



Application Note AN-RS-041

Erkennen Sie gefälschtes Bier mit Raman-Spektroskopie und PCA

Schutz der Verbraucher vor Getränkeimitaten

Bier ist ein beliebtes alkoholisches Getränk, das aus Malzgetreide, Hopfen, Hefe und Aromen gebraut wird. Tausende internationale und lokale Brauereien stellen hochwertiges Bier für den weltweiten Genuss her. In einigen Regionen fälschen Kriminelle jedoch Biere, indem sie einfach die Verschlüsse und Etiketten billigerer Produkte durch lukrativere Marken ersetzen oder leere Flaschen mit nicht regulierten Mischungen füllen. Allein im Jahr 2022 beschlagnahmten nationale Zoll- und Polizeibehörden in 19 EU-Ländern

fast 14,8 Millionen Liter gefälschte alkoholische Getränke, darunter Wein und Bier [1].

Derzeit gibt es keine einfachen Tests zur Erkennung von gefälschtem Bier. Diese Anwendungsnotiz demonstriert die Eignung von i-Raman EX, dem Raman-Gerät von B&W Tek Laboratory mit einem 1064-nm-Laser und Hauptkomponentenanalyse (PCA), zur Unterscheidung zwischen Bieren verschiedener Brauereien und einer Biermischung.

Im Bereich der Lebensmittelwissenschaften wird die Raman-Spektroskopie zur Qualitätskontrolle evaluiert. Sie wird zur Identifizierung und Quantifizierung von Komponenten in einer Mischung und zur Authentifizierung von Proben verwendet.

Bier ist eine komplexe Mischung aus über 400 verschiedenen Verbindungen aus natürlichen Produktzutaten, die dem Fermentationsprozess

unterzogen werden. Das Raman-Spektrum von Bier reagiert empfindlich auf diese einzigartigen Eigenschaften und spiegelt das Rezept und den Brauprozess genau wider. Selbst kleine spektrale Veränderungen sind nachweisbar und können genutzt werden, um gefälschte Biere zu identifizieren und Verfälschungen bis zum Täter zurückzuverfolgen.

EXPERIMENT

Für diese Anwendung wurden nur Lagerbiere untersucht. Die Arbeit mit verschiedenen Biersorten (z. B. Stout vs. Pilsener) würde eine deutlich höhere Variation in den Raman-Spektren zeigen.

Raman-Spektren wurden durch Eintauchen einer Sonde in Flüssigkeit gesammelt, die aus drei Flüssigkeiten (Gewicht 12 Unzen) dekantiert wurde.

Es handelte sich um (355 ml)- Dosen von jeweils vier beliebigen Lagerbiermarken. Probiert wurde ein „Lite“- Lagerbier mit einem 30 % geringeren Kaloriengehalt als die anderen Marken. Der Alkoholgehalt in Volumen wird von jedem Hersteller in % ABV angegeben. Die experimentellen Parameter sind in **Tabelle 1** zusammengefasst.

Tabelle 1. Experimentelle Parameter und Probeninformationen.

| Gerät | Messung |
|---------------------------|----------------------|
| i-Raman EX-System | Laserleistung 330 mW |
| RIS100-SS-Sonde | Int. Zeit 10 s |
| BWSpec- und BWIQ-Software | Durchschnitt 1 |
| Probe | kcal / % ABV |
| Lager-H | 150 / 5.0% |
| Lager-B | 145 / 5.0% |
| Lager-C | 149 / 4.7% |
| Lager-M | 96 / 4.2% |

Das Raman-Spektrum von Bier (**Abbildung 1**) ist im Vergleich zu komplexen chemischen Produkten wie Paracetamol einfach, da Bier im Allgemeinen etwa 96 % Wasser enthält (ein schwacher Raman-Streuer). Der Rest ist Ethanol, ein einfaches organisches Molekül, und Spuren anderer Substanzen. Das Raman-Spektrum von Lagerbier wird von Ethanol-

Peaks bei etwa 880, 1050, 1090, 1280 und 1450 cm^{-1} dominiert¹. Obwohl diese Spektren optisch recht ähnlich sind, werden die Bereiche mit relativ hoher Varianz hervorgehoben **Abbildung 1** spiegeln die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Lagerbiere wider.

