



Application Note 410000019-B

ラマン分光計による汚染された蒸留酒に含まれるメタノールの定量

Protecting consumers from contaminated beverages

世界的に懸念される傾向として、違法に醸造されたアルコールの摂取が深刻な害をもたらすことが強調されています。工業用溶剤(すなわち工業用アルコール)で作られた自家蒸留スピリッツ(蒸留酒)は、アルコール飲料として提供されることが多く、メタノールを含んでいるケースがあります。このアルコール成分は失明を引き起こし、過剰摂取すると死に至る可能性があります。これにより、複数の大陸で致命的な結果が生じています[1-3]。チェコ共和国にとっての転機は2012年9月に訪れました。メタノール

の危険なレベルを含むスピリッツ(蒸留酒)の飲酒により20人が死亡した後、強い酒の販売が一時的に禁止されました[2]。さまざまなスクリーニングツールを用いた徹底的な研究の後、チェコ共和国は汚染されたスピリッツ(蒸留酒)中のメタノールの識別と定量のための選択肢としてラマン分光法に目を向けました。このアプリケーションノートでは、ラマン分光計によるメタノールを含んだ偽造蒸留酒の実例を示します。

はじめに

ラマン分光法は、アルコール飲料中に存在するメタノール汚染の量を定量化するための迅速で簡単な分析ツールです。図1に示すように、エタノール

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)やメタノール(CH_3OH)などの非常に類似した分子を識別するための理想的な方法です。

