

NanoPhotometer UV/VIS 分光光度計

酒類の信頼性測定への応用

新しく、コスト効率に優れたスクリーニング方法



Authors: Claudia Bauer-Christoph¹, Sylvia Dreßler¹, Thomas Sahiri^{2,3}, Martin Sahiri³,

¹ Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, D-97082 Würzburg, Germany

² President of Implen, Inc., Westlake Village, CA, USA

³ Managing Director Implen GmbH, Munich, Germany

食品の真贋検査は、公的な食品の品質管理において重要な役割を果たします。金銭的な動機に基づいて、粗悪な製品を再び並べたり、品質の悪い製品や低価格の製品を混ぜて偽装したりするケースは、特に高品質で高価格の食品に散見されます。場合によっては消費者を欺くだけでなく、有害成分に由来する健康被害が発生する可能性もあります。例えば、2012年に東欧で発生した「メタノール事件」では、メタノールが混入した蒸留酒が原因で30人以上の死者を出しました。レストラン、ナイトクラブ、バーなどで開放された容器に入った蒸留酒の検査は、食品管理局にとって日常的に行われている作業です。それに加えて、商標の偽造を疑う匿名の消費者からの苦情には、フォローアップと調査が必要です。

蒸留酒の検査には、様々な複雑な分析法が用いられています。ガスクロマトグラフィー（GC-MS）による揮発性成分の分析、炭素同位体比質量分析法（¹³C-IRMS）や重水素核磁気共鳴法（²H-NMR）によるアルコール分子の安定同位体比の測定などです。近年ではプロトン核磁気共鳴法（¹H-NMR）が用いられています。未知サンプルの¹H-NMRプロファイルを、データベースに登録されている基準サンプルと比較することで、酒類の真贋を判定することができます。

前述の技術に加えて、UV/Vis分光法に基づいた新しいモバイル分析測定システムであるImplen社ナノフォトメーターは、蒸留酒の真贋を検査するための、迅速でコスト効率の良い方法を提供します。ナノフォトメーターでは、指紋のような、特徴的なスペクトル（スキャン波長範囲：200-900nm）を、わずか一滴のサンプルを

用いて数秒で得られます。スペクトルは、実験室でも現場でも、既知の製品のスペクトルと数秒で比較することができます。

ケーススタディの一環として、本物の蒸留酒のスペクトルを測定し、データベースに保存しました。未知サンプルを検査するのに最適なデータベースを作成するために、各社のたくさんの製造バッチを考慮しました。検証のため、各ブランドの蒸留酒を開封した容器から取り出し、そのサンプルと利用可能なデータベースを比較しました。

測定原理

Implen社ナノフォトメーターはUV/Vis分光光度計です。測定時間はわずか3.5秒、必要なサンプル量はわずか5 µLです。メンテナンスフリーのモバイル型装置としては手頃な価格が魅力です。サンプル測定毎に、独自に開発された測定部の中にある2つの傷つきにくく金属を含まない石英表面の間に液柱が形成されます。この特許取得済みの測定原理により、サンプルの蒸発がなくなり、揮発性有機溶媒中のサンプルを一滴で確実に測定することができます。またナノフォトメーターは、キュベットを用いた標準的な分光光度計としても使用できます。測定に必要なものは何もなく、洗浄もKimtech Science社のPrecision Wipeで行うことができます。その使いやすさから、ナノフォトメーターは研究のバックグラウンドを持たないユーザーでも、簡単な説明を受けるだけで操作できます。Implen社が特許を取得したサンプル圧縮テクノロジーとTrue Pathテクノロジーにより、マイクロボリュームのサンプルを確実に測定する

ことができます。

サンプル圧縮テクノロジー

ナノフォトメーターは顕微鏡で使用するスライドとカバーガラスに似た光学的形状をしています。サンプルは「スライドガラス」として機能する台座の上にアプライされます。蓋のミラーは 2 つの石英面の間にサンプルの液滴を囲む「カバーガラス」として機能します。これにより、正確に定義された厚さ（光路長）で液柱が形成されます。また、密閉された環境であるため、サンプル液は蒸発から保護されます。測定時、光はサンプルを下から照射されます。光はサンプルを通過し、蓋のミラーが反射し、もう一度サンプルを通過して検出器に戻ります。

