

Wissenschaftszentrum Weihenstephan  
für Ernährung, Landnutzung und Umwelt  
Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik  
der Technischen Universität München

# ONLINE-TECHNIKEN ZUR ECHTZEIT-ANALYSE VON FLÜCHTIGEN VERBINDUNGEN IN KAFFEE-RÖSTGASEN

Ralph Dorfner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Huber  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. h.c. (RO) A. Kettrup  
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. agr. habil. H. Parlar  
3. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. R. Zimmermann, Universität Augsburg

Die Dissertation wurde am 12.02.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 07.05.2004 angenommen.



**„Wenn ein Ehemann der Gattin den Kaffee verweigere,  
so sei dies ein triftiger Grund zur Scheidung.“**

Türkisches Gesetz aus frühen Zeiten[1]



# DANKSAGUNG

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit und die Datenerhebung wurde im Zeitraum von Februar 1998 bis Dezember 2001 im Institut für Ökologische Chemie des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit, Oberschleißheim, durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Kettrup

danke ich sehr für die Aufnahme an seinem Institut, die ausgezeichneten Arbeitsmöglichkeiten und seine große Unterstützung bei der Beschaffung neuester Analysetechniken.

Ein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. R. Zimmermann,

ohne dessen fachkundige Betreuung, interessante Themenstellung und wertvolle Anregungen die hier vorgestellte Arbeit nicht denkbar gewesen wäre. Er schaffte es immer wieder aufs Neue Arbeitsmittel, Reise- und Forschungsgelder einzuwerben. Durch ihn wurde während meiner Diplomarbeit und der anschließenden Promotion mein Interesse an verschiedenen Online-Techniken als auch an grundlegenden Aspekten der Chemie geweckt.

Für die Übernahme des Koreferats danke ich Herrn Prof. Dr. H. Parlar.

Meinen Kollegen vom Institut für Ökologische Chemie des GSF Forschungszentrums gilt mein Dank:

Insbesondere Herrn Thomas Ferge, der mich durch seine Diplomarbeit bei vielen Proberöstungen unterstützte und mir, einem Nicht-Chemiker, so einiges an chemischen Grundverständnis nebenbei vermittelte. Außerdem möchte ich ihm für seine Hilfe beim Vollenden von Veröffentlichungen und Vortragsfolien – auch nach meiner aktiven Zeit an der GSF – danken.

Herrn Klaus Hafner möchte ich für die seelische und moralische Unterstützung während meiner gesamten Promotion und für die Freundschaft, die sich daraus entwickelte, besonders danken. RUGO for ever!!!

Bei Frau Dr. Karin Hafner, geb. Doods, möchte ich mich ebenfalls für ihre fortwährende moralische Unterstützung – besonders gegen Ende der Promotion – bedanken. Außerdem möchte ich ihr für die zahllosen Hilfen und Tipps bei den Formalitäten zur Erlangung des Doktorgrades Danke sagen.

Dem „Rest“ der Kollegen, welche über den gesamten Zeitraum hinweg ein hervorragendes

Arbeitsklima verbreiteten und die Zeit der Doktorarbeit somit angenehm gestalteten:

Dr. F. Mühlberger, Dr. („Chefarzt“) J. Maguhn, Dr. H. J. Heger und Th. Hauler.

Allen Mitarbeitern der Zentralwerkstatt der GSF möchte ich meinen Dank aussprechen, dass sie immer schnell und unbürokratisch alle Arbeiten mit größter Präzision erledigten. Ohne ihren unermüdlichen Einsatz wären viele Verbesserungen im Bereich Probennahme- und Einlasstechnik nicht zu verwirklichen und die Messkampagne nicht durchführbar gewesen.

Bedanken möchte ich mich auch beim Nestlé Forschungszentrum Lausanne, die durch ihre Kooperation mit dem GSF Forschungszentrum meine Arbeiten förderten und die Messkampagne in Emmerich finanziell unterstützten. In ganz besonderer Weise bedanke ich mich bei Dr. Chahan Yerezian für die Überlassung von Probenmaterial und einem Probenröster, für zahlreiche, anregende Diskussionen, für ....

Außerdem möchte ich allen Mitarbeitern der Entwicklungsabteilung bei den Probat Werken Emmerich für die freundliche Aufnahme und die unkomplizierte Unterstützung während der dreiwöchigen Messkampagne herzlich danken.

Der Max-Buchner-Forschungstiftung sei für das Stipendium (MBFST 2028) gedankt, durch das sie meine Forschungsarbeiten unterstützten und die eine oder andere Tagung ermöglichten.

Meinen Eltern gilt ganz besonderer Dank. Nur durch ihre (seelische und finanzielle) Unterstützung war für mich im letzten Jahrzehnt diese Ausbildung möglich.

Meiner geliebten Frau Claudia möchte ich danken, dass sie mich so zahllose Stunden entbehrte und mich soweit entlastete, dass ich diese Arbeit in meiner Freizeit vollenden konnte. Darüber hinaus wurde ich von ihr immer bei Laune gehalten, um das angefangene Schriftstück auch tatsächlich fertig zu stellen. Sie litt mit mir all die Jahre mit bis diese Dissertation nun beendet war.

Meinen kleinen Sohn Andreas möchte ich um Verzeihung bitten, dass ich ihm in seinen ersten beiden Lebensjahren um viele gemeinsame Stunden betrogen habe.

Meinen Geschwistern und all meinen Freunden und Bekannten möchte ich danken, dass sie immer wieder Verständnis zeigten, dass ich nur selten für gemeinsame Unternehmungen Zeit fand.

1	Einleitung.....	15
2	Der Kaffee – wirtschaftliche Bedeutung, Herkunft, Ernte und Veredelung.....	19
2.1	Kaffee in Deutschland.....	19
2.2	Der Rohstoff Kaffee.....	20
2.2.1	Botanische Zuordnung.....	20
2.2.2	Wachstumszyklen.....	23
2.2.3	Herkunft.....	24
2.2.4	Anbaugebiete.....	24
2.2.5	Klimatische Anforderungen.....	25
2.2.6	Anbau und Ernte.....	26
2.2.7	Verarbeitung.....	27
2.2.7.1	Trockene Aufbereitung.....	27
2.2.7.2	Nasse Aufbereitung.....	29
2.3	Die Veredelung zum Röstkaffee.....	30
2.3.1	Historische Entwicklung des Kaffeeröstens.....	30
2.3.1.1	Rösten in der Pfanne.....	32
2.3.1.2	Rösttrommel und Röstkugel.....	33
2.3.1.3	Gas als Brennstoff.....	33
2.3.2	Technische Prinzipien beim Rösten.....	34
2.3.2.1	Kontakt.....	35
2.3.2.2	Konvektion.....	36
2.3.2.3	Strahlung.....	36
2.3.2.4	Kühlung.....	37
2.3.3	Physikalische Veränderungen beim Rösten.....	38
2.3.4	Rösttechnik.....	43
2.3.4.1	Chargenröstung.....	45
2.3.4.2	Kontinuierlich arbeitende Röstmaschinen.....	45
2.3.4.3	Sonderformen der Röstung.....	46
2.3.5	Industrieller Röstprozess.....	47
2.3.6	Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Röster.....	48
2.3.6.1	Einfacher Stahlzylinder auf Herdplatte.....	48
2.3.6.2	Probenröster BRZ 2.....	49
2.3.6.3	UN 15.....	50
2.3.6.4	R1500 / 1R.....	51
3	Online-Messmethoden auf Basis massenspektrometrischer Verfahren mit selektiver und weicher Ionisation.....	53
3.1	Ionisationsverfahren zur weichen und selektiven Ionisation.....	54
3.1.1	Resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation.....	54
3.1.2	Einphotonen-Ionisation.....	57
3.1.3	Laserinduzierte Elektronenstoß-Ionisation.....	58
3.1.4	Proton-Transfer-Reaktion.....	59
3.2	Massenspektrometrie.....	60
3.2.1	Flugzeit-Massenspektrometrie.....	60
3.2.2	Quadrupol-Massenspektrometrie.....	64
3.3	Beschreibung verwendeter Geräte.....	66
3.3.1	Mobiles, festfrequentes, lineares Laser-TOFMS-Gasanalysegerät.....	67
3.3.2	Mobiler Gasanalysator mit abstimmbarer Laserquelle (Dye-TOFMS).....	68
3.3.3	Kompaktes REMPI/SPI-TOFMS-Gasanalysegerät (Klein-TOFMS).....	70
3.3.4	Massenspektrometrischer Gasanalysator mit chemischer Ionisation (PTR-MS).....	71
4	Methodische Entwicklungen im Bereich der Online-Messtechnik.....	73
4.1	Entwicklungen im Bereich der laserbasierten Massenspektrometrie.....	73
4.1.1	Probennahmetechnik.....	73

4.1.1.1	Oberflächen.....	74
4.1.1.2	Heizbarkeit von Probennahme, Transfer und Einlass.....	75
4.1.1.3	Hochtemperatur-Staubabscheidung .....	80
4.1.2	Einlasstechniken .....	91
4.1.2.1	Effusiver Gasstrahl .....	91
4.1.2.2	Überschall-Molekularstrahl.....	93
4.1.2.3	Kontinuierlich arbeitende Miniaturdüse .....	96
4.2	Entwicklungen im Bereich der Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation .....	99
4.2.1	Verbesserungen an Probentransferline und Reaktionszelle.....	99
4.2.2	Hochtemperaturtaugliche Verdüner-Einheit .....	101
5	Erfassung des chemischen Profils des Kaffeeröstprozesses mit Online-Messtechnik .....	103
5.1	Chemie des Röstprozesses.....	103
5.1.1	Modellreaktionen .....	104
5.1.2	Chlorogensäuren.....	104
5.1.3	Trigonellin.....	106
5.1.4	Maillard-Reaktion.....	107
5.1.4.1	Teilschritte der Reaktionsfolge .....	107
5.1.4.2	Glycosylamin-Bildung .....	107
5.1.4.3	Amadori- oder Heyns-Umlagerung .....	108
5.1.4.4	Bildung von $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen .....	109
5.1.4.5	Umwandlung der $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen .....	110
5.1.4.6	Strecker-Abbau .....	111
5.1.5	Weitere Bildungswege für flüchtige Verbindungen.....	114
5.2	Sensorik und instrumentelle Kaffee-Analytik .....	114
5.2.1	Allgemeine Untersuchungen zur Qualitätsbestimmung von Rohware und Röstgut.....	115
5.2.2	Sensorik .....	116
5.2.3	Instrumentelle Analysetechniken im Bereich der Kaffee-Analytik .....	120
5.2.4	Messungen im Bereich der Prozesskontrolle und Röstprozess-Optimierung .....	125
5.3	Nachweis und Zuordnung flüchtiger Verbindungen mit Online-Messmethoden.....	127
5.3.1	Schlüsselverbindungen für das Kaffeearoma .....	127
5.3.2	Zuordnung der Massen .....	128
5.3.2.1	Massenzuordnung bei resonanzverstärkter Mehrphotonen-Ionisation mit 266 nm-Laserlicht.....	147
5.3.2.2	Massenzuordnung bei resonanzverstärkter Mehrphotonen-Ionisation mit 240 nm-Laserlicht.....	150
5.3.2.3	Massenzuordnung bei Einphotonen-Ionisation mit 118 nm-Laserlicht.....	152
5.3.2.4	Massenzuordnung bei chemischer Ionisation mit der Proton-Transfer-Reaktion .....	154
6	Experimente .....	157
6.1	Voruntersuchungen.....	158
6.1.1	Statische Messungen.....	158
6.1.1.1	Kaffeepulver.....	159
6.1.1.2	Kaffeegetränk.....	166
6.1.2	Messung hochdynamischer Vorgänge.....	168
6.1.2.1	Kaffeezubereitung / Aufguss .....	168
6.1.2.2	Röstungen.....	170
6.2	Messungen an einem Probenröster.....	179
6.2.1	Anwendung der resonanten Mehrphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 266 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge .....	180

---

6.2.2	Anwendung der resonanten Mehrphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 193 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge .....	187
6.2.3	Anwendung der Einphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 118 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge .....	190
6.2.4	Anwendung der Proton-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie mit H <sub>2</sub> O als Protonendonator.....	197
6.2.5	Vergleich mit Literaturdaten.....	202
6.3	Messung an industriellen Röstanlagen.....	208
6.3.1	Trommelröster UN15 mit 90 kg/h Durchsatz .....	209
6.3.1.1	Anwendung der resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 266 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge.....	211
6.3.1.2	Anwendung der resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit abstimmbarer Laserquelle .....	219
6.3.1.3	Anwendung der Einphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 118 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge.....	227
6.3.1.4	Anwendung der chemischen Ionisations-Massenspektrometrie mit Proton-Transfer-Reaktion .....	232
6.3.2	Moderner Industrie-Trommelröster R1500/R1 mit 1,5 t/h Durchsatz .....	237
6.3.2.1	Anwendung der resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 266 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge.....	238
6.3.2.2	Anwendung der Einphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 118 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge.....	244
7	Einsatz der laserbasierten Detektionsmethoden als elektronische Nase zur Charakterisierung des Röstprozesses .....	249
7.1	Hauptkomponenten-Analyse .....	250
7.2	Datenaufbereitung.....	251
7.3	Hauptkomponenten-Analyse für REMPI@266 nm-TOFMS Messungen.....	252
7.4	Hauptkomponenten-Analyse für REMPI@240 nm-TOFMS Messungen.....	261
7.5	Hauptkomponenten-Analyse für SPI@118 nm-TOFMS Messungen.....	265
8	Entwicklungsperspektiven.....	271
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	277
10	Eigene Veröffentlichungen und Patente .....	279
11	Literatur .....	283



## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

®	eingetragenes Warenzeichen
µg	Mikrogramm ( $10^{-6}$ g)
µJ	Mikrojoule ( $10^{-6}$ Joule)
µm	Mikrometer ( $10^{-6}$ m)
A/D	<b>A</b> nalog / <b>D</b> igital
amu	atomare Masseneinheit (engl. <b>a</b> tomic <b>m</b> ass <b>u</b> nit)
AKP-Staaten	61 Staaten <b>A</b> frikas, der <b>K</b> aribik und des <b>P</b> azifiks entsprechend des „Abkommens von Lome“
ArF	<b>A</b> rgon <b>f</b> luorid (Excimer-Gas für Laseremission bei 193 nm)
BBO	β- <b>B</b> arium- <b>B</b> orat (nichtlineares optisches Medium)
ca.	circa
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
Da	<b>D</b> alton
Dreieckstest	Test zum Unterscheidungsvermögen mit 2 gleichen und einer abweichenden Probe
DSO	<b>d</b> igitales <b>S</b> peicher <b>o</b> szilloskop
Duty Cycle	Verhältnis der Anzahl der vom Laser erfaßten Moleküle zur Gesamtzahl der eingelassenen Moleküle
EI	<b>E</b> lektronenstoß- <b>I</b> onisation
EMB	effusiver Molekularstrahl (engl. <b>e</b> ffusive <b>m</b> olecular <b>b</b> eam)
Entpulper	Maschine zum Entfernen des Fruchtfleisches von der frischen Kaffeekirsche
F <sub>2</sub>	<b>F</b> luor (Excimer-Gas für Laseremission bei 156 nm)
FID	<b>F</b> lammen- <b>I</b> onisations- <b>D</b> etektor (Detektor für GC)
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <b>f</b> ull <b>w</b> idth <b>h</b> alf <b>m</b> aximum)
GC	<b>G</b> aschromatograph, Gaschromatographie
GC-MS	<b>G</b> aschromatographie mit einem <b>M</b> assenspektrometer als Detektor gekoppelt
GmbH	<b>G</b> esellschaft <b>m</b> it <b>b</b> eschränkter <b>H</b> aftung
GPIB	Standard-Bus für die Steuerung elektronischer Geräte über PC (engl. <b>G</b> eneral <b>P</b> urpose <b>I</b> nterface <b>B</b> us)
H <sub>2</sub> O	Wasser
He	<b>H</b> elium

---

HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie HPLC ( <b>H</b> igh- <b>P</b> erformance <b>L</b> iquid <b>C</b> hromatography)
HV	Hochspannung (engl. <b>h</b> igh <b>v</b> oltage)
ICO	Internationale Kaffee-Organisation (engl. <b>I</b> nternational <b>C</b> offee <b>O</b> rganisation)
inline	in den Prozess eingebunden
IR	<b>I</b> nfrarot
IP	<b>I</b> onisationspotential
Jet	Überschall-Molekularstrahl
kg	<b>K</b> ilogramm ( $10^3$ g)
KrF	<b>K</b> ryptonfluorid (Excimer-Gas für Laseremission bei 248 nm)
LAMS	<b>L</b> aser- <b>M</b> assenspektrometrie
LIF	<b>L</b> aserinduzierte <b>F</b> luoreszenz
mg	<b>M</b> illigramm ( $10^{-3}$ g)
MS	<b>M</b> assenspektrometer, Massenspektrometrie
m/z	Molekülmasse m im Verhältnis zur Molekülladung z; bei den hier verwendeten Ionisationsmethoden meist gleichbedeutend mit der absoluten Molekülmasse in atomaren Masseneinheiten, da die Moleküle fast nur einfach ionisiert vorliegen.
N <sub>2</sub>	Stickstoff
Nd:YAG	Lasermedium für Festkörperlaser ( <b>N</b> eodym- <b>Y</b> ttrium- <b>A</b> luminium- <b>G</b> ranat)
ng	<b>N</b> anogramm ( $10^{-9}$ g)
nm	<b>N</b> anometer
online	mit direkter Verbindung arbeitend
PC	Hauptkomponente (engl. <b>P</b> rincipal <b>C</b> omponent)
PC	<b>P</b> ersonal <b>C</b> omputer
PCA	Hauptkomponenten-Analyse (engl. <b>P</b> rincipal <b>C</b> omponent <b>A</b> nalysis)
ppb	Konzentrationsangabe $10^{-9}$ : ein milliardstel Volumenanteil (engl. <b>p</b> art <b>p</b> er <b>b</b> illion)
ppm	Konzentrationsangabe $10^{-6}$ : ein millionstel Volumenanteil (engl. <b>p</b> art <b>p</b> er <b>m</b> illion)
ppt	Konzentrationsangabe $10^{-12}$ : ein billionstel Volumenanteil (engl. <b>p</b> art <b>p</b> er <b>t</b> rillion)
PTR	<b>P</b> roton- <b>T</b> ransfer- <b>R</b> eaktion; Methode zur chemischen Ionisation
real-time	in Echtzeit
REMPI	resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation (engl. <b>r</b> esonance <b>e</b> nanced <b>m</b> ulti <b>p</b> hoton <b>i</b> onisation)
RIS	<b>R</b> esonanz- <b>I</b> onisations- <b>S</b> pektroskopie
SPI	Einphotonen-Ionisation (engl. <b>s</b> ingle <b>p</b> hoton <b>i</b> onisation)

---

SSB	Überschall-Molekularstrahl (engl. <b>super sonic beam</b> )
TOFMS	Flugzeit-Massenspektrometer ( <b>time-of-flight mass-spectrometer</b> )
u.a.	<b>unter anderem</b>
UV	<b>Ultraviolett</b> (-Spektroskopie)
VOC	flüchtige organische Verbindungen (engl. <b>volatile organic compounds</b> )
VUV	<b>Vakuum-Ultraviolett</b> (-Spektroskopie)
XeCl	<b>Xenonchlorid</b> (Excimer-Gas für Laseremission bei 308 nm)
XeF	<b>Xenonfluorid</b> (Excimer-Gas für Laseremission bei 351 nm)
z.B.	<b>zum Beispiel</b>
z.T.	<b>zum Teil</b>



## 1 Einleitung

Im Jahre 2002 wurden weltweit ca. 108 Millionen Sack zu je 60 kg Rohkaffee verarbeitet. Dies entspricht einem Wert von rund 5 Milliarden US Dollar. Rohkaffee ist nach Rohöl eines der weltweit bedeutsamsten Handelsprodukte und viele Millionen Menschen beziehen ihr Einkommen direkt oder indirekt aus Kaffee [2]. Er ist neben Weizen weltweit das Lebensmittel mit der größten wirtschaftlichen Bedeutung. Der Wert des Rohkaffees wird, außer durch die Qualität der Bohnen, hauptsächlich durch das Potential der Aromaentfaltung beim Rösten beeinflusst. Das typische Kaffeearoma ist in grünen Bohnen nicht vorhanden. Es entsteht erst durch das Rösten der grünen Bohnen. Das heißt also, dass sich der Wert des Kaffees durch das Rösten verdrei- bis vervierfacht. So wurde zum Beispiel von der deutschen Kaffeindustrie, die weltweit eine der bedeutendsten auf diesem Sektor ist, ein Umsatz von ca. 3,6 Milliarden € erreicht, wofür ca. 9,02 Millionen Sack zu je 60 kg Rohkaffee verarbeitet wurden [2-5].

Der Röstprozess der grünen Kaffeebohnen verläuft im Normalfall wie folgt: Zu Beginn des Röstprozesses werden die Bohnen durch die Wärme getrocknet. Nach ein paar Minuten im Röster startet die eigentliche Röstung [6], in deren Verlauf die Bohnen erst ihr typisches Aroma entwickeln und ihre typische braune Farbe ausbilden. Dies ist das Ergebnis von komplexen chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen, deren Verlauf noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Lange bekannt ist allerdings, dass Maillard-Reaktionen inklusive Strecker-Abbau und Amadori-Reaktionen [7] beteiligt sind. Am Ende des Röstprozesses werden die Bohnen abgekühlt, um den Röstfortgang zu stoppen.

Jede Verbesserung des Röstprozesses – sei es in Form einer Verbesserung der Aromaqualität oder in Form einer Verbesserung der Aromaintensität – drückt sich demnach automatisch auch durch eine Wertsteigerung des Kaffee aus.

Bisher wird der Röstprozess hauptsächlich und fast ausschließlich durch die Rösttemperatur, die Röstdauer, den Gewichtsverlust der Bohnen durch das Rösten und durch die lange Erfahrung des Röstmeisters, der die Röstanlage bedient, kontrolliert. Jüngste Entwicklungen auf dem Gebiet der Röstprozesskontrolle berücksichtigen zusätzlich die Temperaturverteilung an der Oberfläche des Röstgutes unter Verwendung von IR-Kameras oder machen sich die Messung der Lichtreflexion über Wellenlängendispersion an der Bohnenoberfläche („Farbwert-Methode“) zur Beurteilung des Röstfortschrittes zu Nutze.

Allerdings bleiben bis heute chemische Profile der Substanzen, die während des Röstprozesses freigesetzt werden, bei der Prozesskontrolle unberücksichtigt. Im Gegensatz zur Oberflächenfarbe der Bohnen oder der Temperaturverteilung stehen jedoch genau diese Verbindungen in einem viel engeren Zusammenhang zu Qualität und Aroma.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun untersucht, in wie weit flüchtige Verbindungen, die während des Röstprozesses freigesetzt werden, geeignet sind, den Röstprozess zu beschreiben und später darauf aufbauend eine Röstprozess-Steuerung zu entwickeln. Die Überwachung solcher flüchtigen aromatischen Verbindungen (englisch VOC's; volatile organic compounds) und die Einführung einer rückgekoppelten Prozesskontrolle hat das Potential, den Röstprozess und dessen Steuerung in Hinblick auf gleichbleibende Qualität bei wechselnden Chargen und auch in Hinblick auf Aromaqualität erheblich zu verbessern. Eine wichtige Innovation hierfür wäre eine intelligente inline Prozesskontrolle. Zur Umsetzung eines solchen Konzepts braucht es vor allem schnelle Analysetechniken, die in der Lage sind, während des Prozessfortganges, also online, in Echtzeit Informationen über die Prozessqualität zur Verfügung zu stellen.

Da viele der relevanten Verbindungen nur im ppm- oder sub-ppm-Bereich vertreten sind, muss eine geeignete Methode nicht nur **schnell**, sondern auch sehr **empfindlich** diese Verbindungen nachweisen können. Darüber hinaus muss die Analysetechnik auch noch höchst **selektiv** sein, um in einem komplexen Gas, wie dem Kaffeeröstgas, aus ca. 1000 bekannten Verbindungen einzelne Verbindungen detektieren zu können. All dies stellt sehr hohe Anforderungen an eine geeignete Messmethode.

Einen Ansatz zur Erfüllung dieser hohen Anforderungen bietet eine **weiche und selektive Ionisation** verbunden mit dem Nachweis der entstandenen Ionen mit Hilfe der Massenspektrometrie.

In dieser Arbeit wurden dafür verschiedene laserbasierte Ionisationsmethoden, wie die teilselektive Einphotonen-Ionisation (englisch SPI; **s**ingle **p**hoton **i**onisation) oder die weiche und hochselektive resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation (englisch REMPI; **r**esonance **e**nhanced **m**ulti **p**hoton **i**onisation), mit einem Flugzeit-Massenspektrometer zu einer zweidimensionalen Analysetechnik gekoppelt. Außerdem wurde die chemische Ionisation durch **Proton-Transfer-Reaktion** (PTR) gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer als weitere Analysetechnik getestet.

Kapitel 2 dieser Arbeit beschäftigt sich mit der wirtschaftlichen Bedeutung des Kaffees in Deutschland, seiner Herkunft und der Ernte, sowie mit der Produktionstechnik, mit der Rohkaffee zu Röstkaffee veredelt wird. Es soll die große Bedeutung des Rohstoffes Kaffee und des veredelten Endproduktes - des Röstkaffees - für den weltweiten Handel aufzeigen. Daraus wird deutlich, warum jede Bemühung zur Verbesserung des Veredelungsprozesses nicht nur für den Produzenten, sondern für alle am Umsatz Beteiligten ausgesprochen wichtig ist. Nur mit entsprechender Qualität lässt sich der hohe Preis des Kaffees rechtfertigen. Außerdem werden die in dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen Röstmaschinen vorgestellt. Das Kapitel 3 gibt eine Einführung in die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden und erläutert die zur Analyse benutzten Geräte. Kapitel 4 hat methodische Neu- und Weiterentwicklungen im Bereich der Online-Messtechnik zum Inhalt. Zahlreiche Verbesserungen wurden vor allem im Bereich der Probennahme- und auch der Einlasstechnik erreicht. In Kapitel 5 wird dann näher auf die Chemie

---

des Kaffees, auf seine Inhaltsstoffe, deren Bildung, deren sensorischen Beurteilung und die bisher eingesetzte instrumentelle Analytik eingegangen. Darüber hinaus wird erläutert, wie bei den verwendeten Online-Techniken die Massenzuordnung vorgenommen wird. Thema des 6. Kapitels sind die umfangreichen Untersuchungen, die in Vorversuchen an Kaffee, Kaffeepulver und Röstmaschinen vorgenommen wurden. Außerdem werden Ergebnisse von Röstungen an einem Probenröster vorgestellt. Deren Übertragbarkeit an industrielle Röster ist Inhalt eines weiteren Unterkapitels. Sie wird anhand von weiteren Messungen an den Röstgasen zweier Industrieröster unterschiedlicher Größe diskutiert. In Kapitel 7 wird eine Einführung in Auswertung und Interpretation von Informationen aus einer Vielzahl von Variablen gegeben. Dafür werden Methoden der multivariaten Statistik angewandt. Im gleichen Kapitel wird aufgezeigt, warum der Einsatz der in Kapitel 6 diskutierten Analysetechniken im industriellen Umfeld nur in Kombination mit einer Statistischen Prozesskontrolle sinnvoll ist. Kapitel 8 zeigt weitere Anwendungsbereiche für die Laser-Massenspektrometrie auf. Kapitel 9 gibt schließlich eine kurze Zusammenfassung mit Ausblick über die weiteren Entwicklungsmöglichkeiten der Online-Analysetechniken.



## 2 Der Kaffee – wirtschaftliche Bedeutung, Herkunft, Ernte und Veredelung

### 2.1 Kaffee in Deutschland

Das beliebteste Getränk in Deutschland ist Kaffee, noch vor Bier, Mineralwasser und den Erfrischungsgetränken [8, 9]. 1979 konnte der Kaffee das Bier als der Deutschen liebstes Getränk überholen. 1977 hatte Bier noch einen Vorsprung von 12,9 Litern, 1979 wurden schon 14,7 Liter mehr Kaffee als Bier (pro Kopf der Bevölkerung) errechnet [10]. Deutsche trinken im Durchschnitt pro Jahr über 180 Liter Kaffee. Das macht für jeden einzelnen jährlich 1350 Tassen oder rund vier Tassen täglich [11]. Der Pro-Kopf-Verbrauch lag im Jahr 2000 bei 6,6 kg [2]. Im Vergleich dazu waren es 1953 lediglich 1,5 kg [12]. Zwischen 1950 und 1960 stieg der durchschnittliche Kaffeeverbrauch (Rohkaffeebasis) pro Kopf der Bevölkerung um 240 % an. Kaffee wurde Allgemeingut und Alltagsgetränk. In den beiden folgenden Jahrzehnten stieg der Pro-Kopf-Verbrauch in der Bundesrepublik noch um 44 % bzw. 42,9 %. 1989 wurde mit 7,9 kg Rohkaffee der bisher höchste Pro-Kopf-Verbrauch erzielt.

In Deutschland rangiert mittlerweile vietnamesischer Kaffee nach brasilianischen Kaffee auf Platz zwei der Importliste. Dann folgen Kolumbien, Indonesien und Peru. Deutschland importiert rund 15 % der weltweit erzeugten exportfähigen Kaffeeproduktion für den Verbrauch im eigenen Land und ist damit der nach den USA bedeutendste Abnehmer. Zwischen 750.000 und 850.000 Tonnen Kaffee werden jährlich in Deutschland eingeführt. Jeder zweite Sack Rohkaffee kommt über Bremerhaven in die Bundesrepublik. Bremen ist die Kaffeestadt Deutschlands. Seit dem 19. Jahrhundert ist die Stadt der führende Importplatz für Kaffee und Sitz vieler großen Röstereien [13].

Dass Kaffee für den Lebensmittelhandel ein hochinteressantes Produkt ist, wird aus dem beachtlichen Umsatzanteil von rund 5 % ersichtlich. Die deutsche Kaffeebbranche tätigte im Jahre 2002 einen Umsatz von rund 3,6 Milliarden Euro. In Deutschland wurden 2002 42.000 Tonnen Röstkaffee und 14.950 Tonnen löslicher Kaffee, der mit 0,6 Mrd. Euro zum Gesamtumsatz beitrug, abgesetzt. Dafür war ein Einsatz von 541.050 Tonnen Rohkaffee (entsprechend 9,02 Mio. Sack) nötig [2, 8, 9].

Der Rohkaffeeaußenhandel in der Bundesrepublik verzeichnete 2002 eine Einfuhr von brutto 14,304 Mio. Sack. Im Jahre 1998 waren es 12,787 Mio. Sack. Die Außenhandelsstatistik zeigt jedoch, dass ein Teil dieser Importe die Bundesrepublik lediglich zu Veredelungszwecken erreicht und als entkoffeinierter Rohkaffee, bzw. als Röst- oder löslicher Kaffee wieder exportiert wird. Unter Berücksichtigung dieser Veredlungsmengen sind netto 14,282 Mio. Sack Rohkaffee zum freien Verkehr über Deutschland in die EU eingeführt worden. Im Jahre 1998 waren es noch 12,327 Mio. Sack [2, 8, 9].

Erneut zurückgegangen sind im Jahr 2002 die Endverbraucherpreise für Röstkaffee. Im Jahresdurchschnitt lagen sie für die 500 g-Packung bei 3,05 € und fielen damit auf ein Niveau, das in den letzten 50 Jahren noch nie unterboten worden war. Das schlug sich entsprechend in einem Umsatzrückgang beim Röstkaffee von 3,53 Milliarden € in 1999 auf 3,0 Milliarden € in 2002 nieder. Obwohl der Markt nach wie vor schwierig ist, blickt die Branche optimistisch in die Zukunft. Durch Produktinnovationen und neue Vertriebsformen werden mittelfristig positive Impulse für den Verbrauch erwartet. So erweitern vielfältige Kaffeespezialitäten wie exotische Café lattes oder Mixgetränke die Sortimente der Anbieter und erschließen neue Zielgruppen. Mit neuen Kommunikationsinhalten wird Kaffee verstärkt als Lifestyle-Produkt präsentiert. Vor allem die ständig wachsende Anzahl der Coffee-Bars und Gourmet-Coffee-Shops begeistert nicht nur jüngere Konsumenten, sondern schafft auch eine neue Kaffeekultur [2, 9].

Wenn man die generelle Inflationsrate und die Verdienststeigerungen mit einbezieht, ist Kaffee ein preisgünstiges Getränk geworden. Im Jahre 1958 musste ein Industriearbeiter über vier Stunden, 1985 noch eine Stunde für ein Pfund Röstkaffee arbeiten. Im Jahre 2000 war weniger als eine Viertelstunde Arbeitszeit dafür notwendig.

## 2.2 Der Rohstoff Kaffee

### 2.2.1 Botanische Zuordnung

„Grüne Kaffeebohnen“ ist, wie es in der ISO 3509-1989 festgelegt ist, ein Handelsbegriff für den getrockneten Samen der Kaffeepflanze [14].

Die erste botanisch richtige Zuordnung erhält der Kaffee in der Pflanzensystematik von Carl von Linné (1707-1778). Linné prägte für die ihm vorliegenden Pflanzen die Bezeichnung „*Coffea arabica*“. Diese Gruppe ordnete Antoine de Jussien (1748-1836) dann den Laubkrautgewächsen, Rubiaceen zu [10]. Zu den Rubiaceen gehören z.B. auch die Gardenie oder der heimische Waldmeister.

In der Gattung *Coffea* sind zahlreiche mehrjährige Sträucher und Bäume vertreten. Nicht alle speichern Koffein in ihren Samen und einige haben auch nur eine sehr entfernte Ähnlichkeit mit den uns bekannten Kaffeepflanzen.

Es gibt über 60 Arten von Kaffeebäumen, aber zwei Kaffeearten dominieren heute:

- *Coffea arabica* (auch Hochlandkaffee genannt; Arabica-Kaffee zeichnet sich durch seine feine Säure und sein volles Aroma aus)
- *Coffea robusta* (auch Tieflandkaffee genannt; Robusta-Kaffee hat etwas weniger Säure und ein kräftiges, herbes Aroma)

Von den zwei genannten *Coffea*-Arten sind ca. 80 Varietäten bekannt. Am wichtigsten sind bei *Coffea arabica* die Varietäten *typica*, *bourbon*, *maragogips* und *mocca*, bei *Coffea canephora* die

Varietäten robusta, typica, uganda und quillon. Alle Varietäten von *Coffea canephora* sind als Robusta im Handel [15].

Als weitere *Coffea*-Arten von viel geringerer Bedeutung werden noch *Coffea liberica* und *Coffea excelsia* angebaut [16].

Üblicherweise wird Rohkaffee nach seiner Herkunft bezeichnet, d.h. nach dem Erzeugerland oder dem Verschiffungshafen (Provenienzen). Wichtige gewaschene Arabicas sind z.B. Kenia, Tansania, Columbia, Salvador, Guatemala, Mexico. Ungewaschene Arabicas sind der milde Santos und die harten Rio und Bahia, alle aus Brasilien. Meist ungewaschene Robustas sind z.B. Angola, Uganda, Elfenbeinküste, Madagaskar [15].

Arabicas, insbesondere solche aus Kenia, Kolumbien und Mittelamerika, haben eine „feine Säure“ und „gute Fülle“. Der brasilianische Arabica „Santos“ ist infolge seines kräftigen aber weichen Geschmacks ein wichtiger Bestandteil von vielen Röstkaffeemischungen.

Robustas sind dagegen kräftiger, grober und herber im Aroma [15]. Die Geschmacks- und Geruchsqualität (nach dem Rösten und der Zubereitung) von Robusta-Kaffee gilt gemeinhin geringwertiger als bei Arabica-Kaffee. Nichtsdestotrotz wird Robusta-Kaffee in vielen Ländern (z.B. Frankreich, Italien, Spanien) ganz normal als Kaffee konsumiert. Sehr oft wird er zur Herstellung von Espresso verwendet [14].

*Coffea*-Pflanzen sind Bäume, die wildwachsend bis zu 15 Meter hoch werden. Da es sich im landwirtschaftlichen Anbau meist um mehrstämmige Pflanzen handelt, deren Wuchs – u.a. zur Ernteerleichterung – meist auf maximal drei Meter begrenzt wird, bezeichnet man sie auch als Sträucher [10, 15]. Seine immergrünen, kurzstieligen Blätter, die stets gegenüberliegend entlang der Zweige wachsen [17], sind saftig und länglich-spitz (siehe Abbildung 1). Sie fühlen sich lederartig an und sind an der Oberseite dunkelgrün, an der Unterseite heller. Die Blätter sind 8 cm bis 15 cm lang und 4 cm bis 6 cm breit. Die Wurzel ist pfahlartig ausgebildet und reicht 1 m bis 2,5 m in den Boden mit zahlreichen nahe an der Oberfläche verlaufenden Nährwurzeln [16]. Der Kaffeebaum ist eine der seltenen Pflanzen, die mit ihren weißen, nach Jasmin duftenden Blüten (siehe Abbildung 2) und den Früchten gleichzeitig auf einem Zweig alle Entwicklungsstufen trägt. Damit der Kaffeestrauch zur vollen Blüte gelangen kann, benötigt er eine trockene Wetterphase, die den Blütenaustrieb der Pflanze bewirkt [8].

Die Blüten wachsen büschelweise, stehen gehäuft in den Blattachseln und verblühen innerhalb weniger Stunden [10]. An einem erwachsenen Baum können 30.000 bis 40.000 Blüten sein. Die erst dunkelgrünen Früchte werden Kaffeekirschen genannt. Bis auf die Arabica-Kaffeeblüte sind alle anderen Arten auf die Fremdbestäubung angewiesen, d.h. sie benötigen Wind und/oder Insekten für die Fortpflanzung [16].



Abbildung 1: Ast der *Coffea arabica* Pflanze. Aus [16].

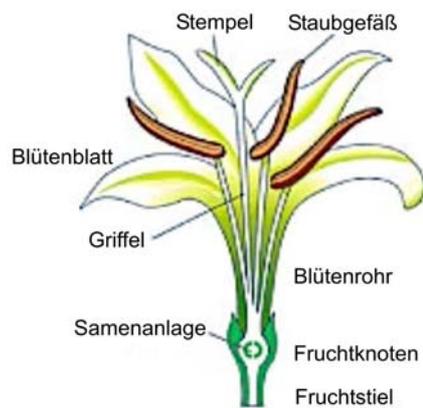


Abbildung 2: Kaffeeblüte (links). Aus [16]. Foto einer *Coffea*-Blüte (rechts).

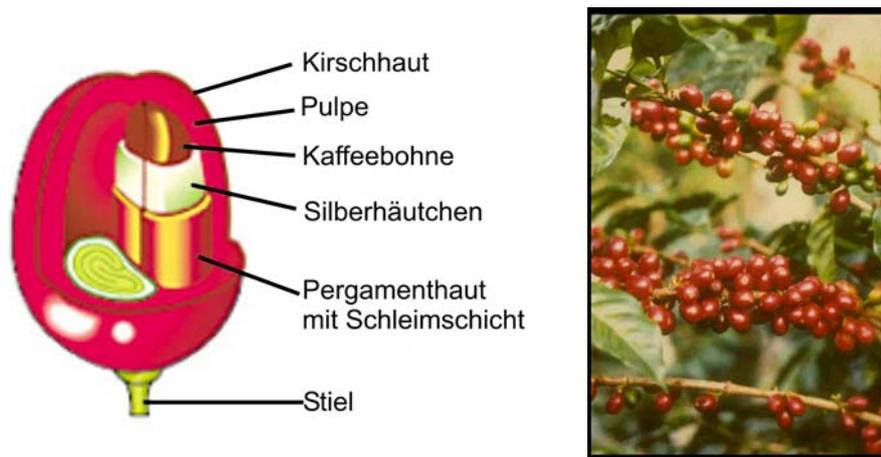


Abbildung 3: Aufgeschnittene Kaffeekirsche. Nach [16]. Äste mit reifen Arabica-Kaffeekirschen.

Die reife Frucht (siehe Abbildung 3) hat festes, weißgelbliches, schwach süßes Fruchtfleisch [10]. Sie zeigt ledrige Oberhaut, ist anfangs grün, färbt sich im reifen Zustand rot bis violett. Die Kirsche enthält im süßen Fruchtfleisch (Mesokarp, Pulpe) – vor Umwelteinflüssen geschützt - zwei mit ihren abgeflachten Seiten aneinanderliegende und mit ihren Rundungen nach außen zeigende Steinkerne – die Kaffeebohnen. Sie sind an der flachen Seite mit einer Furche versehen. Jeder Samen wird von einer dünnen, fest anhaftenden Schale geschützt, dem Silberhäutchen. Beide Kaffeebohnen sind dann noch, jede für sich, von einer locker aufsitzenden, dünnen und blassgelben Hülle, der Pergamenthaut, umgeben. Die Kaffeebohne liefert das kräftige Nährgewebe für den dünnen gekrümmten Keimling, der am unteren, dem Fruchtstiel zugekehrten Ende des Samens sitzt. Die Kaffeebohnen sind rundlich bis länglich, manchmal auch spitz zulaufend und ihre Farbe ist im frischen Zustand gelblichgrau, grünlichgrau, grünlichblau oder blaugrau. Es kann allerdings gelegentlich (zu etwa 10 – 15 %) zu abweichenden Samenbildungen kommen, wie bei Perlbohnen, wenn sich nur ein Samenkorn entwickelt, oder bei Elefantenbohnen, wenn beide Samenkerne zusammengewachsen sind [15]. Sie entstehen durch Missbildung und Absterben der zweiten Bohne in der Kaffeekirsche. Diese Kaffees sind vor allem für Spezialitäten interessant, wie den Maragogype-Kaffee, der aus ungewöhnlich großen Arabica-Bohnen hergestellt wird [14]. Coffea arabica-Bohnen sind rundlich bis länglich, etwa 10 mm lang, 6 – 7 mm breit, 3 – 4 mm dick und wiegen 0,15 – 0,20 g. Bohnen der Coffea canephora (Robusta) sind kleiner und fast rundlich. Die Farbe von frischen Kaffeebohnen ist gelblichgrün bis blaugrün [10].

### 2.2.2 Wachstumszyklen

Für das Gedeihen des Kaffeebaumes sind mittlere tropische Höhenlagen besonders günstig. Nach 3 – 4 Jahren beginnt der Strauch zu blühen, liefert nach dem 6. Jahr Vollernten und erreicht sein Maximum nach 10 – 15 Jahren. Etwa 40 Jahre können die Bäume genutzt werden [18]. Beim Arabica vergehen nach der Befruchtung der Blüte 6 bis 8 Monate Reifezeit, beim Robusta-Kaffee 9

bis 11 Monate und bei den seltenen Sorten Excelsia und Liberica dauert es 12 bis 14 Monate. [15, 16]. In dieser Zeit wechselt die Farbe der Kirsche von grün über gelb nach dunkelrot.

### 2.2.3 Herkunft

Die am längsten bekannte wildwachsende Coffea-Art ist *Coffea arabica*. Sie wird auch am längsten wirtschaftlich genutzt und ist noch immer in ihrem Ursprungsgebiet anzutreffen: im äthiopischen Hochland westlich und nordwestlich von Addis Abeba und südlich des Tana-Sees, zwischen 7° und 12° nördlicher Breite [10, 16].

Der wildwachsende *Coffea canephora* (Robusta) wurde erst nach 1890 in Uganda nahe dem Victoria-See entdeckt, also in einer wenig ausgeprägten Höhenlandschaft mit feuchtwarmen Einflüssen, fast am Äquator. Auch in ähnlichen Regionen Westafrikas kommt Robusta wildwachsend vor, allerdings nur verstreut südlich des Äquators [10]. Die Sorten Liberica und Excelsia kommen nur in einigen Ländern Afrikas wie Liberia, Sierra Leone, Zentralafrikanische Republik und Benin, sowie Asiens wie Philippinen, Indonesien und Vietnam vor [16].

### 2.2.4 Anbauggebiete

Der Großteil der nach Deutschland importierten Rohkaffees kommt aus dem kolumbianischen Hochland, das optimale Voraussetzungen für beste Kaffees bietet. Die kolumbianische Qualität wird nur von kenianischen Spitzensorten übertroffen. „Kenias“ werden nur in relativ geringen Mengen geerntet und gehören zu den teuersten Kaffeearten der Welt [11].

Rohkaffee wird aber generell aus den tropischen Gebieten der Erde importiert und unterscheidet sich je nach Anbaugbiet und Herkunft in Geschmack, Aroma und damit auch im Preis. Von den etwa 80 *Coffea* Arten werden im Wesentlichen nur 2 Sorten angebaut und besitzen wirtschaftliche Bedeutung: *Coffea arabica* (Hochlandkaffee) und *Coffea canephora* oder auch *Coffea robusta* genannt (Tieflandkaffee). Die Anbauzone des Kaffees, der sogenannte „Kaffeegürtel“, liegt für Arabica zwischen dem 23. Grad nördlicher und dem 25. Grad südlicher Breite, für den kälteempfindlicheren Robusta zwischen dem jeweils 10. Breitengrad (siehe Abbildung 4).

Die Anbauflächen sind auf 70 – 80 Länder verteilt. Allerdings produzieren nur 50 Länder Kaffee in wirtschaftlich nennenswerten Größenordnungen. Die großen Erzeugerländer liegen in Mittel- und Südamerika, Zentralafrika und Asien. Selbst exotische Länder wie Indonesien, Thailand oder Indien steuern einen guten Teil zur weltweiten Kaffeeproduktion bei. Einer der bedeutendsten Erzeuger ist Brasilien mit ca. 30 Prozent, gefolgt von Kolumbien und den afrikanischen Staaten. Längs des Rohkaffeegürtels finden sich ideale klimatische Bedingungen und die günstigste Bodenbeschaffenheit für den Kaffeeanbau. Besonders gut für den Anbau von Arabica-Kaffee sind die Länder Zentralamerikas, Gebiete entlang der Anden, einige Teile Brasiliens und Landstriche in Ostafrika geeignet. Asien erfüllt nur an wenigen Orten die Voraussetzungen für Arabica-Anbau [16, 18].

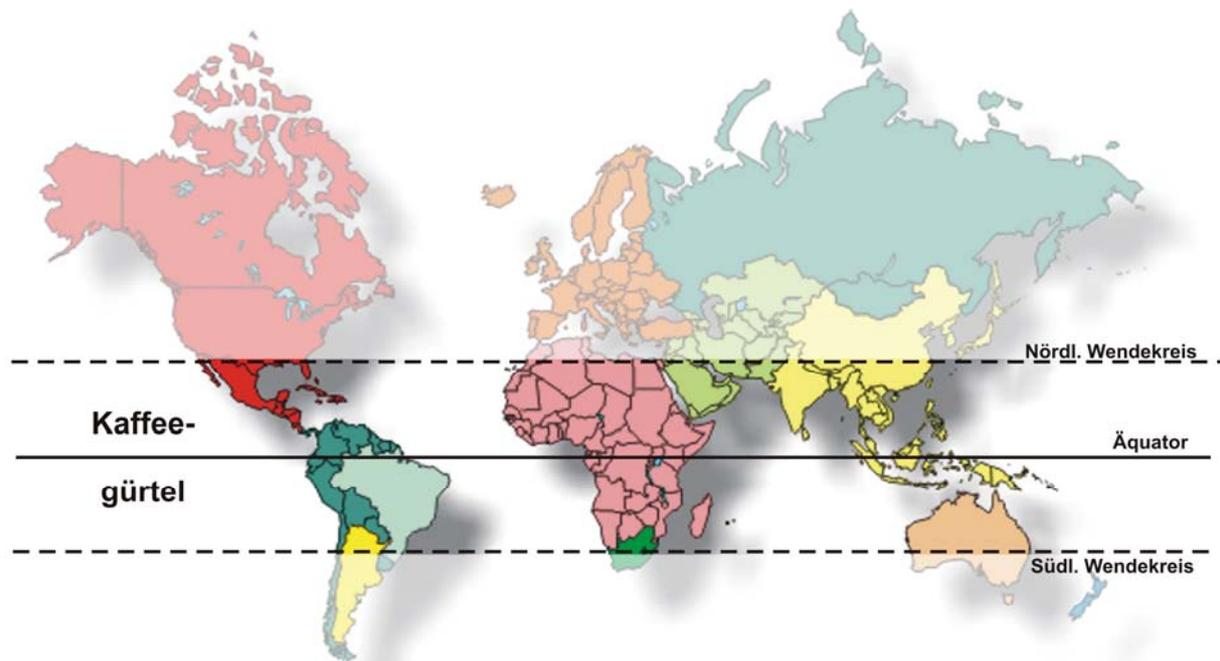


Abbildung 4: Der Kaffeebündel. Die wichtigsten Kaffee-Produktionsländer liegen im sog. Kaffeebündel, der sich über das Gebiet zwischen nördlichem und südlichem Wendekreis erstreckt.

### 2.2.5 Klimatische Anforderungen

Die Arabica-Kaffeebäume gedeihen am besten in Hochlagen zwischen 600 bis 1.200 Metern Höhe [11]. Für die Arabica-Pflanzen sind Durchschnittstemperaturen von 20 bis 25 °C, nährstoffreiche Böden vulkanischen Ursprungs und ausreichend (1500 – 2000 mm) Niederschläge mit einer saisonalen jährlichen Verteilung ideale Wachstumsbedingungen. In der Nähe des Äquators müssen die Anbauflächen für Arabicas hochgelegen sein, denn mit zunehmender Höhe gewinnt die Qualität der Kaffeebohnen [16, 18]. Außerdem vertragen Kaffeebäume nur mäßig Sonne und ein ausgeglichenes, aber warmes und feuchtes Klima mit möglichst geringen Temperaturschwankungen. Unwetter vertragen die Kaffeepflanzen kaum: Hagel, Wirbelstürme, extreme Temperaturen, Frost, andauernde Trockenheit oder starker Regen gefährden ihre Früchte und Blätter [11]. Vor allem die Frostempfindlichkeit beschränkt die Möglichkeit, Kaffee anzubauen. Kaffee der Sorte Robusta ist sogar schon bei Temperaturen knapp über dem Nullpunkt gefährdet. Weil ein Übermaß an Wind und Sonnenschein dem Kaffee eher schadet, wird oft durch Schattenbäume (Bananenstauden) und Hecken für Schutz gesorgt [16, 18].

Der Kaffeebaum stellt hohe Ansprüche an den Boden: Er muss tief, locker, gut belüftet, durchlässig und mit einem neutralen bis leicht sauren pH-Wert ausgestattet sein. An organischen Stoffen sind Stickstoff, Phosphorsäure und Kalium notwendig. Die obere Bodenschicht soll einen hohen Humusgehalt besitzen, einerseits für das Nährstoffangebot und die Feuchtigkeitsbewahrung,

andererseits zur Verhinderung der Bodenabschwemmung bei tropischen Regengüssen und der Winderosion [16].

Die beiden Spezies unterscheiden sich grundlegend in ihren optimalen Anbaubedingungen. Robusta wächst im Flachland, verträgt höhere Temperaturen und schwerere Regenfälle und braucht einen höheren Humusanteil im Boden als Arabica-Kaffee. Robusta – wegen seiner Widerstandskraft so genannt – ist auch resistenter gegen Krankheiten und Schädlingen [14, 17, 18]. Er gedeiht in tropischen, von hoher Luftfeuchtigkeit geprägten, äquatorialen Tieflandgebieten und liefert einen kräftigen und anregenden Kaffee. Gut geeignet für diese Sorte sind daher große Anbaugelände Westafrikas, niedrige Zonen in Zentral- und Südamerika, die Karibik und Teile Südostasiens.

### 2.2.6 *Anbau und Ernte*

Zur Aussaat kommen sogenannte „Pergaminos“, die in vorbereitete Saatbeete gesteckt werden. Wenn die Setzlinge eine Höhe von ca. 40 cm erreicht haben (meist nach ca. einem halben Jahr), werden sie in die Plantage versetzt. Ab dem dritten Lebensjahr zeigt sich das Kaffeebäumchen in Blüte. Die Kaffeekirschen werden acht bis neun Monate nach der Blüte reif. Zwei Wochen lang sind dann alle Plantagen einer Gegend mehr oder weniger gleichzeitig mit roten Früchten überzogen. Die Erntezeit dauert mindestens zwei Monate und ist in Brasilien, dem Hauptanbaugelände, zwischen Mai und September. Anders ist dies in Anbaugeländen um den Äquator, wo das ganze Jahr hindurch gepflückt wird. Da nicht alle Früchte, die Kaffeekirschen, gleichzeitig tiefrot und reif sind, muss die Lese mehrfach wiederholt werden. Zumeist ist die Kaffee-Ernte deshalb auch Handarbeit [19, 20]. Auf der nördlichen Halbkugel fällt die Ernte etwa in die Monate Dezember bis Februar, südlich des Äquators erfolgt sie etwa in den Monaten Mai bis August [15]. Ein Kaffeejahr wird entsprechend den Erntezeiten von Oktober bis September des darauffolgenden Jahres gerechnet [8, 9]. Die Kirschen sind dann reif, wenn sie leuchtend rot, glänzend und fest sind. Kaffee von grün gepflückten Kirschen ist bitterer. Kaffee von bereits violetten Kirschen hat einen herben, fauligen Geschmack [17]. Die Qualität der Kaffeebohnen hängt von der Sorgfalt ab, mit der die Kaffeekirschen gepflückt werden. Deshalb werden die hochwertigsten Kaffeesorten ausschließlich per Hand gepflückt. Das ist zwar sehr zeit- und arbeitsaufwendig, garantiert aber ein hohes Qualitätsniveau. Nur so kann vermieden werden, dass noch grüne oder schon violette Kirschen in die Ernte gelangen. Speziell für den Arabica-Kaffee, der nass aufbereitet wird, wird diese Erntemethode angewandt. Das selektive Pflücken muss alle 8 bis 10 Tage wiederholt werden, bis schließlich alle Früchte abgeerntet sind. Die Tagesleistung eines Pflückers lässt sich nur ganz grob abschätzen. Je nach Bedingungen können zwischen 50 und 100 Kilogramm frische Kaffeekirschen zusammenkommen, die ungefähr 10 bis 20 Kilogramm Rohkaffee liefern. Das heißt, ein Pflücker muss drei bis sechs Tage arbeiten, damit ein 60-Kilogramm-Sack mit Rohkaffee gefüllt werden kann. So erstaunt es nicht, dass die Erntekosten in vielen Ländern mehr als 50 % der Gesamtkosten ausmachen, die auf der Farm entstehen [16]. Auf den großen Plantagen in nicht so steilen Gebieten allerdings werden mittlerweile oft alle

Früchte gleichzeitig maschinell von den Sträuchern abgestreift. Beim Ernten durch „Strip-Pflückung“ werden alle Kirschen in einem Vorgang von den Zweigen gestreift, unabhängig vom unterschiedlichen Reifegrad der Früchte. Die Früchte fallen dann in auf dem Boden ausgebreitete Tücher. Diese Art zu ernten, wird in erster Linie für Robustas sowie brasilianische und äthiopische Arabicas eingesetzt, die für die trockene Aufbereitung bestimmt sind [16]. Die Qualität dieser Kaffees ist minderwertiger, denn dabei werden reife und weniger reife Kaffeekirschen geerntet.

Weltweit wird von fast 15 Milliarden Bäumen auf 10 Millionen Hektar Anbaufläche Kaffee geerntet. Der durchschnittliche Ertrag pro Hektar liegt bei etwas mehr als 550 kg Rohkaffee. Die jährliche Erntemenge eines Baumes ergibt knapp ein Pfund Röstkaffee [10, 16].

### 2.2.7 *Verarbeitung*

Damit die in den Kirschen eingeschlossenen Bohnen trocken und sauber vorliegen, muss die gesamte Umhüllung entfernt werden. Eine reife Kaffeekirsche besteht aus 39 % „Pulpe“, 17 % „Fruchtschleim“, 1,7 % „Pergamenthaut“ und nur zu 36,9 % aus Bohnen [10]. In getrocknetem Zustand haben die Bohnen sogar nur 20 % Anteil an der Kirsche. Für die Herstellung marktfähigen Rohkaffees müssen also erhebliche Fruchtbestandteile und der größere Teil der in der Bohne enthaltenen Feuchtigkeit entfernt werden.

Zur Entfernung der die Kaffeebohne umhüllenden Hornschale und des darumliegenden Fruchtfleisches sind zwei voneinander abweichende Methoden (siehe Abbildung 5) üblich:

#### 2.2.7.1 *Trockene Aufbereitung*

Bei diesem Verfahren geht es darum, die ganzen Kaffeekirschen so lange zu trocknen, bis sich die in ihnen enthaltenen Bohnen trocken und ohne Rückstände herauschälen lassen. Da diese Methode praktisch von der Natur vorgemacht wird, ist sie die wesentlich ältere. Anwenden lässt sie sich überall dort, wo das Klima trocken und warm genug ist. In Regionen, in denen nicht genügend Wasser für die Nassmethode (siehe Kapitel 2.2.7.2) vorhanden ist, ist sie generell die erste Wahl. Aber auch Pflanzungstypus, maschinelle Ausstattung sowie Arbeitskosten bestimmen den Einsatz der Aufbereitungsmethode. Bei der trockenen Aufbereitung werden sofort nach der Ernte die Früchte auf Trockenterrassen (den sog. Terreiros) ausgebreitet, damit das Wasser unter ständigem Wenden verdunsten kann. 3 bis 5 Wochen dauert es, bis die Kaffeekirschen getrocknet sind und eine Restfeuchte von etwa 12 % aufweisen. Eine reife, frisch gepflückte Kaffeekirsche besteht zu 50 bis 60 % aus Wasser. Der richtige Trockengrad ist übrigens erreicht, wenn die in der Kirsche enthaltenen Bohnen beim Schütteln rappeln. Dann werden die Kirschen der Schälmaschine (konischen Schneckenwalzen) zugeführt, wo durch Quetschen der Hülsen zwischen den gegenläufigen Walzen das getrocknete Fruchtfleisch und die darunterliegende Hornschale oder Pergamenthaut aufgerissen und von Ventilatoren abgesaugt wird [11, 15, 19-21].

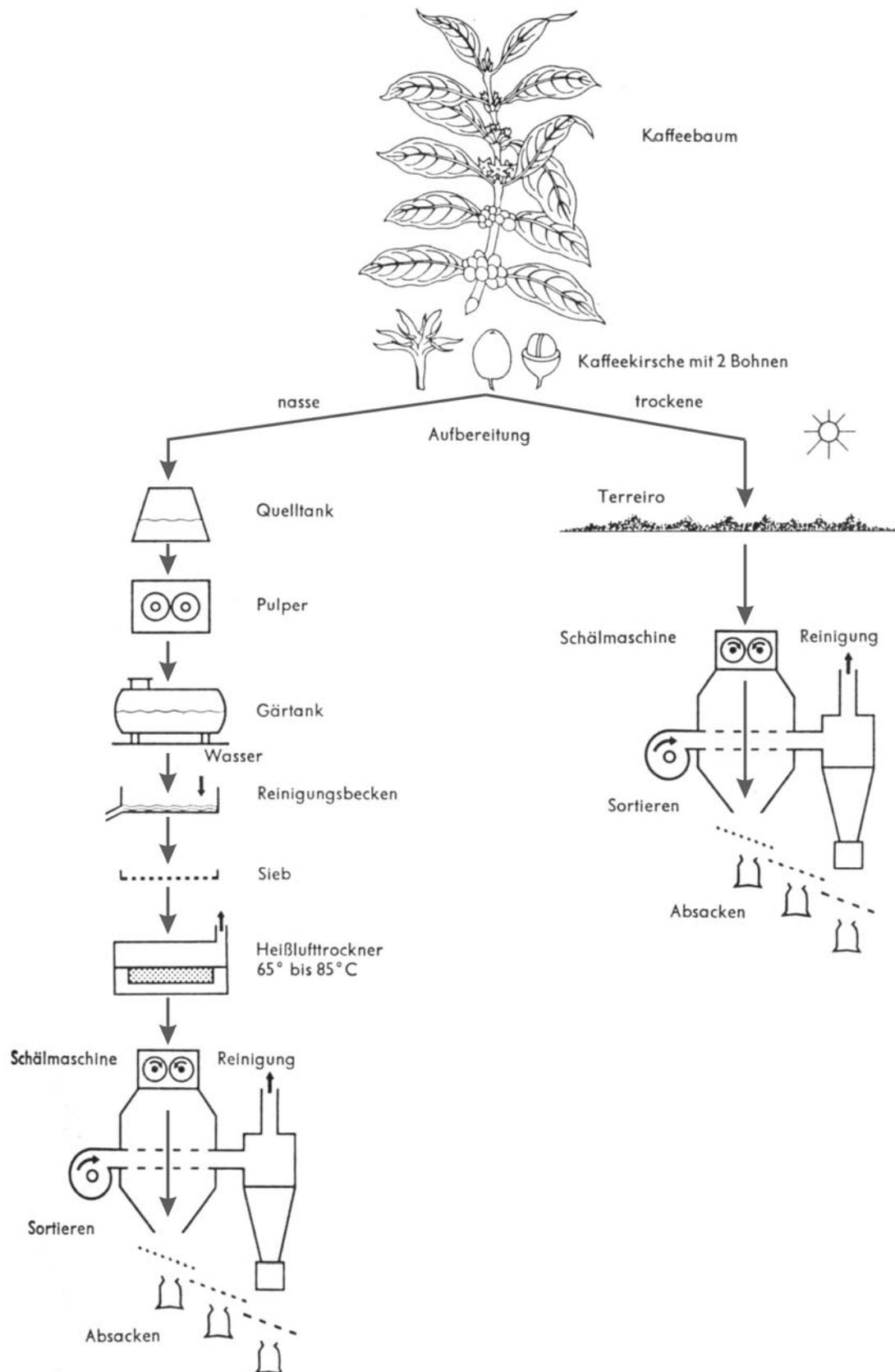


Abbildung 5: Schematische Gegenüberstellung von nasser und trockener Aufbereitung. Aus [21].

Jetzt haben die Bohnen, frisch gereinigt, je nach Anbaugebiet, Sorte und Verfahrensweise, eine graubräunliche oder graugrüne bis schiefergraue Farbe. Danach werden sie erneut sortiert und kommen schließlich in Säcken verpackt als Handelsware auf den internationalen Rohkaffeemarkt [11, 21]. Trocken aufbereitet werden zumeist die Rohkaffee-Typen „Robusta“ und „Brazilian & Other Arabicas“ [10]. Sie rangieren im unteren Bereich der Preisskala des Weltmarktes. Der Anteil von Robusta-Kaffee an der Welterzeugung hat sich über die Jahre auf 33 – 34 % gesteigert [10]. In Brasilien und Äthiopien wird allerdings auch Arabica trocken aufbereitet.

#### 2.2.7.2 Nasse Aufbereitung

Kaffee von besonders guter Qualität wird nass aufbereitet. Notwendige Voraussetzung für die nasse Aufbereitung ist das Vorhandensein von Wasser, denn bei diesem Verfahren benötigt man 130 bis 150 Liter (vorzugsweise klares Quellwasser) für 1 Kilogramm marktfertigen Rohkaffee [16]. Bei der aufwendigeren und kostspieligeren nassen Aufbereitung liegen die noch erntefrischen Kaffeekirschen entweder über Nacht in Quelltanks oder gelangen sofort in den Pulper (pulp: Fruchtfleisch). Der Pulper quetscht durch ein System verstellbarer, zum Teil gerauhter Scheiben und Walzen das weiche Fruchtfleisch ab, ohne die Bohnen zu beschädigen [15, 21]. Das Fruchtfleisch dient als Düngemittel. Die so behandelten Bohnen enthalten neben Silberhaut und Pergamentschicht noch erhebliche Mengen Fruchtfleisch.



Abbildung 6: Gärbassins. In den wasserdurchströmten Gärbassins werden die Bohnen fermentiert. Im Hintergrund sind Trockenplätze zu sehen, auf denen die Bohnen anschließend bis auf ca. 12 % Restfeuchte heruntergetrocknet werden.

Sie werden in wasserdurchströmten Gärbassins 12 Stunden bis 48 Stunden fermentiert, wobei durch kaffeeeigene pektinolytische Enzyme, gegebenenfalls auch unter Beteiligung von Mikroorganismen das Fruchtfleisch soweit gelockert und abgebaut wird, dass es durch Waschen

leicht entfernt werden kann [15]. Anschließend werden sie in Reinigungsbecken von einem Wasserstrom blankgespült und auf Siebe geschüttet, wo das Wasser abtropfen kann. Anschließend folgt die Trocknung. Dabei wird der Pergamentkaffee auf ca. 12 % Feuchtigkeit heruntergetrocknet. Das geschieht auf Trockenplätzen (Patios) oder Trockenhorden und dauert rund 10 bis 15 Tage. Sollte die Sonne zur Trocknung nicht ausreichen, so werden auch Trockenöfen eingesetzt, in denen erhitzte Luft das Gut trocknet [16]. Nach dem Entfernen der Hülse, das wie bei trocken aufbereitetem Kaffee geschieht, werden die Bohnen durch Polieren von anhaftenden Silberhäutchen befreit, mittels verschieden großer Siebe klassifiziert und abgesackt [19-21]. Vor allem Arabica-Kaffee aus bestimmten Ländern werden nass aufbereitet. Im Welthandel bezeichnet man diese Rohkaffees als „Milds“ und entsprechend ihrer Herkunft als „Columbian Milds“ bzw. „Other Milds“ [10].

### 2.3 Die Veredelung zum Röstkaffee

Nachdem nun die Herkunft und der Handel in Deutschland beleuchtet wurden, folgen hier Informationen zum Veredelungsprozess. Details zu den physikalischen und chemischen Veränderungen in der Bohne sind Inhalt der Kapitel 2.3.3 und 5.1. Das Rösten kann als ein zeit- und auch temperaturabhängiger Prozess, durch den auf Pyrolyse beruhende chemische Veränderungen in der Bohne und physikalische Veränderungen des Bohnenaufbaus stattfinden, definiert werden [22]. Die historische Entwicklung dieses Prozesses und seine heutige Umsetzung in großtechnischen Anlagen soll im folgenden erörtert werden.

#### 2.3.1 Historische Entwicklung des Kaffeeröstens

Ältere Reiseberichte europäischer Afrika-Reisender lassen vermuten, dass auch schon früher die Menschen in Südwestäthiopien den von den Wildbäumen gesammelten Kaffee nach Trocknen der Kirschen und Herausschälen der Kaffeebohnen, im Rohzustand zerkleinert und die Masse dann in Talg, Fett oder Öl erhitzt haben, um den so gewonnenen aromatischen und belebenden Brei zu essen oder für späteren Genuss aufzubewahren. Diese Methode enthält bereits verschiedene wichtige Erkenntnisse. (1) Die Kaffeebohne ist der wichtigste, wertgebende Bestandteil der Kaffee Früchte. (2) Sie lässt sich getrocknet im Rohzustand gut aufbewahren. (3) Um sie für den Genuss geschmacklich noch attraktiver zu machen, muss sie geröstet, also höher als durch Kochen erhitzt werden. (4) Zum Genuss muss man sie zerkleinern. (5) Vom Luftsauerstoff abgeschlossen – also z.B. in Fett eingebettet – hält sich das Aroma des gerösteten Kaffees etwas länger [23].

Durch die Wärmeeinwirkung sollten sich die Inhaltsstoffe des Rohkaffees in der gewünschten Weise verändern. Aus ihnen sollte das entstehen, was an flüchtigen Substanzen zusammen den Duft des Röstkaffees und des Kaffeegetränkes ausmacht und das, was an Extraktstoffen, direkt wasserlöslich und unlöslich, aber abschwemmbar, in das heiße Wasser des Kaffeeaufgusses übergeht und hier den Geschmack des Kaffeegetränkes ausmacht.

Wie das alles vor sich ging und warum, wußte man nicht oder nicht genau. Von den Veränderungsvorgängen sind viele, besonders diejenigen die für die Bildung der Geruchs-, Geschmacks, und Bräunungsstoffe verantwortlich sind, auch bis heute noch nicht oder nicht ausreichend aufgeklärt. Wenn man also nicht genau wußte und auch bis heute noch nicht weiß, was Kaffeeduft und -geschmack genau sind und wie sie bei der Wärmeeinwirkung im einzelnen zustande kommen, dann konnte man historisch im Grunde genommen die geeigneten Röstmethoden auch nur weitgehend empirisch ermitteln [23]. Die einfachsten Erfahrungen, die sich anhand der Ergebnisse zunächst gewinnen ließen, waren über die Temperaturen, über die Art des Wärmeüberganges auf die Kaffeebohnen und über die Zeit der Wärmeeinwirkung. Als das geeignetste Medium, in dem sich der Kaffee bei der Wärmeeinwirkung befinden konnte, erwies sich das Gas – also Luft.



Abbildung 7: Geschlossene Röstpfanne mit Rührer, hergestellt um 1900. Die gusseiserne Röstpfanne war zum Gebrauch auf dem Kochherd vorgesehen und fasste eine Rohkaffeemenge von ca. 1000 g. Aus [24].

### 2.3.1.1 Rösten in der Pfanne

Die älteste bekannte Art der Haushaltsröstung von Kaffee ist die in einem offenen, irdenen, eisernen oder anderen metallischen Gefäß über dem offenen bzw. Herdfeuer. In einem solchen Gefäß, das von unten durch die Heizgase in unmittelbarer Flammennähe mit hoher Temperatur selbst auf Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius aufgeheizt wurde, musste der Kaffee ständig heftig gerührt und vermischt werden, damit er nicht anbrannte. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Kaffees, die isolierende, fast unbewegte Luft zwischen den Bohnen, würde die Bohnen an den Wänden und am Gefäßboden verkohlen lassen [23]. Gleichmäßige Röstung war auf diese Weise fast unmöglich.



Abbildung 8: Kugelröster Typ AZ von der Emmericher Maschinenfabrik. Der Kugeldurchmesser beträgt 310 mm. Der Röster wurde nach 1902 gebaut. Die Kugel wurde per Hand gedreht, der Ofen mit Koks oder Kohle beheizt. Die Chargengröße beträgt 5 kg.

### 2.3.1.2 *Röstitrommel und Röstkugel*

Eine vor mehr als 130 Jahren begonnene Weiterentwicklung des Röstens mittels einer Röstpfanne stellt die Röstitrommel oder -kugel dar. Bei diesen mit einer Kurbel um die Längsachse drehbaren zylindrischen Gefäßen oder Hohlkugeln mit verschließbarer Öffnung, die mit Kaffeebohnen gefüllt über einem Feuer gedreht werden, besteht die Verbesserung gegenüber dem Topf in der gleichmäßigen Durchmischung des Röstgutes bei der Rotation. Der Wandkontakt wird sehr vermindert, die Konvektion etwas erhöht. Von einem bestimmten Stand der Fortentwicklung an sind die Röstbehälter in einen geeigneten Spezialofen integriert und z.T. zum Befüllen und Entleeren ausschwenkbar. Die Beheizung ist ausschließlich indirekt. Die Heizgase des Herdfeuers, die wegen unvollkommener Verbrennung Ruß und kondensierbare Teeranteile enthalten, erreichen den Inhalt nicht. Von Nachteil ist, dass man den Röstzustand nicht sehen konnte, ohne den Behälter zu öffnen. Man musste also nach Geruch und Geräuschen rösten – wie später bis zur Entwicklung geeigneter Mess- und Kontrollorgane auch bei der gewerblichen Röstung.

Auf der Basis der Technik dieser Haushaltsgeräte entwickelte sich die gewerbliche Röstung, ohne sich lange Zeit hindurch wesentlich davon zu entfernen. Der Beginn des industriellen Kaffeeröstens lässt mit der Entwicklung der Pull-out-Röstanlagen von James W. Carter in Boston auf das Jahr 1846 datieren. Erst bei den Versuchen, im Zusammenhang mit dem gewerblichen Kaffeerösten, Methoden zu finden, mit deren Hilfe die Rösttemperaturen gesenkt und die Röstzeit sehr verkürzt und zugleich eine gleichmäßige Durchröstung jeder einzelnen Bohne erreicht werden konnte und das auch noch in sehr großen Mengen, wurden alle möglichen Formen der Beheizung und unterschiedlichen Arten des Wärmeüberganges ausprobiert [17, 23]. Heute gibt es Hunderte Röstverfahren, die je nach Land variieren.

### 2.3.1.3 *Gas als Brennstoff*

Der nächste entscheidende technische Fortschritt kam erst mit der Verwendung von Gas als Brennstoff. Das sauber verbrennende Gas erlaubte die Beheizung auch in den Behälter zu verlegen. Damit verbunden allerdings wurde eine gute Ableitung der Flammen- und Röstabgase erforderlich. Man konnte jetzt auch im Behälter eine Strömung heißer Gase und somit neben dem Kontakt-einen wirkungsvolleren Konvektionswärmeübergang (siehe Kapitel 2.3.2) auf die frei durch den fließenden Heizgasstrom fallenden Kaffeebohnen erzielen. Nun gelang es z.B. auch, in dem man die Röstitrommel in einem geschlossenen Behälter unterbrachte und unten von außen beheizte, die Heizgase z.T. durch die offenen Stirnwände von der einen Seite in die Röstitrommel einfließen und auf der anderen Stirnseite absaugen zu lassen. Auf diese Weise wurden die Temperaturdifferenzen zwischen Wand und Innenatmosphäre des Röstbehälters verringert und den Kaffeebohnen zur Wärmeübertragung zugleich die Kontakt- und Konvektionsmöglichkeiten eröffnet. Allerdings konnte die Geschwindigkeit des den Behälter axial durchströmenden Heizgases nur so schnell sein, dass dieses die Kaffeebohnen nicht mitreißt [23]. Für die Trommelröstmaschinen ist das Prinzip der zuletzt beschriebenen Technik auch heute noch gültig, hat aber unterschiedliche Abwandlungen erfahren.

Seit die Konstruktion und Produktion der Röstmaschinen von Spezialherstellern (und nicht mehr von ortsansässigen Handwerkern) übernommen wurde, nahmen zwei weitere Faktoren Einfluss auf die weitere Entwicklung der Röstmaschinen. Der eine war die Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit, der andere die Rücksichtnahme auf die Abgas-, Staub- und Geruchsbelästigung der Umwelt. Dies wird heute vor allem durch verschiedene Filtersysteme, Katalysatoren und Abgas-Rezirkulation verwirklicht.



Abbildung 9: Trommelröster SA mit angebautem Kühlsieb. Baujahr ca. 1880. Hersteller: Emmericher Maschinenfabrik und Eisengießerei GmbH. Der Röster wurde mit Koks beheizt. Er fasste Chargen von 15 kg. Zur Bewegung der Rösttrommel und des Rührwerks im Kühlsieb besitzt dieser Röster einen Anschluss für Kraftantrieb (rote Räder).

### 2.3.2 Technische Prinzipien beim Rösten

Rösten unterscheidet sich von anderen charakteristischen Hitzeanwendungsverfahren. Manchmal ist aber die Grenze schwer zu ziehen. Während das Kochen und Schmoren in Anwesenheit von Wasser durchgeführt wird und deshalb auf Temperaturen von ca. 100 °C begrenzt ist, können beim Trocknen und Darren, wobei trockene Hitze zum Wasserentzug angewandt wird, auch Temperaturen von über 100 °C erreicht werden. Das Kochen von Kaffee würde nicht zu den

gewünschten Veränderungen führen. Ein aromatischer Zustand lässt sich dadurch nicht herstellen. Dies wird vor allem durch das vorhandene Wasser behindert. Beim Darren kann schon eine gewisse Verfärbung der Kaffeebohnen eintreten. Im Wirkungsbereich von Temperaturen zwischen etwa 120 °C und 180 °C ist die Bezeichnung „Rösten“ auf Kaffee ebenfalls noch nicht anwendbar, wird jedoch für andere organische Materialien benutzt. In Bezug auf Kaffee spricht man bei Temperaturen von 180 °C bis 250 °C ohne Berücksichtigung des Zeitfaktors vom Rösten [23].

Die Elemente, die für den Vorgang des Röstens eine Rolle spielen, entsprechen denen, die auch bei den im Haushalt und bei der Nahrungszubereitung vorkommen:

- Trockene Wärme innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs
- Gasförmiges Heizmedium
- Wärmeübertragung durch Konvektion, Kontakt und Strahlung
- Definierte Einwirkzeit
- Bewegung des Röstgutes

Beim Rösten finden verschiedenste Wege der Wärmeübertragungen statt, die alle zunächst von dem verbrannten Brennstoff und dem dabei entstehenden Heizgas bzw. der von elektrischen Heizelementen erhitzten Luft ausgehen. Sie sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden [23].

### 2.3.2.1 Kontakt

Es finden verschiedene, durch Leitungsvorgänge verursachte Wärmeübergänge statt - z.B. durch den Kontakt zwischen Wänden und Elementen mit höherer und den Kaffeebohnen mit niedrigerer Temperatur bei Kontakt durch Berührung. Ferner gibt es eine Wärmebrücke zwischen einander berührenden Kaffeebohnen unterschiedlicher Temperatur. Jedoch findet beim Kontakt die Wärmeübertragung immer nur an der Berührungsstelle statt. Sie kann z.B. am runden Rücken der Kaffeebohne u.U. punktförmig und sehr klein sein. Die Wärmeleitung durch Kontakt ist also aufgrund der Form der Kaffeebohne stets unvollkommen.

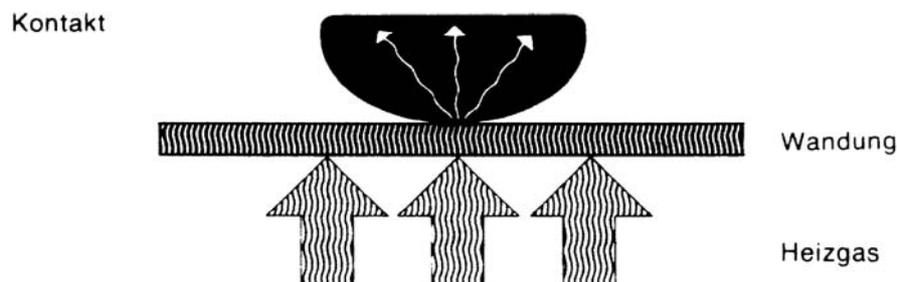
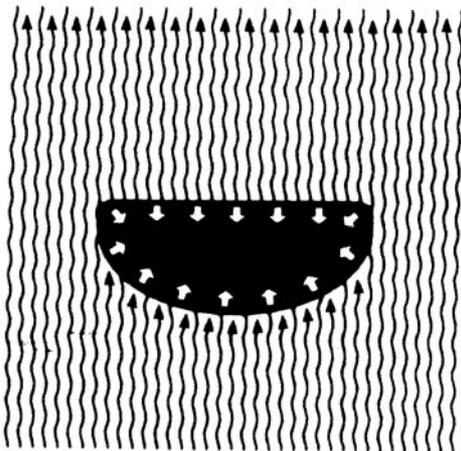


Abbildung 10: Wärmeübertragung durch Kontakt. Punktuell wird von den heißen Oberflächen durch Berührung Wärme auf die Bohne übertragen. Aus [23].

### 2.3.2.2 Konvektion

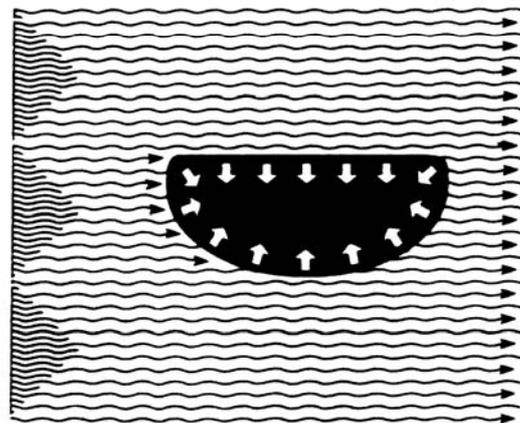
Der Wärmeübergang vom Heizgas zur Kaffeebohne erfolgt umso rascher, je vollständiger die einzelne Kaffeebohne von dem Heizgas mit einer der Leitfähigkeit und Aufnahmefähigkeit des Kaffees entsprechenden idealen Geschwindigkeit umspült wird. Die gesamte so vom Heizgas umschlossene Kaffeebohne befindet sich dabei zwangsläufig ständig im größtmöglichen Kontakt mit dem Heizgas. Dieser durch die Umströmung stattfindende Wärmeübergang heißt Konvektion. Im Grunde genommen ist auch die Wärmeübertragung durch Konvektion ein Kontaktvorgang. Nur kann hier das gasförmige heiße Medium jede einzelne Kaffeebohne von allen Seiten völlig gleichmäßig auf der gesamten Bohnenoberfläche erreichen. Die Bewegung der Bohnen im Heizgas bzw. in der Heißluft hat zusätzliche Vorteile, die sich durch geeignete Verfahren (siehe Kapitel 2.3.4.3) nutzen lassen. Der an der Bohnenoberfläche durch aus ihrem Inneren austretenden Wasserdampf- und Gasanteil entstehende isolierende Mantel wird durch die Turbulenzen des Gases abgewaschen, so dass im günstigsten Fall eine ungehinderte Einwirkung der Wärme gewährleistet ist. Durch die Relativgeschwindigkeit zwischen Bohnen und Heizgas wird unablässig neues Heizgas an jede einzelne Bohne herangeführt, das so ständig und optimal seine relativ höhere Temperatur an die kältere Bohne übertragen kann. Der Wärmeübergang findet also auf der gesamten Oberfläche aller zu röstenden Bohnen zugleich und unter gleichen Verhältnissen statt. Je nach der Art des Behälters, der Röstgut- und der Heizgasführung und der Einwirkungszeit können die Beziehungen zwischen Kontakt und Konvektion unterschiedliche Gewichtung erhalten.

#### Konvektion



Heizgas

#### Erzwungene Konvektion



Gebläse

schnell bewegtes Heizgas

Abbildung 11: Durch Konvektion wird in modernen Röstmaschinen ein Großteil der Wärme auf die Bohnen übertragen. Als Medium dient dabei das Heizgas. Aus [23].

### 2.3.2.3 Strahlung

Ein Teil der Wärmeübertragung findet durch Strahlung (z.B. Infrarotstrahlung) statt, die von der Flamme, dem Heizgas, den erhitzten Teilen und den erhitzten Kaffeebohnen ausgeht, auch ohne dass sich die Teile und Kaffeebohnen dabei berühren, also Kontakt haben, und ohne dass das

strömende Medium Heizgas die Konvektion besorgt. Diese Strahlung wird z.T. reflektiert, z.T. absorbiert, so dass sich zusammen mit direktem Kontakt und Konvektion eine Summe aus verschiedenen Arten von Wärmeübergängen herstellt.

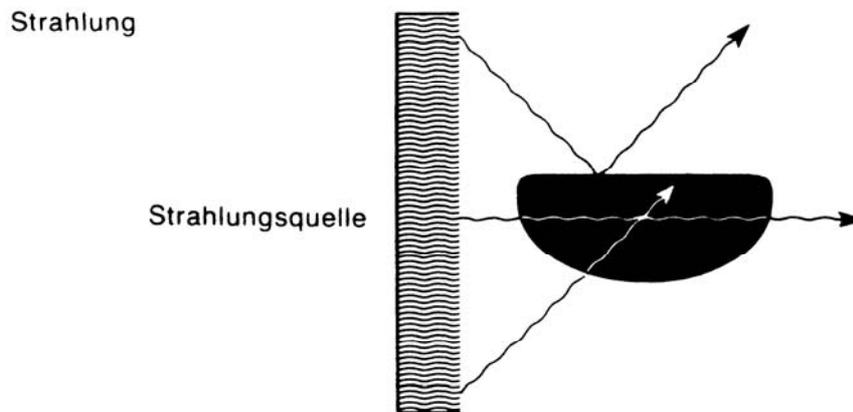


Abbildung 12: Wärmeübertragung durch Strahlung, die von der Bohne z.T. reflektiert und z.T. absorbiert wird. Aus [23].

#### 2.3.2.4 Kühlung

Auch das Kühlen nach dem Rösten stellt eine Form des Wärmeüberganges dar. Würde die Röstung bis zum völligen Temperatenausgleich zwischen Heizgas und Kaffee fortgeführt, würde der Kaffee verkohlen. Selbst, wenn die Temperatur der Heizgase je nach Beheizungsart nur noch zwischen ca. 500 °C und 250 °C liegt, wäre dies als endliche Eigentemperatur des Kaffees zu hoch und würde ihn verkohlen lassen.

Deshalb wird die Röstung zu einem geeigneten Zeitpunkt vorher abgebrochen. Der Kaffee hat dann eine Temperatur zwischen mindestens 180 °C und höchstens 250 °C, im allgemeinen ungefähr 210 °C bis 220 °C. Er würde ohne schnelle Ableitung der Wärme auf ein kälteres Medium diese Temperatur besonders in unbewegtem Zustand und in dicker Schicht wegen seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit auch außerhalb des Röstbehälters noch lange beibehalten und deshalb selbst ohne neuer Wärmezufuhr weiterrösten. Das kann beabsichtigt sein. Soll es aber nicht geschehen, muss er möglichst schnell diese Wärme abgeben. Dies geschieht bei der gewerblichen Röstung dadurch, dass man ein Gas niedrigerer Temperatur, z.B. atmosphärische Luft von Raum- oder Außentemperatur, in optimaler Geschwindigkeit durch den bewegten, vermischten Kaffee führt. Der Wärmeübergang findet wieder von warm auf kalt, diesmal vom Kaffee auf das Kühlgas, z.B. die Luft, auf Teile des Kühlsiebes, der Mischelemente usw. und von diesen auch wieder auf die Luft statt, durch Konvektion und Kontakt, wie beim Rösten. Nur die Strahlungsabgabe des Kaffees nimmt sehr rasch ab und spielt prozentual kaum noch eine Rolle [23].

Bei den großen Röstchargen und hohen Durchsätzen bei kontinuierlichen Röstmaschinen würden riesige Luftmengen gebraucht um die Bohnen schnell abzukühlen. Deshalb findet heute die Abkühlung des Röstguts in zwei Schritten statt. Der erste Schritt wird noch in der Rösttrommel

vollzogen. Darin werden größere Mengen Wasser fein über das Röstgut verteilt [25]. Trifft das Wasser auf die Bohnenoberfläche, so verdampft es und entzieht dabei die zum Verdampfen nötige Energiemenge der Bohnenoberfläche. Dadurch wird zum einen der Röstprozess schnell gestoppt und andererseits die Restfeuchte der Bohnen auf den maximal gesetzlich zugelassenen Wert von 5 % erhöht. Der zweite Kühschritt wird anschließend auf den traditionell üblichen Kühsieben vor dem Röster (siehe auch Abbildung 9) durch Ansaugen von Umgebungsluft vollzogen.

### 2.3.3 Physikalische Veränderungen beim Rösten

Die grundlegenden physikalischen Veränderungen sind – im Gegensatz zu den chemischen – während des Röstvorganges an der Bohne meistens gut zu erkennen und mit einfachen Mitteln zu messen. Auf Anhieb sind wahrnehmbar: Die Bohne verändert beim Rösten die Farbe, das Volumen, die Form und das Gewicht. Die Veränderungen sind aber noch viel weitläufiger.

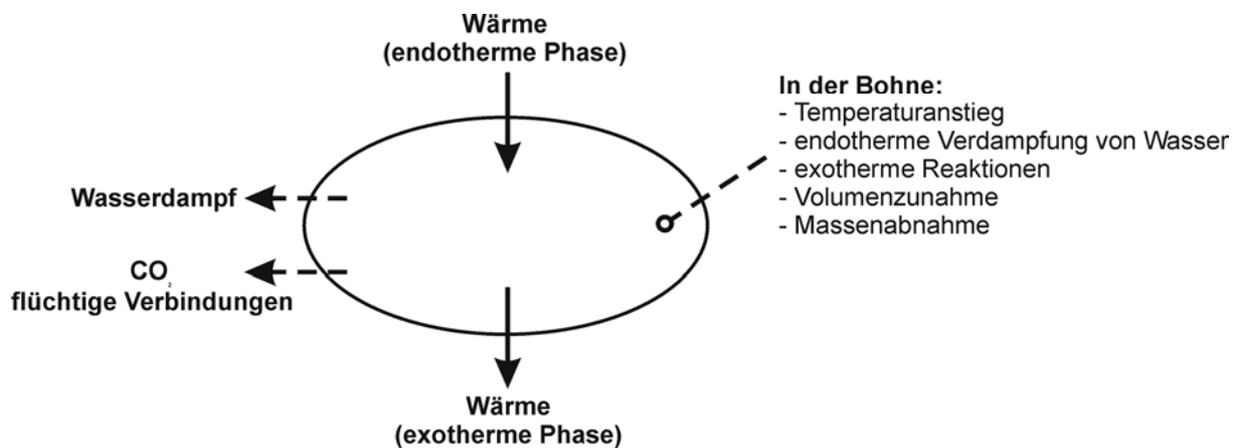


Abbildung 13: Veränderungen in der Bohne während des Röstens. Für Details siehe Text. Nach [25].

Die hauptsächlichen Veränderungen sind in Abbildung 13 dargestellt. Der Röstvorgang wird durch Wärmeübertrag vom Röster induziert. Dabei wird Wärme von heißen Gasen oder heißen Metalloberflächen an die Bohnen abgegeben. Die Bohne wird aufgeheizt und das Wasser beginnt in einem endothermen Prozess zu verdampfen. Gasförmige Reaktionsprodukte – vor allem  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf – treten aus der Bohne aus. Das Gas in den Zellen führt zum Anstieg des Bohneninnendrucks. Die Bohne schwillt dadurch an und platzt plötzlich auf (siehe dazu auch Kapitel 6.1.2.2.2) [25]. Diese Vorgänge sollen im folgenden genauer betrachtet werden.

