



GERSTEL-Twister in der Anwendung

Spurenanalyse von verdorbenen Lebensmitteln und Getränken

GERSTEL-Twister

In Verbindung mit dem GERSTEL-TDS 2 für die Bestimmung von Geschmacks- und Duftstoffen.

Autoren

Chris Offen und Dr. Adrian Squibb,
Leatherhead Food RA, Randalls Road,
Leatherhead, Surrey KT22 7YR, United Kingdom

Einführung

Die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) ist eine relativ neue Probenextraktionstechnik^{1,2}, bei der die Extraktion der Analyten mit dem Twister erfolgt: einem 10 oder 20 Millimeter langen Rührstäbchen für Magnet-rührer, das mit einer 0,5 oder 1 mm dicken Schicht aus Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichtet ist; das 10-mm-Stäbchen hat ein PDMS-Volumen von 24 μL und ist vergleichbar mit einer Faser für die Solid Phase Micro Extraction SPME, die mit weniger als 0,5 μL Sorbens beschichtet ist. Im Anschluss an die Probenahme wird der Twister abgespült, mit einem fussselfreien Tuch trocken getupft und in das ThermoDesorptionSystem TDS 2 von GERSTEL eingesetzt. Die Analyten werden thermisch desorbiert, gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch detektiert.

Die vorliegende Arbeit vergleicht die SPME mit der SBSE bei der Analyse verdorbener Lebensmittel und Getränke. Die Anwesenheit von Verderbniskomponenten, die sich bei der sensorischen Sinnesprüfung von Lebensmitteln nachteilig auf Geruch und Geschmack auswirken, können das Image der Produkte schädigen, zu einem Absatzrückgang und folglich zu einem wirtschaftlichen Verlust für den Hersteller führen.

In einem ersten Schritt wird die Analyse eines »Cocktails« bestehend aus elf flüchtigen Komponenten beschrieben, die mit dem Verderben von Lebensmitteln und Getränken im Zusammenhang stehen. Im zweiten Schritt folgt die Analyse von Halophenolen und Halonisolen in Wasser und alkoholischen Getränken.

Versuchsdurchführung

Geräte

Die Messungen erfolgten mit einem GC 6890 (Agilent Technologies) mit massenselektivem Detektor (5973, Agilent Technologies). Für die SBSE-Analyse wurde der GC mit einem ThermoDesorptionSystem TDS 2 (GERSTEL) und einem KaltAufgabeSystem KAS 4 (GERSTEL) ausgerüstet. Für die SPME-Analyse wurde die PDMS-Faser (100 μm) direkt im KAS 4 desorbiert, das für den Betrieb als GC-Injektor konfiguriert war.

Cocktail

Standardlösungen wurden durch Zugabe von 11 Komponenten in Wasser hergestellt. Das Wasser wurde vorbereitend gekocht und abgekühlt, um letzte flüchtige Bestandteile zu entfernen. Die Probenahme erfolgte über eine Zeit von 30 Minuten bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C in Aliquoten von 10 mL.



Die Desorption der SPME-Fasern sowie die des Twisters erfolgte bei 200 °C. Für die GC/MS-Analyse wurde eine 30 m lange HP5-Säule mit 0,25 mm Innendurchmesser und einer Filmdicke von 0,25 µm verwendet; der Ofen wurde mit 10 °C/min von 50 °C (2 min) auf 220 °C aufgeheizt. Der Scanbereich des massenselektiven Detektors war auf 40 – 300 m/z eingestellt.

Halophenole und Haloanisole

Als Proben wurden verwendet: Wasser, ein Weinsimulant (10 % Ethanol in Wasser) und Weißwein versehen mit folgenden Stoffen: 2,4,6-Trichloranisol (2,4,6-TCA), 2,4,6-Trichlorphenol (2,4,6-TCP), 2,4,6-Tribromanisol (2,4,6-TBA) und 2,4,6-Tribromphenol (2,4,6-TBP). Die Mengen entsprachen 0, 0,001, 0,01, 0,1 und 1 ppb (µg/mL). Jede Probe enthielt zudem je 0,1 ppb (µg/mL) 2,3,6-Trichloranisol (2,3,6-TCA) und 2,3,6-Trichlorphenol (2,3,6-TCP) als internen Standard.

