



Application Note AN-RS-041

ラマン分光法と主成分分析(PCA)を用いた偽造ヒールの識別

Protecting consumers from imitation beverages

ヒールは、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ヒールが製造され、世界中で楽しまれています。しかし、地域によっては、安価な製品のキヤツフやラヘルをフラント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ヒ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ヒ

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、偽造ヒ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、異なるヒールメーカーのヒールを識別、また混合ヒールかどうかを識別する能力を実証しています。

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、試料の認証に使用てきます。ヒールは、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。そのためヒ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ヒールを特定し、粗悪品から犯人を突き止めることができます。

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。異なるスタイルのヒール(例スカウト、ヒルスナー)を扱うと、ラマンスペクトルのは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

液体にフローフ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。実験ハラメータは表1にまとめました。

表1. 実験ハ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、ヒールのラマンスペクトルは単純です。ヒールの約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か、図1で強調されている比較的は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。

ラカーヒールのラマンスペクトル

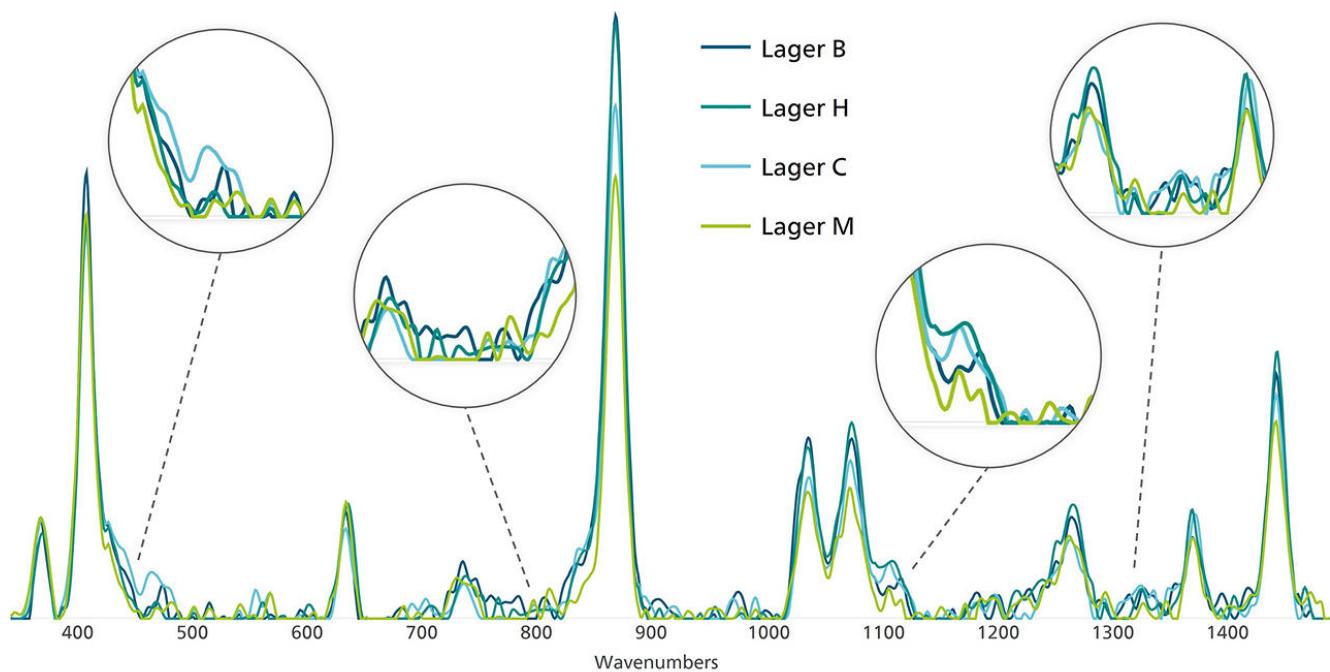


図1. ラガービール4種のラマンスペクトルとばらつきが大きい領域

880 cm⁻¹付近のエタノールC-C伸縮振動のピーク強度は、ラカ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。