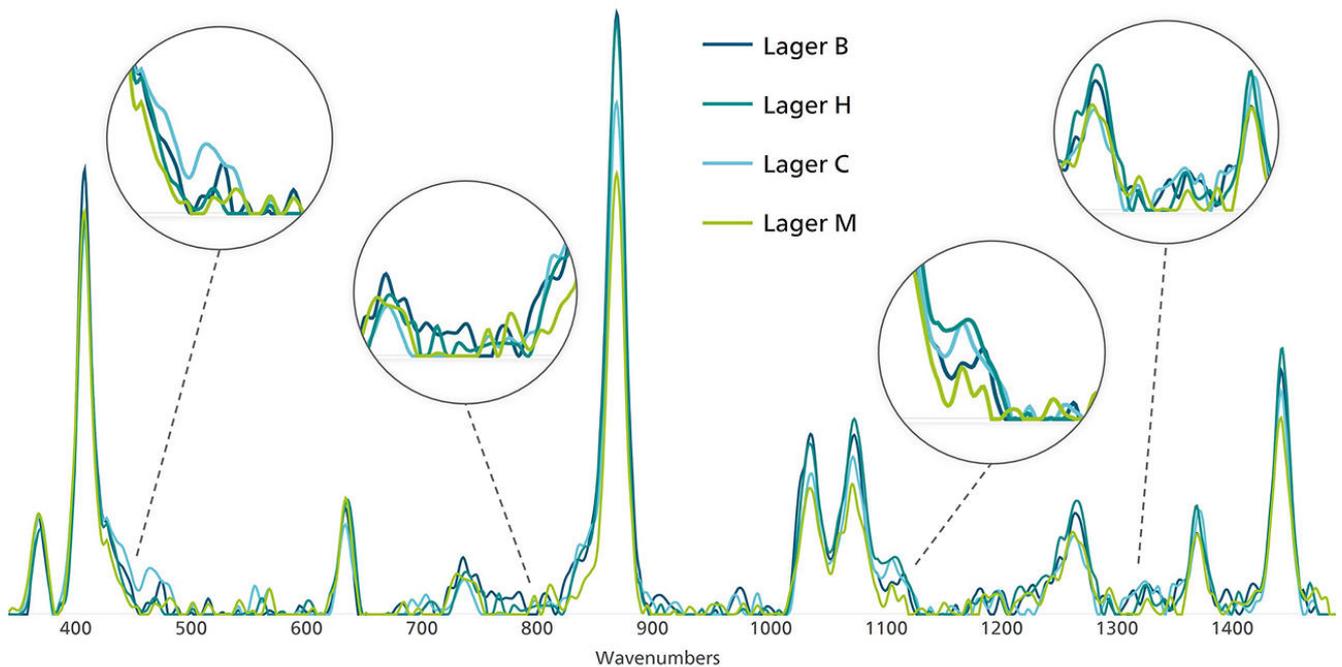


Abbildung 1. Raman-Spektren von vier beliebten Lagerbiermarken, die vier Bereiche mit hoher spektraler Varianz hervorheben.

Die Intensität der Ethanol-CC-Streckschwingung liegt bei ca. 880 cm^{-1} bildet die unterschiedlichen % ABV von Lagerbieren gut ab (**Abbildung 2**). Dies ist ein

wertvoller Anhaltspunkt für die Unterscheidung von alkoholischen Getränken.

