



Application Note AN-RS-041

ラマン分光法と主成分分析 (PCA) を用いた偽造ビールの識別

Protecting consumers from imitation beverages

ビールは、麦芽、ホップ、酵母、香料から醸造される人気のアルコール飲料です。何千もの醸造所から高品質のビールが製造され、世界中で楽しまれています。しかし、地域によっては、安価な製品のキャップやラベルをブランド銘柄に取り換えたり、空き瓶に規制されていない混合物を詰めたりして偽造ビールを製造しているところもあります。2022年だけでも、EU19カ国の税関・警察当局がワインやビ

ールを含む約1480万リットルの偽造アルコール飲料を押収しています[1]。

現在のところ、偽造ビールを識別する簡単なテストは存在しません。このアプリケーションノートでは1064 nmのレーザーを搭載したi-Raman EXと主成分分析(PCA)を用いて、異なるビールメーカーのビールを識別、また混合ビールかどうかを識別する能力を実証しています。

はじめに

食品科学の分野では、ラマン分光法が品質管理の評価方法として注目されています。混合物中の成分を同定や定量分析、試料の認証に使用できます。ビールは、複雑な混合物です。400種類以上の天然物由来の化合物からなり、発酵プロセスを経て作られます。

実験

本アプリケーションノートでは、ラガーについてのみの結果となります。異なるスタイルのビール(例スタウト、ピルスナー)を扱うと、ラマンスペクトルのばらつきが著しく大きくなります。ラガーを4銘柄、それぞれ12オンス(355mL)缶3本から抜き取った

す。そのためビールのラマンスペクトルには、混合物や醸造プロセスが反映され、わずかな差異として現れる変化を検出することで偽造ビールを特定し、粗悪品から犯人を突き止めることができます。

液体にプローブを浸してラマンスペクトルを測定しました。まず「ライト」ラガーで実験しました。これは他の銘柄よりカロリーが30%低いものです。各メーカーのアルコール度数は%ABVとして報告されています。実験パラメータは表1にまとめました。

表1. 実験パラメータとサンプル情報

Instrument	Acquisition
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%

ラガービールのラマンスペクトル

アセトアミノフェンのような複雑な化学物質に比べ、ビールのラマンスペクトルは単純です。ビールの約96%が水(弱いラマン散乱体)だからです。残りはエタノール、単純な有機分子、そして微量の他の物質です。ラガーのラマンスペクトルはおおよそ

880、1050、1090、1280、1450 cm^{-1} にエタノールのピークが出ています。これらのスペクトルは視覚的にはよく似ていますが、図1で強調されている比較的ばらつきの大きい領域はラガーの組成の違いを反映しています。