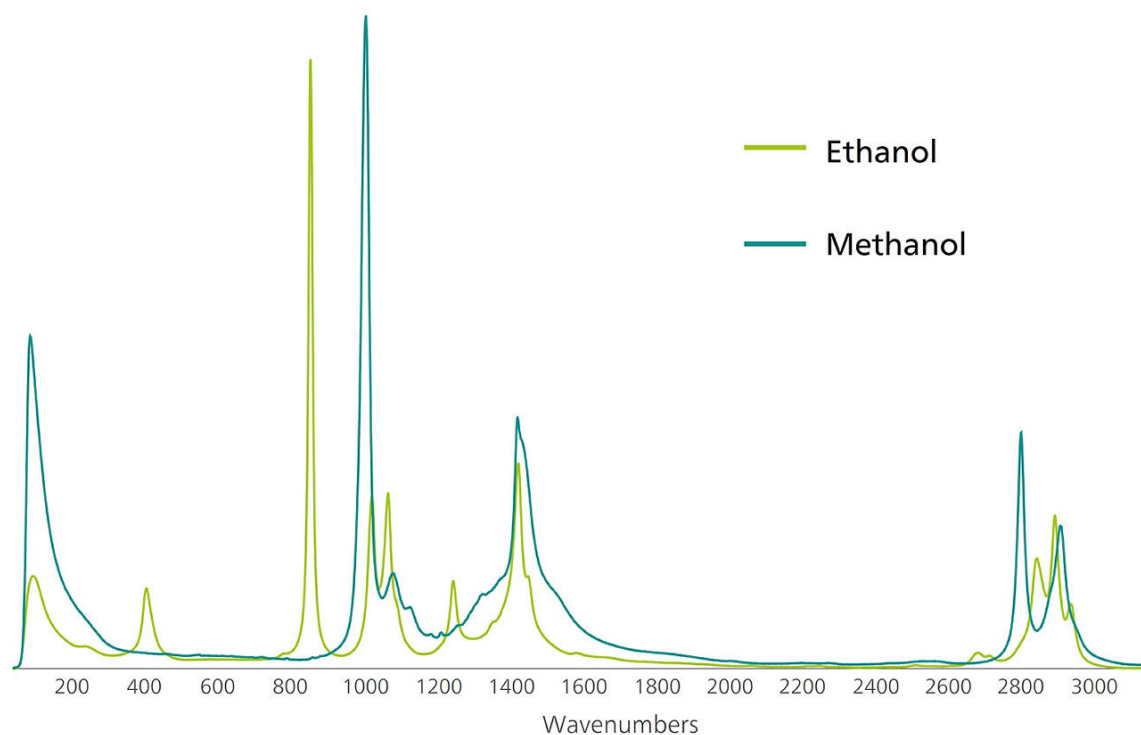


図1. 純粋なエタノール（緑）と純粋なメタノール（青）のラマンスペクトル

ラマン分光法は、赤外分光法(例:FTIR)などの比較分析技術よりも優れています。

- 光学的に透明な容器を通して測定する能力

- 水からの干渉に対する感度の低さ

これらの2つの重要な特性により、テストされるボトルを開けることなく、現場で容量的に約1%までのメタノールを正確に検出することができます。



実験

社内検討では、市販のココナッツラム酒に0.33%から5.36%の濃度でメタノールを添加したものを測定しました。i-Raman® Plusは、光ファイバースコープを備えた高感度高分解能のラボ用ラマンシステム

で、混合物のラマンスペクトルを測定するために使用されました(図2参照)。表1には、このアプリケーション研究に使用された機器構成と機器設定が記載されています。

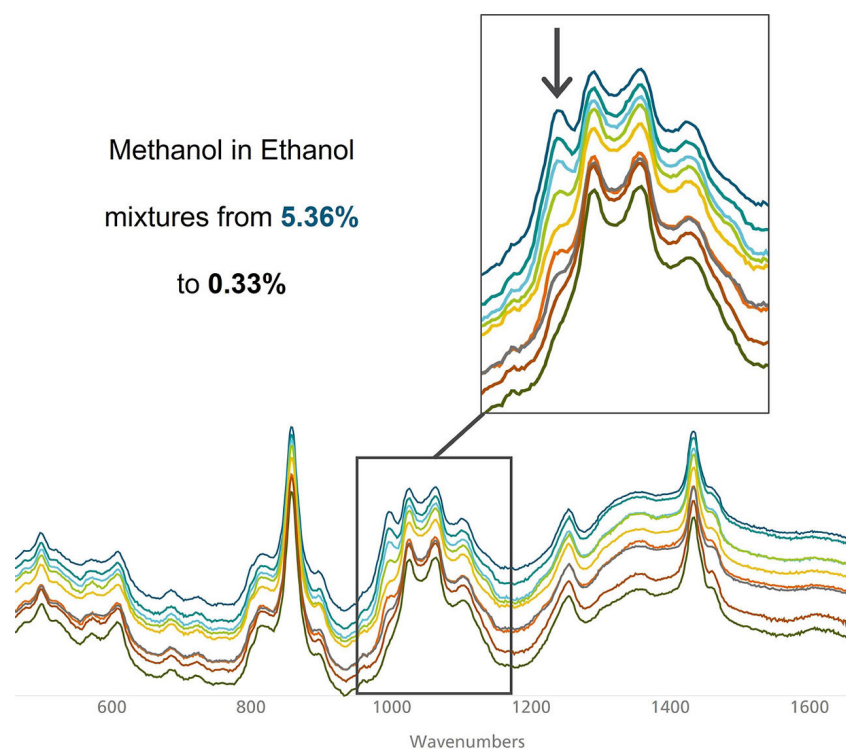


図2. 図2. メタノール濃度が異なるメタノールを含むラムのラマンスペクトル。インレイ：矢印で示されたピークは、メタノールの濃度が増加するにつれて成長します。

約1000 cm⁻¹のピークは、メタノールの濃度が増加するにつれて目に見えて増加し、約1%で顕著にな

ります。

表1. 機器構成と測定パラメーター

機器構成	測定パラメーター	
i-Raman Plus 785S	レーザー出力	100
バイアルホルダー (NR-LVH)	積算時間	20s
Visionソフトウェア	平均回数	1