Die Rohkaffeebohne lässt, wenn man einen Schnitt durch sie hindurch quer zu ihrer Längsachse (siehe Abbildung 3) anlegt, erkennen, dass sie gewissermaßen aufgewickelt ist, etwa wie die zu einer Faust geschlossene Hand. So hat sie in ihrem zusammengerollten Zustand eine äußere und die eingewickelte innere Oberfläche. Vor allem an ihrer äußeren Oberfläche und im sog. Schnitt ist die Kaffeebohne, je nach Aufbereitungs-, Trocknungs- und Vorbehandlungsverfahren, mit Silberhäutchenresten und natürlichen Wachsauflagerungen versehen, vor allem aber lässt unter dem

Mikroskop der angelegte Querschnitt erkennen, dass die Zellen und Poren der Bohnenstruktur an und unter der Oberfläche innen wie außen viel dichter, kleiner und zahlreicher sind, und die Zellen an der Oberfläche sogar wie zu einer dichten Haut miteinander verbunden erscheinen.

Je nach der herrschenden Luftfeuchtigkeit hat der Rohkaffee vor dem Rösten einen Wassergehalt von 6 % bis 14 %. In Mitteleuropa liegt er bei den dort üblichen Witterungsverhältnissen und der relativen Luftfeuchte zwischen 8 % und 10,5 %. Allein die Tatsache, dass der Wassergehalt des Röstkaffees unmittelbar nach dem Rösten je nach Röstgrad nur noch 0,4 % bis 5,0 % beträgt, zeigt die Einflüsse auf die Gewichtsveränderung [23].

Das Wasser ist frei als Restbestandteil der ursprünglichen Zellflüssigkeit vorhanden, die jedoch weitgehend durch das Trocknen bei der Aufbereitung zusammengetrocknet ist. Teils liegt es auch in gebundenen Zustand vor. Als Ergebnis der Trocknung sind die Zellinhalte zu kleinen Paketen zusammengeklumpt oder kleben an den Zellwänden. Auch in den Zellzwischenräumen und Poren kommt Wasser nicht mehr als sichtbare Flüssigkeit vor. Der Wassergehalt spielt übrigens für die Wärmeübertragung beim Rösten in folgender Weise eine große Rolle. Das noch in der Bohne vorhandene Wasser erhöht zunächst die Leitfähigkeit beim Übergang der Wärme von außen ins Innere der Bohne, auch wenn es schon von ungefähr 20 °C an zu verdunsten beginnt. So lange die Überleitungstemperatur noch unter dem Siedepunkt des Wassers liegt, gelangt sie wegen dessen guter Leitfähigkeit etwas besser in das Bohneninnere. Übersteigt sie 100 °C, fängt das Wasser an zu verdampfen und damit gewissermaßen die Bohne zu kühlen. So lange noch verdampfbares, freies Wasser vorhanden ist, behindert es den Temperaturanstieg. Nach dem Verdampfen des Wassers wird der Wärmeübergang ebenfalls behindert, nun allerdings, weil die Zellstruktur der Bohne mit ihren vielen Hohlräumen wie ein Isolationspolster wirkt.

Zerlegt man den Röstvorgang grob in einzelne Abschnitte, so wird als erstes bei der beginnenden Wärmeeinwirkung die Verfärbung der äußeren Bohnenoberfläche sichtbar. Wahrscheinlich lässt die unterschiedliche Dichte und Größe der Zellen bei den verschiedenen Rohkaffeeherkünften und Aufbereitungen diese beginnende Verfärbung etwas unterschiedlich vor sich gehen. Niedriggewachsene, trocken aufbereitete Kaffees sind lockerer in ihrer Bohnenstruktur. Der Schnitt ist etwas weiter geöffnet als bei den hochgewachsenen, gewaschenen Kaffees. Deren Bohnen sind fester, kleiner strukturiert und mit geschlossenem Schnitt versehen [23].

Frischfarbiger, niedriggewachsener Kaffee entfärbt sich zunächst in Richtung auf einen fast farblosen Zustand, den man zuweilen auch bei sehr abgelagerten, verblassten Rohkaffees beobachten kann – er wird für ganz kurze Zeit „knochenbleich“, dann beginnt aber mit einem Gelbton schon die Entwicklung der Röstfarbe. Hochgewachsene Kaffees dagegen gehen von ihrem frischen blau- bis graugrünen Zustand meist direkt in den Gelbton über [23]. Tieflandkaffees zeigen im Vergleich zu Hochlandkaffees eine gleichmäßigere, stufenlos sich entwickelnde Braunfärbung. Bei langsamer Röstung wird diese Ungleichmäßigkeit deutlicher als bei schneller. Die Bohnenoberfläche wirkt zunächst scheckig, hat dunklere Punkte, wirkt zeitweise schwarz, weil

die Oberfläche von dem austretenden Wasserdampf durchdrungen wird. Erst im weiteren Verlauf der Hitzeeinwirkung tritt wieder ein gleichmäßigeres Braun ein [23].

Zugleich hat auch schon die Verdampfung des Wassers zunächst im Oberflächenbereich begonnen. Je nach Grad der Konvektion wird der Dampffilm auf der Bohne mehr oder weniger schnell vom Heizgas ständig weggetragen [23].

Die Verdampfung des Wassers tritt offenbar umso schneller ein, je lockerer die Bohnenstruktur und je weiter geöffnet der Schnitt auf der flachen Seite der Bohne ist. Sie geht dann einher mit einer Volumenzunahme, die demzufolge ebenfalls von der Bohnenstruktur abhängig ist. Es ist zwar nicht nur der Innendruck des Wasserdampfes, der die Bohne aufbläht, aber doch zum größten Teil. Niedriggewachsene Kaffees sind auch hier in ihrem Röstverhalten unterscheidbar von hochgewachsenen. Mit der Wasserdampfbildung und dem Beginn der Braunfärbung wölbt sich ziemlich gleichmäßig die runde Seite der Bohne, nimmt der Umfang zu, öffnet sich der Schnitt und bilden die Flächen auf der Schnittseite der Bohne immer mehr eine Ebene [23].

Die Geschwindigkeit der Verdampfung und der Volumenzunahme ist abhängig von der Geschwindigkeit und Intensität des Wärmeüberganges, also von der Röstart. Bei hochgewachsenen, frischen Kaffees tritt sie offenbar etwas später ein, häufig sogar erst im Anschluss an eine Phase leichter Volumenverminderung, denn auch die Verdampfung erfolgt hier etwas später und folglich auch die Erweiterung der Schnittöffnung [23].

Allerdings geht danach die Volumenzunahme sehr schnell. Sie mündet in ein Aufknacken der Bohnen, das umso deutlicher hörbar ist, je frischer und fester die Struktur des Rohkaffees war. Das Knacken rührt her vom schlagartigen Trennen der unter Spannung der Volumenzunahme stehenden Bohnenteile am Schnitt und am Rand. Die Verdampfung des Wassers und die Gasbildung hat nicht nur die Zellen aufgebläht und z.T. gesprengt, sondern zugleich eine Austrocknung bewirkt, unter der die Zellwände unelastischer geworden sind und sich durch Längenausdehnung, auch unter Spannungsaufbau zueinander, verändert haben. Wie solche Spannungsbiegungen unter Hitze und Wasserverlust vor sich gehen, kann man gut an flachen Objekten, z.B. Papier, auf einer Heizplatte beobachten. Unter dem Gas- und Dampfdruck und der Spannung der unelastisch gewordenen Struktur kommt es schließlich zu der schlagartigen, laut knackenden Spannungslösung (siehe auch Abbildung 79). Sie ist demnach auch weniger ausgeprägt bei sehr langsamer Röstung oder sehr lockerer Bohnenstruktur. Daraus ergibt sich, dass nach dem Aufknacken mit dem Spannungsabfall wieder eine leichte Volumenreduzierung eintreten kann [23, 26-28]. Durch den Einsatz der Elektronen-Mikroskopie konnte gezeigt werden, dass die Zellwände der Bohnen während der Röstung intakt bleiben, aber die interne Struktur aufgeweicht wird und sich Hohlräume bilden, die nahe der Oberfläche aufplatzen und dabei eben diese krachende Geräusche verursachen können. Die Hohlräume sind anfangs mit Pyrolysegasen - hauptsächlich Kohlendioxid, das bis zu 2 Gewichtsprozent der gerösteten Bohne betragen kann - gefüllt [22].

Das freie Wasser ist bis zu dieser Phase weitgehend verschwunden. Gebundenes Wasser ist z.T. noch vorhanden, z.T. bildet sich Wasser in sehr geringem Umfang aus Reaktionen neu. Jedoch wird mit zunehmender Temperatur auch weiterhin noch etwas Wasserdampf abgegeben. Ebenso werden die erhitzungstypischen Gase CO und CO<sub>2</sub> freigesetzt. Ihr Austritt ist nach dem Aufknacken etwas erleichtert [23, 29, 30]. Das Kohlendioxid kann während der Lagerung nach und nach entweichen. Durch das Mahlen werden die Hohlräume zerstört, so dass größere Mengen an Kohlendioxid sehr schnell entweichen können [22].

Das Aufknacken kann zwar bei gleichen Röstbedingungen (Verfahren und Temperatur) und gleichem Rohkaffee (Provenienz, Wachstumshöhe, Aufbereitung, Feuchtigkeit, Bohnengröße) ein Indikator für einen bestimmten Röstzustand sein – viel mehr aber auch nicht. Es kann höchstens anzeigen, dass sich die Wasserverdampfung auf einem Höhepunkt befindet. Denn sobald sich diese Faktoren ändern, ändert sich auch der Zeitpunkt des Aufknackens im Vergleich zum Röstfortschritt [23].

Im Verlauf der Volumenänderung der Kaffeebohne lösen sich die Silberhäutchenreste weitgehend ab. Auch hier ist es vor allem die Spannung durch die Ausdehnungsdifferenz, die zwischen ihnen und der Bohnenoberfläche eintritt, die sie abplatzen lässt. Im Schnitt allerdings bleibt ein Silberhäutchenanteil meistens erhalten, außer der Schnitt hat sich soweit geöffnet, dass sich das anhaftende Häutchen ablösen konnte.

Im weiteren Verlauf der immer dunkleren Braunfärbung wird je nach den im Röstbehälter herrschenden Temperatur- und Strömungsverhältnissen der Beginn der Verkohlung rasch erreicht. In dieser späten Röstphase treten die für die Aroma- und Geschmacksbildung entscheidenden chemischen Veränderungen ein. In der Phase bis kurz vor dem Verkohlungsbeginn geben die Bohnen etwas bläulichen Rauch ab. Geht die Hitzeeinwirkung weiter, dann beginnen die nun schon fast schwarzbraunen Bohnen zu „schwitzen“, d.h. Kaffee fett tritt aus und verteilt sich auf der Oberfläche. Die Bohnenoberfläche zeigt inzwischen feine Risse, weil der innere Gasdruck stark angestiegen ist. Schließlich beginnt die Verkohlung die Bohne für den Genuss unbrauchbar zu machen.

Bei mittlerer Röstfarbe („Medium“) hat der Kaffee gegenüber dem Rohzustand ungefähr 12 % bis 17 % an Gewicht verloren. Die Gewichtsverluste durch Einbrand liegen bei heller Röstung („Light“) mit 12 % bis 15 % niedriger, bei dunkler Röstung mit 18 % bis 20 % höher. Ganz grob gerechnet entfällt jeweils etwa die Hälfte auf den Wasserverlust, die andere Hälfte entfällt auf das Entweichen von Zersetzungsprodukten und den verlorenen Häutchenanteil [23]. Daraus folgt, dass der Gewichtsanteil der beim Rösten nicht veränderten Substanzen prozentual leicht ansteigt.

Die Volumenzunahme ist, wie erwähnt, z.T. abhängig von der Rohkaffeeherkunft und -aufbereitung. Das Volumen kann um die Hälfte und bis auf das Doppelte zunehmen.

Dementsprechend nimmt das spezifische Gewicht ab, und zwar von 1,1 bis 1,3 auf 0,6 bis 0,7 [15, 23]. Deshalb schwimmen geröstete Bohnen im Wasser, während grüne Bohnen untergehen.

Diese grundlegenden Farb-, Volumen- und Substanzveränderungen treten in bestimmten Temperaturbereichen ein. Man kann etwa sagen, dass der Rohkaffee mit einer Eigentemperatur von etwa 20 °C in die Röstmaschine eingebracht wird und sie mit einer Bohneninnentemperatur von zwischen 210 °C und 230 °C wieder verlässt. Während der Temperaturzunahme tritt bis 100 °C eine Verdunstung, ab 100 °C die Verdampfung des Wassers ein, ab etwa 130 °C beginnt die Gelbfärbung und zugleich die Volumenzunahme, die Abgabe von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und weiteren Zersetzungsprodukten aus den Kohlenhydraten, aus Eiweiß und Fetten setzt bei etwa 140 °C ein. Bei etwa 150 °C oder auch schon davor platzt mit Knacken der Schnitt auf und die Bohne reißt seitlich z.T. etwas ein. Bis hierhin hatten die Reaktionen vornehmlich endothermen Charakter, d.h. sie waren Ergebnis der von außen hinzutretenden Wärme. Ungefähr bei 150 °C ist der Höhepunkt dieser endothermen Reaktion erreicht. Mit dem langsamen Übergang zur exothermen Reaktionsphase beginnt der eigentliche Prozess der Ausbildung der Aromastoffe.

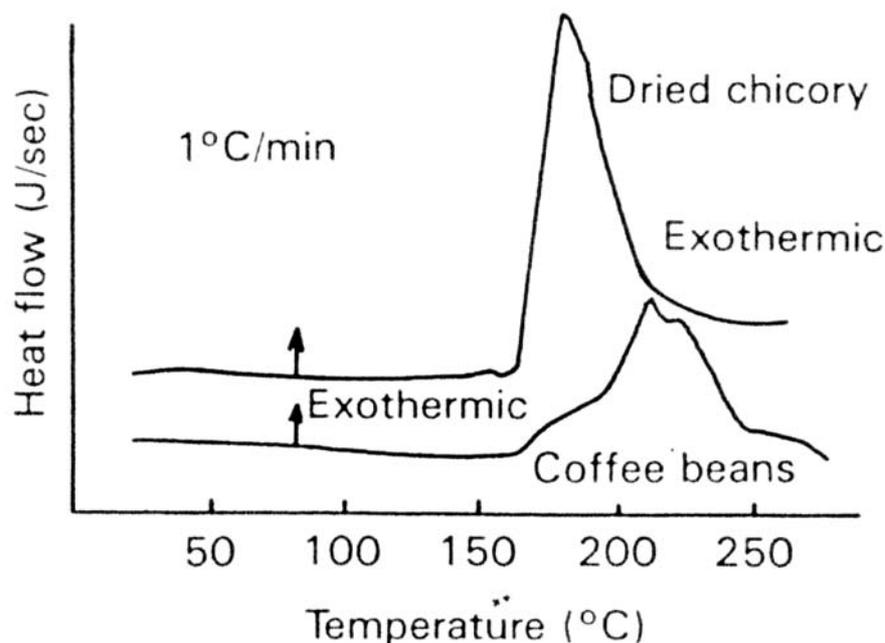


Abbildung 14: Vergleich der Wärmeflüsse von Kaffee und Zichorie. Exotherme Reaktionen finden beim Rösten von Kaffee in einem Temperaturfenster von 160 °C bis ca. 250 °C statt. Das Maximum liegt dabei im Bereich um 220 °C. Aus [31].

Diese exotherme Phase (siehe auch Abbildung 104) mit ihrer Wärmereaktion aus dem Bohneninneren heraus steigert sich bis über 200 °C der Bohneninnentemperatur hinaus [25, 31, 32]. In dieser Phase treten verstärkt die Bräunungsreaktionen ein, Zucker karamellisieren, es treten Kondensations- und Polymerisationsreaktionen auf. Der nach dem Knacken durch Entlastung reduzierte Innendruck nimmt wieder stark zu. Bei etwa 190 °C treten Haarrisse bis z.T. in das Bohneninnere ein, Gase treten, wie oben erwähnt, z.T. als bläulicher Rauch aus, was zur erneuten

Druckentlastung führen kann. Ab etwa 200 °C ist der exotherme Charakter der hitzebedingten Reaktionen so stark, dass zeitweise die Bohneninnentemperatur durch den in der Bohne herrschenden Wärmestau nicht mehr zunimmt. Aromastoffbildung und Braunfärbung nehmen noch zu, der Beginn der Verkohlung steht kurz bevor. In diesem Bereich einer Bohnenendtemperatur nahe 220 °C ist der vorgegebene mittlere Röstgrad erreicht. Um ihn zu stabilisieren muss die Wärmeeinwirkung und die exotherme Reaktion durch sofortige schnelle Abkühlung der Bohnen (siehe auch Kapitel 2.3.2.4) beendet werden [23].

#### 2.3.4 Rösttechnik

Die Besonderheit des Kaffees ist die für ein Nahrungsmittel ungewöhnlich hohe Verarbeitungstemperatur. Ausschlaggebend für den Geschmack des Kaffees ist neben dem Wasser, der Kaffeemaschine und der richtigen Rohkaffeeauswahl letztlich nur das Rösten [33]. Dem Rösten kommt eine herausragende Bedeutung zu, da bei den erforderlichen Temperaturen tiefgreifende Veränderungen des Rohkaffees stattfinden. Die Aufgabenstellung war auch schon in den Anfängen des Röstens dieselbe wie heute. Das Ziel des Röstens soll beim Kaffee sein, dass die Bohnen bei einem gleichzeitigen Wasserverlust auf ca. 2,5 % und einer bestimmten Braunfärbung eine Sprödigkeit annehmen, die ihre spätere Mahlzerkleinerung ermöglicht. Noch viel wichtiger aber ist, dass die Bohnen unter Hitze einwirkung durch chemische Veränderung (siehe auch Kapitel 5.1) ihrer Inhaltsstoffe den speziellen Röstkaffeeeruch und -geschmack möglichst optimal entwickeln [23]. Dieses Kaffeearoma, der Rohbohne fehlende Aroma, wird von einer Vielzahl an Aromastoffen hervorgerufen, die während des Röstprozesses aus Vorläufersubstanzen gebildet werden [6, 15, 34, 35].

Im Rahmen des Röstprozesses unterscheidet man 4 Hauptphasen (siehe auch Kapitel 2.3.3 und 5.1): Trocknung, Entwicklung, Zersetzung und Vollröstung. Die erste Veränderungen treten bei 50 °C in den Gewebeschichten auf. Dann gerinnt das Eiweiß und das Wasser verdampft. Oberhalb 100 °C bräunt und trocknet die Bohne durch thermische Zersetzung der organischen Substanz nach Art einer Schwelung oder einer beginnenden trockenen Destillation. Bei etwa 150 °C treten gasförmige Produkte auf (Wasserdampf, CO<sub>2</sub>, CO), die zur Volumenvermehrung führen (die Bohne wächst). Über 180 °C zersetzen sich teilweise Zucker, Rohfaser und Eiweißstoffe, gekennzeichnet durch Sprengung der Bohne (Platzen der Kaffeefurche unter Knacken, Knallen), Bildung bräunlichen Rauchs und Auftreten des Kaffeearomas. Kurze Zeit darauf wird unter optimaler Karamellbildung das Stadium der Vollröstung erreicht [15, 21]. Sofort nach dem Rösten werden die duftenden Bohnen entweder auf dem Kühlsieb unter ständiger Bewegung oder durch Aufsprühen von Wasser abgekühlt um eine Nachröstung, ein Verbrennen oder einen Aromaverlust zu verhindern [19, 20]. Der Röstprozess ist also gekennzeichnet durch die Abnahme alter und das Auftreten neuer Inhaltsstoffe.

Die notwendigen Veränderungen finden in der Bohne bei Temperaturen über 190 °C statt. Es muss dabei darauf geachtet werden, dass die Bohnen innerhalb von ca. 12 min Temperaturen bis zu

230 °C erreichen, wobei beim Rösten von Kaffee exothermische Reaktionen (siehe auch Abbildung 14) stattfinden [32]. Durch die Wahl des richtigen Zeit-Temperatur-Verhältnisses wird der Röstgrad von sehr leicht (very light, 13 – 16 % Einbrand) bis sehr dunkel (very dark, >23 % Einbrand) variiert [36]. Der Röstgrad wird bei Online-Messverfahren (siehe auch 5.2.4) in erster Linie durch die Farbe der Bohnenoberfläche bestimmt [22].

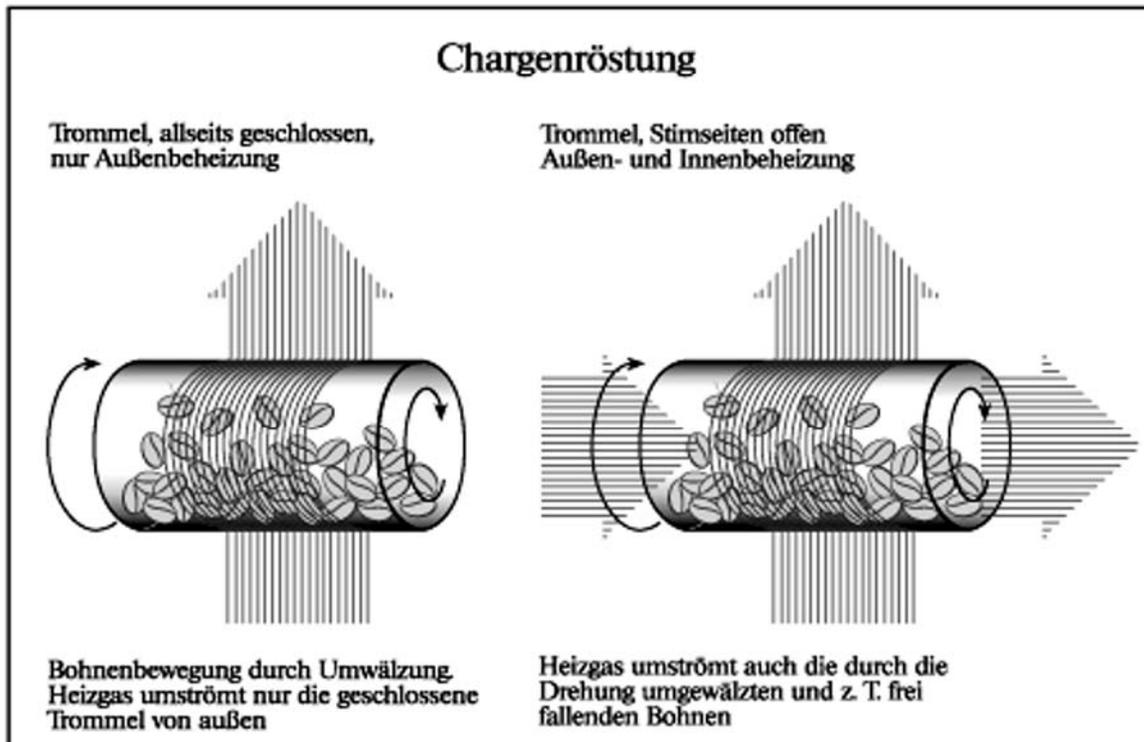


Abbildung 15: verschiedene Gewichtung des Wärmeübergangs in Trommelröstern. Links findet der Wärmeübergang hauptsächlich durch Kontakt der Bohnen mit der Trommelinnenfläche statt. Rechts durchströmt das Heizgas die perforierte Rösttrommel. Das Gas umströmt zum Teil auch die frei durch die Trommel fallenden Bohnen. Dadurch kann der Konvektionsanteil am Wärmeübergang stark erhöht werden. Aus [16].

Die drei oben besprochenen Formen der Wärmeübertragung durch Kontakt, Konvektion und Strahlung kommen bei jedem Röstverfahren unvermeidlich vor. Nur die Art des Verfahrens bestimmt ihr Gewicht und ihren Rang. In großtechnischen Röstern wird der grüne Kaffee meist unter ständiger Bewegung durch Kontaktwärme von heißen Metalloberflächen oder durch Konvektion mit heißer Luft bzw. Flammenabgase oder sogar einer Mischung von Kontakt und Konvektion und durch Wärmestrahlung behandelt. Die reine Kontaktrostung hat wegen der ungleichmäßigen Wärmeübertragung und den erforderlichen langen Röstzeiten (20 – 40 min) heute keine Bedeutung mehr. Bei Kontakt-Konvektions-Röstverfahren (Röstzeit 6 – 15 min) ist man bestrebt, den Konvektionsanteil durch geeignete Prozessführung möglichst groß zu machen [15].

Die Röster lassen sich in verschiedene Typen einteilen (Mechanische Grundtypen: Horizontale, drehende Trommel; vertikale statische Trommel mit Rührwerk; Vertikale, drehende Schale;

Fließbett-Röster; Röstung unter Druck; [22]). Moderne Röster basieren meist auf Konvektionstechniken, während die älteren, kleineren Röster mit einem hohen Anteil an Kontaktwärmeübertragung arbeiteten. Am meisten verbreitet sind nach wie vor batch-weise arbeitende, horizontal drehende Trommelröster mit fester oder perforierter Trommel. Durch die Perforierung gelangt heiße Luft vom Brenner direkt durch das Bett aus Kaffeebohnen und erhöht so den Anteil an Konvektionsröstung.

#### 2.3.4.1 *Chargenröstung*

Die *diskontinuierlich* arbeitende Röstmaschinen bestehen im wesentlichen aus einer rotierenden doppelwandigen Rösttrommel, die nur bis etwa 40 % ihres Inhalts mit Bohnen beschickt ist. Je nach Größe der Maschine fasst eine Füllung (Charge) 10 – 300 kg. Die Prozessdauer – inklusive Beladen und Entleeren – beträgt typischerweise 8 – 15 min bei Heizgastemperaturen zwischen 160 °C und 450 °C [25]. Das entspricht einer Stundenleistung von ca. 1 t/h. Die Röster werden meist mit Öl- oder Gasbrennern beheizt, wobei eine Heizleistung von ca. 320 kcal. pro Kilogramm grüner Bohnen benötigt wird [22]. Die Heißluft strömt durch die Doppelwand und heizt die Rösttrommel von außen auf, wird umgelenkt, gelangt durch das Innere des Rösters und wird ins Freie abgesaugt. Durch die Drehbewegung der Trommel kommen die Bohnen intensiv mit der heißen Wandung und der Luft in Berührung (siehe auch Abbildung 15). Der Röstprozess wird fortlaufend durch Ziehen von Proben kontrolliert, wobei die Färbung der Bohnen entscheidend ist. Ist der gewünschte Röstgrad erreicht, wird der Kaffee in ein Kühlbecken, in dem Umgebungsluft von unten durch die Bohnen geblasen wird, entleert und so möglichst rasch abgekühlt, damit eine Nachröstung unterbleibt. Zusätzlich werden die Bohnen vor dem Entleeren in der Rösttrommel mit Wasser beaufschlagt, was als „Quenchen“ bezeichnet wird. Dadurch wird neben dem Abbruch des Röstprozesses auch eine Erhöhung des Wassergehaltes innerhalb des gesetzlichen Rahmens (maximal 5 % Restfeuchte) und so eine Gewichtserhöhung erreicht [22]. Der Röstverlust beträgt je nach Rohware und Röstverfahren 12 % bis über 23 % [19, 21].

#### 2.3.4.2 *Kontinuierlich arbeitende Röstmaschinen*

Im Gegensatz zu allen Chargenröstmaschinen, bei denen die gesamte Charge zu jedem Zeitpunkt den selben Röstzustand hat, befindet sich bei den kontinuierlichen Verfahren auf der ganzen Länge der Röststrecke zur selben Zeit jede der Kleinstchargen in einem anderen Röstzustand. Kontinuierlich arbeitende Röstmaschinen weisen einen langen perforierten, sich drehenden Zylinder auf. Im Inneren dieses Rösters ist eine Spirale angeordnet. Eine Förderschnecke schleust in gleichmäßigem Strom den Rohkaffee in den Zylinder ein. Die Drehbewegung bewirkt infolge eingebauter Spirale eine kräftige Durchmischung der Bohnen und eine Förderung längs des Rotors. Durch die am Umfang des Zylinders angebrachten Bohrungen strömt von der Seite 230 – 260 °C heiße Luft ein und durchdringt mit gutem Wärmeübergang das Schüttwerk aus Bohnenkaffee. Dadurch entsteht eine Art Wirbelschicht [25, 37], in der die Bohnen geröstet werden. Der Kontakt der Bohnen mit den heißen Wänden wird so minimiert. Die Röstzone macht über 2/3 der Zylinderlänge aus. Der restliche Teil des Rotors dient als Kühlzone, indem Kaltluft mit Raumtemperatur eingeleitet wird. Außerdem ist auch eine rasche Abkühlung der Bohnen mittels

Zerstäubung von Wasser möglich [21]. Die Röstdauer kann hierbei auf 3 bis 6 Minuten reduziert werden.

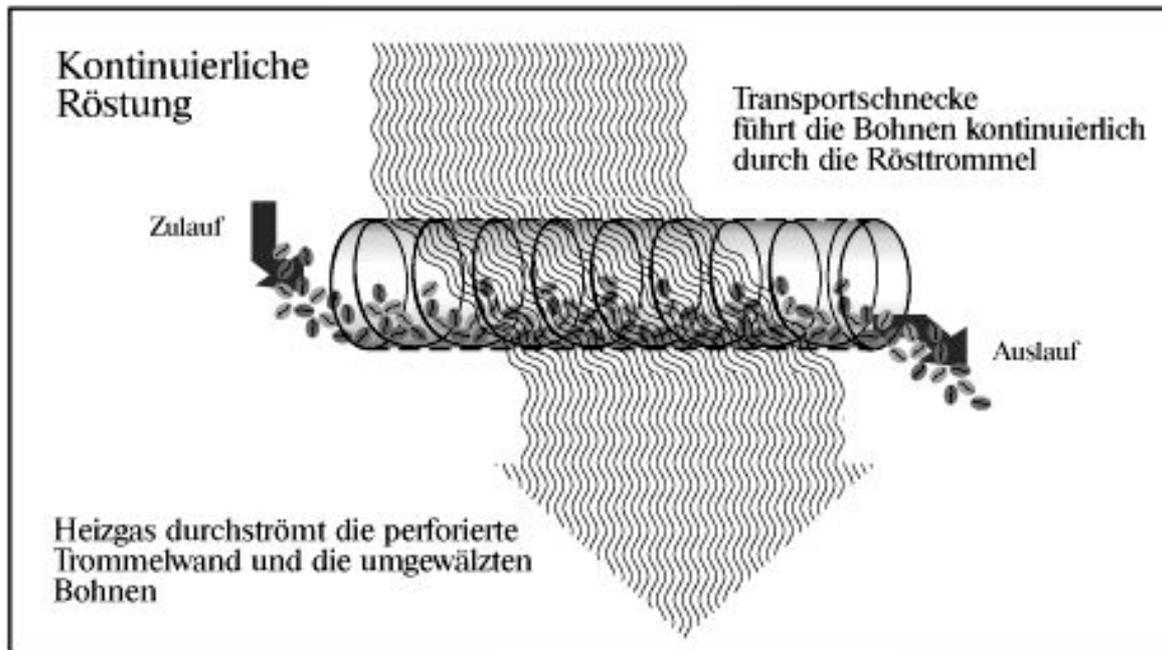


Abbildung 16: Kontinuierlicher Röster. Es erfolgt eine fortwährende Beschickung des Rösters mit neuem Röstgut. Das Heizgas kann variabel auf verschiedene Röstzonen verteilt und durch die perforierte Trommel geleitet werden. Aus [16].

### 2.3.4.3 Sonderformen der Röstung

Den höchsten Anteil von Konvektion bei der Wärmeübertragung bieten Verfahren, bei denen der Kaffee ausschließlich vom Heizgas umströmt wird und mit heißen Behälterwänden möglichst nicht in Berührung kommt. Das gelingt z.B. in einem düsenförmig ausgebildeten senkrechten Rohr, in welchem der Kaffee chargenweise auf einem senkrecht aufsteigenden Heißluftstrom von so hoher Geschwindigkeit schwebt und wirbelt, dass er weder davongetragen wird, noch heruntersinkt. Im Oberteil des Apparates bewirkt eine starke Erweiterung, dass die Bohlen abgebremst werden und in den Luftstrom zurückfallen. Nach Beendigung des Röstprozesses gelangen die Bohlen in einen unter dem Röster angeordneten Wirbelkühler, wo der Kaffee mit Kaltluft rasch abgekühlt wird [21]. Tatsächlich lassen sich auf diese Weise geringe Röstzeiten, geringer Einbrand und gleichmäßige Durchröstung erzielen [25]. Allerdings lassen sich wegen der großen zu erhitzenden und zu bewegenden Luftmengen diese Art von Röstern kaum wirtschaftlich betreiben, obwohl sie andererseits durch geringen technischen Aufwand (keine drehenden Teile in der Trommel) gekennzeichnet sind. Diese Art von Röstanlagen werden meist als Fontänenröster oder Aerotherm-Röster bezeichnet. Durch die kurze Röstzeit von 2 ½ bis 3 min soll ein besonders gutes Aroma erzielt werden. Andererseits ist wegen der kurzen Röstzeit der ideale Röstzeitpunkt und auch ein Temperaturprogramm zur optimalen Aromaentwicklung schwer zu treffen.

In einem anderen Ansatz wird nicht die Heizluft so schnell bewegt, dass der Kaffee im Luftstrom schwebt, sondern der Kaffee wird gegenüber der langsameren Heißluft so schnell bewegt, dass er durch sie quasi hindurch geschleudert wird. Dies geschieht z.B. mit einem schnell umlaufenden Schaufelrad, das den Kaffee ständig in den Heizgasstrom wirft. Ein anderes Verfahren, das auf dem selben Prinzip beruht, ist die Fliehkraftröstung. Hier wird der Kaffee durch Fliehkraft über den Rand einer um ihre senkrechte Achse schnell rotierende Schale hinaus und durch Leitvorrichtungen ständig wieder in die Schalenmitte zurückbefördert, wobei er mit hoher Geschwindigkeit einen Heizgasstrom kreuzt. Sowohl der Schaufelradröster als auch der Fliehkraftröster lassen das wirtschaftliche Rösten größerer Chargen zu. Detaillierte Beschreibungen zu den verschiedenen Röstertypen können z.B. bei Rothfos [23], Clarke [27] oder Eggers [25] gefunden werden.

### 2.3.5 Industrieller Röstprozess

Die grundlegenden Verarbeitungsschritte in einer Rösterei sind das Rösten, das Kühlen, das Verlesen und ggf. das Mahlen. Je nach Produktform schließen sich daran verschiedene Varianten der Verpackung – in Tüten, Vakuumpackungen oder Gläser – an [18].

Die erste Station des Kaffees ist die Anlieferung der grünen Kaffeebohnen in Säcken oder Containern. Sie werden in einen Trichter entleert, wo ein Luftstrom die Bohnen durch eine Rohrleitung zu einem Abscheider trägt, der Bohnen und Luft trennt. Eine vibrierende Rinne fördert den Kaffee in gleichmäßigem Strom in den Reiniger, der Sackreste, Holz, Laub etc. zurückhält. Eine pneumatische Förderanlage transportiert die Rohbohnen vom Reiniger in Silos, wo der Kaffee gewogen und teilweise gleich die verschiedenen Sorten gemischt [21] oder nach Herkunft und Sorten getrennt aufbewahrt werden [10]. Durch die Lagerung des grünen Kaffees werden in enzymatischen Prozessen einige Vorläufersubstanzen von aromarelevanten Verbindungen gebildet, so dass eine gewisse Lagerungsdauer durchaus erwünscht ist [22].

Der grüne Kaffee muss zur Ausbildung des Aromas dem Röster zugeführt werden. Das Rösten geschieht in einem der oben beschriebenen Röstertypen. Nach der thermischen Behandlung wird der geröstete Kaffee mit Wasser befeuchtet und gelangt auf ein Kühlsieb. Durch die Öffnungen des Siebes strömt Kaltluft, die die Bohnen abkühlt und sie anschließend über die Rohrleitung einer pneumatischen Förderstrecke einer Waage zuführt. Diese kontrolliert den Röstverlust, der zwischen 10 % und über 23 % beträgt [21, 36].

Grad und Dauer der Röstung – verantwortlich für die Aromaentfaltung – sind abhängig vom landestypischen Geschmack. In den USA und in Mitteleuropa wird meist hell geröstet (200 – 220 °C, 5 – 15 min, Einbrand 14 – 17 %), in Frankreich, Italien und den Balkanländern zum Teil auch stark dunkel (Espresso, 230 °C, Einbrand 20 %) [15, 22]. Die Rösttemperaturen schwanken zwischen 200 und 240 °C, je nach gewünschtem Röstgrad und der damit verbundenen mehr oder weniger tiefbraunen Farbe.

Um trotz nicht auszuschließender Schwankungen des Agrarproduktes gleichbleibend hohe Qualität und markentypischen Geschmack zu garantieren, können in einer Sorte Röstkaffee bis zu acht oder mehr verschiedene Provenienzen unterschiedlicher Herkunft Verwendung finden [15]. Sortenauswahl und Mischung haben auch Einfluss auf Röstdauer und -temperatur [10]. Ob die Einzelprovenienzen besser vor dem Rösten oder erst danach zusammen gemischt werden, dazu gibt es viele Philosophien. Für das getrennte Rösten der Einzelsorten spricht das unterschiedliche Verhalten der Einzelprovenienzen. Da sich jede Provenienz beim Röstvorgang anders verhält und unterschiedlich entwickelt, kann durch das getrennte Rösten der Röstprozess auf die jeweilige Provenienz in Bezug auf Farbe, Röstgrad und Aromaentwicklung optimiert werden [19, 20].

Weil beim Röstvorgang Temperatur und Dauer ständig präzise aufeinander abgestimmt und kontrolliert werden müssen, nutzt die Industrie die Fortschritte der Automatisierung und Computerisierung. In den Röstereien werden die Kaffeebohnen in bis zu 400 °C heißer Luft geröstet. Dabei erreichen sie selbst eine Temperatur zwischen 200 und 230 °C, verlieren den größten Teil ihrer Feuchtigkeit, ändern ihre Farbe und dehnen sich aus [10].

Trotz moderner, computergesteuerter Prozessleitsysteme erfordert die Führung des Röstvorganges viel Übung und Erfahrung, um eine gleichmäßige Tönung und optimale Aromaentwicklung zu erzielen und Schädigung durch Überrösten und Anbrennen zu vermeiden. Beim Rösten kann demnach vieles richtig, aber auch alles kaputtgemacht werden [15]. Wenn die Bohnen zum Beispiel nicht bei der erforderlichen Temperatur oder nicht lange genug geröstet werden, bekommt der Kaffee einen „breiten“ Geschmack. Wird bei zu großer Hitze oder zu lange geröstet, schmeckt der Kaffee dünn und verbrannt [33].

### *2.3.6 Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Röster*

Rückblickend auf die verschiedenen Röstverfahren, die in dieser Arbeit zur Anwendung kommen, lässt sich feststellen, dass die historische Entwicklung von der einfachen Röstpfanne bis hin zur großtechnischen Röstanlage wie von selbst nachempfunden wurde.

#### *2.3.6.1 Einfacher Stahlzylinder auf Herdplatte*

Die ersten Röstexperimente wurden mit einem Edelstahlzylinder mit Deckel auf einer Herdplatte simuliert (siehe auch Abbildung 63). Das Volumen des Zylinders war gerade groß genug um bis zu ca. 20 Kaffeebohnen rösten zu können. Die verwendete Herdplatte ließ sich nur in 4 Stufen regeln, so dass die Einhaltung eines definierten Temperaturprogramms unmöglich war. In diesen Experimenten können Bedingungen angenommen werden, wie sie in den historischen Röstpfannen geherrscht haben. Der Behälter wird auf große Hitze von mehreren hundert Grad Celsius aufgeheizt. Das dicke Material speichert und verteilt die Wärme. Dann werden die Bohnen eingefüllt. Der Wärmeübergang beruht fast ausschließlich auf Kontakt. Die Kaffeebohnen übernehmen die Wärme der Wandungen an oft sehr kleinen Berührungspunkten und übertragen sie auch nur punktuell aufeinander weiter. Theoretisch geschieht dies solange ein Temperaturgefälle

zwischen ihnen und dem Topf oder den Bohnen untereinander besteht. Da eine Rührvorrichtung fehlt, bekommen die Bohnen von den heißen Topfwänden Brandflecken.

Selbstverständlich trägt bei diesem Verfahren, trotz des eindeutigen Übergewichts der Kontaktröstung, auch die Konvektion einen gewissen Anteil bei. Die Luft im Zylinder wird heiß, sie umgibt die Kaffeebohnen. Solange diese heißer ist als die Bohnen, überträgt sie ihre Energie auf die Bohnen. Auch die Infrarotstrahlung der Topfwände wirkt zum geringen Teil auf die Kaffeebohnen. Diese Art von Experimenten hatte mehrere Nachteile: Neben dem Übergewicht der umständlich zu übertragenden und schlecht steuerbaren Kontaktwärme, die nicht mit den heutigen Standards bei Röstanlagen übereinstimmt, war der Röstendpunkt schlecht zu erkennen. Als Hinweise auf das Überschreiten der optimalen Röstzeit und den Beginn der Verkohlungs dienten Knackgeräusche, aufsteigender Rauch und unangenehmer Geruch. Nachteilig ist, dass während des Röstens nur schwerlich Proben entnommen werden können.

#### 2.3.6.2 Probenröster BRZ 2

Eine Vielzahl an Experimenten wurde mit dem Trommel-Probenröster BRZ 2 von Probat® durchgeführt. Es handelt sich dabei um einen weitverbreiteten, handelsüblichen Batterie-Probenröster [38], wie er bei der Wareneingangskontrolle oder bei der Röstkaffeeprüfung eingesetzt wird. Er besteht aus zwei horizontalen, nicht perforierten Stahlblech-Trommeln mit Rührwerk, die jeweils getrennt elektrisch beheizt und angetrieben werden. Dieser Röstertyp ist zum Rösten von Kleinchargen von 80 g bis 100 g ausgelegt. Über einen Saugzug mit Zyklon wird zum einen der Anteil der Konvektionswärmeübertragung geregelt. Zum anderen dient er zur Kühlung der Bohnen, nachdem sie am Ende des Röstvorganges auf ein Sieb entleert worden sind. Das Kühlsieb mit Griff ist herausnehmbar und dient zugleich zur Weiterbeförderung des fertigerösteten Kaffees. Zur optischen Kontrolle des Röstfortschrittes können mit einem langstieligen Löffel einzelne Bohnen durch die Frontöffnung, über die der Probenröster auch befüllt wird, entnommen werden.

Ein solcher Zylinder aus Stahlblech vermag wegen der geringeren Wandstärke die von außen auf ihn einwirkende Hitze schneller aufzunehmen als der dicke Stahlzylinder in den ersten Experimenten, weniger lange zu speichern und weniger gut zu verteilen. Da er aber über der Wärmequelle (elektrische Heizstäbe) gedreht wird, werden diese Nachteile der Wärmeaufnahme ausgeglichen. Durch das Drehen des Zylinders werden die Kaffeebohnen in seinem Inneren ständig umgewälzt und vermischt. Auch hier erfolgt die Wärmeübernahme vorrangig durch Kontakt mit den Wänden und der Bohnen untereinander. Aber im Gegensatz zum Stahlzylinder findet hier eine Bewegung der Bohnen in der heißen Luft im Inneren der Trommel statt, so dass der Konvektionsanteil durch die jetzt vorhandene Relativgeschwindigkeit gegenüber der heißen Luft stark erhöht ist. Ein gewisser Anteil an Wärmestrahlung ist auch hier am Röstvorgang beteiligt.

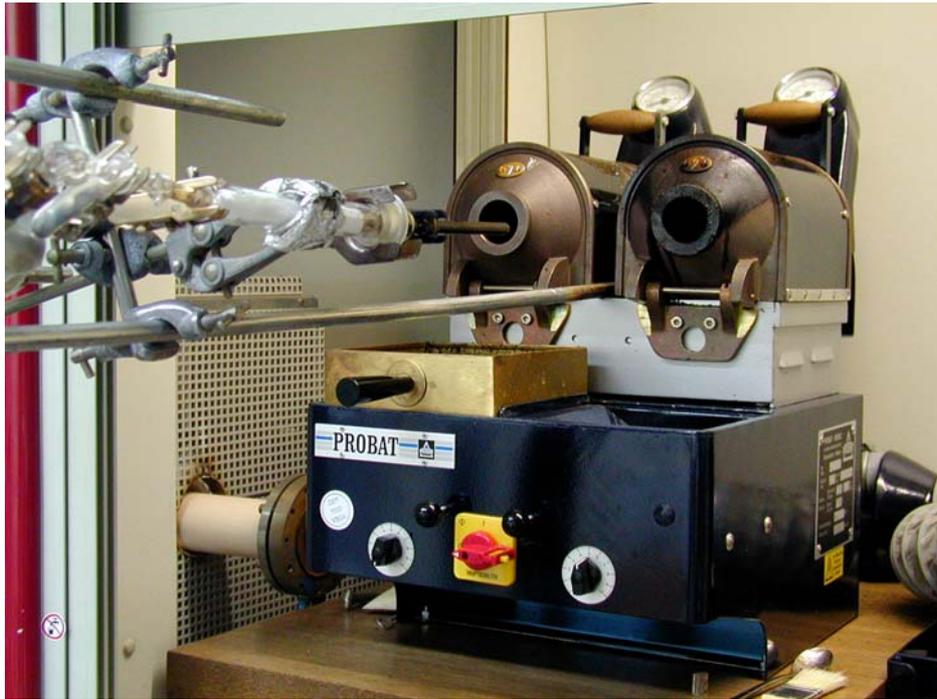


Abbildung 17: Der Batterie-Trommelröster BRZ2 besteht aus 2 getrennt betriebsfähigen Rösttrommeln. Jede Trommel kann Chargen von 80 g bis 100 g verarbeiten. Im Vordergrund sind Teile der Online-Probenahme (Probenlanze und Volumenfilter) zu erkennen.

Die Bedingungen einer Betriebsmaschine lassen sich mit dem Probenröster fast nie herstellen, z.B. schon wegen der so unterschiedlichen wärmeaufnehmenden und –speichernden Massen der mitbeheizten Maschinenteile. Trotzdem ist es sinnvoll, zu ermitteln, welche die charakteristischen Unterschiede im Röstergebnis zwischen Probenröster und Betriebsmaschine sind und diese durch geeignete Art der Probenröstung auszugleichen und die Daten dieser Röstung genau festzuhalten.

### 2.3.6.3 UN 15

Der Trommelröster UN15 (Abbildung 18) ist ein Vorgänger der heute noch erhältlichen Reihe kleinerer Trommelröster von Probat (Typ Excelsior bzw. G-Serie). Die Chargengröße für den UN15 beträgt 15 kg Rohkaffee und ergibt somit einen Durchsatz von etwa 90 kg/h. Die typische Röstdauer liegt zwischen 12 min und 15 min. Der Kaffee wird nach dem Rösten in ein Kühsieb entleert, wo er unter Frischluftzufuhr weiter abkühlen kann. Zur schnellen Beendigung des Röstprozesses besitzt der UN15 Trommelröster die Möglichkeit zur Wasseraufgabe. Der in dieser Arbeit verwendete Röster wurde mit Gas beheizt. Der Flammenraum befindet sich hierbei unter der Rösttrommel.

Dieser Röstertyp wird im Entwicklungsbereich der Probat Werke Emmerich trotz seines hohen Alters auch heute noch als Referenzgerät für größere Röstertypen herangezogen. Die an diesem Röster gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auf größere Röster übertragen.

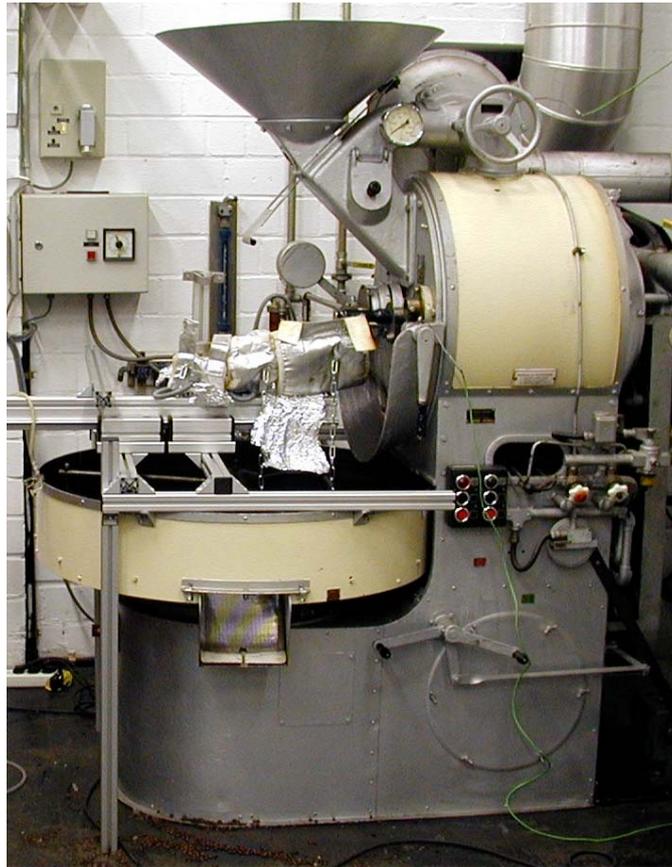


Abbildung 18: Trommelröster Probat UN15. Der Röster wird mit Gas beheizt. Der Flammenraum befindet sich unter der Trommel. Die Chargengröße beträgt 15 kg. Auf dem Kühltisch sind Teile der Probennahme für die in Kapitel 6.3.1 diskutierten Messungen angebracht.

#### 2.3.6.4 R1500 / 1R

Bei diesem Röster (Abbildung 19) handelt es sich um die kleinste Variante einer modernen Serie von industriellen Großröstern. Dieser Trommelröster der R-Baureihe wurde nach zahlreichen Verbesserungen während unserer Messkampagne im Technikum der Probat-Werke Emmerich zum ersten Mal in Betrieb genommen. Er hat eine maximale Chargengröße von 250 kg. Die Stundenleistung bei normaler Röstung beträgt 1500 kg, bei dunkler Röstung 1200 kg. Dies entspricht einer Röstdauer von 10 min – 13 min. Zur Beheizung werden pro 100 kg Rohkaffee ca. 110 MJ Brennstoff (Gas oder Öl) und zum Betrieb 1,8KWh Strom benötigt [39]. Durch die variable Röstzylinderdrehzahl kann dieser Röstertyp schneller entleert werden. Zusammen mit der zweistufigen Wasseraufgabe ergeben sich so verkürzte Aufgabezeiten und damit kürzere Zykluszeiten bei gleichbleibenden Röstzeiten. Die Röstgutkühlung wird anschließend in dem vor der Rösttrommel platzierten Kühltisch mit integrierter Frischluftkühlung fortgesetzt. Die Röstabgase werden über einen Zyklon zur Staub- und Häutchenabscheidung teils als vorgewärmte Brennluft wieder dem Brenner (Rezirkulation [40]; Energieeinsparung) und teils einer thermischen Nachverbrennung und nachgeschaltetem Katalysator (Abgasreinigung, Geruchsminimierung) zugeführt.

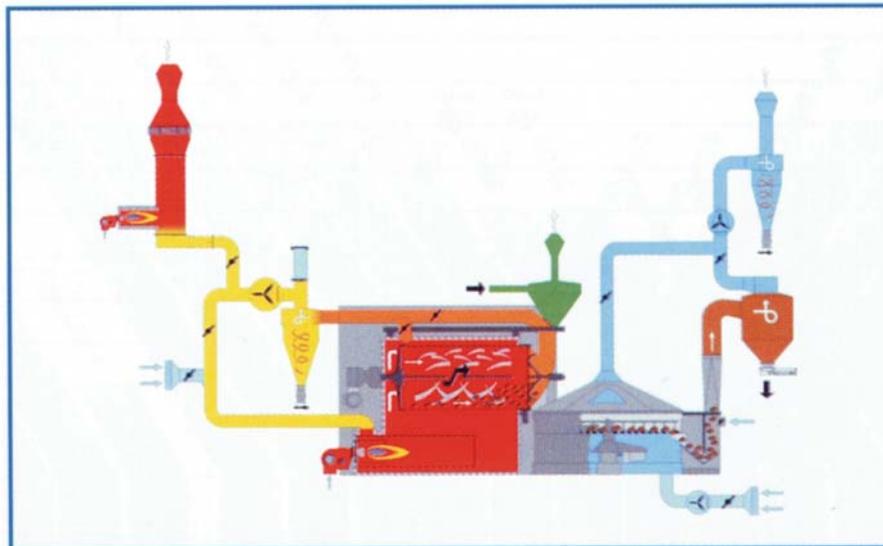


Abbildung 19: Oben: Moderner Trommelröster R1500/1R. Unten: Funktionsschema des Rösters mit Rezirkulation und katalytischer Nachverbrennung der Röstgase. Aus [39].

Die Röstung der Bohnen erfolgt beim R1500 / 1R aus einer Mischung aus Kontakt- und Konvektionsröstung. Die Konvektionsröstung wird durch die Luftführung und die perforierte Rösttrommel unterstützt. Über moderne, computergestützte Prozessleittechnik können verschiedenste Temperaturprogramme gefahren und so der jeweiligen Röstgutzusammensetzung angepasst werden. Der Röstfortschritt kann – wie bei den traditionellen Röstmaschinen – über Schaugläser und mittels einer kleinen Probenkelle verfolgt und begutachtet werden.

### **3 Online-Messmethoden auf Basis massenspektrometrischer Verfahren mit selektiver und weicher Ionisation**

Ziel eines neuen Analyseverfahrens für die Röstprozess-Steuerung ist es, während der Röstung Indikatoren, die Aufschluss über den Röstverlauf und – fortschritt geben können, zu messen und die Ergebnisse der Messung sofort zur Verfügung zu haben. Deshalb kommen nur Online-Messmethoden in Betracht, die selektiv aus komplexen Gemischen einzelne Substanzen detektieren können.

Hierfür bieten sich vor allem massenspektrometrische Messmethoden an. Wegen der gewünschten hohen Selektivität, die bei komplexen Analysegemischen unabdingbar ist, muss die Ionisation, die für jede massenspektrometrische Messmethode nötig ist, weich sein, damit möglichst wenige Fragmente entstehen und so eine eindeutige Zuordnung (siehe auch Kapitel 5.3) der detektierten Substanzen erfolgen kann. Weiche Ionisation ist vor allem mit laserbasierten Ionisationsmethoden, aber auch mit chemischer Ionisation möglich.

Ziel dieser Arbeit ist es eine entsprechende Technik zu finden, anzupassen und zu erproben, die die Überwachung einzelner flüchtiger Verbindungen während des Röstprozesses ermöglicht. Aus früheren Arbeiten [41-61] war die Anwendung der Laser-Massenspektrometrie zum Nachweis typischer flüchtiger Verbrennungsprodukte wie Benzol, Toluol, Styrol, Xylol, Naphthalin, Benzo[a]pyren etc. und auch chlorhaltige Verbindungen wie die Chlorbenzole, die als Leitverbindung für die hoch toxischen Polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) gelten, bekannt. Die nachgewiesenen Verbindungen haben – ähnlich wie viele im Kaffee nachweisbaren flüchtigen Verbindungen – aromatische Strukturen. Da es sich auch bei Kaffeeröstgasen um äußerst komplexe Gasgemische mit mehreren Hundert Verbindungen, deren Konzentrationen teilweise nur im Spurenbereich liegen, handelt, wurde eine zweidimensionale Analysetechnik favorisiert. Online-Analysetechniken mit mehrdimensionaler Selektivität haben den Vorteil, dass auf zeitraubende und meist auch kostenintensive Probenreinigungs- und Trennungsschritte verzichtet werden kann. Ziel ist es immer, die Probe möglichst unverändert, schnell, d.h. in Echtzeit, und vor Ort analysieren zu können. Meist wird auch eine Analysemöglichkeit direkt im Prozess oder mit Probennahme direkt aus dem Prozess gewünscht.

Nachfolgend sollen die zur Anwendung kommenden Ionisationsverfahren und die verschiedenen massenspektrometrischen Methoden kurz erläutert werden. Anschließend werden die einzelnen Geräte beschrieben.

### 3.1 Ionisationsverfahren zur weichen und selektiven Ionisation

#### 3.1.1 Resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation

Die resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation (engl.: resonance enhanced multiphoton ionisation, REMPI) ist eine Photoionisationsmethode, bei der die Atome oder Moleküle durch Absorption mehrerer Lichtquanten ionisiert werden [43, 51, 57, 62-78]. Dabei ist die Energie des einzelnen Photons kleiner als das Ionisierungspotential des Moleküls oder Atoms. Um eine Ionisation zu erreichen, muss das Atom oder Molekül mehr als ein Photon absorbieren.

Die theoretische Möglichkeit von optischen Multiphotonenprozessen wurde schon 1931 beschrieben [79], aber erst die Entwicklung des Lasers ermöglichte es, diese Effekte nachzuweisen bzw. sie für analytische Zwecke anzuwenden. Erste Anwendungen von Multiphotonenabsorptionsprozessen für die Ionisation von Atomen und Molekülen mit einem anschließenden Nachweis der freigesetzten Elektronen wurden in den siebziger Jahren durchgeführt [80, 81]. Mit der Kopplung von Multiphotonenionisation und Massenspektrometrie zur Detektion der gebildeten Ionen [62, 82, 83] ist der Grundstein für die Entwicklung neuer leistungsfähiger analytischer Verfahren gelegt worden.

Multiphotonenionisationsprozesse lassen sich in mehrere Gruppen einteilen. Ist die Photonenenergie in Resonanz mit einem angeregten Molekül- oder Atomzustand, so spricht man von resonanzverstärkter Multiphotonenionisation (REMPI), anderenfalls von nichtresonanter Multiphotonenionisation (MPI). Weiterhin können Multiphotonenionisationsprozesse nach der Anzahl der beteiligten Photonen in Zwei-, Drei- oder Mehrphotonen-Ionisation, sowie nach der Anzahl der beteiligten "Farben" (d.h. der unterschiedlichen Laserwellenlängen) in Ein-, Zwei-, Dreifarben-Multiphotonenionisation usw. unterschieden werden. Die Theorie der Multiphotonenionisationsprozesse ist ausführlich in vielen Schriften dargelegt (z.B. in [72, 76]).

Für Anwendungen der REMPI-Technik als Ionenquelle für die analytische organische Massenspektrometrie werden überwiegend resonanzverstärkte Zweiphotonenionisationsprozesse eingesetzt. Es ist vorteilhaft, wenn ein Einfarben-REMPI-Ionisationsschema, d.h. ein REMPI-Prozess unter Verwendung nur einer Laserwellenlänge, eingesetzt werden kann. Bei Mehrfarben-REMPI-Ionisationsschemen müssen mehrere Lasersysteme am Ionisationsort sowohl zeitlich als auch örtlich korreliert werden. Außerdem werden dafür oft empfindliche, abstimmbare Farbstoff-Lasersysteme benötigt. Der Betrieb eines solch empfindlichen Aufbaus ist unter industriellen Bedingungen schwer zu realisieren. Zukünftige Laserentwicklungen könnten jedoch die Empfindlichkeit der Systeme reduzieren und so den Weg zu Mehrfarben-Ionisationsschemata eröffnen. Abbildung 20 zeigt einen resonanzverstärkten Einfarben-Zweiphotonen-Ionisationsprozess.

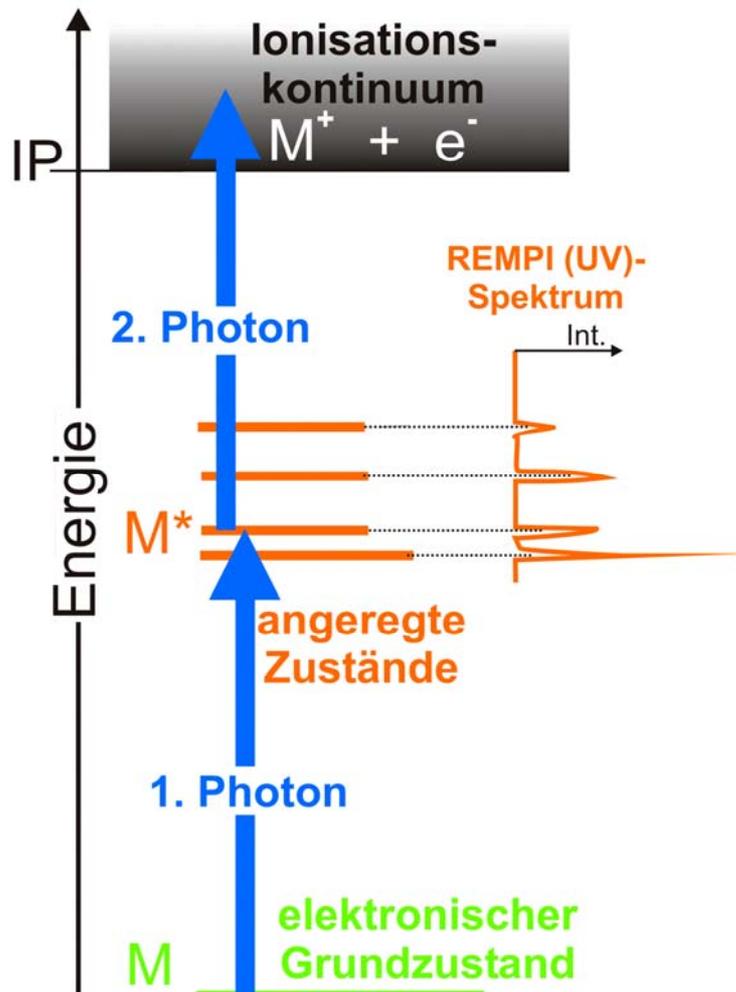


Abbildung 20: Energie-/Termschema eines resonanzverstärkten Zweiphotonenionisationsprozesses (REMPI).

Die Moleküle werden in der Ionenquelle des Massenspektrometers mit intensiven Laserlicht-Pulsen (typischer Wert:  $10^6 \text{ W/cm}^2$  bei 10 ns Pulsdauer) bestrahlt. Eine effizient und weiche Einfarben-Zweiphotonenionisation kann erfolgen, wenn:

- i) die Laserwellenlänge in Resonanz mit der Anregungsenergie eines UV-spektroskopischen Übergangs des Zielmoleküls ist. Die Resonanzverstärkung erhöht die Ionisationseffizienz um viele Größenordnungen und ist der Grund für die hohe optische Selektivität des Verfahrens.
- ii) die Summe der Energien zweier Photonen größer als das Ionisationspotential ist, d.h. eine Zweiphotonenionisation energetisch möglich ist, und
- iii) die Lebensdauer der angeregten Zustände nicht wesentlich kürzer als die typischerweise 10 ns lange Laserpulsdauer ist.

Sind diese Voraussetzungen erfüllt, können die Moleküle durch Absorption eines Photons angeregt und anschließend in einem zweiten Schritt durch Absorption eines weiteren Photons ionisiert werden. Die Abbildung 21 zeigt die UV-Absorptionsbereiche einiger Verbindungsklassen, aus [84]

Lichtquelle	Wellenlängen-Bereich	Molekulare Absorption
Zwei-Photonen-Absorption $\lambda_{exc.} = 1/2 \lambda_{uv}$	150 nm vacuum UV	Alkane
Frequenzverdopplung $\lambda_{exc.} = 1/2 \lambda_{laser}$	200 nm	Alkene Alkine Alkohole
	250 nm	Aromaten
	300 nm UV	
abstimmbare Laser-Wellenlänge $\lambda_{exc.} = \lambda_{laser}$	350 nm	Aldehyde
	400 nm	
	450 nm	
	500 nm VIS	
		HCN NH <sub>3</sub> OCS H <sub>2</sub> S
		SO <sub>2</sub>
		NO <sub>2</sub>

Abbildung 21: UV-Absorptionsbereiche einiger Verbindungsklassen, aus [84]

Da Ionisationspotentiale und UV-Übergänge für verschiedene Moleküle unterschiedlich sind, können bei einer bestimmten Laserwellenlänge jeweils nur einige bestimmte Verbindungen ionisiert werden. Diese wellenlängenabhängige Selektivität ermöglicht den Nachweis von gesuchten Spurenverbindungen aus sehr komplex zusammengesetzten Proben. Weiterhin wird für viele Verbindungsklassen eine im Vergleich zur üblichen Elektronenstoß-Ionisation deutlich bessere Empfindlichkeit erreicht. Aromatische, phenolische und heterozyklische Verbindungen können häufig bis in den pptv-Konzentrationsbereich hinein direkt, d.h. ohne einen Aufkonzentrierungsschritt, aus einer Gasprobe nachgewiesen werden.

Das Ausmaß der durch den REMPI-Prozess vermittelten UV-spektroskopischen Selektivität hängt von der Temperatur der Analytmoleküle und damit von der Art der verwendeten Einlasstechnik (siehe auch Kapitel 4.1.2) ab. Mit stark gekühlten Probenmolekülen, wie sie bei der Verwendung von sog. Überschall-Molekularstrahl- oder Jet-Einlasssystemen (Kapitel 4.1.2.2) erhalten werden, wird eine sehr hohe Selektivität erreicht, die bis hin zur optischen Diskriminierung isomerer Verbindungen reicht [64, 85, 86]. Ohne Kühlung der Probenmoleküle ist die Selektivität etwas geringer, beispielsweise kann eine Diskriminierung unterschiedlicher Substanzen und Substanzklassen realisiert werden [58]. Die Ursache der Temperaturabhängigkeit der Selektivität liegt in der Verbreiterung der UV-Absorptionsbanden der Moleküle bei erhöhten Temperaturen begründet.

### 3.1.2 Einphotonen-Ionisation

Zur Erzeugung von VUV-Lichtpulsen über nichtlineare optische Prozesse werden Edelgase als nichtlineare Medien und kohärente UV-Laserpulse hoher Energiedichte eingesetzt. Für eine detaillierte Betrachtung der zugrundeliegenden Theorie der nichtlinearen Optik sei auf die Literatur, wie beispielsweise [87-92] hingewiesen. Die Selektivität bei der Einphotonen-Ionisation beruht einzig und allein auf der Photonenenergie des einzelnen Photons. Ist die Energie des Laserphotons größer als das Ionisationspotential der zu ionisierenden Substanz, dann wird das Molekül ionisiert und damit nachgewiesen (siehe auch Abbildung 22).

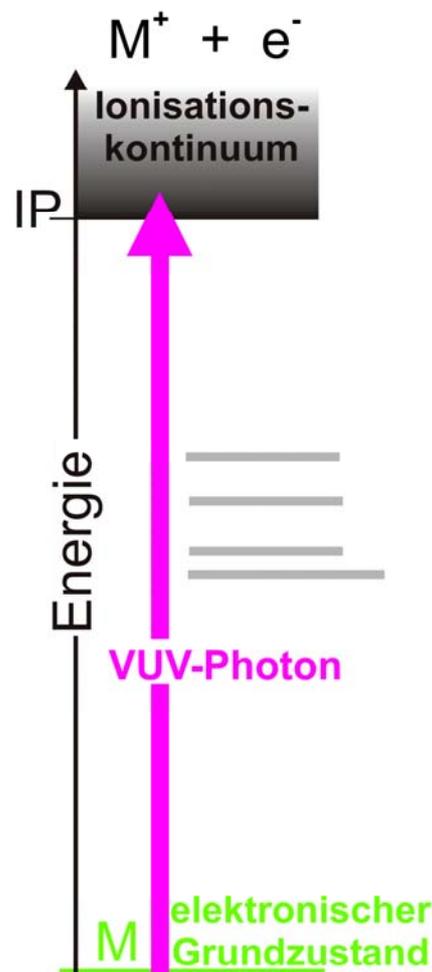


Abbildung 22: Ionisationsschema für Einphotonen-Ionisationsprozesse. Durch Absorption eines einzigen Photons wird das Molekül vom elektronischen Grundzustand in das Ionisationskontinuum gehoben und verliert dadurch ein Elektron.

Für diese Versuche wurde Laserlicht mit 118 nm erzeugt. Als Quelle dient dabei die dritte Harmonische (355 nm) eines Nd:YAG-Lasers (1064 nm). Dieser Laser steht außerdem zur

Erzeugung der vierten Harmonischen (266 nm), die zur REMPI-Ionisation genutzt wird, zur Verfügung.

Wird Licht von sehr hoher Intensität in ein Medium eingestrahlt, so kommt es zu Induktion von anharmonischen Oszillationen (Oberschwingungen). Auch die Polarisation des Mediums verläuft bei sehr hohen Feldstärken des eingestrahnten Lichts nichtlinear. Stellt man die Polarisation mathematisch mittels Potenzreihenentwicklung dar, so ergibt sich, dass bei Verwendung von Kristallen (anisotropes Medium) aus Symmetriegründen nur Potenzreihenterme mit gerader Ordnung beitragen. In Kristallen können daher eingestrahlte Frequenzen verdoppelt, oder, falls verschiedene Frequenzen eingestrahlt werden, addiert bzw. subtrahiert werden. Außerdem kann mit Kristallen aufgrund der Eigenabsorption unter 200 nm kein VUV-Licht erzeugt werden. Im Gegensatz dazu können in Gasen (isotrope Medien) aus Symmetriegründen nur Potenzreihenterme mit ungerader Ordnung beitragen. Der erste nicht verschwindende nichtlineare Term ist also derjenige dritter Ordnung. Im Photonenbild wird also aus drei Photonen der Frequenz  $\omega_1$  ein Photon der Frequenz  $\omega_3=3\omega_1$  generiert. Die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Primärwelle mit der Frequenz  $\omega_1$  und der dritten Harmonischen  $\omega_3$  werden durch die jeweilige Brechzahl  $n$  bestimmt ( $v_\omega=c_0/n$ ). Im Fall einer normalen Dispersion-Frequenz-Relation ist  $n_3$  größer als  $n_1$  und damit  $v_{\omega_3}$  kleiner als  $v_{\omega_1}$ . Mit zunehmender Wegstrecke im Medium kommen daher die nichtlineare Polarisation dritter Ordnung und die Feldstärke außer Resonanz. Daraus folgt dann die Auslöschung der dritten Harmonischen durch destruktive Interferenz. Dies kann durch Anpassung der Brechzahlen minimiert werden. Die Brechungsindexanpassung erfolgt meist durch Mischen zweier Gase, von denen eines eine negative Dispersion  $n_3 < n_1$  und das andere eine positive Dispersion  $n_3 > n_1$  besitzt. Für die hier beschriebenen Versuche wurde eine Mischung aus Xenon und Argon verwendet [93, 94].

### 3.1.3 Laserinduzierte Elektronenstoß-Ionisation

Eine weitere, häufig verwendete Ionisationsmethode ist die Elektronenstoß-Ionisation. Diese tritt bei den im folgenden vorgestellten Messungen in Kombination mit einer der beiden oben beschriebenen laserbasierten Ionisationsmethoden auf. Grund dafür ist das verwendete Einlasssystem (siehe Kapitel 4.1.2). Findet die laserbasierte Ionisation direkt unter der Auslassöffnung des Einlasssystems statt, so werden meist auch Teile des Einlasssystems mit Laserlicht bestrahlt. Dies kann zur Auslösung von Oberflächenelektronen aus dem Material (Messing, Edelstahl) des Einlasssystems führen. Befinden sich die bestrahlten Teile innerhalb der Ionenquelle, so werden die ausgelösten Elektronen im elektrischen Feld der Ionenquelle beschleunigt und können mit den Molekülen des Analyseases stoßen. Abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen können beim Stoß Energien auf den Stoßpartner übertragen werden, die zur Ionisation des Moleküls führen. Die kinetische Energie der Elektronen wird nur durch die zurückgelegte Strecke im elektrischen Feld der Ionenquelle bestimmt. Deshalb lassen sich keine konkreten Aussagen über die auftretenden Ionisationsenergien treffen.

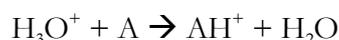
Aufgrund des Wahrscheinlichkeitsprinzips führt die laserinduzierte Elektronenstoß-Ionisation bevorzugt mit den Hauptbestandteilen des Analysegas – also Stickstoff und Sauerstoff – statt. Da die beim Stoß übertragende Energie häufig viel größer als die Ionisationsschwelle des Moleküls ist, kommt es vermehrt zur Fragmentation der Moleküle. Dies zeigt sich in den Massenspektren durch das Auftreten von Molekül- und Atompeaks von Stickstoff und Sauerstoff (Massen 14, 16, 28 und 32).

In den später präsentierten Messungen wurde bewusst ein geringer Anteil an laserinduzierter Elektronenstoß-Ionisation zugelassen. Die Elektronenstoß-Peaks in den Massenspektren lassen in einfacher Weise Schlüsse auf die Vergleichbarkeit von Ergebnissen verschiedener Messungen zu. Da sich der Anteil von Stickstoff und Sauerstoff im Analysegas nicht oder nur minimal ändert, können aus der Signalhöhe Rückschlüsse auf die eingestrahlten Laserenergien gezogen werden. Ähnliche Laserenergien sind für die Vergleichbarkeit von Ergebnissen aus verschiedenen Messreihen äußerst wichtig, da die Laserenergie nichtlinear in die Ionisationseffizienz eingeht.

#### 3.1.4 Proton-Transfer-Reaktion

Auf chemischer Ionisation (CI) [95] beruhende Ionisationsmethoden basieren auf Ionen-Molekül-Reaktionen (IMR) zwischen Primärionen und Analytmolekülen unter Ladungs- oder Protonenaustausch. Häufig kann mit CI-Ionenquellen eine weiche Ionisation mit hoher Empfindlichkeit und einer gewissen Selektivität erreicht werden, wobei diese Eigenschaften natürlich von der gewählten "Ionisationsreaktion" abhängen. Für eine weiche Ionisation einer großen Anzahl flüchtiger organischer Stoffe ist die Proton-Transfer-Reaktion (PTR) mit dem Primärion  $\text{H}_3\text{O}^+$  besonders gut geeignet. Die meisten organischen Verbindungen weisen eine höhere Protonenaffinität als Wasser (165,2 kcal/mol) auf und werden bei nahezu jeder Kollision mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  protoniert, während die Mengenbestandteile von Luft wie  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und Ar nicht ionisiert werden (siehe Abbildung 71, oben). Für die Quantifizierung von Proton-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie-Ergebnissen (PTR-MS) ist bedeutsam, dass die Reaktionskonstanten für exergonische Proton-Transfer-Reaktionen im allgemeinen sehr ähnlich und einfach berechenbar sind [96]. Um eine hohe Empfindlichkeit bei der PTR zu erhalten ist eine lange Reaktionszeit der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Primärionen mit den Analytmolekülen in einem Inertgaspuffer bei geeigneten Partialdrücken vorteilhaft.

Die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen werden selektiv in einer Elektronenstoß-Ionenquelle erzeugt. Sie stoßen anschließend in einer Driftröhre, welche gleichzeitig als Reaktionsraum dient, mit Trägergas- und Analytgasmolekülen. Das Analytgas (A) geht dabei mit den  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen folgende Reaktion ein:



Die so entstandenen protonierten Analytgasionen  $\text{AH}^+$  und die verbleibenden  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen werden anschließend massenspektrometrisch nachgewiesen.

Interessant an der PTR-MS-Technik sind die völlig unterschiedlichen Selektivitätskriterien im Vergleich zu den Photoionisationsmethoden REMPI oder VUV-SPI [97].

### 3.2 Massenspektrometrie

Aufgrund der Vielzahl von Verbindungen im Analysegas muss davon ausgegangen werden, dass bei allen oben vorgestellten Ionisationsmethoden mehr als nur eine Substanz ionisiert wird. Deshalb ist es sinnvoll den selektiven Ionisationsschritt mit einer anderen selektiven Analyse Methode zu koppeln (zweidimensionale Selektivität). Dabei greift man meist auf die Massenspektrometrie zurück. Sie ermöglicht die Selektivität bezüglich der Molekülmasse. Für alle gängigen massenspektrometrischen Verfahren (Sektorfeld-MS, Quadrupol-MS, Flugzeit-MS) ist es ohnehin nötig, den Analyten in Ionen-Form einzubringen, weshalb sich die Kopplung von selektiver Ionisation und Massenspektrometrie anbietet.

#### 3.2.1 Flugzeit-Massenspektrometrie

Die Kombination von hoher Messgeschwindigkeit, Empfindlichkeit und Selektivität prädestinieren die Kopplung der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation mit der Flugzeit-Massenspektrometrie (REMPI-TOFMS-Methode) für online-analytische Aufgabenstellungen (d.h. einem Direkteinlass der Probe ohne Probenvorbereitung). Abbildung 23 zeigt den schematischen Aufbau eines Flugzeit-Massenspektrometers mit laserinduzierter Ionisation.

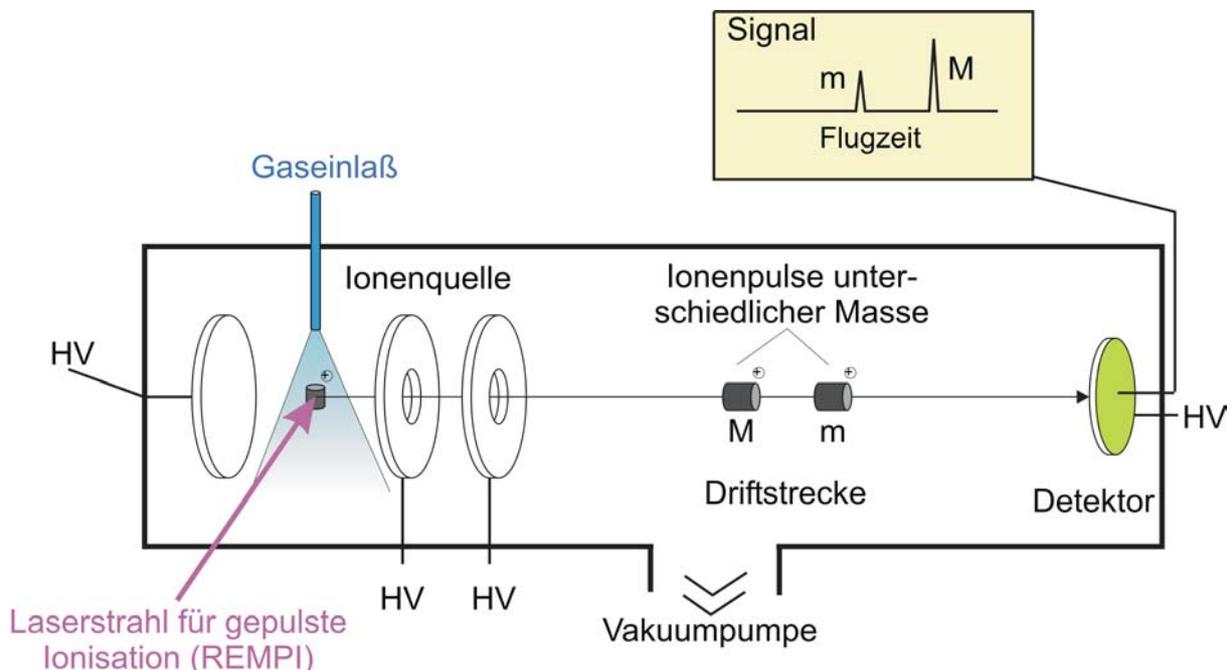


Abbildung 23: Schematischer Aufbau einer REMPI-TOFMS-Apparatur. Aus [98].

Die Massenanalyse der gebildeten Ionen, die besonders vorteilhaft in einem Flugzeit-Massenspektrometer (TOFMS) durchgeführt werden kann, ergibt neben der Wellenlängenselektivität der Ionisation, die zweite analytische Dimension.

Das Flugzeit-Massenspektrometer stellt den idealen Massenanalysator für die gepulste Laserionisation dar. Im Gegensatz zu den konventionell eingesetzten Quadrupol- oder Sektorfeldmassenanalysatoren, bei denen immer nur eine Masse pro Messschritt betrachtet werden kann, wird in einem Flugzeit-Massenspektrometer das gesamte Massenspektrum in etwa 10  $\mu\text{s}$  (abhängig von der feldfreien Driftstrecke) registriert. Die zweidimensionale Charakterisierung (Masse und UV-Laserspektroskopie) erfolgt bei der REMPI-TOFMS-Technik somit nahezu gleichzeitig mit jedem Laserpuls. Da geeignete, kompakte Laser Pulswiederholraten von 10 bis über 50 Pulsen pro Sekunden aufweisen (=Messwiederholrate), eignet sich die REMPI-TOFMS-Methode somit besonders zur schnellen analytischen Charakterisierung hochdynamischer Vorgänge. Eine Messtechnik, die Prozesse mit höchster Zeitauflösung verfolgen soll, erfordert allerdings spezielle Probennahme- und Einlasstechniken (siehe Kapitel 4.1.1 und 4.1.2), da die erreichbare zeitliche Auflösung durch Probennahme- und Probentransferschritte entscheidend beeinflusst werden kann.

Das Funktionsprinzip der Flugzeit-Massenspektrometrie ist ausführlich in der Literatur [57, 59, 61, 74, 99-103] behandelt und wird daher im folgenden nur kurz dargestellt. Die Ionen werden aus dem eingelassenen Probengasstrahl im Zentrum der Ionenquelle erzeugt. Das statische elektrische Feld zwischen den Elektroden (Repeller und Eintrittsblende) beschleunigt die Ionen mit der Ladung  $q$  und der Masse  $m$ . Sie erreichen dabei in Abhängigkeit vom durchlaufenen Potential  $V$  die Geschwindigkeit  $v$ :

$$v = \left[ \frac{2qV}{m} \right]^{\frac{1}{2}} .$$

Die letzte Elektrode liegt auf dem Potential der feldfreien Driftstrecke. Die Ionen mit der Geschwindigkeit  $v$  benötigen für den Flug durch die feldfreie Driftstrecke der Länge  $L$  die Flugzeit  $t$ . Diese ist abhängig von der Masse der Ionen und dem durchlaufenen Potential:

$$t = \frac{L}{v} = L \left[ \frac{m}{2qV} \right]^{\frac{1}{2}} , t \approx \sqrt{\frac{m}{q}} .$$

Unter der Annahme, dass die neutralen Spezies vor der Ionisation keine kinetische Energie aufweisen und dass die Ionisation beliebig genau an einem Ort in der Ionenquelle erfolgt, kommen alle Ionen der Masse  $m_1$  genau nach derselben Flugzeit am Detektor an. Im idealisierten Fall würden damit alle Ionen zweier Massen  $m_1$  und  $m_2$  genau nach der unten gegebenen Zeitdifferenz  $\Delta t_{m_1, m_2}$  den Detektor erreichen. Unterschiedliche Massen sind um so deutlicher zeitlich separiert, je länger die feldfreie Driftstrecke  $L$  ist:

$$\Delta t_{m_1, m_2} = \frac{L(\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})}{\sqrt{2qV}} .$$

Da der ionisierende Laserstrahl allerdings einen endlichen Durchmesser aufweist, werden nicht alle Ionen an einem beliebig genau definierten Ort mit konstantem Potential, sondern in einem mehr oder weniger ausgedehnten Bereich erzeugt. Ionen, die in verschiedenen Abständen zur Abzugsblende erzeugt wurden, erfahren unterschiedliche Beschleunigungspotentiale. Zusammen mit anfänglichen Komponenten kinetischer Energie in oder gegen die Beschleunigungsrichtung der Ionen führt das zu einer Geschwindigkeitsverteilung der Ionen der Masse  $m_1$  in der Driftstrecke und somit zu unterschiedlichen Ankunftszeiten am Detektor. Dies entspricht einer Verbreiterung der einzelnen Massenpeaks im (Flugzeit-)Massenspektrum. Die Geschwindigkeitsverteilung von Ionen einer Masse  $m_1$  nimmt mit der Länge  $L$  der Driftstrecke zu und verringert so wieder den Vorteil einer langen Driftstrecke. Es gibt allerdings einen Ort in der Flugstrecke, den sog. Ortsfokus, an dem die Verbreiterung der einzelnen Massenpeaks minimal ist. Ionen, die weiter weg von der Abzugsblende ionisiert werden, haben zum Detektor hin einen längeren Weg zu fliegen. Sie durchlaufen aber auch in der Ionenquelle ein größeres Beschleunigungspotential und sind deshalb schneller. Im Ortsfokus überholen die schnelleren Ionen schließlich die langsameren, näher an der Abzugsblende erzeugten Ionen, was dort zu einem relativ scharfen Massenpeak führt. Dieser Ortsfokus liegt bei einstufigen Ionenquellen aber so nahe bei der Ionenquelle, dass aufgrund der kurzen Flugstrecke noch keine ausreichende Massenseparation möglich ist. Verwendet man eine zweistufige Ionenextraktion nach Wiley und McLaren [99] zur Kompensation der Flugzeitverschmierung, kann der Ortsfokus auf einen weiter entfernten Detektor verschoben werden. Dazu muss das Verhältnis der Spannung an der 1. und 2. Extraktionsblende bei vorgegebener Driftlängenstrecke  $L_d$  angepasst werden. Das Wiley-McLaren-Kriterium zur Erzielung einer räumlichen Fokussierung lautet:

$$L_d = 2x_1 k^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{x_2}{\left( k + k^{\frac{1}{2}} \right) x_1} \right)$$

wobei  $x_1$  der Abstand vom Ionisationsort zur 1. Extraktionsblende und  $x_2$  der Abstand zwischen 1. und 2. Extraktionsblende ist. Die Konstante  $k$  ist das Verhältnis der Potentiale der 2. und 1. Extraktionsblende. Typische Massenauflösungen von einigen hundert Da werden mit linearen Wiley-McLaren-Typ Flugzeit-Massenspektrometern erreicht.

Wesentlich höhere Massenauflösungen, bis zu deutlich über 10.000 Da werden mit der Reflektron-Technik [100] erreicht. Bei diesem Verfahren wird die Verteilung der kinetischen Energie der Ionen gleicher Masse durch einen Reflexionsschritt an einem Ionenspiegel korrigiert. Der Ionenspiegel ist wie die Wiley-McLaren-Ionenquelle zweistufig ausgelegt. Die erste Feldstufe (das "Bremsfeld") dient zum Verzögern der Ionen beim Eintritt in den Spiegel, bzw. zum Beschleunigen beim Austritt aus dem Spiegel, während in der zweiten Feldstufe die Reflexion erfolgt ("Reflektorfeld"). Ionen mit größerer kinetischer Energie tauchen tiefer in den Ionenspiegel

ein und verweilen längere Zeit in ihm. Daher kommt es zwischen den langsameren und schnelleren Ionen einer Masse zu einer Energiefokussierung. Bei einem Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer wird der Ortsfokus der Wiley-McLaren-Ionenextraktion auf einen beliebigen Punkt vor dem Ionenspiegel gelegt und die Spannungen des Ionenreflektors so angepaßt, dass die Ionen anschließend durch den energiekorrigierenden Ionenspiegel fokussiert auf den Detektor abgebildet werden. Durch die verbesserte Energiekompensation und die verlängerte Flugstrecke ist die Massenauflösung deutlich gegenüber derjenigen von linearen Flugzeit-Massenspektrometern gleicher Baugröße verbessert.

Prinzipiell sind zwei Bauweisen eines Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometers möglich. Die am weitesten verbreitete Bauart ist durch eine gewinkelte Anordnung des Reflektors gekennzeichnet. Dabei wird der Winkel im allgemeinen möglichst klein gewählt, da die Transmission mit steigendem Winkel geringer wird. Bei einem linearen Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer, der zweiten Bauart, wird der Ionenstrahl in sich zurückreflektiert. Nachteil bei diesem Typ ist, dass die Ionen direkt nach der Extraktion mittels eines Röhrchens durch die Detektionsebene geführt werden müssen. Dies erfordert sehr teure Mikrokanalplatten mit einer entsprechenden zentralen Bohrung, durch welche die Ionen in die feldfreie Driftstrecke eintreten, als Detektor. Alternativ können neuerdings die sog. micro-sphere-plate-Detektoren (MSP) eingesetzt werden, die günstiger in gelochter Form erhältlich sind.

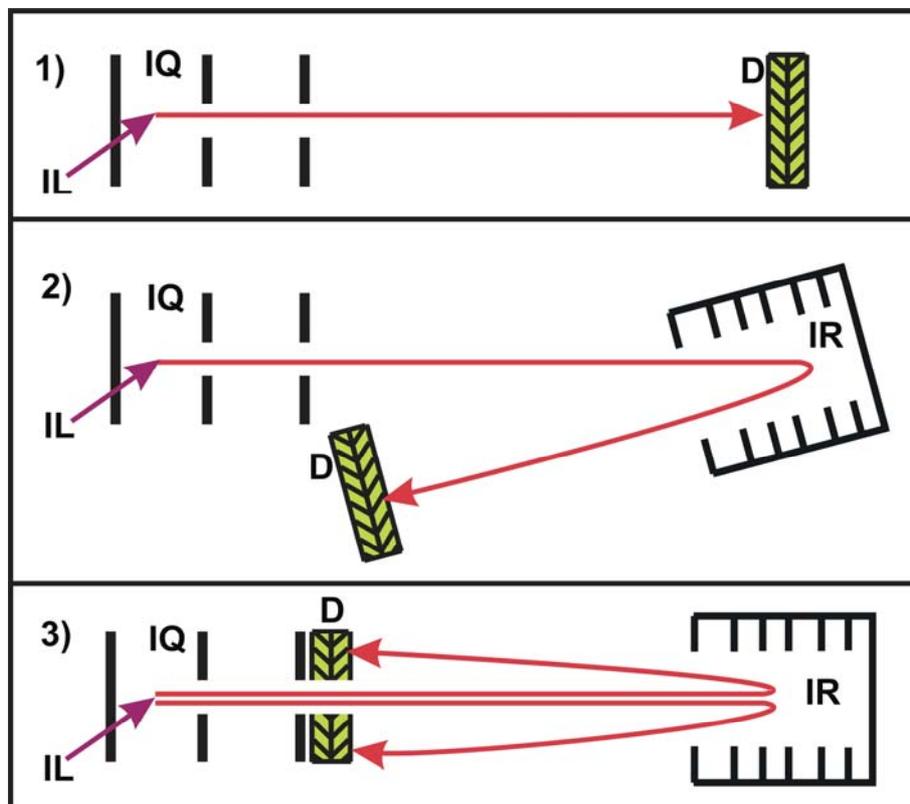


Abbildung 24: Schematische Darstellung 1) eines linearen Flugzeit-Massenspektrometers, 2) eines Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometers mit gewinkelter Ionenflugstrecke und 3) eines linearen Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometers. IL: Ionisationslaser, IQ: Ionenquelle mit Repeller und zwei Blenden, IR: Ionenspiegel, D: Detektor. Aus [104].