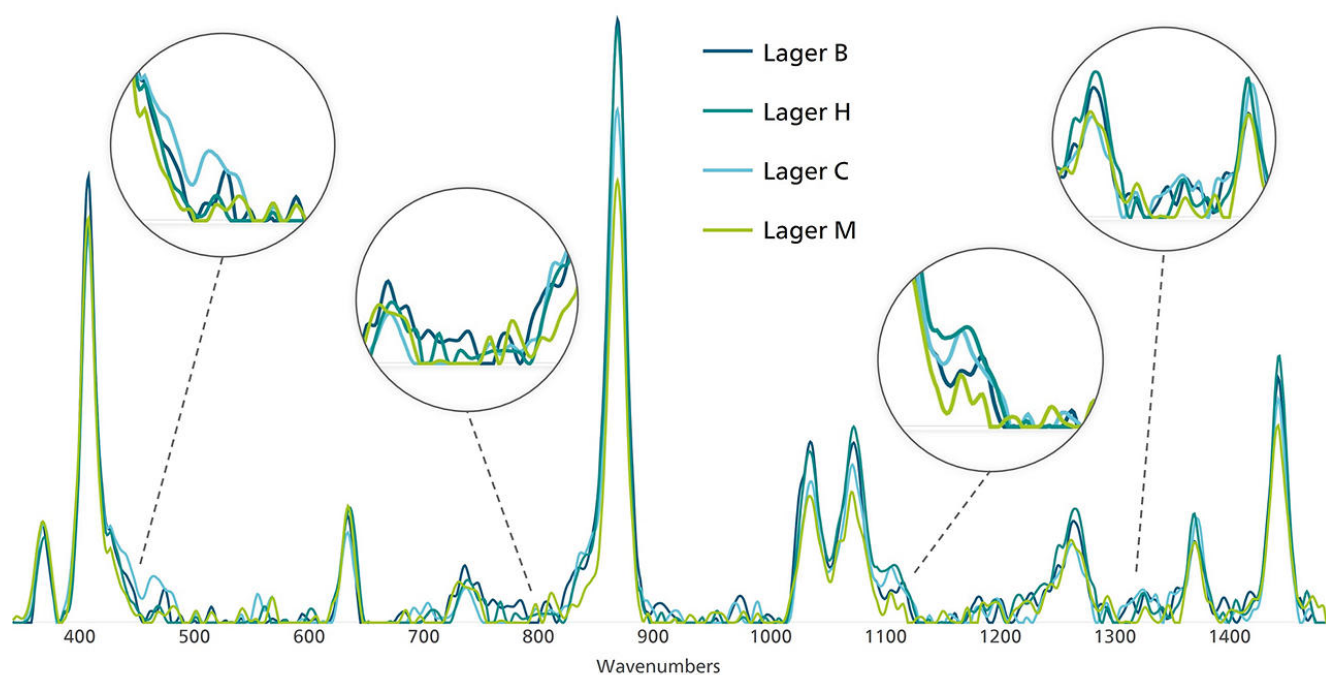


図1. ラガービール4種のラマンスペクトルとばらつきが大きい領域

880 cm^{-1} 付近のエタノールC-C伸縮振動のピーク強度は、ラガーのアルコール度数をよく表しています

(図2)。これはアルコール飲料を識別するための貴重な基準点になります。



図2. 4種のラガービールのC-C伸縮振動ピークの拡大図(% ABVはアルコール度数)

ラガービールブランドの同定

主成分分析(PCA)は、各サンプルをさらに区別するために使用できます。図3は、各サンプルと2つの異なるブランドの混合物(オレンジ色で示した

H1+M1)のPCAプロットです。若干の重複はあるものの各ブランドは別個のグループとして見えています。



図3. 4種のラガービールと混合物のPCAプロット(信頼区間0.95)

ラガーMは他のブランドと容易に区別できます。ラガーMは、「アメリカン・ライト・ラガー」であり、他のブランド(145-150kcal、4.6-5.0%)に比べてカロリーとアルコール度数が唯一低いブランドです。

。(96kcal、アルコール度数4.2%)ラガーHとラガーMの1:1混合物であるH1+M1は、ラガーHとラガーMの間に別のクラスターとして現れます。

フィールドテストノート

- 1064 nm励起レーザーはビールに含まれる天然物の強い蛍光を軽減し、信頼性の高いデータを生成します。
- 測定条件を一定にすることが重要です。例えば温度差はスペクトルの変動を増加させます。

- 今回使用したサファイアボールプローブは測定に支障をきたす可能性があるCO₂バブの発生をおさえるため気泡による測定エラーを減らします。
- 積算時間(測定時間)が長くなるものの10秒以上を確保したほうが信頼できるデータが得られます。

結論

浸漬プローブを搭載したi-Raman EXシステムは、異なるメーカー間のラガービールの違いやラガービールの混合品を見分けることができました。これは

ビールを識別し、偽造品を検出する能力を実証しています。ビールのラマンスペクトルは詳細なPCA分析により少量の粗悪品でも識別できます。

参考文献

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

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1
null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置紹介



i-Raman EX

i-Raman[®] EX は、数々の受賞歴を誇る i-Raman 携帯型スペクトロメーターシリーズの一つであり、特許取得済みの 1.064 nm 励起の CleanLaze[®] レーザーを搭載したスペクトロメーターです。高感度 InGaAs アレイ検出器と TE 深冷、高ダイナミックレンジ、高スループット分光器設計により、自家蛍光を発生させずに高い S/N 比を実現し、天然物、生体サンプル(細胞培養など)、着色サンプルなどを幅広く測定できる携帯型ラマンスペクトロメーターです。

i-Raman EX は、 100 cm^{-1} から 2.500 cm^{-1} までの範囲のスペクトルをカバーしており、指紋の全領域を測定することが可能です。システムの設置面積が小さく、軽量設計、低消費電力で場所を選ばず、研究レベルのラマン分析が可能です。また、解析機能を拡張するために、当社独自の Vision ソフトウェアや多変量解析ソフトウェア BWIQ[®]、識別ソフトウェア BWID[®] と組み合わせて使用することができます。i-Raman EX により、蛍光を伴わない品質分析および定量分析のための高精度のラマンソリューションを常に使用することができます。

BWS485III