

Elektronische Nase und der Duft von Kaffee

Klaus Wutz

Die Analyse komplexer Aromagemische ist in der Laboranalytik bisher mit großem Aufwand verbunden. Eine neue Ionisationstechnik mit kaltem Plasma bringt flüchtige Verbindungen nun ohne Probenvorbereitung ins Massenspektrometer.

● Mit mehr als 800 Aromastoffen enthält Kaffee etwa doppelt so viele wie Wein und ist damit eines der komplexesten Naturprodukte überhaupt.¹⁾ Ein guter Indikator für einen guten Kaffee ist eine gute Nase. Allerdings setzt eine aussagekräftige Beurteilung der Kaffeequalität eine intensive Schulung des Testers voraus und ist stets subjektiv.

In der Laboranalytik erfordert die Analyse flüchtiger Aromastoffe aufwendige Probennahme und -aufbereitung sowie auflösungsstarke Detektion, um Inhaltsstoffe qualitativ und quantitativ nachzuweisen.²⁾

Wie bei der Zubereitung von Kaffee im Haushalt setzt die klas-

sische Lebensmittelanalytik bei der Probenvorbereitung auf Extraktion: Die Probe, in diesem Fall die Kaffeebohne, wird zerkleinert, und anschließend werden die Inhaltsstoffe herausgelöst. Was in den eigenen vier Wänden die Kaffeemaschine mit Heißwasser übernimmt, läuft in der Laborroutine mit organischen Lösungsmitteln.

Der zweite Schritt ist die Probentrennung mit Flüssigkeits- oder Gaschromatographie und anschließender massenspektrometrischer Detektion (LC-MS, GC-MS). Typische Extraktions- und Analysezeiten liegen bei etwa einer Stunde pro Probe.³⁾

Der Zeitaufwand ließe sich verringern, wenn die flüchtigen Aromastoffe direkt aus der Gasphase gemessen werden könnten. Allerdings müssen für die Massenspektrometrie die Proben erst gesammelt und dann dem Detektor zugeführt werden (Abbildung 1).

Direkt ins Massenspektrometer

● Die Sicrit-Technik (soft ionization by chemical reaction in transfer) verwandelt Massenspektrometer in eine Art elektronische Nase, welche die Umgebung, zum Beispiel die Luft im Röstofen, direkt und in Echtzeit analysiert. Damit

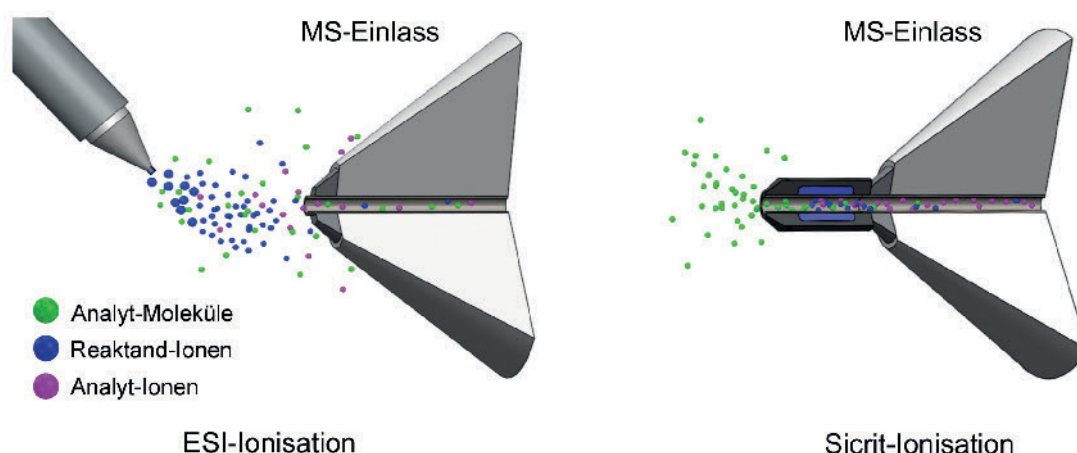


Abb. 1. Ionisationstechniken für die Massenspektrometrie: Bei der klassischen Kopplung aus Flüssigchromatographie und MS (links) werden die Inhaltsstoffe des Kaffees gelöst und über eine Säule getrennt. Die gelöste Probe wird versprüht und in einem elektrischen Feld verdunstet und ionisiert (Elektrospray-Ionisation). Bei der Sicrit-Ionenquelle (rechts) sind Detektion und Probenvorbereitung entkoppelt. Die flüchtigen Aromastoffe werden direkt in die Ionenquelle eingesaugt, im Durchfluss ionisiert und verlustfrei in das MS überführt.