Abbildung 24 zeigt schematisch ein lineares Flugzeit-Massenspektrometer nach Wiley-McLaren sowie ein gewinkeltes und ein lineares Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer mit den entsprechenden Iontrajektorien.

### 3.2.2 *Quadrupol-Massenspektrometrie*

Das Quadrupol-Filter arbeitet mit einem elektrostatischen Gleichfeld und einem überlagerten modulierten Hochfrequenzfeld. Das elektrische Feld wird dabei durch vier hyperbelförmige Elektroden erzeugt, wobei jeweils zwei gegenüberliegende auf das selbe Potential gelegt sind.

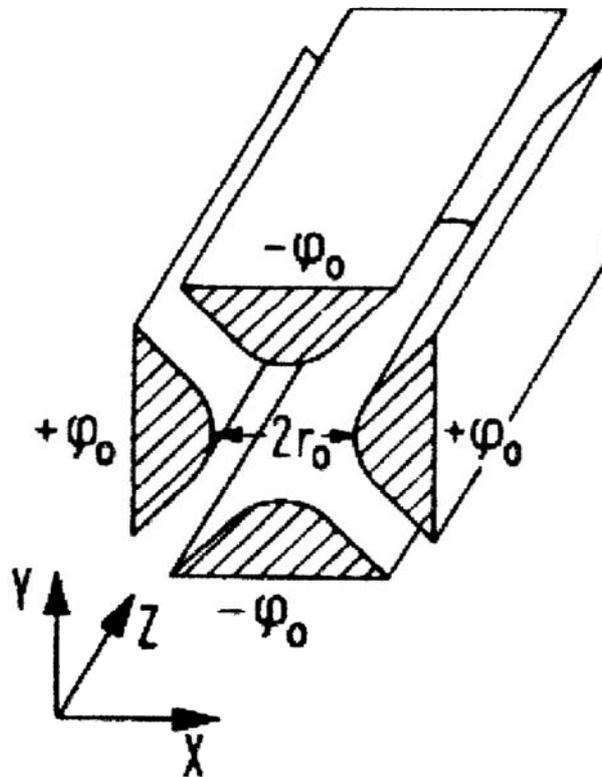


Abbildung 25: Quadrupol-Elektroden. Aus [105].

Ionen, die in das Quadrupolfeld in Z-Richtung eingeschossen werden, bewegen sich unter dem Einfluss des elektrischen Feldes auf Wellenbahnen.

Das elektrische Feld  $\vec{E}$  wird durch die Potentialfunktion  $\varphi$  beschrieben. Durch den speziellen Aufbau liegt in Z-Richtung keine Feldkomponente vor. Deshalb gilt:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_0(\alpha x^2 + \beta y^2)$$

Da der Raum zwischen den Elektroden ladungsfrei ist, gilt:

$$0 = \Delta\varphi(x, y, z) = \varphi_0 \nabla \left( \frac{2\alpha x}{2\beta y} \right) = 2\varphi_0(\alpha + \beta)$$

$$\Rightarrow \alpha = -\beta$$

Zur Bestimmung der Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  wird das Potential auf den Scheitelpunkten der rechten und linken Elektrode berechnet ( $x = r_0$ ;  $y = 0$ ). Setzt man das Ergebnis oben ein, so ergibt sich:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(r_0, 0, z) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}$$

Da das Potential  $\varphi(r_0, 0, z)$ , wie bereits erwähnt, aus einer Gleichspannung und einer modulierten Hochfrequenzspannung zusammengesetzt ist, ist das Potential darüber hinaus zeitabhängig:

$$\varphi(r_0, 0, z, t) = U + V \cos(\omega t)$$

oder

$$\varphi(x, y, z, t) = U + V \cos(\omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}.$$

Mit Hilfe der Bewegungsgleichungen für ein einfach geladenes Ion ergibt sich, dass sich das Ion in Z-Richtung gleichförmig durch den Filter bewegt. Mit dem Ansatz

$$\begin{aligned} \omega t &= 2\xi \\ a &= \frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2} \\ q &= \frac{4eV}{mr_0^2 \omega^2} \end{aligned}$$

kann man die Bewegungsgleichungen in Mathieu-Differentialgleichungen überführen [105]:

$$\begin{aligned} \ddot{x} + (a + 2q \cos(2\xi))x &= 0 \\ \ddot{y} + (a + 2q \cos(2\xi))y &= 0 \end{aligned}$$

Die Werte  $a$  und  $q$  legen fest, welche Ionen durch das Filtersystem hindurchkommen, ohne vorher auf eine der Elektroden aufzuschlagen. Abbildung 26 zeigt den schematischen Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers und deutet die Trajektorien der Ionen im Quadrupolfeld an. Durch die Wahl der Spannungen  $U$  und  $V$  lässt sich das Massenintervall, das den Filter ungestört verlässt, einstellen.

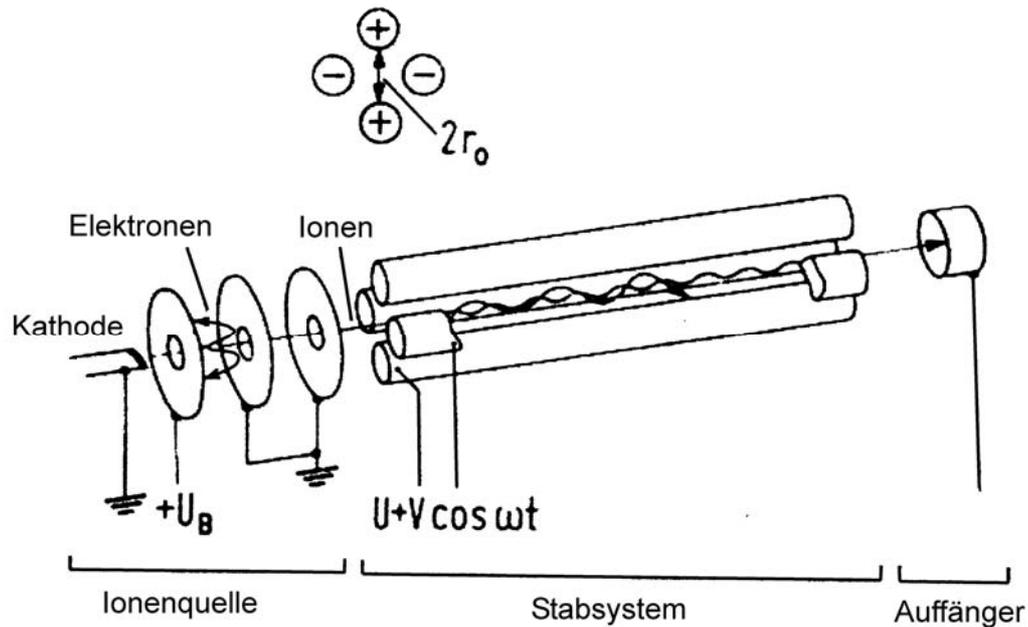


Abbildung 26: Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers. Aus der Ionenquelle werden alle Ionen abgezogen. In dem System aus vier Elektroden werden die Ionen gefiltert. Nur Ionen einer Masse gelangen zum Auffänger und werden dort detektiert. Aus [105].

Im Gegensatz zum Flugzeit-Massenspektrometer stellt das Quadrupol-Massenspektrometer ein Massenfilter dar. Es werden pro Analyse nicht alle Ionen entsprechend ihrer Masse nachgewiesen (wie bei der Flugzeit-Massenspektrometrie), sondern pro Analysezyklus nur Ionen einer Masse aus dem gesamten Ionenbulk herausgefiltert. Das heißt, man benötigt pro Masse einen Analysezyklus. Je empfindlicher die Analyse sein soll, desto länger dauert ein Analysezyklus. Daraus folgt, dass bei Berücksichtigung mehrerer Massenspuren die Zeitauflösung des Quadrupol-Massenspektrometers um ein Vielfaches niedriger ausfällt, als beim Einsatz eines Flugzeit-Massenspektrometers, das bei jedem Analysezyklus alle Massenspuren berücksichtigt.

### 3.3 Beschreibung verwendeter Geräte

Nachfolgend soll auf die für diese Arbeit verwendeten Laser-Massenspektrometer näher eingegangen werden. Die dabei vorgestellten Geräte wurden fast ausnahmslos in unserer Arbeitsgruppe konzipiert und aufgebaut. Sie stellen Prototypen für mobile Laser-Massenspektrometer dar wie sie zukünftig zur industriellen Prozessüberwachung zum Einsatz kommen könnten. Bei jedem Gerät wurde ein anderer Schwerpunkt bezüglich Ionisationstechnik, Größe und Einlasstechnik gewählt. Die Einlasstechnik kann aber schnell und einfach an jedes Gerät adaptiert werden.

### 3.3.1 Mobiles, festfrequentes, lineares Laser-TOFMS-Gasanalysegerät

Das mobile lineare Flugzeit-Massenspektrometer wurde auf Basis eines selbstgebauten Laborgeräts entwickelt. Das Laborgerät war ursprünglich mit einem kompakten Reflektron und einem Einlass auf Basis einer gepulsten Düse (Fa. *General Valve Inc.*) ausgerüstet [43-49, 56-58, 61].

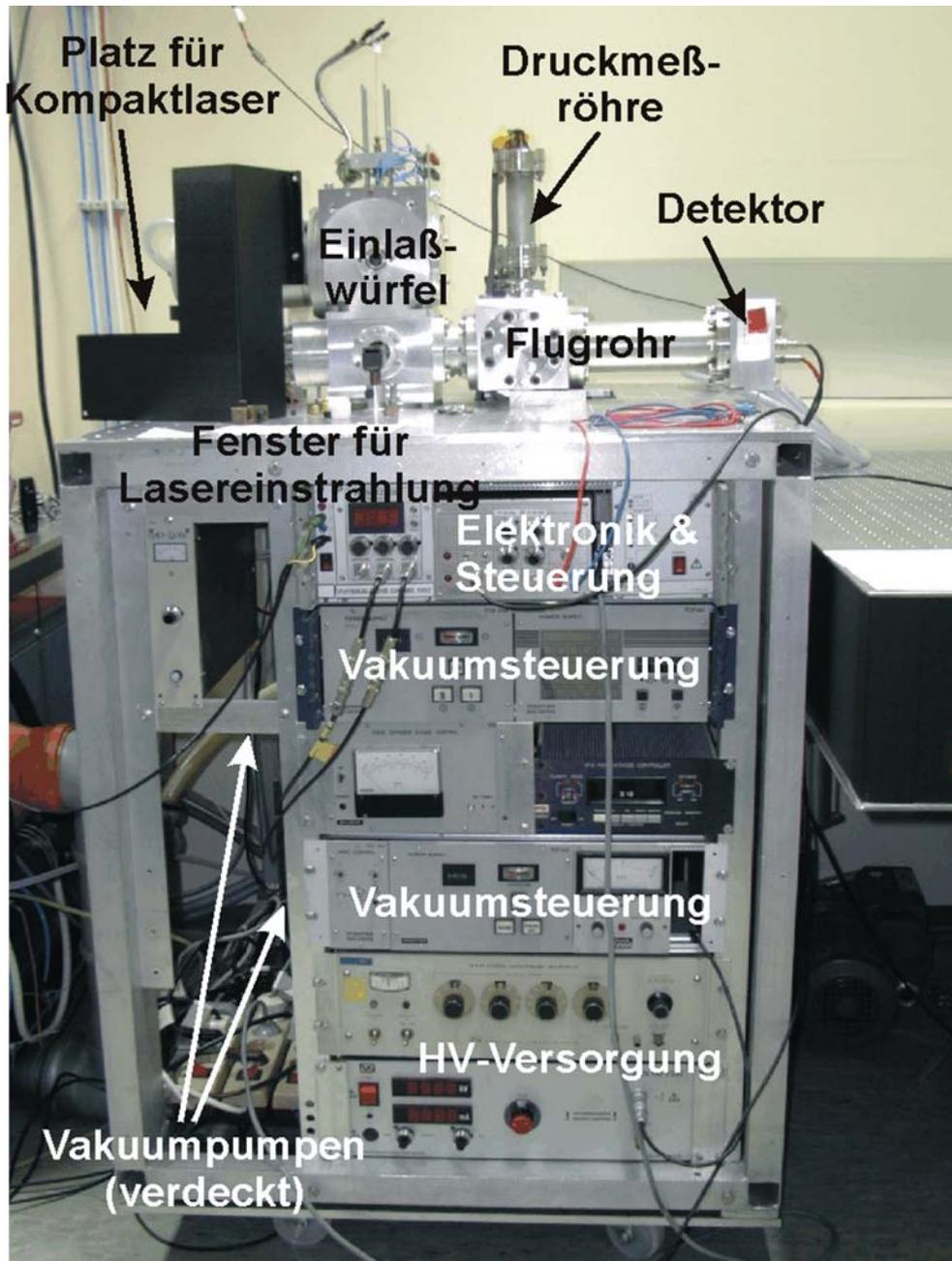


Abbildung 27: Photographie des kompakten linearen Flugzeit-Massenspektrometers.

Der Umbau des Gerätes in ein mobiles Messinstrument umfaßte die Entwicklung und Implementierung eines effusiven Hochtemperatureinlasses, den Umbau zu einem linearen TOF-Massenspektrometer, die Umstellung der Datenaufnahme von Boxcar-Integratoren auf eine PC- basierte Transientenrekorderkarte (Fa. Signatec Inc.) und eine selbstprogrammierten

Datenaufnahme- und Auswertungssoftware (in LabVIEW<sup>®</sup>, Fa. National Instruments Inc.). Die Umrüstung zu einem linearen TOFMS wurde vorgenommen um die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen. Die Ionenoptik wurde so umgestaltet, dass die Ionisationsregion auf Erdpotential liegt, um einen langgezogenen, metallischen Konus als Einlassnadel ohne Keramikisolatoren für den effusiven Einlass verwenden zu können. Der metallische Konus kann einfach über Wärmeleitung bis hinein in die Ionenquelle beheizt werden. Die Flugstrecke wurde entsprechend über einen Liner auf ein negatives Potential gelegt. Dieses Konzept wurde auch für die nachfolgenden Geräte beibehalten. Um die Nachweisempfindlichkeit für den kontinuierlichen, effusiven Einlass zu optimieren, wurde das Vakuumsystem erweitert (Drehschieber-Vorpumpe und zwei Turbomolekularpumpen mit 500 l/s bzw. 200 l/s im Einlassbereich sowie eine Turbomolekularpumpe mit 200 l/s im Bereich der TOF-Driftstrecke). Weiterhin wurden alle externen Module in das Gestell integriert, Verkleidungen aus Stahlblech montiert (Staub- und Schlagschutz, nicht gezeigt in Abbildung 27) und Räder sowie Kranhaken montiert. Als Lasersysteme für die Feldmessungen kamen ein Minex<sup>®</sup>-Excimerlaser (248 nm, KrF-Linie) der Fa. Lambda Physik und ein Surelite<sup>®</sup>-Nd:YAG Laser (266 nm, vierte harmonische Frequenz) der Fa. Continuum zum Einsatz. Der detaillierte Aufbau sowie die Ergebnisse der ersten, 1996 an der CUTEC GmbH, Clausthal-Zellerfeld durchgeführten, online-REMPI-Emissionsmessungen an technischen Verbrennungsanlagen sind in der Literatur beschrieben [43-45, 47, 48, 54, 56, 57, 61]. Die Abbildung 27 zeigt eine Photographie des kompakten linearen Flugzeit-Massenspektrometers.

### 3.3.2 Mobiler Gasanalysator mit abstimmbarer Laserquelle (Dye-TOFMS)

Auf den Erfahrungen aufbauend, die bei der Entwicklung und Feldanwendung des linearen REMPI-TOFMS-Systems gewonnen wurden, wurde die Konzeption eines leistungsfähigeren Instruments entwickelt. Es sollten eine Vielzahl von Detailverbesserungen im Probennahme-, Einlass- und Datenerfassungsbereich realisiert werden. Die Messungen mit dem linearen REMPI-TOFMS-System haben gezeigt, dass die hiermit erreichten Massenauflösungen für viele Anwendungen nicht ausreichend sind (siehe z.B. Abbildung 76). Daher wurde ein Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer eingesetzt.

Zum gezielten Nachweis einzelner Verbindungen, die nicht mit den Laserwellenlängen von festfrequenten Lasern nachgewiesen werden können, wurde ein abstimmbares Lasersystem integriert. Dieses Lasersystem (Nd:YAG-gepumpter Farbstofflaser) wurde von der Fa. Radiant Dyes und der Fa. Continuum bezogen. Das hier beschriebene Gerät wird im weiteren Verlauf wegen des integrierten Farbstofflaser-Systems (engl. Dye-Laser) als „Dye-TOFMS“ bezeichnet. Das Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer wurde nach vorgegebenen Plänen von der Fa. Kaesdorf - Geräte für Industrie und Forschung gebaut. Die Fertigung der Teile des Ionisationswürfels mit einem höhenverstellbaren effusiven Molekularstrahl-Einlasssysteme, der Probennahmeeinrichtung und der Permeationsgaszellen (Kalibration) sowie einer Vielzahl anderer Teile erfolgte in den Werkstätten der TU München und der GSF. Die Datenaufnahme wurde über PC-basierte Transientenrekorderkarten (Fa. Signatec Inc. und Fa. Acqiris) und mittels

selbstprogrammierter Softwarepakete für Datenaufnahme und -auswertung (auf Basis von LabVIEW, Fa. National Instruments Inc.) sowie über digitale Speicheroszilloskope (DSO) realisiert. Abbildung 28 zeigt eine Photographie des fertig aufgebauten Systems.

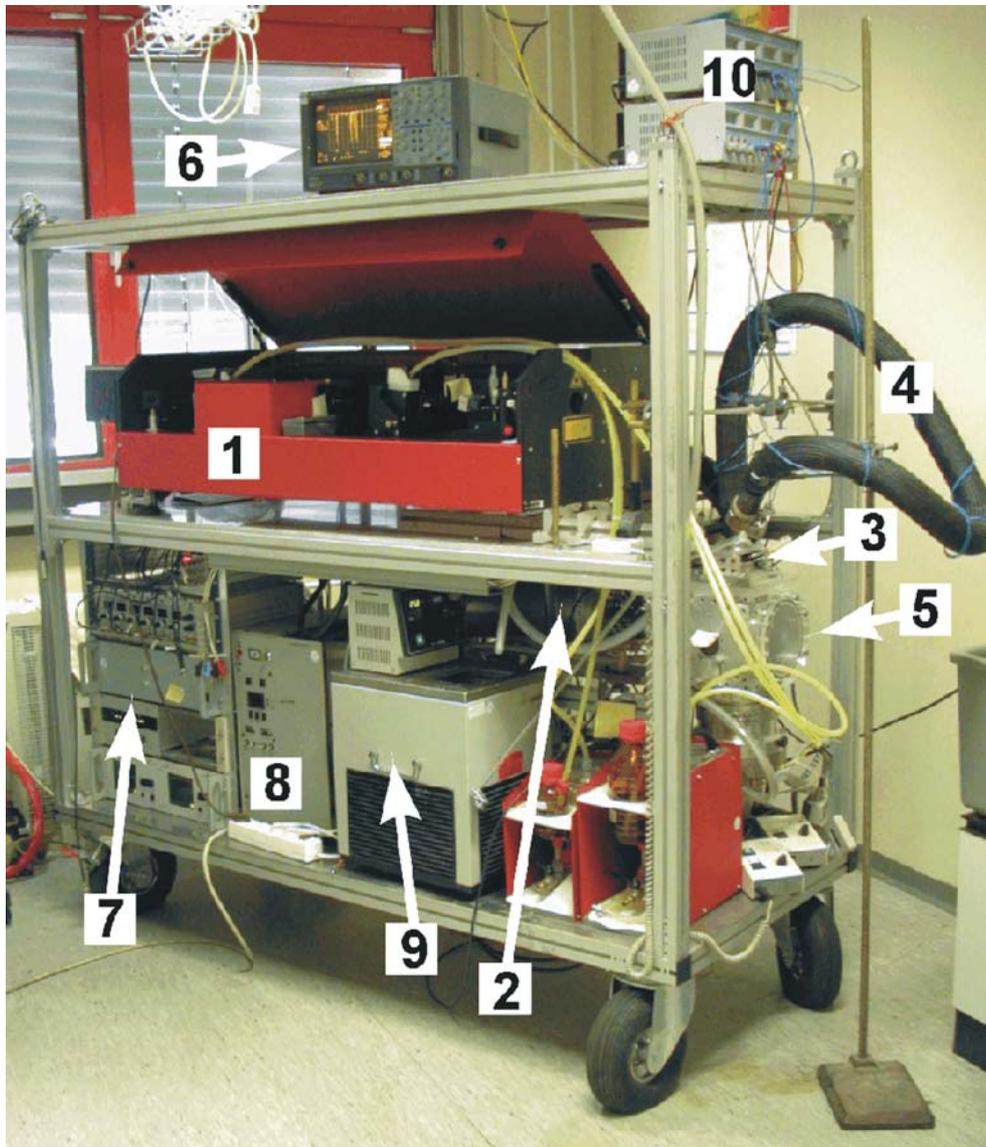


Abbildung 28: Photographie des REMPI-TOF-Massenspektrometers mit abstimmbarem, Nd:YAG-lasergepumptem Farbstofflasersystem

Das Lasersystem **1** (Netzteil **8**) befindet sich über dem Reflektron-TOFMS **2**. Die Probennahmeeinrichtung läuft über eine Quarzkapillare in einem Heizschlauch **4**, der direkt an das beheizte Einlasssystem **3** gekoppelt ist, welches in den Ionisationswürfel **5** hineinragt. Die Steuerelektronik und HV-Versorgung **7** ist in das System integriert, ebenso wie (optional) die Heizungsversorgung für den Einlassbereich **10**. Die Gasstandardzelle **9** ist in das System integriert. Für Meßkampagnen kann das ganze System mit Verkleidungen vor Staub und Schmutz geschützt werden. Extern befindet sich lediglich die Datenaufnahmeeinrichtung. Die großen luftgefüllten Räder dämpfen Vibrationen, mit denen beim Betrieb an technischen Anlagen gerechnet werden muss.

### 3.3.3 Kompaktes REMPI/SPI-TOFMS-Gasanalysegerät (Klein-TOFMS)

Für Anwendungen der REMPI-TOFMS-Technik im industriellen Umfeld ist es erforderlich, dass die Instrumente kompakt, robust und einfach bedienbar sind. Deshalb wurde ein ultrakompaktes REMPI-TOFMS-Spektrometer in 19“-Rack-Größe entwickelt. Die Konzeption des Gerätes sieht vor, dass alle Komponenten modular aufgebaut sind und in einem 19“-Rack untergebracht werden. Wegen seiner kleinen Bauweise wird dieses Gerät im weiteren Verlauf als „Klein-TOFMS“ bezeichnet.

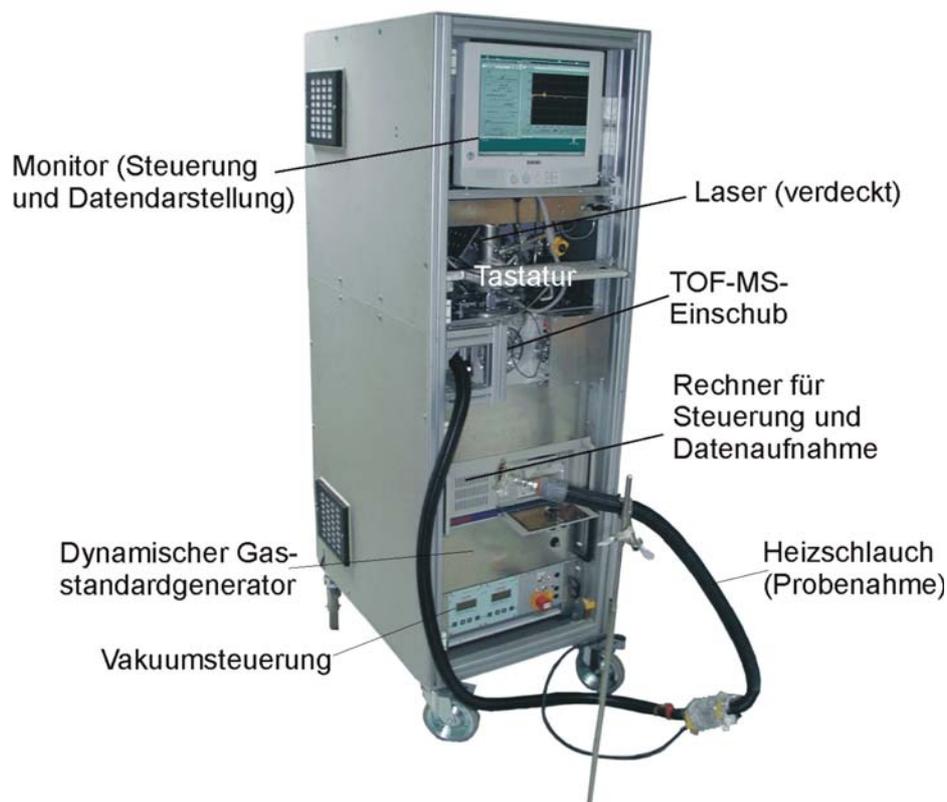


Abbildung 29: Photographie des ultrakompakten REMPI-Flugzeit-Massenspektrometers (Reflektron) mit integriertem, festfrequenten Lasersystem und Vorrichtung zur VUV-Einphotonen-Ionisation.

Das Flugzeit-Massenspektrometer besteht aus einem linearem Reflektron-TOFMS-Instrument (Sonderanfertigung von Fa. „Kaesdorf-Geräte für Forschung und Industrie“ nach vorgegeben Plänen und Konzepten), das zusammen mit zwei Turbomolekularpumpen und einem kompakten Ionisationswürfel in einem 19“-Einschub montiert ist. Ein weiterer 19“-Einschub enthält die Membranvorpumpe und die gesamte Vakuumsteuerung (unterster Einschub in der Abbildung 29). Oberhalb des Vakuumsteuerungs-Einschubes befindet sich der ebenfalls als 19“-Einschub ausgeführte Gasstandardgenerator. Der Computer ist sowohl für die Datenaufnahme als auch die gesamte Gerätesteuerung zuständig. Im oberen Teil des Rack ist der Nd:YAG Laser untergebracht. Weiterhin wurde eine VUV-Einphotonen-Ionisationsquelle (VUV-SPI) implementiert, die auch parallel zu REMPI betrieben werden kann. Weitere Details zu diesem Gerät und zum Konzept der wechselweise arbeitenden Ionisationsquelle zur resonanten Mehrphotonen-Ionisation

(REMPI) und VUV-Einphotonen-Ionisation (SPI) finden sich in den Arbeiten von Mühlberger [106-108].

### 3.3.4 Massenspektrometrischer Gasanalysator mit chemischer Ionisation (PTR-MS)

Das kommerzielle Instrument der Fa. Ionicon, Innsbruck [96] basiert auf einer Kombination der Chemischen Ionisation (Proton-Transfer-Reaktion; siehe Kapitel 3.1.4) mit der flow-drift-tube-(FDT)Technik [109] und ist in Abbildung 30 dargestellt. In der Hohlkathode (HC, hollow cathode) werden durch Elektronenstoß-Ionisations- und Fragmentationsprozesse sowie Ionen-Molekül-Reaktionen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Primärionen aus Wasserdampf erzeugt. Die Molekülreaktionen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Primärionen durchlaufen eine kurze Driftstrecke (SD, source drift region) und werden durch eine Venturidüse (VI, venturi-type inlet) in die Driftzelle (drift tube) eingelassen. Um die Empfindlichkeit nicht durch Verdünnung zu verschlechtern wird der nicht PTR-reaktive Anteil des Probengases (z.B.  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) selbst als "Inertgaspuffer" eingesetzt. Die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Primärionen driften unter Einwirkung elektrischer Felder durch das Analysengas und protonieren vorhandene Analytmoleküle. Im Massenspektrometer (Model QMG 421 der Fa. Balzers) werden die Produktionen nachgewiesen. Das Gerät im Einsatz zeigt Abbildung 46. Nachfolgend wird das Analysegerät wegen der Ionisation durch Proton-Transfer-Reaktionen kurz als „PTR-MS“ bezeichnet.

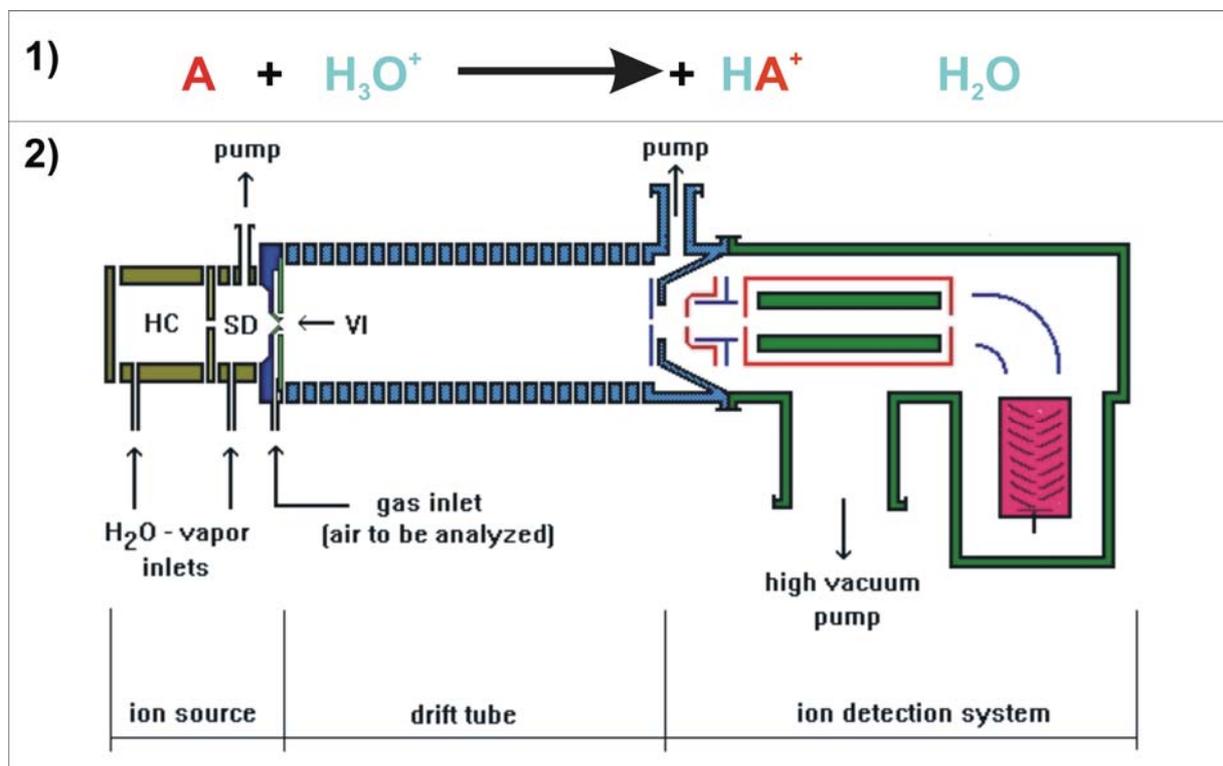


Abbildung 30: Schematische Darstellung 1) des Proton-Transfer-Prozesses und 2) des apparativen Aufbaus des Proton-Transfer-Massenspektrometers (nach [110]).



## 4 Methodische Entwicklungen im Bereich der Online-Messtechnik

Die in Kapitel 3 diskutierten Methoden wurden weiter entwickelt und teils den besonderen Ansprüchen für die Analysen im Bereich der Kaffeeröstung angepasst. Die Verbesserungen und Neuentwicklungen, die sowohl die laserbasierte Massenspektrometrie als auch die Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation betreffen, werden nachfolgend im Einzelnen vorgestellt.

### 4.1 Entwicklungen im Bereich der laserbasierten Massenspektrometrie

#### 4.1.1 Probennahmetechnik

Ohne eine adäquate Probennahme ist eine zeitaufgelöste Messung von Spurenstoffen aus komplexen Prozessgasen nicht möglich. Die Probennahme muss meist für jede Anwendung im Detail angepasst und teils neu entwickelt werden. Die Abbildung 31 zeigt den prinzipiellen Aufbau der verwendeten Probennahme. Der Grundaufbau wurde schon in den früheren Projekten der Verbrennungsforschung verwendet [57].

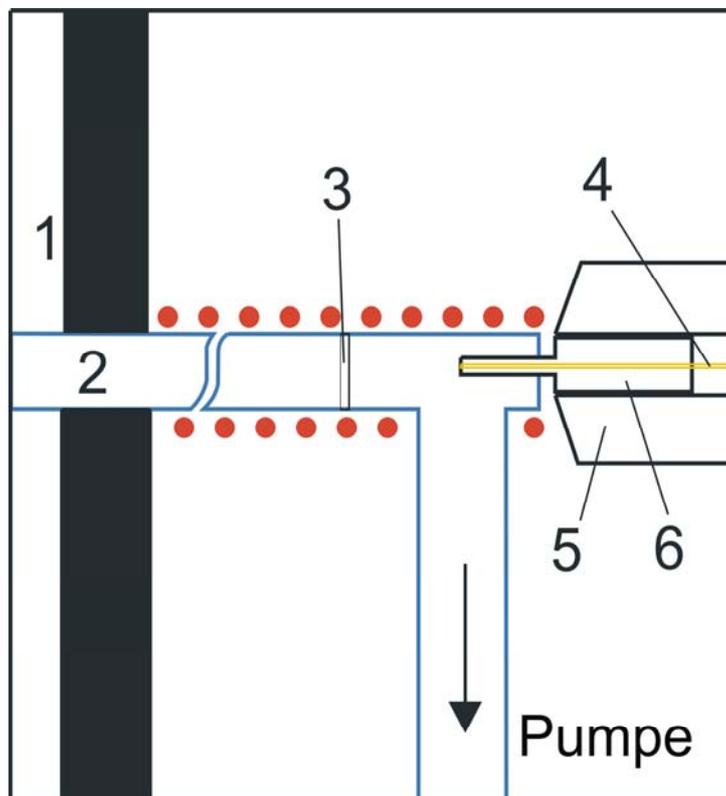


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Probennahme für online-Messungen mit Laser-Massenspektrometrie, aus [57]. Ein Quarzglasrohr 2 ragt in den Röstraum 1. Mit einer Probennahmepumpe wird ein konstanter Gasstrom abgesaugt. Hinter einem Staubfilter 3 befindet sich die Quarzglas Kapillare 4 in einem beheizten Übergangsstück 6. Ein Heizschlauch 5 umschließt die Kapillare zwischen Probennahme und Laser-Massenspektrometer.

Im Röstgas treten eine Vielzahl hochsiedender und öligere Verbindungen auf. Weiterhin sind die Gase durch die Wasserzugabe am Ende der Röstung teils feucht und weisen durch das mechanische Ablösen der Silberhäutchen in der rotierenden Trommel einen hohen Anteil größerer Partikel auf. Um interessierende Spurenverbindungen zeitaufgelöst nachweisen zu können, muss gewährleistet sein, dass die Substanzen in der Probennahmeapparatur weder adsorbiert oder abgebaut werden, noch dass sie reaktiv neu gebildet werden können.

Bevor auf die aufgetretenen Probleme und Lösungen eingegangen wird, soll der grundsätzliche Aufbau der Probennahme anhand der Abbildung 31 erklärt werden.

Eine Probennahmesonde **2** aus Quarzglas ( $\varnothing \approx 10$  mm) ragt durch einen Probennahmeflansch, der in der Röstraumwand angebracht wird, so weit in den Röstraum **1** hinein, dass eine Beprobung des Hauptgasstroms sichergestellt ist. Die Quarzglas-Sonde **2** verläuft bei größeren Röstertypen (siehe Kapitel 6.3.2) in einem hochtemperaturfesten Stützstahlrohr, das die Zerstörung durch das Gewicht des Röstguts verhindern soll. Über eine Probennahmepumpe mit Gasuhr und Flussmesser wird ein Probengasstrom abgezogen (einige l/min). Der außenliegende Teil der Probennahmesonde **2** ist auf ca. 250 °C beheizt, um die Kondensation schwerer flüchtiger Verbindungen auszuschließen. Gleichzeitig muss eine Staubabscheidung gewährleistet sein (z.B. Filter aus hitzebeständiger Quarzglaswolle, **3**), um ein Verstopfen der Quarzkapillare **4** zu verhindern. Der Filter befindet sich in einer Glaskartusche mit Kugelschliff-Verbindungen und Heizmanschette (Fa. Horst) und kann schnell ausgetauscht werden, wenn er zugesetzt ist (erkennlich an Druckabfall im Probennahmesystem). In den (staubfreien) Probennahmestrom ragt ein beheizter Metallzylinder **6** ( $T \approx 250$  °C), der in einem Heizschlauch **5** (Fa. Horst,  $T_{\max} \approx 250$  °C) verankert ist. Durch den Zylinder ragt die Probennahmekapillare für den Proben transfer ins Analysengerät. Entsprechend der Gasphasen-Partikelverteilung können bei den oben angegebenen Temperaturen mit diesem Aufbau typischerweise Verbindungen bis in den Massenbereich um 200 m/z registriert werden.

Die größten Probleme im Bereich der Probennahme-Technik beruhen meist auf der Verwendung von katalytischen Oberflächen (katalytische Reaktionen, die zu veränderten Substanzen führen), auf der Unterbrechung der Heizkette (Auskondensation von schwerflüchtigen Verbindungen und damit verbundenen Memory-Effekte der Probennahme) oder einfach auf der Verstopfung der Probennahme (zeitliche Verzögerung, Signalabschwächung oder gar Signalverlust).

#### 4.1.1.1 Oberflächen

Bei der hier verwendeten Probennahme wurde größter Wert auf inerte Oberflächen gelegt. Die Probennahme im Prozessraum (=Rösttrommel) geschieht mit Duran- oder Quarz-Glasrohren ( $\varnothing \approx 10$  mm; Kugelschliff KS 13/5). Wie oben beschrieben ragt die Glassonde einige Zentimeter in den Röstraum. Die sich daran anschließende Filtereinheit ist ebenso in Glas gefertigt und mit chemisch inerten Quarzglas-Filtern bestückt. Erst nach dem Abzweigen des kleinen Analyseprobenflusses wird die Beheizung der Glasteile beendet. Es folgen dann mehrere, teils in Kühlbädern gelagerte Waschflaschen, die zum Auskondensieren der Feuchtigkeit dienen, und

mehrere mit Trocknungsgel und Aktivkohle gefüllte Säulen, die ein Verschmutzen der Probennahmepumpe (Dessaga<sup>®</sup>, Gasprobennehmer GS212) verhindern sollen. Die Abzweigung des Analyseprobenflusses vom Probennahmestrom ist gleichfalls vollkommen in Glas gearbeitet. Zum Transfer des Analyseprobenflusses kommen wiederum nur chemisch deaktivierte Kapillaren zum Einsatz, um Retentionseffekte zu minimieren. Die deaktivierte Kapillare verläuft ohne Unterbrechung bis in die Ionenquelle des Laser-Massenspektrometers. Selbst die in Kapitel 4.1.2.3 vorgestellte Miniaturdüse zur höchstselektiven Ionisation einzelner Verbindungen ist Teil dieser unterbrechungsfreien, inerten Quarzglas Kapillare.

Das Probengas kommt so auf dem einige Sekunden dauernden Weg aus dem Röstraum in das Vakuum des Massenspektrometers nur mit inerten Quarz- oder Glasoberflächen in Kontakt.

#### 4.1.1.2 Heizbarkeit von Probennahme, Transfer und Einlass

Entwicklungsbedarf besteht nach wie vor in der kontinuierlichen Probenstrombeheizung. Im Laufe der Arbeit wurden einige Schwachstellen entlang des gesamten Probentransfers aufgespürt und beseitigt. Als Schwachstellen entpuppten sich z.B. alle Übergänge von einem in das nächste beheizte Teil. Jede Heizmanschette und jeder Heizschlauch zeigt Randeffekte in der Heizleistung. Diese kurzen Strecken mit schlechterer Beheizung können wegen der geringen Wärmekapazität von Gasen zum Absinken der Gastemperatur und daraus resultierend zum Auskondensieren schwerflüchtiger Komponenten führen. Diese belegen die Oberflächen der Probennahme, gasen anschließend kontinuierlich ab und führen so zu Memory-Effekten, die eine zeitaufgelöste Messung unmöglich machen. Zur Behebung dieser Probleme wurden speziell angepasste Heizmanschetten für die Probennahme beschafft. Alle Hohlräume innerhalb der Heizmanschetten wurden mit Glasfaser-Dämmwolle gefüllt und die Übergänge von einer zur nächsten Heizmanschette zusätzlich mit Alufolie bedeckt. Da auch die Heizschläuche an beiden Enden eine verminderte Heizleistung aufweisen, wurden beheizte Übergangsadapter entwickelt. Die Adapter kommen in verschiedenen Bauformen am Anschluss des Heizschlauchs an den großvolumigen Probennahmestrang (Abbildung 32 A und B) bzw. zur Verbindung zweier Heizschläuche (Abbildung 32 C) zum Einsatz. Abbildung 32 zeigt den schematischen Aufbau aller Adapter. Sie bestehen alle aus einem Doppelwandigen Rohr **9**, in dessen Hohlraum elektrisch isolierter Heizdraht **10** (Thermocoax<sup>®</sup>) verläuft. Das beheizbare Rohr wird tief in den Heizschlauch eingeschoben, so dass die verminderte Heizleistung am Heizschlauchende ausgeglichen wird. Der Anschlussadapter (A bzw. B) zum großvolumigen Probennahmestrang besitzt auf einer Seite einen passenden Swagelock<sup>®</sup>-Anschluss **7**. Das Übergangsstück **3** wird in beiden Fällen zusätzlich mit einer speziellen Heizmanschette, die drei Öffnungen besitzt, beheizt (siehe auch Abbildung 100: die Adapter im Einsatz). Durch den Anschluss **1** gelangt das Probengas von der Probennahmelanze in das Übergangsstück **3** und strömt durch den Anschluss **2** weiter in Richtung Probennahmepumpe. Ein kleiner Teil des Probengases strömt als Analytgas durch die Transferline-Ankopplung **4** in das Analysegerät. Um am Übergang vom großvolumigen Probennahmestrang zur Transferline **11** eine Durchmischung bzw.

Verdünnung mit Fremdluft (z.B. Umgebungsluft) zu vermeiden, sind alle Verbindungsstellen zwischen den Einzelkomponenten mit Feruldichtungen (5, 6 und 7) versehen.

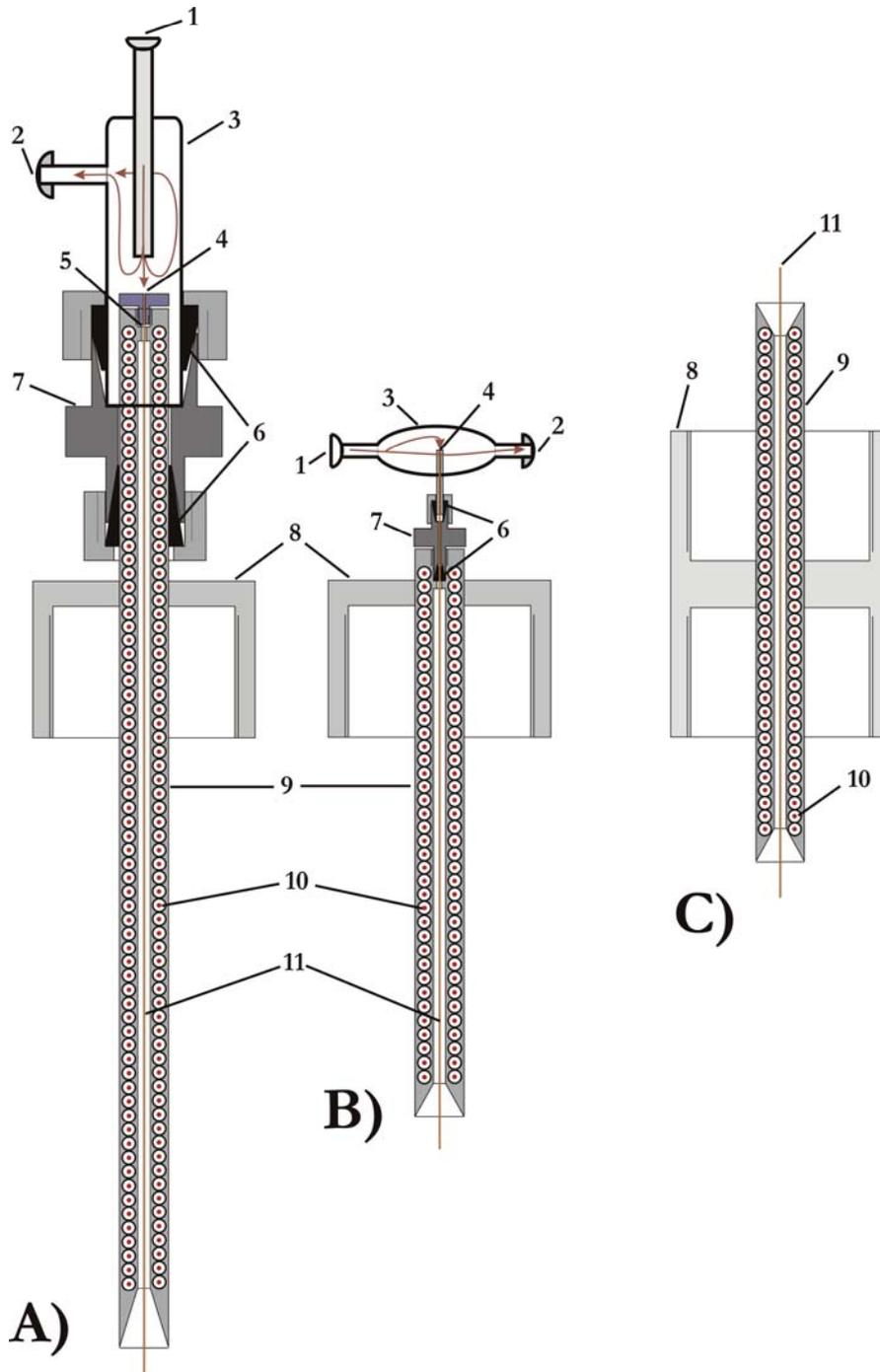


Abbildung 32: Eigenentwicklungen verschiedener Heizschlauchverbinder mit aktiver Heizung zur Verminderung von Memory-Effekten. **A)** geheizter Übergang zwischen Probennahme und Transferline (1. Generation). **B)** geheizter Übergang zwischen Probennahme und Transferline (2. Generation). **C)** heizbares Verbindungsstück zur memoryfreien Kopplung zweier Horst®-Heizschläuche. **1)** Analysegaszuführung. **2)** Anschluss für Probennahmpumpe. **3)** Übergangsstück aus Quarz-/Duranglas. **4)** Einkopplung des Analytgasstroms in die Transferline aus desaktivierter GC-Kapillare. **5)** Ferrit-Feruldichtung, um das Ansaugen von Falschluff (ungewollte Durchmischung und Verdünnung des Analytgas) zu vermeiden. **6)** Feruldichtung, um das Ansaugen von Falschluff zu vermeiden. **7)** Swagelock®-Rohrverbinder. **8)** Anschlussstück mit passendem Gewinde für Horst®-Heizschläuche. **9)** Doppelwandiges Rohr mit innenliegendem elektrisch isolierten Heizdraht (**10**). **11)** desaktivierte GC-Kapillare als Proben-transferline zwischen Probennahme und Einlasssystem auf dem Ionisationsraum.

Die Adapter **A** und **B** sind zwei Varianten des Anschlusses des großvolumigen Probennahmestroms an die Transferline **11**. In der Variante **A** wird die Transferline-Ankopplung **4** direkt vom Probengas angeströmt. Dadurch ist sichergestellt, dass das abgezogene Analytgas immer die aktuellen Bedingungen im Prozess widerspiegelt. Gleichzeitig birgt diese Variante aber auch die Gefahr, dass kleinere Staubpartikel vermehrt in die enge Transferkapillare **11** gelangen und diese verstopfen können. Da bei dieser Variante außerdem das beheizbare doppelwandige Rohr bis in das Übergangsstück **3** verlängert werden muss, werden die Abmessungen des gesamten Adapters sehr groß. Die Variante **A** ist deshalb unhandlich und sehr bruchempfindlich. Dies führte zur Entwicklung der Variante **B**. Sie ist im Vergleich zur Variante **A** leicht handhabbar, weniger bruchempfindlich und im gesamten Aufbau kostengünstiger. Bei Variante **B** wird die Transferline-Ankopplung **4** nicht direkt sondern im 90° Winkel angeströmt. Dies vermindert die Gefahr, dass Partikel die Transfer-Kapillare **11** verstopfen. Da das Ende der Kapillare in der Mitte des Probengasstroms liegt, wird als Analysegas Gas abgezogen, das am besten den aktuellen Bedingungen im Prozess entspricht (wenig Kontakt mit Oberflächen, höchste Fließgeschwindigkeit, ...). Die Variante **B** wurde bei den in Kapitel 6 diskutierten Analysen meist bevorzugt. Die Variante **A** kam nur bei vereinzelt Messungen in der Frühphase der Versuche zum Einsatz.

Der in Abbildung 32 C gezeigte Adapter dient als Schlauchverbinder zwischen zwei Horst®-Heizschläuchen. Hierbei werden die Enden des beheizten doppelwandigen Rohrs in jeweils einen Heizschlauch eingeführt und die beiden Heizschläuche mit dem Schlauchverbinder **8** verschraubt. Die Probentransferkapillare **11** verläuft im schlecht geheiztem Übergangsbereich zwischen beiden Heizschläuchen im Inneren des beheizten Rohres **9**. So wird ein Abkühlen des Analytgas in den schlecht beheizten Randbereichen beider Heizschläuche verhindert.

Ein weiterer Problembereich ist der Übergang von Heizschlauch in das Einlasssystem, die Vakuumdurchführung und der Bereich bis zum Gasaustritt in der Ionenquelle. Hier wurden verschiedene Ansätze für verschiedene Ausführungen des Einlasssystems verwirklicht.

Das Dye-TOFMS (siehe Kapitel 3.3.2) besitzt einen höhenverstellbaren kontinuierlich arbeitenden Einlass, in dem wahlweise eine einfache Kapillare zur Ausbildung eines effusiven Gasstrahls (siehe Kapitel 4.1.2.1) oder eine zur Miniaturdüse umgearbeitete Kapillare (siehe Kapitel 4.1.2.3) zur Ausbildung eines Überschall-Molekularstrahls (siehe Kapitel 4.1.2.3) geführt wird. Die Höhenverstellbarkeit wird hierbei durch einen wellschlauchartigen Metallbalg **8** erreicht. Die Beheizung des Übergangs von Heizschlauch bis zum Austritt des Analysegas in der Ionenquelle wurde in mehreren Schritten verwirklicht (siehe Abbildung 33). Wieder wurde ein beheiztes Rohr **2** einige Zentimeter tief im Heizschlauch beginnend zur Überbrückung des schlecht beheizten Heizschlauchendes benutzt. Dieses Rohr führt durch den Metallbalg bis zur Abdichtung **12** gegen das Vakuum. Innerhalb der Vakuumkammer umgibt ein mit Heizkartuschen **9** beheizter Metallzylinder **10** den Übergangsbereich der Vakuumdichtung. Dieser Metallzylinder beheizt gleichzeitig die Metallnadel **13**, in der die Kapillare **1** bis nahe dem Mittelpunkt der Ionenquelle **14**

verläuft. Die Metallnadel **13** soll eine Zerstörung der Kapillare **1** durch den Laserfokus **15** und das elektrische Aufladen der Kapillare im E-Feld der Ionenquelle **14** verhindern.

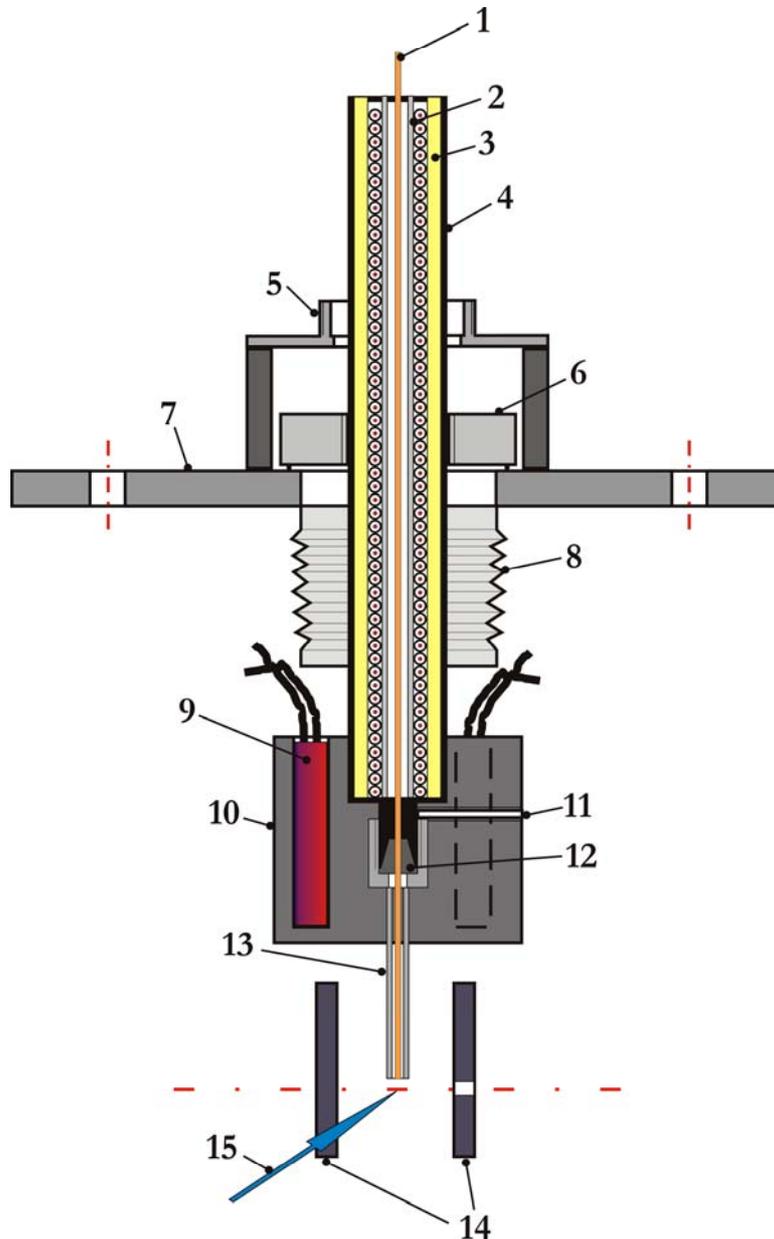


Abbildung 33: Beheizbares Einlasssystem mit Höhenverstellung des Gas-Austrittsortes in der Ionenquelle. **1)** Probentransferkapillare. **2)** Rohr mit aufgelötetem, elektrisch isoliertem Heizdraht. **3)** Keramikrohr zur thermischen Isolierung, um Wärmeverluste zu vermeiden. **4)** Edelstahlrohr, das mit dem Faltenbalg **8** verschweißt ist und dessen vakuumseitige Eintauchtiefe über das Höhenverstellrad **6** reguliert werden kann. **5)** Anschlußflansch für Horst®-Heizschlauch. **7)** Flanschdeckel für Ionisationskammer. **8)** vakuumfester Faltenbalg. **9)** Heizkartuschen. **10)** Heizblock zur Heizung der Vakuumdichtung. **11)** Gewindegang zur Befestigung des Heizblocks **10**. **12)** Viton-Ferul zur Abdichtung der Vakuumdurchführung. **13)** Edelstahlnadel als Schutz der Transferkapillare **1** vor dem Ionisationslaserstrahl **15**. **14)** Ionenquelle, bestehend aus Repeller (links) und Abzugsblende (rechts). **15)** Ionisationslaserstrahl.

Wegen dieses Metallbalgs **8** verliert die Vakuumdurchführung allerdings ihre mechanische Stabilität gegen seitliche Verkippen. Das würde zu einem außermittigen Gasaustritt in der Ionenquelle und damit zu verminderter Ionisationseffizienz führen. Dies geschah des öfteren bei Bewegungen

des Heizschlauchs. Deshalb wurde die Verschraubung **5** des Heizschlauches mit dem Einlassflansch knapp über das Ende des beheizten Transferrohrs **4** hochgesetzt. Dadurch ergab sich eine wenige Zentimeter lange Strecke (Randeffekt im Inneren des Heizschlauches bis Eintritt in das beheizte Transferrohr), die nicht optimal beheizt wurde. Wie sich erst gegen Ende dieser Arbeit zeigte, resultierten daraus Memory-Signale auf den Massenspuren 194 m/z (Koffein) und 110 m/z (Benzoldiole) bei vielen Messungen, die mit dem Dye-TOFMS durchgeführt wurden (siehe Kapitel 3.3.2). Inzwischen wurde die Befestigung des Heizschlauches wieder nahe an den Deckel des Einlasssystems verlegt (wie in Abbildung 33 dargestellt), so dass das beheizte Transferrohr tief in den Heizschlauch eintaucht. Außerdem wurde eine Zugentlastung (in Abbildung 33 nicht dargestellt) für den Heizschlauch eingebaut, die ein Verkippen des im Heizschlauch endenden Transferrohres und damit auch der Gas-Austrittsöffnung an der gegenüberliegenden Seite verhindert.

Bei den neueren Einlasssystemen wurde auf eine Höhenverstellbarkeit verzichtet. Das Transferrohr wird hierbei auf beiden Seiten des Einlassdeckels durch getrennte Metallzylinder (**5** und **9**), die mit Heizkartuschen **3** bestückt sind, beheizt (siehe Abbildung 34). Zur Verminderung der thermischen Masse des Einlassdeckelflansches **8** wurden mehrere Kerben **7** rund um die Durchführung des Transferrohres gefräst. Eine Epoxidharz-Platte **6** dient als thermische Barriere zwischen dem Heizblock **5**, dem erwärmten Rohr der Vakuumdurchführung und dem Einlassdeckelflansch **8**. Auf ein in den Heizschlauch **2** hineinragendes Transferrohr konnte verzichtet werden, da hier andere Heizschläuche, bei denen die Heizung im Randbereich weiter optimiert wurde, verwendet werden. Der vakuumseitige Teil der Probenzuführung wird durch einen zweiten Heizblock beheizt. Dieser erwärmt sowohl das Rohr, in dem die Kapillare läuft, als auch die nadelförmige Spitze **11**, die das Kapillarende im Bereich der Ionenquelle umgibt. Die Vakuumdichtung wird durch zwei hochtemperaturfeste Viton-Feruls **4** & **10** erreicht. Die Dichtung an zwei Stellen ermöglicht gleichzeitig eine Zugentlastung der Kapillare im Bereich der hoch sensiblen Vakuumdurchführung.

Dieses beheizbare Einlasssystem erwies sich in den bisherigen Versuchen als sehr robust und ist für den täglichen Einsatz im industriellen Umfeld geeignet. Memory-Effekte konnten weitgehend verhindert werden. Der Verzicht auf eine Höhenverstellbarkeit des Gasaustritts innerhalb der Ionenquelle führte zu keinen Einbußen bezüglich der Empfindlichkeit.

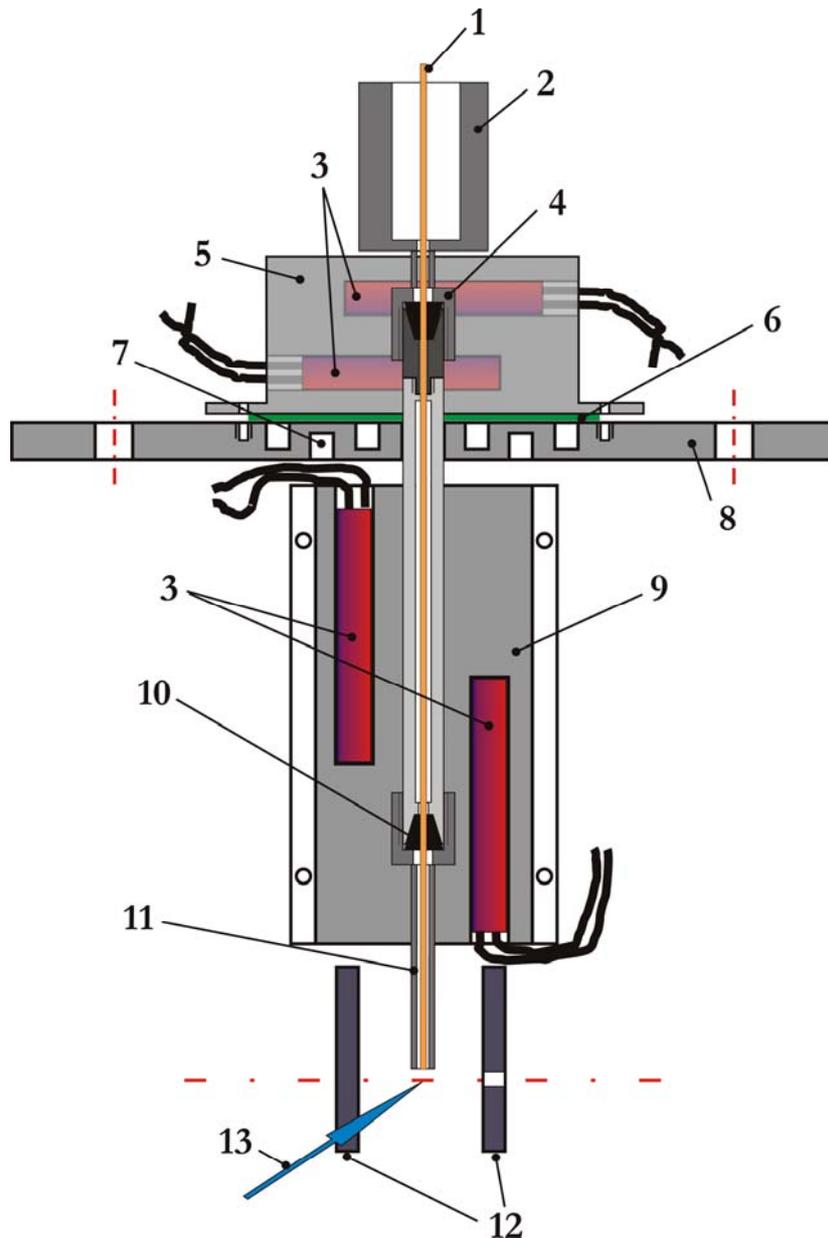


Abbildung 34: Effusiver, beheizter Gaseinlass ohne Höhenverstellung. Bei diesem Einlasssystem wurde Wert auf bestmögliche Heizbarkeit zur Vermeidung von Memory-Effekten gelegt. 1) Probentransfer-Kapillare. 2) Heizschlauch mit Probentransferleitung. 3) Heizkartuschen. 4) Verbindung zwischen Heizschlauch und Rohr der Vakuumdurchführung. 5) Heizblock mit Heizkartuschen 3 zur Beheizung des Rohrabschnitts über dem Flanschdeckel 8. 6) Epoxidharz-Platte als thermische Isolierung zwischen Heizblock 5 und Flanschdeckel 8. 7) Kerben im Flanschdeckel 8 zur Minimierung des Wärmeverlusts über den Flanschdeckel. 8) Flanschdeckel zur Ionisationskammer. 9) Heizblock zur Beheizung des vakuumseitigen Rohrabschnitts und der Vakuumdichtung. 10) Vakuumdichtung durch Verschraubung eines Viton-Dichtferuls. 11) Edelstahlnadel als Schutz der Transferkapillare 1 vor dem Ionisationslaserstrahl 13. 12) Ionenquelle, bestehend aus Repeller (links) und Abzugsblende (rechts). 13) Ionisationslaserstrahl.

#### 4.1.1.3 Hochtemperatur-Staubabscheidung

Die Staubabscheidung geschieht in mehreren Schritten. In einem ersten Schritt wird verhindert, dass kleine Bohren, Reste von Silberhäutchen und andere große Partikel überhaupt in das Probennahmesystem gelangen können. Dies geschieht durch ein leicht gewölbtes engmaschiges Edelstahlnetz, das auf das in den Röstraum ragende Ende der Glaslanze gesetzt wird. Die Wölbung des Netzes soll ein Zusetzen durch größere Silberhäutchen verhindern. In einem zweiten Schritt

wird das Probengas nach Verlassen des Röstraums durch eine Filtereinheit von feineren Partikeln gereinigt. Dadurch soll ein Verschluss der Transferkapillaren ( $\varnothing_{i.d.} \leq 0,5\text{mm}$ ) vermieden werden. Die Filtereinheit kann in verschiedenen Bauformen ausgeführt sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Flächenfilter also auch Volumenfilter eingesetzt. Das Filtermaterial besteht in beiden Fällen aus inerter und temperaturfester Quarzglaswolle. Die Flächenfilter besitzen eine kleineren Filterfläche als die Volumenfilter. Dies bedeutet eine kürzere Filterlebensdauer und folglich einen häufigeren Filterwechsel. Andererseits sind Flächenfiltergehäuse meist auf geringes Totvolumen optimiert, was sich wegen der geringeren Durchmischung in einer besseren Zeitauflösung des Signals widerspiegelt.

Beide Filtertypen sind jedoch nicht für Dauermessungen über mehrere Tage oder gar Wochen geeignet, da ihre Lebensdauer wegen der hohen Staubfracht im Röster zu gering ist. Deshalb wurde ein Miniaturzyklonfilter aus Glas (inerte Oberflächen, beheizbar) entworfen. Zykclone sind konische Staubabscheider, in denen der tangential eintretende Gasstrom spiralförmig herumgewirbelt wird, wobei die Staubteilchen durch die Fliehkraft an die Wand geschleudert, durch die Reibung abgebremst und durch die Schwerkraft nach unten transportiert werden, während das gereinigte Gas den Apparat oben verlässt [111]. Bei feststehendem Gehäuse wird ein Drall durch das tangential einströmende Gas erzeugt. Auf Spiralbahnen bewegt sich das Gas in dem zylindrisch-konischen Gehäuse nach unten, strömt entsprechend der Querschnittsverengung mit einer Radialkomponente in die Wirbelsenke der Zyklonachse und tritt anschließend axial in das von oben hereinragende Tauchrohr, durch das es den Zyklon verlässt. Je nach Größe und Staublast gelangen die abzuscheidenden Teilchen mehr oder weniger schnell durch die Fliehkrafteinwirkung an die Zyklonwand. Ganz feine Teilchen verlassen jedoch noch mit der Abluft den Zyklon. Wegen seiner einfachen Bauart und hohen Betriebssicherheit ist der Zyklon ein sehr verbreiteter Gasreinigungsapparat. Er wird z.B. auch in Industrieschornsteinen zur Entrüßung des Rauches eingebaut.

Umfangreiche Informationen zur Staubabscheidung im Allgemeinen und zur Auslegung von Zyklonen im Besonderen finden sich unter anderem in [111-122].

Für die Auslegung wurden folgende Merkmale angenommen:

- Volumenstrom  $\dot{V} = 1,5\text{ l/min} = 2,5 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3/\text{sec} = 0,09\text{ m}^3/\text{h}$
- Rohrdurchmesser von Zu- und Ableitung  $D_T \approx 10\text{ mm} = 0,01\text{ m}$   
(durch Probennahme vorgegeben)
- Abscheidung von Partikel mit einem Korndurchmesser  $d_G \geq 20\text{ }\mu\text{m}$
- Dynamische Viskosität von Luft bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$ :  $\eta_{\text{Luft } 250\text{ }^\circ\text{C}} = 2,8 \cdot 10^{-5}\text{ Pa}\cdot\text{s}$
- Dichte von Luft bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$ :  $\rho_{\text{Luft } 250\text{ }^\circ\text{C}} = 0,67\text{ kg/m}^3$
- Dichte des Staubs:  $\rho_{\text{Staub}} = 1000\text{ kg/m}^3$  (Annahme)

Der Grenzkorndurchmesser  $d_G$  wird allgemein nach folgender Formel bestimmt:

$$d_G = \sqrt{\frac{18 * \eta_{Luft} * \dot{V}}{v_U^2 * \Delta\rho * 2\pi * L}}$$

mit  $v_U$  = Umfangsgeschwindigkeit und  $\Delta\rho$  = Dichtedifferenz von Luft zu Staubfracht.

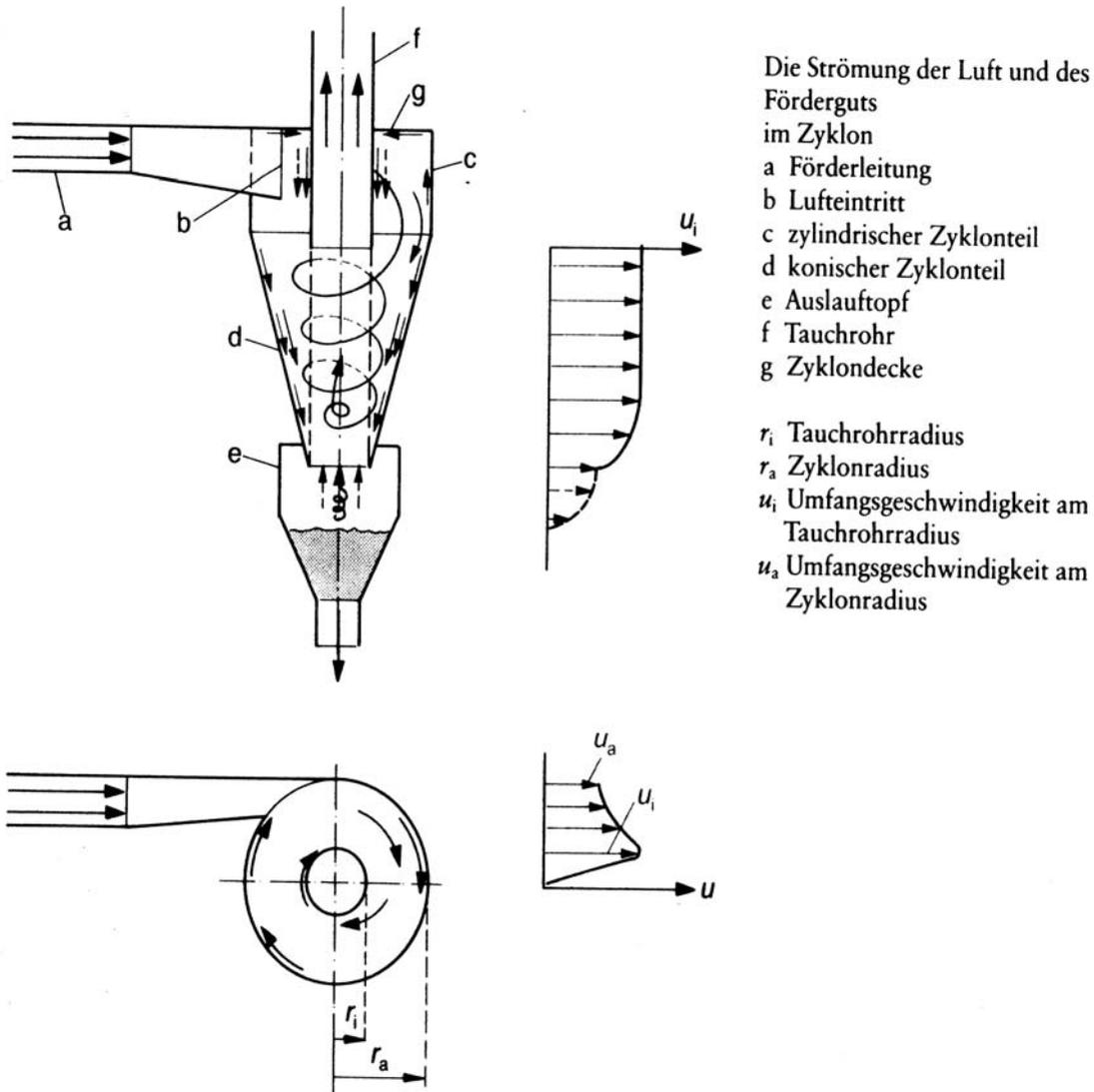


Abbildung 35: Schemazeichnung eines Zyklons mit Angabe aller wichtigen Maße. Unten ist das Strömungsprofil innerhalb des Zyklons dargestellt. Durch die Wandreibung werden die Staubpartikel abgeschieden und die Strömungsgeschwindigkeit verringert. Aus [122].

Da für eine Abschätzung nur grobe Größenverhältnisse ermittelt werden sollen, werden weitere, starke Vereinfachungen durchgeführt. Diese Vereinfachung schlägt sich vor allem bei der Bestimmung der Umfangsgeschwindigkeit nieder. Die Umfangsgeschwindigkeit ist eine Funktion von Eintrittsgeschwindigkeit, Eintrittsgeometrie, Reibungskoeffizienten von Luft und Staub mit den Wänden und vielem mehr. Für die grobe Dimensionierung eines Miniaturzyklons wird hierfür vereinfachend mit der Eintrittsgeschwindigkeit des Gases gerechnet,

$$v_U = v_{ein} = v_{aus} = \frac{4 * \dot{V}}{D_T^2 * \pi} .$$

Dies ist hier gerechtfertigt, da die Fertigung aus Glas in Kombination mit kleinen Volumenströmen und den kleinen Abmessungen eine bessere Maßhaltung ohnehin schwer zulässt. Ebenso sind die verwendeten Werte für Volumenströme, Temperaturen und Staubfracht nur als grober Anhaltspunkt zu verstehen.

Aus den Veröffentlichungen von ter Linden [113] und Muschelknautz [117] geht hervor, dass sich die nachfolgenden geometrischen Verhältnisse günstig auf den Abscheidegrad auswirken:

- $D/D_T \approx 2,25 \pm 0,25$
- $H/D_T \approx 7,5 \pm 0,5$
- $S/D_T \approx 1 \pm 0,2$

Generell sollte darauf geachtet werden, den Tauchrohrdurchmesser eher klein und die Eintrittsgeschwindigkeit groß zu wählen.

Bei Berücksichtigung der vorteilhaften geometrischen Verhältnissen ergeben sich aus dem Rohrdurchmesser der Gaszuführung und -ableitung ( $=D_T$ ) folgende Maße:

- $D = 2,25 * D_T = 0,0225 \text{ m}$  (Zyklondurchmesser)
- $S = D_T = 0,01 \text{ m}$  (Tauchrohrlänge)
- $H = 7,5 * D_T = 0,075 \text{ m}$  (Zyklonhöhe)

Aus der Formel für den Grenzkorndurchmesser ergibt sich die Länge L vom Ende des Tauchrohrs bis zum Zyklonboden (siehe Abbildung 35):

$$L = \frac{18 * \eta * \dot{V}}{2\pi * v_{ein}^2 * \Delta\rho * d_G^2} .$$

Ein zur Abscheidung von Staubpartikel  $>20 \mu\text{m}$  geeigneter Miniaturzyklonfilter sollte bei einem Volumenstrom von ca. 1,5 L/min und einem Probennehmerohrdurchmesser von 10 mm ungefähr folgende Abmessungen besitzen:

- |                                     |           |
|-------------------------------------|-----------|
| • Zyklondurchmesser D               | ~ 2,25 cm |
| • Gesamthöhe H                      | ~ 7,5 cm  |
| • Tauchrohrlänge S                  | ~ 1 cm    |
| • Länge Tauchrohrende – Zyklonboden | ~ 6,5 cm  |

Da sich diese Abmessungen als fertigungstechnisch schwierig herausstellten, wurden einige geometrische Veränderungen durchgeführt. Folgende Maße wurden gewählt:

- Zyklonaußendurchmesser D ~ 4,8 cm

- Gesamthöhe H ~ 6 cm
- Tauchrohrlänge S ~ 1 cm
- Länge Tauchrohrende – Zyklonboden ~ 2 cm



Abbildung 36: erste Version eines Miniaturzyklons mit inertem Oberflächen. Die Rückstände von Brenngasen deuten den Strömungsverlauf im Zyklon an. Details siehe Text.

In dieser ersten Version wurde wegen fertigungstechnischer Schwierigkeiten (in Glas!) auf die zylindrisch, konische Form zugunsten einer reinen zylindrischen Form verzichtet. Statt dessen wurde das Tauchrohr „birnenförmig“ ausgeführt (siehe Abbildung 36). Diese Tauchrohr-Ausführung soll zum einen durch seine Verengung eine Erhöhung der radialen Gaseschwindigkeit und zum anderen durch die Erweiterung des Tauchrohrinnendurchmessers eine kurzzeitige Absenkung der Strömungsgeschwindigkeit des austretenden Gases bewirken. Durch die Verengung des Strömungskanales auf der Außenseite des Tauchrohrs erhöht sich die Strömungsgeschwindigkeit. Dadurch wird die Fliehkraft auf die Staubpartikel erhöht und so der

Abscheidegrad verbessert. Durch die Erweiterung des Tauchrohrinnenquerschnitts verringert sich die Strömungsgeschwindigkeit. Dadurch können evtl. mitgerissene, größere Staubpartikel im Gasstrom zurückfallen. Charakteristisch ist dabei, dass diese Partikel zur Tauchrohrwand wandern. Gelangen sie zur unteren Tauchrohröffnung, so werden sie teilweise von der äußeren Zyklonströmung mitgerissen und abgeschieden. Um die Probennahme in einfacher Weise vor Ort aufbauen und befestigen zu können und um die Übergangsöffnungen von einer Heizmanschette zur nächsten möglichst klein zu halten, wurde außerdem darauf geachtet, dass die Gaszuführung zum Zyklon und der Austritt des gereinigten Gasstroms auf selber Höhe liegen. Für alle anderen Lösungen wären Sonderanfertigungen für die Heizmanschetten benötigt worden. Der Sammelbehälter (Catchbox) für die abgeschiedenen Partikel ist so angebracht, dass er außerhalb der Heizmanschette liegt. So soll gewährleistet sein, dass zum einen die Catchbox im Betrieb geleert werden kann und zum anderen evtl. an den Partikel anhaftende flüchtige Verbindungen nicht ausgeheizt werden und die austretenden Substanzen das Messsignal verfälschen.

Erste Untersuchungen mit diesem Prototyp zeigten das hohe Potential solcher Filter als Dauerfilter für die Probennahme. So wurden z.B. Untersuchungen zur Signalverschleppung aufgrund der Probendurchmischung im Zyklon durchgeführt. Dazu wurde ein mit reinem Toluol gefülltes Probengefäß direkt an das Ende der Probennahmesonde gehalten. Das Gefäß wurde für 30 sec angeschlossen. Der Signalverlauf bei 266 nm Ionisationswellenlänge wurde aufgezeichnet. Abbildung 37 zeigt den Vergleich der Signalverläufe des Probengefäßes bei Verwendung eines Volumenfilters mit minimierten Totvolumen (vergleichbar mit Flächenfilter), des neu entwickelten Zyklonfilters, einer Kombination von Zyklonfilter und nachfolgenden Volumenfilter und bei Messung ohne Filtereinheit. Da sich bei Verwendung von Filterpapier keine Signaländerung feststellen ließ, wurde auch der Volumenfilter ohne Filtermaterial benutzt. Dies führt sicher zu verminderter Gasdurchmischung und somit zum schnelleren Signalanstieg bzw. -abfall. Die Signalthöhe darf hierbei nicht beachtet werden, da sie von der in das Gefäß eingefüllten Probenmenge abhängig ist. Die dargestellten Verläufe beruhen auf der Mittelung über jeweils 5 Messungen.

Das Inset rechts oben in Abbildung 37 zeigt ca. 10 Sekunden nach Öffnung der Probenzufuhr eine erste Signalspitze. Diese Spitze ist auf das Absaugen des gesamten, mit gasförmigen Toluol angereicherten Headspace-Volumens über dem flüssigen Toluol zurückzuführen. Die integrierte Signalfläche unter dem Peak ist abhängig vom Sättigungsgrad des Gasraumes über der Toluolprobe. Für diese Untersuchungen ist allerdings einzig und allein die Signalform bzw. die zeitliche Dauer der Spitze von Interesse. Schon hier zeigt sich, dass es durch den Einsatz von Filtermodulen zu zeitlichen Verwischungen des Signalverlaufs kommt. Während der Peak bei Verzicht auf jegliche Filter nur ca. 4 sec dauert und sein Maximum schon 11 sec nach Öffnung der Probenzufuhr erreicht hat, bewirken die Filtermodule eine Verschiebung des Maximums um 1 bis 4 sec und eine Verlängerung der Peakdauer auf bis zu 10 sec. Diesem anfänglichen Peak folgt eine Phase mit kontinuierlich ansteigenden Signalverlauf, der nach ca. 30 sec beendet ist. Diese 30 Sekunden korrelieren mit der Dauer der Probenzufuhr. Der kontinuierliche Anstieg ist Folge des

Versuchsaufbau. Die Toluolprobe befindet sich in einem geschlossenen Zylinder, der zum Anschluss an die Probennahme mit einem gasdichten Kugelschliff versehen ist. Dies führt zum Aufbau eines leicht steigenden Unterdrucks im Probengefäß. Durch den Unterdruck wird zum einen die Verdampfung von Toluol (Verschiebung des Gleichgewichts) angekurbelt, zum anderen nimmt der Anteil an Umgebungsluft ab, was eine Konzentrationserhöhung von Toluol bedeutet. Beim Abnehmen des Probengefäßes wird der Unterdruck wieder abgebaut. Es kommt zu einer Art Venturi-Effekt und daraus resultierend zu einem erneuten Peak bei Unterbrechung der Probenzufuhr. Dieser Zeitabschnitt ist Bestandteil des Hauptdiagramms der Abbildung 37. Wieder zeigt sich das gleiche Bild wie bei Messbeginn. Die Länge der Transferline (hier ca. 2,5m) führt zu einer Verzögerung von ca. 10 sec. Je nach Filtertyp wird das Maximum um 1 bis 4 sec gegenüber dem ohne Filter verschoben. Die Gesamtbreite des Signalmaximums steigt auf bis zu 15 sec. Das beste Zeitverhalten besitzt zwar der tottraumoptimierte Volumenfilter, doch sind die Unterschiede zwischen Volumenfilter und Zyklon bei den meisten Anwendungen unerheblich.

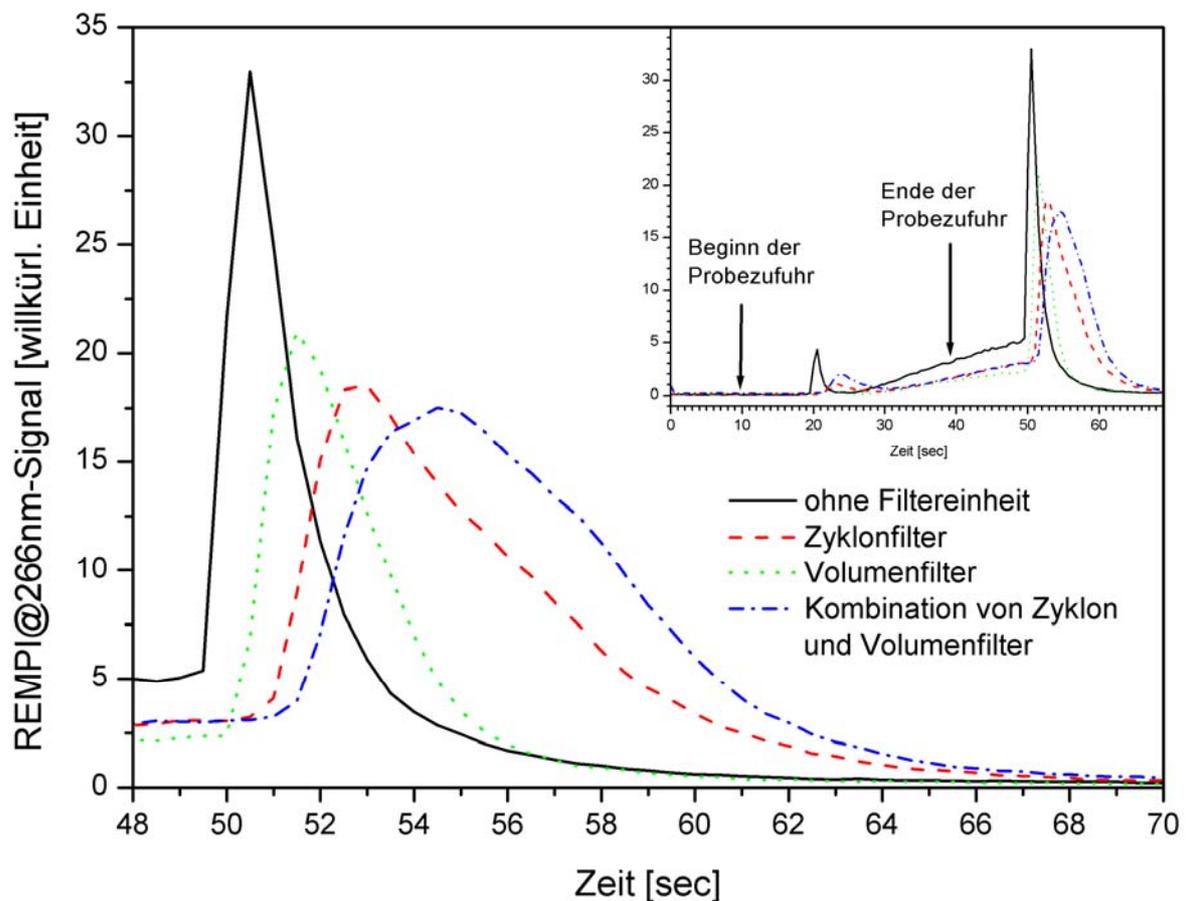


Abbildung 37: Signalbeeinflussung durch Verwendung unterschiedlicher Filtertypen. Verglichen wird die zeitliche Signalantwort auf eine 30 Sekunden lange Toluolzuführung.

Die Verwendung von Filtern bedeutet immer eine verminderte zeitliche Auflösung und folglich den Verlust an Information über die Dynamik des Prozesses. Die Verschlechterungen halten sich

jedoch in Grenzen, berücksichtigt man die Tatsache, dass zur Röstprozessüberwachung vor allem sich vergleichsweise langsam verändernde Signale herangezogen werden.

Sehr kleine Staubteilchen (mit einem Durchmesser unter  $10\ \mu\text{m}$ ) können nicht mehr allein durch die Schwer- bzw. Fliehkraft abgeschieden werden. Deshalb sollte jeder Zyklon mit einem Flächen- oder Volumenfilter gekoppelt werden. Dadurch wird eine effiziente und langlebige Filterkombination erreicht. Aus obiger Gleichung ergibt sich, dass alternativ auch eine Abscheidung sehr kleiner Teilchen bei hoher Eintrittsgeschwindigkeit, bei langer Zyklonbauart und eventueller Aufteilung des Volumenstromes auf mehrere kleinere Zykclone (Zyklonbatterie oder Multizyklon) erreicht werden kann. Für industrielle Einsätze bietet sich jedoch vor allem eine Kombination von Zyklonfilter und nachgeschaltetem Volumenfilter an, da so eine deutliche Verlängerung der Filterlebensdauer bei nur geringem Informationsverlust erreicht wird. Sollen hochdynamische Prozesse – z.B. Bildungswege oder Reaktionsdynamik – in grundlagenorientierten Experimenten untersucht werden, kann auf einen Miniaturzyklonfilter verzichtet und auf einen tottraumoptimierten Flächen- oder Volumenfilter zurückgegriffen werden, da hier die Filterlebensdauer von untergeordneter Bedeutung ist.

Wegen der beengten Platzverhältnisse an den industriellen Röstern (Aufbau der Probennahme erlaubte keine nach unten wegstehenden Teile; siehe auch Abbildung 100) konnten jedoch noch keine weiteren praktischen Erfahrungen in der Probennahme für die Online-Laser-Massenspektrometrie gesammelt werden.

