redditizi o riempiendo bottiglie vuote con miscele non regolamentate. Solo nel 2022, le autorità doganali e di polizia nazionali di 19 paesi

dell'UE hanno sequestrato quasi 14,8 milioni di litri di bevande alcoliche contraffatte, tra cui vino e birra [1]. Attualmente non esistono test semplici per identificare la birra contraffatta. Questa Application Note dimostra la capacità di i-Raman EX, lo strumento Raman del laboratorio B&W Tek con un laser a 1064 nm, con analisi dei componenti principali (PCA) per distinguere tra birre di produttori diversi e da una miscela di birre.

INTRODUZIONE

Nel campo delle scienze alimentari, la spettroscopia Raman viene valutata ai fini del controllo della qualità. Viene utilizzato per l'identificazione e la quantificazione dei componenti in una miscela e per l'autenticazione dei campioni.

La birra è una miscela complessa di oltre 400 composti diversi da ingredienti di prodotti naturali che

sono sottoposti al processo di fermentazione. Lo spettro Raman della birra è sensibile a questi attributi unici e riflette da vicino la ricetta e il processo di produzione. Anche piccoli cambiamenti spettrali sono rilevabili e possono essere utilizzati per identificare birre contraffatte e rintracciare l'adulterazione fino all'autore.

ANALISI

Solo le lager sono state studiate per questa applicazione. Lavorare con diversi stili di birra (ad esempio, stout vs pilsener) mostrerebbe una variazione notevolmente maggiore nei loro spettri Raman.

Gli spettri Raman sono stati raccolti immergendo una sonda nel liquido decantato da tre lattine da 12 oz.

(355 ml) ciascuna delle quattro famose marche di lager. È stata campionata una lager «lite», con un contenuto calorico inferiore del 30% rispetto alle altre marche. Il contenuto di alcol in volume è riportato come % ABV da ciascun produttore. I parametri sperimentali sono riassunti nella **Tabella 1**.

Tabella 1. Parametri sperimentali e informazioni sul campione.

Strumento	Acquisizione
i-Raman EX System	Laser Power 330 mW
RIS100-SS Probe	Int. time 10 s
BWSpec and BWIQ Software	Average 1
Sample	kcal / % ABV
Lager-H	150 / 5.0%
Lager-B	145 / 5.0%
Lager-C	149 / 4.7%
Lager-M	96 / 4.2%

SPETTRI RAMAN DA LAGER

Lo spettro Raman della birra (**Figura 1**) è semplice rispetto a prodotti chimici complessi come il paracetamolo, perché la birra generalmente contiene circa il 96% di acqua (un debole diffusore Raman). Il resto è etanolo, una semplice molecola organica, e tracce di altre sostanze.

Lo spettro Raman della birra chiara è dominato dai picchi di etanolo a circa 880, 1050, 1090, 1280 e 1450 cm^{-1} . Sebbene questi spettri siano visivamente abbastanza simili, le regioni di varianza relativamente elevata evidenziate nella **Figura 1** riflettono le diverse composizioni delle lager.