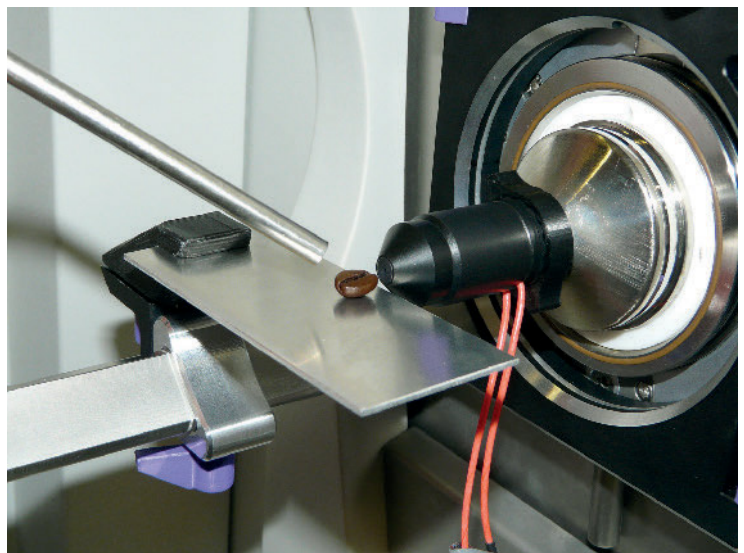


Abb. 2. Die Sicrit-Quelle wird direkt am Einlass eines LC-MS-Systems installiert, hier an einem Orbitrap-System von Thermo Fisher (links). Direkte Messung der Röstaromen einer im heißen Gasstrom erhitzten Kaffeebohne mit der Sicrit-Ionenquelle (rechts).

wird es möglich, die Massenspektrometrie nicht nur zur statischen Endkontrolle der gerösteten Bohnen einzusetzen, sondern auch zur Online-Analyse des Röstprozesses. Denn bei der Vielfalt an organischen Inhaltsstoffen in der Kaffeebohne wirken sich Unterschiede im Röstprozess durch Vorgänge wie die Maillard-Reaktion stark auf das Aroma und damit die Qualität der einzelnen Chargen aus.^{4,5)}

Der Schlüsselschritt der massenspektrometrischen Analytik ist die Ionisierung des Analyten. Bei Kopplung mit Flüssigchromatographie ist die Elektrospray-Ionisation (ESI) die gebräuchlichste Technik, bei GC-MS-Kopplungen meist die Elektronenstoßionisation (EI). Beiden Techniken gemein ist die feststehende Kombination aus Chromatographie, Ionenquelle und Massenspektrometer inklusive fester Zuführung der Probe von der Säule in den Spektrometereinlass.

Für eine Online-Detektion ist dagegen Voraussetzung, die Ionisierung von einer vorgeschalteten Chromatographie zu entkoppeln, um die Veränderungen der Probenzusammensetzung zeitaufgelöst zu erfassen. Die Sicrit-Ionenquelle sitzt daher direkt am Einlass von Atmosphärendruck-Massenspektrometern, wie sie für die LC-MS verwendet werden, und ionisiert die Analyten im Durchfluss. Die gasförmige Probe wird dabei in eine Kapillare gesaugt und auf ihrem Weg in das Messgerät in einem kalten Plasma ionisiert.⁶⁾

Die Plasma-Durchflussionisation hat mehrere Vorteile: Da die Ionen in direkter Nähe zum Einlass gebildet und aktiv eingesaugt werden, ist die Messung sehr empfindlich. Die Ionenquelle ist dabei so konstruiert, dass sie sich an jedes LC-Massenspektrometer koppeln lässt. Darin unterscheidet sie sich von anderen Ionisationstechniken für die Online-Massenspektrometrie, etwa von PTR(proton transfer reaction)-Massenspektrometern, bei denen Ionenquelle und Detektor immer eine feste Einheit mit vorgegebener Auflösung bilden.⁷⁾

Die Sicrit-Quelle nutzt dagegen

wendeten Massenspektrometers, und eine Kombination mit ultrahochauflösenden Geräten ist möglich. Dies eröffnet besonders bei komplexen Proben wie Kaffee die Möglichkeit, hunderte aromarelevante Substanzen nebeneinander zu bestimmen. Dazu wird eine einzelne heiße Kaffeebohne vor den Einlass des Massenspektrometers platziert (Abbildung 2).