Die Probenahme erfolgte über ein Zeit von 30 Minuten bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C in Aliquoten von 10 mL. Die Desorption der SPME-Fasern sowie die des Twisters erfolgte bei 280 beziehungsweise 220 °C. Für die GC/MS-Analyse wurde eine 30 m lange HP5-Säule mit 0,25 mm Innendurchmesser und einer Filmdicke von 0,25 µm verwendet; der Ofen wurde mit 3 °C/min von 120 °C (1 min) auf 200 °C aufgeheizt. Der massenselektive Detektor wurde so eingestellt, dass folgende Ionen beobachtet werden konnten: 195, 196, 198, 210, 330, 332, 344 und 346 m/z.

Ergebnisse und Diskussion

Cocktails

Der Response der mittels SPME-GC/MS und SBSE-GC/MS analysierten 11 Cocktailkomponenten wurde ermittelt. Durch Gegenüberstellung der Peakflächen aus den RIC*-Daten lässt sich der Analytenresponse der SPME-Headspace- und der direkten Eintauch-SBSE-

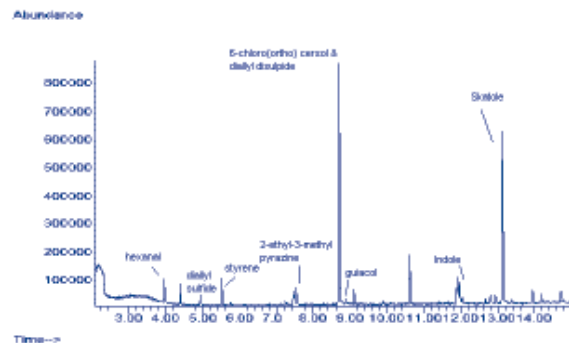


Abbildung 1
SBSE-GC/MS (tic) eines Cocktails mit Verderbniskomponenten (10 ppb) in Wasser

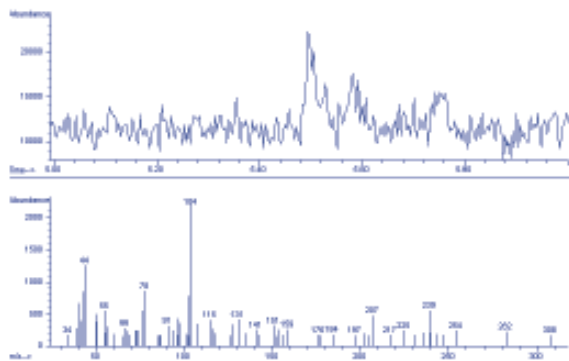


Abbildung 2
SBSE-GC/MS-Analyse von Milch, mit 10 ppb Styrol versetzt

Analyse (versetzt mit 10 ppb) vergleichen (Tabelle 1). Abbildung 1 zeigt das SBSE-GC/MS (tic)-Chromatogramm eines Cocktails mit Verderbniskomponenten (10 ppb) in Wasser. Die Werte deuten daraufhin, dass für die Mehrzahl der Komponenten mit der SBSE ein höherer Response erreicht wird als mit der SPME. Die höhere Extraktionsausbeute einiger flüchtiger Komponenten, etwa Indol und Skatol, führen zu einem um mindestens den Faktor 100 besseren Response.

Es wurden auch Versuche mit Milch durchgeführt, die mit dem beschriebenen 11-Komponentencocktail versetzt wurde. Folgende Komponenten wurden bei einer Dotierung mit 10 ppb (10 µg/mL) mit dem massenselektiven Detektor identifiziert: Hexanal, Styrol, 2-Ethyl-3-Methylpyrazin, 6-Chloro(ortho)kresol (6-COK), Diallylsulfid, Indol und Skatol. Abbildung 2 und 3 zeigen die Massenspektren von Styrol und 6-COK. Abbildung 3 enthält auch die RIC für die Molekül-Ionen von 6-COK (142 m/z) und das damit koeluiierende Diallylsulfid (146 m/z).