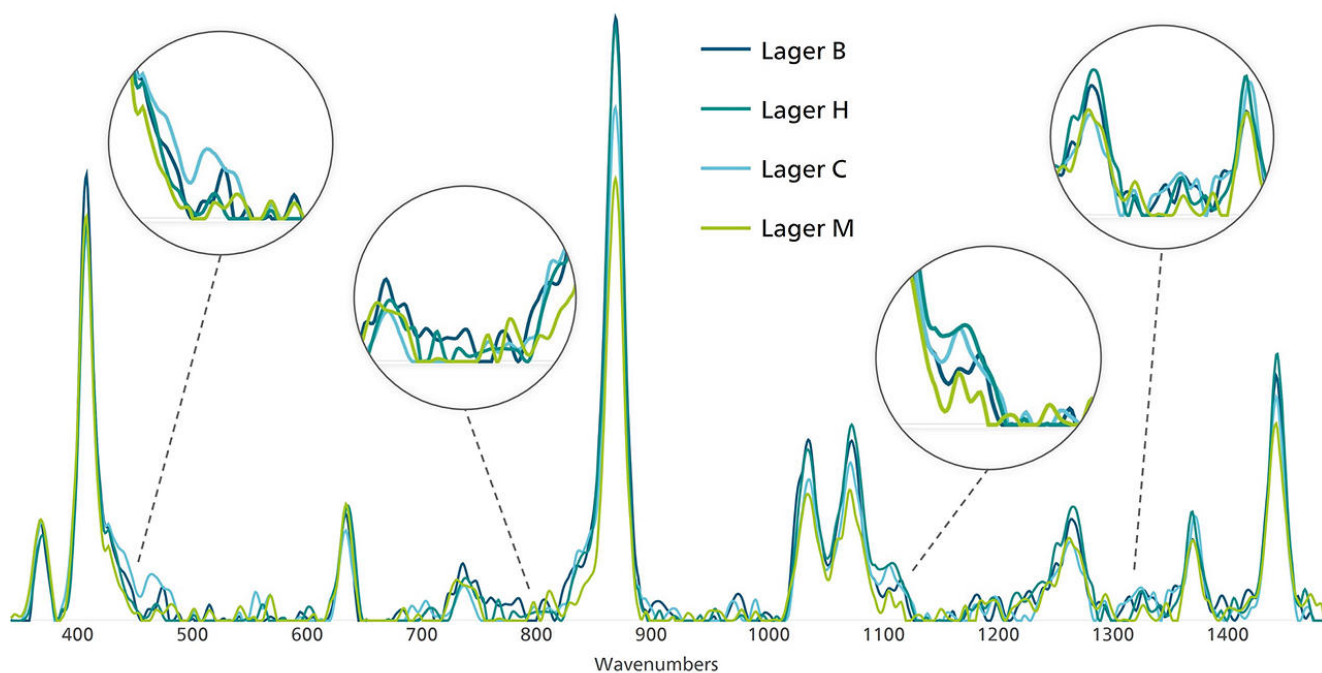


Figure 1. Spettri Raman di quattro famose marche di lager, evidenziando quattro aree di elevata varianza spettrale.

L'intensità del tratto C-C dell'etanolo a circa 880 cm^{-1} rappresenta bene la diversa % ABV delle lager (**Figura**

2). Questo è un prezioso punto di riferimento per discriminare tra le bevande alcoliche.



Figure 2. Fascia elastica C-C di diverse lager. % ABV corrisponde ai valori dell'etichetta nutrizionale.

IDENTIFICAZIONE DI MARCHI LAGER

L'analisi dei componenti principali (PCA) può essere utilizzata per distinguere ulteriormente ciascun campione. La **Figura 3** mostra un grafico PCA di ciascun campione e una miscela di due diversi marchi

(H1+M1, mostrato in arancione). Nonostante qualche leggera sovrapposizione, ogni marchio appare come un gruppo distinto.



Figure 3. Grafico PCA di diverse lager e miscele di lager (ellisse di confidenza 0,95).

Si noti che Lager-M si distingue facilmente dalle altre marche. Lager-M era l'unica «American-Light Lager» con un contenuto calorico e alcolico inferiore (96 kcal, 4,2% ABV) rispetto alle altre marche (145–150 kcal, 4,6–5,0%).

H1+M1, che è una miscela 1:1 di Lager-H e Lager-M, appare come un cluster separato tra i due e dimostra la capacità di Raman e PCA di discernere facilmente i prodotti adulterati.

NOTE DI TEST SUL CAMPO

- L'eccitazione a 1064 nm genera dati affidabili nonostante la forte fluorescenza dei prodotti naturali presenti nella birra.
- Condizioni di campionamento costanti generano i dati più affidabili. Ad esempio, le differenze di temperatura potrebbero aumentare artificialmente la variazione spettrale.
- La sonda a sfera in zaffiro utilizzata qui fornisce meno siti di nucleazione per un minor numero di bolle di CO₂, che potrebbero interferire con le misurazioni.
- Tempi di integrazione di 10 secondi e più forniscono i dati più affidabili.

CONCLUSIONE

Un sistema B&W Tek i-Raman EX configurato con una sonda a immersione ha distinto facilmente le lager di diversi birrifici e una miscela di lager, dimostrando la sua capacità di autenticare campioni e rilevare

prodotti contraffatti. Anche una piccola quantità di adulterazione può essere identificata con un'analisi PCA dettagliata dello spettro Raman della birra.

RIFERIMENTI

1. *14.8 million litres alcoholic drinks seized across Europe.* https://anti-fraud.ec.europa.eu/media-corner/news/148-million-litres-alcoholic-drinks-seized-across-europe-2022-11-17_en (accessed 2023-03-21).

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Spettrometro Raman portatile i-Raman EX

i-Raman[®] EX fa parte della nostra serie, insignita di premi, di spettrometri Raman portatili i-Raman dotata del laser CleanLaze[®] da noi brevettato per eccitazione laser a 1.064 nm. Con un rivelatore con array InGaAs ad alta sensibilità dotato di raffreddamento termoelettrico profondo, un intervallo dinamico elevato e uno spettrografo a portata elevata, questo spettrometro Raman portatile produce un elevato rapporto segnale/rumore senza il rilascio di autofluorescenza, rendendo quindi possibile la misura di un'ampia gamma di prodotti naturali, campioni biologici (ad esempio colture cellulari) e campioni colorati.

i-Raman EX garantisce un intervallo di copertura spettrale da 100 cm⁻¹ a 2.500 cm⁻¹, permettendo quindi la misura nell'intera regione dell'impronta. Le dimensioni ridotte del sistema, il design leggero e il consumo ridotto di alimentazione permettono di eseguire analisi Raman, a livello di ricerca, in qualsiasi luogo. Per ampliare le capacità di analisi, è utilizzabile con il nostro software brevettato Vision e con il software per analisi multivariata BWIQ[®], nonché con il software di identificazione BWID[®]. Con lo strumento i-Raman EX, avrete sempre una soluzione Raman ad alta precisione per l'analisi quantitativa e qualitativa senza fluorescenza.

BWS485III