Analytische Aussagekraft

Die Messdaten zeigen das analytische Potenzial der Kombination aus Sicrit-Ionenquelle und einem hochauflösenden Massenspektrometer (Abbildung 3). Liegen verschiedene Aromastoffe mit der gleichen Molekülmasse (Nominalmasse) vor, im Beispiel die Masse 143, so wird in der Routinemessung die chromatographische Trennung vorangeschaltet. In diesem Fall werden die Moleküle aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften zu verschiedenen Zeitpunkten detektiert und sind voneinander unterscheidbar. Häufig sind sie dann anhand von Datenbanken zuzuordnen.

Bei entsprechend hoher Auflösung des Detektors kann er hingegen auch sehr kleine Massenunterschiede wahrnehmen, sodass wie im Beispiel allein im Bereich von 143,0 bis 143,1 fünf verschiedene

QUERGELESEN

- » Die Sicrit-Technik (soft ionization by chemical reaction in transfer) ionisiert Moleküle für die Massenspektrometrie im Durchfluss in einem kalten Plasma.
- » Organische Moleküle werden so nicht fragmentiert und lassen sich anhand ihrer Molekülmasse zuordnen.
- » Die Ionenquelle lässt sich an jedes LC-MS-System koppeln. Dadurch können Auflösung und Empfindlichkeit des jeweiligen MS genutzt werden.

Aromastoffe gleichzeitig nebeneinander bestimmbar sind.

Strukturisomere sind jedoch auch mit Hochauflösung nicht zu trennen. Für solche Isomere ist die Sicrit-Ionenquelle über ein Zusatzmodul mit einem Gaschromatographen kombinierbar, sodass eine hochauflösende GC-MS-Kopplung entsteht. Im Unterschied zur Standard-GC-EI-MS, bei der Fragment-Ionen über eine Datenbank zugeordnet werden, lassen sich so die Analyten direkt über ihre Molekülmasse bestimmen, denn die Moleküle werden erstmal

nicht fragmentiert; dies erlaubt eine Non-Target-Analyse.

Online-Monitoring

Der Röstprozess erhitzt das Wasser in den Kaffeebohnen, bis die Bohnen aufbrechen (Cracking). Dieser Verlauf lässt sich über das Monitoring der Aromastoffe mit der Sicrit-Technik in Echtzeit verfolgen, und zwar über eine gasdichte Schlauchverbindung von einer Rösttrommel. In Kombination mit der hochauflösenden Detektion erfasst

die Online-Messung hier nicht nur vordefinierte Aromen aus der Datenbank, sondern einzelne Aromen oder deren Fehlen im Massenspektrum weisen auf Abweichungen im Prozess hin. Anhand einer solchen detaillierten Analyse des Aromenspektrums lässt sich der Trommelröstprozess optimieren und standardisieren, um Röstkaffee in der gewünschten Qualität zu erhalten.

Flüchtige Substanzen im Durchfluss

Der Einsatz der Sicrit-Ionenquelle ist nicht auf Aromaanalytik beschränkt. Grundsätzlich lassen sich wegen der Durchflussgeometrie nahezu alle flüchtigen organischen Moleküle (volatile organic compounds, VOC) in der Atmosphäre direkt und ohne Probenvorbereitung messen. Dies erlaubt es, Massenspektrometrie in der Emissions- und Abgasanalytik für die kontinuierliche Überwachung gesundheitsgefährdender Arbeitsstoffe in Industriehallen einzusetzen, oder um chemische Kampfstoffe und Sprengstoffe an Flughäfen zu detektieren.

Literatur

- 1) I. Flament, Y. Bessiere-Thomas, *Coffee Flavor Chemistry*, Wiley, New York, 2002.
- 2) P. D. C. Mancha Agresti, A. S. Franca, L. S. Oliveira, R. Augusti, *Food Chem.* 2008, 106 (2), 787–796.
- 3) N. Yang, C. Liu, X. Liu et al., *Food Chem.* 2016, 211, 206–214.
- 4) R. A. Buffo, C. Cardelli-Freire, *Flavour Fragr. J.* 2004, 19, 99–104.
- 5) J. A. Vignoli, M. C. Viegas, D. G. Bassoli, M. De Toldedo Benassi, *Food Res. Int.* 2014, 61, 279–285.
- 6) J.-C. Wolf, M. Schaer, P. Siegenthaler, R. Zenobi, *Eur. J. Mass Spectrom.* 2015, 21 (3), 305–312.
- 7) C. Yeretizian, A. Jordan, W. Lindinger, *Int. J. Mass Spectr.* 2003, 223–24, 115–139.