Statt dessen kam der Zyklonfilter in der Probennahme für Aerolmessungen (siehe die Arbeiten von Ferge Th. und Maguhn J.) zum Einsatz. Abbildung 36 zeigt durch die Ablagerungen von Verbrennungsrückständen an der Zykloninnenwand den Verlauf des Gasstroms. Bei genauerem Studium der Spuren stellt man fest, dass der Verlauf nur teilweise spiralförmig ist. Gegenüber des Gaseintritts kommt es eindeutig zu chaotischen Wirbeln. Dies macht deutlich, dass diese erste Version eines Miniaturzyklons aus Glas Schwachstellen aufweist und verbesserungswürdig ist. Für eine nächste Generation eines Miniaturzyklons werden darum folgende Verbesserungen vorgeschlagen:

1. Es sollte darauf geachtet werden, dass der Gaseintritt möglichst an der Oberkante des Zyklons liegt.
2. Der Gaseintritt sollte parallel zum „Deckel“ des Zyklons verlaufen. Er sollte so gestaltet sein, dass er die Entstehung des Zyklonwirbels begünstigt.
3. Im Gegensatz zur ersten Version (siehe Abbildung 36) sollte eine Krümmung in der Gaszuführung vermieden werden. Dies führt zu unnötigen Turbulenzen und kann so den Strömungsverlauf im Zyklon negativ beeinflussen. Besser ist es den Gasaustritt in einem Bogen mit der weiteren Probennahme zu verbinden.

4. Die Öffnung zur Catchbox (Sammelbehälter) sollte etwas größer als der Tauchrohr-Innendurchmesser ausfallen, damit Staubpartikel nicht einfach mit dem Aufwärtssog im Tauchrohr nach oben mitgerissen werden können.
5. Die Catchbox muss erheblich größer dimensioniert werden als dies in der ersten Version geschehen ist. Der Zyklonwirbel soll in die Catchbox gelangen können, um hier seine Staubfracht auch ablagern zu können. Das Ablagern des Staubs kann nur funktionieren, wenn der Wirbel in einem großen Raum an Kraft verliert. Andererseits soll durch eine großzügige Dimensionierung vermieden werden, dass der Zyklonwirbel abgelagerten Staub aus der Catchbox wieder mitreißen kann.
6. In Zyklonen für große Volumenströme wird oft eine flache kegelförmige Einlage am Catchbox-Eingang eingebaut. Dieser Kegel hat mehrere Zielsetzungen. Zum einen soll er den Zyklon abstützen, um ein tiefes Eindringen in die Catchbox zu vermeiden. Er soll außerdem dem Wirbel vor dem Eindringen Kraft nehmen. Weiterhin begünstigt er bei richtiger Anordnung die symmetrische Ausbildung der Zyklonströmung um das Tauchrohr. Ob so ein Stützkegel auch in einem Miniaturzyklon Verbesserungen bringt, ist unklar.
7. Da sich das birnenförmige Tauchrohr als fertigungstechnisch nicht einfach herausstellte und da die Effizienz nicht gesichert ist, sollte wieder auf die konventionelle Zyklonform (außen konisch verengt, Tauchrohr mit einheitlichem Durchmesser) zurückgegriffen werden.

Als bestens geeignet für die Online-Probennahme bei der Kaffeeröstung, ergibt sich aus der Theorie ein Zyklon mit folgenden Abmessungen.

- Höhe: 100 mm
- Rohrdurchmesser Gaszuführung: 9 mm
- Tauchrohrdurchmesser: 6 mm
- Tauchrohlänge: 6,6 mm
- Zyklonaußendurchmesser: 22 mm  
(plus Wandstärken von Tauchrohr und Zyklon)
- Catchbox-Öffnung: < 6 mm  
(plus Wandstärke des Tauchrohrs)

Zur Dimensionierung wurde ein Gasfluss von  $0,09 \text{ m}^3/\text{h}$  und eine Gastemperatur von ca.  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  angenommen. Der durch den Zyklon verursachte Druckverlust in der Probennahme beträgt dabei nur ca.  $0,03 \text{ mbar}$ . Abbildung 38 zeigt nochmals alle relevanten Maße und verdeutlicht graphisch die geforderten Verbesserungen.

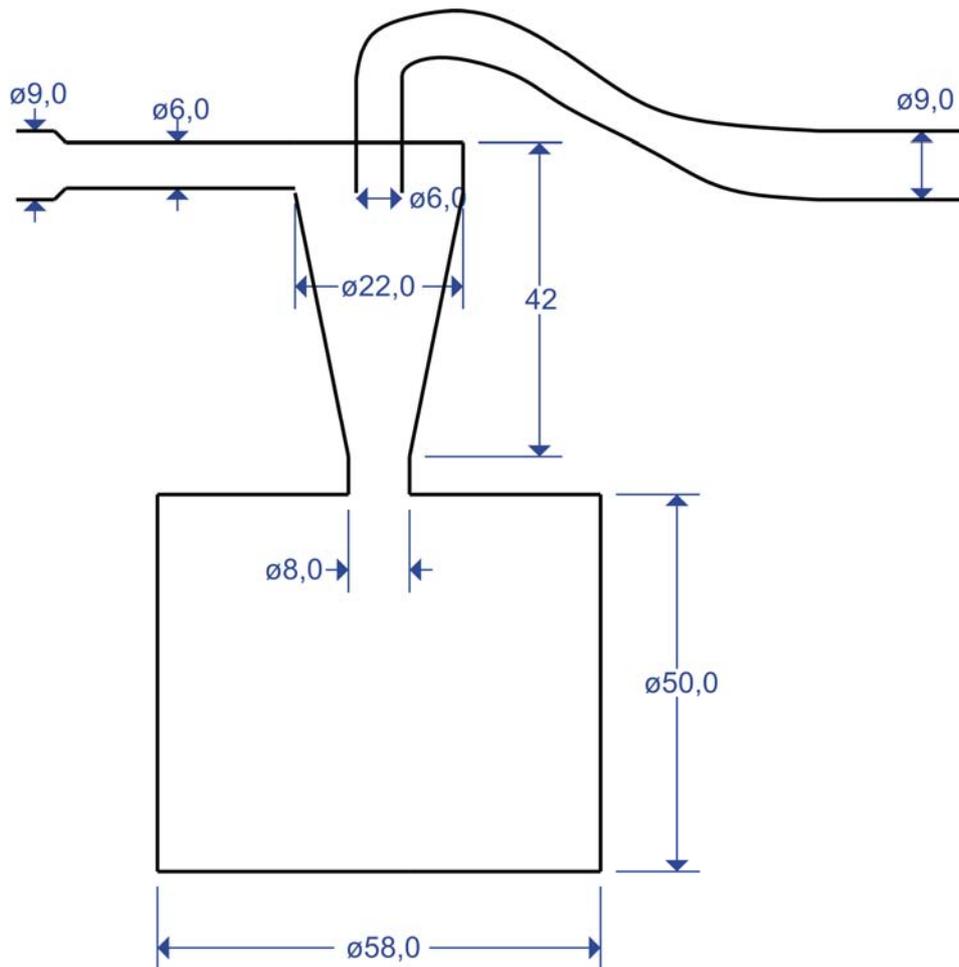


Abbildung 38: Vorschlag für einen Miniaturzyklon zur Heißgas-Staubabscheidung, der auf einen typischen Gasfluss von 1,5 l/min konzipiert ist. Die Grenzkorngröße beträgt etwa 3  $\mu\text{m}$ .

Abbildung 39 zeigt die theoretische Abscheidekurve eines Zyklons mit oben vorgeschlagenen Massen. Zusätzlich sind das Grenzkorn (kleinstes theoretisch abscheidbares Partikel) sowie die Größen für zweifachen und dreifachen Grenzkorndurchmesser angegeben.

Um zu verdeutlichen in welche Weise verschiedene Dimensionsänderungen das Abscheideverhalten des Zyklons verändern, soll nachfolgend kurz auf die Änderung zentraler Größen wie Gasfluss, Tauchrohrdurchmesser und Zyklonhöhe bei gleichbleibender Tauchrohlänge eingegangen werden.

Wird der Gasfluss von 0,09 m<sup>3</sup>/h (=1,5 l/min) auf 0,9 m<sup>3</sup>/h erhöht, so verbessert sich die Abscheidung auf eine Grenzkorngröße von ca. 1  $\mu\text{m}$  (vorher ca. 3,14  $\mu\text{m}$ ). Allerdings geht damit auch eine Erhöhung des Druckverlustes im Zyklon von 0,04 mbar auf 4,1 mbar einher. Ein größerer Durchfluss verbessert also bei gleichbleibender Geometrie die Abscheidecharakteristik. Allerdings steigt auch der Druckverlust überproportional an.

Eine Halbierung des Tauchrohrdurchmesser von 6 mm auf 3 mm bedeutet eine Verschiebung des Grenzkorndurchmessers von 3,14  $\mu\text{m}$  auf 1,13  $\mu\text{m}$ . Der Druckverlust erhöht sich dabei von

0,04 mbar auf 4,1 mbar. Das bedeutet, dass die Halbierung des Tauchrohrdurchmessers fast die gleiche Wirkung auf das Abscheideverhalten hat, wie die Verzehnfachung des Durchflusses. Gleichzeitig wird durch die Halbierung des Tauchrohrdurchmessers eine Verzehnfachung des Druckverlustes (bei Verzehnfachung des Durchflusses: Verhundertfachung des Druckverlustes!!!) bewirkt.

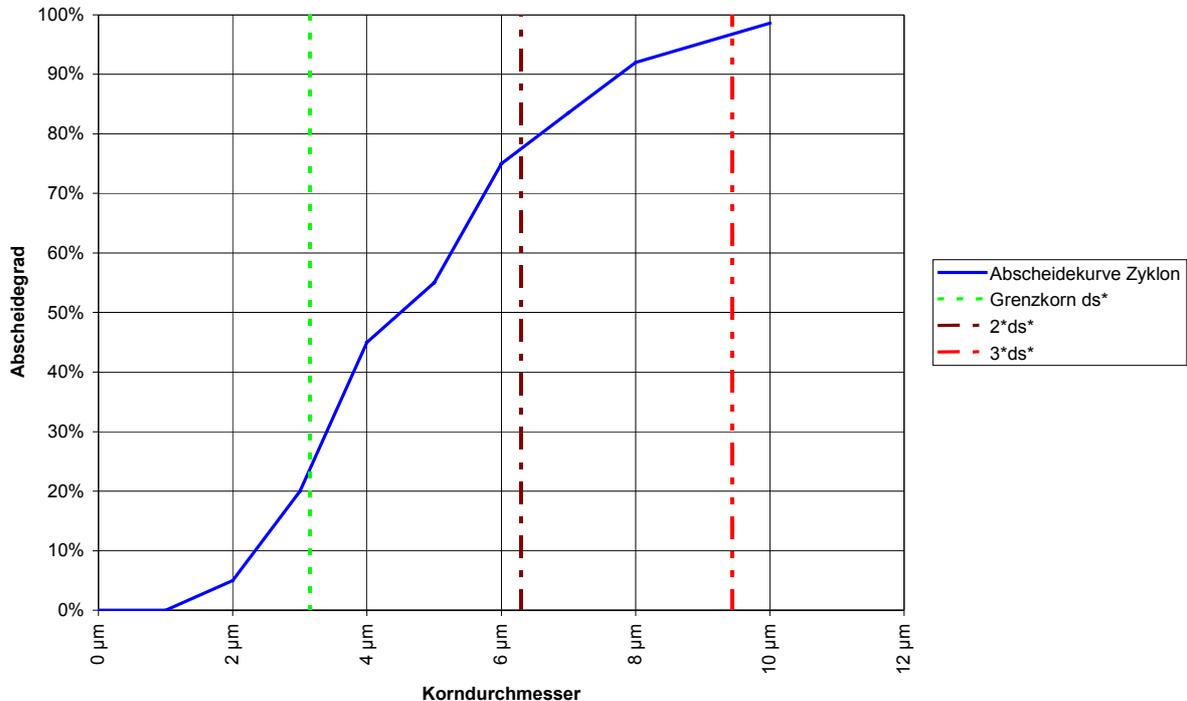


Abbildung 39: Abscheidekurve für einen Heißgas-Zyklon zur Partikelabscheidung in der Probennahme. Die Berechnungen beziehen sich auf die oben vorgeschlagenen Maße für einen Probennahme-Zyklon.

Die Änderung der Zyklonhöhe bei gleichbleibender Tauchrohrlänge hat dagegen nur geringen Einfluss. Vergrößert man z.B. die Zyklonhöhe von 42 mm auf 100 mm, so verbessert sich die Grenzkorngröße gerade mal von 3,14 µm auf 2,84 µm. Der Druckverlust verbessert sich geringfügig von 0,04 mbar auf 0,03 mbar.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Veränderung des Tauchrohrdurchmessers den größten Einfluss auf die Abscheidecharakteristik hat. Eine Verringerung des Durchmessers verbessert das Abscheideverhalten. Ebenso verbessert in gewissen Grenzen die Vergrößerung des Abstandes zwischen Zyklonboden und Tauchrohr die Abscheidung. Außerdem gilt: Je niedriger der Durchfluss, desto schlechter die Abscheidung. Bei all dem darf nicht vernachlässigt werden, dass jede Änderung der Zyklongeometrie (und des Gasflusses) auch eine Änderung des Druckverlustes im Zyklon bewirkt. Da in den meisten Röstern Unterdruck herrscht (wie in vielen großtechnischen Prozessanlagen), sollte der Aspekt des vergrößerten Druckverlustes in der Probennahme nicht unterschätzt werden. Viele kommerzielle Probennahmepumpen stoßen hier an die Grenzen ihrer

Leistungsfähigkeit. Dies kann zu Signalverlust bei der Probenanalyse oder zum Verlust zur Verfälschung bei hoch zeitaufgelösten Analysen führen.

#### 4.1.2 *Einlasstechniken*

Durch Verwendung unterschiedlicher Einlasstechniken kann im Falle der resonanten Mehrphotonen-Ionisation (REMPI) Einfluss auf die Selektivität im Ionisationsprozess genommen werden. Bei der resonanten Mehrphotonen-Ionisation werden im Ionisationsschritt UV-spektroskopische Eigenschaften der jeweiligen Verbindung ausgenutzt. Genauer gesagt, sind angeregte Zustände der Schlüssel zur Selektivität (siehe Abbildung 20). Will man die Selektivität weiter steigern, so muss die Energiebreite der angeregten Zustände verringert werden. Daraus folgend muss dann die eingestrahlte Photonenenergie (= Wellenlänge) exakt der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregten Zustand entsprechen. Ausschlaggebend für die „Energiebreite“ der angeregten Zustände ist die Temperatur des Analysegas. Die Temperatur des Analysegas und damit die Anregung der inneren Freiheitsgrade kann mit Hilfe verschiedener Einlasstechniken variiert werden. Es sei hier nochmals erwähnt, dass diese Betrachtungen nur für die resonante Mehrphotonen-Ionisation (Kapitel 3.1.1) eine Rolle spielen. Bei der Einphotonen-Ionisation (Kapitel 3.1.2) und der chemischen Ionisation (Kapitel 3.1.4) hat die Einlasstechnik keinerlei Einfluss auf die Selektivität des Ionisationsprozesses. Da im Rahmen dieser Promotionsarbeit auch Grundlagenarbeiten im Bereich der Einlasstechnik durchgeführt wurden, sollen nachfolgend verschiedene Techniken und Weiterentwicklungen kurz vorgestellt werden, auch wenn sie in den Versuchen zur Kaffeeröstung bisher nicht zur Anwendung kamen.

##### 4.1.2.1 *Effusiver Gasstrahl*

Strömt das Analysengas mit geringer Druckdifferenz durch eine Öffnung ins Vakuum, so bildet sich ein effusiver Molekularstrahl aus. Für die Winkelabhängigkeit eines effusiven Molekularstrahls mit einer Blende als Austrittsöffnung gilt die Kosinusverteilung [123]. Bei einer Austrittsöffnung am Ende einer Kapillare tritt dagegen eine Bündelung des Molekularstrahls auf die Strahlachse auf [123]. Der Druckabfall in der Kapillare findet kontinuierlich statt, d.h. durch die Austrittsöffnung greift das Vakuum in die Probenzuführung hinein. Bei effusiven Molekularstrahlen findet beim Übergang ins Vakuum keine schlagartige Entspannung des Gases in einer Düse und somit auch keine adiabatische Abkühlung statt. Unterhalb der Kapillaröffnung können daher Stöße und Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen vernachlässigt werden. Die Gaskichte ist hier bereits relativ gering. Typische Gaskonzentrationen im Molekularstrahl unter der Kapillaröffnung liegen bei bis zu  $10^{14}$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$  [101].

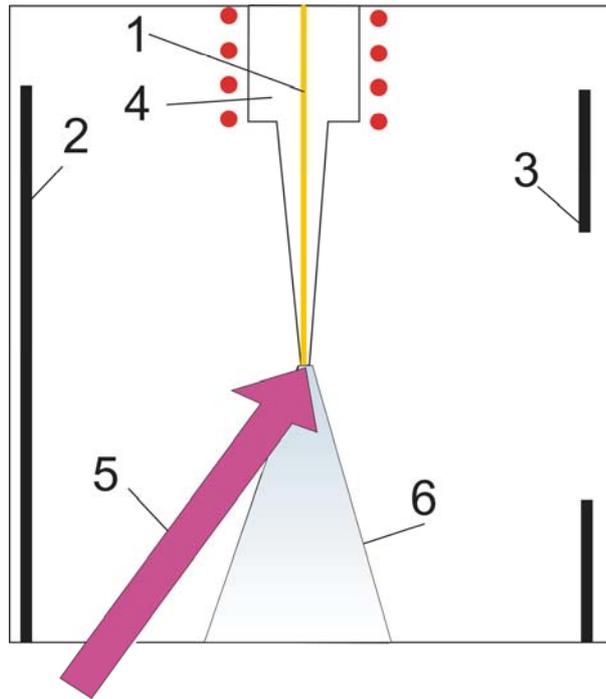


Abbildung 40: Effusives Einlasssystem [57] für ein REMPI-TOFMS-Instrument. Über eine Quarzglaskapillare **1** wird die Probe an den Ionisationsort im Zentrum der Ionenquelle transportiert. Der Metallkonus **4** ist beheizt und kann auf das geeignete Potential zwischen den Blenden **2**, **3** der Ionenquelle gelegt werden. Direkt unterhalb der Metallnadel kreuzt der Laserstrahl **5** für die Ionisation den effusiven Molekularstrahl **6**.

Für lasermassenspektrometrische Anwendungen hat sich die Probenzuführung über eine Kapillare bewährt [62, 124]. Aufgrund dieser Probenzuführung kann für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau mit einem gerichteten Molekularstrahl gerechnet werden [123]. Der Aufbau des Einlasssystems, wie er für die online-Messungen bei Röstprozessgasen verwendet wurde, ist in Abbildung 40 dargestellt. Die Probenzuführung erfolgt über eine beheizbare Quarzglaskapillare **1** mit typischem Innendurchmesser von 250  $\mu\text{m}$ . Durch die Heizbarkeit und inerte Quarzoberflächen werden Kondensations- und Memory-Effekte schwer flüchtiger Substanzen in der Kapillare vermieden. Die Kapillare ragt direkt in die Mitte der Ionenquelle des Flugzeit-Massenspektrometers hinein. Die beiden parallelen Platten **2** und **3** stellen die Abstoßelektrode (Repeller) bzw. Abzugsblende der TOFMS-Ionenquelle dar. Die Metallführung der Kapillare **4** kann bis an den Rand der Ionenquelle geheizt werden und ist in der Ionenquelle konisch ausgeführt, um maximale Wärmeleitung bei minimaler Feldstörung zu gewährleisten. Beim effusiven Einlass kann das Gas ohne Verdünnung direkt eingelassen werden. Die Ionisation kann direkt unter der Kapillare im Bereich maximaler Konzentration des Analyten erfolgen. Der Laserstrahl **5** kreuzt dazu den Molekularstrahl **6** direkt unter der Nadel. Der effusive Gaseinlass ist sehr robust und zuverlässig, da der Aufbau ohne bewegliche Teile realisiert ist. Dies macht diesen Einlasstyp ideal für Feldmessungen.

Wird das Probengas über eine Kapillare effusiv in die Laserionenquelle geleitet, so weisen die Moleküle im Molekularstrahl die Temperatur des Einlasssystems auf. UV-spektroskopische

Übergänge organischer Moleküle in der Gasphase sind bei Raum- oder höherer Temperatur durch Anregungen inneren Freiheitsgrade (Rotation, Schwingungen) stark energieverbreitert. Dies kann bei Multikomponenten-Gemischen zu spektralen Überlagerungen führen. Trotzdem ist mit einem effusiven Einlass bereits eine recht hohe optische Selektivität erreichbar, die häufig eine Ionisation ähnlicher Verbindungen mit einer Laserwellenlänge erlaubt ("substanzklassenselektive Ionisation", [58]).

#### 4.1.2.2 Überschall-Molekularstrahl

Ein Überschall-Molekularstrahl oder Jet bildet sich aus, wenn Gas aus einem Bereich mit hohem Vordruck über eine Düse ins Vakuum expandiert. An der Düsenöffnung findet die Druckreduzierung vom Vordruck  $p_0$  auf den Vakuumdruck  $p_1$  statt. Dadurch kommt es zu einer adiabatischen Expansion, die zu einer Kühlung gemäß  $T_1/T_0 = (p_1/p_0)^{(\gamma-1)/\gamma}$  führt. Dabei sind  $T_0$  die Temperatur im Reservoir und  $T_1$  die Temperatur im Gasstrahl. Der Faktor  $\gamma$  ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen ( $\gamma = C_p/C_v$ ). Durch die Expansion des Gases durch die Düse in das Vakuum wird die ungerichtete thermische Bewegung der Moleküle in eine gerichtete Bewegung transformiert. Dies führt zu einer schmalen Geschwindigkeitsverteilung (d.h. einer Kühlung der Translationsfreiheitsgrade). Warme Moleküle, d.h. die Moleküle mit angeregten intramolekularen Vibrations- und Rotationsfreiheitsgraden, koppeln über intermolekulare Stöße an diesen Kühlungsprozess an. Eine weitergehende Diskussion der Kühlung in Überschall-Molekularstrahlen sowie ein historischer Überblick über die Einführung der Technik in Spektroskopie und Massenspektrometrie findet sich in der Literatur [125-127]. Durch die Kühlung der Analytmoleküle werden sehr scharfe strukturierte UV-Spektren erhalten, die eine sehr hohe optische Selektivität erlauben. Häufig können sogar isomere Verbindungen diskriminiert werden.

Da die Vakuumapparaturen spektroskopischer und analytischer Instrumente im allgemeinen nur einen beschränkten Gaseinlass zulassen und der Gasfluss für die Ausbildung eines kontinuierlichen Überschall-Molekularstrahls mit konventionellen Düsen sehr hoch ist, werden meist gepulste Ventile für die Erzeugung kurzer Überschall-Molekularstrahlpulse eingesetzt (siehe z.B. [64, 72, 75, 86, 128, 129]). Da die wärmeren Moleküle eine höhere transversale Geschwindigkeitskomponente haben - sich also im äußeren Bereich des Gasstrahls befinden, wird für spektroskopische Anwendungen der kältere Kernstrahl häufig etwa 10 – 20 mm unterhalb der Düse durch eine kegelförmig ausgezogene Lochblende, den sog. Skimmer, abgeschält [78, 85]. Die REMPI-Ionisation der Moleküle erfolgt dann 50 – 70 mm unterhalb der Skimmerebene in der TOFMS-Ionenquelle. Aufgrund des näherungsweise kegelförmigen Profils des Überschall-Molekularstrahls nimmt die Teilchendichte quadratisch mit dem Abstand zur Düse ab. Um für analytische Anwendungen die Teilchendichte am Ionisationsort zu erhöhen und damit die Empfindlichkeit zu verbessern, kann der Skimmer weggelassen und die Ionisation möglichst nahe an der Düsenöffnung durchgeführt werden (free-jet-Aufbau) [68, 69]. Hierzu ist eine Untersuchung der Eigenschaften (Temperatur, Ionen-Molekül-Reaktionen, Expansionsgeometrie) des Molekularstrahls in der Nähe der Düse nötig, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde.

Die Messung der Temperatur von Molekülen kann über eine Analyse der Rotationskontur erfolgen [61, 98, 130].

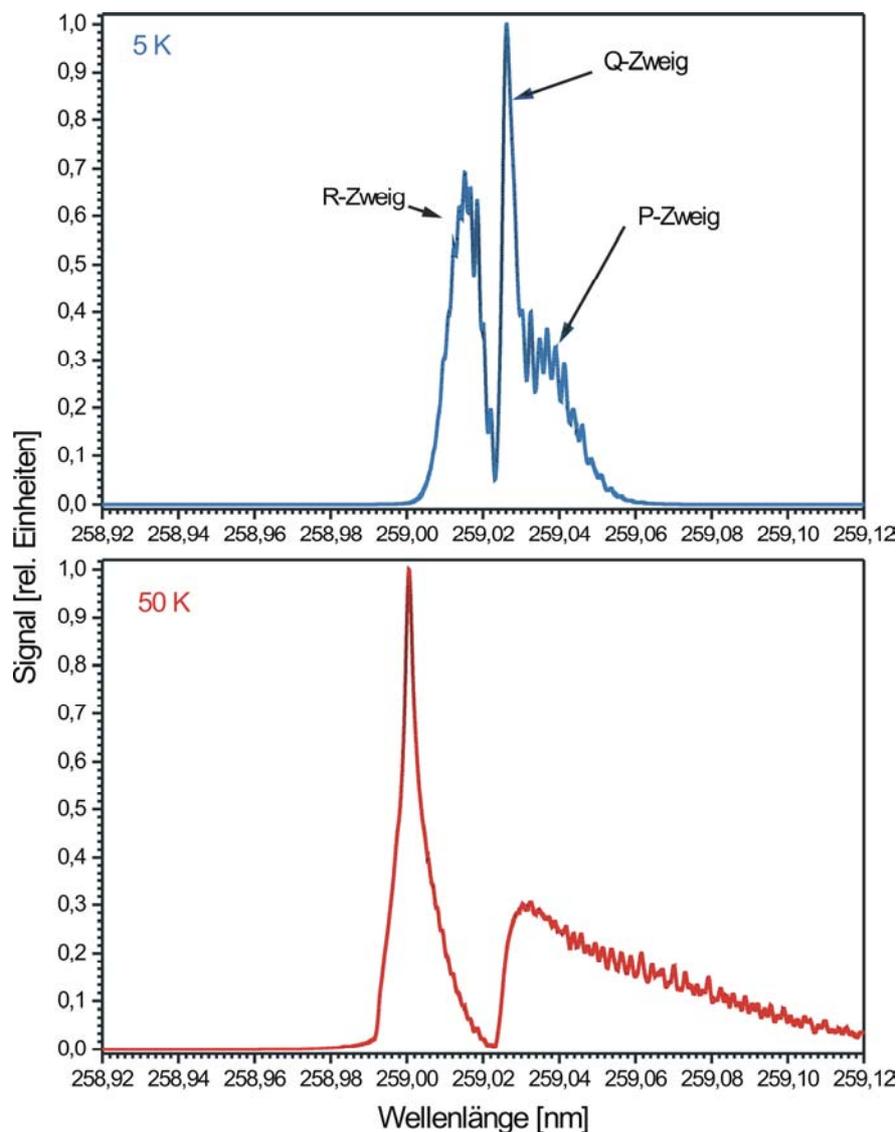


Abbildung 41: Simulation der  $\nu_{6_0^1}$ -Bande von Benzol bei 5 K und 50 K, aus [59, 61]. Bei 5 K sind die Maxima von R-, Q- und P-Zweig deutlich getrennt und die Rotationskontur ist schmal, bei 50 K kann das Maximum des Q-Zweigs nicht mehr deutlich aufgelöst werden, und die Rotationskontur ist breit.

Abhängig von der Besetzung der Rotationszustände verschieben sich die Maxima der Rotationskontur einer Schwingungsmode. Durch den Vergleich der numerischen Simulation der Rotationskontur mit der experimentell gemessenen kann die Rotationstemperatur ermittelt werden. Abbildung 41 zeigt beispielhaft die Simulation der Rotationskonturen der  $\nu_{6_0^1}$ -Bande des  $S_1$ -Zustands von Benzol für 5 K (oben) und 50 K (unten). Als gutes Kriterium zur Temperaturbestimmung aus gemessenen Benzol-Rotationskonturen hat sich der Abstand von R- und Q-Zweig erwiesen [61]. Der Abstand von R- und Q-Zweig für Rotationstemperaturen von 0,1 K bis 70 K nach den Simulationsrechnungen ist in Abbildung 42 dargestellt.

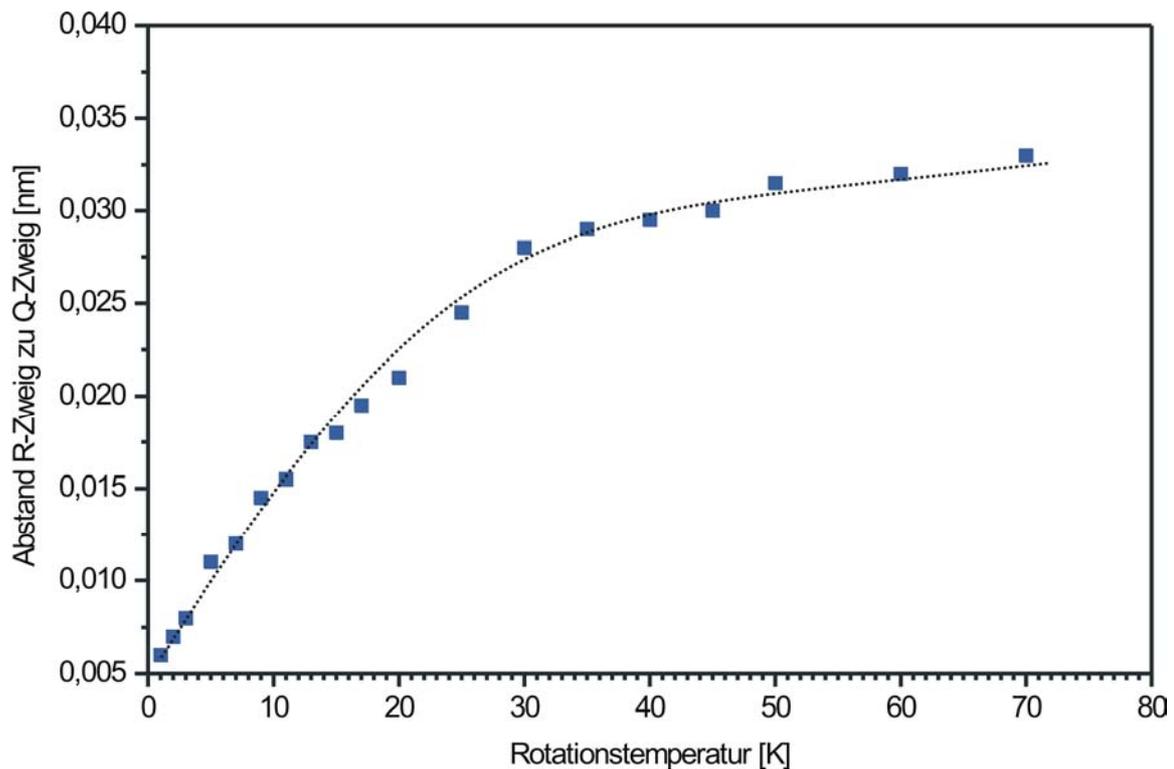


Abbildung 42: Abstand von R- u. Q-Zweig als Funktion der Temperatur nach Simulationsrechnungen, aus [59, 61]. Der Abstand von R- und Q-Zweig eignet sich als Maß für die Rotationstemperatur. Durch Vergleich der berechneten Abstände mit den experimentell erhaltenen Daten kann die Rotationstemperatur für den jeweiligen Aufbau bestimmt werden.

Da aufgrund der Ausbreitungscharakteristik des Molekularstrahls die Dichte proportional zum Quadrat des Abstands von der Düse abnimmt, wäre unter diesem Gesichtspunkt eine Ionisation direkt unter der Düse ideal. Bei kontinuierlichen effusiven Molekularstrahlen wird dieses auch durchgeführt [57]. Für den konventionellen Überschall-Molekularstrahl Aufbau mit einem gepulsten Ventil scheidet dies zunächst an der Ventilgröße. Die gepulsten Ventile lassen sich nicht direkt in der Ionenquelle betreiben, ohne das Abzugsfeld erheblich zu stören, außer beim sog. inline-Aufbau [131], der aber den Nachteil hat, dass die Expansion direkt in das Massenspektrometer zielt (führt zu starker Belastung des Vakuumsystems und evtl. zu Druckverbreiterung der Massenspektren). Die geringsten Entfernungen zwischen der Düse und dem Ionisationsort im Zentrum der Ionenquelle, die derzeit mit free-jet-Überschall-Molekularstrahleinlasssystemen erreicht werden, beträgt 20 - 30 mm [68, 69].

Verwendet man das komplexere Überschall-Molekularstrahleinlassverfahren (Jet) so ist eine hohe Selektivität auch innerhalb eines Ensembles sehr ähnlicher Verbindungen (z.B. Isomere) möglich [64, 85, 86]. Expandiert man das Probengas durch eine Mikrodüse in das Vakuum des Massenspektrometers so werden die Analytmoleküle sehr stark abgekühlt [132]. Die Moleküle liegen im sich ausbildenden Überschall-Molekularstrahl (Jet) isoliert, kalt sowie in der Gasphase vor und zeigen unter diesen Bedingungen, zumindest in einem Teil des UV-VIS-Spektralbereiches, ein sehr fein strukturiertes Spektrum, das sozusagen einen molekülspezifischen "spektroskopischen

Fingerabdruck" darstellt. Solche charakteristischen Banden können für eine ultrasensitive Ionisation mit REMPI genutzt werden.

#### 4.1.2.3 *Kontinuierlich arbeitende Miniaturdüse*

Überschall-Molekularstrahleinlasssysteme erlauben – wie oben beschrieben – eine Abkühlung des Analysengases durch adiabatische Expansion ins Vakuum. Nachteilig ist jedoch, dass bei herkömmlichen Systemen die Expansion entweder relativ weit entfernt vom Ort der Ionisation erfolgen muss oder die Ionen in die Abzugsregion des TOFMS hinein driften müssen [69]. Da die Dichte des Expansionsgasstrahls (und damit die erreichbare Ionenausbeute) mit dem Quadrat des Abstands von der Expansionsdüse abnimmt, ist die erreichbare Empfindlichkeit limitiert. Effusive Molekularstrahl-Einlasssysteme erlauben zwar keine Abkühlung der Probe, können allerdings, wie oben beschrieben, derart aufgebaut werden, dass über eine metallische Nadel, die in das Zentrum der Ionenquelle führt, das Gas direkt an den Ionisationsort geführt wird.

Mit den hier vorgestellten neuen Mikrojet-Kapillardüseneinlasssystemen kann die Überschall-Molekularstrahlexpansion analog zum effusiven Kapillareinlasssystem direkt in die Ionenquelle gelegt werden [133, 134]. Mikrojet-Kapillardüseneinlasssysteme bestehen aus einer Kapillare, die am Ende eine sehr feine Mikrodüse aufweist (zur Herstellung der Düsen siehe [98, 133, 134]). Die Düse wirkt dabei als Restriktor, so dass der kontinuierliche Gasfluss (cw) in die Ionisationskammer in etwa dem eines kontinuierlichen effusiven Einlasses entspricht (1–50 ml/min). Die Expansion über die Restriktion ins Vakuum führt zur Ausbildung eines kontinuierlichen Überschall-Molekularstrahls mit adiabatischer Kühlung der Probenmoleküle.

Eine vorteilhafte Ausführung des Mikrojet-Kapillardüseneinlasses ist die Anwendung von Quarzkapillaren, deren in die Ionenquelle gewandtes Ende zu einer Düse geschmolzen ist. Die Quarzglaskapillare mit einem Innendurchmesser von 530  $\mu\text{m}$  weist eine geschmolzene Düse mit einem Innendurchmesser von  $65 \pm 10 \mu\text{m}$  auf. Die sehr glatte Ausgestaltung der geschmolzenen Düsen ist ideal für die Ausbildung einer ungestörten Jet-Expansion. Somit kann auch bei niedrigen Gasflüssen von weniger als 10 ml/min ein kontinuierlicher, gekühlter Jet-Gasstrahl erzeugt werden. Gegenüber einem effusiven Kapillareinlass ist bei dem Mikrojet-Kapillardüseneinlass neben der Kühlung des Probengases die stärkere Ausrichtung des Überschall-Molekularstrahls vorteilhaft, da somit eine bessere Überlappung von Laser und Gasstrahl und damit eine höhere Empfindlichkeit erreicht werden kann. Vorteilhaft ist auch, dass die Kapillare bis zu ihrem unterem Ende gut heizbar ist, eine sehr einfache Bauart ohne bewegliche Teile realisiert werden kann und die Verwendung inerte Materialien (Quarz) einfach zu bewerkstelligen ist. Dies gelingt sehr gut mit der in Abbildung 43 und Abbildung 44 gezeigten Ausführung A der Quarzdüse.

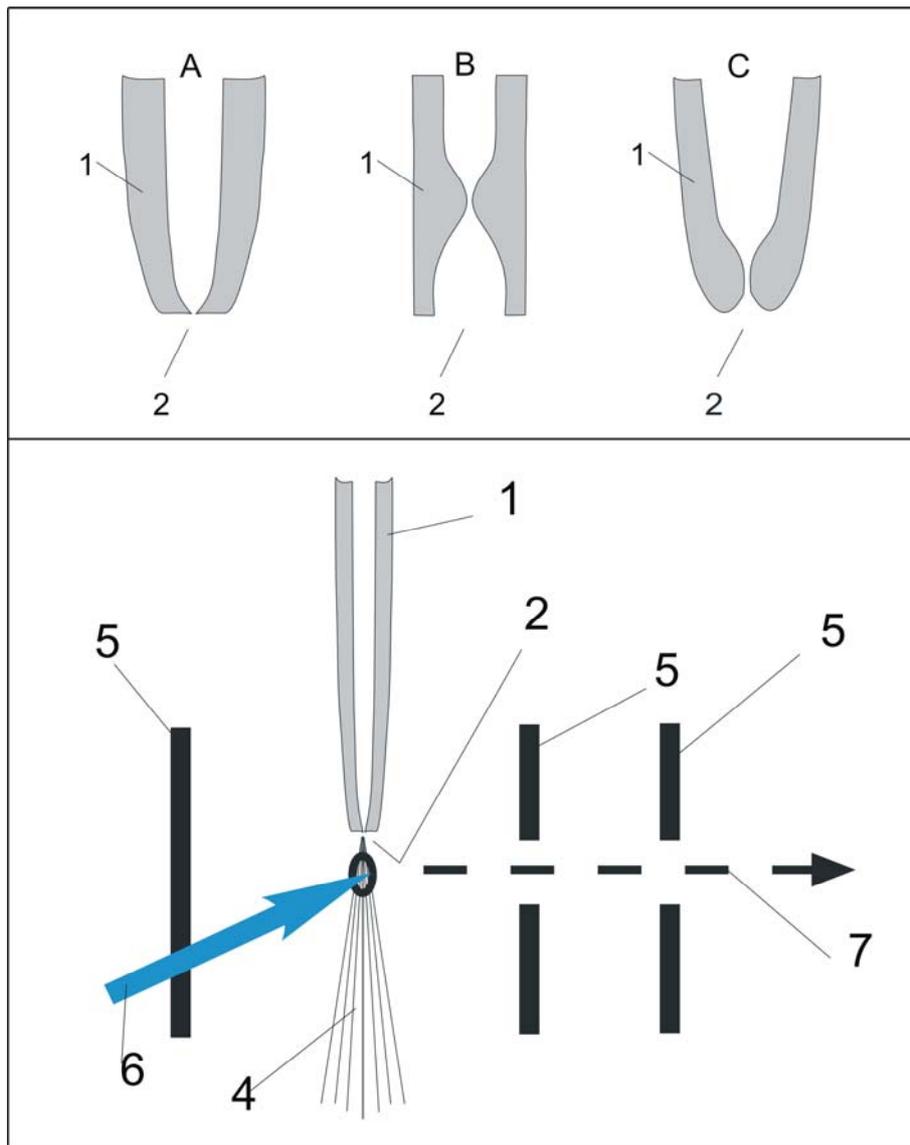


Abbildung 43: oben) Verschiedene Formen A bis C der Düse (2) für die Kapillare (1), aus [133]. Die Düsenform A wird durch Zuschmelzen und vorsichtiges Wiederaufschleifen hergestellt. Die Düsenform B entspricht einer Laval-Düse und kann durch vorsichtiges lokales Aufschmelzen hergestellt werden, während die Düsenform C durch vorsichtiges Anschmelzen der Kapillarenspitze gewonnen wird. unten) Anordnung der Mikrojet-Düsen in der Ionenquelle des TOFMS, aus [133]. Die Spitze der Kapillare (1) ragt zwischen die Elektroden (5) der Ionenquelle. Direkt unterhalb der Düse (2) erfolgt die Einstrahlung des Laserstrahls (6) in den Jet-Gasstrahl (4). Die Ionen werden auf der Trajektorie (7) in das TOFMS abgezogen. Die elektrisch und thermisch leitende Umhüllung der Kapillaren ist nicht dargestellt (siehe dafür auch Abbildung 40).

Eine einfache Methode zur Kühlung des eingelassenen Gases ist neben der Anwendung für REMPI-TOFMS auch für viele andere massenspektrometrische Methoden interessant. Die geringere interne Energie gekühlter Moleküle wirkt sich z.B. häufig durch einen verringerten Fragmentationsgrad im Massenspektrum aus. Der Grad der Jet-Kühlung hängt im allgemeinen vom Abstand zur Düse ab. Die optimale Kühlung wird bei der gepulsten free-jet-Düse erst bei einer Entfernung von 25 Düsendurchmessern unterhalb der Düsenöffnung erreicht. Außerdem ist direkt unterhalb der Düse mit Ionen-Molekül-Reaktionen zu rechnen. Da der Düsendurchmesser des Mikrojet-Kapillardüseneinlasses sehr klein (10  $\mu\text{m}$ -Bereich) und sehr glatt ausgeformt ist, kann die

optimale Kühlung schon im Abstand von deutlich unter 1 mm erreicht werden. Weiterhin kann ab diesem Abstand von nur wenigen Stößen ausgegangen werden (d.h. selektivitätsmindernde Ionen-Molekül-Reaktionen finden nicht statt). Die Ionisation nahe der Düse erlaubt es weiterhin, den Überschall-Molekularstrahl in seiner vollen Breite mit dem Laser zu erfassen (erhöht den duty-cycle).

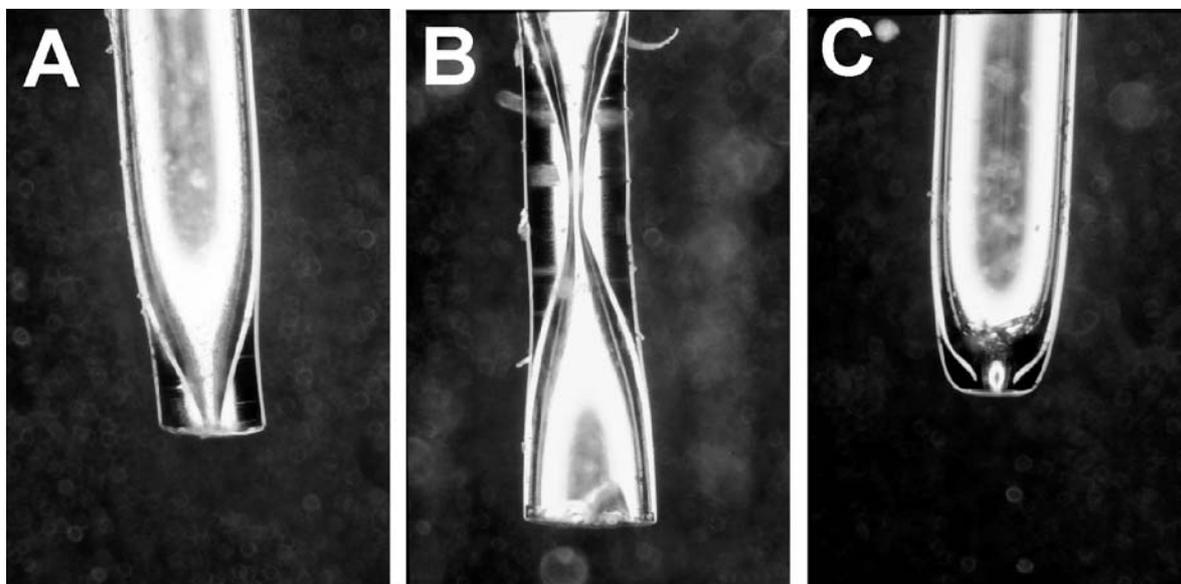


Abbildung 44: Photographien der verschiedenen Formen A bis C der Düse (2) für die Kapillare (1), modifiziert aus [98]. Die schematische Darstellung der Düsenformen sind in Abbildung 43 gezeigt.

Die Abbildung 45 zeigt ein REMPI-Spektrum der Rotationskontur der  $\nu_6$ -Bande des  $S_1$ -Zustands von Benzol, aufgenommen mit einem Mikrojet-Kapillareinlasssystem. Aus dem Spektrum läßt sich eine Rotationstemperatur von 4 K ableiten. Dies zeigt, dass auch mit Gasflüssen von unter 10 ml/min sehr gute Eigenschaften des Überschall-Molekularstrahls erreicht werden können.

Die erreichbare REMPI-Nachweisgrenze hängt direkt von der Dichte des Jet-Gasstrahls und damit vom Einlassfluss ab. Im Fall von kontinuierlichen effusiven oder Mikrojet-Kapillardüsen-einlasssystemen wird aufgrund der Beschränkung der Laserwiederholrate nur ein sehr kleiner Teil des eingelassenen Gasstromes vom Laser erfaßt (kleiner duty-cycle). Insbesondere für kompakte, mobile REMPI-TOFMS-Systeme limitiert die Leistungsfähigkeit des Vakuumpumpensystems den Einlassstrom und damit die erreichbare Empfindlichkeit. Gepulste Einlassventile erlauben eine Synchronisation des Gaseinlasses mit den Laserpulsen und entsprechend dichtere, kurze Gaspulse (höherer duty-cycle). Konventionelle gepulste Einlassventile befinden sich außerhalb der Ionenquelle, also in einem Abstand von 20 mm oder mehr von der Ionisationsregion, um die elektrischen Abzugsfelder nicht zu stören [64, 68, 69, 78, 128], oder der Jet-Gasstrahl wird durch den Repeller geführt und zielt direkt in das Massenspektrometer [131] (kann zu vakuumtechnischen Problemen führen).

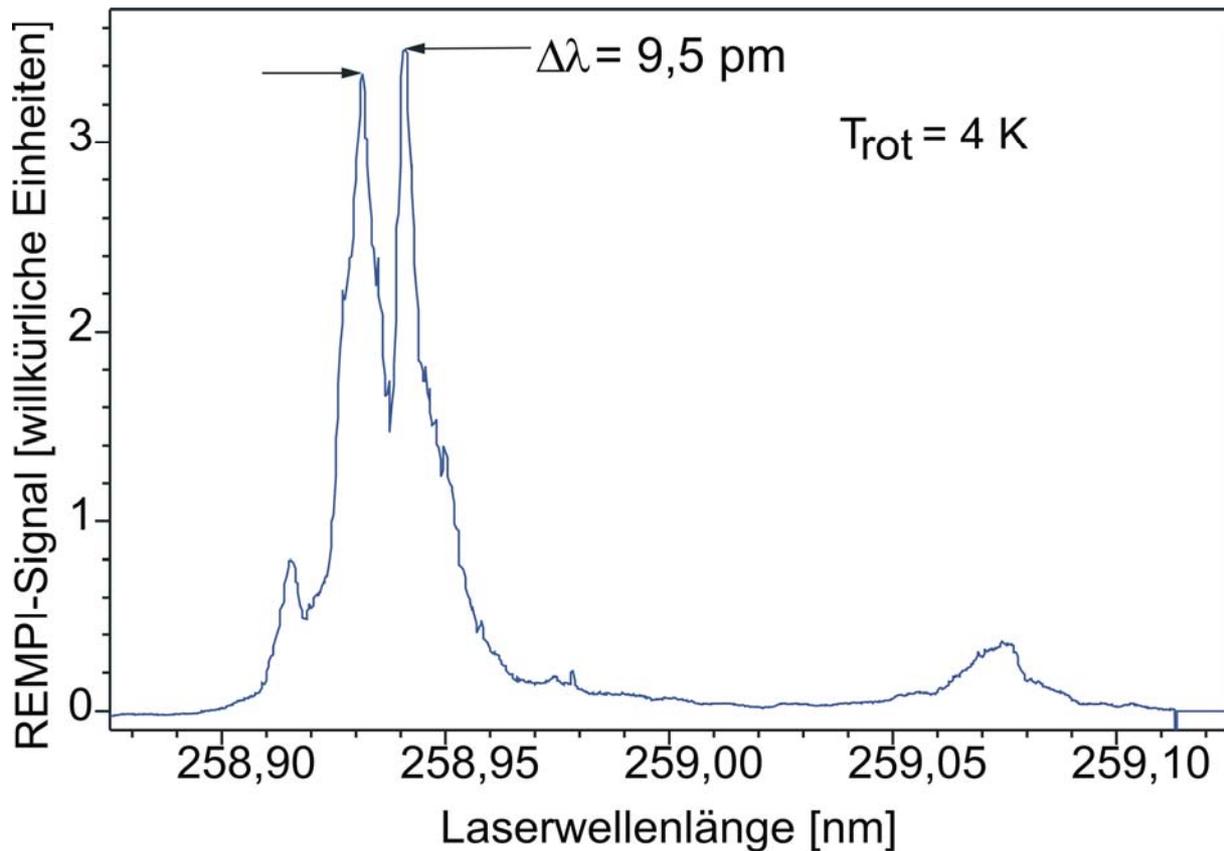


Abbildung 45: REMPI-Spektrum der  $v_6$  im ersten angeregten Singulettzustand von Benzol, aufgenommen mit einem kontinuierlichen Jet-Gaseinlass, wie er in Abbildung 43 dargestellt ist. Aus der Rotationskontur läßt sich die Rotationstemperatur zu ca. 4 K bestimmen, aus [133].

Als Weiterentwicklung der kontinuierlich arbeitenden Miniaturdüse gelang es eine gepulst betriebene Miniaturdüse entsprechend dem Patent von Rohwer und Dorfner [134] herzustellen und zu betreiben. Untersuchungen hierzu wurden im Rahmen einer Diplomarbeit von Hafner [98] durchgeführt. Details hierzu finden sich in [98, 134] und [135]. Es konnten unter Verwendung von Argon als Trägergas Rotationstemperaturen von  $T_{\text{rot}}=2 \text{ K}$  für die  $v_6^1_0$ -Bande von Benzol erreicht werden. Der Vorteil der gepulst betriebenen Miniaturdüsen besteht zum einen darin, dass die Düsenöffnung im Zentrum der Ionenquelle platziert werden kann. Zum anderen wird durch den gepulsten Betrieb das Vakuumsystem des Massenspektrometers weniger belastet. Dies kann dazu genutzt werden, kurze, aber entsprechend dichte Gaspulse eng korreliert zur Ionisationsdauer ( $\approx$ Pulsdauer des Lasers) einzulassen und so sowohl den duty-cycle als auch die Empfindlichkeit zu erhöhen.

## 4.2 Entwicklungen im Bereich der Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation

### 4.2.1 Verbesserungen an Probentransferline und Reaktionszelle

Das PTR-MS (siehe auch Kapitel 3.1.4 und 3.3.4) der Fa. Ionicon ist für Anwendungen an extrem verdünnten Proben ausgelegt. Selbst für diese Anwendungen ist es nicht sehr vorteilhaft, dass die Probenahme durch PTFE-Schläuche bei Raumtemperatur durch einen Flusskontrollregler (flow

controller) erfolgt. Für die sinnvolle Anwendung des PTR-MS im Bereich der Prozessgasanalytik (Verbrennung, Lebensmitteltechnologie wie z.B. beim Kaffeeröstprozess) war eine umfassende Neugestaltung des Probeneinlassbereiches notwendig. Dazu wurden der flow controller und die PTFE-Schläuche entfernt und ein neues, beheizbares Einlasssystem auf Kapillarbasis, vergleichbar mit denen der REMPI-TOFMS-Systeme, installiert. Dies soll die Inertheit der Probenzuführung sichern. Die grobe Anpassung des Analytgasdruckes in der Driftzelle erfolgt durch die Anpassung der Restriktion der Kapillare durch Auswahl ihres Durchmessers und ihrer Länge. Die Kapillare wird in einem Heizschlauch der Fa. Horst geführt. Durch eine Variation der Temperatur im Bereich 350 – 570 K kann eine Feinjustage des Analytgasdruckes über die Temperaturabhängigkeit der Gasviskosität erfolgen [136]. Auf den Flusskontrollregler, der weder hochtemperaturbeständig ist noch mit inerten Oberflächen ausgestattet ist, kann damit verzichtet werden. Es können trotzdem die gleichen Vakuumbedingungen wie bei Verwendung des kommerziellen Probeneinlasses gewährleistet werden.

Für die Driftzelle wurde eine Heizung integriert. Derzeit kann der Reaktionsraum aber nur bis 100 °C erwärmt werden. Höhere Temperaturen sind derzeit wegen Gummidichtungen zwischen den einzelnen Komponenten der Reaktionskammer nicht möglich. Dafür müßten alle Dichtungen durch hochtemperaturfeste Viton®-Ringe ersetzt werden. Allerdings wären viele Dichtungsdurchmesser sehr teure Spezialgrößen, weshalb hierauf bisher verzichtet wurde. Die Abbildung 46 zeigt eine Photographie des PTR-MS der Fa. *Ionicon* mit dem neuen Kapillar-Probennahmesystem.

Die Fa. *Ionicon* hat das Konzept der heizbaren Probenzuführung mit heizbarer Reaktionskammer mittlerweile aufgegriffen. In den nächsten Monaten wird das PTR-MS-Gerät mit integrierter Heizung zum Kauf angeboten. Diese kommerzielle Lösung läßt allerdings nur Temperaturen von bis zu 60 °C zu.



Abbildung 46: Photographie des PTR-Massenspektrometers bei einem Einsatz zur Prozessanalytik an einer Hausmüllverbrennungsanlage und Detailaufnahme der Anschlußregion des neuen Probeneinlasssystems für heiße Prozessgase.

#### 4.2.2 Hochtemperaturtaugliche Verdünnereinheit

Da die Beladung mit organischen Verbindungen nicht zu hoch sein darf, um die Konzentration der verfügbaren  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Primärionen in der Driftzelle nicht zu stark zu beeinflussen (siehe auch Kapitel 3.1.4), wurde für Prozessgase mit hohen Konzentrationen an Organika eine temperaturfeste Verdünnungseinheit entwickelt.

Aus den ersten Messungen am Probenröster (siehe Kapitel 6.2.4) war bekannt, dass der Anteil an organischen Verbindungen im Röstgas für eine sinnvolle PTR-MS-Analyse viel zu hoch ist. Deshalb wurde eine selbstentwickelte Verdünnereinheit mit stufenlos regelbarem Verdünnungsverhältnis von 1:10 bis 1:100 im Vorfeld aufgebaut.

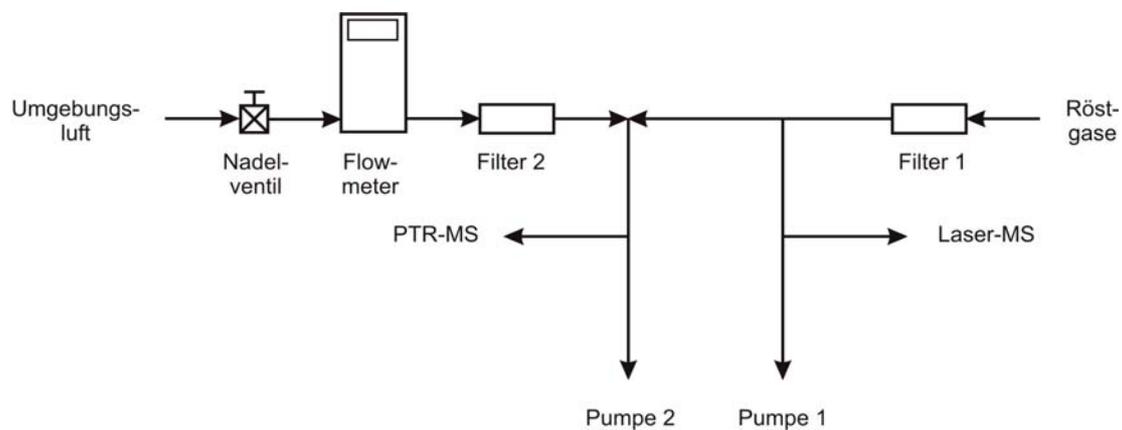


Abbildung 47: Schema der Probennahme mit integrierter Verdünnereinheit für PTR-MS Messungen an einem industriellen Röster.

In Abbildung 47 ist der Aufbau der Probennahme für den parallelen Betrieb zweier Online-Analysegeräte – mit integrierter Verdünnereinheit für einen Gasanalysator – schematisch dargestellt. Die aus dem Röster mittels zwei Probennahmepumpen (Pumpe 1 und Pumpe 2) abgesaugten Röstgase werden zuerst im Filter 1 von ihrem Partikelanteil befreit. Anschließend teilt sich der Probenstrom. Ein Teil geht in Richtung Pumpe 1, der andere Teil zur Pumpe 2. Aus dem Strom zur Pumpe 1 wird ein kleiner Strom (ca. 10 ml/min) durch das Hochvakuum des Laser-Massenspektrometers zur Analyse abgezweigt. Es könnten in den Strom zur Pumpe 1 noch weitere Analysegeräte parallel angeschlossen werden. Zur Verdünnung des Probengases für das PTR-MS wird das Röstgas, das zur Pumpe 2 strömt, mit Umgebungs-luft verdünnt. Die Umgebungs-luft wird ebenfalls von evtl. mitgeführten Partikeln in Filter 2 gereinigt. Der Verdünnungsgrad lässt sich durch das Verhältnis der von Pumpe 2 geförderten Gasmenge zu der durch das Flowmeter strömende Umgebungs-luftmenge einstellen. Dies wird über das Nadelventil vor dem Flowmeter und den Flussregler in der Probennahmepumpe bewerkstelligt. Die Umgebungs-luft wird schon im Filter 2 vor dem Durchmischen mit dem Röstgas auf Temperaturen von ca. 250 °C aufgeheizt. Dadurch soll das Auskondensieren von schwer flüchtigen Verbindungen beim Verdünnen des Probenstroms vermieden werden. Kommerzielle Verdünnereinheiten hätten maximale

Temperaturen von ca. 100 °C ermöglicht, weshalb diese einfache Lösung für eine regelbare Verdünnereinheit entwickelt wurde. Um Fehler beim Einstellen des Verdünnungsgrades zu vermeiden, finden beide Flussmessungen – sowohl nach dem Nadelventil als auch in der Probennahmepumpe – bei Umgebungstemperatur statt. In der hier vorgestellten ersten Version stellte sich heraus, dass die Flussregelung an der Probennahme zu ungenau ist und derzeit bei hohen Verdünnungsstufen nur sehr grobe Einstellwerte ermöglicht. Der erreichte Verdünnungsfaktor weicht teils um bis zu Faktor 2 vom gewünschten Wert ab. Trotzdem wurden so Verdünnungen bis zu 1:200 erreicht (siehe Abbildung 48).

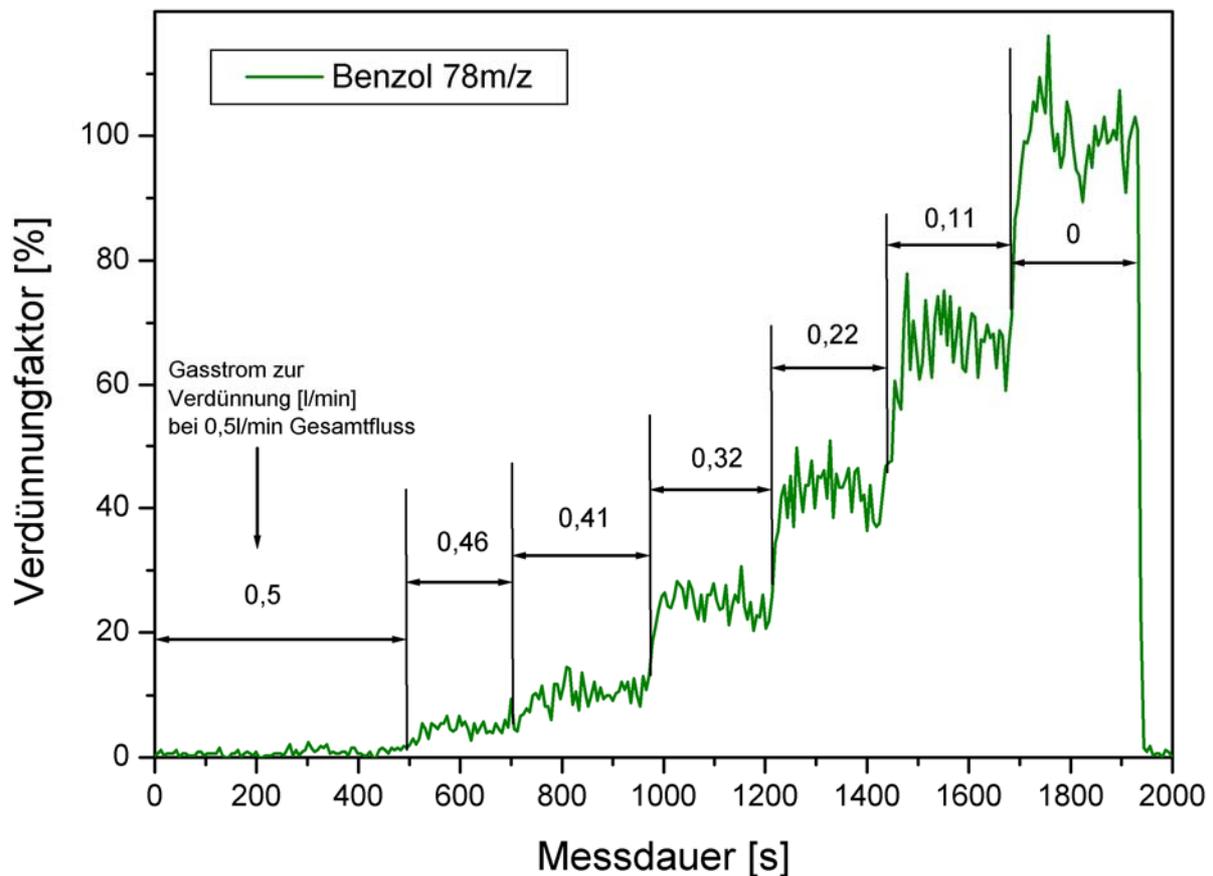


Abbildung 48: Verdünnungsreihe für Benzol als Testverbindung. Durch Änderung des Umgebungsluftstroms, der dem Probengas beigemischt wird, konnten Verdünnungsfaktoren zwischen 1:1 (100 %) und 1:200 (0,48 % bei  $\approx 0,5$  l/min Umgebungsluft) erreicht werden.

Um das System zu stabilisieren, wird vorgeschlagen die Kombination aus Flowmeter und Nadelventil durch einen Flussregler mit entsprechender Genauigkeit zu ersetzen. Ebenso sollte die Regelung des Gesamtgasflusses, der über die Probennahmepumpe 2 abgezogen wird, durch einen Flussregler mit entsprechender Genauigkeit übernommen werden. Um eine lange Lebensdauer der Massenflussregler zu gewährleisten, muss der Gasstrom, der durch den Flussregler vor der Probennahmepumpe strömt, über mehrere Stufen (Kühlung im Kältebad, Waschflaschen, Blaugelfilter,...) getrocknet und durch Aktivkohlefilter von allen Kondensaten und anderen Rückständen, die sich im Flussregler ablageren könnten, befreit werden.

## 5 Erfassung des chemischen Profils des Kaffeeröstprozesses mit Online-Messtechnik

Während des Röstprozesses laufen viele hochkomplexe chemische Reaktionen ab, die dem grünen Kaffee erst den typischen Geruch und Geschmack des Röstkaffees verleihen. Hierfür spielen nach Beendigung des Röstvorganges eine Vielzahl (mehrere Hundert Verbindungen im nachweisbaren Bereich) von unterschiedlichsten Substanzen zusammen, die nur gemeinsam das Röstkaffee-Aroma bilden. Da erst während des Röstvorgangs dieses chemische Profil entsteht, ist es natürlich höchst interessant, seine Änderung während der Röstung zu erfassen und zu visualisieren. Nachfolgend soll aufgezeigt werden, welche chemischen Prozesse für die Bildung flüchtiger Verbindungen während der Röstung ablaufen, wie diese bisher erfasst wurden und welche Möglichkeiten hier die in Kapitel 3 vorgestellten Online-Methoden hier bieten.

### 5.1 Chemie des Röstprozesses

Während des Röstens werden vor allem eine große Anzahl flüchtiger organischer Verbindungen, von denen viele für das Aroma und den Geschmack verantwortlich sind, gebildet. Dabei ist bisher noch nicht geklärt, welche Verbindungen – einzeln oder im Zusammenspiel mit anderen – den typischen Kaffeegeruch ausmachen [137].

Auf die flüchtigen Verbindungen soll wegen ihrer Bedeutung für die vorliegende Arbeit detaillierter eingegangen werden. Für die anderen Gruppen von Inhaltsstoffen wie zum Beispiel Eiweiße, Kohlenhydrate, Fette, Säuren, Alkaloide, Mineralstoffe, die auch durch die Hitze einwirkung bei bestimmten Temperaturen und Einwirkungszeiten Veränderungen erfahren, sei auf die zahlreichen Veröffentlichungen und Übersichtsartikel [14, 19, 22, 23, 35] zu diesen Themen verwiesen.

Ab 1920 begannen schon Reichstein und Staudinger [138-140] mit umfassenderen Untersuchungen des Kaffees. Sie identifizierten sehr schnell mehr als 20 flüchtige Verbindungen. Bei ihren Experimenten stellten sie schnell fest, dass das Kaffeearoma nicht durch eine einzige Verbindung, sondern durch das Zusammenspiel vieler Verbindungen zustande kommt. Eine zentrale Rolle spielt hierbei 2-Furfurylthiol [140]. Durch den Fortschritt in der instrumentellen Analytik, vor allem den Einsatz der hochauflösenden Gaschromatographie (HRGC) und der Massenspektrometrie, konnten im Laufe der Jahre weit über 800 flüchtige Verbindungen identifiziert und teils auch quantifiziert werden [137, 141-170].

Leichtflüchtige Aromastoffe machen zwar mengenmäßig zusammen nur 0,1 % des Röstkaffeegegewichtes aus, bilden jedoch gemeinsam einen wichtigen Teil des eigentlichen Kaffeearomas. Die flüchtigen Verbindungen entstehen während des Röstvorgangs aus nichtflüchtigen Vorläufersubstanzen, die bei den angewendeten Temperaturen von ca. 170 °C pyrolysiert werden oder mit anderen Inhaltsstoffen der grünen Kaffeebohne reagieren. Hierzu

zählen z.B. Reaktionen zwischen Zuckern, Aminosäuren, organischen Säuren und phenolischen Komponenten. Die letztendliche Zusammensetzung der das Aroma bestimmenden flüchtigen Fraktion hängt von verschiedenen Faktoren wie Spezies, klimatischen Bedingungen und Lagerung der rohen Bohnen ab [22]. Bei ungefähr 220 °C hat dieser Vorgang das für mitteleuropäische Geschmacksvorstellungen erwünschte Optimum ungefähr erreicht. Bei höheren Endtemperaturen beginnt eine Konstellation im Verhältnis dieser flüchtigen Verbindungen zueinander, die diesen Geschmacksvorstellungen nicht mehr entspricht. Die einzelnen flüchtigen Aromastoffe gehen in etwas unterschiedlichen Umfang in das Getränk über. Sie sind zu 40 % bis 100 % löslich [137].

### 5.1.1 Modellreaktionen

Modellsysteme können bei der Aufklärung der Bildungswege verschiedener Aromastoffe sehr hilfreich sein [171, 172]. Manche Substanzen entstehen bei der Pyrolyse einzelner Verbindungen. So wird z.B. durch Pyrolyse von Trigonellin hauptsächlich Pyridin gebildet, während Chlorogensäure zu den Phenolen führt und aus Kaffeeöl geringe Mengen an Aldehyden und Kohlenwasserstoffen entstehen [22]. Dabei werden bestimmte, schon vor der Verarbeitung des Lebensmittels vorhandene Inhaltsstoffe solchen Bedingungen unterworfen, die z. B. beim Rösten, Braten o. ä. vorherrschen. Das hierbei gebildete Stoffgemisch wird auf seine Komponenten hin analysiert.

Beispiele für solche Modellreaktionen sind:

- Reaktionen an denen reduzierende Zucker und Aminosäuren beteiligt sind
- Thermische Zersetzung von Zuckern
- Pyrolyse von  $\alpha$ -Aminosäuren und Dipeptiden
- Pyrolyse von Vitaminen und verwandten Verbindungen

### 5.1.2 Chlorogensäuren

Auch entkoffeinierter Kaffee wirkt noch anregend. Diese zusätzliche anregende Wirkung wird auf die Chlorogensäuren zurückgeführt (Abbildung 49). Dabei handelt es sich um Ester aus Kaffeesäure und Chinasäure [7, 173].

Der Chlorgensäureanteil im Rohkaffee ist abhängig vom Alter und Aufbereitungsverfahren des Kaffees und von der Sorte. *Arabica*-Kaffee enthält davon im Mittel 65, *Robusta*-Kaffee 80 Gramm pro Kilogramm. Die Hauptverbindung, 3-Caffeoylchinasäure (n-Chlorogensäure), wurde schon 1846 aus Kaffee isoliert.

Während des Röstens werden die Chlorogensäuren zum größten Teil zerstört. Die Umsetzung von Chlorogensäuren läuft bei ca. 200 °C ab [28]. Bei heller Röstung nehmen sie um rund 30 %, bei mittlerer um rund 50 %, bei dunkler um rund 70 % und bei sehr dunkler bis zu 98 % ab [23]. Hierbei entstehen flüchtige Stoffe, wie am Beispiel der Hauptverbindung in Abbildung 50 zusammengestellt. Sie gehören zu den Aromastoffen und wurden sowohl im Röstkaffee als auch

bei Modellversuchen zur thermischen Zersetzung von Chlorogensäuren gefunden. Aus Feruloyl- und para-Cumaroylchinasäure entstehen die analogen Verbindungen [174, 175].

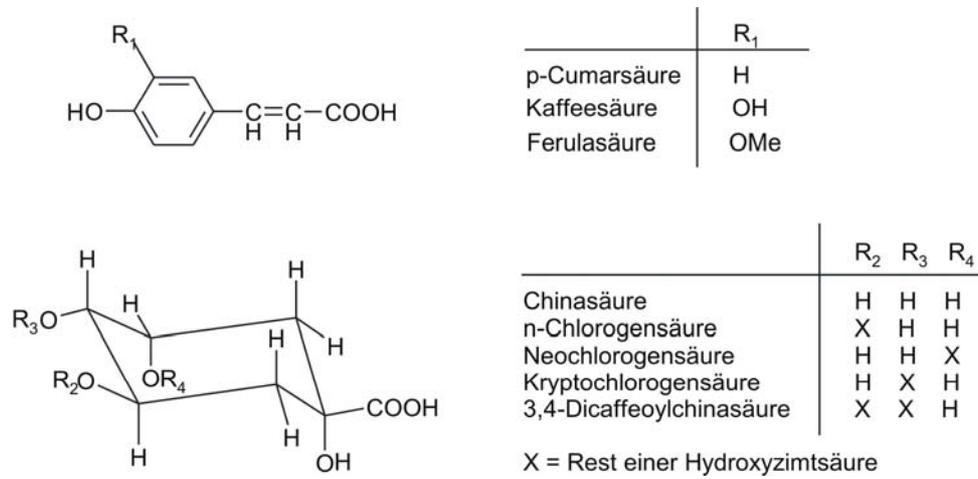


Abbildung 49: Die Chlorogensäure. Aus [35].

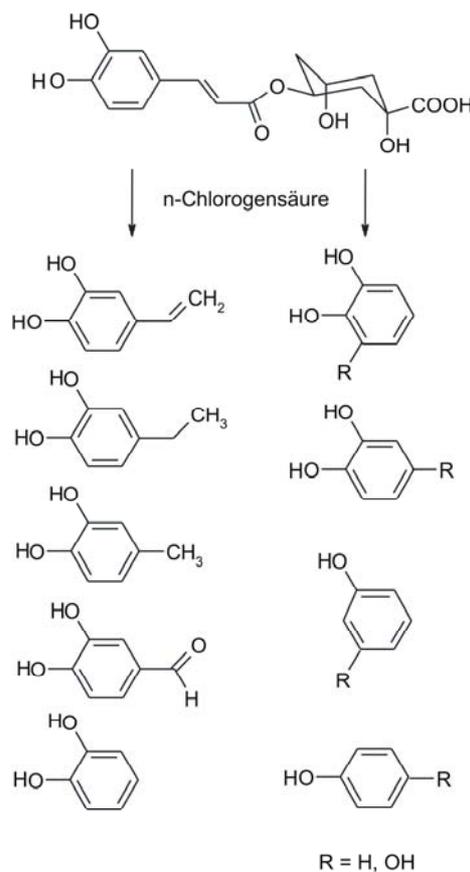


Abbildung 50: Aus n-Chlorogensäure beim Rösten entstehende flüchtige Stoffe. Aus [35].

Der Chinasäureteil des Moleküls ist stabiler. Freie Chinasäure findet man im Röstkaffee (maximal 15 % der theoretisch möglichen Menge), freie Kaffeesäure dagegen nicht. Die Röstdauer und

Rösttemperatur beeinflussen die Art der produzierten Phenole sowie deren Konzentration. Diese steigt mit zunehmender Röstzeit an. Relativ große Mengen Phenole werden in stark geröstetem Kaffee gefunden. Da grüner Robusta-Kaffee schon viel mehr an Trans-Ferulasäure enthält als Arabica-Kaffee, ist auch der höhere Gehalt an phenolischen Verbindungen in Robusta-Kaffee verständlich. Robusta-Kaffee wird wegen seiner rauchigen Note gerne als Espresso-Rohstoff genutzt.

Die Chlorogensäuren tragen, schon wegen ihres hohen Anteils, zur Geschmacks- und Aromabildung sowohl direkt, als auch indirekt durch ihre Abbauprodukte bei. Sie schmecken sauer und werden teilweise auch als adstringierend empfunden [23].

### 5.1.3 Trigonellin

Auch wenn die phenolischen Komponenten für das rauchige und leicht bittere Aroma von stark geröstetem und *Robusta*-Kaffee verantwortlich sind, tragen sie nicht allzu sehr zum Kaffeearoma bei. Wichtiger sind hier einige Verbindungen, die sich beim Rösten aus Trigonellin bilden (Abbildung 51) [7, 173].

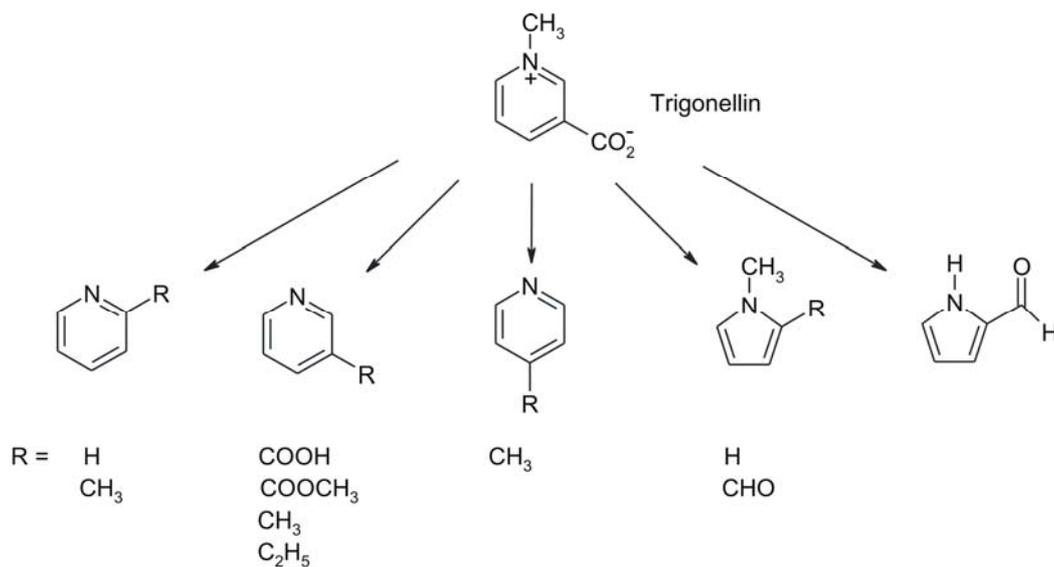


Abbildung 51: Aus Trigonellin beim Rösten entstehende Verbindungen. Aus [35].

Hierbei handelt es sich um das innere Salz der N-Methylnicotinsäure. Es kommt im Rohkaffee in einer Konzentration von 6 bis 12 Gramm pro Kilogramm vor und wird bei normaler Röstung zu rund 75 % abgebaut. Bei sehr dunkler Röstung ist es vollständig verschwunden. Die Art der Abbauprodukte ist auch hier vom Röstgrad abhängig. Unter den entstehenden flüchtigen Stoffen ist vor allem das Pyridin mit Derivaten zu nennen. Beim Erhitzen der Reinsubstanz erhielten Viani und Horman 29 flüchtige Verbindungen, von denen 9 als Kaffeearomasubstanzen bekannt waren. Einige waren Pyrrolderivate, was darauf hinweist, dass bei der Pyrolyse reaktive Intermediate gebildet werden, die wieder rekombinieren können [176, 177]. Im Kaffee sind Reaktionen mit z.B.

Kohlenhydraten von ebenso großer Bedeutung. Physiologisch wichtig ist die Nicotinsäure (Niacin), da sie als Vitamin wirksam ist [7, 173]. Ihr Gehalt steigt im Röstkaffee stark an, während die meisten anderen Vitamine beim Rösten zerstört werden. Eine Tasse Kaffee enthält im Schnitt ein Zehntel des Tagesbedarfs eines Erwachsenen an Niacin.

#### 5.1.4 Maillard-Reaktion

Die meisten der im Kaffearoma identifizierten Verbindungen sowie die sogenannten Melanoidine [178-180], die dem Kaffee seine typische Färbung verleihen, entstehen nicht aus den Chlorogensäuren und Trigonellin, sondern aus Carbonylaminoverbindungen im Zuge der Maillard-Reaktion [7, 173, 181]. Hierunter versteht man die Umsetzung von reduzierenden Zuckern mit Aminosäuren, Peptiden oder Proteinen. Sie spielt eine zentrale Rolle bei der Veränderung von Lebensmitteln während der Lagerung oder durch die Verarbeitung. Ausführliche Übersichtsartikel zur Maillard-Reaktion finden sich beispielsweise in [182, 183].

Die Umsetzung führt zu einer Vielzahl verschiedener Verbindungen und läuft in zwei aufeinanderfolgenden Phasen ab: In der ersten Phase entstehen aus den Kohlenhydraten außerordentlich reaktive, polyfunktionelle Zwischenstufen, die in der zweiten Phase unterschiedliche Folgereaktionen eingehen können. Bei den reaktiven Zwischenstufen handelt es sich um Hydroxylgruppen tragende Di- und Tricarbonylverbindungen. Für die erste Phase ist die Beteiligung von Aminosäuren oder anderen Aminoverbindungen und deren Regenerierung charakteristisch, während in der zweiten Phase die Aminokomponente irreversibel in die Reaktionsfolge eingreift.

##### 5.1.4.1 Teilschritte der Reaktionsfolge

Die erste Phase der Maillard-Reaktion setzt sich ihrerseits aus einer Reihe von Teilschritten zusammen, wie durch das Studium von Modellreaktionen bewiesen wurde:

- Glycosylamin-Bildung
- Amadori- oder Heyns-Umlagerung
- Überführung in  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen
- Umwandlung der  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen in verwandte reaktive Spezies

##### 5.1.4.2 Glycosylamin-Bildung

Die Hydroxylgruppe des anomeren C-Atoms ist in reduzierenden Zuckern besonders reaktiv und kann durch Nucleophile ersetzt werden (Abbildung 52). Die mit Aminosäuren anfallenden Aldosyl- oder Ketosylaminosäuren konnten in Modellsystemen in Form von Metallkomplexen isoliert werden. In freier Form sind sie jedoch instabil, da sie einerseits leicht hydrolysiert werden können (Reversibilität der Bildungsreaktion), andererseits auch raschen Umlagerungen unterliegen. Deswegen konnten in Nahrungsmitteln Glycosylaminosäuren bisher nicht nachgewiesen werden.

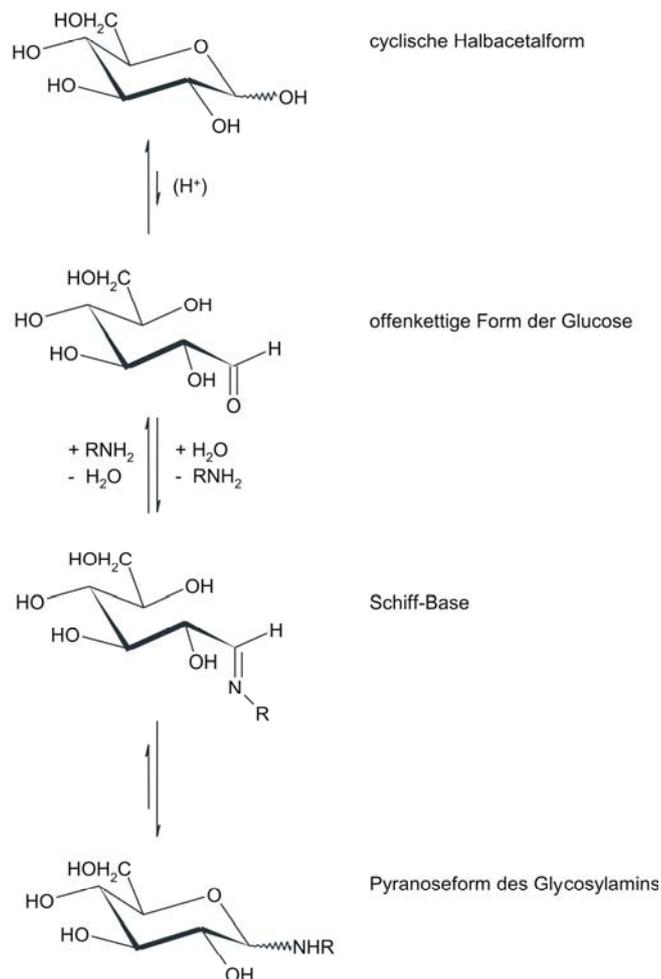


Abbildung 52: Die Glycosylamin-Bildung, der Primärschritt der Maillard-Reaktion. Die offenkettige Form des Kohlenhydratmoleküls erlaubt einen Angriff der Aminokomponente. Die gebildete Schiffsche Base cyclisiert zum Anomerengemisch des Glycosylamins. Aus [35].

#### 5.1.4.3 Amadori- oder Heyns-Umlagerung

Den Umlagerungsreaktionen liegt das gleiche Prinzip zugrunde, nämlich die Umwandlung von  $\alpha$ -Hydroxyimino-Verbindungen in  $\alpha$ -Aminocarbonyl-Verbindungen. Nach diesem Prinzip werden Aldosylamine in 1-Amino-1-desoxy-ketosen (Amadori-Umlagerung), Ketosylamine in 2-Amino-2-desoxy-aldosen (Heyns-Umlagerung) überführt (Abbildung 53).

Modellreaktionen, bei denen Aldosen oder Ketosen mit freien Aminosäuren umgesetzt wurden, führten mit hoher Ausbeute zu den Umlagerungsprodukten, ohne dass die entsprechenden Glycosylaminosäuren als Zwischenstufen isolierbar gewesen wären. Eine ganze Reihe auf diese Weise synthetisierter Produkte konnte in Nahrungsmittlextrakten nachgewiesen werden. Die Umlagerungsprodukte bilden sich häufig erst beim Verarbeiten (Erhitzen, Trocknen) der Lebensmittel.

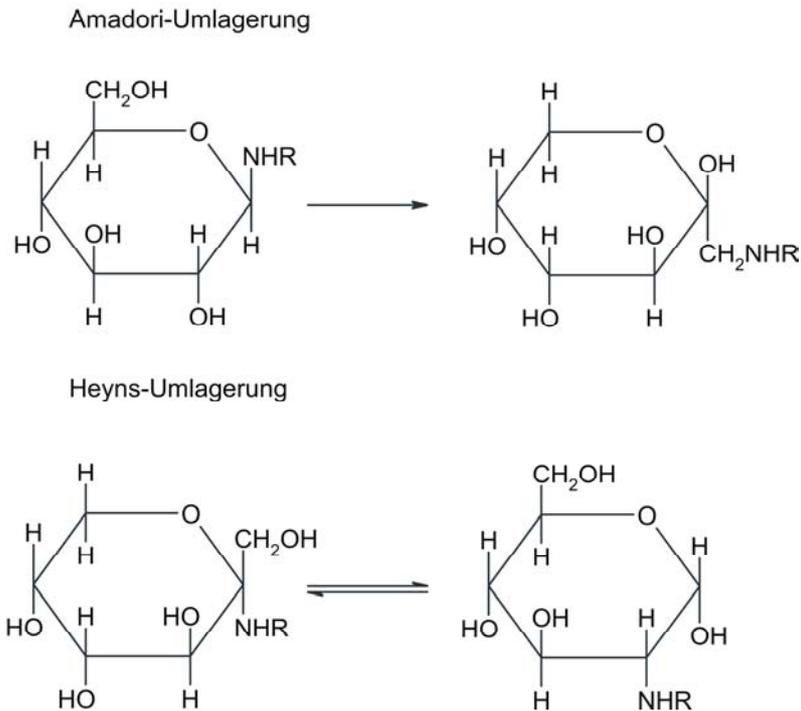


Abbildung 53: Beispiele für die Amadori- und Heyns-Umlagerung. Aus [35].

#### 5.1.4.4 Bildung von $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen

Die beschriebenen Umlagerungsprodukte stellen ihrerseits sekundäre Aminoverbindungen dar, die erneut mit Zuckermolekülen unter Glycosylamin-Bildung und anschließender Umlagerung reagieren können. Solche Diketose-Aminosäuren sind für die Fortsetzung der Reaktionsfolge von besonderer Bedeutung: Sie zerfallen rasch in die von den entsprechenden Zuckern abgeleiteten 1,2-Dicarbonylverbindungen (Abbildung 54). Dieser Prozess wird durch eine 1,2-Enolisierung eingeleitet. In seinem Verlauf wird die Aminokomponente wieder freigesetzt und kann mit einem Zuckermolekül unter Nachbildung der am Anfang stehenden Amadori-Verbindung reagieren. Auf diese Weise entsteht ein Zyklus, der im Endeffekt zu einer intramolekularen Redoxreaktion im Zuckermolekül führt und beliebige Mengen an isolierbarer 1,2-Dicarbonylverbindung liefert ohne dabei die Aminokomponente zu verbrauchen.

Einige Folgeprodukte lassen sich nur über das Auftreten von intermediären 2,3-Dicarbonylverbindungen erklären (vgl. auch Abbildung 55). In diesem Fall stellt eine 2,3-Enolisierung den Primärschritt der Reaktion dar. Die Aminokomponente wird aus der Allylposition des gebildeten Endiols eliminiert und kann wieder in den Zyklus eintreten. Diese 2,3-Dicarbonylverbindungen konnten jedoch bisher weder in natürlichen Systemen noch in Modellreaktionen direkt nachgewiesen werden. Ihr intermediäres Auftreten steht jedoch wegen der Struktur der letztendlich anfallenden Reaktionsprodukte außer Zweifel.

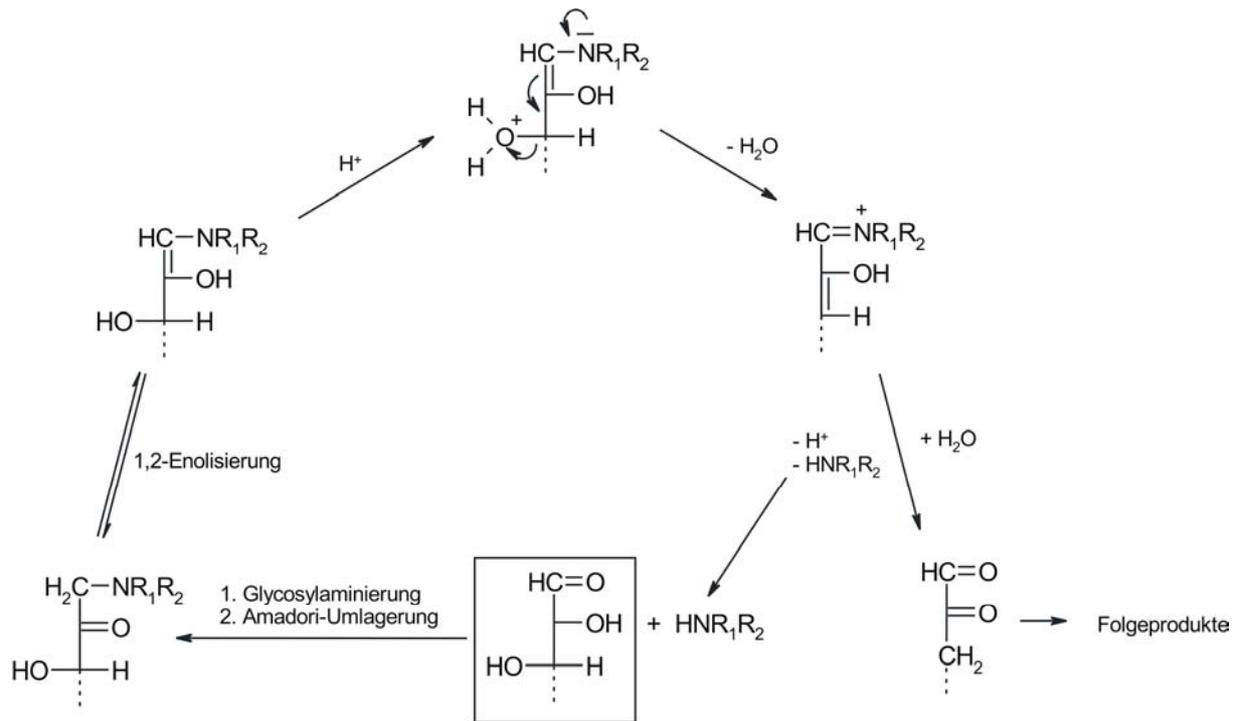


Abbildung 54: Umwandlung von Amadori-Verbindungen in 1,2-Dicarbonylverbindungen. Die formulierten Reaktionen entsprechen insgesamt einer intramolekularen Redoxreaktion (Reduktion am C-3, Oxidation an C-1). Aus [35].

