

**Entwicklung einer Methode zur Bestimmung
von Aromastoffen in Fruchtsaft mittels
DiLLME-GC-MS/MS mit
automatisierter Probenvorbereitung**

Masterarbeit zur Erlangung des akademischen Grades eines
Master of Science (M.Sc.)

Vorgelegt der Prüfungskommission der Hochschule Niederrhein
Angewandte Chemie – Instrumentelle Analytik und Labormanagement

von Leonie Jäckle

Matrikelnr.: 1222513

am 10.01.2020

VI Zusammenfassung

Die Analytik von Aromastoffen in Fruchtsaft und artverwandten Proben ist zur Sicherung der Qualität unerlässlich. Durch sie können Verfälschungen aufgedeckt und die Einhaltung gesetzlicher Vorgaben überprüft werden. Bisher kommt bei Messungen in der Aromaanalytik, so auch bei der Firma *GfL*, häufig die Probenvorbereitungstechnik der simultanen Destillation und Extraktion (SDE) zum Einsatz. Diese führt zu einer zuverlässigen Abtrennung von Probenmatrix, ist allerdings recht arbeitszeitintensiv und mit ihrem großen Lösungsmittelverbrauch weder umwelt- noch kostenschonend. Durch die Hitze, der die Probe für einige Stunden ausgesetzt ist, besteht die Möglichkeit einer unerwünschten Artefaktbildung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde überprüft, ob die Probenvorbereitung mittels dispersiver flüssig-flüssig-Mikroextraktion (DiLLME) eine geeignete Alternative zur SDE darstellt. Bei dieser Art der flüssig-flüssig-Extraktion wird die Probe nicht erhitzt, und es kommt deshalb weder zu einer thermischen Zersetzung der Probe, noch zu Umwandlungsreaktionen der Analyten. Außerdem bietet die DiLLME die Möglichkeit einer vergleichsweise leichten Automatisierung mithilfe eines Autosamplers. Eine solche Methode zur automatisierten Probenvorbereitung konnte in dieser Arbeit erfolgreich entwickelt werden.

Ein Nachteil der DiLLME ist die in den Messextrakt gelangende Saftmatrix, die eine große Belastung für das Messgerät darstellt und seine Messbeständigkeit erheblich reduzieren kann, während der Aufwand zur Instandhaltung erheblich erhöht wird. Der Versuch einer Abtrennung von Matrixbestandteilen vor der automatisierten Probenvorbereitung mittels Wasserdampfdestillation, führte leider zu keinen zufriedenstellenden Wiederfindungen der Analyten; hier besteht weiterer Forschungsbedarf. Bis dahin ist die hier entwickelte Methode der automatisierten Probenvorbereitung gut geeignet für matrixarme Proben, wie z. B. Aromawasserphasen. Die Analyse dieser ist von großer Relevanz, da ein erheblicher

Teil des Saftes aus Saftkonzentrat hergestellt wird, wo Aromawasserphasen bei der Rearomatisierung zum Einsatz kommen. Für matrixhaltige Proben, insbesondere z. B. Orangensäfte mit ihrem Anteil an Pulpe und Schalenölen muss noch eine Lösung gefunden werden.

Im Anschluss an die Probenvorbereitung wurde die instrumentelle Messung herkömmlicherweise an einem Single-Quadrupol-Massenspektrometer mittels SIM-Methode durchgeführt. Ein Ziel dieser Arbeit war die Umstellung auf die Messung mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer. In diesem Zuge wurden die bisherigen vier Messmethoden für verschiedene Säfte zu einer Gesamtmessmethode mit allen 163 Komponenten zusammengefasst. Hierfür wurde eine geeignete MRM-Messmethode mit charakteristischen Fragmentierungen aller Analyten entwickelt.

Der direkte Vergleich der beiden Messmethoden, also mittels Single-Quadrupol-MS und mittels Triple-Quadrupol-MS zeigt, dass die neue MRM-Methode der alten Methode in Sachen Richtigkeit in nichts nachsteht. Ihre höhere Selektivität und Spezifität kann gerade nach der Probenvorbereitung mittels DiLLME, bei der Probenmatrix ins Messextrakt gelangen kann, nützlich sein. Wird die Messmethode, wie geplant, in Zukunft um weitere Komponenten ergänzt, kann von den Eigenschaften des Triple-Quadrupol-Geräts eindeutig profitiert werden.

Es wurden Validierungsmessungen durchgeführt, welche zeigen, dass die neu entwickelte Methode eine zufriedenstellende Wiederhol- und Messpräzision aufweist und damit für die Analytik von Aromastoffen geeignet ist. Diese Messungen wurden allerdings mit Standardlösungen durchgeführt und die neue Methode muss noch seine Robustheit im Routinebetrieb mit Realproben unter Beweis stellen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Methode entwickelt werden, die zeigt, dass die Probenvorbereitung mittels DiLLME automatisiert durchgeführt und die instrumentelle Messung auf einen GC-Triple-Quadrupol-MS umgestellt werden kann. Diese liefert im

überprüften Rahmen zufriedenstellende Ergebnisse. Wird nun noch eine Möglichkeit gefunden, störende Probenmatrix mit möglichst wenig Arbeitsaufwand vorab abzutrennen, steht der vollständigen Umstellung der Aromaanalytik in Fruchtsaft auf diese zeitsparende und umweltfreundliche Methode nichts mehr im Wege.