True Path テクノロジー

標準的な分光法では、最適な測定範囲に入るように、サンプルを手動で希釈するステップが必要になります。この操作は時間がかかるだけでなく、エラーが発生しやすくなります。ナノフォトメーターは、最適な測定範囲に光路長を調整することで、サンプルを仮想的に希釈します。この装置では、正確な二つの光路長を（0.07mm と 0.67mm）をアンカーポイントで固定しています。サンプルの濃度に応じて、適切な光路長が自動的に選択されます。光学系が密閉されており、内部に可動部がないため、ナノフォトメーターは装置の寿命まで再校正の必要がありません。ナノフォトメーターには、約 10 年の寿命を持つキセノンフラッシュランプ（ 10^9 回のフラッシュ）が使用されています。ランプの強度は時間の経過とともにわずかに変化しますが、このわずかな変化でランプの寿命まで測定器の精度を損なうことはありません。装置の電源を入れる度に、ナノフォトメーターは自動的にイニシャライズを行います。装置のホームスクリーンは、装置のイニシャライズが正常に完了した場合にのみ表示されます。品質保証のチェックが必要な場合は、IQ（据付時適格性確認）/OQ（運転時適格性確認）パッケージを利用して、認定されたジジウムフィルターと標準溶液で装置の波長および測定精度を確認することができます。また、IQ/OQ パッケージには書類も含まれています。

データベース構築のための最初の検証

蒸留酒のカテゴリーとブランドのデータベースを作成するために、カテゴリー（ウイスキー、ブランデー、テキーラ、ラム）と銘柄が異なる蒸留酒のサンプルを 10 回測定しました。適切なスペクトルを 3 つ選び、これらのスペクトルをそれぞれの銘柄およびバッチの基準サンプルとして使用しました。Implen 社が開発したソフトウェアでは、未知サンプルのスペクトルとデータベースに保存されているスペ

クトルを比較することができます。その結果、未知サンプルに最もマッチする参照サンプルのスペクトルが表示されます。また、未知サンプルのスペクトルが銘柄サンプルと一致する確率が表示されます。Fig.1 は、4 種類のブランデーのスペクトルを判別した例です。

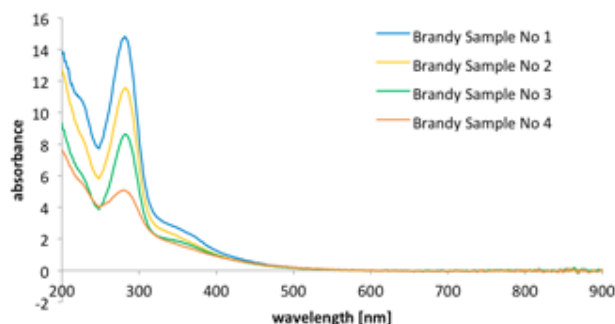


Fig.1 4 種類のブランデーのスペクトル

レストランでの酒類の検査

レストランのオープンバーから採取したさまざまなカテゴリーのスピリッツ（ウイスキー、ブランデー、ビタースピリッツ、ラム、ウォッカ）のサンプルを、データベースに登録されている参照サンプルのデータと比較しました。その結果、ナノフォトメーターでは、スピリッツのカテゴリーと銘柄の両方を、非常に高い信頼性で判別できることがわかりました。真贋が不明なサンプルを名のフォトメーターで測定し、そのスペクトルがデータベースと一致しなかった場合、そのサンプルは贋物と考えられました。これは従来の分析法でも裏付けられました。

場合によってはウイスキー、ブランデー、ラムの各銘柄のスペクトルに全く、もしくはわずかに目視できる程度の違いしか見られず、未知サンプルを判別することは困難です。このような場合のために、さらに洗練されたアルゴリズムを現在開発しており、将来的にはサンプル間のごくわずかな違いでも、より良い判別につながります。

電子商取引サンプルの検査

レストランでの販売に加え、電子商取引での販売は低品質の商品がブランド品として偽造販売される、潜在的な販売プラットフォームとなっています。Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA)では、研究プロジェクトの一環として、 ^1H -NMR を用いて、疑わしい低価格で提供されているインターネット通販のブランド品を、ナノフォトメーターで検査しました。これらのサンプルは、CVUA において偽造品であることが確認されました。Fig2, 3 は、疑惑のあるウイスキーとテキーラを、ナノフォトメーターを用いてそれぞれの本物のスペクトルを照合した結果、明らかに偽造品であると判明したものです。