#### 5.1.4.5 Umwandlung der $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen

Die gebildeten Dicarbonylverbindungen unterliegen auch unter milden Bedingungen leicht chemischen Veränderungen. Durch die Variationsfähigkeit dieser Substanzen läßt sich die Vielfalt der bei der Maillard-Reaktion gebildeten Produkte erklären. Wichtige Umwandlungen sind Isomerisierungen, Dehydratisierungen, Redoxreaktionen und C-C-Spaltungen (Abbildung 55). Es ist sehr wahrscheinlich, dass Aminoverbindungen bei den hier nur stark verkürzt dargestellten Reaktionsschritten ebenfalls beteiligt sind. Die aufgeführten Umwandlungsprodukte der 2,3-Dicarbonylverbindungen sind noch hypothetisch, die Bildung aufgrund der isolierbaren Folgeprodukte jedoch wahrscheinlich. Es wird davon ausgegangen [184, 185], dass auf diesem Wege aromarelevante Schlüsselverbindungen wie 2,3-Butandion und 2,3-Pentadion entstehen. Sie wiederum gelten als Vorläufer für 2(5H)-Furanone.

Insgesamt entstehen in der ersten Phase der Maillard-Reaktion eine ganze Reihe reaktiver Di- und Tricarbonylverbindungen. Die weiterführenden Prozesse sind aufgrund der Komplexität des chemischen Geschehens nur schwer systematisch einzuordnen und werden im folgenden schematisch beschrieben.

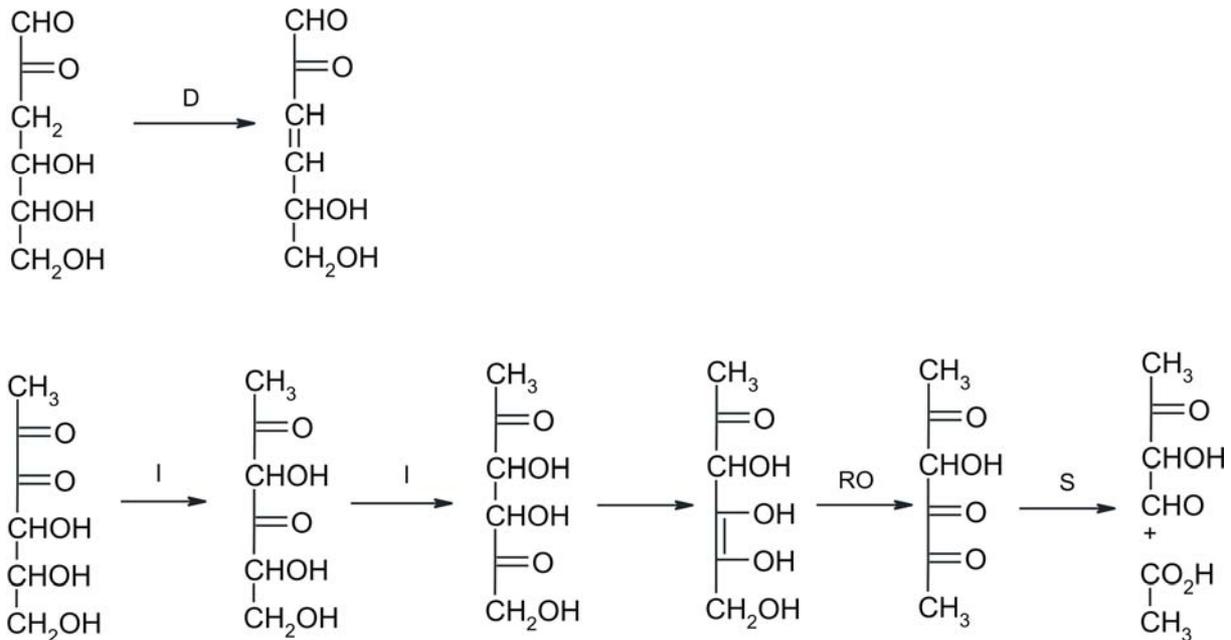


Abbildung 55: Beispiel für die Umwandlung der von Hexosen abgeleiteten  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen in verwandte reaktive Spezies durch Isomerisierung (I), Dehydratisierung (D), intramolekulare Redoxprozesse (RO) oder C-C-Spaltung (S). Aus [35].

#### 5.1.4.6 Strecker-Abbau

Eine der wichtigsten Folgereaktionen ist der Strecker-Abbau von Aminosäuren. Die Aminofunktion wird unter Bildung von  $\alpha$ -Aminoketonen auf die Dicarbonylverbindung übertragen, während zugleich das um ein C-Atom ärmere Aldehyd entsteht (Abbildung 56). Der Strecker-Abbau ist irreversibel und führt zum Verlust von Aminosäuren und erklärt zusammen mit der Decarboxylierung von organischen Säuren die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung.

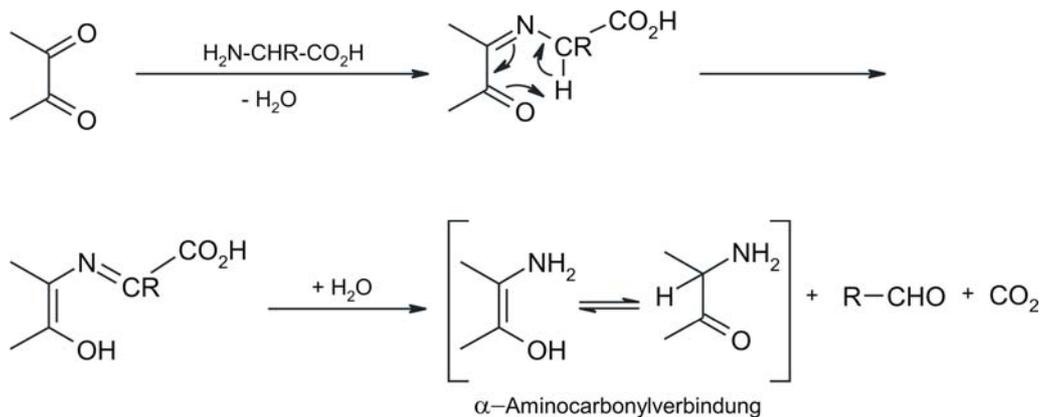


Abbildung 56: Strecker-Abbau von Aminosäuren durch  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen. Aus [35].

Die gebildeten Aldehyde treten als flüchtige Aromastoffe auf und können zudem durch Aldolreaktionen andere flüchtige Verbindungen bilden. Wichtig ist die Bildung von Schwefelverbindungen aus schwefelhaltigen Aminosäuren.

Es entstehen primär schwefelgruppenhaltige Aldehyde, deren C-S-Bindung leicht zu Schwefelwasserstoff, Alkylmercaptanen, Sulfiden oder Disulfiden gespalten werden kann – Substanzen, die schon in hoher Verdünnung zum Aroma beitragen. Die Schwefelverbindungen tragen wesentlich zu den flüchtigen Aromastoffen bei.

Die beim Strecker-Abbau gebildeten  $\alpha$ -Aminocarbonylverbindungen, Aldehyde und Schwefelverbindungen, die in der ersten Phase der Maillard-Reaktion entstandenen Carbonyl- und Hydroxycarbonylverbindungen sowie die verschiedenen Aminosäuren stellen gemeinsam ein enormes synthetisches Potential dar. Abbildung 57 zeigt einige mögliche Reaktionswege der Strecker-Abbauprodukte untereinander, die zu wichtigen Aromastoffen führen.

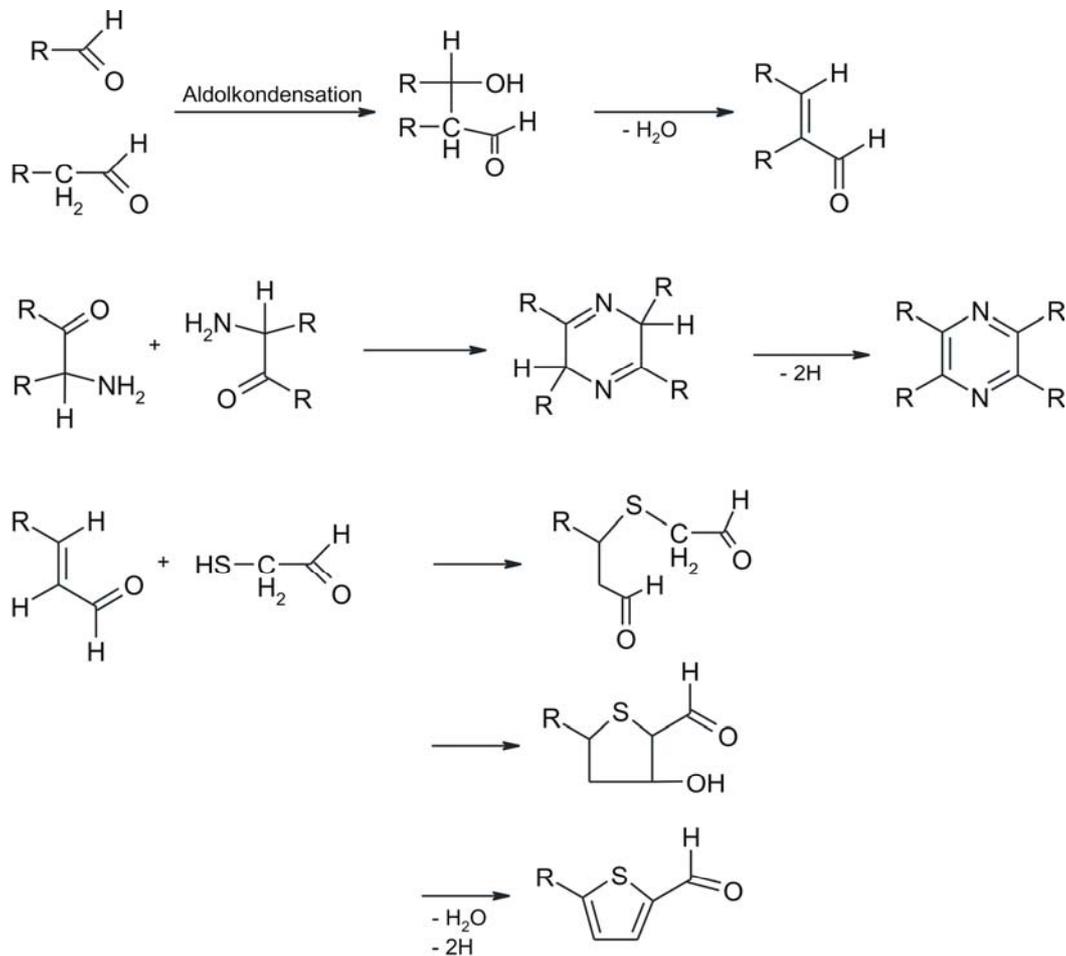


Abbildung 57: Beispiele für Reaktionen der Produkte des Strecker-Abbaus untereinander. Aus [35].

Aus  $\alpha$ -Aminoketonen entstehende Pyrazinderivate beispielsweise verleihen Nahrungsmitteln eine ausgesprochene Röstnote. Unter den Pyrazinderivaten gelten vor allem die Alkylpyrazine als gewichtige Aromaträger im Kaffee. In Modellreaktionen bildeten sich Alkylpyrazine durch Erwärmung von Zuckermischungen und Aminosäuren auf Temperaturen um 180 °C.

Aminoaceton wird hierbei als Vorläufer diskutiert [184, 186-189]. Der genaue Verlauf ist allerdings bisher nicht exakt geklärt.

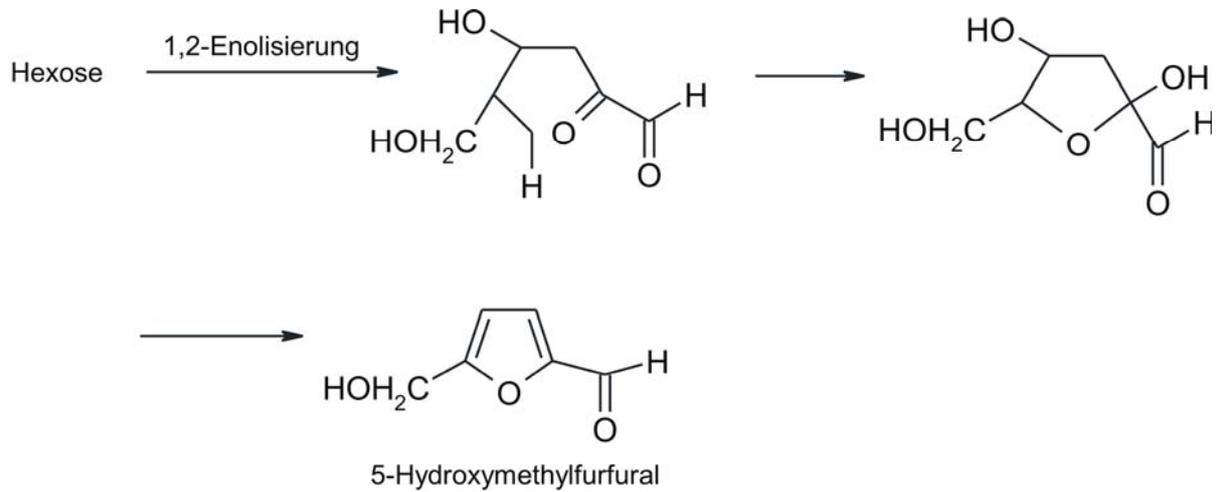


Abbildung 58: Beispiele für die Bildung von Furanen aus hydroxygruppenhaltigen Di- und Tricarbonylverbindungen. Aus [35].

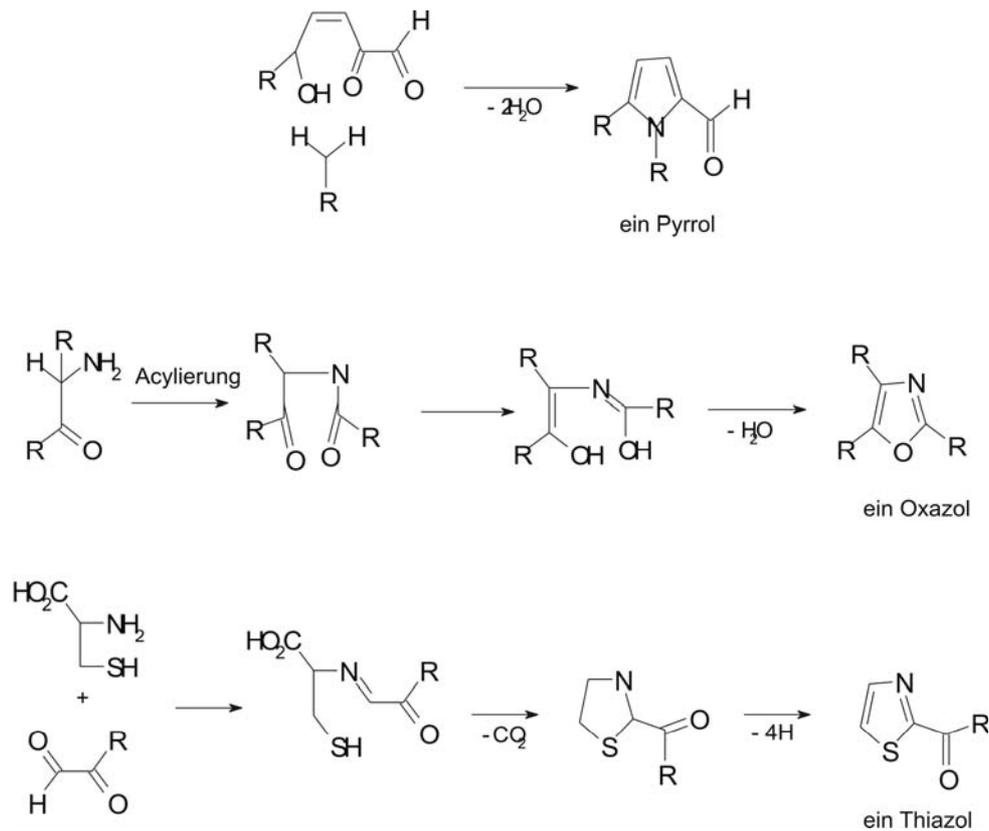


Abbildung 59: Bildung von Pyrrolen, Oxazolen und Thiazolen aus Dicarbonylverbindungen und Aminosäuren. Aus [35].

Typisch für die Maillard-Reaktion ist auch die Bildung von Furanen (Abbildung 58). Mit ihnen werden Geruchseindrücke wie karamellartig oder verbrannt verbunden. Das Erwärmen von

Hexosen oder Hexose-Phosphaten ergibt z.B. 4-Hydroxy-2,5-Dimethyl-3(2H)-Furanon [190-192]. Ein anderer Bildungsweg für Furanone läuft über Pentose-Zucker unter Anwesenheit von Glycin und Alanin [193, 194]. Es gibt außerdem Hinweise, dass Furanderivate durch Zuckerfragmentation gebildet werden [193, 195].

Furanabkömmlinge können mit Schwefelwasserstoff in Thiofuranone und Thiophene überführt werden, die ebenfalls als Kaffeekomponenten auftreten [196-199]. Unter Beteiligung von Aminosäuren bilden sich aus den Di- und Tricarbonylverbindungen weitere Heterocyclen wie Pyrrole, Oxazole und Thiazole (Abbildung 59). Derivate dieser Grundkörper wurden ebenfalls im Kaffee nachgewiesen [174]. Eine ausführliche Beschreibung möglicher Reaktionswege zur Bildung heterocyclischer Verbindungen im Zuge der Maillard-Reaktion gibt [174, 200-203].

### 5.1.5 Weitere Bildungswege für flüchtige Verbindungen

Zusätzlich zu den beschriebenen Reaktionswegen zur Bildung der flüchtigen Aromastoffe aus den Inhaltsstoffen der grünen Kaffeebohnen werden noch weitere Möglichkeiten für die Aromaentstehung diskutiert. Dabei wird beispielsweise angenommen, dass sich Kohlenwasserstoffe aus Lipiden, Terpenoide aus Terpenen [7, 173], Sulfide, Disulfide und Thiole (siehe hierzu auch [204]) aus schwefelhaltigen Aminosäuren bilden (so ergibt ein Modellsystem von Cystein / Methionin / Furfural unter Röstbedingungen 2-Furyl-methanthiol sowie Furfurylmethylsulfid und -disulfid) [176]. Zusätzlich können sich Furanderivate aus den im Kaffeeöl enthaltenen Diterpenoiden Cafestol und Kahweol, sowie eventuell Pyrazine aus Serin und Threonin bilden [7, 173].

## 5.2 Sensorik und instrumentelle Kaffee-Analytik

Kaffee enthält, wie viele andere Lebensmittel pflanzlichen Ursprungs, viele verschiedene Komponenten. Diese reichen von leichten, niedermolekularen Verbindungen, wie z.B. Koffein, bis hin zu noch weniger spezifizierten und aufgeklärten, hochmolekularen Polymeren, wie z.B. Polysaccharide und Proteine. Während des Röstvorganges geschehen – wie in Kapitel 5.1 beschrieben – eine Vielzahl von komplexen chemischen Reaktionen, die die Anzahl der Verbindungen und deren Komplexität drastisch erhöhen. Das Aufbrühen oder Extrahieren ist dann im wesentlichen ein physikalischer Prozess. Aber selbst dabei kann es zu weiteren chemischen Reaktionen kommen. Deshalb ist Kaffee, analytisch gesehen, ein äußerst komplexes Gemisch von diversen Substanzen und folglich auch schwer zu analysieren.

Die Untersuchungsmethoden, die im Bereich der Röstkaffeeproduktion betrieben werden, lassen sich in die beiden Hauptbereiche Sensorik und instrumentelle Analytik unterteilen. Die Sensorik widmet sich dem Kaffeearoma in seiner gesamten Komplexität und seiner Wirkung auf unsere Sinnesorgane. Die instrumentelle Analytik hingegen bemüht sich um die Identifizierung und Quantifizierung einzelner Verbindungen oder Verbindungsklassen. Außerdem wird versucht anhand von Verdünnungsfaktoren den Beitrag einzelner Verbindungen zum Gesamtaroma zu

ermitteln. Ein Großteil der Untersuchungen – sowohl wissenschaftliche, als auch im industriellen Umfeld angesiedelte Untersuchungen – beschäftigen sich mit dem Rohkaffee und dem Endprodukt Röstkaffee. Die Ergebnisse dienen dabei meist der Qualitätsbestimmung der eingekauften Rohware und der Qualität des veredelten Produktes. Nur ein vergleichsweise geringer Anteil der Untersuchungen bezieht sich auf den Röstprozess selbst und dessen Optimierung. Nachfolgend soll auf die verschiedenen Gebiete und die hierbei zum Einsatz kommenden Untersuchungsmethoden näher eingegangen werden.

### 5.2.1 *Allgemeine Untersuchungen zur Qualitätsbestimmung von Rohware und Röstgut*

Ein großer Teil der Standarduntersuchungen von Kaffee und der daraus gewonnenen Produkte widmete sich der Bestimmung von Qualitätsmerkmalen. So wird zum Beispiel die Qualität von grünen Kaffee durch dessen Feuchtigkeitsgehalt beeinflusst [22]. Deshalb werden von der Ernte an dem Kaffee immer wieder Proben entnommen, die geprüft, probiert, klassifiziert und miteinander verglichen werden, um die Lieferung zu kontrollieren. Dies geschieht in Probierküchen, Labors oder im Technikum unter Zuhilfenahme von Musterkästen, Musterschalen, Prüfsieben, Waagen, Feuchtigkeitsprüfern, Farbskalen, Vergleichsmustern, Probenmühlen, Probiertischen mit Kannen, Löffeln, Tassen und Speibecken, Farbmessgeräten und Stoppuhren [23]. Die Ergebnisse dienen unter anderem der Qualitätsbestimmung des Kaffees vor dem Rösten [10]. Diese Untersuchungen werden oftmals von Importeuren und Kaffeemarklern schon als Serviceleistung angeboten.

Die Qualitätsbeurteilung von Rohkaffee erfolgt neben der Geruchs- und Geschmacksprüfung insbesondere nach Größe, Farbe, Form, Härte und Schnitt. Die verschiedenen Testmethoden sind größtenteils in ISO-Vorschriften zusammengefasst. Eine wichtige Charakterisierung beruht auf der Größe der Bohnen. Diese wird mit international standardisierten Sieben, die spezifizierte Lochdurchmesser haben, durchgeführt (ISO 4150-1980, 1991 überarbeitet). Ein zweites Kriterium, das den Kaffeetyp widerspiegelt, beinhaltet die Anzahl der beschädigten Bohnen pro genommener 300 g-Probe. Dieses Kriterium wird ausschließlich für trocken aufbereiteten Kaffee verwendet. Andere wichtige Größen sind das 100-Bohnengewicht, der Feuchtigkeitsgehalt, die Bohnenmasse oder der Fehlbohnenanteil. Auch das Herkunftsland bzw. das Anbaugebiet oder der Verladehafen wird vielfach als Spezifikation angegeben.

Hauptfehler sind vor allem „Fehlbohnen“, die sorgfältig ausgelesen werden müssen, da sie zum Teil ganze Partien geschmacklich verderben, zumindest aber das Aussehen des Kaffees mindern können. Es sind dies vor allem unreife Samen (Grasbohnen), die beim Rösten hell bleiben, überfermentierte Bohnen, deren Geschmacksfehler u.a. auf Essigsäure, Acetoin, Diacetyl, Butanol und Isobutanol beruhen, Frost- und Brechbohnen, insekten- und regenbeschädigte Bohnen sowie vertrocknete Bohnen (feve noir, black beans). Eine einzige solche Bohne verdirbt den ganzen Kaffeeaufguß. Die Fehlbohnen entstammen meist trocken aufbereitetem Kaffee. Weitere Kaffeefehler sind vor allem muffige (ungenügend getrocknete, zu früh eingesackte) und erdige (fehlerhaft, z.B. auf Gras getrocknete) Produkte [15].



Abbildung 60: „Cuptester“ in einer Probierküche bei der Arbeit. Es werden Faktoren wie Bohnengröße, Aussehen, Gleichmäßigkeit der Röstung sowie Geruchs- und Geschmacksnuancen bewertet.

Um diese Fehlbohnen aussortieren zu können, wird immer mehr auf elektronische Sortieranlagen vertraut. Diese arbeiten vorwiegend mit einer monochromatischen Lichtquelle, um die schlechten oder beschädigten Bohnen auszuwählen. Auch nicht monochromatisches Licht findet bei der Selektierung von verfärbten Bohnen Anwendung. Als weitere Variante werden Fluoreszenzunterschiede herangezogen, um die „Stinkerbohnen“ aufzuspüren [22]. Ziel einer jeden Vorselektion der grünen Kaffeebohnen ist die Bereitstellung von qualitativ hochwertigen Rohstoffen.

### 5.2.2 Sensorik

Überall auf der Welt wird Kaffee in der Praxis des Roh- und Röstkaffeehandels mit den Sinnen geprüft – sensorisch, oder, wie es früher auch bezeichnet wurde, organoleptisch. Die sensorische Rohkaffeeprüfung beschränkt sich auf das Sehen und Riechen. Rohkaffeemuster werden angesehen, berochen, nach dem Rösten erneut betrachtet, wieder berochen – ebenso das gemahlene Röstmuster; der Aufguss wird betrachtet, berochen und geschmeckt. Da die Röstkaffeeprüfung vor allem mit Geruchs- und Geschmackssinn vorgenommen wird, gelten für sie

völlig andere Voraussetzungen. Die Proben müssen vorbereitet werden. Von jeder Kaffeelieferung werden im allgemeinen zwischen vier und zehn Proben genommen. Zur Röstkaffeeprüfung wird am besten ein ganzer Trakt mit Musterzimmer, Proben-Röstraum und Probierraum eingerichtet, wo die Prüfer ungestört und ohne dass störende Einflüsse, Geräusche oder Gerüche beeinflussen, ihre Arbeit unter stets gleichen Bedingungen verrichten.

Beim sogenannten Tasting werden Aussehen, Aroma, Geschmacksfülle und Säure des angelieferten Kaffees bewertet. Die Proben werden erst einmal in einem Probenröster geröstet. Von jeder Probe wird hierbei exakt die selbe Menge Bohnen geröstet. Zur Beurteilung sollte der Kaffee bei nicht zu kurzer Röstimeit mit möglichst geringer Durchröstung geröstet werden. So offenbart sich auch am ehesten die Buntröstung durch das unterschiedliche Röstverhalten der einzelnen Bohnen und lässt den Geschmack an Fehlbohnen besser erkennen. Anders natürlich, wenn die Verwendung von Kaffee in Mischungen geprüft werden soll. Dann sollte möglichst entsprechend der späteren Betriebs- und Geschmacksanforderungen auf einen bestimmten Farbton oder eine bestimmte Tassenfärbung hin geröstet werden. Beim Rösten lösen sich feine Silberhäutenschichten von den Bohnen. Diese Hautteilchen werden nun ausgeschüttelt, denn sie würden den Geschmack des Kaffees beeinträchtigen. Das sich in den Zellen der Bohne bildende typische Kaffeearoma kann man erst nach dem Rösten und Mahlen wahrnehmen. Die Bohnen jeder Probe werden extra gemahlen. 12 g Kaffeemehl kommen in jedes der 250 ccm-Probierkännchen [23]. Vier Kannen werden von jeder Lieferung aufgegossen. Die gerösteten und ungerösteten Bohnen stellt man zur Begutachtung zu der jeweiligen Sorte dazu. Erst werden die Proben mit frischem, springkochendem Wasser nur kurz aufgegossen, so dass ein Extrakt entsteht. Nachdem der Extrakt umgerührt wurde, werden die Kannen bis zum Rand mit Wasser aufgefüllt. Sieben Minuten muss der Kaffee im Kännchen ziehen. Danach wird er in die Tassen gegossen.

Anschließend riechen, schmecken und begutachten Fachleute ihn. Da – trotz gewisser technischer Möglichkeiten – die sensorische Prüfung (d.h. mit menschlichen Sinnesorganen durchgeführt) noch immer die zuverlässigste und am häufigsten angewandte Methode ist, gibt es begabte und speziell ausgebildete Kaffee-Tester, die sogenannten „Cuptester“ [10]. Da die menschliche Zunge weniger sensibel differenziert als die Nase, kommt dem Aroma besonders große Bedeutung zu, wenn man Kaffee aufgrund der Kombination von Duft und Geschmack beurteilt. Die Cuptester tragen innerhalb der Bemühungen der Röster, Qualitätskaffees mit gleichbleibendem, markentypischen Geschmack anzubieten, eine große Verantwortung. Sie stellen die Geschmacksnuancen der Proben fest und komponieren die Kaffeesorten. Ein guter Kaffee stammt – wie oben erwähnt - nicht von einer einzigen Plantage, sondern setzt sich aus durchschnittlich sechs bis zehn Sorten Rohkaffee zusammen. Erst die Mischung besitzt abgerundeten Geschmack und Aroma [17].

Wenn sich bei der Geschmacksprüfung herausstellt, dass einige Testbohnen schadhaft waren, müssen nochmals zehn Proben von der verdächtigen Lieferung zubereitet werden, damit man sieht, ob die ganze Partie eine unzureichende Qualität hatte oder vielleicht nur ein einziger Sack.

Für einige ist die sensorische Analyse wichtiger als die instrumentelle Analyse chemischer Verbindungen. Sie ermöglicht zum Beispiel die Bestimmung des Aromas im Getränk in seiner Gesamtheit oder die Einbeziehung der Farbe. Aroma umfaßt eben sowohl den Geschmack, der durch nicht flüchtige Verbindungen auf der Zunge hervorgerufen wird, als auch den Geruch der flüchtigen Verbindungen, die durch die olfaktorischen Zellen in unserer Nase wahrgenommen werden. Für diese Untersuchungen werden nicht nur trainierte, professionelle Kaffeeprüfer, sondern auch untrainierte Personen und eine repräsentative Auswahl von Konsumenten eingesetzt. Einerseits können so Aromaprofile erstellt und andererseits sollen Erwartungen, die in besondere Produkte gesetzt werden, bestätigt werden. Oft wird auch nur die Wahrnehmung von bestimmten Aromanoten oder von Fehlgeschmack durch Vergleich von einem Referenzgetränk mit dem Produkt getestet, wobei häufig statistisch ausgewertet oder mit Dreieckstests oder ähnlichem gearbeitet wird [22]. Die sensorische Analytik wird auch benutzt, um die Vorlieben der Konsumenten kennenzulernen oder zu lernen, welcher Probe Konsumenten den Vorzug geben würden.

Die Hauptschwierigkeiten liegen dabei in der Individualität und Subjektivität des Prüfers, in der fehlenden Systematik für die Beschreibung der Geruchs- und Geschmacksvielfalt und in der Unmöglichkeit, bei der Beurteilung die verschiedenen, zusammenwirkenden Sinneseindrücke voneinander zu trennen und dabei auch noch das Urteil von emotional und intellektuell entstandenen Einflüssen freizuhalten. Objektiv gut prüfbar sind deshalb z.B. Rohkaffeemuster. Bei Röstkaffee hingegen sind, weil es keine allgemeingültige, auch international anerkannte, Wertskala für den Genusswert gibt, objektive Aussagen eher im Bereich der Qualitätsbeurteilung zu machen als bei einer Beliebtheitsprüfung. Qualitätsmerkmale lassen sich rational und analytisch feststellen, Beliebtheitsmerkmale impulsiv und intuitiv [23]. Nur bei einer Trennung von Qualitäts- und Beliebtheitsmerkmalen sind objektive Feststellungen im Rahmen einer sensorischen Prüfung möglich. Die „beschreibende Prüfung“ der Qualitätsmerkmale erfolgt ohne Berücksichtigung des Verwendungszweckes und lässt sich am besten ganz oder teilweise in einem vorbereiteten Schema (Vordruck) festhalten. Als „objektiv feststellbar“ werden die Ergebnisse deshalb bezeichnet, weil sie sich auf abgrenzbare Geschmacksanteile beziehen und durch geschulte Prüfer reproduzierbar sind. Ein allgemeines Werturteil über einen probierten Kaffee lässt sich aber nach objektiven Maßstäben nicht mehr abgeben. Es ergibt sich aus der nicht exakt definierten Beliebtheit, die dann auch weitere Merkmale wie die Herkunft oder auch Unwägbares wie den „Ruf“ eines bestimmten Kaffees oder seinen Verwendungszweck mit einschließt. Für die Beliebtheit werden meist Benotungen nach den Ziffern 1 (sehr gut) bis 6 (ungenügend) verwendet. Solche benotende Beurteilung kann nicht mehr als eine Einschätzung abgeben, die der Prüfer aufgrund seiner Kenntnisse und Erfahrungen von dem betreffenden Kaffee hat. Beide Methoden gehören aber unweigerlich zusammen und ergänzen einander.

Auch die chemische Analyse (siehe unten) allein kann, wegen der Vielzahl der Verbindungen und des großen unaufgeklärten Anteils – also eigentlich wegen der nach wie vor ungelösten Rätsel des Kaffeearomas – für die geschmackliche und geruchliche Gesamtbeurteilung eines Kaffees nur in

beschränktem Maß herangezogen werden. Sie wäre auch für die große Zahl der Einzelfälle in der Alltagspraxis zu umständlich und oft zu teuer.

Trotz aller technischen Fortschritte hat deshalb die sensorische Prüfung – wie unbefriedigend sie wegen der Unzulänglichkeit des menschlichen Schmeck- und Riechapparates auch sein mag – weiterhin Bestand. Nicht zuletzt, weil auch der Konsument den genossenen Kaffee sensorisch und keinesfalls chemo-analytisch beurteilt.

Einen Vorstoß, diesen Bereich trotz aller Schwierigkeiten instrumentell zu unterstützen, versucht man mit der Entwicklung von sog. „Elektronischen Nasen“. Dabei handelt es sich um Geräte, die aus mehreren mehr oder weniger selektiven und empfindlichen Gassensoren und einem Mess- und Auswerterechner bestehen. Die Informationsverarbeitung ist dem menschlichen Riechsinn nachempfunden. Beim Riechen sind in der Nase viele tausende empfindliche Zellen, die den Geruch durch chemische Reaktionen in elektrische Signale umwandeln, beteiligt. Diese Signale werden dann im Gehirn weiterverarbeitet und mit früher kennengelernten Signalmustern verglichen. So wird dann letztendlich erkannt, um welchen Geruch es sich handelt bzw. wozu der Geruch zuzuordnen ist. Bei elektronischen Nasen werden heute 3 bis 20 verschiedene Sensorsignale berücksichtigt. Am meisten verbreitet sind Geräte mit Metalloxid-Sensoren, Quarz-Mikrobalance-Sensoren gekoppelt mit Temperatur- und Feuchtesensoren. Die Signale der Sensoren werden mittels multivariater Statistik und Neuronalen Netzen ausgewertet. Dadurch entsteht ein Gesamteindruck über die Detailinformationen der einzelnen Sensoren. Allerdings können meist nicht einzelne Substanzen, sondern allenfalls Substanzgruppen berücksichtigt werden. Ebenso werden dabei nur selten quantitative, sondern meist nur qualitative Angaben gemacht. Über Mustererkennung mit vorhergehendem Training der Neuronalen Netze durch verschiedene Proben können dann auch Entscheidungsfindungsprozesse von Elektronischen Nasen durchgeführt werden. Ausführlichere Informationen zu Elektronischen Nasen und den dabei eingesetzten Auswertalgorithmen finden sich u.a. bei [205-220].

Elektronische Nasen versuchen derzeit ihren Einzug im Bereich der Lebensmitteltechnologie. Auch in der Kaffeindustrie wurden und werden Versuche mit Elektronischen Nasen unternommen. Mögliche Einsatzgebiete wären vor allem im Bereich der Qualitätskontrolle zu finden. Zum einen könnten sie helfen gleichbleibende Mischungen zu erhalten. Außerdem scheint die Erkennung von Schimmelbefall bei der Anlieferung von Rohkaffee möglich zu sein. Es wurde weiterhin gezeigt, dass die Ergebnisse von sensorischen Prüfungen durch die Kaffee-Tester sich in Einklang mit den Ergebnissen von Elektronischen Nasen bringen lassen. Die neue Technik könnte in Zukunft helfen, die sensorische Prüfung zu objektivieren. Außerdem arbeitet sie im Gegensatz zum Menschen ohne Ermüdung, tageszeitlichen Schwankungen und persönlichen Vorlieben. Weitere Anwendungen wären die Herkunftsbestimmung von Kaffee oder die Überwachung von Aromaveränderungen während der Lagerung. Ergebnisse zu den bisherigen Experimenten von Elektronischen Nasen bei der Untersuchung von Kaffee finden sich z.B. in [211, 216, 218, 219, 221-231].

Für den Bereich der Prozesskontrolle oder die Überwachung einzelner Substanzen sind die bisher zur Verfügung stehenden Elektronischen Nasen nicht geeignet. Da die Sensoren nach jeder Messung eine Regenerierungsphase von ca. 30 Sekunden bis zu einer Minute benötigen, ist die Zeitauflösung unzureichend für den Aufbau einer Online-Überwachung des Röstprozesses. Ein weiterer Nachteil heutiger Systeme liegt in der geringen Zuverlässigkeit der gewonnenen Aussagen. Allerdings ist das Konzept hinter den Elektronischen Nasen sehr vielversprechend. Nicht das Ergebnis einer einzigen analytischen Methode beschreibt den Aromaeindruck, sondern die Vielzahl der Methoden/Sensoren, die auch Detailaussagen über einzelne Substanzen erlauben, können durchaus das Aroma und den Eindruck auf den Menschen (entspricht der sensorischen Beurteilung) wiedergeben. Als Sensoren sind nicht nur kleine, auf Mikrochiptechnik basierende Sensoren, sondern auch instrumentelle Analysetechniken wie GC, MS, GC-MS, GCO, HPLC oder die vorher vorgestellte Laser-Massenspektrometrie denkbar (siehe auch Kapitel 3). Durch die gemeinsame Bewertung der Ergebnisse mit Methoden der nichtlinearen Statistik und Neuronalen Netzen könnte so eine Korrelation von sensorischen und instrumentellen Messungen möglich sein.

### 5.2.3 *Instrumentelle Analysetechniken im Bereich der Kaffee-Analytik*

Die Kaffee-Analytik verwendet bisher sowohl klassische Analysemethoden als auch modernere Labortechniken wie HPLC (High-Performance Liquid Chromatography) oder GC-MS. Grüner Kaffee wird vor allem anhand der Konzentrationen von Koffein, Trigonellin und Chlorogensäure beurteilt. Die Mischungen werden dagegen – ebenso wie alle anderen pflanzlichen Produkte – auf ihren Protein-, Kohlenhydrat-, Pflanzenöl- und Mineralgehalt hin untersucht. Die Transmissions-Elektronenmikroskopie wird vielfach zur Aufklärung der Enzymverteilung in den Bohnen angewandt [22].

Bis heute wurden über 800 verschiedene flüchtige Verbindungen im Röstkaffee identifiziert [137, 141-170]. Seit 1960 wurden durch die Entwicklung der Gaschromatographie (GC) und Kopplung der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie entscheidende Fortschritte bei der Identifizierung der Kaffeeinhaltsstoffe gemacht. Viele Substanzen wurden auch quantifiziert [137, 157, 204, 232]. Je länger die Liste der Verbindungen wurde, desto brennender wurde die Frage, welche davon überhaupt wesentlich zum Aroma beitragen. Deshalb wurde immer wieder versucht, sensorische Daten und die Ergebnisse der instrumentellen Analytik in Einklang zu bringen [233]. Dazu wurden dann Methoden wie die Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse [234, 235] oder die Kopplung von Gaschromatographie und Olfaktometrie (GCO) entwickelt [163, 166, 218, 236-238].

Natürlich werden Analysen auch eingesetzt, um zu belegen, dass der Kaffee während seines Wachstums nicht mit Pestiziden oder ähnlichem kontaminiert wurde oder während der Verarbeitung – vor allem während des Röstens – polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe im fertigen Produkt gespeichert werden, während der Lagerung Schimmel entsteht oder der Kaffee durch Alterung an Qualität verliert [22, 155, 239-243].

Einen guten Überblick über die Standardanalysemethoden, die im Kaffeesektor und in der Forschung Anwendung finden, geben u.a. die Beiträge von Clarke [22] und Grosch [6, 137, 232]. Sie behandeln u.a. die Bestimmung des Wassergehalts, Mineralienanteils, Protein- und Aminosäurenanteils und des Gehalts verschiedener anderer Säuren wie Chlorogensäuren, Nikotinsäure sowie die Bestimmung des Trigonellingehalts.

Die am meisten untersuchte Verbindung im Kaffee ist sicherlich Koffein. 1,3,7-Trimethylxanthin hat vor allem nachhaltige physiologische Wirkungen auf unseren Körper [7]. Für die Pflanzen stellt es einen Schutz vor Befall durch Schimmelpilze dar, da es antimykotisch wirkt. Im Kaffee wurden signifikante Unterschiede im Koffeingehalt von Arabica (1,2 % der Trockenmasse) und Robusta (2,2 % der Trockenmasse) Kaffee gefunden [22]. Unter Röstbedingungen ist Koffein relativ stabil. Ein kleiner Teil von ca. 10 % des im Rohkaffees vorhandenen Koffeins sublimiert ab, der übrige Gewichtsverlust während der Röstung (vor allem H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>) führt aber zu einer Überkompensation, so dass Röstkaffee mehr Koffein pro Masseneinheit enthält. Erst bei sehr dunkler Röstung ist ein deutlicher Koffeinverlust feststellbar. Koffein ist sehr gut wasserlöslich. In Haushaltskaffeemaschinen werden 85-100 % des Koffeins extrahiert [22].

Früher wurde Koffein mit organischen Verbindungen wie Chloroform gelöst und dann in Celite- oder Aluminiumsäulen aufgetrennt und anschließend anhand der Absorption von 272 nm-Licht quantifiziert. Allerdings ist die auf Absorption beruhende Quantifizierung durch Interferenzen anderer Verbindungen leicht mit großen Fehlern behaftet. Deshalb wurden bessere chromatographische Methoden entwickelt, so dass Koffein vor dem Nachweis sicher von anderen Verbindungen zu trennen ist. Dafür eignet sich die HPLC hervorragend. Es muss nur ein wässriger Extrakt aus dem Kaffee gewonnen werden, der dann durch Ausfällung oder Festphasen-Extraktion aufgereinigt und anschließend mittels HPLC gemessen wird. Meist wird dabei eine Säule mit reverser Phase (C<sub>18</sub>) und wässriger Methanol-Lösung als mobile Phase verwendet. Detektiert wird durch UV-Absorption bei 272 nm [22].

Die wichtigsten Vorläufersubstanzen für flüchtige Verbindungen sind wohl die Aminosäuren und Proteine, die Zucker und die Chlorogensäuren (siehe auch Kapitel 5.1). In geringerem Umfang tragen auch Verbindungen wie Trigonellin, Terpene, Sterole und Lipide bei. Die bedeutendste Reaktion dürfte wohl die Reaktion zwischen Aminoverbindungen und reduzierenden Zuckern sein.

Als einfachste analytische Methode um das Kaffeearoma zu charakterisieren wird die direkte Headspace-Analyse angewandt. Dabei wird eine Kaffeeprobe (Pulver oder aufgebrihter Kaffee) in einem Gefäß unter 40 °C ins Gleichgewicht mit dem umgebenden Gas gebracht. Aus dem umgebenden Gas (Headspace) wird eine Probe gezogen und direkt in einen GC gegeben und ein Aroma-Chromatogramm erstellt. Ideal ist dabei die Kopplung des Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer, wodurch viele der im GC aufgetrennten Verbindungen identifiziert werden können. Diese Form der Headspace-Analyse weist nur die Hauptkomponenten der flüchtigen Verbindungen wie Aldehyde und Alkohole, nicht aber die für das Aroma wichtigsten

Verbindungen nach. Zum Beispiel haben viele Schwefelkomponenten eine äußerst niedrige Geruchsschwelle und damit einen großen Beitrag zum Aroma, aber ihre Konzentrationen bewegen sich oft unter der Nachweisgrenze der Headspace-Analyse [22, 137].

Von Grosch wird in [137] folgendes Programm als Standarduntersuchungsprogramm von flüchtigen Verbindungen im Kaffee vorgeschlagen:

- I.) Lösungsmittlextraktion (z.B. mit Diethyl-Ether) der Kaffeeprobe mit anschließender Vakuumdestillation des Extrakts [244-247].
- II.) Separation des Extrakts mit hochauflösender Gaschromatographie (HRGC) und Erkennung der wichtigen Geruchsstoffe mit Hilfe der Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse (AEDA: engl. Aroma extract dilution analysis [234, 235, 248]) oder CHARM-Analyse [249, 250].
- III.) Nachweis der stark flüchtigen Aromastoffe in einer statischen Headspace-Probe mit Hilfe der Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC mit sog. Sniffing-Port zum Abriechen der einzelnen im Gaschromatograph aufgetrennten Verbindungen) [163, 166, 168, 236, 237].
- IV.) Anreicherung der geruchsaktiven Aromastoffe durch Auftrennung der flüchtigen Verbindungen in neutrale/basische und säurehaltige Verbindungen mittels Säulen-Chromatographie und multidimensionaler Gaschromatographie (MDGC) [164, 251, 252].
- V.) Identifizierung der geruchsaktiven Aromastoffe durch Vergleich der jeweiligen HRGC und massenspektrometrischen Daten und der Geruchsqualität mit den entsprechenden Eigenschaften der Reinsubstanzen.
- VI.) Quantifizierung der geruchsaktiven Verbindungen und Berechnung des Geruchsaktivitätswertes (OAV: engl. Odour activity value) [166, 252-258].
- VII.) Erstellung einer synthetischen Mischung aus den geruchsaktiven Substanzen nach den quantitativen Daten, die aus Schritt IV stammen. Kritischer Vergleich der Aromaprofile der synthetischen Mischung mit der Originalprobe [259].
- VIII.) Vergleich des Gesamtaromas der synthetischen Probe mit weiteren synthetischen Proben, bei denen gezielt eine oder mehrere Verbindungen nicht beigemischt wurden [259].

Auf diese Weise konnten schon viele der großen Signale im GC-Lauf Verbindungen zugeordnet werden, die sich bei Untersuchung mit GC-Olfaktometrie als geruchsinaktiv herausstellten, während andere Verbindungen mit teils verschwindenden GC-Signalen sehr geruchsintensiv in der GC-Olfaktometrie hervorstachen. Das Ergebnis der Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse (AEDA) spiegelt sich im sog. „Flavour Dilution“-Faktor (FD-Faktor) wieder. Er ist durch das Verhältnis der ursprünglichen (unverdünnten) Konzentration zur Konzentration bei maximaler Verdünnung, bei der die Verbindung mittels GCO noch nachweisbar ist, definiert. Der FD-Faktor ist also eine relative Größe, bei der die Anfangskonzentration im Extrakt mit eingeht [248]. Als eine der

Verbindungen mit höchstem FD-Faktor konnte in mittel geröstetem Kaffee das 2,3-Pentadion identifiziert werden [6, 163, 166, 260]. Auch die Schwefelverbindungen besitzen teils sehr hohe FD-Faktoren [168].

Die GC-Analyse lässt sich weiter verfeinern, wenn nicht nur ein universeller Detektor – wie der Flammenionisationsdetektor, sondern auch selektive Detektoren zum Nachweis einzelner Verbindungsklassen zum Einsatz kommen. Die äußerst wichtigen Schwefel- oder Stickstoffverbindungen können zum Beispiel selektiv mit der Flammenphotometrie und Alkalien mit Flammenionisation detektiert werden. Am besten werden diese Detektoren in Reihe geschaltet, um ein Maximum an Information aus einem GC-Lauf zu erhalten [22].

Unterschiede in den Konzentrationen der einzelnen Verbindungen und damit Aromaunterschiede hängen von vielen Faktoren ab. Zu den gewichtigsten Faktoren zählen z.B. die Spezies, die Provenienz und der Röstgrad [137]. Um die Beteiligung der verschiedenen Verbindungen am Gesamtaroma aufzuklären, wurden vor allem die oben angesprochenen Verdünnungsexperimente [168, 247, 252, 255, 256] durchgeführt. Darauf aufbauend wurden die Verbindungen anhand ihrer Geruchsrichtung und Geruchsstärke (=Verdünnungsfaktor) gruppiert. Es entstanden 6 Hauptgruppen:

<b>Geruchsnote</b>	<b>Verbindungsklassen (beispielhaft)</b>
Süß / Karamellartig	Ketone, Furanone, Vanillin
Erdig	Pyrazine
Schwefelig, geröstet	Thiole, Sulfide
Rauchig, phenolisch	Guajakole
Fruchtig	Acetaldehyde, Propanal, Damascenon
Scharf	Furanone

Da sowohl mengenmäßig stark vertretene Verbindungen als auch Spurenstoffe das Kaffee Aroma prägen, bedarf es Analysetechniken, die in der Lage sind Mengenbestandteile auszublenden und selektiv die Aromaträger nachzuweisen. Es zeigte sich in unzähligen Untersuchungen, dass die Konzentration einzelner Verbindungen von Probe zu Probe teils um mehr als 75 % schwanken können [137].

Zur Bestätigung der Verdünnungsexperimente werden synthetische Kaffeeproben (Modelle) aus den neuen Schlüsselverbindungen erstellt. Sie spiegeln die Konzentrationsverhältnisse der realen Kaffeeprobe wieder und werden von Kaffeetestern im Dreieckstest auf ihre sensorische Qualität beurteilt [259]. In einer nächsten Stufe wird dann gezielt auf einzelne Verbindung verzichtet, um

deren Beitrag zum Aroma näher kennenzulernen [247, 259, 261]. Daraus ergeben sich dann neue Erkenntnisse, wie z.B. dass während des Röstens nicht nur neue Verbindungen entstehen, sondern dadurch auch bestimmte Aromanoten, die im Rohkaffee dominieren, maskiert werden. Die im Rohkaffee dafür verantwortlichen Substanzen werden also nicht unbedingt abgebaut, wenn die entsprechende Aromanote fehlt. Andererseits wurde festgestellt, dass teilweise das Fehlen von Verbindungen mit hohen Verdünnungsfaktoren (=niedrige Gruchsschwelle) nicht wahrgenommen wird. Fehlen aber mehrere Substanzen ein und der selben Klasse, kann dies das Aroma verändern, auch wenn das Fehlen der einzelnen Verbindung keine Veränderung des Aromas bewirkt. Als eine der zentralen Aromaträger im Kaffee wurde das 2-Furfurylthiol identifiziert. Daneben tragen auch 4-Vinyl-Guajakol, die Gruppe der Alkylpyrazine, der Furanone ebenso wie Acetaldehyd, Propanal, Methylpropanal und Methylbutanal viel zum Gesamtaroma bei [186, 247, 259, 262].

Auch der Rohkaffee wurde schon mittels GCO und AEDA untersucht. Detailliertere Ergebnisse hierzu finden sich z.B. in [152, 261, 263-267]. So ergab sich z.B. dass der typische Geruch von Rohkaffee vor allem durch das erbsenähnlich riechende 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin (97 µg/kg) bestimmt wird [263, 267]. Mengemäßig ist 4-Vinylguajakol mit 2,3 mg/kg bis 7,5 mg/kg schon stark in Rohkaffee vertreten [263, 267].

Während des Lagerns bleibt das Aroma nicht stabil. Es entwickeln sich verschiedene Formen von Fehleraroma. Ursache hierfür sind vor allem Oxidationsprozesse, Sonnenlicht und Wärme [156, 239-241, 245]. Schon in den ersten Minuten nach dem Mahlen verliert der Kaffee einen Großteil seiner süßlich / karamellartigen Geruchsnote. Der erdige und rauchige Anteil nimmt langsam zu, während der röstartige, schwefelige Anteil nahezu unverändert bleibt [243]. Daraus ergibt sich als Schlussfolgerung, dass die verschiedenen Verbindungen unterschiedlich schnell freigesetzt werden. Von ähnlichen Bedingungen kann auch während des Röstens ausgegangen werden. Das bedeutet wiederum, dass die im Röstgas gemessenen Zeit-Intensitäts-Profile nicht zwingend dem tatsächlichen Bildungsverlauf innerhalb der Bohne zeigen. Es ist auch hier von unterschiedlichen Zeitkonstanten für die einzelnen Substanzen auszugehen.

Es ließen sich so mehrere hundert flüchtige Verbindungen im Rohkaffee und Röstkaffee detektieren und identifizieren. Allerdings beruhen diese Methoden auf der Extraktion, die vor allem zur Bestimmung von Gesamtgehalten in der Trockensubstanz von gerösteten Kaffee geeignet ist. Der durch Dampfdestillation oder andere Methoden gewonnene Massenanteil an bekannten Verbindungen beträgt derzeit rund 800 mg pro Kilogramm Röstkaffee. Ca. 6000 mg halbflüchtiger Säuren (vor allem Essigsäure und Ameisensäure) pro Kilogramm Röstkaffee sind enthalten. Der flüchtige Anteil in mittelstark gerösteten Arabica-Kaffee besteht gewichtsmäßig aus 38 % - 45 % Furanderivaten, 25 % - 30 % Pyrazinen, 3 % - 7 % Pyridinen, 3 % - 5 % benzolähnlichen Aromaten, 1 % Aliphaten, 0,5 % Alizyklen und 1 % schwefelhaltiger Verbindungen, die aber für das Aroma von besonderer Bedeutung sind [22]. Diese Werte spiegeln aber nicht unbedingt den tatsächlichen Gehalt im Getränk wieder. Darin sind die Konzentrationen selbstverständlich, bedingt durch den Herstellungsprozess, viel geringer. Die genaue Bestimmung im Getränk ist

wesentlich schwieriger und wird nur selten durchgeführt. Auch die Korrelation der mit der instrumentellen Analytik gewonnenen Ergebnisse mit sensorischen Daten ist bisher noch nicht zufriedenstellend gelungen. Dies mag wohl an der Tatsache liegen, dass ein sensorischer Eindruck, wie verbrannt oder schal/alt, nicht durch eine einzelne Verbindung, sondern durch das Zusammenspiel einer Vielzahl von Verbindungen hervorgerufen wird. Zwar konnten chemometrische Methoden, wie die Hauptkomponenten-Analyse (siehe auch Kapitel 7.1), zu Teilerfolgen verhelfen, doch auch die sensorische Evaluierung der Aromaqualität wird in nächster Zeit nicht durch die instrumentelle Analytik ersetzt werden können.

#### *5.2.4 Messungen im Bereich der Prozesskontrolle und Röstprozess-Optimierung*

Im industriellen Bereich werden zur Prozesskontrolle fast ausschließlich sehr einfache und leicht zu messende Parameter herangezogen. Dies sind vor allem die Temperatur und Zeit aber auch Farbe, Geruch, Aussehen und Energie- bzw. Brennstoffverbrauch.

Die Prozessbedingungen werden dabei durch die Temperatur (Höhe, Dauer, Gefälle) des Röstgases, die Temperatur (Höhe, Dauer, Gefälle) der Kaffeeprobe durch die Einwirkung der heißen Röstgase bestimmt [23], wodurch dann der Wassergehalt der Probe und dessen zeit- und mengenabhängiges Entweichen als Folge der Hitzeeinwirkung beeinflusst wird. Natürlich bewirkt das auch ein Entweichen und Veränderungen temperaturabhängiger flüchtiger Stoffe.

All diese Einwirkungen ziehen Farbveränderungen nach sich. Dabei ist zu beachten, dass die Feststellung eines bestimmten Farbtones immer nur an Hand der gemahlten Proben möglich ist und mit einem Farbmessgerät [29, 30, 268] durchgeführt werden sollten. Die gleiche Rösttemperatur und -dauer bei gleicher Gewichtsmenge hat bei unterschiedlichen Proben auf keinen Fall immer gleiche Röstfarbtöne zur Folge. Deshalb sind zur Erzielung eines gleichen Farbtones bei unterschiedlichen Proben unterschiedliche Röstzeiten und -temperaturen vorzusetzen.

Bei all dem trägt der Röstmeister nach wie vor eine große Verantwortung. Er ist dafür verantwortlich, dass die grünen Bohnen in Großröstanlagen nach exakt bestimmten Temperatur- und Zeitprogrammen geröstet werden. Aber nur er entscheidet anhand der Röstproben, die während des gesamten Röstvorganges gezogen werden können [15], per Augenschein, Nase und Intuition, wann der richtige Zeitpunkt zum Beenden der Röstung eingetreten ist [19, 20]. Er garantiert letztendlich für die gleichbleibende Qualität des Produkts. Die Herstellung jeweils gleicher Röstungen für den gewünschten Zweck wird ihm meist durch Zuhilfenahme von Farbskalen erleichtert [23]. Hierbei werden die gezogenen Röstproben kurz mit der jeweiligen Farbskala verglichen.

Seit einigen Jahren setzen sich auch Messgeräte zur Online-Farbbestimmung während des Röstprozesses vermehrt durch. Diese Farbmesssysteme nutzen spektrale Reflexionseigenschaften von Kaffeebohnen im infraroten Strahlungsbereich aus [269]. Mit Hilfe dieser Messgeräte kann

zwar ohne Proben zu ziehen die Änderung des Farbtones an der Bohnenoberfläche mitverfolgt werden. Doch die Messergebnisse können nur als Anhaltspunkt dienen, da die exakte Farbtonbestimmung – wie oben erwähnt – nur an Hand gemahlener Proben durchgeführt werden soll.

Eine weitere Neuerung der letzten Jahre ist der Einsatz von IR-Kameras. Damit ist es möglich, die Temperaturverteilung im Röstgut zu überwachen. Die Technik soll helfen eine möglichst gleichmäßige Durchwärmung des Röstgutes zu gewährleisten. Die gleichmäßige Durchwärmung soll zu einem homogenen Farbton des Röstguts führen, was oft auch als Qualitätskriterium für eine hochwertige Röstung herangezogen wird. Haben die Bohnen dann eine gewisse Oberflächentemperatur erreicht, wird die Röstung beendet.

Nach Beendigung der Röstung und nach der anschließenden Kühlphase werden noch der Einbrand anhand des Gewichtsverlustes [270], der Farbton und die relative Feuchte einer gemahlene Probe bestimmt.

Die derzeitigen Prozessoptimierungsansätze lassen sich in zwei Hauptrichtungen aufteilen. Sehr viel Anstrengung wird derzeit im Bereich des Umweltschutzes betrieben. Man versucht zum Beispiel Geruchsbelästigungen für die Umgebung von Röstereien zu reduzieren, Stickstoffemissionen zu minimieren und die Energienutzung zu optimieren. Vor allem der Einsatz von Katalysatoren, die Rezirkulation der Prozessgase und eine thermische Behandlung der Abgase verringert die Umweltbelastung. Zur optimalen Energienutzung werden Wärmetauscher eingesetzt, wobei dem gereinigten Abgas Restwärme entzogen und damit frische Verbrennungsluft vorgewärmt wird [40].

Der zweite Bereich befasst sich mit der Verbesserung der Prozessqualität. Im Gegensatz zum vorher behandelten Bereich, der vornehmlich von den Röstmaschinenherstellern – also von der Industrie – untersucht und optimiert wird, liegt das Engagement zur Verbesserung der Prozessqualität vor allem in den Händen der Röstkaffeeproduzenten und den Forschungseinrichtungen. Hierbei werden Analysen durchgeführt, um die idealen Prozessbedingungen zu finden. Zum Beispiel kann der Röstfortschritt aus dem Abbau thermisch labiler Verbindungen wie Chlorogensäure oder Trigonellin gefolgert werden [22]. Andere Verbesserungen betreffen die Optimierung der Zeit-Temperatur-Programme. Rechnergestützte Prozessleitsysteme erlauben eine verfeinerte Anpassung der Temperaturrampen während des Röstens [271, 272], so dass einer verbesserten Durchröstung und daraus folgend einer gleichmäßigeren Aromaentwicklung Rechnung getragen werden kann. Dazu werden unter anderem auch Untersuchungen bezüglich der Temperatureinwirkung und -verteilung innerhalb einzelner Bohnen angestellt [25, 273-275].

### 5.3 Nachweis und Zuordnung flüchtiger Verbindungen mit Online-Messmethoden

Nachdem oben die konventionell eingesetzte Analytik näher beleuchtet wurde, soll nun erläutert werden, welche Verbindungen mit den hier angewandten Online-Messmethoden detektiert werden können.

#### 5.3.1 Schlüsselverbindungen für das Kaffearoma

Für die Kaffeeforschung gibt es eine Vielzahl von flüchtigen Verbindungen, die als sogenannte Schlüsselverbindungen für das Kaffearoma gelten. Hierzu zählen u.a. die in Tabelle 1 aufgelisteten Substanzen. Die Schlüsselverbindungen werden meist anhand von Modellreaktionen, die zur Bildung bestimmter Aromenoten, die dem Kaffearoma nahe kommen, führen, festgelegt. Wie in Tabelle 1 zu ersehen, gehören die Schlüsselverbindungen des Kaffearomas den unterschiedlichsten Substanzklassen an. Es tragen Verbindungen sowohl aus der Klasse der aliphatischen als auch der aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Pyrrole, Pyridine, Pyrazine, Furane, Thiole, Sulfide, Thiophene, Phenole und vieler weiterer Substanzklassen zum typischen Kaffearoma bei. Nach bisherigen Erkenntnissen sind Verbindungen aus der Substanzklasse der Furane zahlenmäßig am stärksten an den flüchtigen Inhaltsstoffen beteiligt [6, 137]. Einen wichtigen Stellenwert für das Kaffearoma haben außerdem verschiedene Schwefelverbindungen.

Tabelle 1: Liste von Schlüsselverbindungen für das Kaffearoma. Die Verbindungen wurden anhand von Modellreaktionen ermittelt [6].

Verbindung	Substanzklasse	Masse [amu]
Acetaldehyd	Aldehyde	44
Methanthiol	Thiole	48
Ethanthiol	Thiole	62
Dimethylsulfid	Sulfide	62
Dimethyldisulfid	Sulfide	94
2-Methylbutanal	Aldehyde	86
3-Methylbutanal	Aldehyde	86
2,3-Butandion	Ketone	86
2,3-Pentandion	Ketone	100
3-Mercapto-Butylformiat	Thiole	134
Furfurylthiol	Thiole	114
2-Methylbuttersäureethylester	Buttersäureester	130
3-Methylbuttersäureethylester	Buttersäureester	130
Methional	Aldehyde	104
2-Ethyl- 3,5-Dimethylpyrazin	Pyrazine	136
2,3-Diethyl-5-Methylpyrazin	Pyrazine	150
4-Vinylguajakol	Phenole	150
4-Hydroxy-2,5-Dimethyl-3(H)-Furanon (Furaneol)	Furane	128
N-Methylpyrrol	Pyrrole	81
$\beta$ -Damascenon	Ketone	190
Vanillin	Phenole	152
3-Methyl-2-Buten-1-Thiol	Thiole	102
Guajakol	Phenole	124
4-Ethylguajakol	Phenole	152

Verbindung	Substanzklasse	Masse [amu]
Dimethyltrisulfid	Sulfide	126
2-Methyl-3-Furanthiol	Thiole	128
Methylpropanal	Aldehyde	72
Propanal	Aldehyde	58
2-Ethenyl-3,5-Dimethylpyrazin	Pyrazine	134
2-Ethenyl-3-Ethyl-5-Methylpyrazin	Pyrazine	148
2-Isobutyl-3-Methoxypyrazin	Pyrazine	180
3-Hydroxy-4,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon (Sotolon)	Furane	128
5-Ethyl-3-Hydroxy-4-Methyl-2(5H)-Furanon (Abhexon)	Furane	142
2-Ethyl-4-Hydroxy-5-Methyl-3(2H)-Furanon (Homofuraneol)	Furane	142
2-Methylfuran	Furane	82
Furfural	Furane	96
Furfurylalkohol	Furane	98
Pyridin	Pyridine	79
N-Furfurylpyrrol	Pyrrole	148
Hydroxy-Methylfurfural	Furane	128
Furfuryl-Methylsulfid	Furane	128
2-Vinylfuran	Furane	94
2-Vinylpyrazin	Pyrazine	106
Hexanal	Aldehyde	100
Oktanal	Aldehyde	128
Nonanal	Aldehyde	142
2-Phenylacetaldehyd	Benzole	120
5-Methylfurfural	Furane	110
2-Phenyl-2-Butenal	Benzole	146
4-Methyl-2-Phenyl-2-Pentenal	Benzole	158
5-Methyl-2-Phenyl-2-Hexenal	Benzole	172
Ethyl-2-Phenylacetat	Benzole	164
$\delta$ -Dekalaktone	Laktone	170
$\delta$ -Dekenolaktone	Laktone	168
2-Phenylethanol	Phenole	122
Kohlenstoffdisulfid	Sulfide	76
2-Propen-1-thiol	Thiole	74
1-Okten-3-on	Ketone	126
Maltol	Pyrane	126

### 5.3.2 Zuordnung der Massen

Bei den in dieser Arbeit angewendeten Analysemethoden handelt es sich um sogenannte Target-Analysemethoden. Das heißt, es können zwar die Signale auf verschiedenen Massenspuren verfolgt werden, aber es kann aus der Analyse selbst nicht entschieden werden, durch welche Verbindung das Signal einer Massenspur hervorgerufen wird. Alle Target-Analysemethoden brauchen die konventionelle Analytik als Informationsquelle darüber, welche Substanzen in dem jeweiligen Probengas enthalten sein können. Hilfreich ist außerdem das Wissen in welchem Konzentrationsbereich die Substanzen im zu analysierendem System (Kaffee, Röstanlage, ...) vorliegen. Die Massenzuordnung erfolgt anschließend nach einem Ausschlussverfahren (siehe auch Abbildung 61):

1. Nur mit konventioneller Analytik detektierte Verbindungen kommen als potenzielle Kandidaten in Frage.

2. Das erste Kriterium für die Zuordnung ist die molekulare Masse.
3. Bei den laserbasierten Ionisationsmethoden (REMPI & SPI) muss außerdem das Ionisationspotential der Substanz niedriger sein als die im Ionisationsschritt übertragene Energie (siehe Kapitel 3.1.1 und Kapitel 3.1.2). Die übertragene Energie hängt von der Wellenlänge des Ionisationslaser und von der Ionisationsschema (stufenweise Übertragung der Energie über angeregte Zustände; Ionisation in einem Schritt) ab. Bei der chemischen Ionisation durch Proton-Transfer-Reaktion (PTR) muss die Protonenaffinität der potentiellen Verbindung höher als die von Wasser (691 kJ/mol) sein (siehe Kapitel 3.1.4).
4. Im Fall der resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisation (REMPI) müssen die UV-spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung die Erreichung eines angeregten Zustandes und die anschließende Ionisation aus dem angeregten Zustand bei der verwendeten Ionisationswellenlänge erlauben (siehe Kapitel 3.1.1).
5. Ein weiteres Kriterium stellt die Ionisationseffizienz dar.
6. Kommen dann immer noch mehrere Verbindungen in Frage, wird versucht die Zuordnung anhand der Konzentrationen der potentiellen Substanzen im Probegas vorzunehmen. Oft ist es hierdurch möglich, zu entscheiden, ob das Signal einer Massenspur nahezu ausschließlich einer Substanz zugeordnet werden kann oder als Überlagerung der Signale mehrerer Verbindungen verstanden werden muss.

Die Massenzuordnung ist nicht immer ganz einfach. Oft fehlen konkrete Informationen, um alle aufgeführten Ausschlusskriterien adäquat anwenden zu können.

Für die Massenzuordnung in der vorliegenden Arbeit standen verschiedene Quellen konventioneller analytischer Daten (vor allem qualitative und quantitative GC-MS Daten [6, 7, 31, 34, 137, 141-143, 150, 152-157, 168, 172-175, 183, 191, 197, 204, 232, 236, 242, 243, 245, 248, 255, 256, 260, 267, 276-298]) zur Verfügung. Außerdem lagen spezielle Datensammlungen über bisher gefundene Verbindungen in Röstkaffee und Kaffeegetränk vor (z.B. [161] bzw. interne Sammlungen von Nestlé, Lausanne). Diese Informationen wurden zur Suche potentieller Verbindungen (Ausschlusskriterium 1) und zur Einschränkung möglicher Substanzen anhand der Konzentrationsangaben (Ausschlusskriterium 6) herangezogen. Konzentrationsangaben liegen jedoch für viele Verbindungen nicht vor. Darüber hinaus beziehen sich die Konzentrationsangaben nie auf Konzentrationen im Röstgas – was jedoch die Grundlage für die nachfolgend diskutierten Messungen ist – sondern auf die Verhältnisse in der gerösteten Bohne, im gemahlene Kaffee oder auch im aufgebrühten Getränk. Diese Angaben sind deshalb nur bedingt verwertbar. Es ist zu berücksichtigen, dass die Durchlässigkeit der Zellwände und der Bohnenschale für verschiedene Substanzen unterschiedlich groß ist. Hierfür gibt es jedoch keine konkreten Zahlenangaben, so dass diese Effekte bei der Massenzuordnung nicht kompensiert werden können.

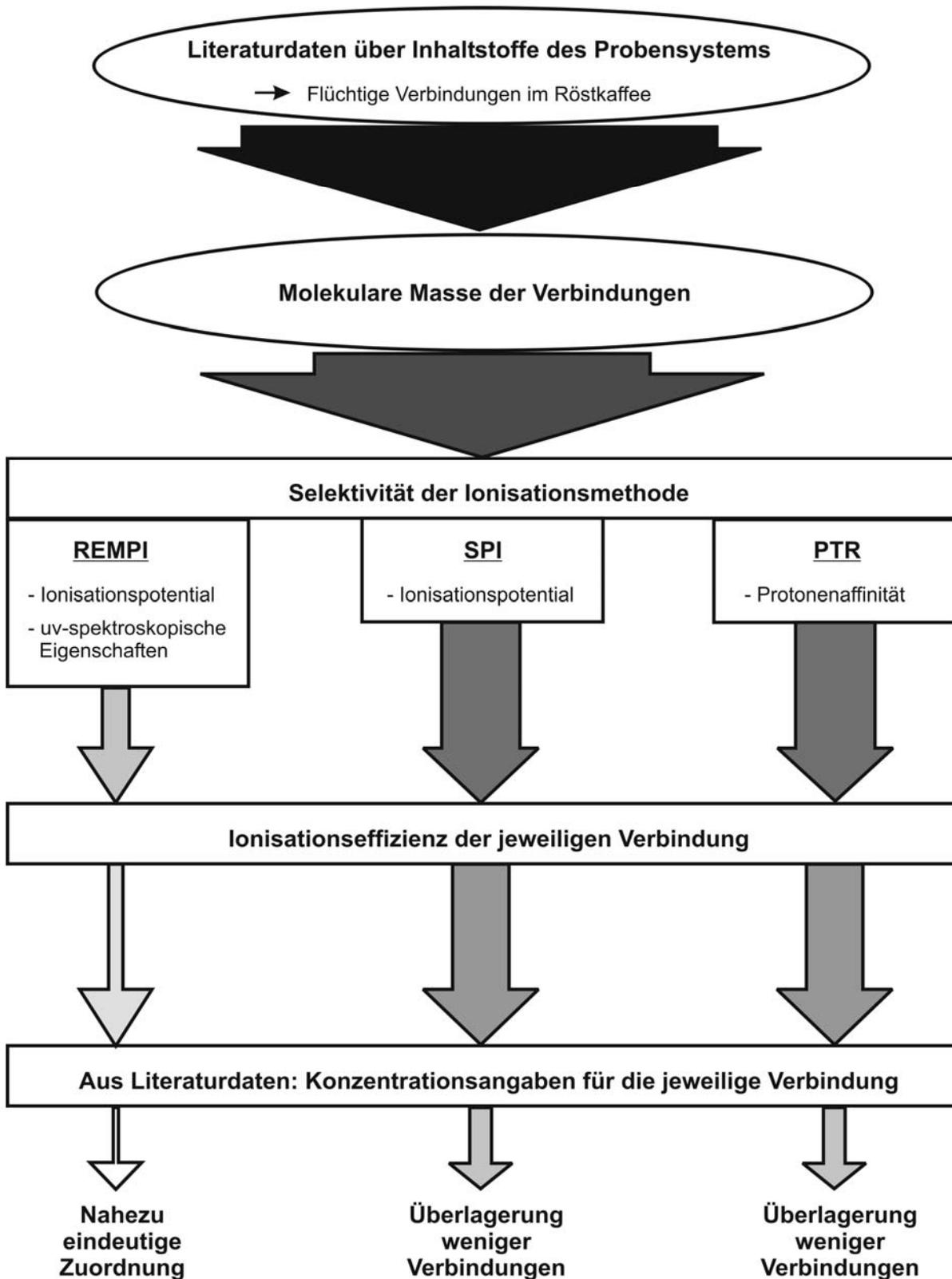


Abbildung 61: Schematische Darstellung des Ablaufs der Massenzuordnung. Die Pfeilstärke und der Grauton des Pfeils spiegeln den Grad der Reduktion potentieller Verbindungen für eine Massenspur wieder. Je nach Analysetechnik kann die Massenspur eindeutig einer Verbindung zugeordnet werden oder das Signal muss als Überlagerung der Signale mehrerer Substanzen verstanden werden. Dieser Ablauf muss für jede Massenspur wiederholt werden. Details siehe Text.

Da die Konzentrationen im Röstgas nicht nur von der Konzentration und dem Grad der Freisetzung der jeweiligen Substanz, sondern auch vom Verhältnis der aus den Bohnen freigesetzten Menge zum Gasraum im Röster (Verdünnung), dienen die Literaturangaben nur als Anhaltspunkte für mögliche Konzentrationen im Röstgas.

Die Ionisationspotentiale und Protonenaffinitäten (Ausschlusskriterium 3) können zumindest für die Grundstrukturen der Substanzen in der Literatur (z.B. [299]) gefunden werden. Für viele Derivate lassen sich jedoch keine Angaben über ihre Ionisationspotentiale bzw. Protonenaffinität finden. Es wird angenommen, dass sich Ionisationspotential und Protonenaffinität von Derivaten nicht wesentlich von dem der Grundstruktur unterscheiden.

Da für fast alle Substanzen noch keine REMPI-Spektren [77, 85, 300, 301] vorhanden sind, kann der Ausschluss bestimmter Verbindungsklassen nur im Einzelfall aufgrund von UV-spektroskopischen Daten erfolgen. Dieser Mangel kann jedoch teilweise durch Zuhilfenahme von UV-Spektren von in Lösungsmittel verdünnten Proben der Verbindung umgangen werden. Diese Spektren geben zumindest Anhaltspunkte dafür, ob die Substanz im gewählten Wellenlängenbereich Anregungszustände besitzt. UV-Spektren stehen für viele Verbindungen zur Verfügung [299, 302-305]. Wenn im Nahbereich der benutzten Ionisationswellenlänge im Absorptionsspektrum keine Absorption festgestellt werden kann, muss davon ausgegangen werden, dass die Substanz mit resonanter Mehrphotonen-Ionisation bei dieser Wellenlänge nicht oder zumindest nur mit mäßiger Ausbeute detektierbar ist.

Für die Ionisationseffizienz (Ausschlusskriterium 5) stehen im allgemeinen keine Literaturdaten zur Verfügung [306]. Zur Ermittlung der Ionisationseffizienz wären umfangreiche Versuche für alle Verbindungen nötig. Auf die entsprechenden Versuche musste aus Zeitgründen in dieser Arbeit verzichtet werden. Dieses Ausschlusskriterium kann demnach hier nicht angewandt werden.

In den meisten Fällen sollte nach Überprüfung der Ausschlusskriterien 1 bis 4 die Zahl der potentiellen Kandidaten so stark eingeschränkt sein, dass die Prüfung der beiden letzten Ausschlusskriterien entfällt. Da derzeit für fast alle Verbindungen noch keine REMPI-Spektren im entsprechenden Wellenlängenbereich vorliegen und somit der Vorteil der hohen Selektivität des resonanten Mehrphotonen-Ionisationsprozesses bei der Massenzuordnung noch nicht voll ausgeschöpft werden kann, müssen nahezu immer die Literaturdaten über die Konzentrationen einzelner Substanzen im Kaffee für die Massenzuordnung mitbenutzt werden. Deshalb muss die derzeitige Zuordnung als vorläufige Massenzuordnung verstanden werden. In der nachfolgenden Übersicht der Massenzuordnung für die einzelnen Ionisationsmethoden und –wellenlängen werden darum die überwiegend am Gesamtsignal beteiligten Substanzen oder Substanzklassen angegeben.

Die Angaben aus den oben zitierten Literaturstellen wurden in Tabellenform (Tabelle 2) aufgearbeitet. Diese sind die Grundlage für die nachfolgend aufgeführten vorläufigen

Massenzuordnungen. In die Tabelle wurden nur Massenspuren aufgenommen, die regelmäßig bei einer der Nachweismethoden aufgetreten ist.

Tabelle 2: Übersicht über alle für die Massenzuordnung zur Verfügung stehenden Informationen. Die erste Spalte gibt die Massenzahl an. In der zweiten Spalte sind Verbindungsalternativen aufgeführt. Die dritte Spalte enthält die Ionisationspotentiale („IP“). Die vierte Spalte „UV“ enthält Informationen, ob UV-Spektren von in Lösungsmittel verdünnten Proben in der Literatur gefunden werden konnten. Diese Spektren können als Ersatz für nicht vorhandene REMPI-Spektren zur Beurteilung des Ausschlusskriteriums 4 herangezogen werden. Hier bei steht „1“ für die Quelle [299], „2“ für [303], „3“ für [305], „4“ für [302] und „5“ für [304]. Die fünfte Spalte „PA“ gibt die Protonenaffinitäten der Verbindungen wieder. Alle Angaben hierzu stammen aus [299]. Die letzte Spalte gibt Auskunft über Konzentrationsangaben, die sich für verschiedene Verbindungen in der Literatur fanden. Hierbei wurde nicht unterschieden unter welchen Umständen (Röstkaffee, Bohnen, Pulver, Getränk, Arabica, Robusta, Röstgrad, ...) die Ergebnisse gewonnen wurden. Die Angaben dienen lediglich als Anhaltspunkt über mögliche Konzentrationsbereiche, in denen die Verbindung vorliegen könnte.