Halophenole und Haloanisole

Als Probe wurde Wasser, ein Weinsimulant (10 % Ethanol in Wasser) und Weißwein jeweils mit 2,4,6-TCA und 2,4,6-TCP in folgenden Mengen versetzt: 0, 0,001,

* Reconstructed Ion Chromatogramm

Tabelle 1

Komponente	Retentionszeit (min)	Molekulares Ion (m/z)	Verhältnis
Allylmethylsulfid	2.8	88	*
Hexanal	4.0	82	6.4
Diallylsulfid	4.9	114	0.7
Styrol	5.5	104	1.5
2-Ethyl-3-Methylpyrazine	7.4	122	24.6
m-Kresol	8.5	108	*
6-Chloro(ortho)-kresol (6-COK)	8.6	142	8.0
Diallyldisulfid	8.6	146	4.9
Guajakol	8.8	124	18.1
Indol	11.9	117	103.6
Skatol	13.2	131	202.2

* nicht detektiert.

Vergleich der relativen SBSE-Response mit der SPME-basierenden Analyse eines Cocktail aus 11 Komponenten, die mit verdorbenen Lebensmitteln in Verbindung stehen.

Tabelle 2

Korrelationskoeffizienten (r^2) der Halophenole und Haloanisole in unterschiedlichen Matrices

Matrix	2,4,6-TCP	2,4,6-TBP	2,4,6-TCA	2,4,6-TBA
Wasser	0.9944	0.9995	0.9996	0.9985
Weinsimulant	0.9994	0.9933	0.9971	0.9972
Wein	0.9976	0.9961	0.9995	0.9917

0,01, 0,01, 0,1 und 1 ppb ($\mu\text{g}/\text{mL}$). Als interner Markierungsstandard wurden 0,1 ppb von 2,3,6-TCP und 2,3,6-TCA hinzugefügt.

Unter den oben genannten analytischen Bedingungen wurden jeweils 10 ppt 2,4,6-TCA und 2,4,6-TBA mittels SPME-GC/MS in Wasser, Weinsimulant und Weißwein detektiert (Abb. 4). 2,4,6-TCP und 2,4,6-TBP wurden ebenfalls in Wasser und Weinsimulant und in gleicher Menge detektiert. Obwohl 10 ppt 2,4,6-TBP in Weißwein detektierbar waren, gelang dies nicht mit 2,4,6-TCP aufgrund koeluerender Störsubstanzen.

Abbildung 5 zeigt das entsprechende GC/MS-SIM-Chromatogramm der Trichloranisole und -phenole; die Proben waren mit 10 ppt jeder Komponente versetzt. Die Probenahme erfolgte durch direkte Immersions-SPME. Der interne Standard 2,3,6-TCA (1 ppb) wurde als einzige Komponente detektiert. 2,4,6-TCP und 2,4,6-TBP waren mittels SPME (direkte Immersion) in Proben detektierbar, die mit 1 ppb je Komponente versetzt waren (Abb. 6).

Wie die Untersuchungen zeigten, ist die Detektion von Haloanisolen (2,4,6-TCA und 2,4,6-TBA) in den oben genannten Matrices bei Probenahme mittels SBSE um den Faktor 10 besser als mit der SPME, bei der die Faser direkt in die wässrige Matrix eintaucht. Bei den Halophenolen (2,4,6-TCP und 2,4,6-TBP) lag der Nachweisbereich mittels SBSE bei 10 ppt, also um den Faktor 100 besser als mit der SPME (1 ppb).

Die Regressionsdaten zeigen einen linearen Verlauf der Kalibrationskurve der Halophenole und Anisole im unteren ppb-Bereich (0 – 1000 ppt). Tabelle 2 zeigt die Korrelationskoeffizienten (r^2) der Halophenole und Anisole.