このスペクトルデータはVISIONソフトウェアで解析され、正規化されたスペクトルに基づいてPLS(部分最小二乗)回帰モデルを計算しました。920–1580 cm⁻¹の範囲で計算された2因子モデルは、図3に示すキャリブレーション曲線を描き、内的交差検証の二

乗平均平方根誤差(RMSECV)は0.1069でした(表2)。表2に示されているR2値0.9977は、ここで使用されるラマン法が混合アルコールサンプル中のメタノールの量を精度良く定量化できることを意味します。

Calibration Set : Calculated vs Lab Data



図3. ラム酒中のメタノール量を予測するPLS回帰モデル。

表2. i-Raman Plus 785Sを使用してラム酒中のメタノールを定量するためのPLS回帰モデルの回帰係数

パラメータ	値
スペクトル処理	正規化+サビツキー・ゴレイ微分
R^2	0.9977
RMSEC	0.0976
RMSECV	0.1069

結論

これらの結果は、ラマン分光法が公共の安全リスクをもたらすアルコール飲料中の危険な混入物の迅速な定量スクリーニングに使用できることを示してい

ます。この技術は、食品、石油、医薬品などの他の媒体における混入物の調査にも拡張できることを示しています[4]。

参考文献

1. Lachenmeier, D. W.; Schoeberl, K.; Kanteres, F.; Is Contaminated Unrecorded Alcohol a Health Problem in the European Union? A Review of Existing and Methodological Outline for Future Studies. *Addiction* **2011**, *106* (s1), 20–30. <https://doi.org/10.1111/j.1360-0443.2010.03322.x>.
2. Spritzer, D.; Bilefsky, D. Czechs See Peril in a Bootleg Bottle. *The New York Times*. USA September 17, 2012.
3. Collins, B. Methanol Poisoning: The Dangers of Distilling Spirits at Home. *ABC*. Australia June 13, 2013.
4. Gryniewicz-Ruzicka, C. M.; Arzhantsev, S.; Pelster, L. N.; et al. Multivariate Calibration and Instrument Standardization for the Rapid Detection of Diethylene Glycol in Glycerin by Raman Spectroscopy. *Appl Spectrosc* **2011**, *65* (3), 334–341. <https://doi.org/10.1366/10-05976>.

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 Plus 785S

i-Raman® Plus 785S は、弊社の革新的かつインテリジェントなスペクトロメーターテクノロジーを備えた i-Raman ポータブル型ラマンスペクトロメーターの受賞歴のあるシリーズの構成要素です。このポータブル型ラマンスペクトロメーターは、高い量子効率、TE 冷却、ならびに高いダイナミックレンジを備えた CCD アレイ検出器を用い、積分時間でさえ最長30分、低ノイズの傑出した性能を提供します。こうして、弱いラマン信号も測定することができます。

i-Raman Plus 785S は、 65 cm^{-1} から 3350 cm^{-1} までの測定を可能にするコンフィグレーションを有する幅広いスペクトル範囲と高分解能のユニークな組み合わせを特徴としています。システムの小さな底面、軽量構造、そして低消費電力により、どこでもラマン分析を研究レベルで実施することができます。i-Raman Plus には、サンプル採取を簡単にする光ファイバープローブが装備されており、キューベットホルダー、ビデオマイクロスコープ、プローブホルダー付き XYZ スライドテーブル、ならびに弊社独自の多変量解析ソフトウェア BWIQ® および同定ソフトウェア BWID® と共に使用することができます。i-Raman Plus により、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。



Vision 4.1

Vision is data acquisition and method development software solution for spectroscopic analysis and control of B&W Tek portable Raman instruments, Metrohm XDS laboratory and process NIRS instruments. A user-friendly graphical analysis interface enables a simple application of chemometric algorithms for creating identification, qualification, and quantification methods and running them in real-time. With Vision you can store, manage, reprocess and exchange data.