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
14	Fragment von Stickstoff, N; (EI)	14,53		342,2	
16	Fragment von Sauerstoff, O; (EI)	13,62		485,2	
	Methan CH <sub>4</sub>	12,61		543,5	
17	Ammoniak NH <sub>3</sub>	10,07		853,6	560 – 820
18	Wasserdampf H <sub>2</sub> O	12,62		691,0	
25	Fragment				
27	Blausäure HCN	13,6		712,9	
28	Molekularer Stickstoff N <sub>2</sub> ; (EI)	15,58		493,8	
	Ethylen C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10,51		680,5	
32	Molekularer Sauerstoff O <sub>2</sub> ; (EI)	12,07		421,0	
	Methanol CH <sub>4</sub> O	10,84		754,3	
34	Schwefelwasserstoff H <sub>2</sub> S	10,46		705,0	
	Fragment				
39	Fragment nahezu aller Heterozyklen				
40	Unklar, evtl. Argon (EI)				
41	Acetonitril C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	12,2		779,2	0,035
42	Unklar				
43	Unklar				
44	Acetaldehyd C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	10,23		768,5	21,5
	Kohlendioxid CO <sub>2</sub>	13,78		540,5	
45	Dimethylamin C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	8,24		929,5	2 – 6
	Ethylamin C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	8,9		912,0	0,5 – 2
46	Ameisensäure CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,31		742,0	644 – 1472

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
48	Methanthiol CH <sub>4</sub> S	9,44		773,4	0,2 – 0,6
51	Unklar				
52	Unklar				
53	Propennitril (Acetylnitril) C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	10,91		784,7	
54	Unklar				
55	Unklar				
56	Propenal (=Acrolein) C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	10,11		797,0	
	Buten C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	9,13	1	747,0	
57	Unklar				
58	Aceton (=Propanon) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	9,70	1	812,0	9,2
	Propanal C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	9,96		786,0	0,4 – 2,3
	Glyoxal (=Ethandial) C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,2			20 – 127
	Butan C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	10,53			
59	Propylamin C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	8,78		917,8	Spuren – 0,5
	Trimethylamin C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	7,85		948,9	
	N-Methyl, Ethylamin C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	8,15		942,2	0,5 – 2
60	Essigsäure	10,66		783,7	2520 – 3360
63	Unklar				
65	Unklar				
66	Unklar				
67	Pyrrol C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	8,207	1, 2, 3, 5	875,4	1,1 – 2,7
	2-Methyl, Propennitril C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	10,34			
	Butennitril C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	10,22			
68	Furan C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	8,88	3, 5	803,4	5
	Pyrazol C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	9,25	2, 3	894,1	
	Pentadien C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	8,59		834,1	
	2-Methyl-Butadien C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	8,86		826,4	
72	Methylethylketon (Butanon) C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	9,52		827,3	7
	Methylpropanal C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	9,71		797,3	0,8 – 1,3
	Butyraldehyd (=Butanal) C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	9,82		792,7	
	Methylglyoxal (=2-Oxo-Propanal) C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,6			60 – 994
	Tetrahydrofuran C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	9,4	1	822,1	

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
72	Pentan C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	10,28			
	Methylbutan C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	10,32			
73	Isobutylamin C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	8,7		924,8	1
74	Ameisensäureethylester (=Ethylformeat) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10,61		799,4	
	Methylacetat C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10,25		821,6	2,3
	Propionsäure (=Propansäure) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10,44		797,2	49 – 126
	Propen-1-thiol C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S	9,25			
	Hydroxy-Propanon (=Hydroxy-Aceton; Acetol) C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10			0,25 – 4
	Butanol C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	9,88		789,2	
	Methylpropanol C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	10,02		793,7	
77	Fragment von Benzolischen Verbindungen				
78	Benzol C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	9,24	1 – 5	750,4	0,1 – 0,15
	Dimethyl-Sulfoxid C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	9,1		884,4	2,6
79	Pyridin C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	9,26	1 – 4	930,0	20 – 190
80	Pyrazin	9,29	1 – 5	877,1	3,5 – 6,4
81	Methylpyrrol C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N	7,90			2,1 – 2,5
	Triazin C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	9,2	3	848,8	
82	2-Methylfuran C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	8,38	1	865,9	5,5
	Cyclopenten-1-on C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	9,3			
84	Dihydropyran C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	8,35	1	865,8	0,45
	2-Methyl 2-Butenal C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	9,6		839,4	
	3-Penten-2-on C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	9,39		864,3	
	2E-Pentenal C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	9,7		839,0	
	Thiophen C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	8,86	2, 5	815,0	
	Furanon C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	10,7			
	Cyclopentanon C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	9,26	1	823,7	
	Cyclohexan C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	9,88	1	686,9	
85	Thiazol C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NS	9,5	1, 3	904,0	
	Piperidin C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N	8,03	1	954,0	1 – 2
86	2,3-Butandion C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	9,23		801,9	0,05 – 50,8
	3-Methyl-2-Butanon C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	9,9			0,2 – 54

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
86	2-Methyl-3-Butanon C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	9,9			0,2 – 2,5
	Methylbutanal (=Iso-Pentanal) C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	9,68		~803	6,7 – 190
	Butensäure C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	9,75			
	2-Methyl-Tetrahydrofuran C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	9,22		840,8	
	2-Pentanon C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	9,38		832,7	4,3 – 4,7
	2,3-Dihydro-Thiophen C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> S	8,11			
	Methyl-Propensäure (=Me-Acrylsäure) C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10,15		816,7	
	Pentanal C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	9,74		796,6	6,7
	Hexan C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	10,13			
Methylpentan C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	10,04				
89	Unklar				
91	Fragment Tropylium C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>				
92	Toluol C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	8,82	1	784,0	0,3 – 0,35
94	Phenol C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	8,49	1 – 5	817,3	1,2 – 141
	Vinylfuran C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	–			0,02 – 0,87
	Methylpyrazin C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	–	2		25 - 130
	Dimethyldisulfid C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	7,4	1	815,3	0,01 – 0,12
	Dimethyl-Sulfon C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	10,65			1,6
	Methyl-Cyclohexadien C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>				
95	1-Ethylpyrrol C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N	7,97			0,5 – 1,9
	Dimethylpyrrol C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N	7,54	1	918,7	0,01 – 0,94
	2-Pyrrolcarbaldehyd (=2-Formylpyrrol) C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO	8,93			1 – 13
96	Furfural C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,22	1, 2, 5		12 – 225
	2,5-Dimethylfuran C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	7,8		865,9	0,05 – 0,095
	Ethylfuran C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	8,45			
	2-Methyl-Cyclopenten-1-on C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O				
	2-Vinyl-Butenal C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O				
	Cyclohexen-1-on C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	9,2			
98	Furfurylalkohol C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		1, 2		90 – 1682
	Methylthiophen C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S	8,4		859,0	
	2-Methyl 2-Pentenal C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	9,54			

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
98	2E-Hexenal C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O				
	Methyl-Cyclopentanon C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O		1		1,2 – 1,8
	2-Methyl 3[2H]-Furanon C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	9,62			1,2 – 1,8
99	4-Methylthiazol C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NS				0,15 – 0,7
106	Xylol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	8,44		~800	0,21
	Ethylbenzol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	8,77		788,0	
	2-Vinylpyrazin C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>				1,2 – 4,5
	Benzaldehyd C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	9,5	1	834,0	0,7 – 1,8
	Methylthio-Propanol C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> OS				
107	Dimethylpyridin C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	8,8	1	~959	
	Ethylpyridin C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N		1	~950	
	Methyl-Furancarbnitril C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO				
108	o-Kresol (=2-Methylphenol) C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	8,5			0,4 – 12
	m-Kresol (=3-Methylphenol) C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	8,29			0,2 – 7
	p-Kresol (=4-Methylphenol) C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	8,34			0,3 – 13
	Methylvinylfuran C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O				0,05 – 0,5
	2,3-Dimethylpyrazin C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	8,8			4 – 16
	2,5-Dimethylpyrazin C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	8,8	1, 2		12 – 45
	2,6-Dimethylpyrazin C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	8,8	2		13 – 56
	Ethylpyrazin C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>				7 – 18
	2-(2-Propenyl)Furan (=2-Allylfuran) C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O				
	Ethyl, Methyl, Disulfid C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>				
109	Guajakol-Fragment (-CH <sub>3</sub> )				
	2-Formyl-1-methylpyrrol (=Carboxaldehyd, Methylpyrrol) C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO				1 – 17
	2-Formyl-5-methylpyrrol (=Carboxaldehyd, Methylpyrrol) C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO				0,6 – 4
	2-Acetylpyrrol C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	8,72			2 – 11
	1-Propylpyrrol C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N				0,09
	Hydroxymethyl-Pyridin C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO				
	Methyl, Ethyl Pyrrol C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N				0,02 – 0,26

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
110	1,2-Benzoldiol (Catechol) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	8,15	1 – 5		60 – 700
	1,4-Benzoldiol (Hydrochinon) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	7,95	1		1,3 – 385
	2-Furanacetaldehyd (=2-Acetylfuran bzw. 1-(2-furyl)Ethanon) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	9,02			0,5 – 32
	5- bzw. 3-Methyl-Furfural C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>				0,7 – 216
	2-Ethyl 5-Methylfuran C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O				
	Trimethylfuran C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O				
	3-Vinyl-Thiophen C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> S				
	Methyl-Cyclohexen-1-on C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O				
	(Iso)Propylfuran C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O				
Dimethyl-Cyclopenten-1-on C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O					
112	2-Furancarbonsäure	9,17			40 – 95
	2,4-Dimethyl-3(2H)-Furanon	~9,23			0,5 – 6
112	2,5-Dimethyl-3(2H)-Furanon	9,23			10,7
	5-Methylfurfurylalkohol				1,2 – 25
	3-Methyl-1,2-Cyclopentadion				9 – 40
113	Unklar				
114	Furfurylthiol				0,25 – 2
116	2-Oxopropyl-Acetat C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>				2 – 5
	Hexansäure (Capronsäure) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	10,12			7 – 29
	Methyl-Isopentanoate C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	10,4			
	Heptanol C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	9,61			
	2-Thiol-Thiophene C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S <sub>2</sub>				
	Dihydro, Methyl Thiophenon C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> OS				0,25 – 4,4
	Inden C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	8,14	1	848,8	
	Ethyl-Butanoat C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>				
	Essigsäurebutylester (=Butylacetat) C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	10,01			2 – 4
	Propyl-Propanoat C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	9,96			
Methyl Pentanoic Acid C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>					
117	Indol C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	7,76	1	933,4	0,3 – 0,8
118	2,3-Dihydroinden (=Indan) C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	8,46	1		
	Benzofuran (=Cumaron) C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	8,36			0,02 – 8

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
118	Methylthiobutanal C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OS				
	Methyl, Thio, Tetrahydrofuran C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OS				
	Methylthiobutanon C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> OS	8,72			
120	Phenylacetaldehyd C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	8,8			1,5 – 2
	6,7-Dihydro-5[H]-Cyclopentapyrazin C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>				0,2 – 8
	(Iso)Propylbenzol C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	8,72		790,1	
	Methyl, Ethyl-Benzol C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>				
	Trimethylbenzol C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	8,27	1	836,2	
	5- bzw. 6-Vinyl, 2-Methyl-Pyrazin C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>				0,25 – 4
	Methylbenzaldehyd C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	9,34		840,0	
	4-Vinylphenol C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O				0,1 – 1,6
	Dihydrobenzofuran C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	7,65	1		
	Methyl, Thiol Butanol C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> OS				
2-(Propenyl)-Pyrazin C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>					
122	2-Ethyl-3-methylpyrazin C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>				0,2 – 14
	2-Ethyl-5-methylpyrazin C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>				2 – 17
	2-Ethyl-6-methylpyrazin C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>				3 – 15
	2-Phenylethanol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O		1		0,4 – 3,6
	(Iso)Propylpyrazin C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>				
	Trimethylpyrazin C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>				4 – 20
	Methyl, Propenyl-Furan C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O				0,05 – 0,44
	Diethyl-Disulfid C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	8,27			0,01 – 0,6
	Benzoesäure C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	8,3	1	821,1	
	2-; 3-; 4- Hydroxybenzaldehyd C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	9,32	1		0,1 – 1,1
	3-(2-Furyl)-Propenal C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>				
	Acetylpyrazin C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O				1,3
	2,3-; 2,4-; 2,5-; 2,6-; 3,4-; 3,5-Dimethyl- Phenol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	8,0			0,2 – 2,1
	(Iso)Butenyl-Furan C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O				0,03 – 0,23
2- bzw. 3- bzw. 4-Ethylphenol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	7,84			0,3 – 1,7	
Dimethyl, Vinyl-Furan C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O					
124	Guajakol (= 2-Methoxyphenol) C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2, 5			1,6 – 96

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
124	3-Methyl-1,2-Benzoldiol C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2			9 – 142
	4-Methyl-1,2-Benzoldiol C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				8 – 130
	1-(2-Furyl), 2-Propanon C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				2,2 – 4
	Methyl, Phenylsulfid (=Methylbenzothiol bzw. Toluolthiol) C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> S	8,0		872,6	
	Hydroxy, Methyl-Phenol C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				
	(2-Furyl)-Propanal C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				
	2-Acetyl, 5-Methyl Furan C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				0,5 – 1
	Ethylfurfural C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				
	Methoxy, Methyl Pyrazin C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O				
	Butylfuran C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	8,1			
	Methyl, (Iso)Propylfuran C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O				
	Trimethyl-Cyclopenten-1-on C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O				
	Ethyl, Methyl Hexadien C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>				
2-Propionylfuran C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				0,5 – 1,5	
125	Methyl, Vinyl Thiazol C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NS				
	Acetyl, Methyl Oxazol C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>				
	Ethyl, Dimethyl Oxazol C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NO				
	Methyl, Propyl Oxazol C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NO				
126	5-HMF C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		2		10 – 730
	1,2,4-Benzoltriol (= Hydroxyhydrochinon) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		2, 5		0,2 – 138
	1,2,3-Benzoltriol (= Pyrogallol) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		1 2		0,1 – 280
	Maltol (= 3-Hydroxy, 2-Methyl Pyran-4-on) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>				20 – 75
	3-Ethyl-1,2-Cyclopentandion (=Enol) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>				5,72
	6-Methyl 5-hepten-2on C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	9,22			
	Furfuryl formiat C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>				0,1 – 0,8
	Dimethyltrisulfid C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>3</sub>	8,73			0,001 – 0,01
	Methyl, Methylthio-Sulfon C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>				
	2-Acetyl-Thiophen C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS	9,2			0,3 – 3,2
2- bzw. 5-Methyl, 2-Carboxaldehyd-Thiophen C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS				0,05 – 1,1	

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
126	Thiolumethyl-Pyrazin C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S				
	Methyl-Furoat C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	9,0			
	Dimethyl-Furandion C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>				
	Isomaltol (= 2-Acetyl, 3-Hydroxy-Furan) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>				1,5 – 8
	Propyl-Thiophen C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S	8,6			
	Ethyl, Methyl-Thiophen C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S				
	Methyl-Cyclohexandion C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	9,37			
	Ethyl, Hydroxy-Cyclopenten-1-on C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	8,79			
	Trimethyl-Furanon C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	9,0			
	Hydroxy, Dimethyl-Cyclopenten-1-on C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>				
	Ethyl-Furfurylether C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>				
	3,4-; 3,5- Dimethyl-1,2-Cyclopentandion C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	9,08			0,73 – 2,18
	Octen-on C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O				
	Cyclohexyl-Ethanon C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O				
128	Naphthalin C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	8,144	1	802,9	
	Furaneol (=4-Hydroxy, 2,5-Dimethyl- Furanon) C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>				13 – 109
	3-Methyl 2-Heptanon (Methyl- Ethylbutylketon) C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O				
	Heptandion C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>				
	Octanal C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O				
	Octanon C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	9,1			
	Furfurylmethylsulfid C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> OS	8,15			0,35 – 2,2
	Methyl, Methylthio-Furan C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> OS	8,15			0,025
	Methyl, Furfurylthiol C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> OS	8,15			
	Methyl-Hexandion C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>				
	Prenyl-Acetat C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>				
	Octen-3-ol C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O				
	Nonan C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	9,71			
	Methyl-Octan C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>				
2-Methyl, 3-Furanthiol C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> OS				0,01 – 0,2	

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
129	Chinolin (Quinoline) C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	8,3	1, 2, 3	953,2	
131	Oxo-Indol C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NO				
	3-Methyl-Indol C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N	7,51	1		0,1 – 1,7
132	2-Methyl-Benzofuran C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O			859,6	0,01 – 0,2
	Methylthio-Pentanon C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> OS				0,01 – 0,15
	Methyl-Pyrrolo[1,2-a]Pyrazin C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>				
	Methyl-Cyclopentapyrazin C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>				
	(Iso)Propenyl, Methyl-Benzol C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	7,78			
	Tetrahydro-Naphthalin C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	8,2			
134	6,7-Dihydro-5-Methyl-5[H]-Cyclopentapyrazin C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>				0,4 – 9
	3,3-Dimethyl 1,2-Dithiolane C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>				0,01
	2,2'- /2,3'- / 3,3'-Bifuran C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>				0,01 – 0,2
	Benzo[b]Thiophen C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S	8,17			
	Phenyl-Propen-1-ol C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	8,1			
	Phenyl-Propanon C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	9,16		867,4	
	Tetrahydro-Chinolin C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	7,16			
	Methyl, (1-Propenyl)-Pyrazin C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>				
	Ethyl, Vinyl-Pyrazin C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>				
	Dimethyl, Vinyl-Pyrazin C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>				
	Cymole (=Isopropyltoluol, Cymene) C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	8,68			
	Tetramethyl-Benzol C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	8,06		845,6	
	135	Fragment von 4-Vinyl-Guajakol (-CH <sub>3</sub> )			
Benzothiazol C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS		8,72	1		
Amino-Acetophenon C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO		7,8	1	908,8	
3-sec-Butyl-Pyridin C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N					
3-Butyl-Pyridin C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N					
Methyl, Propyl-Pyridin C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N					
136	Ethyl-Dimethylpyrazin C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>				0,7 – 10
	4-Vinyl-1,2-Benzoldiol C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				4 – 160
	2,5- bzw. 2,6- Diethylpyrazin C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>				0,05 – 0,15
	Methoxy-Benzaldehyd C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	8,43		844,1	
	Phenyllessigsäure C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	8,26			

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
136	Benzylformiat C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				
	4-(2-Furyl)-Buten-2-on C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				
	3-(5-Methyl 2-Furyl)-Propenal C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				
	2-; 3-; 4- Hydroxy-Acetophenon C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	8,67	1	863,6	0,4 – 3,2
	Hydroxy, Vinyl Phenol C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				
	Methylbenzoat C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	9,32		850,5	
	2-Acetyl, 5- bzw. 6-Methylpyrazin C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O				0,25 – 0,5
	Propylphenol C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O				
	2,3,5- bzw. 2,3,6- bzw. 2,4,5- Trimethylphenol C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	8,0			0,2 – 0,3
	Ethoxy, Methyl-Benzol C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	8,0			
	4-Ethyl, 2-Methyl-Phenol C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O				0,4 – 0,9
	Methyl, (Iso)Propyl-Pyrazin C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>				
	Tetramethyl-Pyrazin C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	8,6			0,35 – 2,7
	Myrcen C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	–	1		0,67
Limonen C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	8,3			1,7	
139	2-(Iso)propyl 4,5-Dimethyl-Oxazol C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO				
	2,5-Dion, Ethyl, Methyl-Pyrrol C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>				
	Acetyl, Dimethyl-Oxazole C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>				
142	Homofuranon (Ethyl, Hydroxy, Methylfuranon) C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>				14 – 17
	Maggilacton C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>				
	2,3-Octandion C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>				
	Nonanal C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O				
	Nonanon C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	9,07		853,7	
	Methyl-Nonan C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>				
	Decan C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	9,65			
	Ethyl, Methyl-Heptan C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>				
	Methyl-Heptandion C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>				
	5-Methylfurfuryl-Methylsulfid C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> OS	7,91			
	Ethyl, Furfurysulfid C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> OS				0,01
Dimethyl, Methylthio-Furan C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> OS	7,91				

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
142	5-Hydroxymaltol (= 3,5-Dihydroxy, 2-Methyl-Pyran-4-on) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>		2, 5		4 – 15
	Thenyl Formiat C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S				
	Furfuryl Methanthioat C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S				
	2-(Methyl Carboxylat) Thiophen C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	8,98			
	Methyl 2-Furanthioat C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S				
143	Methyl-Chinolin (Methyl-Quinoline) C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	7,74			
144	5,6-Dihydro-5-Hydroxymaltol C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>				4 – 15
	Oktansäure (=Caprylsäure) C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>				2 – 6
	Phenylfuran C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O				0,2 – 0,7
	Methyl-Chinoxalin (=Me-Benzopyrazin) C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>				
	Oxo-Essigsäurepentylester (=Oxopentylacetate) C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>				
	Hexylacetat C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>				
	Ethyl-Hexansäure C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>				
	Nonanol C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O				
145	2-Phenyl Oxazol C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO				
	N-3-Aminopropyl Butan Diamin C <sub>7</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>				
146	2-(2-Furyl)-Pyrazin C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O				0,5 – 8
	2-Phenyl Butenal C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O				0,1 – 0,6
148	6,7-Dihydro-2,5-Dimethyl-[5H]-Cyclopentapyrazin C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>				0,8 – 5,1
	Difurylmethan C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				0,02 – 0,2
	Dimethyl Dithian-4-on C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> OS <sub>2</sub>				
	Phenyl Propandion C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				
	Methyl 3-Thio Butyl Formiat C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S				
	Methyl, Tetrahydro-Chinoxalin C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>				
	Ethyl, Dihydro-Cyclopentapyrazin C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>				
	Ethyl, Methyl, Vinyl-Pyrazin C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>				
	1-Furfuryl-Pyrrol C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO				2 – 8

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
150	4-Vinylguajakol (= 2-Methoxy 4-Vinyl-Phenol) C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>				8 – 178
	2,3-Diethyl, 5-Methylpyrazin C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>				0,11 – 0,23
	Phenylethyl Formiat C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>				
	Methyl-Phenylacetat C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	7,84			
	4-(5-Methyl 2-Furyl) Buten-2-on C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>				
	Hydroxy Methyl-Acetophenon C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>				
	Acetyl Dimethyl-Pyrazin C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O				
	Methyl, Propyl Phenol C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O				0,2
	Butyl, Methyl-Pyrazin C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>				
	Dimethyl, Propyl-Pyrazin C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>				
	Ethyl, Trimethyl-Pyrazin C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>				
	Ethyl, Propyl-Pyrazin C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>				
	(Iso)Butyl, Methyl-Pyrazin C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>				
151	Methyl-Anthranilat C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>				
	1-(2-Pyrrolyl)-Butandion C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>				
	Methyl, Methylbutyl-Pyrrol C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N				0,01 – 0,18
	1-(Iso)Butyl, 2,5-Dimethyl-Pyrrol C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N				0,03
	Methyl, (Iso)Pentyl-Pyrrol C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N				0,01 – 0,22
152	4-Ethylguajakol C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>				0,3 – 36
	Vanillin (=4-Hydroxy, 3Methoxy-Benzaldehyd) C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>		2, 5		2 – 17
	1-(5-Methyl 2-Furyl)-Propandion C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>				0,25 – 3,4
	2- bzw. 3-Hydroxy, Methyl-Benzoat C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	7,65			0,1 – 1,4
	1-(2-Furyl)-1,2-Butandion C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>				0,1 – 3,3
	3,4-Dihydroxy-Acetophenon C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>				1,5 – 2,6
	Methyl-Salicylat (=Hydroxy, Methyl-Benzoessäure) C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>				
	1-(2-Furyl)-Pentanon C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>				
	2-(Iso)Propyl, 3-Methoxy-Pyrazin C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O				0,07 – 0,09
	Decadienal C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O				

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
152	(Iso)Propenyl, Methyl, Vinyl-Tetrahydrofuran C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O				
157	Unklar				
158	Dimethyl-Chinoxalin C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>				
	Ethyl-Chinoxalin C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>				
	Nonansäure (=Perlargonsäure) C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>				2 – 20
160	Furfuryl, Methyl Disulfid C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> OS <sub>2</sub>				0,001 – 0,65
	1,2-(2,2'-Difuryl)-Ethylen C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				0,02 – 0,4
	2-(2-Furyl), 5-Methyl-Pyrazin C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O				0,35 – 2,7
	2-(2-Furyl), 6-Methyl-Pyrazin C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O				0,35 – 3,1
162	2-(2-Furylmethyl), 5-Methyl-Furan C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>				0,03 – 1,4
	Di-(5-Methyl 2-Furyl) C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>				
	Methyl, 4-(3-Furylmethyl)-Furan C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>				
	(Iso)Propyl-Acetophenon C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O				
	Dihydro, Trimethyl-CyclopentaPyrazin C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>				
	Dihydro, Ethyl, Methyl-Cyclopentapyrazin C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>				
	Ethyl, Tetrahydro-Chinoxalin C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>				
	Dimethyl, Tetrahydro-Chinoxalin C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	6,85			
164	3,4-Dihydroxycinnamaldehyd C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>				5 – 76
	4-(1E-Propenyl)-Guajakol (= Iso-Eugenol) C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>				0,1
	Allyl-Guajakol (= Eugenol) C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		1		
	1,2-Dimethoxy, 4-Vinyl-Benzol C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>				0,4 – 3
	(Iso)Butyl, Dimethyl-Pyrazin C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>				
	Diethyl, Dimethyl-Pyrazin C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>				
	Ethyl, Methyl, Propyl-Pyrazin C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>				
167	Unklar				
168	Dibenzofuran C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	7,9	1		
	3-(2-Furyl), Ethyl Propanoat C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>				
	Furfuryl (Iso)Butanoat C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>				0,02 – 0,8

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
168	Methyl-Biphenyl C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	7,8	1	817,9	
	2-Methyl-Isoborneol C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O				< 0,00005
176	Di-(5-Methyl 2-Furyl)-Methan C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>				0,1 – 0,5
	1-Furfuryl-2,3-Dimethylpyrrol C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO				0,05
	1-Furfuryl-2,5-Dimethylpyrrol C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO				0,01
	1-Furfuryl-2-Methylpyrrol C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO				0,27 – 1,7
	1-Furfuryl-3-Methylpyrrol C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO				0,05
	1-(5-Methylfurfuryl)pyrrol C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO				
178	Anthracen C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	7,4	1	877,3	0,0006 – 0,0019
	Phenanthren C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	7,79	1	825,7	0,0048 – 0,055
	2-Butyl, Trimethyl-Pyrazin C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>				
	Triethyl, Methyl-Pyrazin C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>				
	2-Hexyl, 3-Methyl-Pyrazin C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>				
	Isopentyl, Dimethyl-Pyrazin C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>				
	Difurfuryl-Ether C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>				0,6 – 1,8
180	2-Isobutyl-3-Methoxypyrazin C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O				1,3 – 1,9
	Dimethoxy-Acetophenon C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>				
	4-Vinyl, 2,6-Dimethoxy-Phenol (Methoxy, 4-Vinyl-Guajakol) C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>				1,7 – 1,8
	Methyl, Furfuryl 2-Butenoat C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>				
	3-(4-Hydroxy 3-Methoxy Phenyl) Propanal C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>				0,1 – 0,8
	Dihydroactinidiolid C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>				
189	Acetyl, Furfuryl-Pyrrol C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>				0,6 – 2,5
	2-Carboxaldehyd, 1-(5-Methylfurfuryl)- Pyrrol C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>				
	2-Ethyl, 1-Furfuryl, 5-Methyl-Pyrrol C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO				0,01
	1-Furfuryl, Trimethyl-Pyrrol C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO				
	1-(5-Methylfurfuryl)-2-Pyrrolcarbaldehyd C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO				0,1 – 0,3
191	Unklar				
192	7-Hydroxy, 6-Methoxy-Coumarin C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>				

Masse [m/z]	Verbindung	IP [eV]	UV	PA [kJ/mol]	Konzentration [ppmV]
192	Chinasäure (Quinic acid) C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>				
	Furfuryl, 5-Methyl-furfuryl Ether C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>				0,05 – 0,1
194	Koffein C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	7,95	1		
	Difurfuryl-Sulfid C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S				0,02 – 0,13

Die obige Tabelle verdeutlicht, dass für eine eindeutige und zuverlässige Massenzuordnung noch viele Angaben fehlen. Die Gewinnung der fehlenden Informationen wird noch viele Generationen an Wissenschaftlern beschäftigen. Doch mit jedem neuen Datensatz können die Ausschlusskriterien besser angewandt und so der Kreis möglicher Verbindungen weiter eingengt werden.

Der Übersichtlichkeit wegen wurde eine getrennte Auflistung der Massenzuordnung für jede in dieser Arbeit (siehe Kapitel 6) angewendeten Ionisationswellenlänge bzw. Ionisationsmethode erstellt.

#### 5.3.2.1 Massenzuordnung bei resonanzverstärkter Mehrphotonen-Ionisation mit 266 nm-Laserlicht

Tabelle 3 enthält die vorläufige Massenzuordnung für die Ionisationswellenlänge von 266 nm bei einem resonanten Mehrphotonen-Ionisationsprozess. Photonen des 266 nm-Laserlichts übertragen eine Energie von 4,66 eV. Da es sich bei dem hier vorliegenden Ionisationsschema nahezu ausschließlich um einen 1+1-REMPI-Prozess handelt, werden jedem ionisierten Molekül 9,32 eV übertragen. Unabhängig von den UV-spektroskopischen Eigenschaften, die in den meisten Fällen unbekannt sind, der Substanzen können somit ausschließlich Verbindungen ionisiert werden, deren Ionisationspotential kleiner als 9,32 eV ist. Der resonante Mehrphotonen-Ionisationsprozess eignet sich hervorragend zum Nachweis von Verbindungen, die eine Ringstruktur besitzen.

Tabelle 3: Massenzuordnung für typische detektierbare Massen bei resonanzverstärkter Mehrphotonen-Ionisation mit 266 nm-Laserlicht.

Masse	Verbindungen
14	N (durch Elektronenstoß)
16	O (durch Elektronenstoß)
28	N <sub>2</sub> (durch Elektronenstoß)
39*	Unbekannt / typisches Fragment nahezu aller Heterozyklen
59	Wahrscheinlich Propylamin, Trimethylamin, Methyl-Ethylamin
77*	Fragment benzoischer Verbindungen
94	Wahrscheinlich vor allem Phenol;

Masse	Verbindungen
	evtl. Methylpyrazin, Vinylfuran;
95	evtl. Pyrrolderivate
96	Wahrscheinlich vor allem Furfural; evtl. Dimethylfuran, Ethylfuran, Methyl-Cyclopentanon, Cyclohexenon, Vinylbutenal;
107	Evtl. Dimethylpyridin, Ethylpyridin, Methyl-Furancarbonitril
108	Wahrscheinlich vor allem Kresole und Dimethyl-Pyrazine; evtl. Ethylpyrazin, Methylvinylfuran, Allylfuran
109 <sup>(*)</sup>	Wahrscheinlich vor allem Fragment von Guajakol (124 m/z); evtl. Pyrrol- und Pyridinderivate
110	Wahrscheinlich vor allem Benzoldiole und Furanderivate
117	Indol
120	Wahrscheinlich vor allem Phenylacetaldehyd; evtl. Pyrazin-, Benzol- und Furanderivate;
122	Wahrscheinlich vor allem Hydroxybenzaldehyde, Ethyl- und Dimethylphenole; evtl. Benzoesäure, Ethyl-Methyl-Pyrazine, Trimethylpyrazin, Acetylpyrazin, Furylpropenal, Dimethyl-Vinylfuran;
124	Wahrscheinlich vor allem Guajakol und Methylbenzoldiole; evtl. Toluolthiol, Hydroxymethylphenol, Furan- und Pyrazinderivate;
126	Wahrscheinlich vor allem Benzoltriole, 5-Hydroxy- Methylfurfural, Maltol und Enol; evtl. weitere Thiophen-, Furan- und Pyrazinderivate
128	Wahrscheinlich vor allem Furaneol; evtl. Furfurylmethylsulfid, Naphthalin;
135 <sup>(*)</sup>	Wahrscheinlich vor allem Fragment von 4-Vinylguajakol; evtl. Benzothiazol, Amino-Acetophenon, Pyridinderivate;
150	Wahrscheinlich vor allem 4-Vinylguajakol; evtl. weitere Pyrazin-, Benzol- und Furanderivate;
152	Wahrscheinlich vor allem 4-Ethylguajakol und Vanillin; evtl. weitere Benzol- und Furanderivate
162	Evtl. Methyl-Furylmethyl-Furan und weitere Furan-, Pyrazin- und Benzopyrazinderivate
164	Wahrscheinlich vor allem Dihydroxycinnamaldehyd; evtl. (Iso)Eugenol, Dimethoxystyrol und Pyrazinderivate
180	Evtl. Methoxy-Vinylguajakol, Isobutylmethoxy-pyrazin, Dimethoxy-Acetophenon, Methylfurfurylbutenoat, Hydroxymethoxyphenylpropanal

Masse	Verbindungen
194	Koffein; evtl. Difurfuryl-Sulfid;

Die Massenzuordnung könnte zukünftig vor allem bei der hochselektiven und weichen resonanten Mehrphotonen-Ionisation erheblich verbessert werden, wenn umfangreiche spektroskopische Untersuchung zur REMPI-Ionisation durchgeführt werden und so das Ausschlusskriterium 4 adäquat angewandt werden kann. Erste Spektren wurden mittlerweile von Hafner [306] vor allem für einzelne stickstoffhaltige Heterozyklen aufgezeichnet. Darüber hinaus wurden auch einige im Kaffee gefundene Substanzen spektroskopiert. Die Möglichkeiten, die sich durch Kenntnis der UV-spektroskopischen Eigenschaften von Verbindungen in der Gasphase ergeben, sollen exemplarisch am Spektrum von Guajakol aufgezeigt werden.

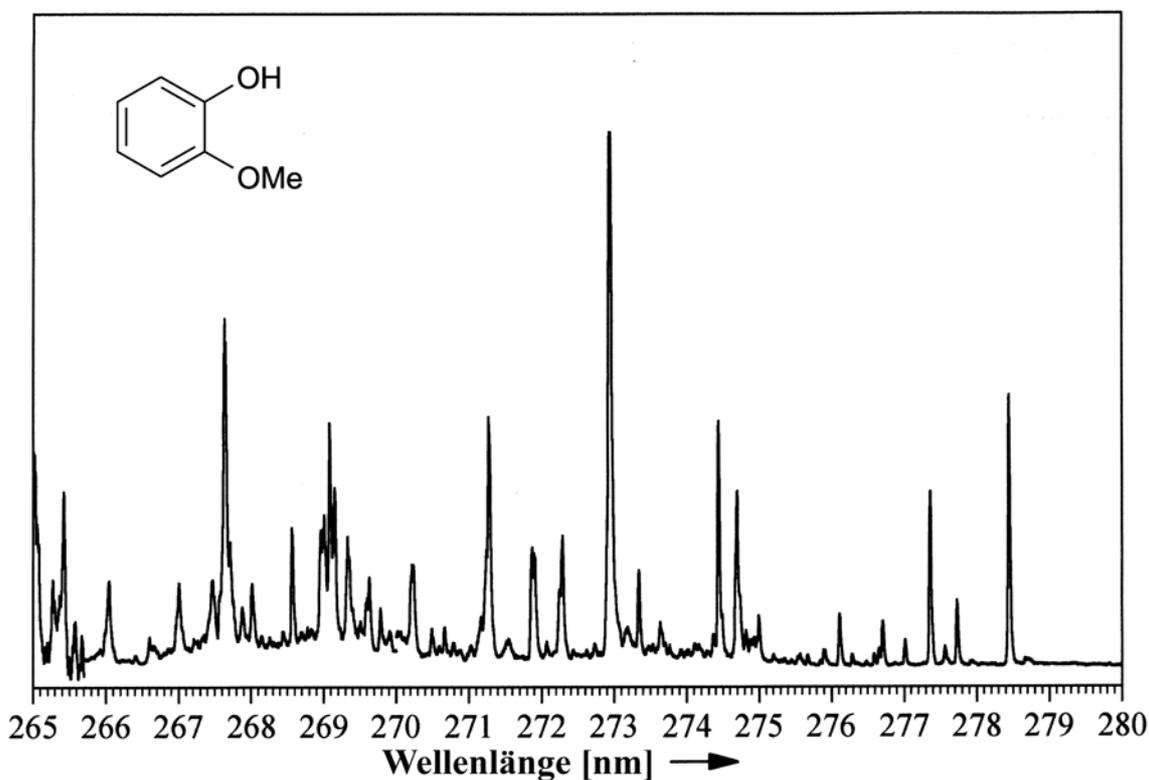


Abbildung 62: Einfarbigen-REMPI-Spektrum von Guajakol (Masse 124 m/z) bei Verwendung eines Überschallmolekularstrahl-Probeninlasssystems (siehe Kapitel 4.1.2.2). Durch die Kühlung der Probe werden die Übergänge in die angeregten Zustände schmalbandiger. REMPI-Spektren dienen der Massenzuordnung bei bekannter Ionisationswellenlänge und der Auswahl möglicher Ionisationswellenlängen für den selektiven Nachweis einzelner Substanzen. Aus [307].

Abbildung 62 zeigt das Einfarbigen-REMPI-Spektrum von Guajakol, das mittels Überschall-Molekularstrahl-Einlasstechnik gekühlt wurde. Die Jet-Kühlung führt zu schmalbandigen Übergängen bei den angeregten Zuständen (schmale Peaks, deren Halbwertsbreite weit unter 1 nm

liegt). Hierdurch läßt sich die Selektivität der Ionisationsmethode nochmals steigern. Bei nicht gekühlten Proben – wie sie in dieser Arbeit vorlagen – sind die Absorptionsbanden für die angeregten Zustände jedoch mehrere Nanometer breit. Derartige Spektren von Reinsubstanzen geben Auskunft darüber, ob eine Verbindung bei einer bestimmten Wellenlänge ionisierbar und damit auch detektierbar ist. Ist darüber hinaus auch die Konzentration der Reinsubstanz im Probengas während des Spektroskopierens und die Energiedichte im Ionisationsort bekannt, so kann außerdem die Ionisationseffizienz (verschiedene Peakhöhen im Spektrum) in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Laserenergiedichte ermittelt werden. Diese läßt sich dann als Ausschlusskriterium 5 bei der Massenzuordnung verwenden. Liegen die REMPI-Spektren der Reinsubstanzen aller in Frage kommenden Verbindungen gleicher Masse vor, so kann anhand er Spektren entschieden werden, welche Ionisationswellenlänge für den REMPI-Prozess am vorteilhaftesten ist, um selektiv eine Einzelverbindung im Prozessverlauf verfolgen zu können.

Auf die spektroskopischen Untersuchungen wurde in dieser Arbeit verzichtet, da diese zum einen äußerst zeitaufwendig sind. Zum anderen befand sich ein geeignetes Lasersystem zu dieser Zeit erst im Aufbau und war dann für die Arbeiten von Hafner [306] zum ersten Mal im Einsatz. Entsprechende spektroskopische Untersuchungen der Schlüsselverbindungen sollten jedoch vordringlicher Inhalt eines Nachfolgeprojekts sein, da nur so die hohe Selektivität des REMPI-Prozesses bei der Massenzuordnung voll zum Tragen kommt.

### 5.3.2.2 Massenzuordnung bei resonanzverstärkter Mehrphotonen-Ionisation mit 240 nm-Laserlicht

Die Massenzuordnung bei 240 nm-Ionisationswellenlänge für den REMPI-Prozess ist Inhalt der Tabelle 4. Die Zuordnung geschah nach den oben beschriebenen Ausschlusskriterien. Das Ionisationspotential der Verbindungen darf hier nicht größer als 10,33 eV sein, da wiederum die Ionisation nahezu ausschließlich in einem 1+1-REMPI-Prozess stattfindet. Die übertragene Energie bei Absorption eines einzelnen 240 nm-Photons beträgt 5,167 eV. Da keine REMPI-Spektren für die relevanten Verbindungen vorliegen, kann das Ausschlusskriterium nicht benutzt werden. Als Anhaltspunkt könnten jedoch wiederum UV-Spektren von in Lösungsmittel verdünnten Proben herangezogen werden. Darauf wurde jedoch in der folgenden Zuordnungstabelle verzichtet, da die UV-Spektren auch keinen endgültigen Schluss auf eine einzelne Verbindung zulassen. Hierfür ist die Aufnahme von REMPI-Spektren unumgänglich.

Tabelle 4: Massenzuordnung für typische detektierbare Massen bei resonanzverstärkter Mehrphotonen-Ionisation mit 240,00 nm-Laserlicht.

Masse	Verbindungen
14	N (durch Elektronenstoß)
16	O (durch Elektronenstoß)
18	H <sub>2</sub> O (durch Elektronenstoß)
27	Unbekannt
28	N <sub>2</sub> (durch Elektronenstoß)

Masse	Verbindungen
32	O <sub>2</sub> (durch Elektronenstoß)
39 <sup>(*)</sup>	Unbekannt / typisches Fragment vieler Verbindungen
42 <sup>(*)</sup>	Unbekannt / evtl. Fragment
43 <sup>(*)</sup>	Unbekannt / evtl. Fragment
51 <sup>(*)</sup>	Unbekannt / evtl. Fragment
53 <sup>(*)</sup>	Unbekannt / evtl. Fragment
55 <sup>(*)</sup>	Unbekannt / evtl. Fragment
58	Wahrscheinlich Aceton, Propanal, Glyoxal
59	Wahrscheinlich Propylamin, Trimethylamin, Methyl-Ethylamin
67	Wahrscheinlich vor allem Pyrrol; außerdem Butennitril & Fragmente von Furanderivaten
73	Wahrscheinlich Isobutylamin
77*	Fragmente benzoischer Verbindungen
81	Wahrscheinlich Methylpyrrol & Triazin
85	Wahrscheinlich Thiazol & Piperidin
94	Wahrscheinlich vor allem Phenol; evtl. Methylpyrazin, Vinylfuran;
95	Wahrscheinlich 2-Formylpyrrol, Ethylpyrrol, Dimethylpyrrol
96	Wahrscheinlich vor allem Furfural; evtl. Dimethylfuran, Ethylfuran
98	Wahrscheinlich vor allem Furfurylalkohol; Methylfuranon, Methylthiophen;
99	4-Methylthiazol
107	Wahrscheinlich Dimethylpyridin; evtl. Ethylpyridin, Methyl-Furancarbonitril
108	Wahrscheinlich Kresole, Dimethyl-Pyrazine; evtl. Ethylpyrazin, Methylvinylfuran, Allylfuran
109 <sup>(*)</sup>	Wahrscheinlich vor allem CH <sub>3</sub> -Fragment von Guajakol; evtl. Acetylpyrrol, Propylpyrrol, Ethylmethylpyrrol, Formylmethylpyrrol, Hydroxymethyl-Pyridin
110	Wahrscheinlich vor allem Benzoldiole; evtl. Methylfurfural, Furanderivate, Vinylthiophen;
117	Indol
118	Wahrscheinlich Indan, Benzofuran; evtl. Methylthiotetrahydrofuran;
120	Wahrscheinlich vor allem Phenylacetaldehyd, Vinyl-

Masse	Verbindungen
	Methylpyrazin; evtl. Dihydro-Cyclopentapyrazin, Vinylphenol, Benzolderivate, Methylbenzaldehyd, Dihydrobenzofuran, Propenylpyrazin;
131	Methylindol; evtl. Oxo-Indol;
132	Evtl. Methyl-Benzofuran, Pyrazin- und Benzolderivate, Tetrahydro-Naphthalin;
144	Evtl. 5,6-Dihydro-5-Hydroxymaltol, Phenylfuran, Methyl-Chinoxalin
145	Evtl. 2-Phenyl-Oxazol
146	Evtl. 2-(2-Furyl)-Pyrazin, 2-Phenyl-Butenal
147	Unbekannt
148	Evtl. Furfuryl-Pyrrol, Ethyl-Methyl-Vinyl-Pyrazin, Dihydro-Dimethyl-Cyclopentapyrazin, Dihydro-Ethyl- Cyclopentapyrazin, Difurylmethan, Phenyl-Propandion, Methyl-Tetrahydro-Chinoxalin;
150	Wahrscheinlich 4-Vinylguajakol; evtl. Pyrazinderivate, Methyl-Phenylacetat, Hydroxy- Methyl-Acetophenon, Methyl-Propyl-Phenol;
151	Wahrscheinlich C <sup>13</sup> -Vinylguajakol; evtl. Pyrrolderivate;
160	Evtl. 2-(2-Furyl)-Methylpyrazin, Furfuryl-Methyl- Disulfid, 1,2-(2,2'-Difuryl)-Ethylen;
162	Evtl. Furylmethyl-Methyl-Furan, Di-(5-Methyl 2-Furyl), (Iso)Propyl-Acetophenon, Pyrazin-, Chinoxalinderivate;
164	Evtl. Dimethoxystyrol, Dihydroxycinnamaldehyd, (Iso)Eugenol, Pyrazinderivate;
176	Evtl. Pyrrolderivate, Di-(Methyl Furyl)-Methan;
178	Evtl. Pyrazinderivate, Anthracen, Phenanthren, Difurfuryl-Ether
194	Wahrscheinlich Koffein; evtl. Difurfuryl-Sulfid

### 5.3.2.3 Massenzuordnung bei Einphotonen-Ionisation mit 118 nm-Laserlicht

Für den Einphotonen-Ionisationsprozess unter Verwendung von Vakuum-UV-Laserlicht mit 118 nm Wellenlänge gibt die Tabelle 5 die Massenzuordnung wieder. Es wurden nur Massenspuren in die Tabelle aufgenommen, die reproduzierbar in mehreren Messungen einen größeren

Signalanteil am Gesamtsignal des Massenspektrums aufweisen. Die Obergrenze für das Ionisationspotential einer noch detektierbaren Verbindung beträgt im Falle der Einphotonen-Ionisation mit 118 nm-Laserlicht 10,5 eV (Ausschlusskriterium 3).

Tabelle 5: Massenzuordnung für typische detektierbare Massen bei Einphotonen-Ionisation mit 118 nm-Laserlicht.

Masse	Verbindungen
43	unbekannt
44	Acetaldehyd
48	Methanthiol
58	Aceton, Propanal, Glyoxal
67	Pyrrol, Methyl-Propennitril, Butennitril
72	Butanon, Methylpropanal, Butanal, Methylglyoxal, Tetrahydrofuran, Pentan, Methylbutan, ...
74	Propionsäure, Acetol, Methylpropanol, Methylacetat
79	Pyridin
82	Methylfuran, Cyclopenten-1-on
86	Pentanal, Pentanon, Methylbutanon, Methylbutanal, Butandion, ...
94	Phenol, Vinylfuran, Dimethyldisulfid, evtl. Methylpyrazin, ...
95	Ethylpyrrol, Dimethylpyrrol, Formylpyrrol
96	Furfural, Dimethylfuran, Ethylfuran, Cyclohexen-1-on, evtl. Methyl-Cyclopenten-1-on, Vinyl-Butenal, ...
98	Methylthiophen, Methylpentenal, Methylfuranon; wahrscheinlich vor allem Furfurylalkohol; evtl. Hexenal, Methyl-Cyclopentanon;
108	Kresol, Dimethylpyrazin; evtl. Ethylpyrazin, Methylvinylfuran, Allylfuran, Ethyl Methyl-Disulfid
109	Acetylpyrrol, Guajakol-Fragment; evtl. Formylmethylpyrrol, Propylpyrrol, Methylethylpyrrol, Hydroxymethyl-Pyridin
110	Benzoldiole, Acetylfuran; evtl. Methylfurfural, Ethylmethylfuran, Trimethylfuran, Propylfuran, Vinylthiophen, Methyl-Cyclohexen, ...
124	Toluolthiol, Butylfuran; wahrscheinlich vor allem Guajakol und Methylbenzoldiole; evtl. Furylpropanon, Hydroxy-Methyl-Phenol, Furylpropanal, Ethylfurfural, Methoxy-Methyl-Pyrazin, Methyl-Propyl-Furan,

Masse	Verbindungen
	Ethyl-Methyl-Hexadien, Propionylfuran, ...
126	Acetylthiophen, Dimethyl-Cyclopentandion, Dimethyl-Trisulfid, Methyl-Heptenon, Methyl-Furoat, Propyl-Thiophen, Methyl-Cyclohexandion, Ethylhydroxy-Cyclopentenon, Trimethyl-Furanon; wahrscheinlich vor allem Benzoltriole, Hydroxy-Methyl-Furan und Maltol; evtl. Enol, Isomaltol, Ethyl-Dimethylpyrazin, Furfurylformiat, Methyl-Methylthio-Sulfon, Methyl-Carboxaldehyd-Thiophen, Ethylmethylthiophen, Thiolmethyl-Pyrazin, Dimethyl-Furandion, Hydroxydimethyl-Cyclopentenon, Octenon, Cyclohexyl-Ethanon,..
194	Koffein; evtl. Difurfuryl-Sulfid

Die Selektivität der Einphotonen-Ionisation mit 118 nm lässt keine Massenzuordnung zu einer einzelnen Verbindung zu. Sobald jedoch mehr Informationen zur Konzentrationsverteilung der zu einer Masse evtl. beitragenden Verbindungen vorliegen, kann anhand der Konzentrationen der Beitrag einzelner Substanzen zum Gesamtsignal abgeschätzt werden.

#### 5.3.2.4 Massenzuordnung bei chemischer Ionisation mit der Proton-Transfer-Reaktion

Tabelle 6 behandelt die Zuordnung der Massen bei chemischer Ionisation mittels Proton-Transfer-Reaktion mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  als Primärion. Die Selektivität des Ionisationsprozesses wird im Falle der Proton-Transfer-Reaktion durch die Protonenaffinität der zu ionisierenden Substanz bestimmt (Ausschlusskriterium 3). Demnach wird bei Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}$  als Protonendonator jede Verbindung, die eine höhere Protonenaffinität besitzt als Wasser (691 kJ/mol) ionisiert. Entsprechend ihrer Protonenaffinität und ihrem Gehalt im Röstgas können den Massenspuren folgende Hauptverbindungen zugeordnet werden [96, 110, 298, 308-316]:

Tabelle 6: Massenzuordnung für chemische Ionisation mittels PTR. Als Grundlage für die Zuordnung wurde die Protonenaffinität der Substanz und ihr Gehalt im Röstgas verwendet [96, 110].

Masse	Verbindungen
18	Wasser
32	Methanol
42	Unbekannt; evtl. Propen als Fragment von Alkoholen
44	Acetaldehyd
46	Ameisensäure
56	Propenal, Buten

Masse	Verbindungen
58	Aceton, Propanal; evtl. Glyoxal und Butan
60	Essigsäure
72	vor allem 2-Oxo-Propanal; Butanon, Methylpropanal, Butanal, Tetrahydrofuran
74	Propansäure, Ethylformiat, Methylacetat, Butanol, Methylpropanol; evtl. Propenthiol, Acetol;
79	Pyridin
80	Pyrazin
82	Methylfuran; evtl. Cyclopentenon
84	Dihydropyran, 2-Methyl 2-Butenal, 3-Penten-2-on, 2E-Pental, Thiophen, Cyclopentanon; evtl. Furanon
86	Pentanal, Pentanon, Butandion, Methylacrylsäure, Methyl- Tetrahydrofuran; evtl. Methylbutanal, Methylbutenol, Butensäure, Dihydrothiophen, Hexan, Methylpentan;
94	Phenol, Dimethyl-Disulfid; evtl. Methylprazin, Vinylfuran, Dimethyl-Sulfon, Methyl- Cyclohexadien;
96	Dimethylfuran; wahrscheinlich vor allem Furfural; evtl. Ethylfuran, Methyl-Cyclopentenon, Vinylbutenal, Cyclohexenon
98	Methylthiophen; wahrscheinlich vor allem Furfurylalkohol; evtl. Methylpental, Hexenal, Methyl-Cyclopentanon, Methyl- Furanon;
110	Evtl. Benzoldiole, 5-Methylfurfural, Acetylfuran, Ethylmethylfuran, Trimethylfuran, Propylfuran, Vinylthiophen, Methyl-Cyclohexenon, Dimethyl-Cyclopentenon;
116	Inden; evtl. Capronsäure, 2-Oxopropyl-Acetat, Butylacetat, Dihydro- Methyl-Thiophenon;
126	evtl. 5-Hydroxymethylfurfural, Benzoltriole, Maltol, Isomaltol, Enol, ...
128	evtl. Furaneol, Furfurylmethylsulfid, Naphthalin, ...
144	evtl. Caprylsäure, 5,6-Dihydro-5-Hydroxymaltol, ...
194	Koffein

Die Selektivität der Chemischen Ionisation mittels Proton-Transfer-Reaktion kann weiter gesteigert werden, wenn Ammoniak anstatt  $\text{H}_2\text{O}$  als Protonendonator verwendet wird. Die zu überwindende Protonenaffinität steigt dann von 691 kJ/mol auf 853,6 kJ/mol. Dies führt dazu, dass viele der in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen schon durch den Ionisationsprozess als detektierte Substanzen ausgeschlossen werden können. Zum Betrieb des in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Gerätes mit Ammoniak als Protonendonator ist nur ein kleiner Umbau nötig. Erste Ergebnisse für die Selektivität der Ionisationsmethode unter Verwendung von Ammoniak konnten mit dem beschriebenen Gerät von Hafner [306] bei Analysen von Müllverbrennungsgasen gewonnen werden.

## 6 Experimente

Für die vorliegende Arbeit wurde eine Vielzahl von Messungen durchgeführt. Die Art der Experimente entwickelte sich genauso wie die verwendeten Laser-Massenspektrometer im Verlauf des Projektes weiter. Rückblickend lassen sich die Experimente in verschiedene Stufen untergliedern. Die Stufen entsprechen bei genauerer Betrachtung der Fortentwicklung der Kaffeerösttechnik über die letzten Jahrhunderte – angefangen von ganz einfachen Röstvorgängen über dem Feuer oder in Röstpfannen auf dem Herd, wobei nur kleine Mengen geröstet wurden, bis hin zum industriellen Röstanlagen, in denen großtechnisch Röstkaffee hergestellt wird. Die Untersuchungen werden nachfolgend in den Unterkapiteln Voruntersuchungen, Messungen an einem Probenröster und Analysen an industriellen Röstanlagen unterteilt.

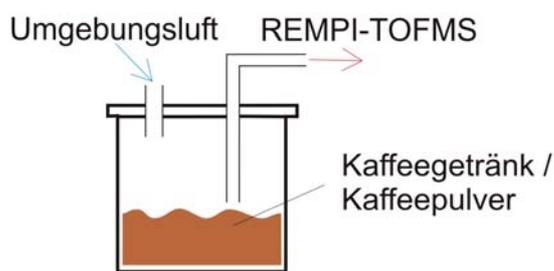
In dieser Arbeit wurde bevorzugt auf Ionisationswellenlängen zurückgegriffen, die von einfachen, robusten, festfrequenten Laserquellen stammen. Abstimmbare Laser sind nach wie vor nur wenig für den Einsatz in industrieller Umgebung geeignet. Sie sind temperatur-, staub- und auch vibrationsempfindlich. Außerdem handelt es sich bei den meisten abstimmbaren Laserquellen immer noch um sogenannte Dye-Laser, die mit in Lösungsmittel gelösten Laserfarbstoffen arbeiten. Sie benötigen einen hohen Wartungsaufwand, sind sehr empfindlich und sind deshalb nicht für den industriellen Dauereinsatz geeignet. In den nächsten Jahren werden jedoch auch robuste, einfach zu bedienende, abstimmbare Festkörperlaser zur Verfügung stehen, so dass für jede Verbindung die optimale Wellenlänge zum Nachweis benutzt werden kann. Neben Messungen mit verschiedenen festfrequenten Lasern wurden aber auch Experimente an einem Industrieröster unter Verwendung eines abstimmbaren, schmalbandigen Farbstofflasers durchgeführt. Diese sollen vor allem die Möglichkeiten für die Zukunft aufzeigen.

Auf eine Quantifizierung wurde meist bewusst verzichtet. Schon bei den Vorversuchen zeigte sich, dass eine einzelne Verbindung wenig aussagekräftig für den Fortschritt des Röstprozesses ist. Ähnlich wie beim Kaffeearoma kommt es auf die Konzentrations- und das heißt auf die Signalverhältnisse mehrerer Verbindungen zueinander an. Die Signalverhältnisse und nicht die Einzelsignale sind die eigentliche Informationsquelle. Außerdem können Konzentrationsangaben im Röstgas nicht als repräsentativ erachtet werden. Sie hängen von Größen wie der tatsächlichen Menge an flüchtigen Verbindungen, der Röstgutmasse, aber vor allem dem Volumenstrom des Gasstroms ab, der den Grad der Verdünnung bestimmt. Diese Größen können darüber hinaus auch während des Röstprozesses variieren. Die Quantifizierung ist aber mit den vorgestellten Analysemethoden grundsätzlich möglich. Sie geschieht über externe Diffusionsstandards, die bevorzugt vor und nach den Messungen aufgenommen werden. Dieser Standard dient auch der Massenkalkulation des Laser-Massenspektrometers. Nähere Details zur Quantifizierung von lasermassenspektrometrischen Analysen finden sich z.B. bei Heger et. al. [57, 59], Namiesnik [317, 318] oder Hafner [306]. Für die Quantifizierung von Messungen mit chemischer Ionisation sei auf die Arbeiten aus der Gruppe Lindinger [96, 308] und bei Nestlé [319] verwiesen.

## 6.1 Voruntersuchungen

In Vorstudien wurde untersucht, in wie weit lasermassenspektrometrische Analyseverfahren für Messungen im lebensmitteltechnologischen Sektor geeignet sind. Diese Voruntersuchungen wurden teils mit sehr einfachen Mitteln (siehe Abbildung 63) und ohne besondere Anpassung der Probennahme auf die Bedürfnisse des Kaffeeröstens durchgeführt. Ein Schwerpunkt wurde hierbei auf die Darstellung des breiten möglichen Anwendungsgebietes im Bereich der Kaffeeherstellung gelegt. Deshalb wurden neben ersten Röstexperimenten auch Untersuchungen an trockenem Kaffeepulver und am fertigen Kaffeegetränk unternommen.

### Headspace-Messungen



### Röstsimulation

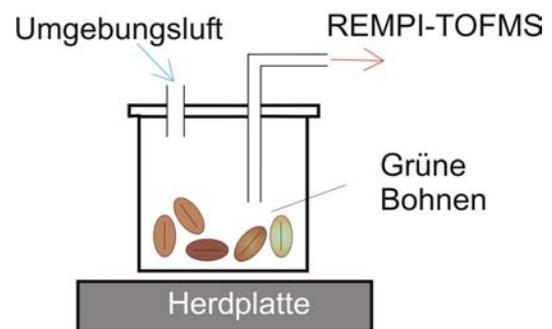


Abbildung 63: Experimenteller Aufbau für die Vorstudien. Links: Stahlzylinder mit Kaffeepulver oder Getränk für Headspace-Messungen gefüllt. Rechts: Stahlzylinder mit wenigen grünen Bohnen auf einer Herdplatte für Röstexperimente.

Der Großteil der Messungen wurde mit dem Laser-Massenspektrometer, das in Kapitel 3.3.2 näher beschrieben ist, durchgeführt. Bei der Probennahme (Abbildung 63) wurde auf eine separate Pumpe verzichtet. Dies hat zur Folge, dass sich die ausdampfenden Verbindungen im Gasraum über dem Probenmaterial anreichern können. Das Probengas wurde aus dem Raum über der Probe direkt in die Kapillare der beheizten Transferline abgezogen.

#### 6.1.1 Statische Messungen

Für die ersten Tests wurden statische Messaufgaben ausgewählt. Dadurch konnten die Geräteparameter Schritt für Schritt optimiert und Änderungen am Versuchsaufbau in den Ergebnissen nachvollzogen werden. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Probentemperatur. Bei Raumtemperatur sind die Konzentrationen der ausgasenden flüchtigen Verbindungen so gering, dass sie mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden können. Deshalb wurden die Proben bei verschiedenen Temperaturen ( $<100\text{ °C}$ ) untersucht. Statische Messungen mit Laser-Massenspektrometern sind z.B. zur Bestimmung des Gesamtgehalts verschiedener Verbindungen in einer Probe geeignet.

### 6.1.1.1 Kaffeepulver

Zur Untersuchung von Kaffeepulver wurden ca. 10 g Pulver in ein Probengefäß aus Stahl oder Glas gegeben. Die Proben wurden von Nestlé zur Verfügung gestellt und bis zu ihrer Verwendung vakuumverpackt und tiefgefroren bei  $-18\text{ °C}$  gelagert. Das Gefäß wurde mit Alufolie oder einem Deckel abgedeckt und über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Am nächsten Tag wurden zwei Öffnungen (Abbildung 63 links) angebracht. An eine Öffnung wurde das Probennahmeende der beheizten Transferline des Laser-Massenspektrometers angeschlossen. Die andere Öffnung dient dem Gasaustausch und der Vermeidung von Unterdruck im Probengefäß durch den Abzug des Analysegas. Das abgezogene Probengas, das sich über Nacht mit flüchtigen Verbindungen anreichern konnte, wurde kontinuierlich analysiert. Zur Analyse wurde das Dye-TOFMS (Kapitel 3.3.2) mit einer Ionisationswellenlänge von 266 nm verwendet.

Beispielhaft zeigen Abbildung 64 und Abbildung 65 die Massenspektren von geröstetem Kaffee der Stufe „light“ und „medium“. In beiden Massenspektren finden sich vor allem phenolische Verbindungen. Mit einer Ionisationswellenlänge von 266 nm lässt sich selektiv vor allem die Substanzklasse der Phenole nachweisen. So werden neben Phenol (94 m/z) auch Kresole (108 m/z), Benzoldiole (110 m/z), Dimethylphenol (122 m/z), Guajakol (124 m/z), 4-Vinylguajakol (150 m/z) und 4-Ethylguajakol (152 m/z) detektiert. Außerdem sind Furanderivate wie Furfural (96 m/z) und stickstoffhaltige Heterozyklen wie Indol (117 m/z) und Methylindol (131 m/z) nachweisbar. Deutlich zu erkennen ist die höhere Signalintensität bei „medium“ gerösteten Kaffee gegenüber den „light“ gerösteten Bohnen. Wie in Kapitel 5.1 erläutert werden die meisten Verbindungen, die das Kaffeearoma ausmachen, erst während des Röstens gebildet. Die drei Röstgrade „light“, „medium“ und „dark“ werden anhand von Feuchtigkeitsverlusten vergeben. Sie korrelieren aber auch mit der Aromaentwicklung im Verlauf der Röstung. Vom Röstgrad „light“ spricht man, wenn die Röstung relativ früh abgebrochen wurde, also in einer Phase, wo die Pyrolyse und damit die chemischen Reaktionen in der Bohne gerade begonnen haben. Eine Vielzahl an Verbindungen wird gerade erst gebildet, verschiedene Bildungswege sind noch nicht möglich oder haben zumindest ihre höchste Aktivität noch nicht erreicht. Der Röstgrad „medium“ dagegen bezeichnet den Röstabschnitt, in dem alle Reaktionen ihre maximale Ausbeute erreichen. Dies zeigt sich in der Vielzahl an Signalen und hohen Signalintensität in den Massenspektren. Der Röstgrad „dark“ bezeichnet dagegen einen weit fortgeschrittenen Zustand des Röstprozesses. Die Bohnen werden dunkelbraun bis schwarz. Würde hier die Röstung nicht abgebrochen, so würden die Bohnen bald verkohlen und wären ungenießbar. Viele Reaktionen sind abgeschlossen, die benötigten Ausgangsprodukte aufgebraucht und die Reaktionsprodukte teils schon verflüchtigt. Im Massenspektrum würde sich dies durch eine abnehmende Gesamtsignalintensität zeigen. Einige Peaks wären dann wieder verschwunden.

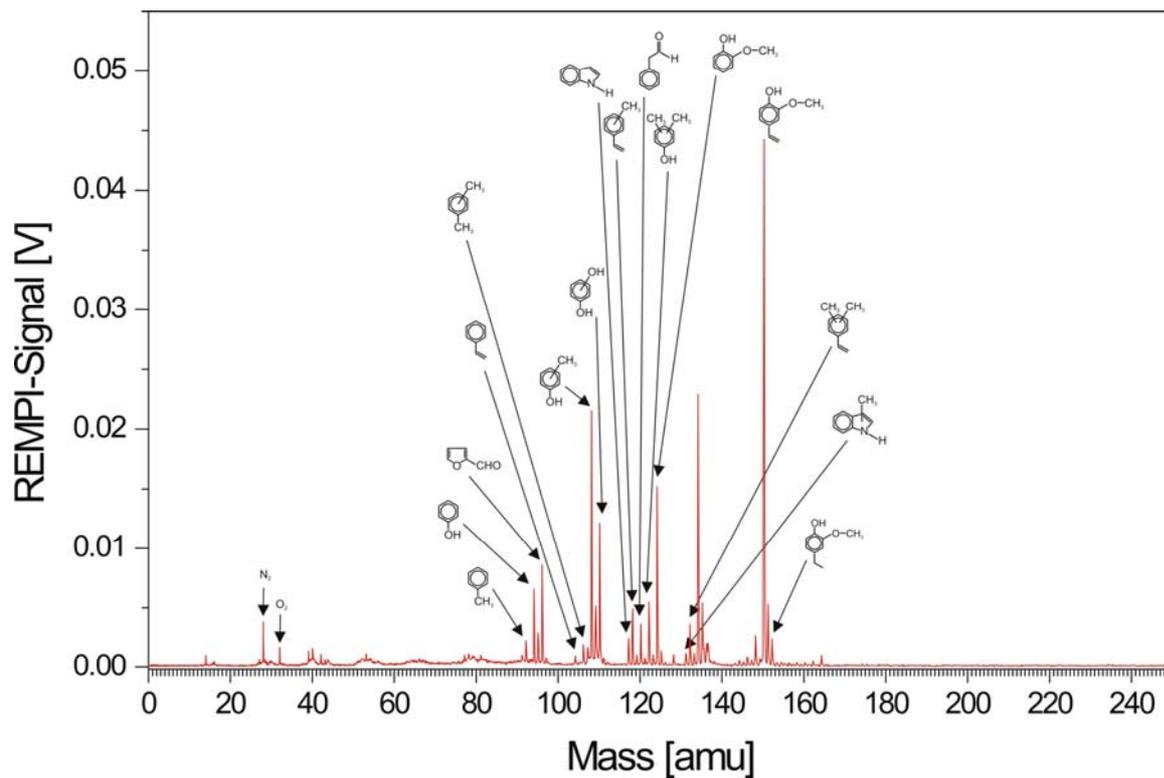


Abbildung 64: Massenspektrum von „light“ geröstetem Kaffeepulver. Der Gasraum über dem Pulver konnte sich über mehrere Stunden bei Raumtemperatur anreichern. Ein kleines Probenvolumen aus dem Gasraum wurde mit REMPI-TOFMS bei 266 nm analysiert.

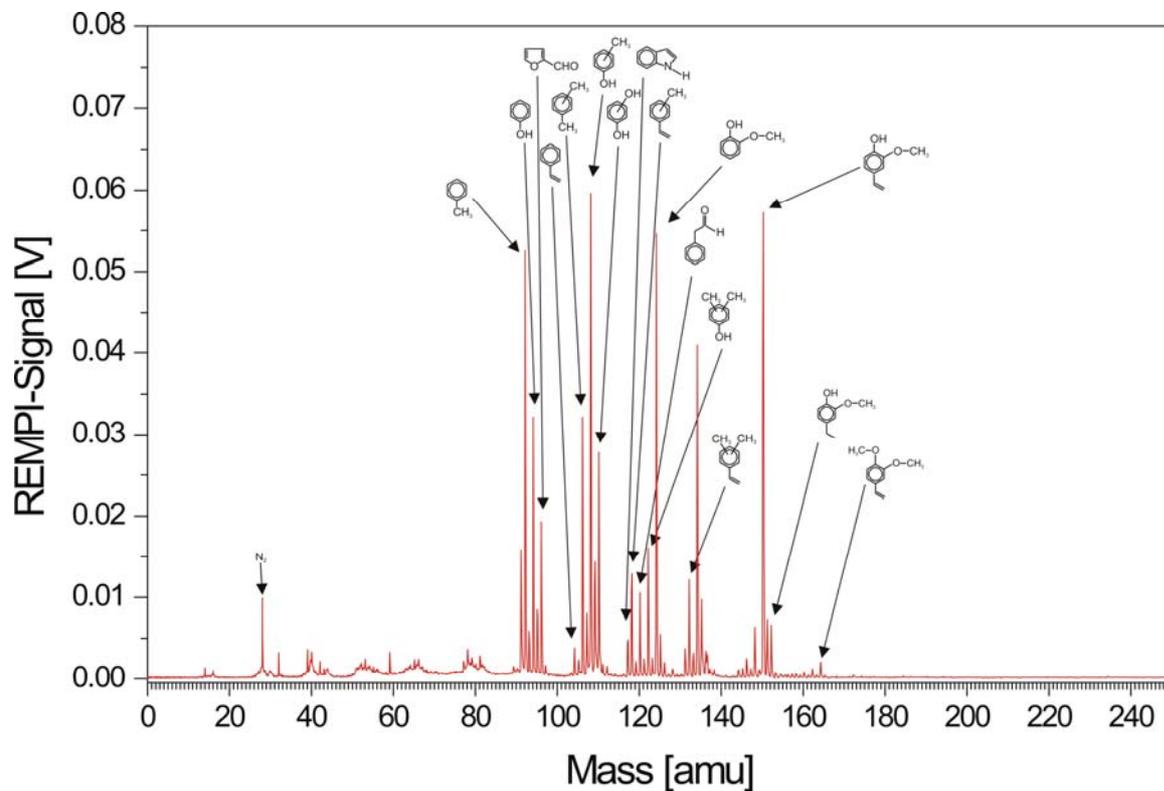


Abbildung 65: Massenspektrum von „medium“ geröstetem Kaffeepulver. Der Gasraum über dem Pulver konnte sich über mehrere Stunden bei Raumtemperatur anreichern. Ein kleines Probenvolumen aus dem Gasraum wurde mit REMPI-TOFMS bei 266 nm analysiert.

Zur besseren Visualisierung der vertretenen Verbindungsklassen und ihrem Anteil am Gesamtsignal wurden sog. Polardiagramme erstellt. Darin sind einzelne Verbindungen einer Substanzklasse gruppiert und verschiedenfarbig gekennzeichnet. Es wurden folgende Klassen unterschieden:

- **Aromaten** (Benzol, Toluol, Styrol und Methylstyrol)
- **Stickstoffhaltige Heterozyklen** (Indol, Methylindol und Koffein)
- **Sauerstoffhaltige Heterozyklen** (Phenol, Furfural, Kresole, Benzoldiole, Phenylacetaldehyd, Guajakol, 4-Vinylguajakol und 4-Ethylguajakol)

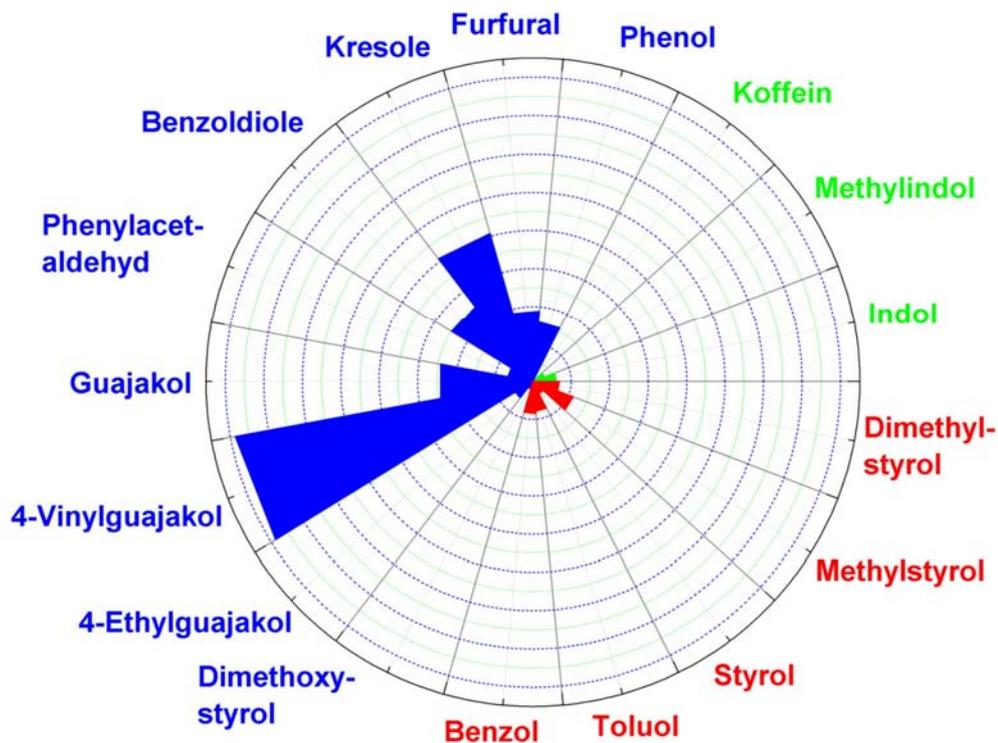


Abbildung 66: Polardiagramm zum Massenspektrum „light-Roast“ aus Abbildung 64. Alle sauerstoffhaltigen Heterozyklen sind blau gekennzeichnet, alle stickstoffhaltigen Heterozyklen grün und alle Aromaten rot.

Die eingezeichneten Flächen entsprechen dem aufintegrierten Signal unter dem jeweiligen Peak im Massenspektrum. In dieser Darstellung ist deutlich zu erkennen, wie sich die Verhältnisse der Verbindungen zueinander bei verschiedenen Röstgraden ändern. 4-Vinylguajakol zum Beispiel hat schon im frühen Röststadium (light-Roast) einen hohen Signalanteil. Bei weiter fortschreitender Röstung (medium-Roast) steigen jedoch die Anteile anderer Verbindungen z.B. Kresol oder Phenol gegenüber dem 4-Vinylguajakol überproportional an. Es ist schon lange bekannt, dass nicht eine Verbindung das Aroma im Kaffee ausmacht, sondern das Zusammenspiel aller Komponenten. Je nach Röstgrad ist auch das Aroma unterschiedlich, was sich wiederum in den veränderten Verhältnissen der Komponenten zueinander widerspiegelt.

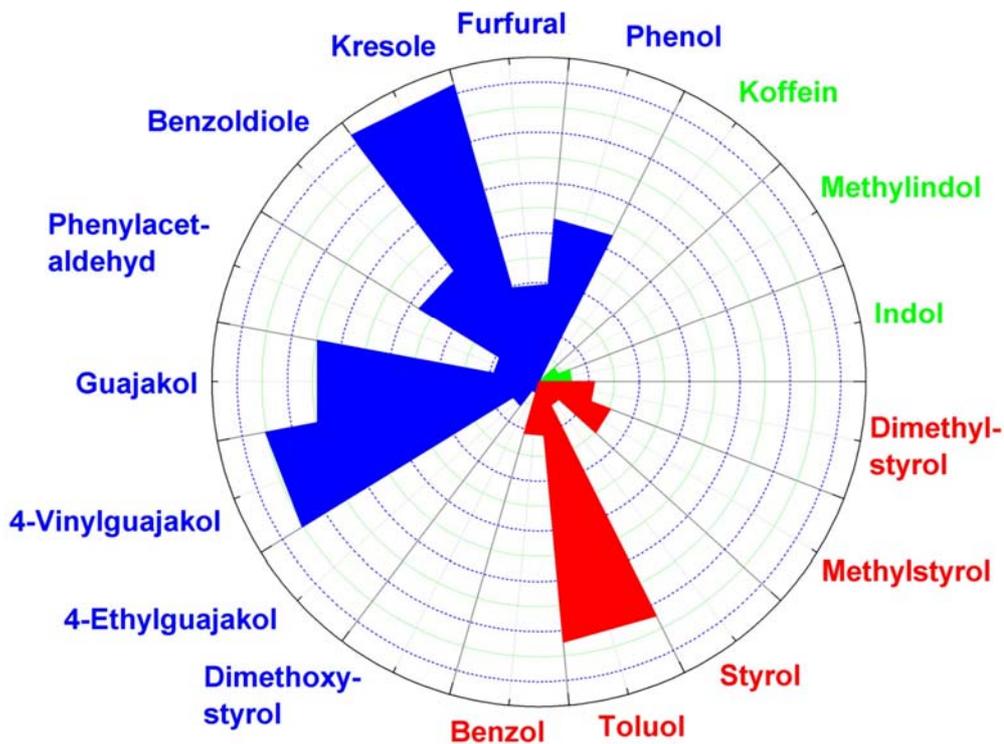


Abbildung 67: Polardiagramm zum Massenspektrum „medium-Roast“ aus Abbildung 65. Alle sauerstoffhaltigen Heterozyklen sind blau gekennzeichnet, alle stickstoffhaltigen Heterozyklen grün und alle Aromaten rot.

In einem weiteren Versuch wurde das mit neuem Probenmaterial befüllte Probengefäß für 3 Minuten in ein auf 60 °C vorgeheiztes Wasserbad gegeben. Das Wasserbad gewährleistet eine möglichst gleichmäßige Durchwärmung der Probe. Anschließend wurde das Headspacegas in gleicher Weise wie oben beschrieben analysiert. Abbildung 68 und Abbildung 69 zeigen wieder die beiden Massenspektren von „light“ und „medium“ geröstetem Kaffee. Durch die Erwärmung der gemahlenden Bohnen werden vermehrt flüchtige Verbindungen freigesetzt. Die Signale steigen auf ein Vielfaches gegenüber denen bei Raumtemperatur. Auch schwerer flüchtige Verbindungen wie z.B. Koffein 194 m/z können nun im Analytgas nachgewiesen werden. Das Ansammeln von flüchtigen Verbindungen im Gasraum über der Probe geschieht viel schneller. Analysiert man den Gasraum kontinuierlich über die gesamte Dauer im Wärmebad, so ist eine schnelle Gesamtgehaltsbestimmung ausgewählter Verbindungen durch Aufintegration des zeitlichen Signalverlaufs denkbar [319]. Dazu wird die Probe solange im Wärmebad belassen, bis die Verbindungen von Interesse nicht mehr nachweisbar sind.

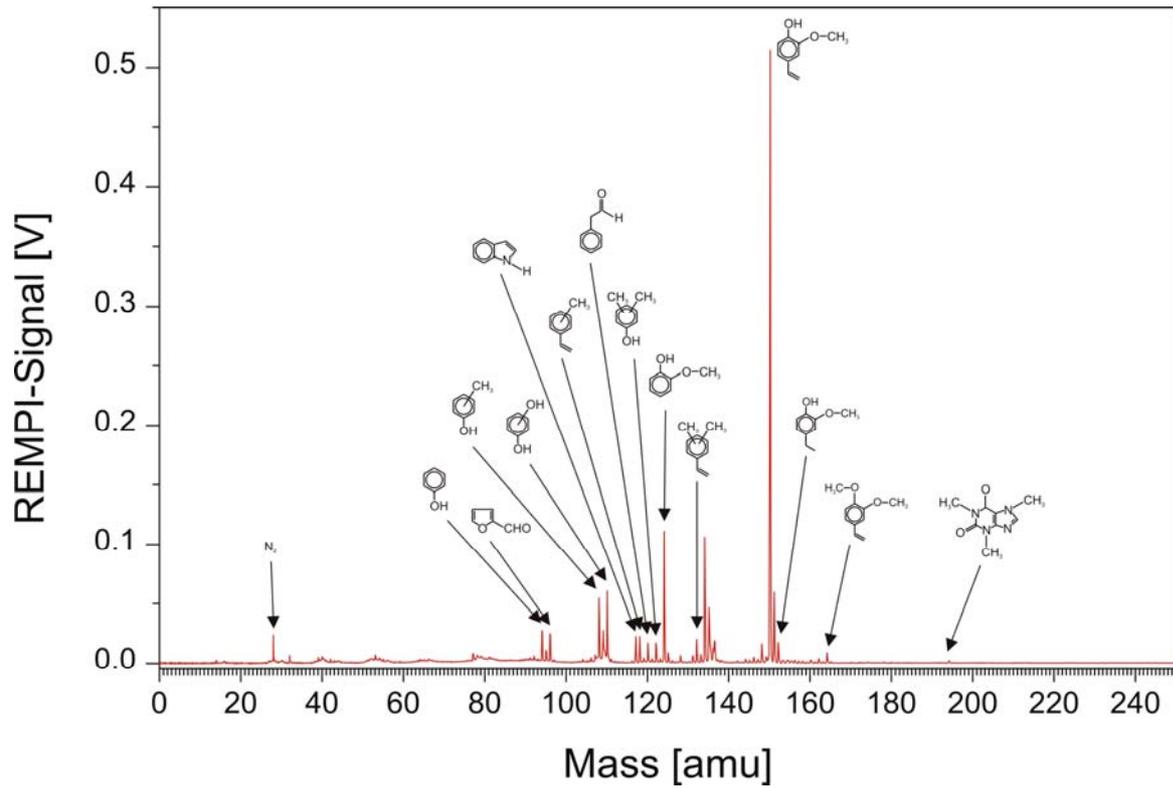


Abbildung 68: REMPI@266 nm-Massenspektrum von gemahlene „light-Roast“ Bohnen. Das Pulver der Bohnen wurde vorher für 3 Minuten in einem 60 °C warmen Wasserbad angewärmt.

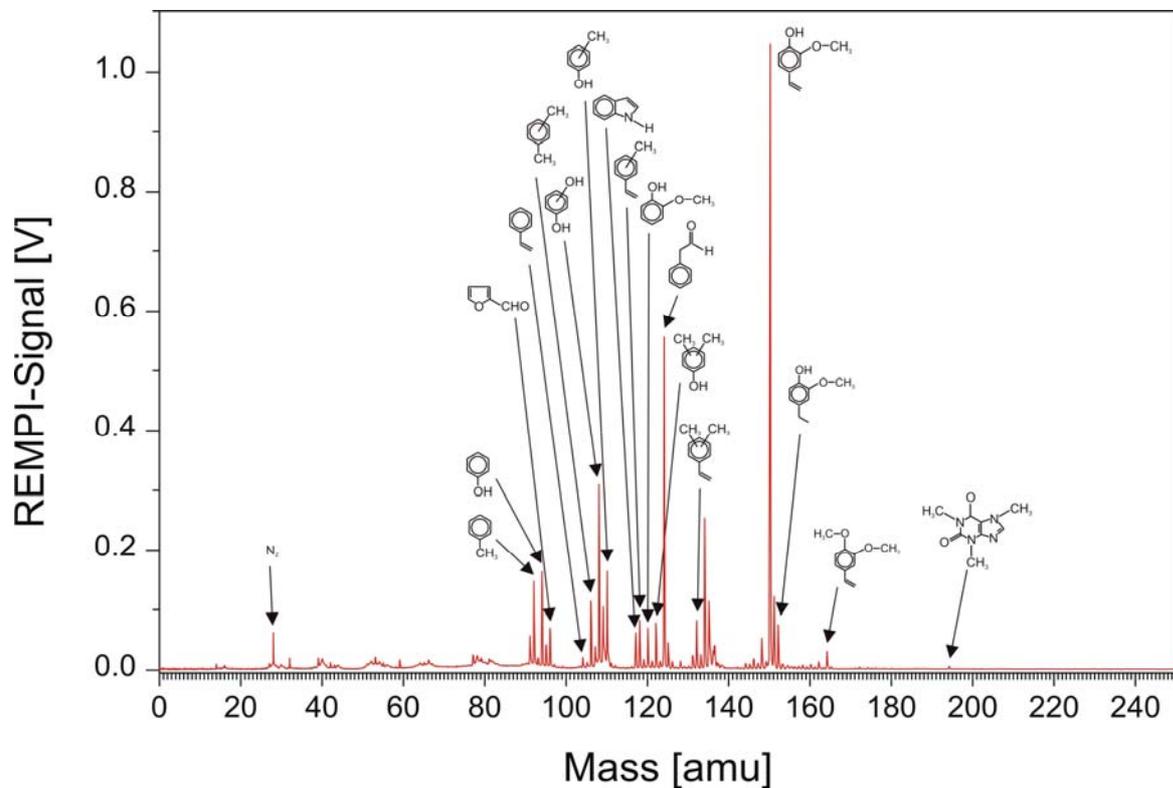


Abbildung 69: REMPI@266 nm-Massenspektrum von gemahlene „medium-Roast“ Bohnen. Das Pulver der Bohnen wurde vorher für 3 Minuten in einem 60 °C warmen Wasserbad angewärmt.

Weit verbreitet ist die Verwendung von löslichem Kaffee. Dazu wird aus dem gerösteten Kaffeebohnen nach dem Mahlen ein Kaffee-Extrakt hergestellt. Das Extrakt wird anschließend durch Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung wieder vom Wasser befreit. Da der Prozess der Extraktgewinnung und der anschließenden Trocknung immer mit großem Verlust an flüchtigen Aromastoffen verbunden ist, werden verschiedenste Methoden der Aromarückgewinnung und Wiederaufbereitung nach der Trocknung eingesetzt. Das Zusetzen von künstlichem Aroma ist dabei jedoch verboten. In Abbildung 70 ist das Massenspektrum von löslichem Kaffee zu sehen, das aus den „medium“ Bohnen ohne jegliche Aromarückgewinnungstechniken hergestellt wurde. Sofort ist am starken Signalarückgang gegenüber dem Massenspektrum der als Rohstoff verwendeten Bohnen (Abbildung 65) der immense Verlust an flüchtigen Verbindungen erkennbar. Die Signale bewegen sich nur mehr im Bereich von 10 % bis 20 % ihrer ursprünglichen Größe.

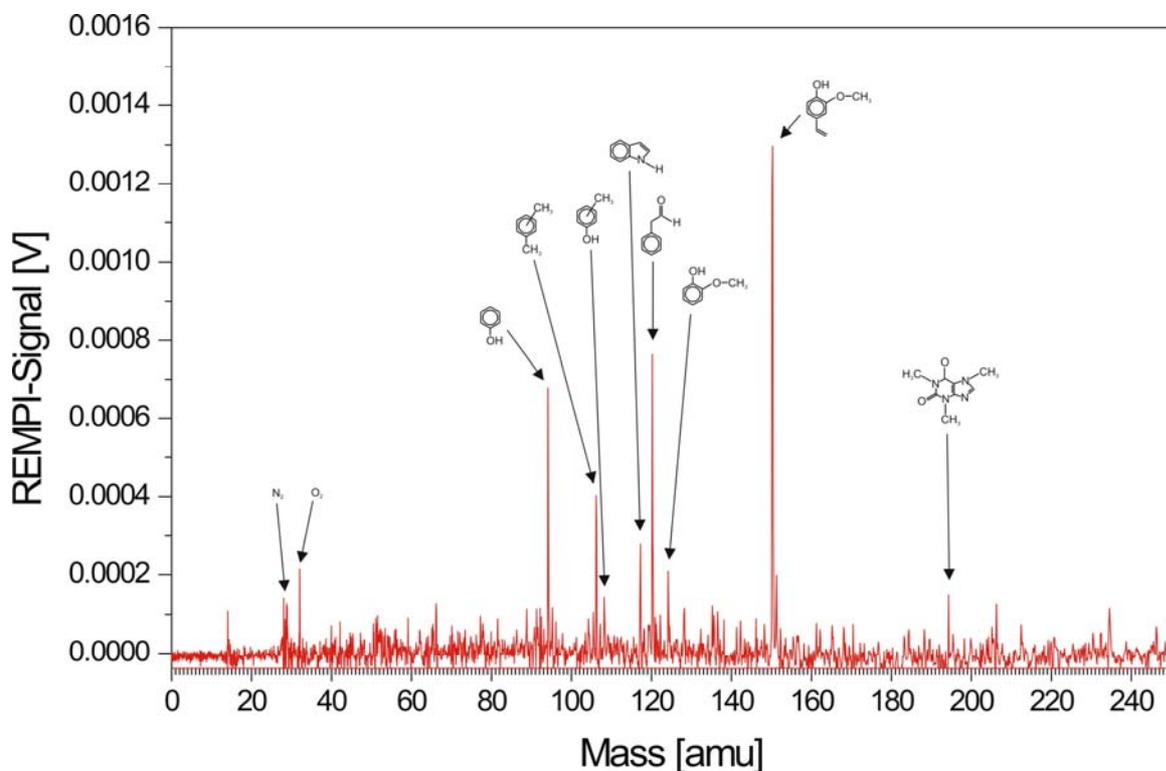


Abbildung 70: REMPI@266 nm-Massenspektrum einer löslichen Kaffeeprobe, die aus „Medium-Roast“ Bohnen ohne Verwendung von Aromarückgewinnungsverfahren hergestellt wurde. Eine gesunkene Signalintensität im Vergleich zum Spektrum der frischen Bohnen (siehe Abbildung 65) ist deutlich erkennbar.

In Abbildung 71 werden drei Massenspektren ein und derselben Probe gezeigt. Die Massenspektren wurden mit verschiedenen Ionisationstechniken erzeugt. Abhängig von ihr sind unterschiedliche Substanzen detektierbar. Die Wellenlänge bzw. die Ionisationsmethode hat deutlichen Einfluss auf die Selektivität. Die obere Spur in Abbildung 71 zeigt das PTR-Massenspektrum des Headspacegases über einer Probe löslichen Kaffees. Die Peakhöhen im PTR-Massenspektrum entsprechen ungefähr den Konzentrationen der Verbindungen im Headspacegas [96].



Deutlich sind eine Reihe von Carbonylverbindungen und Furanderivaten erkennbar, die teilweise auch zu den aromaaktiven Substanzen gehören [6, 232]. Die mittlere Spur in Abbildung 71 zeigt das SPI-Massenspektrum des Headspacegases derselben Probe. Hier sind ebenfalls eine Reihe von Carbonylverbindungen und, schwächer als im PTR-MS, Furanderivate sichtbar. Betont sind hier auch einige Phenolderivate, die im PTR-MS ebenfalls mit schwächerer Intensität gesehen werden. Die Zuordnung der Massenpeaks (siehe auch Kapitel 5.3) ist sowohl bei PTR-MS als auch SPI-MS nicht völlig eindeutig, da viele Massen von mehreren nachweisbaren Molekülen belegt sind. Für die Bezeichnung der Peaks wurden die nach konventionellen Messungen dominierenden Substanzen herangezogen. Ein völlig anderes Bild ergibt das REMPI-Massenspektrum (266 nm Ionisations-Laserwellenlänge) aus der unteren Spur in Abbildung 71. Hier erscheinen verstärkt die höher substituierten Phenole, während alle anderen Verbindungen unterdrückt sind. Aufgrund der hohen Selektivität können die Massenpeaks im REMPI-MS meist eindeutig zugeordnet werden.

#### 6.1.1.2 Kaffegetränk

Neben Messungen an Kaffeepulver wurden auch Untersuchungen am fertigen Getränk durchgeführt [320]. Hierbei wurde wiederum nicht das Getränk selbst, sondern der Gasraum über der Getränkeoberfläche analysiert. Für diese Experimente wurde das einfache lineare Flugzeit-Massenspektrometer (siehe 3.3.1) mit einem kleinem Nd:YAG-Laser, der Laserlicht mit einer Wellenlänge von 266 nm liefert, verwendet. Es wurden zwei unterschiedliche Kaffees zubereitet, eine Tasse mit reinem Kaffee der Sorte Arabica und eine Tasse mit reinem Kaffee der Sorte Robusta. In ihren Massenspektren (Abbildung 72) zeigt sich, dass beide Sorten anhand bestimmter Verbindungen bzw. aufgrund des Fehlens bestimmter Verbindungen (Pfeile in Abbildung 72) zu unterscheiden sind. Es ist bekannt, dass die Aromaprofile von Robusta-Kaffee und Arabica-Kaffee unterschiedlich sind. Übereinstimmend mit Literaturdaten [137, 153, 267, 279, 321] zeichnet sich Robusta-Kaffee durch einen viel höheren Gehalt an phenolischen Verbindungen aus. Quantifizierende Untersuchungen mittels Isotopen-Verdünnungs-Analyse ergaben, dass in gerösteten Robusta-Kaffee 19 mal mehr Ethyl-Guajakol, 3 mal mehr 4-Vinyl-Guajakol und 9 mal mehr Guajakol enthalten ist als in gerösteten Arabica-Kaffee [172, 247, 252, 255, 256]. Robusta-Kaffee hat eine eher phenolisch rauchige, erdige und röstartige Note, während bei Arabica-Kaffee das süßliche, karamellartige und leicht an grüne Erbsen erinnernde Aroma überwiegt. Es sei darauf hingewiesen, dass das Signal des Massenspektrums von Arabica-Kaffee (obere Spur in Abbildung 72) zweifach verstärkt gegenüber dem von Robusta-Kaffee (untere, invertierte Spur in Abbildung 72) dargestellt ist. Trotzdem ist das Signal von 4-Vinylguajakol (150 m/z) bei Robusta um ein Vielfaches größer gegenüber dem von Arabica.

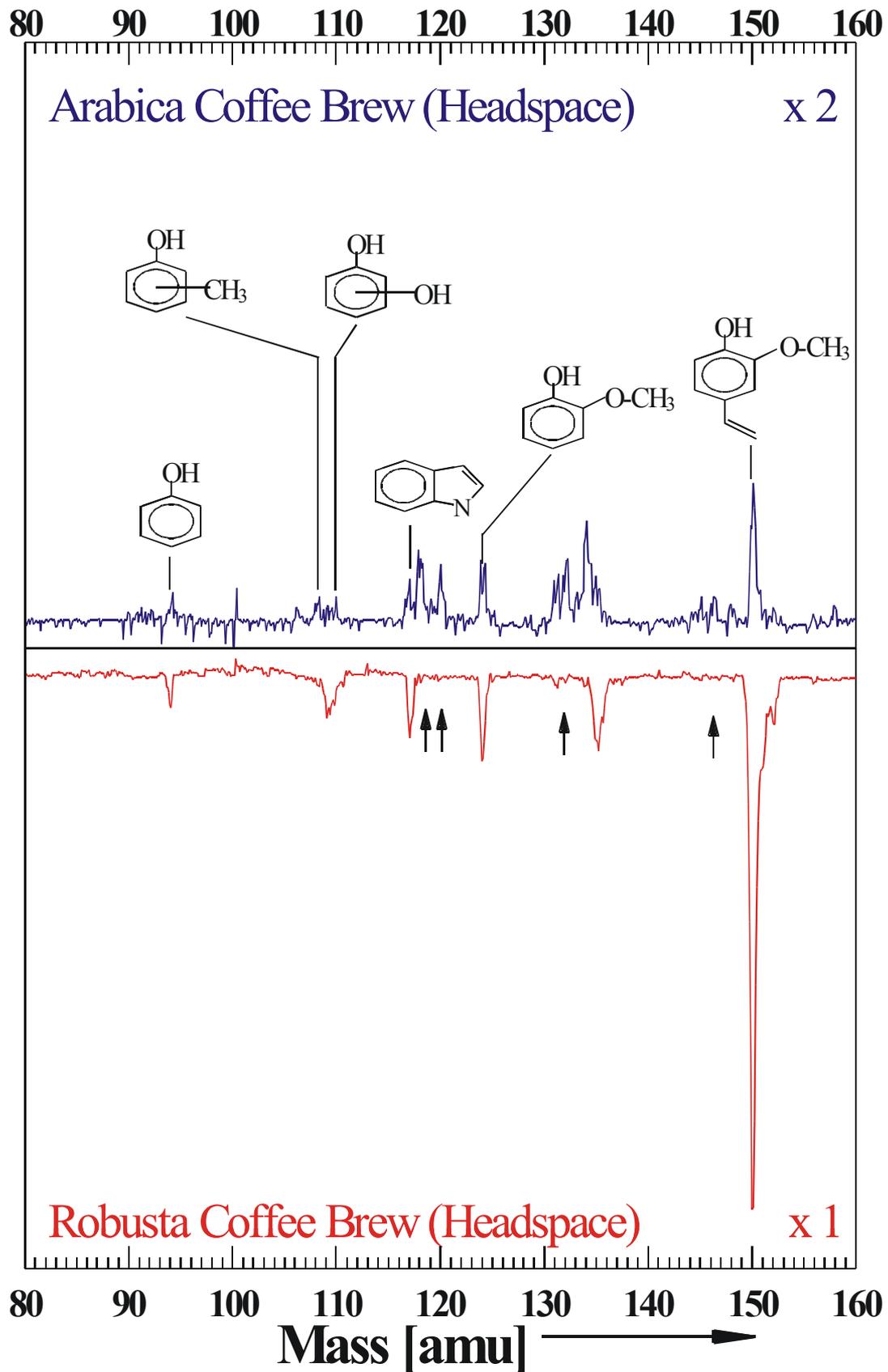


Abbildung 72: Vergleich von Arabica-Kaffee (obere Spur) mit Robusta-Kaffee (untere, invertierte Spur). Beide Sorten wurden zubereitet und das Headspacegas über dem Getränk analysiert. Das Signal von Arabica-Kaffee ist zweifach verstärkt gegenüber dem von Robusta-Kaffee. Auffällig ist die hohe Intensität der phenolischen Verbindungen in Robusta-Kaffee. Aus [323].

Das Profil der flüchtigen Verbindungen des aufgebrihten Getränks unterscheidet sich teils erheblich von dem von gemahlene Kaffeepulver. Karamellartige, butterartige und phenolische Noten gewinnen im Getränk an Intensität. Dies geschieht durch selektive Extraktion vieler Substanzen beim Aufbrühvorgang. Die Profiländerung beruht jedoch nicht auf einer Neubildung der entsprechenden Verbindungen [166, 168, 322]. Polare Verbindungen werden mit (heißem) Wasser bevorzugt extrahiert. Die Extraktionseffizienz beträgt mehr als 75 % für Verbindungen wie z.B. 2,3-Butandion, 2,3-Pentadion, verschiedene Furanone, Pyrazine und Thiole. Im Gegensatz dazu werden Verbindungen wie 2-Furfurylthiol oder  $\beta$ -Damascenon nur zu ca. 25 % extrahiert [247]. Deshalb ergibt sich in Abbildung 72 ein eher geringes Signalniveau gegenüber den früher gezeigten und auch nachfolgenden Massenspektren während des Röstens.

### 6.1.2 Messung hochdynamischer Vorgänge

Die Messungen von statischen Zuständen, wie sie im vorherigen Kapitel vorgestellt wurden, sollen und werden nicht das Hauptanwendungsgebiet von Online-Techniken sein. Diese Ergebnisse können ebenso mit anderen, konventionellen Offline-Methoden (wie GC, GC-MS, HPLC, ...) erlangt werden. Zeit für die Probenaufbereitung und Analyse spielt bei diesen Messungen eine untergeordnete Rolle. Der große Vorteil von Online-Techniken liegt in der Darstellung von hochdynamischen Vorgängen. Mit den statischen Versuchen wurde gezeigt, dass die Laser-Massenspektrometrie und die Proton-Transfer-Reaktion-Massenspektrometrie interessante Verbindungen in komplexen Gasen nachweisen können und die Selektivität und auch Sensitivität zum Nachweis dieser Substanzen ausreicht.

In weiteren Vorversuchen wurde nun bestätigt, dass es hochdynamische Vorgänge sowohl bei der Kaffeezubereitung als auch bei der Herstellung von Röstkaffee gibt, die den Einsatz von Online-Methoden rechtfertigen und fordern. Ziel für ihren Einsatz war von Anfang an zum einen der Aufbau einer Überwachung und zukünftigen Regelung anhand von aromarelevanten Verbindungen im Röstprozess sowie die Aufklärung von Bildungswegen von Aromastoffen in der Grundlagenforschung.