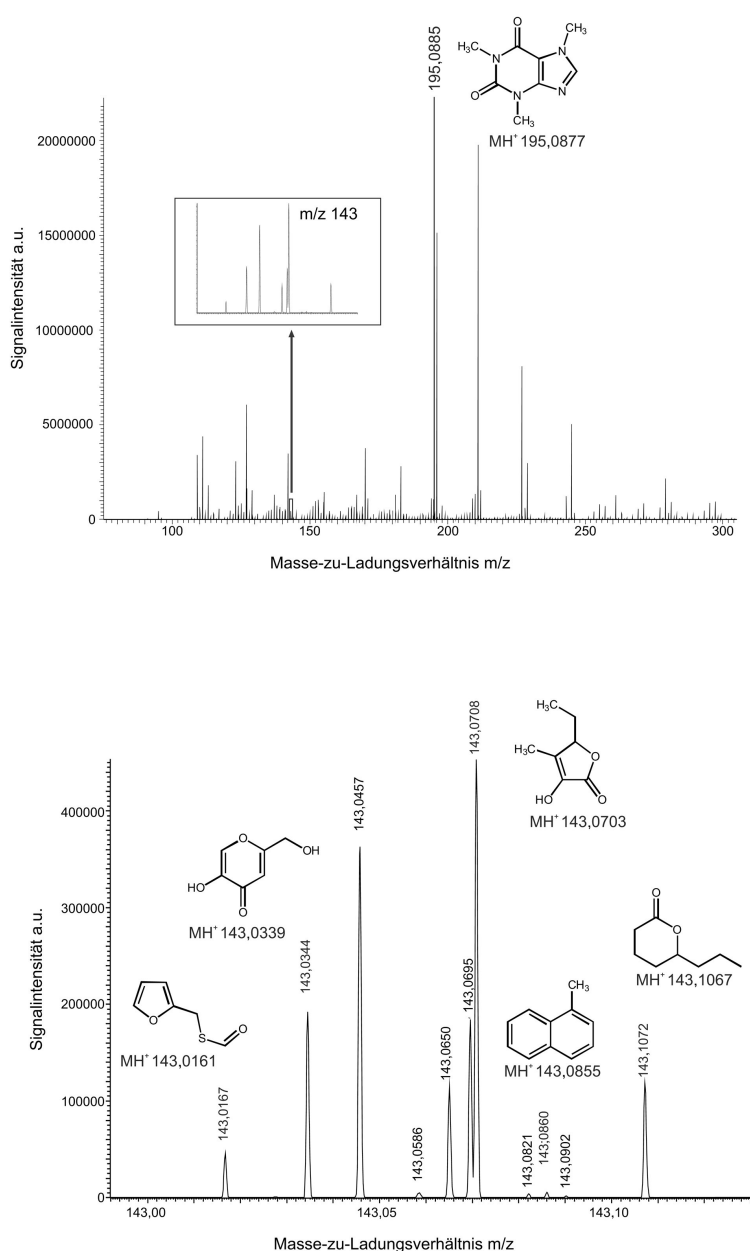


Abb. 3. Hochauflösende Massenspektren einer Kaffeebohne. Oben: Übersichtsspektrum mit allen detektierten flüchtigen Aromastoffen; unten: vergrößerter Ausschnitt der identifizierten Aromen mit gleicher Nominalmasse 143 (Wasserstoffaddukt).

Klaus Wutz, Jahrgang 1984, und Jan-Christoph Wolf, Jahrgang 1984, haben an der TU München Chemie studiert und dort in analytischer Chemie promoviert. Gemeinsam mit Thomas Wolf gründeten sie im Jahr 2016 das Unternehmen Plasmion, das neuartige Ionenquellen herstellt und vertreibt. Mit der Sicrit-Ionenquelle gewannen sie in diesem Jahr als eines von drei Start-ups den Achema-Gründerpreis. Potenzial sah die Jury für die Technik des Augsburger Unternehmens auch außerhalb des Labors. info@plasmion.de