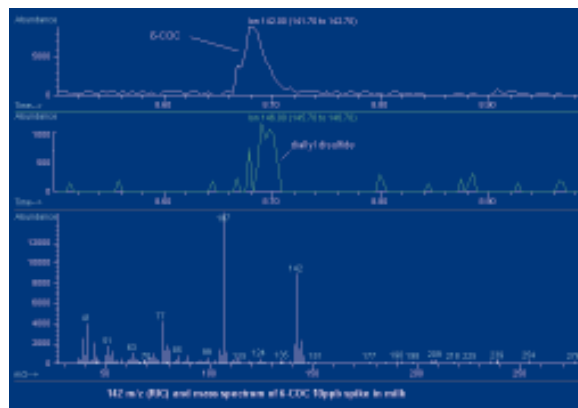
Zusammenfassung

Die SBSE ist eine schnelle und einfache Methode, um Verderbniskomponenten aus wässrigen Nahrungsmitteln und Getränken zu extrahieren. Wie die vorliegende Untersuchung zeigt, lässt sich die Probenahmetechnik im niedrigen und unteren ppb-Bereich von Verderbniskomponenten anwenden, und der direkte Vergleich offenbart eine teilweise um den Faktor 100 größere Nachweisstärke gegenüber der SPME.

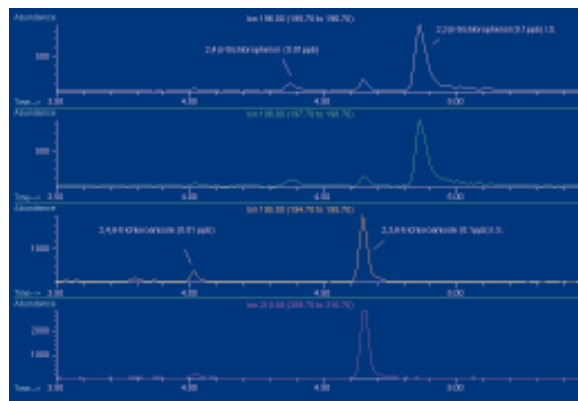
Literaturhinweise

[1] Baltussen E, Sandra P, David F and Crammers C, „Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples theory and principles“, *Journal of Microcolumn Separations*, September. 1999, 11, 737-747.

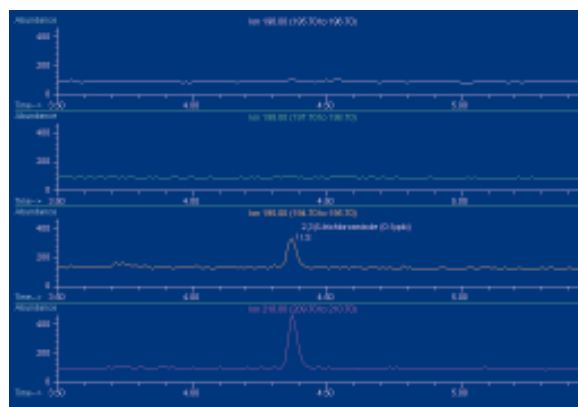
[2] Hoffmann A and Heiden A, „Determination of flavour and off-flavour compounds in dairy products using Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) and thermal desorption GC/MSD/PFPD“, *App Note 5/2000, GERSTEL, 2000.*

**Abbildung 3**

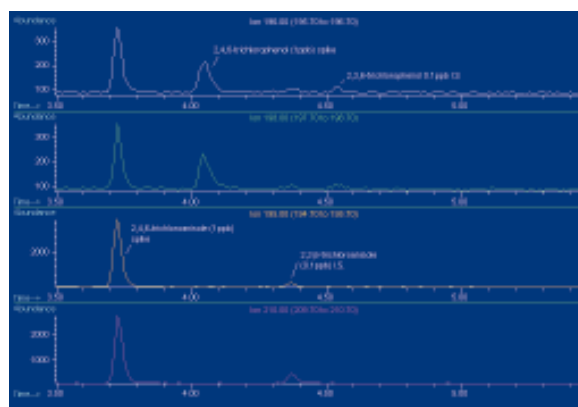
SBSE-GC/MS-Analyse von Milch, mit 10 ppb 6-COK versetzt

**Abbildung 4**

SBSE-GC/MS-Analyse von 0,01 ppb 2,4,6-TCP und 2,4,6-TCA in Wasser

**Abbildung 5**

SPME (direkte Immersion) GC/MS-Analyse von 0,01 ppb 2,4,6-TCP und 2,4,6-TCA in Wasser

**Abbildung 6**

SPME (direkte Immersion) GC/MS-Analyse von 1 ppb 2,4,6-TCP und 2,4,6-TCA in Wasser