#### 6.1.2.1 Kaffeezubereitung / Aufguss

Bei der Zubereitung eines Kaffeegetränks vollziehen sich gerade in den ersten Sekundenbruchteilen nach dem ersten Kontakt des heißen Wassers mit dem Pulver Vorgänge mit außerordentlich hoher Dynamik. Es wird das Aroma freigesetzt, das den typischen Kaffeegeruch verbreitet. Wasserlösliche Stoffe werden aufgelöst, wasserunlösliche Verbindungen ausgewaschen. Abbildung 73 zeigt die Vorgänge, die dabei geschehen. Es handelt sich um eine dreidimensionale Grafik, bei der in Richtung der X-Achse die Massenachse, in Richtung der Y-Achse die Zeitachse und entlang Z-Achse die Signalhöhe aufgetragen ist. Durchgeführt wurden diese Messungen mit dem sog. Dye-TOFMS (siehe Kapitel 3.3.2) und einem Nd:YAG-Laser mit Frequenzvervierfachung. Die Ionisationswellenlänge betrug damit 266 nm. Das Aufguss-Experiment wurde in einem Glasgefäß mit etwa 320 mg Arabica-Pulver und ca. 20 ml ca. 90 °C heißem Wasser durchgeführt [324]. Die

Probenmenge entspricht in etwa 2 Teelöffel Kaffeepulver für ein große Tasse Kaffee (150 - 200 ml). Das Probennahmeende des Laser-Massenspektrometers ragte einige Zentimeter in das Glasgefäß hinein. Das Glasgefäß selbst wurde nur zu einem kleinen Teil abgedeckt, so dass sich der Gasraum über dem Getränk – wie bei einer Kaffeetasse – jederzeit durchmischen kann.

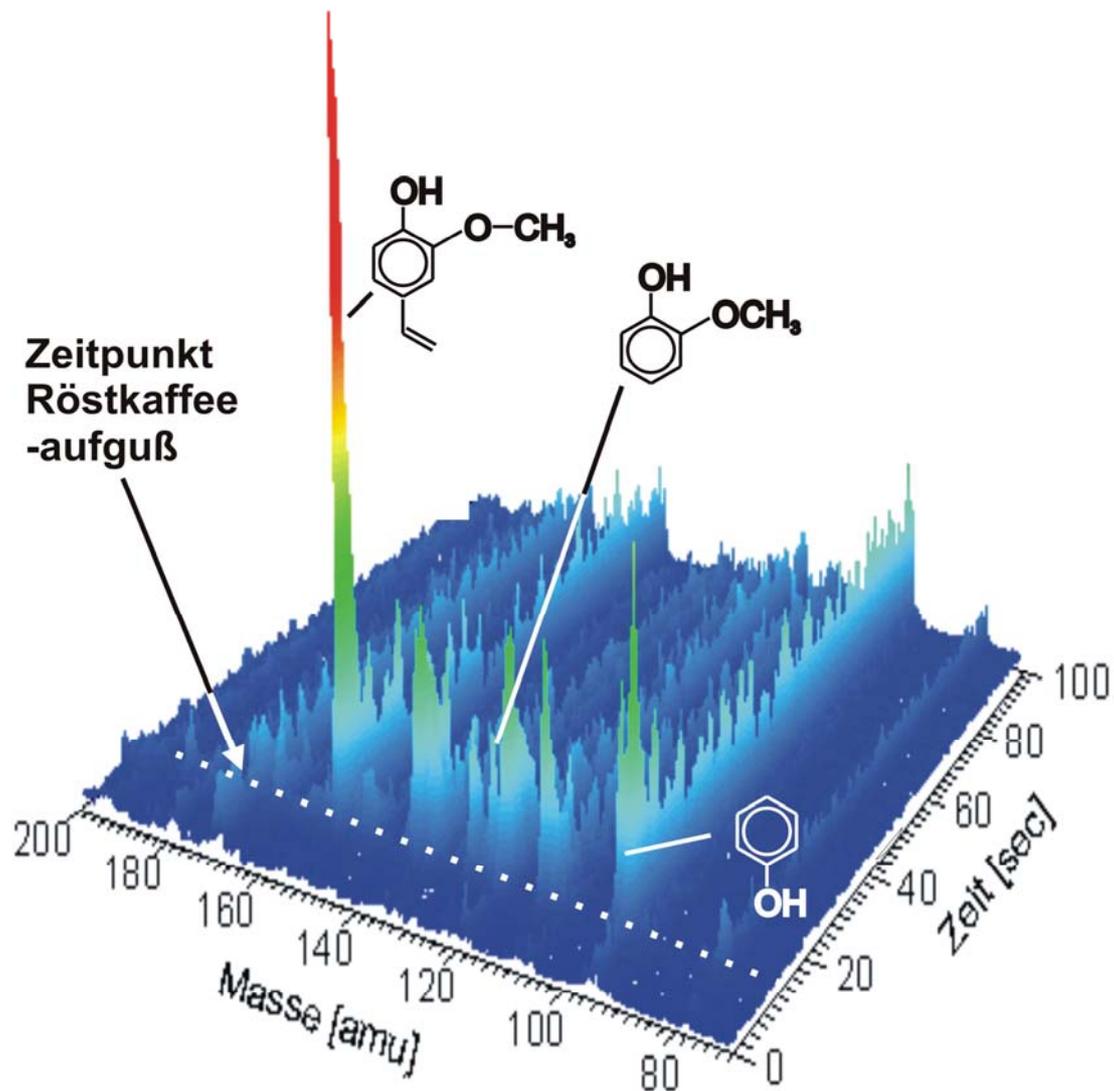


Abbildung 73: Dreidimensionaler Graph, aufgenommen während der Kaffeezubereitung. Sofort nachdem das erste Wasser das Kaffeepulver berührt hat, kommt es zum sog. „Aromaflash“. Vor allem an den drei phenolischen Verbindungen Phenol, Guajakol und 4-Vinylguajakol ist das gut zu erkennen.

Deutlich zu erkennen ist, wie bei der ersten Berührung des heißen Wassers mit dem Kaffeepulver eine kurzzeitige, intensive Freisetzung von flüchtigen Verbindungen stattfindet. Man spricht dabei von einem sog. „Aromaflash“. Zum einem werden die flüchtigen Verbindungen wie Phenol oder 4-Vinylguajakol durch die im heißen Wasser gespeicherte Energie schlagartig verdampft. Zum anderen kommt es durch den heißen Wasserdampf und die anfangs aufsteigenden Blasen (Schaum) zur weiteren Freisetzung großer Mengen aromarelevanter Verbindungen. Kurz danach bedeckt der Wasserfilm das gesamte Kaffeepulver. Von nun an werden die ausgelösten Stoffe immer weiter

verdünnt. Darüber hinaus können sie nicht mehr direkt in den Gasraum aufsteigen, sondern müssen durch das Wasser hindurch und anschließend in die Gasphase gelangen. Deshalb kommt es zu einem kurzen, aber heftigen Aromaflash, der von einer langen Periode mit gleichbleibender, niedrigerer Signalintensität gekennzeichnet ist.

#### 6.1.2.2 Röstungen

Der wohl interessanteste und gleichzeitig auch schwierigste Teil der Vorversuche sind die ersten, einfachen Röstversuche, die online und in Echtzeit mitverfolgt wurden. Die Versuche wurden, wie in Kapitel 2.3.6.1 kurz beschrieben, mit einem kleinen Stahlzylinder ( $\varnothing \approx 40\text{mm}$ , Höhe  $\approx 50\text{mm}$ , Wandstärke  $\approx 6\text{mm}$ ) auf einer Laborheizplatte durchgeführt (siehe auch Abbildung 63 rechts). Der Stahlzylinder ist dabei mit einer ca. 10 mm dicken Stahlplatte abgedeckt worden. In der Deckelplatte befinden sich zwei Öffnungen. Eine kleine Öffnung ist zum Gas- und Druckaustausch vorgesehen. Über diese Öffnung konnte außerdem ein dünnes Thermoelement eingeführt werden, das zur Dokumentation der Boden-, Wand- und Lufttemperatur im Röstgefäß benutzt wurde. Über die zweite Öffnung wurde mit dem Probennahmeende des Laser-Massenspektrometers kontinuierlich ein kleiner Probenstrom des Röstgases entzogen, das ohne weitere Probenaufreinigungs- oder Probenvorbereitungsschritte direkt ins Laser-Massenspektrometer injiziert und dort analysiert wurde. Der Probenstrom betrug ca. 10 ml/min. Gemessen wurde mit einem einfachen, aber robusten, mobilen, linearen Laser-Massenspektrometer, wie es in Kapitel 3.3.1 beschrieben ist. Als Laserquelle kamen sowohl ein Nd:YAG-Festkörperlaser mit Frequenzvervierfachung (Ionisationswellenlänge 266 nm) als auch ein Excimer-Gaslaser (Ionisationswellenlänge 248 nm) zum Einsatz.

Zur Durchführung der Röstsimulationen wurde der Stahlzylinder mit Deckel auf der Laborheizplatte für ca. 10 min bis 15 min auf die gewünschte Temperatur vorgeheizt. Ein exaktes Temperaturprogramm konnte damit nicht erreicht werden, da die Heizplatte nur eine grobe achtstufige Temperatúrauswahl ermöglichte. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde der Deckel mittels einer Zange kurz angehoben und die grünen Bohnen eingefüllt. Gleich anschließend wurde die Probennahme des Laser-Massenspektrometers an eine Deckelöffnung angeschlossen und die Messung gestartet.

##### 6.1.2.2.1 Röstsimulation bei 266 nm Ionisationswellenlänge

Abbildung 74 zeigt ein typisches Massenspektrum von ein paar Arabica-Bohnen bei dunkler Röstung. Das Massenspektrum wurde einige Sekunden nachdem intensive Knackgeräusche aus dem Stahlzylinder wahrnehmbar waren, aufgezeichnet. Zur Ionisation wurde 266 nm-Laserlicht verwendet. Viele typische Verbindungen für die Ionisation mit 266 nm sind in Abbildung 74 zu finden. Das sind z.B. Phenol (94 m/z), Furfural (96 m/z), Kresole (108 m/z), Benzoldiole (110 m/z), Indol (117 m/z), Phenylacetaldehyd (120 m/z), Guajakol (124 m/z), Methylindol (131 m/z), 4-Vinylguajakol (150 m/z), 4-Ethylguajakol (152 m/z), Dimethoxystyrol (164 m/z) und Koffein (194 m/z). Bei einem Großteil der Verbindungen handelt es sich um phenolische

Verbindungen, die typischerweise mit 266 nm detektierbar sind. Koffein wird hierbei nicht in Resonanz ionisiert. Es ist aber in solch großen Mengen im Röstgas vorhanden, dass es trotzdem gut nachweisbar ist.

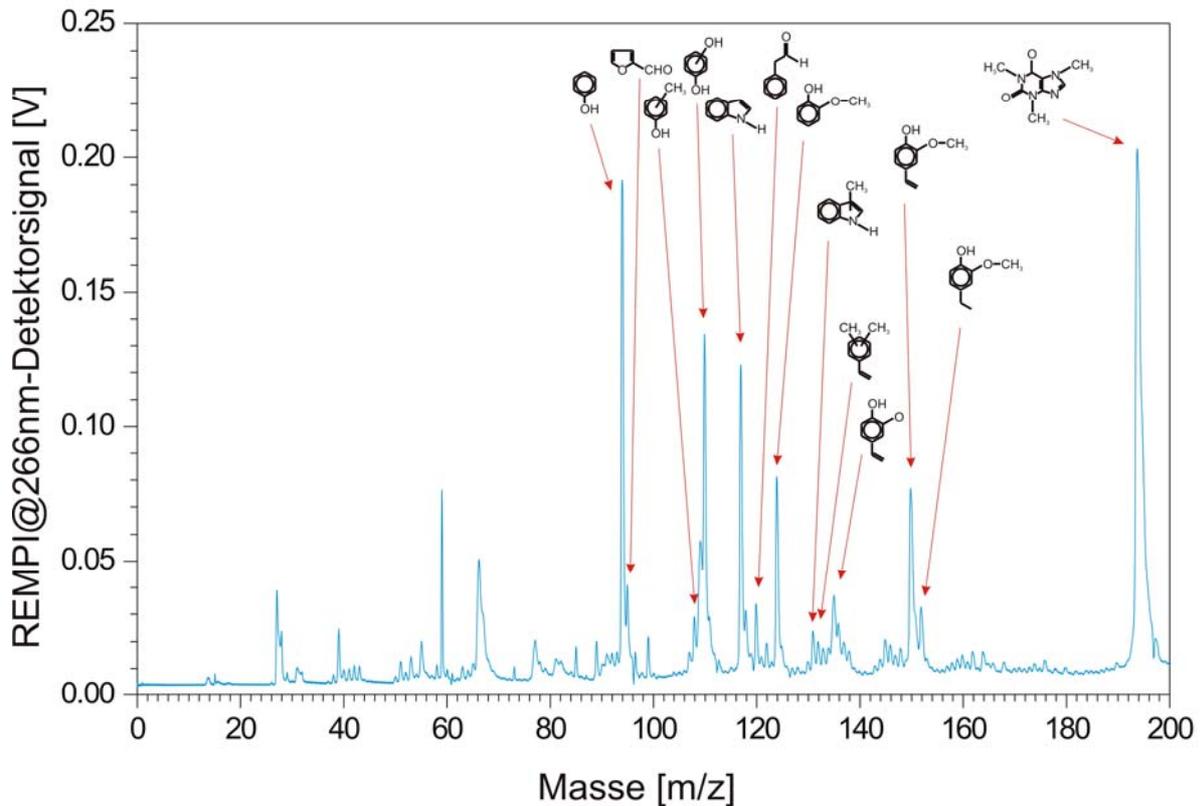


Abbildung 74: Massenspektrum von Arabica-Kaffee. Aufgenommen mit 266 nm Ionisationswellenlänge. Als typische Verbindungen wurden Phenol (94 m/z), Benzoldiol (110 m/z), Indol (117 m/z), Guajakol (124 m/z), 4-Vinylguajakol (150 m/z) und Koffein (194 m/z) detektiert. Nach [324].

Interessant ist neben dem Massenspektrum, das alle nachweisbaren Verbindungen im Überblick zeigt, vor allem der zeitliche Intensitätsverlauf einzelner Verbindungen über die Röstdauer. Abbildung 75 zeigt den Verlauf von 4-Vinylguajakol (Oben), Guajakol (Mitte) und Phenol (Unten). 4-Vinylguajakol und Phenol besitzen unterschiedliches Verhalten. Während Phenol im Vergleich zu 4-Vinylguajakol etwas später ansteigt, fällt 4-Vinylguajakol nach Erreichen eines Maximums wieder langsam, aber stetig ab. Phenol erreicht nach steilem Anstieg ein Plateau und hält dieses mit nur kleinen Änderungen bis zum Ende der Messung. Phenolische Substanzen werden bei der Zersetzung von polymerischer Lignozellulose [325] und vor allem aber beim Abbau von Chlorogensäure, Caffeinsäure, Ferulasäure und Chinasäure gebildet [6, 174]. All diese Säuren sind in großen Mengen in grünen Kaffeebohnen vorhanden, lassen sich einfach decarboxylieren und zersetzen sich bei der Pyrolyse schon im Anfangsstadium sehr leicht. Der Bildungsweg ist in Abbildung 75 links beschrieben. Der späte Abfall des 4-Vinylguajakolsignals lässt sich z.B. durch eine Abnahme der Bildungsrate, weil die Reserven an Vorläufersubstanzen (Chlorogensäuren,...) aufgebraucht sind, erklären. Verstärkt wird dies durch die thermische Zersetzung des neu

gebildeten 4-Vinylguajakol durch die hohen Temperaturen. Ein wahrscheinlicher Zersetzungsweg ist die Reduktion der Vinylgruppe, was zu Guajakol oder zu 4-Ethylguajakol führen kann.

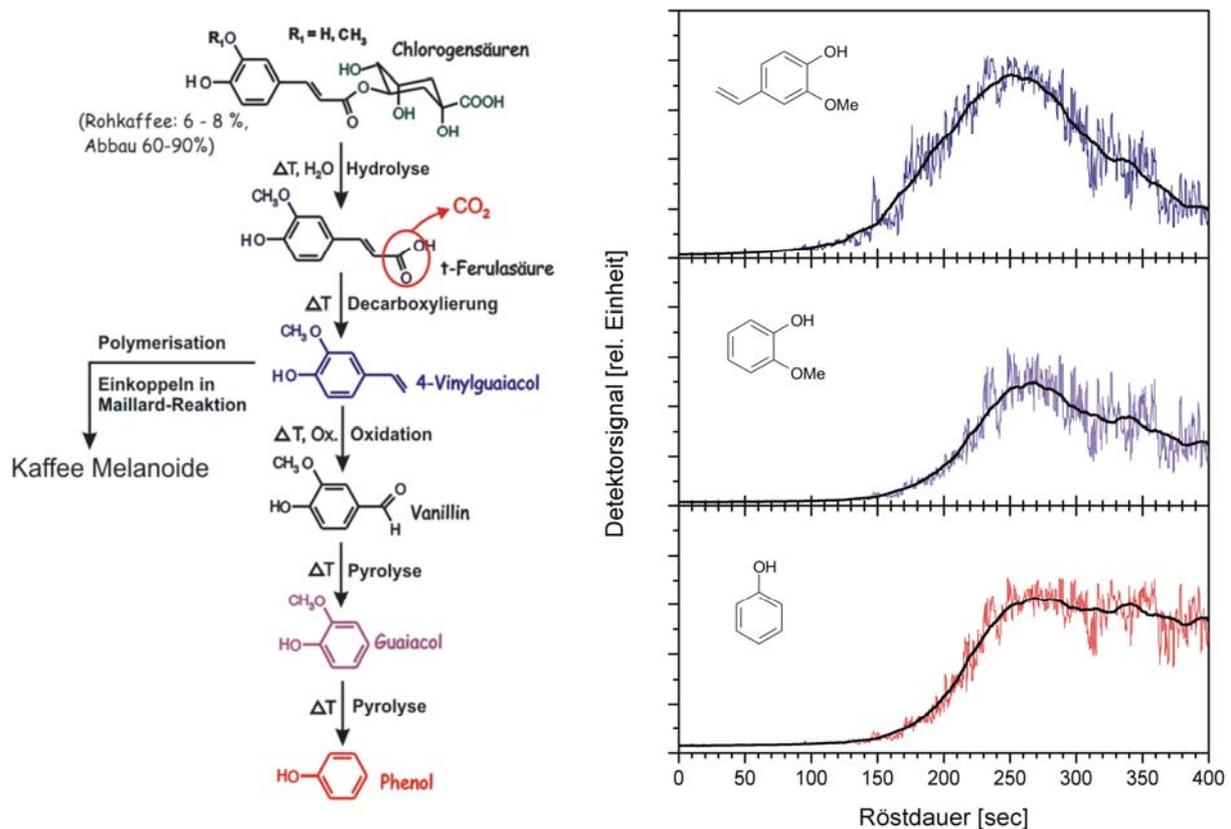


Abbildung 75: Links: Bildung von phenolischen Verbindungen. Rechts: Zeit-Intensitäts-Verlauf von 4-Vinylguajakol (150 m/z), Guajakol (124 m/z) und Phenol (94 m/z). Die farbigen, dünnen Linien geben das Messsignal nach gleitender Mittelung über 5 Einzelwerte (1 sec Messdauer) wieder. Die grobe Verlaufsform wird durch die dicke, schwarze Linie (gleitende Mittelung über 200 Einzelwerte) dargestellt. Auffällig ist das unterschiedliche Verhalten der Verbindungen.

Diese Messung wurde wie oben beschrieben mit einem vorgeheizten Stahlzylinder auf einer schlecht regelbaren Heizplatte durchgeführt. Der Stahlzylinder hat sicherlich eine große Wärmemenge gespeichert, die er ohne merkliche Temperaturänderung seinerseits teilweise auf die Bohnen übertragen kann. Außerdem konnte der Temperaturbereich nur schwer beeinflusst werden. Die Rösttemperatur lag zwischen 250 °C und 320 °C. Da die grünen Bohnen schon längere Zeit gelagert waren, kam es in Verbindung mit der hohen Rösttemperatur zum schnellen Eintritt in die Pyrolysephase. In dieser Phase geschehen viele exotherme Reaktionen, die ihrerseits zu einer weiteren Temperaturerhöhung und so zu einer weiteren Beschleunigung der Reaktionen führen. Deshalb wurde ein mittlerer bis dunkler Röstgrad schon nach ca. 200 sec bis 250 sec. erreicht. Die Bohnen wurden weit über den dunklen Röstgrad hinaus weitergeröstet, damit Erkenntnisse über den weiteren Signalverlauf auch in dem Bereich, wo die Bohnen schon lange verkohlt und nicht mehr genießbar sind, gesammelt werden können. Das Ende einer kommerziellen Röstung dürfte in etwa in dem Bereich liegen, wo 4-Vinylguajakol sein Maximum erreicht und Signal von Phenol im Anfangsbereich des Plateaus liegt. Sowohl Phenol als auch 4-Vinylguajakol wurden von Tressl et. al. [174] schon 1989 als Indikatorverbindungen für die Bestimmung des Röstgrades vorgeschlagen.

Diese beiden Verbindungen könnten also für eine Echtzeit-Steuerung des Röstgrades herangezogen werden. Auch andere Verbindungen, wie z.B. verschiedene Methylpyrazine, wurden schon als Röstgradindikatoren vorgeschlagen [326]. Mayer [252] nimmt an, dass das strenge schwefelig / röstartige und rauchige Aroma von dunkel geröstetem Kaffee durch den starken Konzentrationsanstieg von 2-Furfurylthiol (63 %) und substituierten Guajakolen (82 %) herrührt. Andere Aroma-Schlüsselverbindungen wie 2,3-Butandion oder 2-Ethyl-3,5-Dimethyl-Pyrazin steigen dagegen viel weniger stark an. Sie dürften sich also weniger gut als Röstgradindikatoren eignen.

#### 6.1.2.2.2 Röstsimulation bei 248 nm Ionisationswellenlänge

Die Versuche wurden unter Verwendung eines Excimer-Gaslasers, der eine Ionisationswellenlänge von 248 nm ermöglicht, wiederholt. Der Versuchsaufbau und die Durchführung entsprechen hierbei den in Kapitel 6.1 bzw. Kapitel 6.1.2.2.1 beschriebenen Bedingungen. Durch die geänderte Ionisationswellenlänge sind andere Verbindungen bzw. andere Gewichtungen zu erwarten. Wie früher beschrieben, ist die zur Ionisation verwendete Wellenlänge verantwortlich für die Selektivität des Ionisationsprozesses. Das heißt, die verwendete Ionisationswellenlänge bestimmt die nachweisbaren Substanzklassen oder Einzelverbindungen. Die Empfindlichkeit für den Nachweis ist für jede Verbindung getrennt zu betrachten. Durch die Resonanzionisation besitzen die einzelnen Verbindungen wellenlängenabhängig und abhängig vom möglichen Ionisationsschema stark unterschiedliche Nachweisempfindlichkeiten. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass die Absolutsignalhöhe außerdem quadratisch mit der Laserenergie korreliert ist. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Laserenergie weder über die gesamte Projektdauer noch von Messung zu Messung (Justage-, Wartungs-, Optimierungsarbeiten) konstant gehalten wurde, wurde bei vielen Abbildungen auf eine Skalierung der Signalthöhe verzichtet. Da als Einlasstechnik nicht die hochselektive Überschall-Molekularstrahltechnik, sondern ein effusiver, warmer Molekularstrahl zur Anwendung kam, haben viele Verbindungen sehr breite Banden für die angeregten Zustände. Das bedeutet, dass diese Verbindungen über einen sehr weiten Wellenlängenbereich detektiert werden können. Die effusive Molekularstrahl-Einlasstechnik wurde zum einen wegen ihrer Robustheit und einfachen Anwendbarkeit – auch außerhalb des Laborbetriebs – und zum anderen gerade wegen ihrer Substanzklassenselektivität angewandt. In diesem Stadium der Untersuchungen soll einen Überblick über detektierbare Substanzen und ihrem Verhalten während der Röstung gewonnen werden. Dies spiegelt sich auch im Massenspektrum (Abbildung 76) wieder. Es sind ebenso wie bei Verwendung von 266 nm Laserlicht vor allem phenolische Verbindungen nachweisbar. Wieder lassen sich Verbindungen wie Phenol (94 m/z), Kresole (108 m/z), Benzoldiole (110 m/z), Guajakol (124 m/z), 4-Vinylguajakol (150 m/z), 4-Ethylguajakol (152 m/z) und Dimethoxystyrol (164 m/z) detektieren. Darüber hinaus sind andere Heterozyklen wie Furfural (96 m/z), Indol (117 m/z), Phenylacetaldehyd (120 m/z), Methylindol (131 m/z) und Koffein (194 m/z) zu finden. Betrachtet und vergleicht man nun die beiden Massenspektren (siehe Abbildung 74 und Abbildung 76), die mit Bohnen aus einer Lieferung erzeugt wurden und bei vergleichbarem Röstgrad gemessen wurden, genauer, so stellt

man fest, dass die Einzelverbindungen unterschiedliche Empfindlichkeit besitzen. Besonders auffällig sind die Verbindungen Benzoldiol (110 m/z) und 4-Vinylguajakol (150 m/z). Während das Benzoldiol-Signal zu den stärksten und das 4-Vinylguajakol-Signal eher zu den schwächeren Signalen im Massenspektrum bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm gehören, ist dies bei 248 nm als Ionisationswellenlänge genau umgekehrt. 4-Vinylguajakol wird zu einem der stärksten Signalen, während Benzoldiol schon nahe der Nachweisgrenze ist. Die Verhältnisse anderer Verbindungen wie Phenol (94 m/z) zu Koffein (194 m/z) oder Indol (117 m/z) zu Guajakol (124 m/z) ändern sich hingegen kaum.

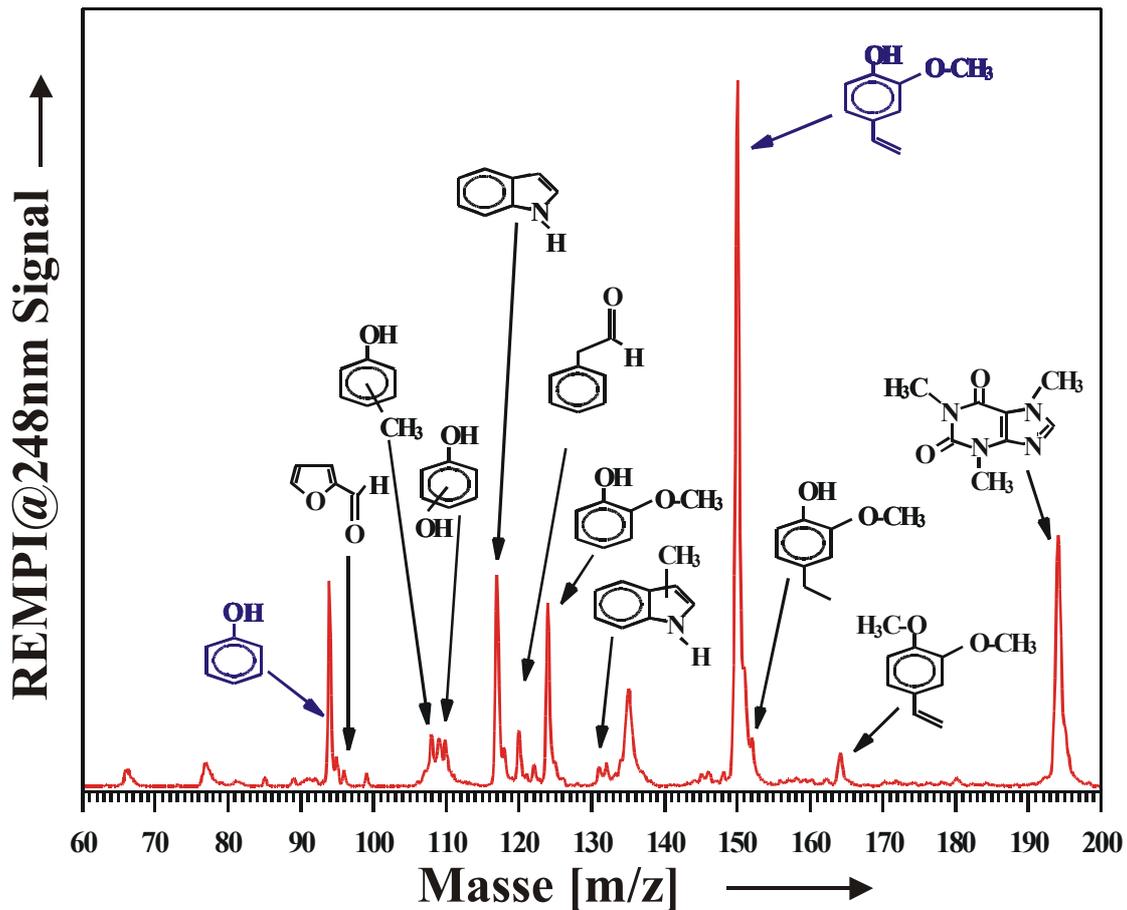


Abbildung 76: Massenspektrum von Arabica-Kaffee während einer Röstsimulation. Zur Detektion wurde eine Ionisationswellenlänge von 248 nm aus einem Excimer-Gaslasers verwendet. Aus [327].

Wie zu erwarten, sind die Zeit-Intensitäts-Verläufe bei 248 nm Ionisationswellenlänge ähnlich zu denen bei 266 nm Ionisationswellenlänge. Abbildung 77 zeigt wiederum die Zeit-Intensitäts-Verläufe von Phenol (links) und 4-Vinylguajakol (rechts) während eines Röstexperiments, das bei 248 nm Ionisationswellenlänge aufgezeichnet wurde. Wie auch in Abbildung 75 bei 266 nm Ionisationswellenlänge, steigt Phenol nach einer kurzen Periode des Anwärmens und der Trocknung langsam an und erreicht innerhalb der Messdauer ein Plateau. Im Gegensatz dazu steigt das 4-Vinylguajakol-Signal (Abbildung 77 rechts) schneller und steiler an. Es bildet ein Maximum und fällt anschließend langsam ab. Gründe für das unterschiedliche Verhalten wurden in Kapitel

6.1.2.2.1 diskutiert. Die veränderte Zeitskala kann auf unterschiedliche Röstbedingungen zurückgeführt werden. Wie oben erläutert kann die als Wärmequelle verwendete Laborheizplatte nur in sehr eingeschränkter Weise reguliert werden. Deshalb sind große Temperaturschwankungen vorprogrammiert, was wiederum zu ganz unterschiedlichen Röstgeschwindigkeiten führt.

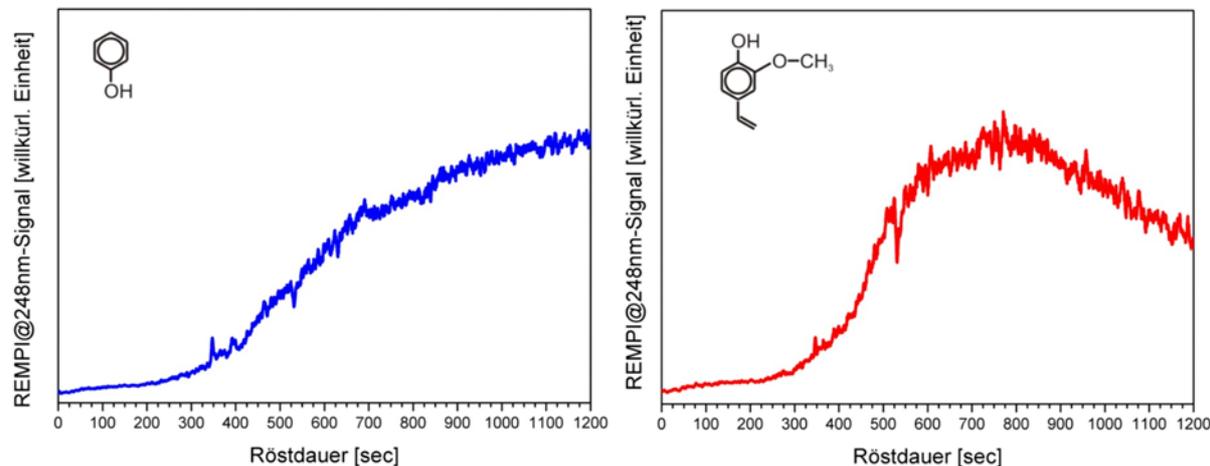


Abbildung 77: Zeit-Intensitäts-Verlauf von Phenol (links) und 4-Vinylguajakol (rechts) detektiert mit einer Ionisationswellenlänge von 248 nm. Für die Darstellung wurden die Originaldaten einer gleitenden Mittelung über 20 Werte (entspricht einer Messdauer von 2 sec) unterzogen.

In einem weiterem Experiment wurde eine Hochtemperatur-Röstung durchgeführt. Dabei wurden Temperaturen von über 400 °C erreicht. Die Versuche wurden wiederum in einem Stahlzylinder auf einer Laborheizplatte, wie in Kapitel 6.1 bzw. Kapitel 6.1.2.2.1 schon beschrieben, durchgeführt. Zum Nachweis kam das Laser-Massenspektrometer der ersten Generation (Kapitel 3.3.1) in Verbindung mit einem Excimer-Gaslasers (248 nm Ionisationswellenlänge) zur Anwendung. Als Überblick über den Verlauf der Messung ist in Abbildung 78 unten ein sog. Contourplot der Messung dargestellt. Die Röstdauer bildet die X-Achse, die Massenachse ist entlang der Y-Achse aufgetragen. Der Farbverlauf von blau nach rot spiegelt die Signalthöhe wider. Verschiedene Verbindungen wie 4-Vinylguajakol (150 m/z) steigen schon sehr früh an, während andere Verbindungen wie Phenol (94 m/z) oder Furfural (96 m/z) deutlich später ansteigen. Für die Ionisationswellenlänge 248 nm typisch ist 4-Vinylguajakol (150 m/z) eine der signalstärksten Verbindungen. Besondere Information ist hier aber vor allem in der Massenspur 194 (Koffein) enthalten. Im Contourplot sind in unregelmäßigen Abständen Signalspitzen in Form von scharfen roten Punkten zu finden. In Abbildung 78 oben links ist der Massenbereich von Masse 140 bis Masse 200 nochmals als dreidimensionales Oberflächenrelief dargestellt. Auf der X-Achse ist die Röstdauer und auf der Y-Achse die Molekülmasse aufgetragen. Zu beachten ist hierbei, dass die Molekülmasse invers aufgetragen wurde – also von Masse 200 nach Masse 140. In Z-Richtung ist die Signalthöhe – zur Verdeutlichung wiederum farblich abgestuft – aufgetragen. Es fällt sofort auf, dass Koffein (194 m/z) in kurzen Intervallen in größeren Mengen freigesetzt wird. Im Gegensatz dazu sieht man im Hintergrund das Signal von 4-Vinylguajakol, das gleichmäßig mit wenigen Spitzen ansteigt, ein Maximum ausbildet und dann wieder langsam abfällt.

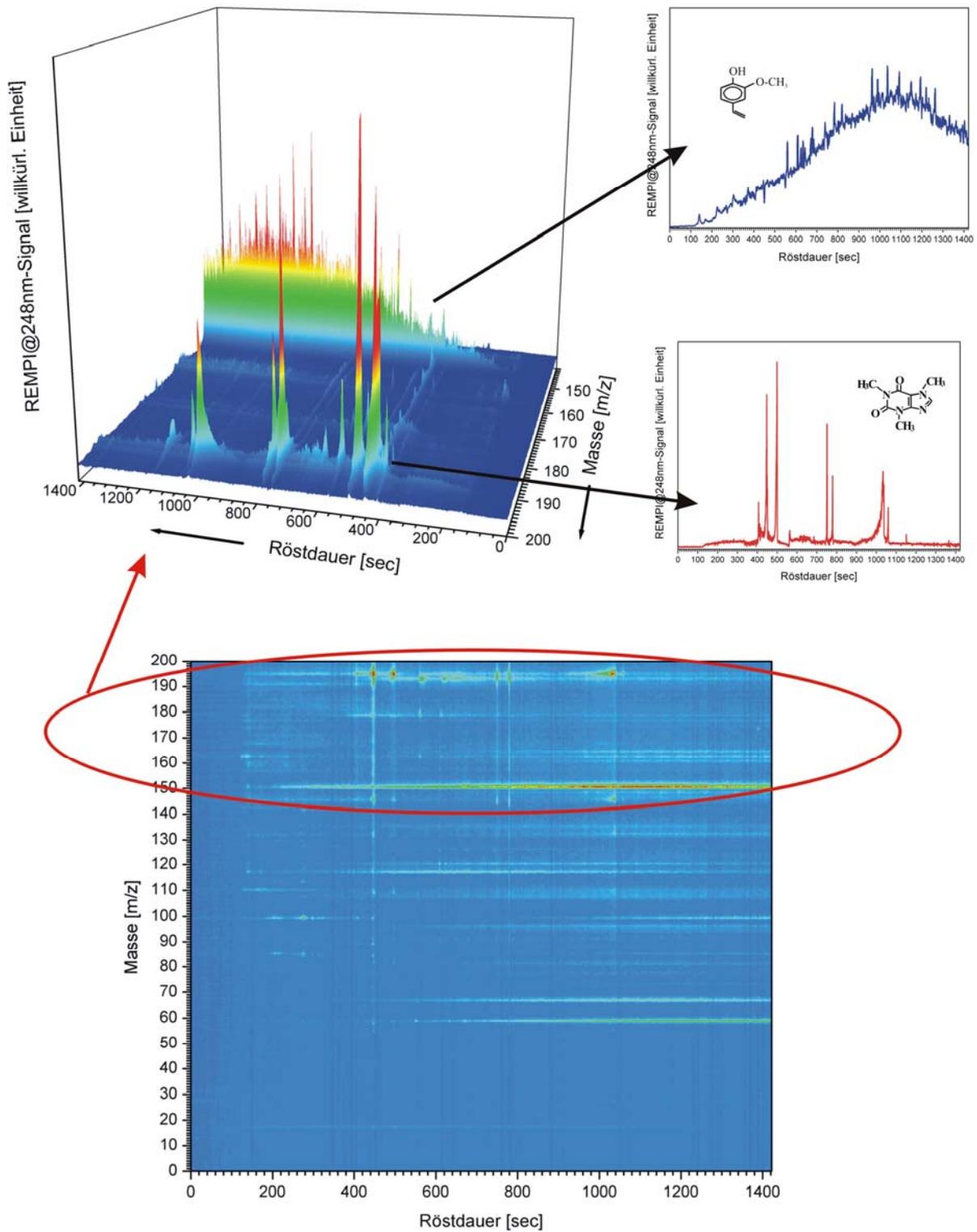


Abbildung 78: Unten: Contourplot einer Röstsimulation bei 248 nm Ionisationswellenlänge. Oben links: 3-dim. Darstellung des Massenbereichs 140 m/z bis 200 m/z – ein Ausschnitt des unteren Contourplots. Achtung! Die Massenachse verläuft in umgekehrter Richtung. Oben rechts: Zeit-Intensitäts-Verlauf von 4-Vinylguajakol (150 m/z) und Koffein (194 m/z). Details siehe Text. Nach [327].

In Abbildung 78 oben rechts sind die beiden Massenspuren 150 m/z (4-Vinylguajakol) und 194 m/z (Koffein) nochmals getrennt in Form von Zeit-Intensitäts-Verläufen dargestellt. Hier ist das unterschiedliche Verhalten der beiden Verbindungen besonders gut zu erkennen.

Die Beobachtungen lassen sich durch die folgenden Überlegungen erklären. Durch die hohe Rösttemperatur von über 400 °C kommt es zur schnellen Erwärmung der oberflächennahen Schicht der Bohne. Zu berücksichtigen ist außerdem, dass das Experiment in einem kleinen Stahlzylinder durchgeführt wurde. Die Bohnen werden darin nicht bewegt und liegen im Röstgefäß während der gesamten Röstung so, wie sie sich beim Einfüllen angeordnet haben. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, bedeutet dies, dass der Wärmeübergang fast ausschließlich auf Kontakt beruht. Strahlung und Konvektion spielen eine stark untergeordnete Rolle. Die Bohnen haben – je nach Lage – teils nur eine nahezu punktförmige Kontaktfläche zu den Wänden, zum Boden und natürlich auch untereinander. Das heißt, die Wärmeübertragung findet nur über die kleinen Berührungsflächen statt. Diese Kontaktflächen besitzen eine viel höhere Temperatur als der Rest der Bohne. Dadurch kommt es zu hohen Spannungen in der Bohne und entlang der Oberfläche. Chemische Reaktionen und damit die Bildung von aromarelevanten Verbindungen beginnen hier viel früher als im Rest der Bohne. Durch das Verdampfen der Feuchtigkeit wird die Oberflächenstruktur starr und spröde. Deshalb bauen sich die Spannungen, die sich durch die unterschiedlichen Bedingungen entlang des Bohnen Volumens ausgebildet haben, durch das Aufbrechen und Zerplatzen der oberflächennahen, spröde gewordenen Zellen ab. Dadurch können die Reaktionsprodukte der Maillard-Reaktionen schlagartig freigesetzt werden. Das zeigt sich einerseits in den kleinen Spitzen im Verlauf des Signals von 4-Vinylguajakol (150 m/z in Abbildung 78 oben links) und andererseits aber auch durch die kräftigen Signalspitzen im Verlauf des Koffeinsignals (194 m/z). Im Zeit-Intensitäts-Verlauf von Koffein kommt dies um vieles deutlicher zu tragen, da Koffein die Bohnenoberfläche bzw. die Zellmembran nur sehr schlecht durchdringen kann. Koffein wird vor allem gelöst in CO<sub>2</sub>, das in großen Mengen als Reaktionsprodukt bei den Maillard-Umwandlungen während des Röstens entsteht, freigesetzt. Das Koffein sammelt sich also in den Zellen an. Andererseits wird durch das Verdampfen von intrazellulärer Flüssigkeit der Druck in den Zellen erhöht (siehe auch Kapitel 2.3.3). Auch das neu entstehende CO<sub>2</sub> trägt zu einer weiteren Innendruckerhöhung bei. Hält die Zellstruktur dem Innendruck und der Oberflächenspannung nicht mehr stand, so bricht sie auf und das in CO<sub>2</sub> gelöste Koffein zusammen mit den anderen schwerer flüchtigen Verbindungen wird schlagartig freigesetzt.

In Messungen bei niedrigeren Rösttemperaturen ist das oben beschriebene „Popping“ nicht zu beobachten. Durch den Wechsel des Röstapparats vom einfachen Stahlzylinder zu Trommelröstern wird der Konvektionsanteil beim Röstvorgang erheblich erhöht und die Bohnen damit gleichmäßiger erwärmt. Die Oberflächenspannungen werden dadurch verringert. Wenn es zum Aufplatzen von Zellen kommt, so geschieht dies gleichmäßiger und in größeren Regionen. Dadurch ergibt sich ein gleichmäßiger Anstieg. Die einzelnen Signalspitzen gehen dabei unter.

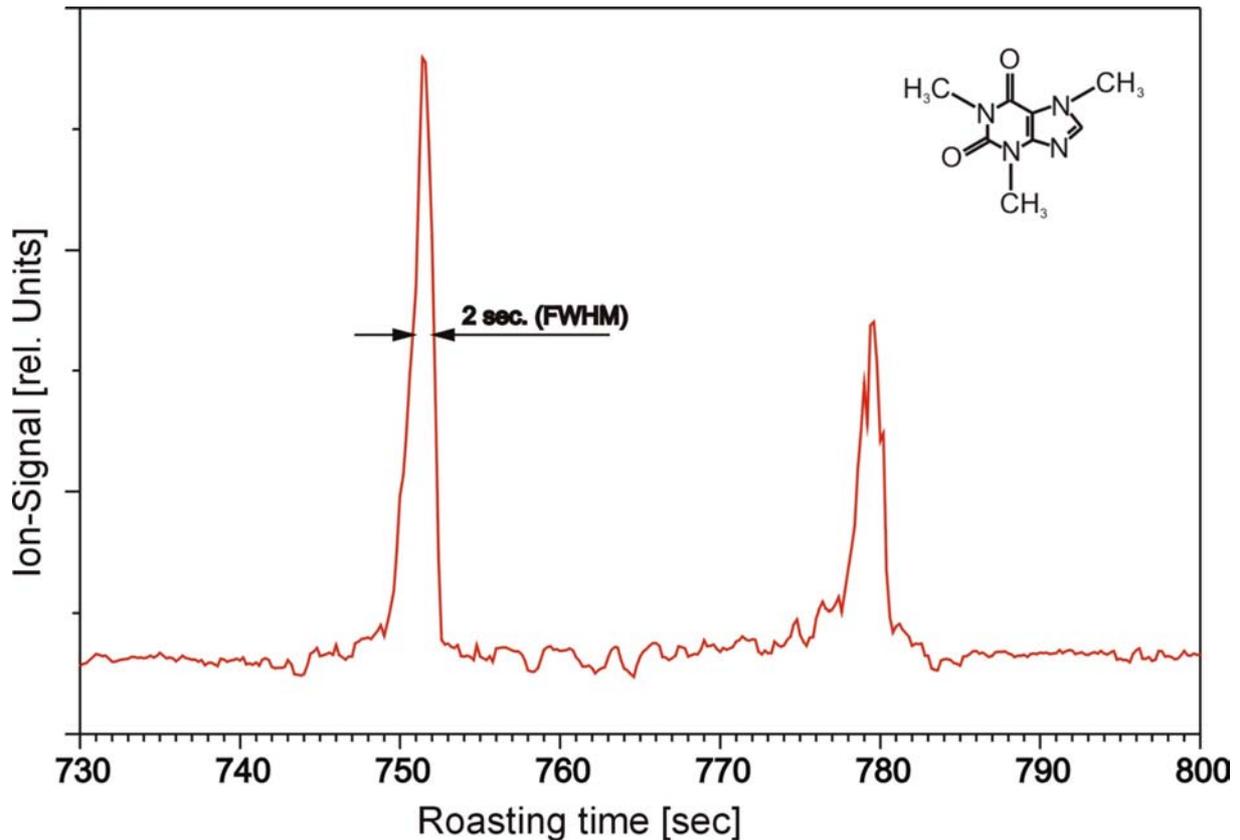


Abbildung 79: Ausschnitt des Zeit-Intensitäts-Verlaufs von Koffein (Abbildung 78). Das Aufplatzen der Bohnenoberfläche verursacht für eine kurze Zeit die Freisetzung von einer großen Menge Koffein (Flash). Die Halbwertsbreite dieser Signalspitze beträgt gerade mal 2 Sekunden. Dieser Vorgang ist hochdynamisch und würde mit anderen, langsameren Analysemethoden nicht wahrnehmbar sein. Aus [324].

Abbildung 79 zeigt nochmals einen Ausschnitt des Zeit-Intensitäts-Verlaufs von Koffein aus Abbildung 78. Bei einer Röstdauer von 750 sec und von ca. 780 sec ist jeweils die Signalspitze zu sehen, die durch das Bersten der Zellen und die schlagartige Freisetzung von  $\text{CO}_2$  und dem darin gelösten Koffein entsteht. Diese Abbildung veranschaulicht nochmals die hohe Dynamik, die in verschiedenen Prozessen und Ereignissen während des Röstens zu Tage tritt. Die Halbwertsbreite dieses Peaks beträgt gerade mal 2 sec. Des weiteren verdeutlicht die Abbildung, dass der Aufbau der Probennahme bestens geeignet ist, um auch den Signalverlauf von schweren und schwerflüchtigen Verbindungen im Röstgas zu verfolgen. Das Koffeinsignal steigt kurz nach dem Aufplatzen der Zellen auf ein Vielfaches seines Grundsignals an und fällt anschließend genau so schnell wieder auf das Grundniveau zurück. Das geschieht in weniger als 5 sec, wobei keine Anzeichen von Memory erkennbar sind. Koffein ist eine schwerflüchtige Verbindung mit einem Siedepunkt von über  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , die bei schlechter Heizung sehr leicht auskondensieren und dann die Oberflächen der Probennahme belegen würde. Die Oberflächenbelegung würde anschließend langsam abdampfen, da sich aufgrund des Probengasflusses kein Gleichgewicht mit dem umgebenden Gasraum bilden kann. Dies wiederum würde dann zu langwierigen Memory-Effekten in der Probennahme (siehe dazu auch Kapitel 4.1.1.2) führen.

Die oben vorgestellten Vorversuche konnten aufzeigen, welches Potential Online-Analysetechniken für die Erforschung des Röstprozesses und der Aromafreisetzung bei der Zubereitung des Kaffeegetränks haben. Weiterhin konnten die Zeitverläufe wichtiger aromarelevanter Verbindungen während des Röstprozesses verfolgt werden. Diese Ergebnisse lassen sich bei der Einführung einer rückgekoppelten, die Aromafreisetzung berücksichtigten Prozesssteuerung sicherlich verwerten.

## 6.2 Messungen an einem Probenröster

In einem nächsten Schritt wurde nun versucht, die bisher gewonnenen Ergebnisse an einer dem industriellen Röstprozess ähnlicheren Röstmaschine zu verifizieren, die Probennahme weiter an die speziellen Bedürfnisse der Kaffeeröstung anzupassen und weitere Substanzen, die Aussagen über den Röstfortschritt machen können, zu finden. Dazu wurde ein kommerzieller Probenröster, wie er z.B. zur Wareneingangsprüfung bei Importeuren und in Röstereien zur Anwendung kommt, benutzt. Eine genauere Beschreibung des Rösters findet sich in Kapitel 2.3.6.2. Durch die Verwendung eines handelsüblichen Probenrösters erhoffte man sich die gewonnenen Ergebnisse auch auf industrielle Röstanlagen übertragen zu können. Als Anhaltspunkt für das Rösten einer durchschnittlichen Probenreihe wurde für diesen Röstertyp folgendes vorgeschlagen [23]: Eine Rohkaffeemenge von 80 g bis 100 g wird in den Probenröster eingefüllt, wenn die Einlasstemperatur von ca. 200 °C bis 220 °C erreicht ist. Die Temperatur fällt dann auf 180 °C bis 200 °C (möglichst aber nicht unter 180 °C) und steigt wieder auf den Höchstwert von 220 °C. Die Röstdauer bis zu einem mittel- bis dunkelbraunen Farbton beträgt dann 6 bis 10 Minuten. Die Röstversuche wurden bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Es wurden dafür 200 °C, 225 °C und 250 °C ausgewählt. Als Röstgut wurde für alle Röstexperimente Arabica-Kaffee (Columbia) einer Lieferung verwendet. Da dieser über einen längeren Zeitraum im Labor gelagert wurde, ist von einer stark verminderten Restfeuchte (~7 % Feuchte) gegenüber gemeinhin verwendeten Rohkaffee auszugehen. Abbildung 80 zeigt typische Röstergebnisse, wie sie bei Verwendung von Columbia Kaffee auf einem BRZ2-Probenröster bei einer Einfülltemperatur von 200 °C erzielt wurden. Ganz oben links sind unter „0 min“ die grünen Bohnen zu sehen.

Bei der Laser-Massenspektrometrie wurden neben der schon oben angewandten Laserwellenlänge von 266 nm weitere Wellenlängen getestet. Als Laserquellen wurden ausschließlich einfach zu bedienende, wartungsfreundliche und robuste Festfrequenzlaser, die auch später im industriellen Einsatz betrieben werden können, verwendet. Es wurde hierbei untersucht, welche Verbindungsklassen bei den leicht verfügbaren Wellenlängen detektiert werden können und ob die Energie des jeweiligen kompakten Lasermodells ausreicht, Substanzen, die nur im Spurenbereich im Röstgas enthalten sind, nachzuweisen.



Abbildung 80: Typische Röstergebnisse eines BRZ2 Proben-Trommelrösters nach verschieden langer Röstdauer bei einer Einfülltemperatur von 200 °C.

### 6.2.1 Anwendung der resonanten Mehrphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 266 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge

Zwischen den Vorversuchen (Kapitel 6.1) und den hier vorgestellten Technikumsversuchen wurde ein neues Laser-Massenspektrometer (siehe auch Kapitel 3.3.2) aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Laserquelle blieb zwar gleich, aber es wurde ein neues, in der Massenauflösung um Größenordnungen besseres Flugzeit-Massenspektrometer eingebaut. Diese Verbesserung spiegelt sich in viel schärferen Signalen im Massenspektrum (siehe Abbildung 81) wider. Dieses Massenspektrum wurde während einer Röstsimulation bei 200 °C Einfülltemperatur nach ca. 800 sec Röstdauer aufgezeichnet. Neben den schon aus früheren Messungen (siehe Abbildung 74) bekannten, stark vertretenen Verbindungen Phenol (94 m/z), Benzoldiole (110 m/z), Indol (117 m/z), Guajakol (124 m/z) und 4-Vinylguajakol (150 m/z) zeigen sich in diesem Spektrum eine Vielzahl von kleinen Signalspitzen, die weitere detektierbare Verbindungen kennzeichnen. Zu erwähnen wären hierbei z.B. Propylamin (59 m/z), Furfural (96 m/z), Methylpyrrol (81 m/z), Methylfuran (82 m/z), die Kresole (108 m/z) und Dimethoxystyrol (164 m/z). Zur weiteren Massenzuordnung siehe auch Kapitel 5.3.2. Die Massenspektren aus den Röstsimulationen bei 225 °C und 250 °C Einfülltemperatur zeigen gleiche Massen/Substanzen und werden deshalb an dieser Stelle nicht mehr explizit vorgestellt.

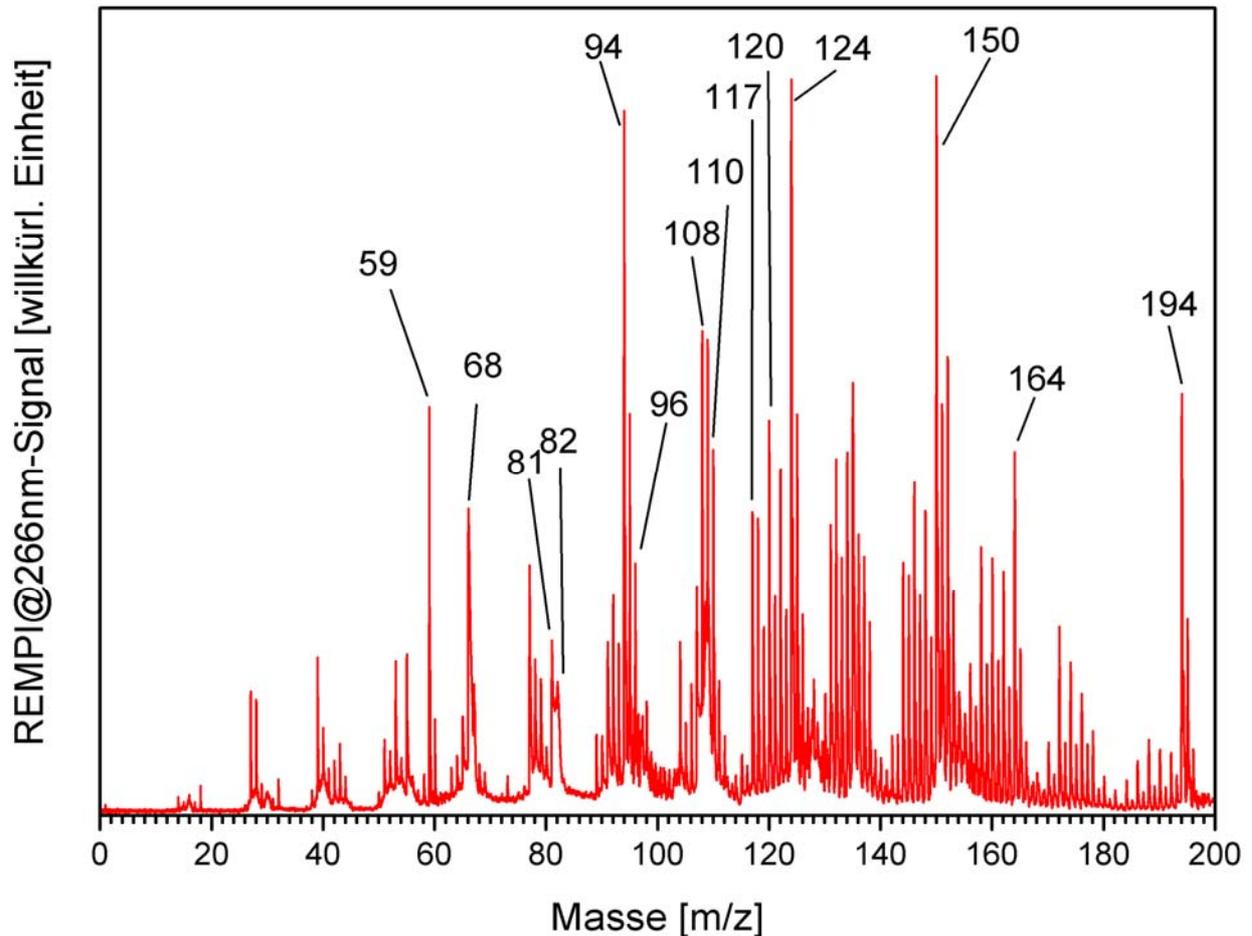


Abbildung 81: Massenspektrum von Columbia Kaffee bei REMPI@266 nm-Analyse. Es wurde gegen Ende (Röstdauer 800 sec) eines Röstexperiments auf dem BRZ2-Probenröster aufgezeichnet. Neben den schon aus früheren Röstungen bekannten Verbindungen Phenol, Benzoldiol, Indol, Guajakol und 4-Vinylguajakol fällt hier vor allem die sehr viel bessere Massenauflösung im Gegensatz zu früheren Experimenten und daraus resultierend eine Vielzahl klar zu erkennender kleiner Spitzen, die weitere nachweisbare Verbindungen kennzeichnen.

In Abbildung 82 ist die gesamte Röstung in Form eines 3D-Plots dargestellt. Entlang der X-Achse ist die Massenskala, entlang der Y-Achse die Röstdauer aufgetragen und die Z-Achse gibt die Signalstärke wieder. Die Bohnen wurden über jeden kommerziellen Röstgrad hinaus bis zur Ungenießbarkeit weitergeröstet. Dadurch sollten Ergebnisse über den weiteren Signalverlauf nach der kommerziellen Röstdauer gewonnen werden. Es ist deutlich zu erkennen, wie nach einer kurzen Trocknungs- und Erwärmungsphase der Bohnen die Signale der Verbindungen zu unterschiedlichen Zeiten ansteigen. Dies belegt, dass verschiedene Substanzen zu verschiedenen Zeiten gebildet und freigesetzt werden. Die Verlaufskarakteristika der Verbindungen unterscheiden sich teils erheblich.

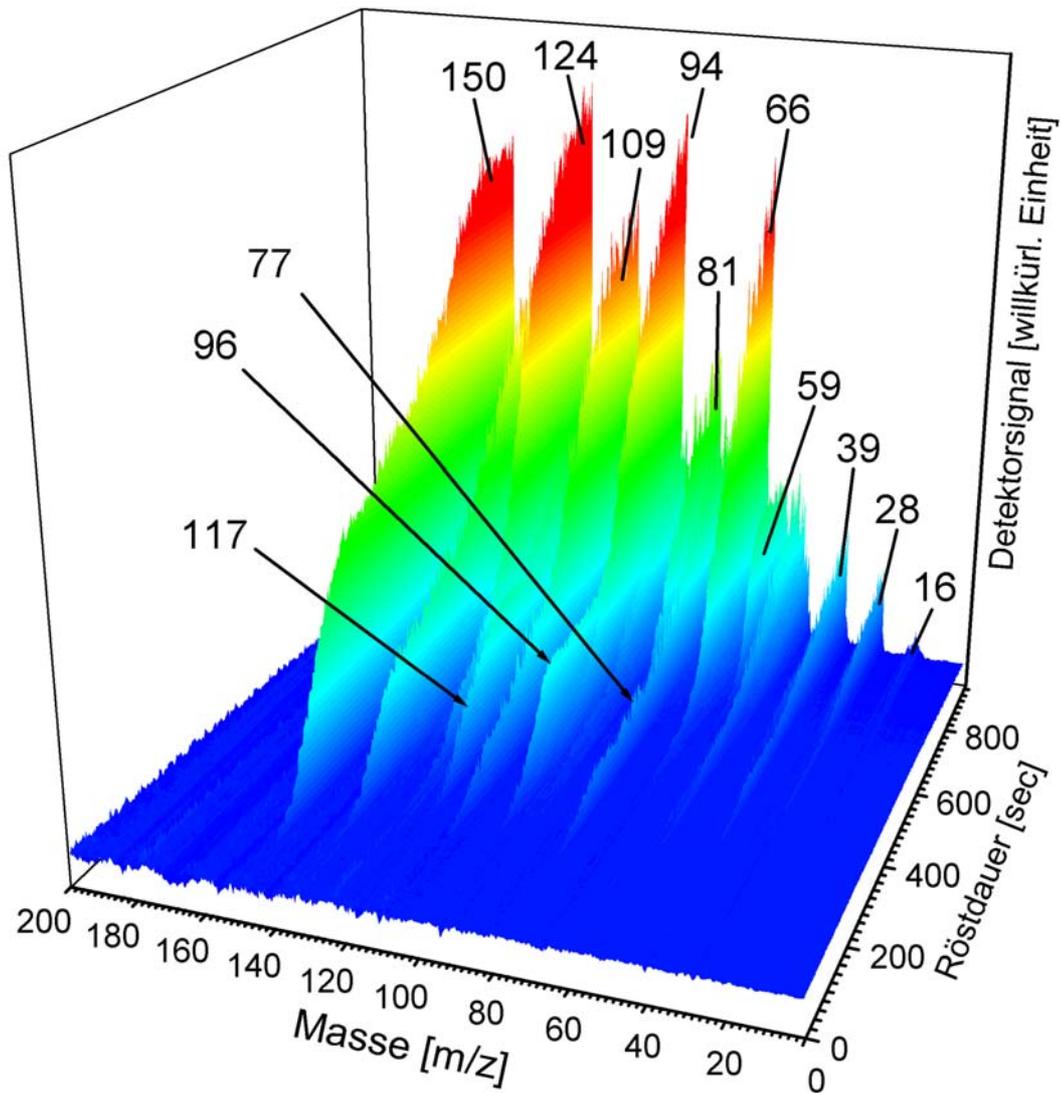


Abbildung 82: 3D-Darstellung einer Röstung von 80 g Columbia Kaffee, analysiert mit Laser-Massenspektrometrie unter Verwendung von 266 nm als Ionisationswellenlänge. Einfülltemperatur 200 °C. Deutlich zu erkennen ist, dass nach einer kurzen Trocknungsphase die verschiedenen Massenspuren zu unterschiedlichen Zeiten ansteigen und teils sehr unterschiedliche Verlaufscharakteristika aufweisen.

Die Unterschiede im zeitlichen Verlauf werden deutlicher, wenn man die Spuren der einzelnen Massen getrennt in Zeit-Intensitäts-Diagrammen darstellt. Exemplarisch zeigt Abbildung 83 die Verläufe von Phenol (94 m/z), Indol (117 m/z), Guajakol (124 m/z) und 4-Vinylguajakol (150 m/z). Während Phenol und Guajakol sehr ähnliche Verläufe haben, unterscheiden sich die Verläufe von Indol und 4-Vinylguajakol davon stark. Die Ähnlichkeit der Verläufe von Phenol und Guajakol verwundert nicht weiter, da beide auf gleiche Weise aus Trans-Ferulasäure [174, 175] gebildet werden (siehe auch Abbildung 75). Allerdings entsteht auf dem gleichen Bildungsweg als Teil der Kette zum Phenol auch 4-Vinylguajakol. Der abweichende Verlauf kann u.U. durch das Ausdampfen des schon in den grünen Bohnen vorhandenen 4-Vinylguajakols erklärt werden. 4-Vinylguajakol gehört zu den wenigen aromarelevanten Verbindungen, die nicht nur während des Röstens gebildet, sondern auch in nennenswerten Mengen schon in den grünen Bohnen vorhanden sind [152, 261]. Dies erklärt den extrem frühen Anstieg. Im weiteren Verlauf kommt es dann durch

die abnehmenden Reserven des vorhandenen 4-Vinylguajakols und das überlagerte Signal des durch die Röstung neu gebildeten 4-Vinylguajakols zu diesem von Guajakol und Phenol abweichenden Signalverlauf.

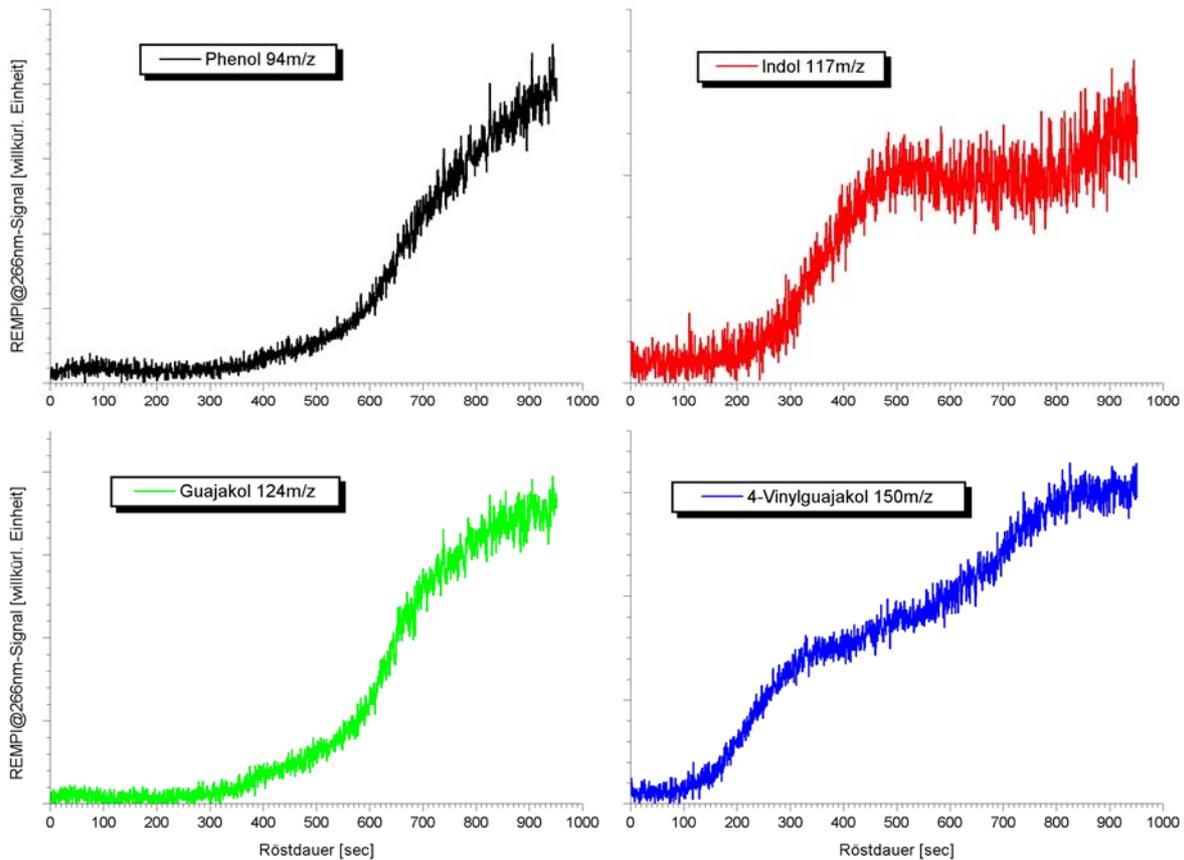


Abbildung 83: Zeit-Intensitäts-Verläufe von Phenol, Indol, Guajakol und 4-Vinylguajakol. Deutlich zu erkennen ist die unterschiedliche Verlaufcharakteristik der einzelnen Substanzen. Lediglich Phenol und Guajakol, die auf den gleichen Bildungsweg entstehen, zeigen starke Ähnlichkeiten.

Im Verlauf des experimentellen Teils der Technikumsversuche wurden weit über 50 Röstungen durchgeführt. Eine Vielzahl der Versuche dienten der Verbesserung der Probennahme (Abbildung 84). Die in Kapitel 4.1.1 beschriebene Probennahmetechnik wurde hierbei entwickelt. Im Gegensatz zu den Experimenten des Abschnittes „Voruntersuchungen“ wurde jetzt durch eine eigene, volumenstarke Probennahmepumpe sichergestellt, dass sich das Röstgas nicht im Röstbehälter oder in der Probenüberleitungsleitung ansammelt und dadurch die Bildungsdynamik verschleiert wird. Zum einen durch den Saugzug des Probenrösters und zum anderen durch das schnelle Absaugen eines Probenvolumenstroms ( $\sim 1,5$  l/min), dem dann ein kleiner Analytgasstrom ( $\sim 10$  ml/min) entnommen wird, konnte dies erreicht werden. Dies erklärt auch warum z.B. der charakteristische Verlauf von 4-Vinylguajakol während der Vorversuche (siehe Abbildung 75 und Abbildung 77) nicht so deutlich zum Vorschein trat.

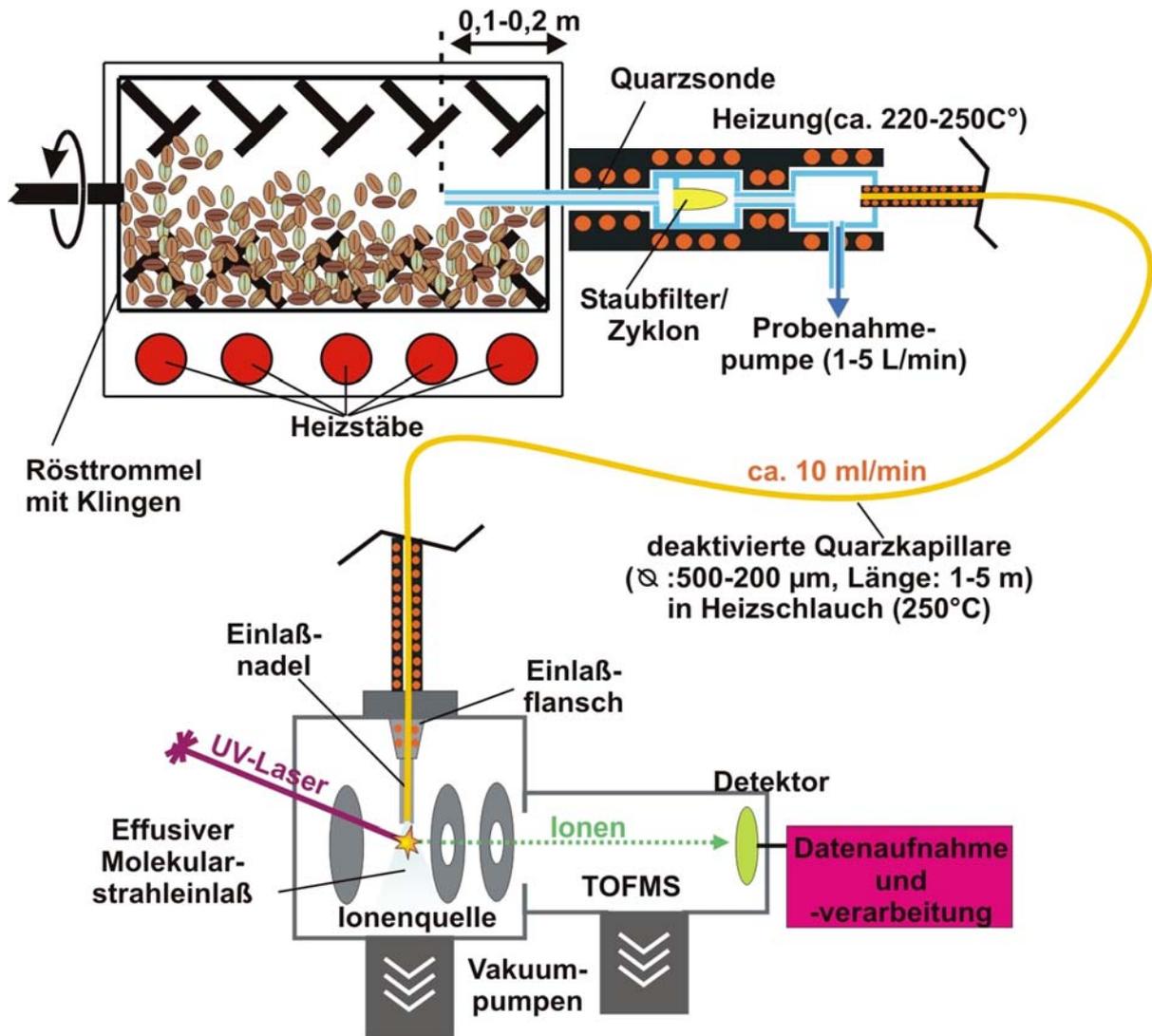


Abbildung 84: Aktive Probennahme für Messungen an dem BRZ2-Probenröster. Über eine Sonde werden mit Hilfe einer Probenahmepumpe ca. 1,5 l Röstgas pro Minute aus dem Röster genommen. Davon werden wiederum nur ca. 10 ml/min zur Analyse abgezweigt. Durch den höheren Probengasfluss soll erreicht werden, dass das gerade zu analysierende Probengas dem aktuellen Zustand im Röster entspricht bzw. dass die detektieren Verbindungen auch aktuell freigesetzt werden und sich nicht über einen längeren Zeitraum im Röster angesammelt haben.

Die große Anzahl an Versuchen wurden durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu prüfen. Die Reproduzierbarkeit und Stabilität der Signale über längere Zeiträume ist ein wichtiges Kriterium für den Einsatz einer Analysemethode. Da die Röstungen nicht unter exakt gleichen Bedingungen wiederholt werden können – wegen leicht unterschiedlichen Temperaturprogramms, wegen nicht exakt steuerbarer Vorheiztemperatur des Rösters, wegen der thermischen Masse des Rösters, die zu unterschiedlich langer Trocknungs- und Erwärmungsphase führt, wegen des nicht exakt gleichen Verhaltens, das Bohnen als natürliches Produkt zeigen – wird man immer leichte Unterschiede feststellen.

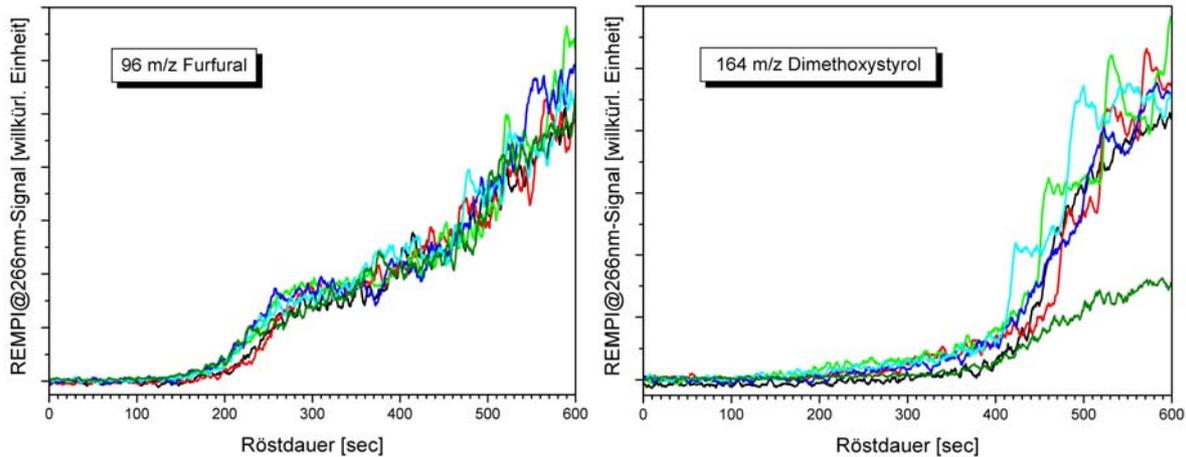


Abbildung 85: Zeit-Intensitäts-Verlauf von Furfural (96 m/z) und Dimethoxystyrol (164 m/z) zur Bestätigung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die Verläufe stammen von 6 Röstungen von Columbia Kaffee bei 225 °C Einfülltemperatur, die an verschiedenen Tagen über einen Zeitraum von mehreren Wochen durchgeführt wurden. Die Furfural-Verläufe zeigen nahezu identisches Verhalten. Auf den ersten Blick scheinen die Verläufe von Dimethoxystyrol Ausreißer zu haben. Bei genauerer Betrachtung tauchen auch diese „Ausreißer“ in mehreren Verläufen (cyan, grün, rot) auf und sind nur zeitlich leicht versetzt.

Wie gut trotz allem die Reproduzierbarkeit [35, 328] der lasermassenspektrometrischen Analyse­methode ist, unterstreicht Abbildung 85. Aufgetragen sind die Zeit-Intensitäts-Verläufe von 6 Röstungen, die über einen Zeitraum von mehreren Wochen durchgeführt wurden. Als Röstgut wurden 80 g Columbia Kaffee verwendet. Die Einfülltemperatur betrug 225 °C. Aufgrund der höheren Einfülltemperatur verkürzt sich die Röstdauer bis zum sicheren Erreichen eines über­rösteten Zustands auf 600 sec (bei 200 °C Einfülltemperatur 900 sec Messdauer, siehe Abbildung 83). Um die Tendenzen des Signalverlaufs zu verdeutlichen und das Signalrauschen zu vermindern, wurden die Daten einer gleitenden Mittelung über 10 Datenpunkte unterzogen. Exemplarisch zeigt Abbildung 85 die Verläufe von Furfural (96 m/z) und von Dimethoxystyrol (164 m/z). Die Verläufe von Furfural (96 m/z) zeigen nahezu identisches Verhalten über die Röstdauer. Im Gegensatz dazu scheint es bei den Verläufen von Dimethoxystyrol einige „Ausreißer“ oder Unregelmäßigkeiten in Form von Stufen und kleineren Maxima zu geben. Bei genauerem Hinschauen fällt jedoch auf, dass sich auch das Muster dieser „Unregelmäßigkeiten“ in mehreren Messungen wiederfinden lässt. Das Muster ist nur zeitlich versetzt und fällt deshalb in dieser Darstellung nicht sofort auf. Der Grund für dieses Verhalten, das nicht bei allen Röstungen so deutlich auftritt, ist allerdings bisher unklar.

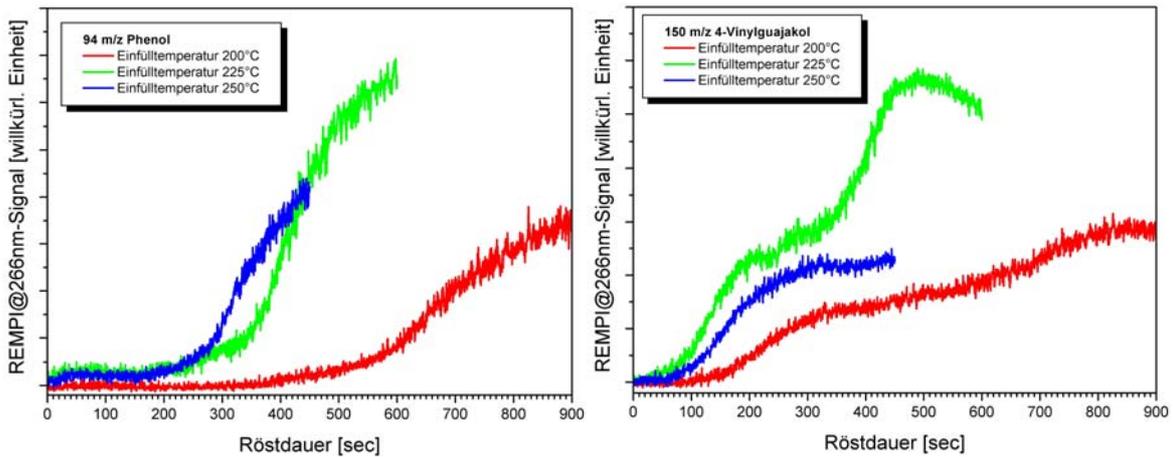


Abbildung 86: Temperatureinfluss auf den Zeit-Intensitäts-Verlauf aromarelevanter Verbindungen am Beispiel von Phenol und 4-Vinylguajakol. Am auffälligsten ist, dass bei Phenol fast keine Unterschiede zwischen 225 °C und 250 °C Einfülltemperatur feststellbar sind. Näheres siehe Text.

Wie erwähnt wurden Röstungen mit unterschiedlichen Einfülltemperaturen durchgeführt, jeweils bei 200 °C, 225 °C und 250 °C. Nach Befüllen der Rösttrommel mit den grünen Bohnen konnte jedesmal ein anfängliches Absinken der Röstertemperatur beobachtet werden, was auf das Einbringen zusätzlicher thermischer Masse in Form von grünen Bohnen und den Energieverbrauch für Trocknung und Erwärmung der Bohnen zurückzuführen ist. Im Gegensatz zur großtechnischen Röstung wurde hier die Einstellung der elektrischen Heizung und des Saugzugs des Probenrösters so kombiniert, dass eine bestimmte Einfülltemperatur (oft auch als Rösttemperatur bezeichnet) erreicht und ohne Zugabe von Bohnen auch über längere Zeiträume gehalten werden konnte. Diese Einstellungen wurden auch während des gesamten Röstvorgangs nicht geändert. Den Einfluss der gewählten Temperatur auf die erhaltenen Röstprofile zeigt Abbildung 86. Dargestellt sind beispielhaft die Verläufe von Phenol und 4-Vinylguajakol. Deutlich erkennbar ist das frühere Ansteigen der Signale bei höheren Temperaturen. Durch die höheren Temperaturen wird der Trocknungs- und Erwärmungsprozess in der Bohne früher abgeschlossen und die Bildungsreaktionen können früher beginnen. Auf den ersten Blick verwunderlich ist die fast komplette Übereinstimmung der Messungen bei 225 °C und 250 °C. Dies ist jedoch durch den Wärmeübertrag im Röster erklärbar. Der beobachtbare Temperaturabfall nach dem Befüllen der Rösttrommel betrug bei jeder Messung ungefähr 50 °C, unabhängig davon, welche Einfülltemperatur gewählt wurde. Die bei der Pyrolyse ablaufenden Reaktionen sind zum großen Teil exotherm, setzen aber erst nach Aktivierung ein. Wie schon in Kapitel 2.3.3 und 2.3.4 erwähnt, laufen diese Reaktionen bevorzugt in einem relativ engen Temperaturbereich von 160 °C bis 250 °C ab [25, 31], wobei die höchste Effektivität im Bereich von 210 °C bis 240 °C erreicht wird. Diese Angaben können anhand der in Abbildung 86 gezeigten Verläufe nachvollzogen werden [35, 328]: Bei einer Einfülltemperatur von 200 °C beträgt die Innentemperatur kurz nach dem Befüllen nur etwa 150 °C. Nach etwa 3 Minuten wird wieder eine Temperatur von 180 °C erreicht. Pyrolysereaktionen kommen nun in Gang. Eine der sehr früh freigesetzten Verbindungen ist dabei 4-Vinylguajakol. Da nur selten Temperaturen von über 200 °C erreicht werden, ist auch der

Selbstverstärkungseffekt der Umsetzung nur sehr schwach ausgeprägt. Die Pyrolyse verläuft deutlich langsamer. Das macht sich durch den insgesamt flacheren Anstieg der Signale sowie den wesentlich späteren Anstieg des Phenolprofils bemerkbar. Auch die Ähnlichkeit der Verläufe bei 225 °C und 250 °C lassen sich so interpretieren: Bei beiden Messungen sinkt die Temperatur zu Röstbeginn etwas ab. Sie bewegt sich aber immer noch in dem für das Einsetzen der chemischen Umsetzung benötigten Temperaturintervall. Die hat zur Folge, dass in oberflächennahen Bereichen der Bohne nach erfolgter Durchwärmung sehr früh exotherme Bildungsreaktionen ablaufen können. So ist bei beiden Temperaturen ein merkliches Ansteigen der 4-Vinylguajakol-Konzentration schon nach ca. 1,5 Minuten zu beobachten. Da sich die Endtemperatur zusätzlich im erforderlichen Temperaturintervall zur Erreichung eines maximalen Selbstverstärkungseffekts bewegt, zeigen die Messungen auch im weiteren Verlauf kaum Unterschiede (siehe v.a. Abbildung 86 links). Der überproportional starke Anstieg der Signale der 225 °C-Messungen gegen Ende der Röstung deutet auf eine vollständige Überröstung hin. Ein ähnliches Verhalten wäre auch bei längerer Aufzeichnungsdauer bei den anderen beiden Rösttemperaturen zu erwarten.

### 6.2.2 *Anwendung der resonanten Mehrphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 193 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge*

Als zusätzliche Laserquelle wurde ein kompakter, wartungsfreundlicher Excimer-Gaslaser (LambdaPhysik<sup>®</sup>, OPTex<sup>™</sup>) getestet. Dieser Laser kann mit unterschiedlichen Gasfüllungen bei 157 nm (F<sub>2</sub>), 193 nm (ArF), 248 nm (KrF), 308 nm (XeCl) und 351 nm (XeF) betrieben werden. Für diese Messungen wurde als neue Ionisationswellenlänge 193 nm mit Argonfluorid (ArF) als Excimer-Gas verwendet. Der Laser liefert Energien bis zu 10mJ pro Puls und ermöglicht Pulswiederholraten von bis zu 200 Hz. 193 nm entspricht einer Photonenenergie von 6,42 eV. Das heißt, dass mit Zweiphotonenionisation theoretisch Verbindungen mit einem Ionisationspotential von bis zu 12,84 eV detektierbar sind. Es gelten weiterhin die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Bedingungen für die resonante Mehrphotonen-Ionisation. Außerdem ermöglicht diese Wellenlänge die direkte Ionisation (Einphtonen-Ionisation, Kapitel 3.1.2) und Detektion von Verbindungen mit einem Ionisationspotential von weniger als 6,4 eV. Der Laser, der zusammen mit den benötigten Gasflaschen auf eine Metallplatte montiert ist, kann oben auf dem Dye-TOFMS (Kapitel 3.3.2) befestigt werden und so als zusätzliche, schnell wechselbare Laserquelle in diesem Gerät genutzt werden. Aufgrund der höheren Photonenenergie war zu erwarten, dass andere Verbindungsklassen nachweisbar sind und dass es zusätzlich zu Fragmentationserscheinungen wegen der teils beträchtlichen Überschussenergie im Ionisationsprozess kommt.

Abbildung 87 und Abbildung 88 zeigen ein typisches Massenspektrum und einen 3D-Graph von der Röstung von Columbia Kaffee bei 193 nm Ionisationswellenlänge.

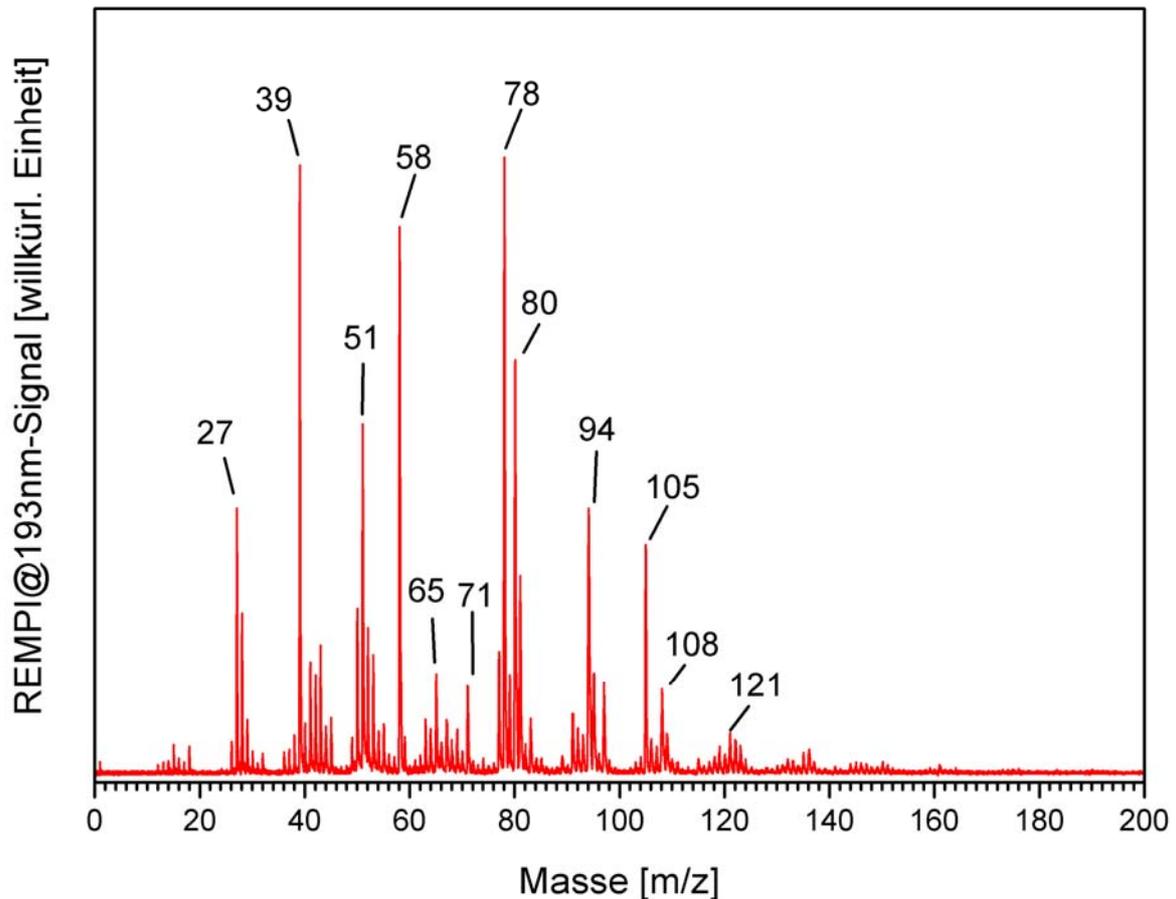


Abbildung 87: Massenspektrum von Columbia Kaffee während einer Röstung in einem Proben-Trommelröster bei einer Temperatur von 200 °C. Zur Analyse wurde ein Laser-Massenspektrometer, ausgestattet mit einer 193 nm Laserquelle zur selektiven, resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisation (REMPI@193 nm), angewandt.