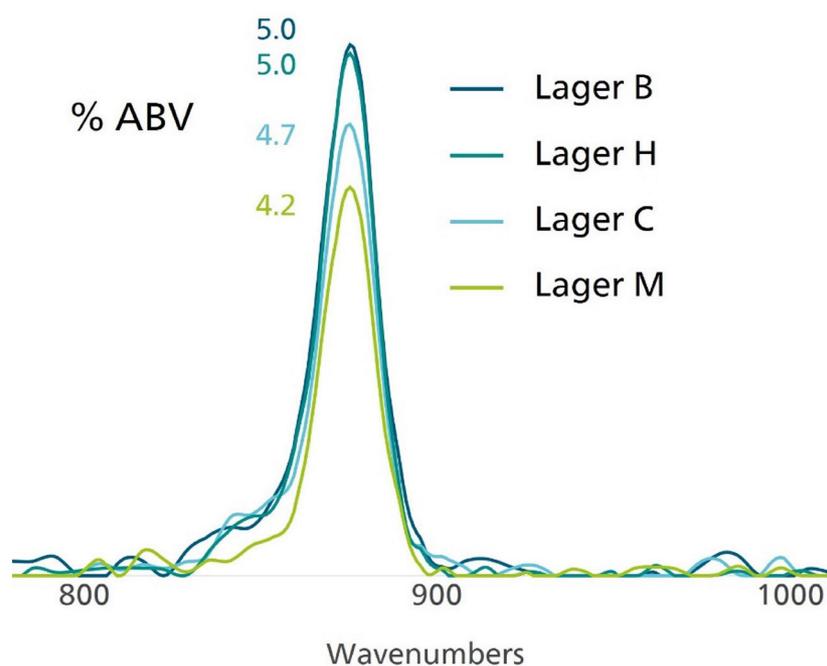


Abbildung 2. CC-Streckband verschiedener Lagerbiere. % ABV entspricht den Nährwertwerten auf der Etikette.

IDENTIFIZIERUNG VON LAGERMARKEN

Zur weiteren Unterscheidung jeder Probe kann die Hauptkomponentenanalyse (PCA) verwendet werden. **Abbildung 3** zeigt ein PCA-Diagramm jeder Probe und einer Mischung aus zwei verschiedenen

Marken (H1+M1, orange dargestellt). Trotz einiger geringfügiger Überschneidungen erscheint jede Marke als eigenständige Gruppe.

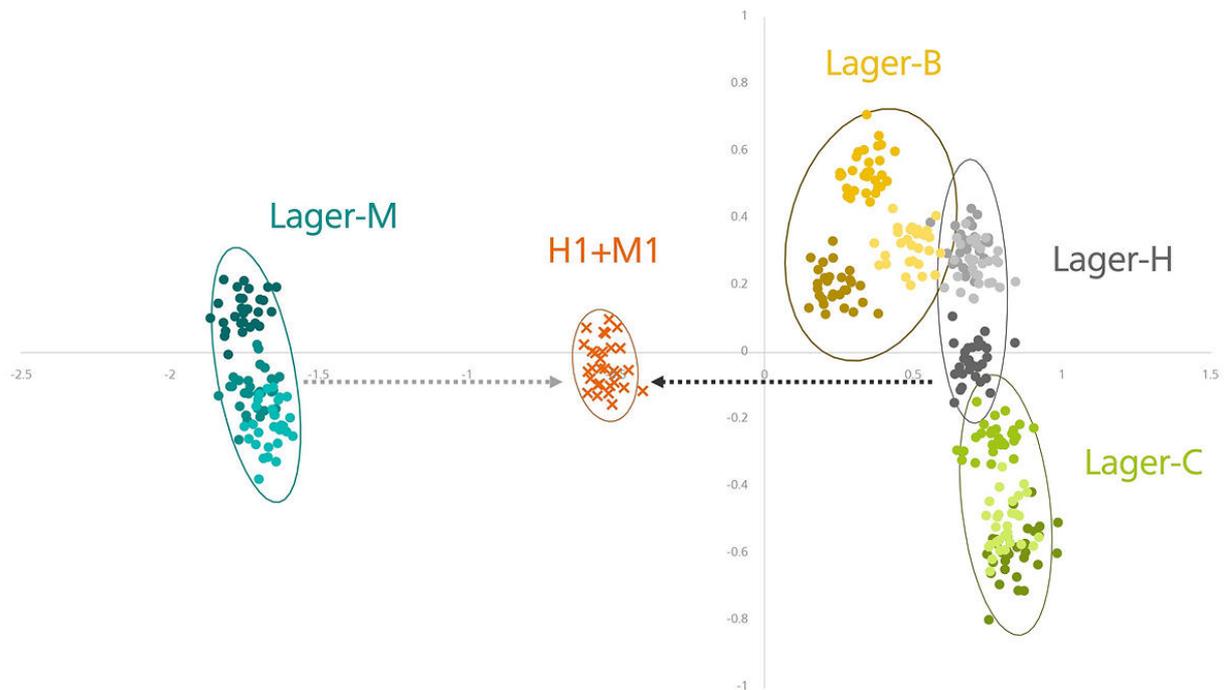


Abbildung 3. PCA-Diagramm verschiedener Lagerbiere und Mischungen von Lagerbieren (Konfidenzellipse 0,95).