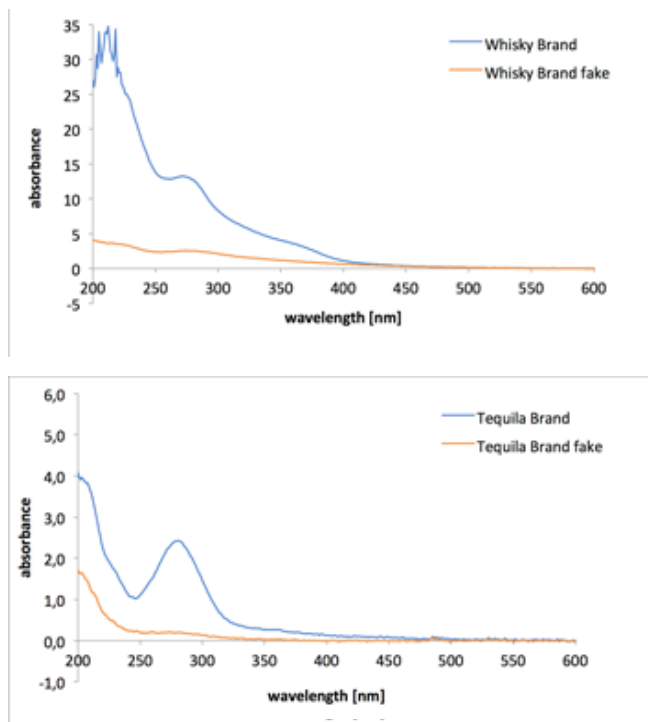


Fig.2, 3 電子商取引のウイスキーとテキーラの、正規品とのスペクトル比較

変性剤の検査

ナノフォトメーターは変性剤の検出にも用いられています。変性剤とは、飲食用に転用されることを防止するために、アルコールに添加される物質のことです。変性剤は、税務当局が使用する一般的なツールです。アルコールの使用目的に応じて、さまざまな変性剤が添加されます。変性剤の添加によってアルコールが飲食用ではなくなった場合、食品として使用することはできません。蒸留酒の製造に変性剤が使用された場合、その製品は安全ではない、または危険であるとみなされます。Fig.4は、メチルエチルケトン（MEK）と「ビトレックス」（安息香酸デナトニウム）を含む、変性アルコールの割合を変えて混合したウォッカの分析結果を示しています。ウォッカに5%の変性アルコールを添加しても、ナノフォトメーターで検出できました。

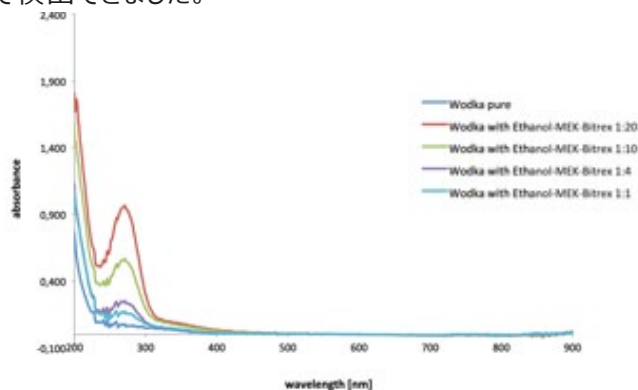


Fig4. ウォッカに含まれる変性剤の検出

結論および展望

蒸留酒の真贋の確認や銘柄の判別にナノフォトメーターを使用した初めての検証では、とても良い結果が得られました。これは、この方法が実験室での高価で手間のかかる時間のかかる分析を必要とせず、未知サンプルの迅速なスクリーニングに非常に有効であることを示しています。コンパクトなデザインとシンプルな操作によって、レストランなどの現場でも使用することができます。この後のプロジェクトでは、蒸留酒のカテゴリーやブランドの判別をより確実にを行う方法を検討します。この研究では、確立されたデータとナノフォトメーター用に開発されたアルゴリズムの改良が利用されます。

参考文献：

Kuballa, T., Hausler, T., Okaru, AO, Neufeld, M., Abuga, KO, Kibwage, IO, Rehm, J., Luy, B., Walch, SG, Lachenmeier, DW, Detection of counterfeit brand spirits using ^1H NMR finger prints in comparison to sensory analysis, Food Chemistry 245, (2017), 112-118

CVUA の Mr.Lachenmeier には、電子商取引のサンプルを当研究に提供していただきました。

提供：Implen GmbH 文責：ワケンビーテック株式会社



ワケンビーテック株式会社