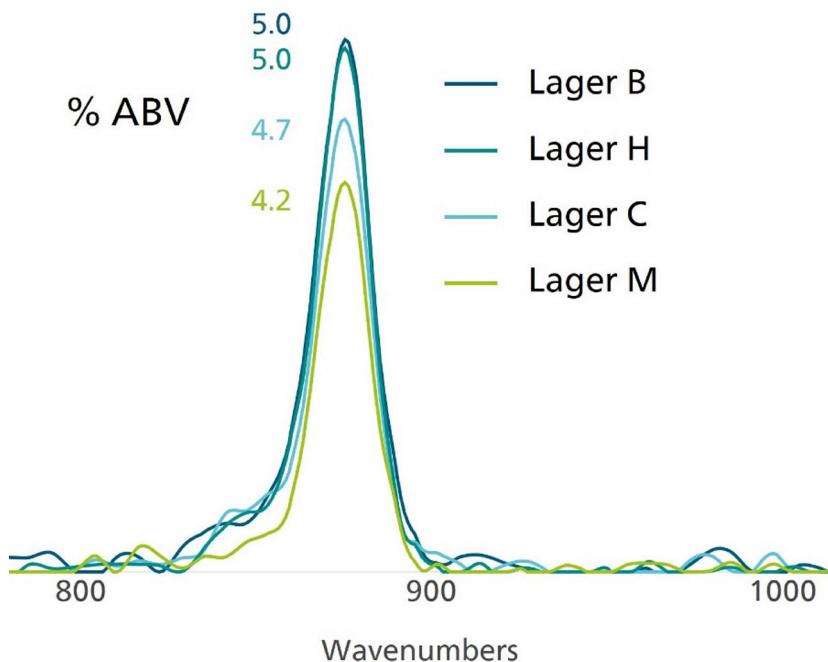


図2. 4種のラガービールのC-C伸縮振動ピークの拡大図(% ABVはアルコール度数)

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つの異なるフラントの混合物(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フラントは別個のクルーフとして見えています。

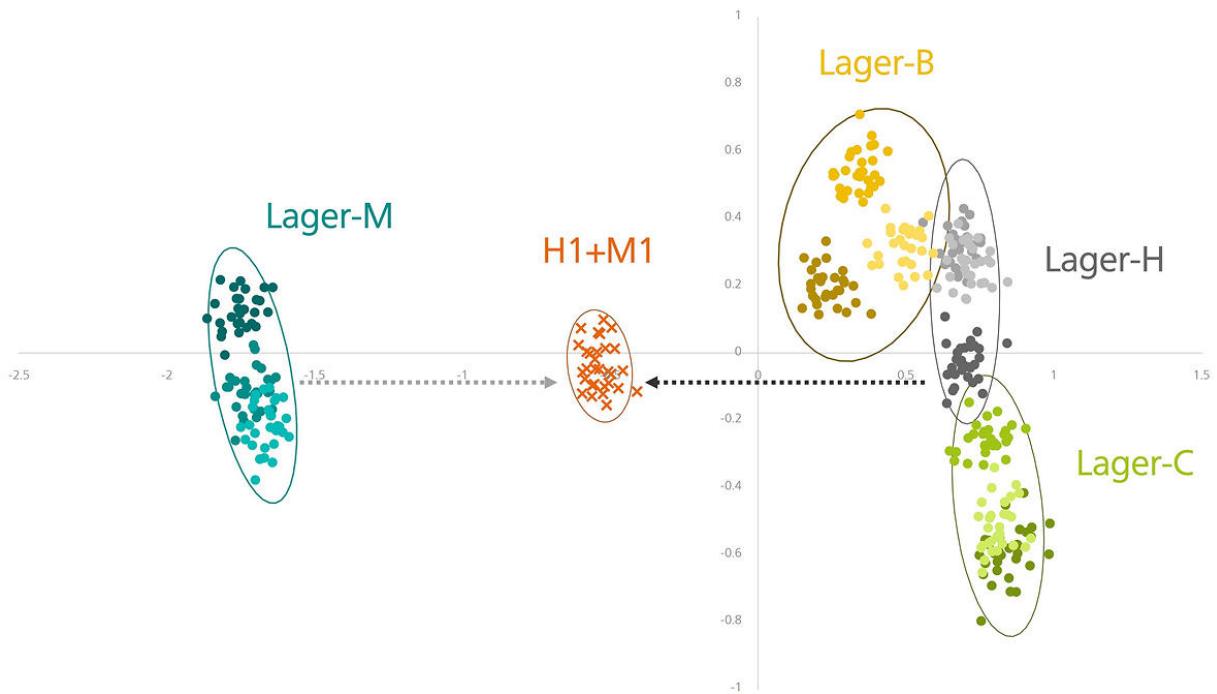


図3. 4種のラガービールと混合物のPCAプロット(信頼区間0.95)

ラガーMは他のフラント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、他のフラント(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フラントです。

(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励起レーザーはヒ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。例えば温度差はスベクトルの変動を増加させます。

- 今回使用したサファイアホールフローフは測定に支障をきたす可能性があるCO₂ハフ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

浸漬フローフを搭載したi-Raman EXシステムは、異なるメーカー間のラカーヒールの違いやラカーヒールの混合品を見分けることできました。これは

ヒールを識別し、偽造品を検出する能力を実証しています。ヒ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 携帯型スベ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ベクトロメーターです。高感度 InGaAs アレイ検出器と TE 深冷、高タイナミックレンジ、高スルーフ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ベ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できる。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ある。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