Beachten Sie, dass Lager-M leicht von anderen Marken zu unterscheiden ist. Lager-M war das einzige „American-Light Lager“ mit geringerem Kalorien- und Alkoholgehalt (96 kcal, 4,2 % ABV) im Vergleich zu den anderen Marken (145–150 kcal, 4,6–5,0 %).

H1+M1, eine 1:1-Mischung aus Lager-H und Lager-M, erscheint als separater Cluster zwischen den beiden und demonstriert die Fähigkeit von Raman und PCA, verfälschte Produkte leicht zu erkennen.

ANMERKUNG ZUM FELDTTEST

- Die Anregung bei 1064 nm liefert trotz der starken Fluoreszenz von Naturprodukten im Bier zuverlässige Daten.
- Konstante Probenahmebedingungen erzeugen die zuverlässigsten Daten. Beispielsweise könnten Temperaturunterschiede die spektrale Variation künstlich verstärken.
- Die hier verwendete Saphirkugelsonde bietet weniger Keimbildungsstellen für weniger CO₂ Bläschen, die die Messung beeinträchtigen könnten.
- Integrationszeiten von 10 Sekunden und länger liefern die zuverlässigsten Daten.

Ein B&W Tek i-Raman EX-System, das mit einer Tauchsonde konfiguriert ist, konnte problemlos Lagerbiere verschiedener Brauereien und eine Mischung aus Lagerbieren unterscheiden und so seine Fähigkeit unter Beweis stellen, Proben zu

authentifizieren und gefälschte Produkte zu erkennen. Mit einer detaillierten PCA-Analyse des Raman-Spektrums von Bier können selbst geringfügige Verfälschungen identifiziert werden.

REFERENZEN

1. *Europaweit wurden 14,8 Millionen Liter alkoholische Getränke beschlagnahmt.*
https://anti-fraud.ec.europa.eu/media-corner/news/148-million-litres-alcoholic-drinks-seized-across-europe-2022-11-17_en
(abgerufen am 21.03.2023).

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

KONFIGURATION



i-Raman EX Tragbares Raman-Spektrometer

Das i-Raman[®] EX ist Bestandteil unserer preisgekrönten Serie der i-Raman tragbaren Raman-Spektrometer mit unserem patentierten CleanLaze[®]-Laser zur Anregung bei 1'064 nm. Dieses tragbare Raman-Spektrometer nutzt einen hochempfindlichen InGaAs-Array-Detektor mit TE-Tiefkühlung, hohem Dynamikbereich und einem auf hohen Durchsatz ausgelegten Spektrografen. Es bietet ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis, ohne Autofluoreszenz auszulösen, sodass eine breite Auswahl an Naturprodukten, biologischen Proben (z. B. Zellkulturen) und farbigen Proben gemessen werden kann.

Das i-Raman EX deckt einen Spektralbereich von 100 cm^{-1} bis 2'500 cm^{-1} ab, was Messungen in der gesamten Fingerprint-Region ermöglicht. Die kleine Grundfläche des Systems, die leichte Bauweise und der geringe Energieverbrauch sorgen überall für die Möglichkeit, Raman-Analysen auf Forschungsniveau durchzuführen. Für erweiterte Analysemöglichkeiten kann es mit unserer unternehmenseigenen Software Vision sowie der multivariaten Analysesoftware BWIQ[®] und der Identifikationssoftware BWID[®] betrieben werden. Mit dem i-Raman EX haben Sie immer eine hochpräzise Raman-Lösung für qualitative und quantitative Analysen ohne Fluoreszenz zur Hand.

BWS485III