Bei einer genaueren Analyse der Spektren zeigt sich, dass zwar die Zeit-Intensitäts-Verläufe denen bei anderen Ionisationswellenlängen stark ähneln, dass aber die einzelnen Massen nur schwer einzelnen Verbindungen zuzuordnen sind. Deshalb wurden auch die Spektren, die zur Massenkalkulation herangezogen wurden, nochmals genauer bewertet. Es zeigte sich, dass es bei den Kalibrations-Substanzen (hier Benzol und Toluol bzw. Aceton als Grobstandard) zu den typischen Fragmentationsmustern im Massenspektrum kam [299]. Betrachtet man unter diesem Hintergrund das Massenspektrum in Abbildung 87 nochmals, so fällt sofort auf, dass kaum Massenpeaks bei höheren Massen, aber viele hohe Signalspitzen bei kleinen Massen auftreten. Eine eingehende Analyse der Fragmentationsmuster verschiedener Substanzklassen ergibt, dass bei einer Ionisationswellenlänge von 193 nm wohl wiederum vor allem aromatische Verbindungen und kaum heterozyklische Verbindungen wie Pyrrol, Pyridin, Pyrazin oder die Furane detektierbar sind. Hierfür sprechen vor allem die starken Fragmentpeaks auf den Massen 60 m/z bis 68 m/z. Diese Massen sind in den typischen Fragmentationsmustern sowohl von sauerstoffhaltigen wie auch von stickstoffhaltigen Heterozyklen nicht enthalten.

Der für diese Messungen verwendete Lasertyp – ein Excimer-Gaslaser – zeigte während dieser Messungen ein sehr schlechtes Strahlprofil mit vielen sog. Hot-Spots (kleine Bereiche im Strahlprofil mit besonders hoher Energiedichte). Es kann deshalb nicht endgültig festgehalten werden, ob die Überschussenergie im Ionisationsprozess oder die hohe Energiedichte der Hot-Spots zu diesem außergewöhnlich hohen Fragmentationsgrad geführt hat. Eine Versuchswiederholung, der eine deutliche Verbesserung der Strahlqualität vorausgeht, wäre durchaus sinnvoll, um zu klären, ob eine Ionisationswellenlänge von 193 nm zur fragmentarmen resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisation zum Nachweis von Spurenstoffen in Röstgasen angewandt werden kann und hierbei neue Substanzen nachweisbar macht. Zur Verbesserung der Strahlqualität könnte der Excimer-Gaslaser bei hoher Leistung betrieben und der emittierte Strahl durch Auskopplung wiederum abgeschwächt werden. Obige Experimente wurden im Gegensatz dazu bei geringer Laserleistung und ohne Strahlabschwächung durchgeführt. Unter Umständen führte dieses Vorgehen zu den oben erwähnten Hot-Spots im Strahlprofil.

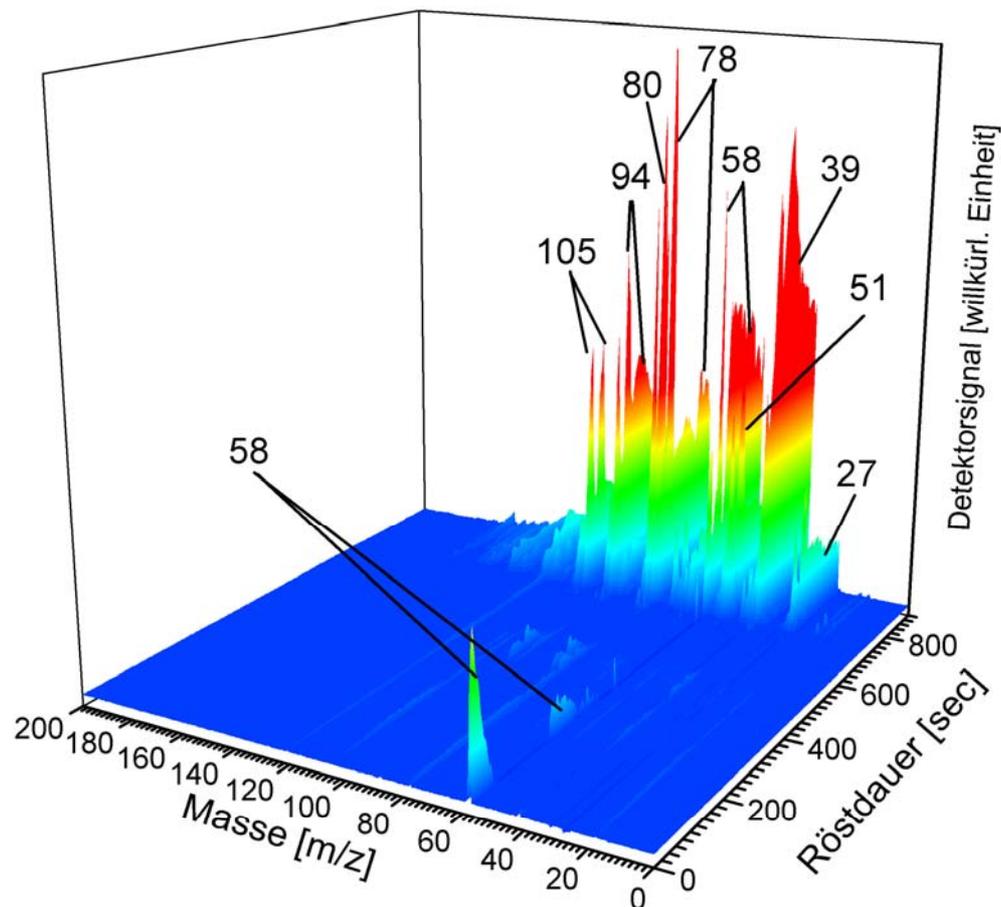


Abbildung 88: 3D-Darstellung einer Columbia-Kaffee Röstung bei 200 °C Rösttemperatur. Die Röstgase wurden mit REMPI-TOFMS bei 193 nm Ionisationswellenlänge analysiert.

### 6.2.3 *Anwendung der Einphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 118 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge*

Als weitere Wellenlänge für die Laserionisation wurde Licht mit einer Wellenlänge von 118 nm verwendet. Bei 118 nm-Laserlicht handelt es sich um Licht mit sehr energiereichen Photonen (10,5 eV), das in Luft absorbiert wird. Die hohe Energie der Einzelphotonen und die geringe Photonendichte führen weiterhin dazu, dass bei fast allen in Kaffeeröstgasen vorkommenden Verbindungen keine resonanzverstärkte Ionisation, sondern eine direkte, ohne Zwischenschritt zu einem angeregten Zustand auskommende, sogenannte „Einphotonen-Ionisation“ stattfindet. Die Verwendung von 118 nm-Laserlicht bedeutet also nicht nur eine veränderte Selektivität im Ionisationsprozess, sondern auch eine neue Ionisationsart. Wie schon in Kapitel 3.1.2 detailliert beschrieben, wird die Selektivität bei der Einphotonen-Ionisation ausschließlich durch das Ionisationspotential bestimmt. Im Gegensatz zum bisher verwendeten resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisationsprozess weist die Einphotonen-Ionisation eine stark verminderte Selektivität auf. Für die Analyse von Kaffeeröstgasen bedeutet dies, dass nun viele Substanzen und Substanzklassen detektiert werden, die mit den bisher vorgestellten Ionisationsmethoden nicht nachweisbar sind. Auf Grund der Photonenenergie von 10,5 eV wird jedoch die Ionisation der Mengenbestandteile des Röstgases (Sauerstoff, Stickstoff, ...) weiterhin unterdrückt. Im Gegensatz zu den REMPI-Massenspektren sind nun die einzelnen Massenspuren durch isobare Verbindungen mehrfach belegt. Diese Verbindungen können mit dieser Nachweismethode nicht weiter unterschieden werden, da auch die Massenauflösung der verwendeten Flugzeit-Massenspektrometer dafür noch zu gering ist. Es findet deshalb eine Signalüberlagerung verschiedenster Substanzen gleicher Masse statt. In den 118 nm-Massenspektren werden deshalb nur die mengenmäßig am stärksten im Röstgas vertretenen Substanzen als nachgewiesene Verbindungen der jeweiligen Massenspur zugeordnet (siehe auch Kapitel 5.3.2.3).

Das für diese Untersuchungen verwendete Gerät (siehe auch Kapitel 3.3.3) wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [106] aufgebaut. Es handelt sich um ein äußerst kompaktes, mobiles Gerät, das von Laserpuls zu Laserpuls zwischen zwei Ionisationsmethoden und -wellenlängen – nämlich der Einphotonen-Ionisation bei 118 nm und der resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation (REMPI) bei 266 nm – wechseln kann. Details zum Gerätekonzept und dessen Verwirklichung finden sich in [106, 107]. Da für die nachfolgend vorgestellten Untersuchungen zwei Laserionisations-Massenspektrometer zur Verfügung standen, wurde auf die alternierende Ionisation in einem Gerät verzichtet und das kompakte SPI-/REMPI-TOFMS Gerät nur im Einphotonen-Ionisations-Mode betrieben. Parallel dazu wurden die in Kapitel 6.2.1 vorgestellten Messungen mit einem zweiten Gerät (siehe Kapitel 3.3.2) aufgezeichnet. Dies hat vor allem den Vorteil, dass in beide Ionisationsmethoden die Röstvorgänge mit hohen Zeitauflösung detektiert werden können.

Für alle Versuche wurde Kaffee der Sorte Arabica Columbia verwendet. Der Kaffee entstammte einer Lieferung und besaß zum Zeitpunkt der Röstung auf Grund der langen Lagerung einen

Feuchtegehalt von ca. 7 %. Die Röstungen wurden - wie in Abschnitt 6.2.1 genauer beschrieben – bei drei unterschiedlichen Einfülltemperaturen (200 °C, 225 °C und 250 °C) durchgeführt. Es wurden jeweils ca. 80 g grüne Bohnen in eine der beiden vorgeheizten Trommeln des BRZ2 gegeben. Während des Versuchs wurde weder die Heizleistung noch die Lüftung nachgeregelt.

Abbildung 89 zeigt ein typisches Massenspektrum bei Einphotonen-Ionisation mit 118 nm. Es wurde nach einer Röstzeit von 525 sec. bei einer Einfülltemperatur von 225 °C aufgezeichnet. Dies entspricht einem mittleren Röstgrad.

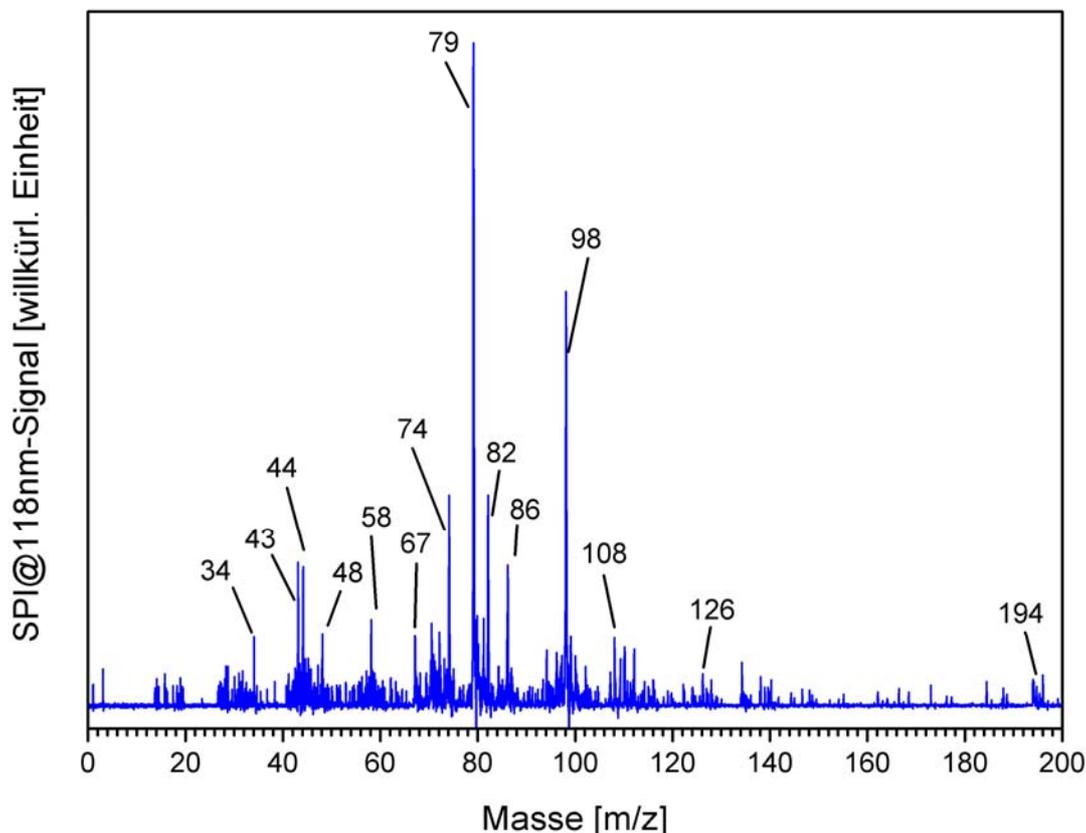


Abbildung 89: Massenspektrum (Mittelung über 20 Einzelspektren, was einer Röstdauer von 2 sec entspricht) von Arabica-Kaffee nach einer Röstzeit von 525 sec und einer Einfülltemperatur von 225 °C. Die Verbindungen wurden mittels Einphotonen-Ionisation von 118 nm Laserpulsen ionisiert und in einem Flugzeit-Massenspektrometer nachgewiesen.

Für die Zuordnung der Massenspuren sei auf Tabelle 5 verwiesen. Im Gegensatz zur Ionisation mit 266 nm-Laserlicht, bei der vor allem phenolische Verbindungen hochselektiv nachgewiesen werden können, werden bei der Einphotonen-Ionisation mit 118 nm-VUV-Laserlicht neben etlichen aromatischen Verbindungen auch viele Heterozyklen wie Furane (Vinylfuran, Furfural, Ethylfuran, Furfurylalkohol, Methylvinylfuran, Methylfurfural, ...), Pyrrole (Pyrrol, Ethylpyrrol, Dimethylpyrrol, Propylpyrrol, ...) oder Pyrazine (Methylpyrazin, Dimethylpyrazin, ...) aber auch Ketone (Aceton, Butanon, Cyclopentenon, Methylfuranon, ...) und aliphatische Verbindungen (Methanthiol, Acetaldehyd, Methylpropanal, Butanal, Pentan, ...) detektiert. Gut zu erkennen in Abbildung 89 ist, dass fast alle Massenspuren zumindest mit kleinen Signalen belegt sind. Dies rührt nicht in erster

Linie von Fragmentationserscheinungen schwererer Substanzen, sondern von der verminderten Selektivität der Ionisationsmethode. In Abbildung 90 und Abbildung 91 sind die Zeit-Intensitäts-Verläufe für einige ausgewählte Verbindungen / Massenspuren herausgegriffen. Da die Zeit-Intensitäts-Verläufe für alle drei Rösttemperaturen (200 °C, 225 °C und 250 °C) ähnliches Verhalten zeigen, wird hier exemplarisch auf die Verläufe bei einer Einfülltemperatur von 200 °C näher eingegangen.

Wegen des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde für die Verläufe eine gleitende Mittelung über 20 Messpunkte durchgeführt, so dass sich die Verlaufstendenzen klarer hervorheben. Kürzlich konnte mit einem etwas stärkeren und in den Abmessungen größeren Lasersystem eine im Vergleich zu den hier vorgestellten Messungen um den Faktor 10 bis 100 gesteigerte Empfindlichkeit erreicht werden. Dies zeigt, dass auch mit der Einphotonen-Ionisation das Potential für hochempfindliche Analysen vorhanden ist.

Prozessbedingt zeigen alle Massenspuren einen kontinuierlichen Signalanstieg mit fortschreitender Röstdauer. In Anstiegszeitpunkt, Steigung, Signalthöhe, Zeitpunkt des maximalen Signals und weiteren Verlauf unterscheiden sich die einzelnen Massenspuren jedoch teils erheblich. Die Massenspuren 43 m/z, 74 m/z und 96 m/z besitzen z.B. einen stufenartigen sehr frühen Signalanstieg. Hingegen steigt das Signal von 79 m/z, 82 m/z, 94 m/z oder 194 m/z erst zu einem sehr späten Zeitpunkt im Röstverlauf an. Einzelne Massenspuren wie 43 m/z oder 98 m/z weisen nach einem Maximum einen deutlichen Signalarückgang auf, während andere Massenspuren wie 67 m/z, 94 m/z, 110 m/z oder 194 m/z während des gesamten Röstverlaufs immer weiter ansteigen. Es gibt aber auch Massenspuren, deren Signal sich auf ein gleichbleibendes Signalniveau hin entwickelt wie z.B. 48 m/z, 58 m/z, 82 m/z, 95 m/z, 96 m/z oder 126 m/z. Das Zustandekommen der einzelnen Signalverläufe ist bei Einphotonen-Ionisation – im Gegensatz zur resonanten Mehrphotonen-Ionisation (siehe Kapitel 6.2.1) – sehr viel schwerer zu erklären. Bei der Einphotonen-Ionisation tragen alle isobaren Verbindungen, die ein Ionisationspotential unterhalb der zur Ionisation verwendeten Photonenenergie (hier 10,5 eV) besitzen, zum Gesamtsignal bei. Da die Bildung der einzelnen Substanzen unter Umständen in verschiedenen Zeitfenstern stattfindet, ist der zeitliche Signalverlauf als eine Überlagerung von verschiedenen Bildungswegen und –mechanismen zu verstehen, deren Beitrag zu verschiedenen Zeitpunkten außerdem unterschiedlich stark ausfallen kann. Dies bedingt Signaleinbrüche, Stufen und Zwischenmaximas bzw. –minimas im Signalverlauf. In besonderer Weise sticht hier die Massenspur 79 m/z heraus. Sie besitzt nicht nur das stärkste Signal, sondern weist außerdem auch noch einen äußerst homogenen Verlauf ohne auffällige Stufen, Zwischenmaxima oder Steigungsänderungen auf. Die Massenspur 79 m/z ist ausschließlich durch die Freisetzung einer einzigen Verbindung (Pyridin) charakterisiert. Pyridin wird durch Pyrolyse aus Trigonellin gebildet. Trigonellin wird bei dunkler Röstung fast vollständig umgesetzt, so dass dadurch der Signalarückgang gegen Ende der Messung erklärt werden kann. Das Ende der Röstung entspricht auch hier wieder einer nicht mehr verkostbaren Überröstung.

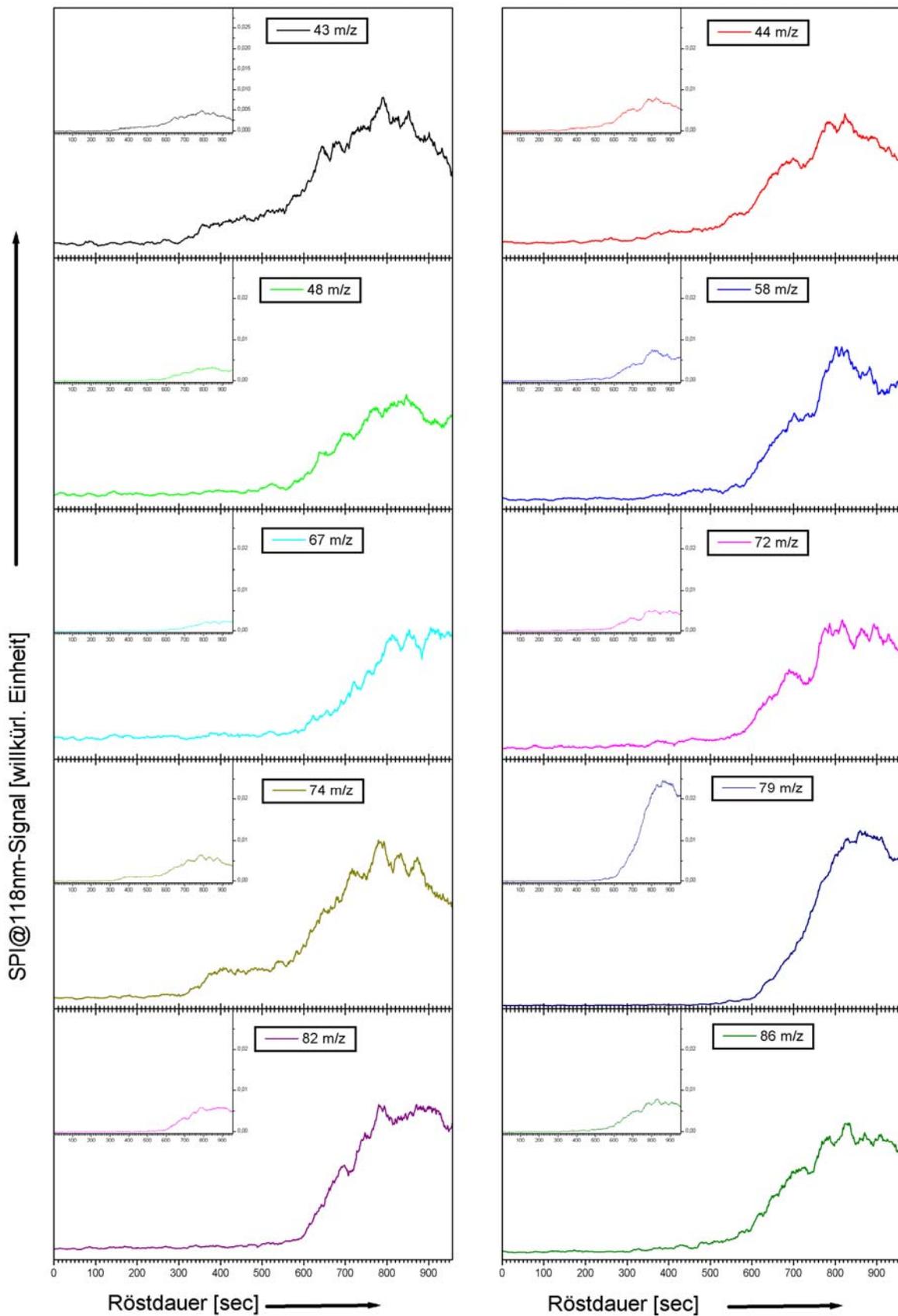


Abbildung 90: Zeit-Intensitäts-Verläufe für verschiedene Massenspuren bei Einphotonen-Ionisation mit 118 nm-Laserlicht. In den jeweiligen Insets sind zum Vergleich alle Verläufe mit gleicher Signal-Intensitäts-Skala nochmals dargestellt. Die Röstung wurde mit Arabica-Bohnen bei 200 °C Einfülltemperatur durchgeführt. Näheres siehe Text.

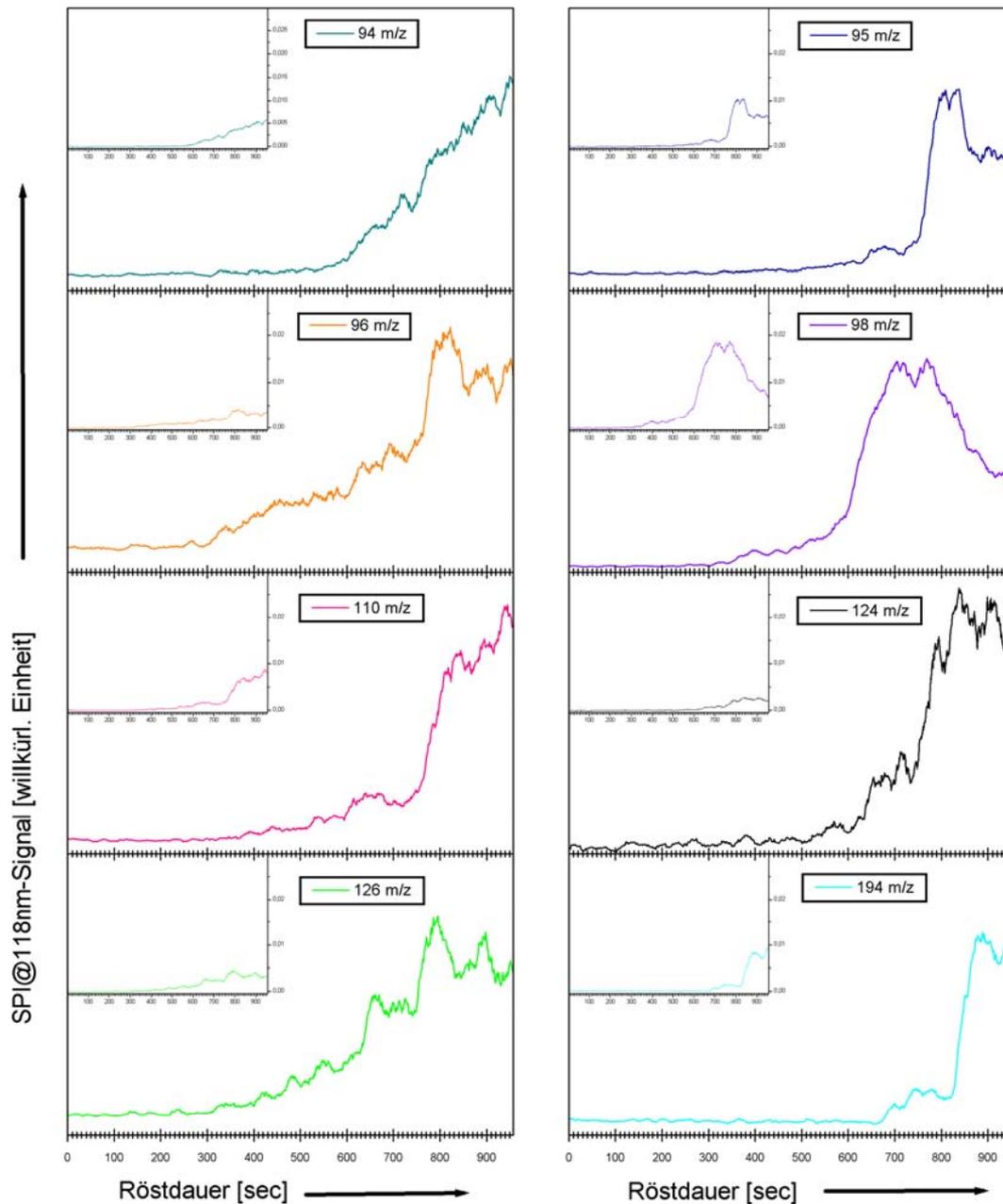


Abbildung 91: Weitere Zeit-Intensitäts-Verläufe bei Einphotonen-Ionisation mit 118 nm-Laserlicht. Die Skala der Insets entspricht der gleichen Auflösung wie in Abbildung 90.

Um die Unterschiede, aber auch die Ähnlichkeiten der Signalverläufe bei verschiedenen Röstitemperaturen herauszuarbeiten, ist in Abbildung 92 jeweils ein repräsentativer Contourplot für die drei Einfülltemperaturen abgebildet. Es ist zu beachten, dass die drei Contourplots auf Grund der kürzeren Röstdauer bei höheren Einfüll- / Röstitemperaturen unterschiedliche Zeitskalen (bei 200 °C ca. 950 sec Röstdauer, bei 225 °C ca. 600 sec Röstdauer und bei 250 °C ca. 400 sec Röstdauer) besitzen.

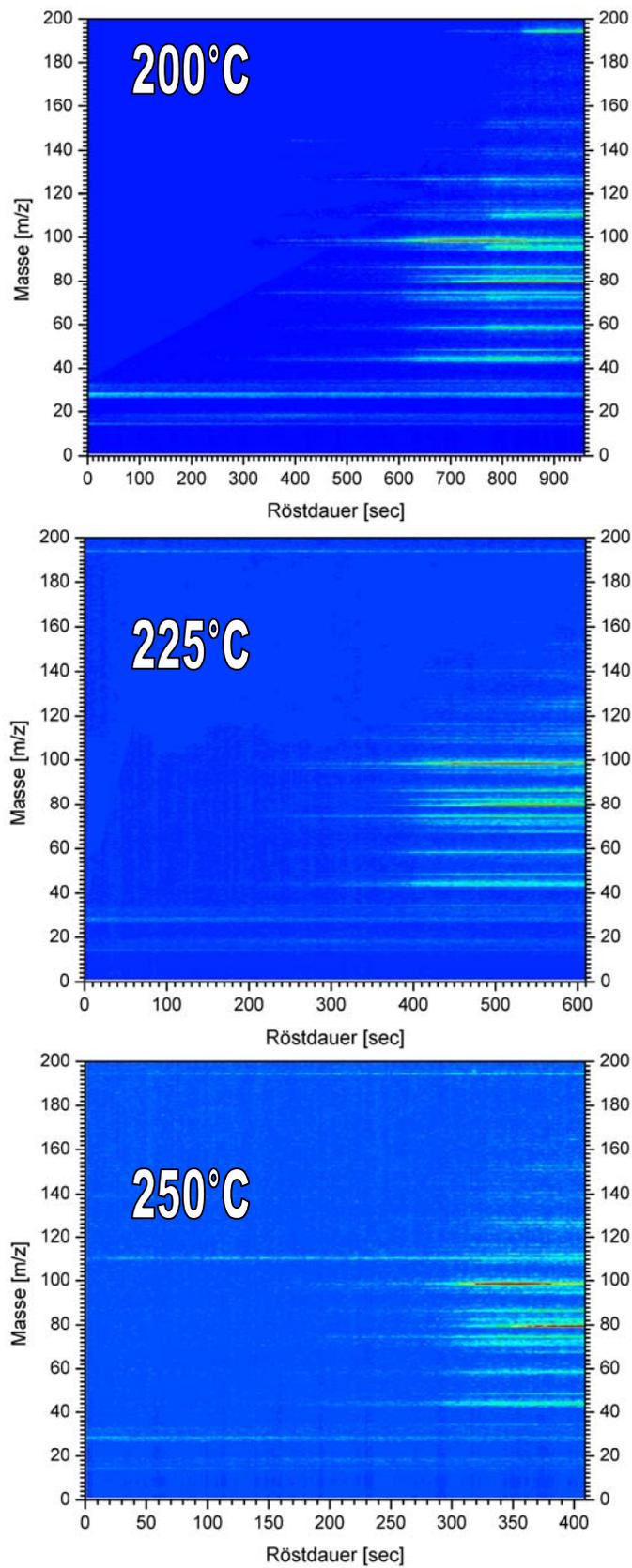


Abbildung 92: Contourplots von drei Röstungen bei verschiedenen Einfülltemperaturen. Die Röstgasanalyse wurde mittels Einphotonen-Ionisation-Flugzeit-Massenspektrometrie durchgeführt. Details siehe Text.

Trotz unterschiedlicher Zeitskala, auf der die Röstung bei verschiedenen Einfülltemperaturen abläuft, sind deutliche Gemeinsamkeiten in allen drei Röstungen erkennbar. So entstehen eindeutige Signale jeweils erst im letzten Drittel der Röstgesamtdauer. Die Massenspuren 79 und 98 enthalten in allen drei Röstungen die größten Signale (erkennbar durch die rote Einfärbung). Das Signal der Massenspur 98 steigt in jeder Röstung deutlich früher an als das der Massenspur 79. Außerdem sinkt das Signal der Massenspur 98 nach Erreichen eines Maximums wieder ab (Wechsel von rot nach grün). Auch andere Massenspuren zeigen ihr charakteristische Verhalten in allen drei Röstungen – unabhängig von der Einfülltemperatur. Als stärkste Unterschiede fallen sofort die Massenspuren 28, 110 und 194 bei 250 °C Einfülltemperatur auf. Da die Signalstärke bei dieser Messung viel geringer (geringere Konversionseffizienz für die 118 nm-Photonenerzeugung wegen verbrauchter Gasfüllung in der Gaszelle, Laserstrahlengang nicht optimal justiert, ...) als bei den anderen beiden Messungen ausfiel, treten Grundsignale wie die der Massenspur 28 (Stickstoff) oder das auch bei den anderen Messungen permanent vorhandene Signal auf der Massenspur 110 stärker hervor. Der Signalverlauf von Koffein (194 m/z) zeigt von Messung zu Messung unterschiedliches Verhalten. Der Grund dafür liegt in der Probennahme. Sie wurde vor allem während der Technikums-Phase mehrmals verändert und wies zum Teil Schwachstellen in der Heizbarkeit auf. Dies hatte vor allem Auswirkungen auf die Massen 194 m/z (Koffein) und teils auch auf 110 m/z (Benzoldiol), die beide leicht an kälteren Stellen in der Probennahme auskondensieren. Sie diffundieren mit einer großen Zeitkonstante wieder und führen so zu Memory-Effekten während den nächsten Messungen. Davon abgesehen zeigen jedoch alle drei Röstungen bei der Analyse des Röstgases mit Einphotonen-Ionisation bei 118 nm starke Ähnlichkeiten. Die Einfüll- bzw. Rösttemperatur scheint demnach nur einen geringen Einfluss auf die Freisetzung der Substanzen während des Röstverlaufs zu haben.

Abschließend bleibt zu diesen Einphotonen-Ionisations-Messungen festzuhalten, dass durch die neue Ionisationsmethode neue Verbindungen im Röstverlauf verfolgt werden können. Die Einphotonen-Ionisation birgt prinzipbedingt eine geringere Selektivität gegenüber der resonanten Mehrphotonen-Ionisation in sich. Dafür ermöglicht sie jedoch einen guten Überblick über viele für die Röstung höchst interessante Substanzklassen.

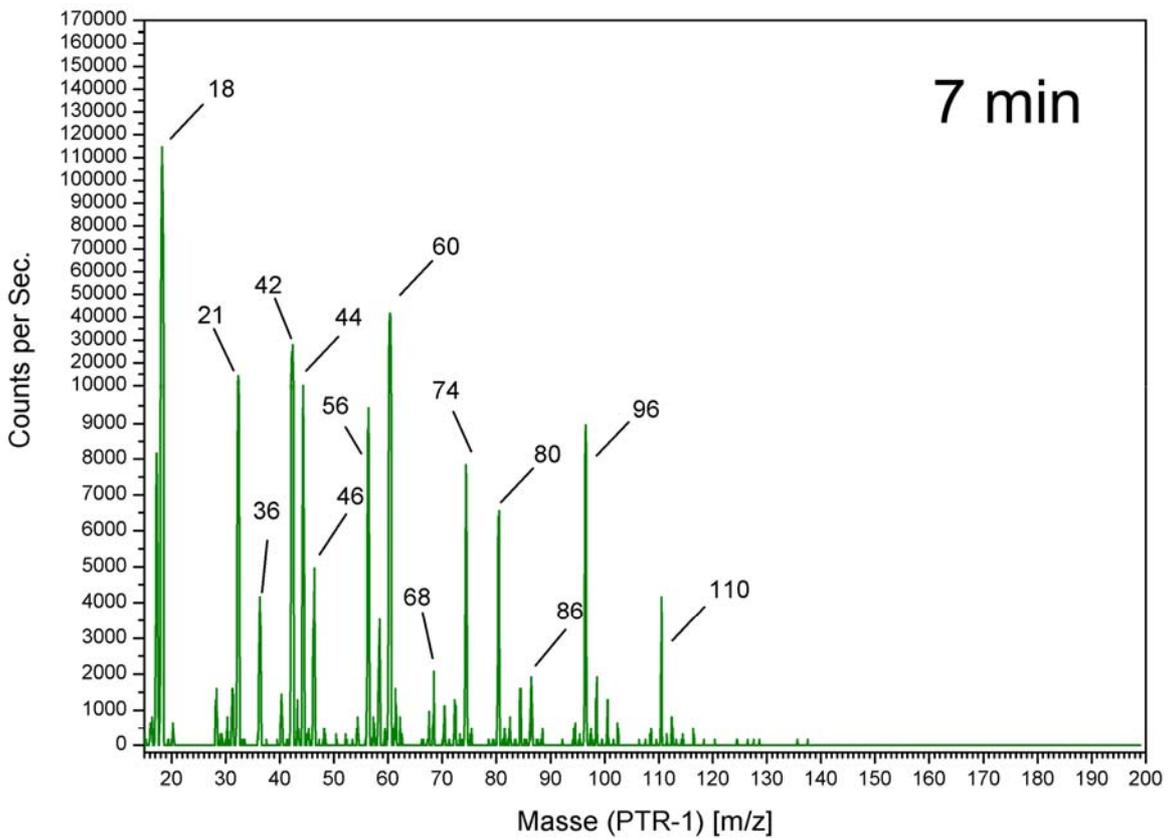
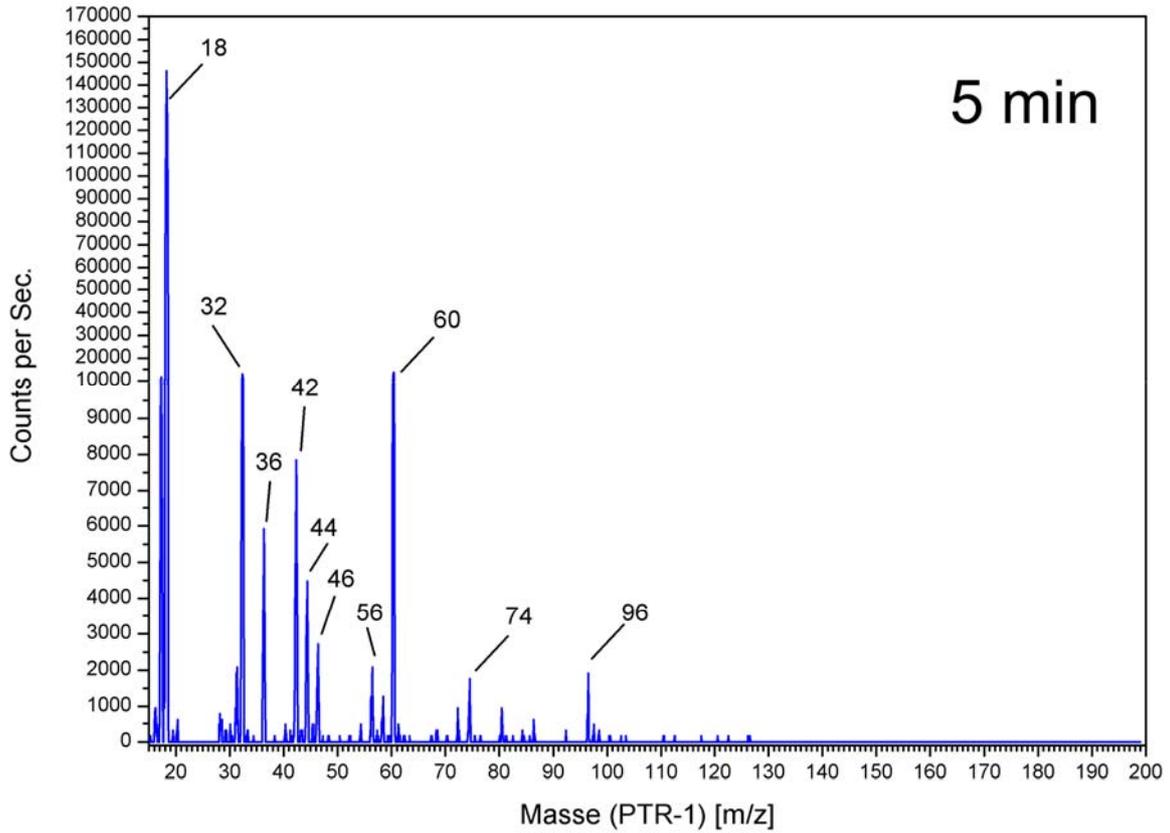
Durch die Kombination beider Ionisationsmethoden in einem Gerät, wobei zwischen zwei Laserpulsen die Ionisationsart gewechselt werden kann, ist es möglich – bei verringerter Zeitauflösung – sowohl einen Überblick über viele, für den Röstverlauf relevante Substanzklassen zu gewinnen, als auch einen hochselektiven Nachweis einzelner aussagekräftiger phenolischer Verbindungen (wie z.B. 4-Vinyl-Guajakol) in nur einem Messzyklus zu führen. Diese Kombination von zwei Ionisationsarten verspricht einen hohen Informationsgehalt über den aktuellen Röstfortschritt, der sich zur Steuerung des Röstprozesses hervorragend eignet.

#### 6.2.4 Anwendung der Proton-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie mit $H_2O$ als Protonendonator

In Rahmen der Messungen an einem Probenröster wurde zusätzlich zu den laserbasierten Ionisationsverfahren ein chemisches Ionisationsverfahren näher erprobt. Dazu wurde das in Kapitel 3.3.4 vorgestellte, kommerzielle PTR-MS-Gerät den speziellen Bedürfnissen der Online-Probennahme bei Kaffeeröstungen angepasst. Die in diesem Gerät verwendete Proton-Transfer-Reaktion ist eine stabile Ionisationsmethode. Das kommerzielle PTR-MS-Gerät zeichnet sich durch eine einfache Bedienung, große Wartungsfreundlichkeit und hohe Robustheit aus. Allerdings weist es prinzipbedingt eine viel geringere Zeitauflösung als die oben vorgestellten laserbasierten Massenspektrometer auf. Dies liegt an dem Quadrupol-Massenspektrometer, das im PTR-MS zum Einsatz kommt, während die Laser-Massenspektrometer mit einem Flugzeit-Massenspektrometer kombiniert sind.

Da während der Technikumsversuche die Adaption der Probennahme an die Bedürfnisse zur Analyse von heißen Röstgasen noch nicht abgeschlossen war, wurden die hier vorgestellten Versuche mit einer Zwischenlösung durchgeführt. Die Probenzuführung wurde von der konventionell verwendeten PTFE-Schlauchlösung mit Durchflussregler auf Quarzglas Kapillaren (desaktivierte GC-Kapillare  $\varnothing=0,25\text{mm}$ ) umgestellt. Wegen des geringen Kapillardurchmessers konnte bei entsprechender Kapillarlänge auf den Massenflussregler verzichtet werden, so dass die Analyten von der Probennahme im Röster bis zum Ionisationsort im PTR-MS – ebenso wie bei der Probennahme für die Laser-Massenspektrometer – nur mit inerten Glasoberflächen in Berührung kommt. Da die Transferline noch nicht beheizt war, konnten zu diesem Zeitpunkt keine kontinuierliche Messungen über den gesamten Röstverlauf durchgeführt werden. Dies hätte durch Auskondensation von schwerflüchtigen Verbindungen zu starken Memory-Effekten geführt. Statt dessen wurde nach 3, 5, 7, 9 und 11 min mit einem Probenlöffel eine Röstprobe aus dem Röster entnommen und davon eine Headspace-Analyse erzeugt.

Abbildung 93 enthält die Massenspektren der Röstproben nach 5, 7, 9 und 11 min. Die typischen Knackgeräusche, die im letzten Drittel der Röstung beim Aufplatzen der Bohnen entstehen, waren bei dieser Röstung bei Entnahme der „9 min-Probe“ zu hören. Als typische Massen können in PTR-Spektren von Kaffeeröstgas die Massen 58 m/z, 60 m/z, 74 m/z, 79 m/z, 80 m/z, 86 m/z, 96 m/z und 98 m/z gefunden werden. Ähnlich wie bei der Einphotonen-Ionisation ist auch bei der chemischen Ionisation mittels Proton-Transfer-Reaktion von einer Signalüberlagerung mehrerer Substanzen gleicher Masse auf einer Massenspur auszugehen. Die Selektivität des Ionisationsprozesses wird im Falle der Proton-Transfer-Reaktion durch die Protonenaffinität der zu ionisierenden Substanz bestimmt. Sie muss größer als die des Protonendonators sein. Demnach wird bei Verwendung von  $H_2O$  als Protonendonator jede Verbindung, die eine höhere Protonenaffinität als Wasser (691 kJ/mol) besitzt, ionisiert. Für die Massenzuordnung sei auf Kapitel 5.3.2 im Allgemeinen und auf Tabelle 6 im Speziellen verwiesen.



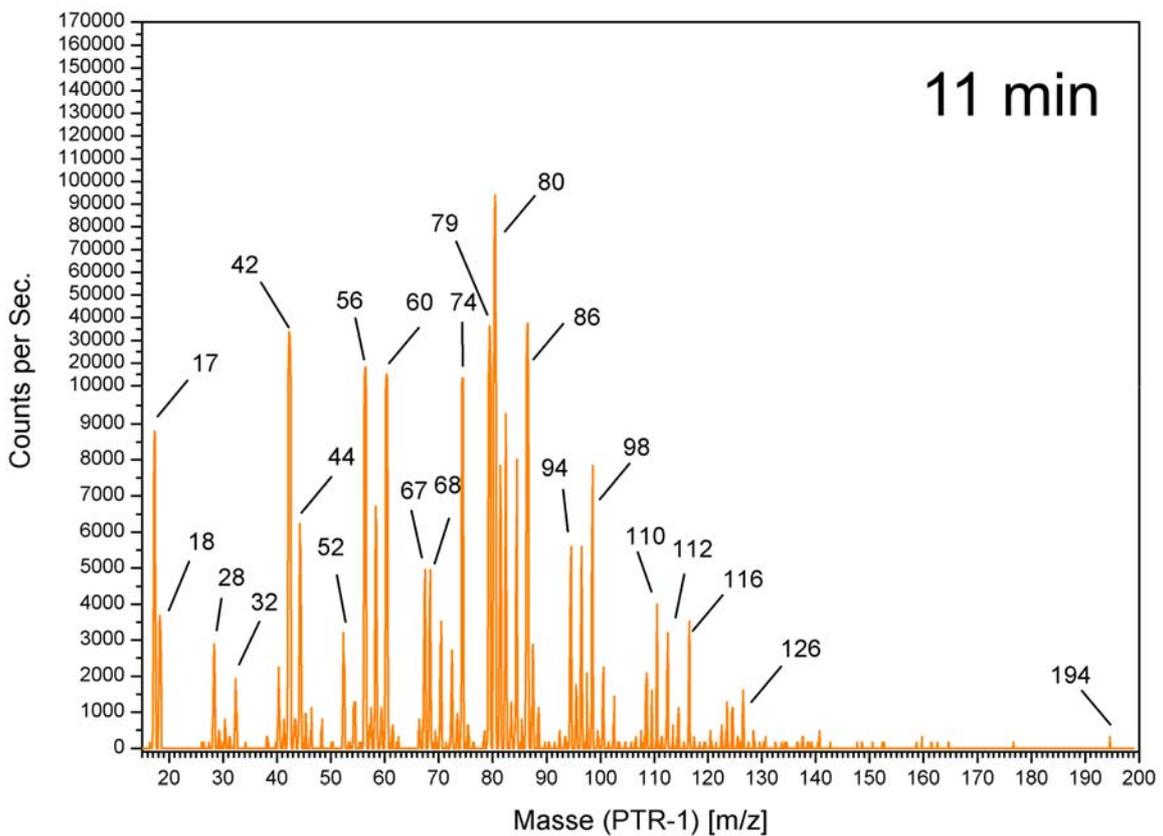
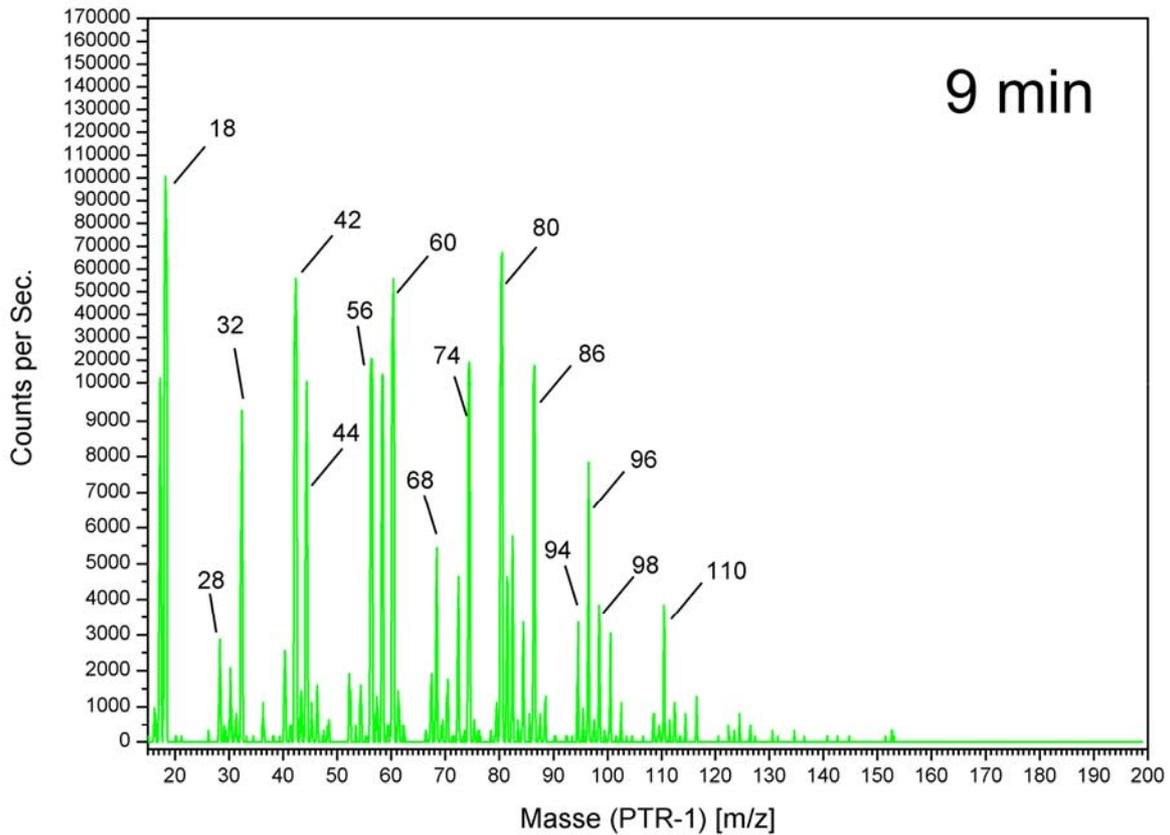


Abbildung 93: Headspace-Massenspektren von Columbia Kaffee, aufgenommen nach 5 min, 7 min, 9 min und 11 min Röstdauer. Einige Bohnen wurden nach der angegebenen Röstdauer aus dem Röster genommen und in einem Probengefäß an die Öffnung der Transfer-Kapillare gehalten. Zur Analyse des Headspacegases wurde ein konventionelles PTR-MS Gerät mit leicht verändertem Proben-transfer bzw. -einlass verwendet.

Vergleicht man die mittels PTR-MS-Technik nachgewiesenen Substanzen mit denen, die durch Einphotonen-Ionisation bei 118 nm Ionisationswellenlänge (siehe Kapitel 6.2.3) detektiert werden, so zeigt sich, dass fast alle Verbindungen mit beiden Techniken nachweisbar sind. Eine wirkliche Ausnahme stellt die Essigsäure (60 m/z) dar. Sie ist ausschließlich mit PTR-MS und nicht mit Einphotonen-Ionisation bei 118 nm detektierbar, da ihr Ionisationspotential 10,6 eV beträgt, die Photonen von 118 nm-Laserlicht jedoch nur 10,5 eV zur Verfügung stellen. Dass beide Ionisationsverfahren – die Proton-Transfer-Reaktion und die Einphotonen-Ionisation bei 118 nm – fast gleiche Massenspektren produzieren, war weder bekannt noch angestrebt, sondern ergab sich rein zufällig beim Vergleich der Spektren und der anschließenden Massenzuordnung. Da beide Ionisationsverfahren nur eine Ionisationsbedingung (Ionisationspotential bzw. Protonenaffinität) beinhalten, sollten theoretisch alle mit beiden Verfahren detektierbare Substanzen in ähnlichen Signalverhältnissen zueinander stehen. Beim Vergleich des Massenspektrums in Abbildung 89 (Einphotonen-Ionisation) mit dem in Abbildung 93 (Proton-Transfer-Reaktion) fällt jedoch auf, dass genau dies nicht stimmt. Als Extrembeispiel sei hier die Massenspur 80 m/z, die vor allem Pyrazin ( $IP \approx 9,3$  eV; Protonenaffinität  $\approx 877$  kJ/mol) genannt. Im PTR-MS zählt diese Massenspur zu den signalstärksten im ganzen Spektrum, während sie im SPI-TOFMS Spektrum kaum nachweisbar ist. Dies liegt daran, dass bei der Photoionisation nicht nur der Absolutwert des Ionisationspotentials allein entscheidet, sondern auch der Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung zu beachten ist. Kenntnisse für die jeweiligen Wirkungsquerschnitte der bisher beobachteten Verbindungen liegen jedoch nicht vor (vgl. hierzu [106]). Ähnliches gilt auch für die chemische Ionisation mittels Proton-Transfer-Reaktion (siehe hierzu [319]). Beide Methoden liefern, obwohl sie nur eine Ionisationsbedingung (Ionisationspotential bzw. Protonenaffinität) besitzen, nicht direkt quantitative Ergebnisse.

In der Theorie zur Quantifizierung der PTR-MS Daten wird davon ausgegangen, dass nur ein geringer Bruchteil der im Stoßgas vorhandenen  $H_3O^+$ -Ionen zur Ionisation verwendet werden. Deshalb sollte das Signal von Wasser (18 m/z) über die gesamte Messung konstant bleiben. In den oben vorgestellten Massenspektren (siehe Abbildung 93) zeigte sich jedoch, dass mit zunehmender Röstdauer das Signal auf der Massenspur 18 m/z stark abnimmt. Dies ist ein Indiz dafür, dass der Anteil organischer Verbindungen im Analysegas zu hoch ist und damit die Bedingung, dass die Zahl der  $H_3O^+$ -Ionen die Zahl der zu detektierenden Moleküle bei weitem übersteigen soll, nicht mehr gegeben ist. Für eine aussagekräftige Quantifizierung darf sich jedoch an der Chemie im Ionisationsprozess nichts ändern. Da dies bei den Messungen nicht gegeben war, wurde hier auf eine Quantifizierung verzichtet. Aus den hier vorgestellten Versuchen ergibt sich jedoch, dass für weitere Online-Messungen im Kaffeeröstgas unbedingt – neben einer gut beheizten Probentransferline und Einlasseinheit – eine Verdünnereinheit in die Probenahme zwischengeschaltet werden muss, um den Anteil an nachzuweisenden organischen Verbindungen auf ein für das Gerät verträgliches Maß zur verdünnen (siehe Kapitel 4.2.2).

Abbildung 94 zeigt die Signalintensitätsänderungen über die Gesamtröstdauer. Es wurden dazu einige charakteristische Massenspuren ausgewählt. Da die Selektivität des Ionisationsprozesses

keine eindeutige Zuordnung der Massenspuren zu einzelnen Substanzen zulässt, wird auch in der weiteren Diskussion nur von Massenspuren und nicht von Einzelsubstanzen gesprochen. Mögliche Zuordnungen für die Massenspuren enthält Tabelle 6. Die Signale für die Massenspuren 96 m/z und 98 m/z wurden fünffach überhöht. Wiederum zeigt sich, dass die Zeitverläufe nicht für alle Massenspuren gleich sind. Es gibt Massenspuren, deren Signal über den gesamten Röstverlauf ansteigt (z.B. Masse 79 m/z, 80 m/z, 86 m/z und 98 m/z), während andere Massenspuren ihren Signalhöhepunkt schon zwischen 9 und 11 min überschreiten und die Signalintensität bis zum Röstende wieder abfällt (z.B. Masse 58 m/z, 60 m/z, 74 m/z und 68 m/z). Die Massenspur 96 m/z überschreitet ihr Signalmaximum nach 7 bis 9 min sogar schon außerordentlich früh. Auch die Steigung des Signalanstiegs bzw. –abfalls differiert. Es gibt Massenspuren mit extrem steilen, exponentiellen Anstieg (z.B. 79 m/z, das erst gegen Röstende in größerem Maße freigesetzt wird) und Spuren mit eher flachem, linearem Anstieg (z.B. 60 m/z) oder auch Abfall (z.B. 96 m/z).

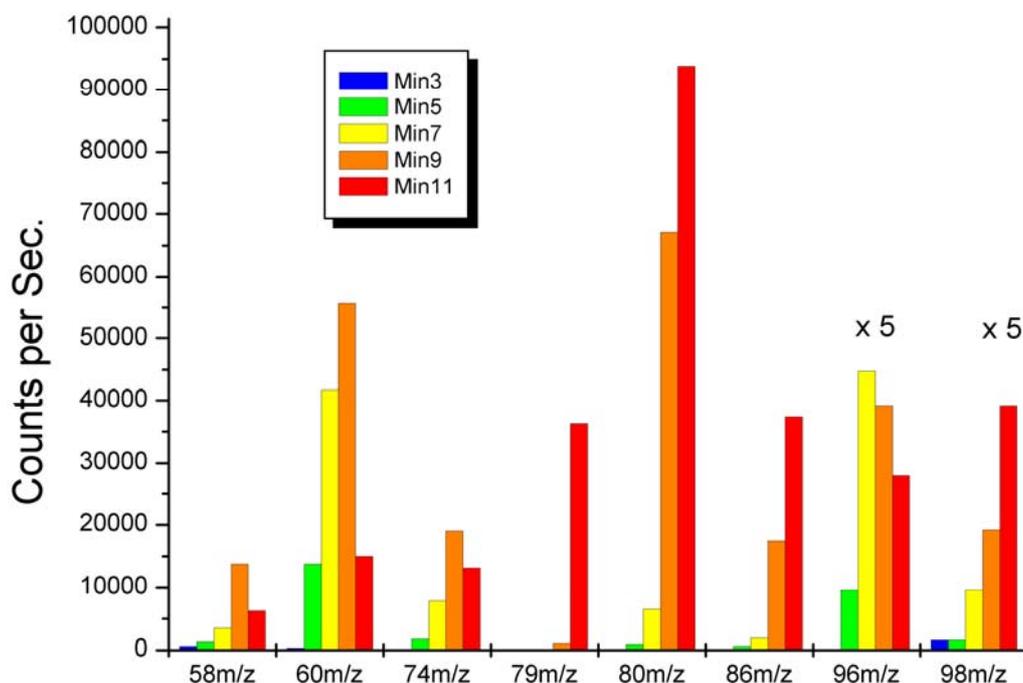


Abbildung 94: Signalintensitäten für verschiedene Massen „PTR-Masse – 1“ nach einer Röstdauer von 3 min, 5 min, 7 min, 9 min und 11 min. Die Röstgase wurden dazu mit einem PTR-MS analysiert.

Die bisher vorgestellten PTR-MS Ergebnisse besitzen eine noch zu geringe Zeitauflösung, so dass der exakte zeitliche Verlauf der Freisetzung einzelner Substanzen nicht erkannt werden kann. Obwohl die Zeitauflösung bei PTR-Messungen grundsätzlich geringer als bei den lasermassenspektrometrischen Messungen ist, liegt dies jedoch weniger an der Ionisationsmethode (chemische Ionisation gegenüber laserinduzierter Ionisation) als viel mehr an der Art des Detektors (Quadrupol-Massenspektrometer gegenüber Flugzeit-Massenspektrometer). D.h. die Kombination aus Proton-Transfer-Reaktion (chemische Ionisation) und Flugzeit-Massenspektrometer würde die gleiche hohe Zeitauflösung (für alle Massenspuren!) ermöglichen, wie dies in den vorhergehenden Kapiteln über lasermassenspektrometrischen Verfahren aufgezeigt wurde.

Die Proton-Transfer-Reaktion (PTR) mit  $\text{H}_2\text{O}$  führt immer zum Nachweis einer Vielzahl der im Analysegas enthaltenen Substanzen. Deshalb können die oben aufgeführten Intensitäts-Verläufe nur mit Einschränkungen dazu herangezogen werden, Aussagen über mögliche Bildungswege einzelner Verbindungen zu treffen. Jede Massenspur ist das Ergebnis der Aufaddierung der Signale aller Substanzen gleicher Masse, die eine höhere Protonenaffinität besitzt als Wasser (691 kJ/mol) und deshalb ionisiert werden. Ähnliches gilt auch für die substanzklassenselektive Einphotonen-Ionisation (SPI). Lediglich die resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation (u.U. gekoppelt mit einem speziellen Einlass zur Probenkühlung – siehe Kapitel 4.1.2) ermöglicht den hochzeit aufgelösten Nachweis von Einzelsubstanzen, was dann zur Interpretation von möglichen Bildungswegen herangezogen werden kann. Die Selektivität der Proton-Transfer-Reaktion könnte durch die Verwendung von  $\text{NH}_4^+$ -Ionen (Protonenaffinität von  $\text{NH}_3$  853,6 kJ/mol) anstatt  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen als Protonendonator verbessert werden. Allerdings ermöglicht auch diese Selektivitätssteigerung noch nicht den Nachweis von Einzelsubstanzen.

### 6.2.5 Vergleich mit Literaturdaten

In der Literatur finden sich nur sehr wenige Angaben zu zeitlichen Signalverläufen während des Röstens. Die konventionellen Techniken wie GC-MS oder HPLC bedienen sich immer einer zeitintensiven Probenaufbereitung, so dass eine direkte Online-Messung unmöglich ist. Eine Offline-Messung mit einer großen Anzahl an Proben wurde wegen des großen Aufwands nur selten durchgeführt.

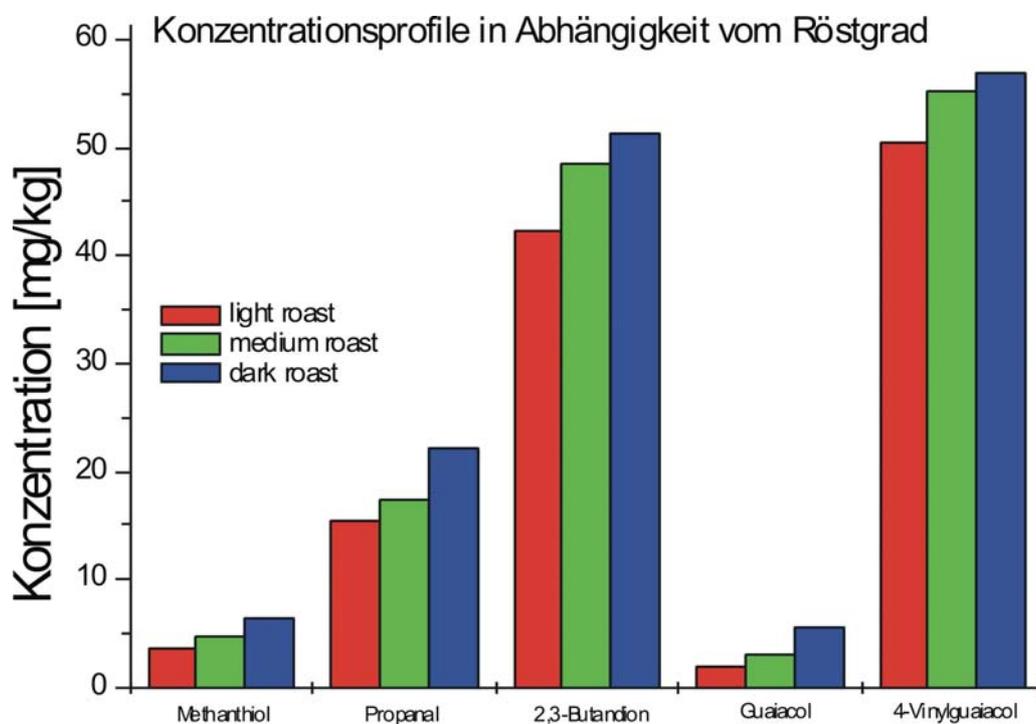


Abbildung 95: Konzentrationsprofile in Abhängigkeit vom Röstgrad; Konventionell ermittelte Konzentrationen einiger Komponenten des Kaffeearomas. Grafische Aufbereitung durch Ferge [35] nach Daten von Mayer [252].

Einige wenige Arbeiten wurden von Gianturco [31, 141-143], Shibamoto [329] und Mayer [247, 252] veröffentlicht. In diesen Arbeiten wurde ein zeitlicher Verlauf mit einigen Stützpunkten aufgebaut, der sich teils an der Röstdauer (z.B. Gianturco, siehe Abbildung 96) und teils am Röstgrad (z.B. Mayer, siehe Abbildung 95, und Shibamoto) orientiert.

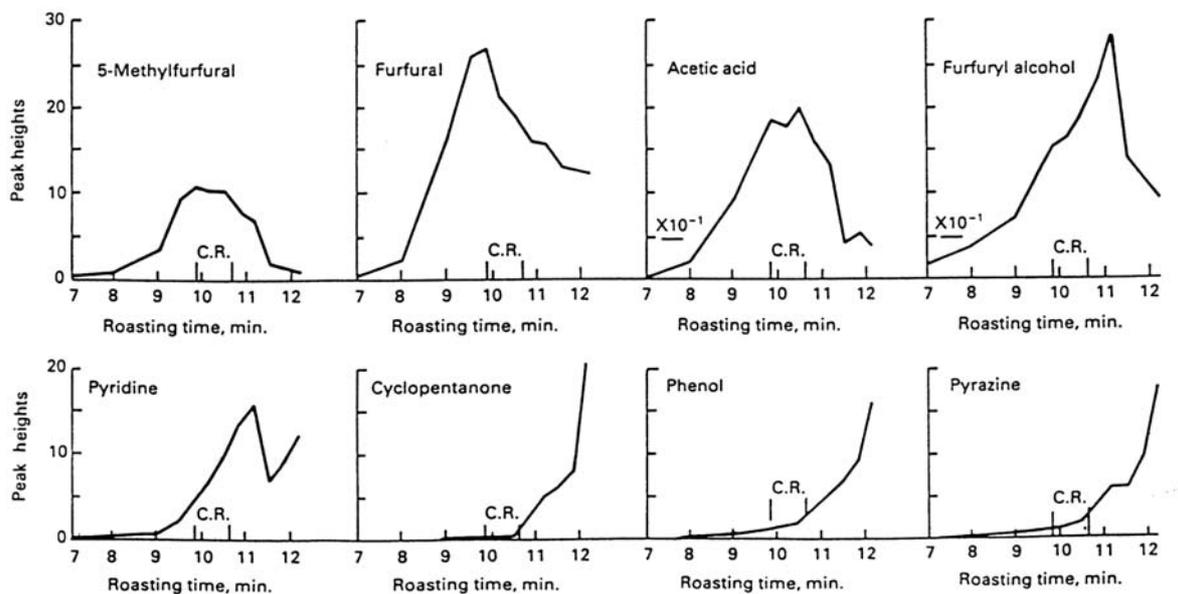


Abbildung 96: Zeit-Intensitäts-Verläufe einiger wichtiger Komponenten des Kaffeearomas. Aus [31].

Vergleicht man die bisher in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse mit den Ergebnissen von Gianturco und Mayer, so ergibt sich folgendes Bild:

In der Literatur liegen Daten von 13 verschiedenen Verbindungen vor. Alle 13 Verbindungen können auch von einer oder mehreren Online-Analysemethoden (siehe Abbildung 83, Abbildung 85, Abbildung 90, Abbildung 91 und Abbildung 94) nachgewiesen werden. Allerdings handelt es sich nicht immer um das reine Signal einer Einzelsubstanz, die durch Online-Analyse detektiert wird. Zusammenfassend kann vorab bestätigt werden, dass eine sehr hohe Übereinstimmung der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse mit den Literaturdaten vorliegt. Details des zeitlichen Signalverlaufs werden in den Literaturdaten nicht wiedergegeben, da die Daten teils nur aus 3 Datenpunkten (für light-Roast, medium-Roast und dark-Roast) bestehen. Bei den 13 Verbindungen, die sowohl in der Literatur diskutiert als auch in Online-Messungen im Rahmen dieser Arbeit detektiert wurden, handelt es sich um Methanthiol (48 m/z), Propanal (58 m/z), Essigsäure (60 m/z), Pyridin (79 m/z), Pyrazin (80 m/z), 2,3-Butandion (86 m/z), Phenol (94 m/z), Furfural (96 m/z), Furfurylalkohol (98 m/z), 5-Methylfurfural (110 m/z), Guajakol (124 m/z) und 4-Vinylguajakol (150 m/z).

Die Carbonylverbindung Methanthiol (48 m/z) steigt laut Mayer (Abbildung 95) über die drei Röstgrade (light, medium und dark) kontinuierlich an. Die selbe Aussage lassen auch die Daten, die mittels Einphotonen-Ionisation bei 118 nm gewonnen wurden, zu (siehe Abbildung 90). Der

Signalrückgang bei Überröstung spiegelt sich bei Mayer nicht wider. Gleiches gilt für Propanal (58 m/z), das ebenfalls von Mayer diskutiert und mittels Einphotonen-Ionisation bei 118 nm online detektiert wurde. Es besteht kein Widerspruch der hier gewonnenen Ergebnisse mit den Literaturangaben. Die Ergebnisse der PTR-MS Messungen zeigen jedoch ein anderes Bild. Hier kommt es zu einem Signalrückgang bei dunkler Röstung. Da die Massenspur 58 m/z im PTR-MS Spektrum nicht ausschließlich durch Propanal belegt wird, muss dieser Rückgang nicht zwingend einen echten Widerspruch zu den Daten von Mayer bedeuten. Nur mittels PTR-MS mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen als Reaktionspartner lässt sich Essigsäure (60 m/z) nachweisen. Die PTR-MS Daten (Abbildung 94) und die Daten von Gianturco (Abbildung 96) liefern vergleichbare Ergebnisse. Beide zeigen einen starken Anstieg über die Röstdauer. Bei dunkler Röstung nimmt das Signal wieder ab. Pyridin (79 m/z) entsteht erst sehr spät im Verlauf der Röstung (siehe Abbildung 97). Größere Mengen davon sind nur bei sehr dunkler Röstung zu finden. Dies belegen die Messungen mittels PTR-MS, SPI-TOMS und die Daten von Gianturco in einhelliger Weise. Pyridin, das durch Pyrolyse aus Trigonellin entsteht, nimmt bei Überröstung wieder ab. Zu diesem Zeitpunkt gehen die Vorräte an Trigonellin zu Neige. Trigonellin wird im Verlauf der Röstung fast vollständig abgebaut. Sowohl Gianturco als auch die PTR-MS Messungen zeigen einen sehr späten, aber steilen Anstieg des Pyrazin-Signals (80 m/z). Es nimmt zu keinem Zeitpunkt im Bereich der Röstdauer für kommerziellen Kaffee ab. Ein kontinuierlicher Signalanstieg über alle drei Röstgrade lässt sich für die Carbonylverbindung 2,3-Butandion (86 m/z) finden. Hierin stimmen die Ergebnisse der Online-Analyse mittels SPI-TOFMS und PTR-MS ebenso überein wie die Daten von Mayer. Ebenso verhält es sich bei Vergleich der Ergebnisse von Phenol (94 m/z) mit den Daten von Gianturco. Gianturco zeigt einen eher späten, exponentiellen Signalanstieg bei Phenol. Der Anstieg setzt sich auch weit über den Röstbereich für kommerziellen Kaffee weiter fort. Gleiches wurde auch in den Zeitverläufen der REMPI-TOFMS-Messungen und der SPI-TOFMS-Messungen gefunden. Nur die exponentielle Form des Anstiegs kann durch beide Messungen nicht bestätigt werden. Die Online-Analysen deuten eher auf ein Signalplateau bei sehr langer Röstung (die zu nicht mehr verzehrbaren Kaffee führt) hin. Die Daten von Gianturco beinhalten den Zeitpunkt für „verbrannten“ Kaffee nicht und zeigen deshalb auch kein Signalplateau bei starker Überröstung. Bei Furfural (96 m/z) decken sich die Aussagen von Gianturco's Arbeit nur teilweise mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Furfural steigt sehr früh an, besitzt sein maximales Signal im Zeitbereich des Röstendzeitpunkts für kommerzielle Röstungen und fällt anschließend wieder ab. Die exakte Lage des Signalmaximums scheint zu variieren. Während die Messungen mittels REMPI-TOFMS und SPI-TOFMS während der Aufzeichnungsdauer noch kein Maximum bestätigen, zeigte die Röstung, die mit Hilfe des PTR-MS analysiert wurde, ein deutlich zu kürzerer Röstdauer verschobenes Signalmaximum. Alle Messungen bestätigen jedoch den frühen Signalanstieg, der schon von Gianturco aufgezeigt wurde.

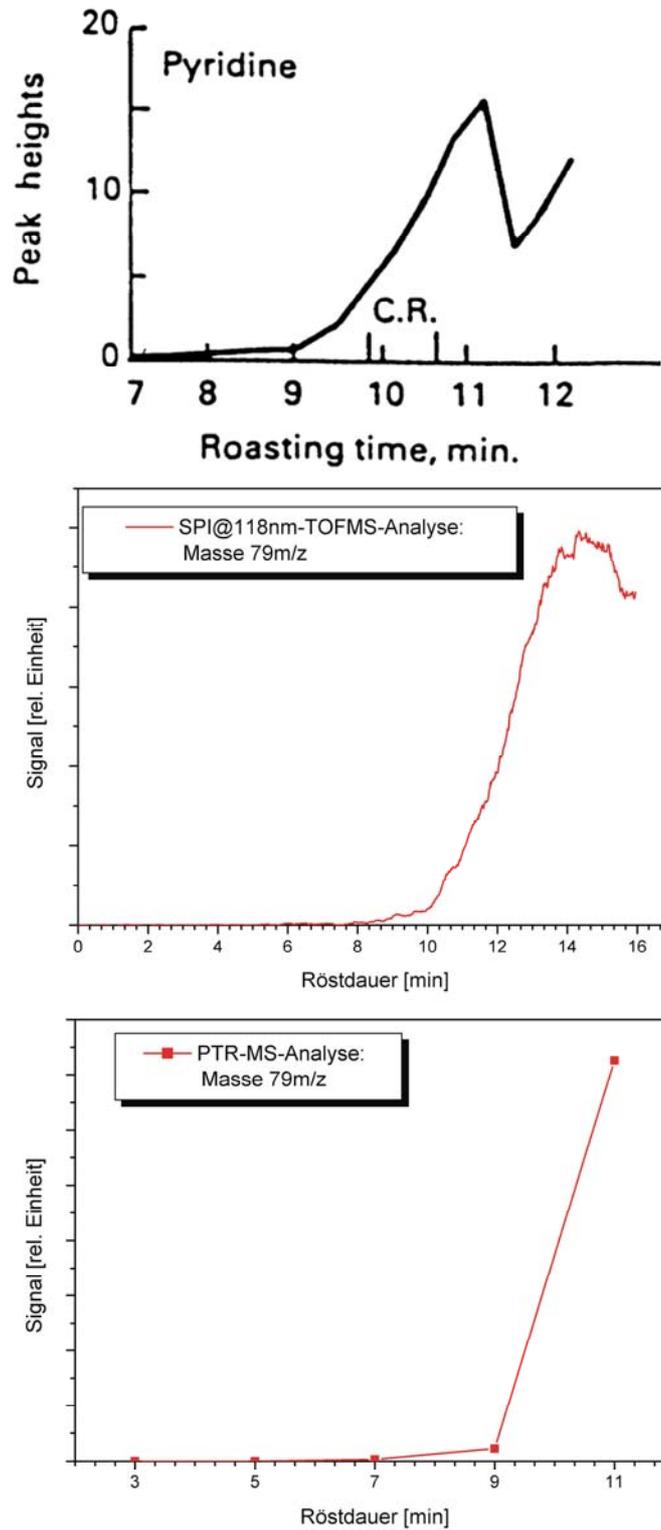


Abbildung 97: Gegenüberstellung der Verlaufsformen für die Massenspur 79 m/z (Pyridin). Oben: Verlauf, wie er von Gianturco [31] gefunden wurde. Das Pyridinsignal ist erst gegen Ende der kommerziellen Röstdauer nachweisbar. Es fällt nach Überschreiten eines Maximums schnell wieder ab. Mitte: Zeit-Intensitätsverlauf für die Massenspur 79 m/z bei Analyse der Röstgase mittels SPI@118 nm-TOFMS. Die höhere Zeitauflösung der Analyse bestätigt die Verlaufsform von Gianturco. Erst nach etwa 8 min Röstdauer ist Pyridin sicher nachweisbar. Es steigt anschließend schnell an, durchschreitet ein Maximum und fällt bei Überröstung des Röstguts wieder ab. Unten: Die wenigen Messpunkte bei der Analyse mit PTR-MS-Technik zeigen auch den späten Anstieg des Pyridin-Signals. Der anschließende Signalabfall wurde hier nicht mehr detektiert.

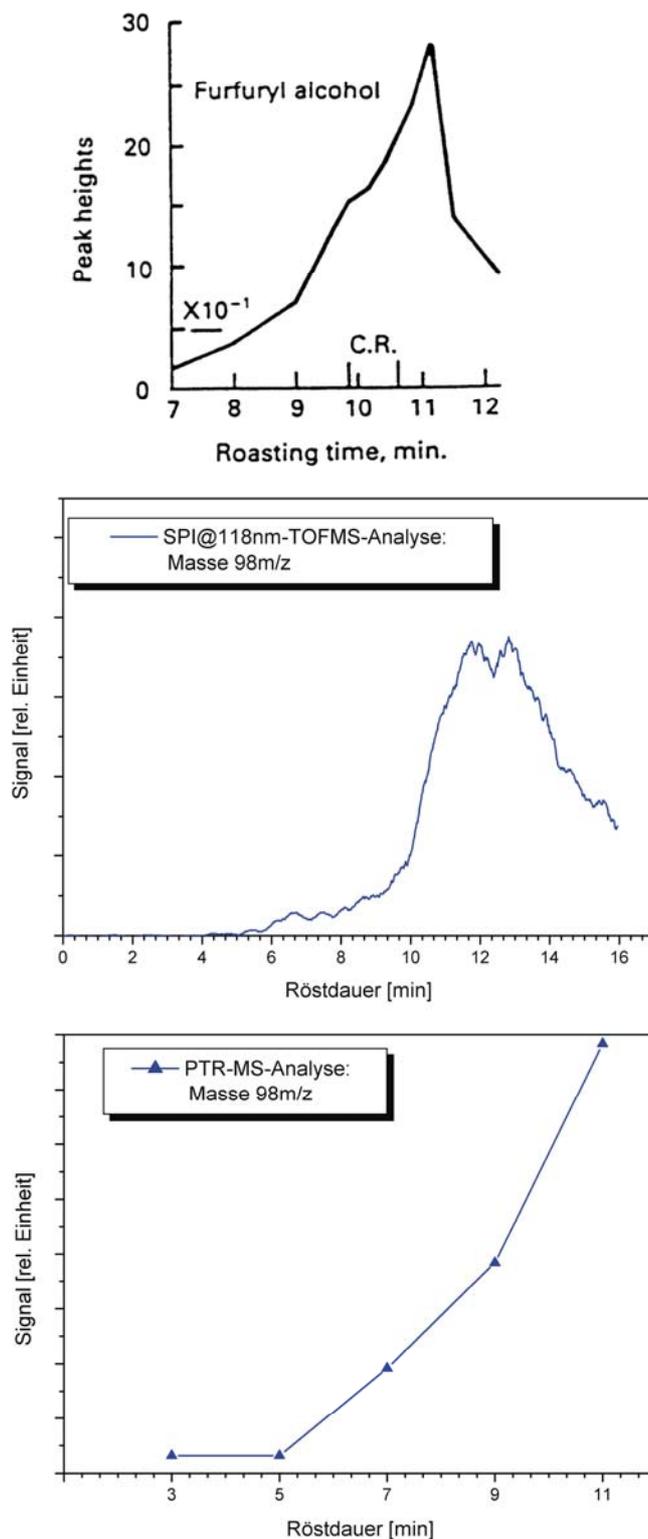


Abbildung 98: Gegenüberstellung der Verlaufsformen für die Massenspur 98 m/z (Furfurylalkohol). Oben: Verlauf, wie er von Gianturco [31] gefunden wurde. Das Signal von Furfurylalkohol steigt zu längeren Röstdauern hin parabelförmig an. Kurz nach der maximalen kommerziellen Röstdauer durchläuft das Signal ein scharfes Maximum und fällt anschließend steil ab. Mitte: Zeit-Intensitätsverlauf für die Massenspur 98 m/z bei Analyse der Röstgase mittels SPI@118 nm-TOFMS. Die Analyse bestätigt die Verlaufsform von Gianturco. Die Ausprägung des Maximums ist zwar unterschiedlich. Die Form widerspricht jedoch wegen der höheren Zeitauflösung nicht den Ergebnissen von Gianturco. Unten: Die wenigen Messpunkte bei der Analyse mit PTR-MS-Technik deuten auch einen parabelförmigen Anstieg des Signals an. Der anschließende Signalabfall wurde hier nicht mehr detektiert.

Für Furfurylalkohol (98 m/z) beschreibt Gianturco einen sehr charakteristischen Verlauf. Das Signal von Furfurylalkohol steigt demnach zu längerer Röstdauer hin parabelförmig an. Bei einer Röstdauer, die leicht über dem Röstzeitpunkt für dunkel gerösteten Kaffee liegt, besitzt das Signal ein deutliches Maximum und fällt anschließend steil ab. Furfurylalkohol kann online vor allem mittels SPI-TOFMS bei 118 nm und mittels PTR-MS detektiert werden. Beide Verfahren bestätigen den Anstieg über die gesamte, kommerzielle Röstzeit. Die SPI-TOMS Messungen zeigen ein deutliches Maximum und einen anschließenden starken Abfall. Auf Grund der stark unterschiedlichen Anzahl an Datenpunkten bei Gianturco und den SPI-TOFMS Messungen ergibt sich jeweils eine andere Form des Maximums und den anschließenden Signalarückgang. Die Verläufe stimmen jedoch insgesamt sehr gut überein. Gianturco zeigt in seiner Publikation außerdem den Signalverlauf von 5-Methylfurfural (110 m/z). Die Massenspur 110 m/z ist zwar auch in allen Online-Analyseverfahren belegt, doch die Verlaufsform differiert stark von der bei Gianturco gezeigten. Da 5-Methylfurfural im Gegensatz zu den Benzoldiolen in den Bohnen in vergleichsweise geringen Mengen (Literaturangaben schwanken zwischen 0,9ppm und 220ppm, während die Benzoldiole bei über 1000ppm liegen) gefunden wurden und die spektroskopischen Eigenschaften von Benzoldiol einen viel höheren Ionisationswirkungsquerschnitt erwarten lassen, ist davon auszugehen, dass der Beitrag von 5-Methylfurfural zum Signal der Massenspur 110 m/z vernachlässigbar klein ist. Deshalb kann keine Übereinstimmung zu Gianturco's Signalverlauf von 5-Methylfurfural erwartet werden. Lediglich bei den SPI-TOFMS Verläufen könnte eine zeitlich versetzte Überlagerung zweier Substanzen vorliegen. Der erste Teil des Signalverlaufs (bis etwa 700s Röstdauer) lässt sich dabei mit dem von Gianturco dargestellten Signalverlauf in Einklang bringen. Eine definitive Aussage über den Grad der Übereinstimmung ist jedoch nicht möglich. Mayer zeigt in seinen Daten, dass die Konzentration von Guajakol (124 m/z) von Röstgrad zu Röstgrad weiter zunimmt. Diese Erkenntnis bestätigen auch die Online-Messungen mittels REMPI-TOFMS und SPI-TOFMS. Gleiches gilt auch für die phenolische Substanz 4-Vinylguajakol (150 m/z), die nur mittels REMPI-TOFMS online detektierbar ist. 4-Vinylguajakol ist als eine der wenigen Substanzen schon in der grünen Bohne vorhanden. Deshalb steigt die Konzentration von 4-Vinylguajakol im Röstgas schon sehr früh an. Zusätzlich wird es während des Röstprozesses über Maillard-Reaktionen aus Chlorogensäure (siehe Kapitel 5.1) neu gebildet. Die zeitlich nahe beieinander liegenden Anstiege von Phenol und Guajakol, was sich sowohl in den REMPI-TOFMS- als auch in den SPI-TOFMS-Zeit-Intensitäts-Verläufen bestätigen lässt, könnten im analogen Ursprung dieser Verbindungen aus den entsprechenden Chlorogensäuren begründet liegen. Auch das 4-Vinylguajakol zeigt im gleichen Zeitbereich einen nochmaligen deutlichen Anstieg, was auf eine zusätzliche Bildung dieser Substanz aus der Trans-Ferulasäure hindeutet.

Bei dieser Betrachtung muss jedoch berücksichtigt werden, dass sowohl Mayer als auch Gianturco den Gehalt der jeweiligen Substanz in der Bohne bestimmten, während die Online-Methoden den Gehalt im austretenden Röstgas widerspiegeln (Headspace-Messungen). Hierbei können sowohl zeitliche Unterschiede zwischen dem Entstehen in der Bohne und dem Austreten aus der Bohenschale als auch quantitative Unterschiede versteckt sein, da nicht alle Substanzen in gleicher Weise durch die Bohenschale diffundieren können.

### 6.3 Messung an industriellen Röstanlagen

Nach den erfolgreichen Versuchen am Probenröster, sollte als Abschluss dieser Arbeit die Übertragbarkeit der bisher gewonnenen Ergebnisse auf industrielle Röstanlagen überprüft werden. Ziel ist es, die Verwertbarkeit der Signale für eine automatisierte Prozessführung (Röstprozesskontrolle und –steuerung) aufzuzeigen.

Da der Röstverlauf stark an den jeweils verwendeten Röstertyp (Chargenröster, kontinuierlich arbeitende Röster, Schnellröster, ...; siehe auch Kapitel 2.3.4) gekoppelt ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit gezielt die Übertragbarkeit auf industrielle Trommelröster untersucht. Trommelröster zählen zum einen zu den ältesten Röstertypen, die nach wie vor in Großröstereien in großer Stückzahl zur Anwendung kommen. Zum anderen ist die Röstdauer in konventionellen Trommelröstern ähnlich lange wie in den vorher vorgestellten Versuchen. Deshalb sollten die Ergebnisse am ehesten vergleichbar sein. Der Großteil aller vorherigen Versuche (siehe Kapitel 6.2) wurde mit einem Proben-Trommelröster in chargenweiser Röstung durchgeführt.

Die in diesem Kapitel diskutierten Untersuchungen fanden in Zusammenarbeit mit der Entwicklungsabteilung der PROBAT Werke Emmerich an deren Röstern statt. Hierbei standen zwei kommerzielle Industrieröster (siehe auch Kapitel 2.3.6) zur Verfügung - zum einen ein älterer Trommelröster UN15 (15 kg pro Charge) und zum anderen ein hoch moderner Trommelröster R1500 / 1R (1500 kg/h mit etwa 240 kg pro Charge).

Wegen der großen Mengen an Rohkaffee, die in industriellen Röstern geröstet werden, und vor allem wegen deren wirtschaftlichen Wert konnte auf die Zusammensetzung der Proben kein Einfluss genommen werden. Die hier vorgestellten Messungen wurden während kundenspezifischer Versuchsröstungen aufgezeichnet. Für eine Vielzahl der Röstungen ist die genaue Zusammensetzung des Röstguts deshalb unbekannt. Kaffeemischungen bestanden vor allem aus den Arabicas Columbia und Santos, wobei die mengenmäßige Anteile an den Mischungen Firmengeheimnis des jeweiligen Kunden ist. Einige Röstungen wurden auch mit reinem Kaffee einer Varietät (Arabica: Columbia, Santos; Robusta: Indonesia) durchgeführt. Für einen Großteil der Röstungen wurden von Probat-Mitarbeitern wichtige Kenngrößen wie Temperaturverlauf, Rohkaffeemenge und entsprechende Röstkaffeemenge, Farbwert des gemahlene Kaffeepulvers oder Restfeuchte des Kaffeepulvers bestimmt.

Es wurden ca. 50 Röstungen an dem Trommelröster UN15 und 12 Röstungen an dem großen Trommelröster R1500 analysiert. Teilweise konnten Röstungen parallel mit zwei Analysegeräten (z.B. REMPI-TOFMS und SPI-TOFMS / REMPI-TOFMS mit verschiedenen Ionisationswellenlängen / REMPI-TOFMS und PTR-MS) aufgezeichnet werden. Für die laserbasierten Ionisationsmethoden (REMPI bzw. SPI) kamen verschiedene Ionisationswellenlängen (266 nm, 247 nm, 242 nm, 241 nm, 240 nm und 118 nm) zur Anwendung.

Wegen der großen Vielfalt der Messungen können hier nur einige typische Messungen exemplarisch vorgestellt werden.

### 6.3.1 Trommelröster UN15 mit 90 kg/h Durchsatz

Der Trommelröster UN15 mit 90 kg/h bzw. 15 kg pro Charge dient – trotz seines hohen Alters – als Referenzgerät für großtechnische Röster. Mit ihm werden häufig Temperaturprogramme und Röstdauer für größere Röstertypen festgelegt. Die mit diesem Röstertyp gewonnenen Ergebnisse gelten als übertragbar auf andere Röster.

An diesem Röster konnten in einer Vielzahl von Röstungen alle im vorherigen Unterkapitel vorgestellten Ionisationsmethoden (REMPI, SPI und PTR) genutzt werden. Darüber hinaus gelang es durch Verwendung eines Farbstofflasers neue Ionisationswellenlängen anzuwenden.

Wegen des engen Zeitplans für die Versuche (Vorgabe der Kunden) konnten die Analysegeräte nicht immer optimal eingestellt bzw. bei nachlassender Empfindlichkeit nicht sofort neu justiert werden. Dies zeigt sich in den Ergebnissen dadurch, dass sowohl die Empfindlichkeit als auch die Massenauflösung über die Messungen stark variiert.

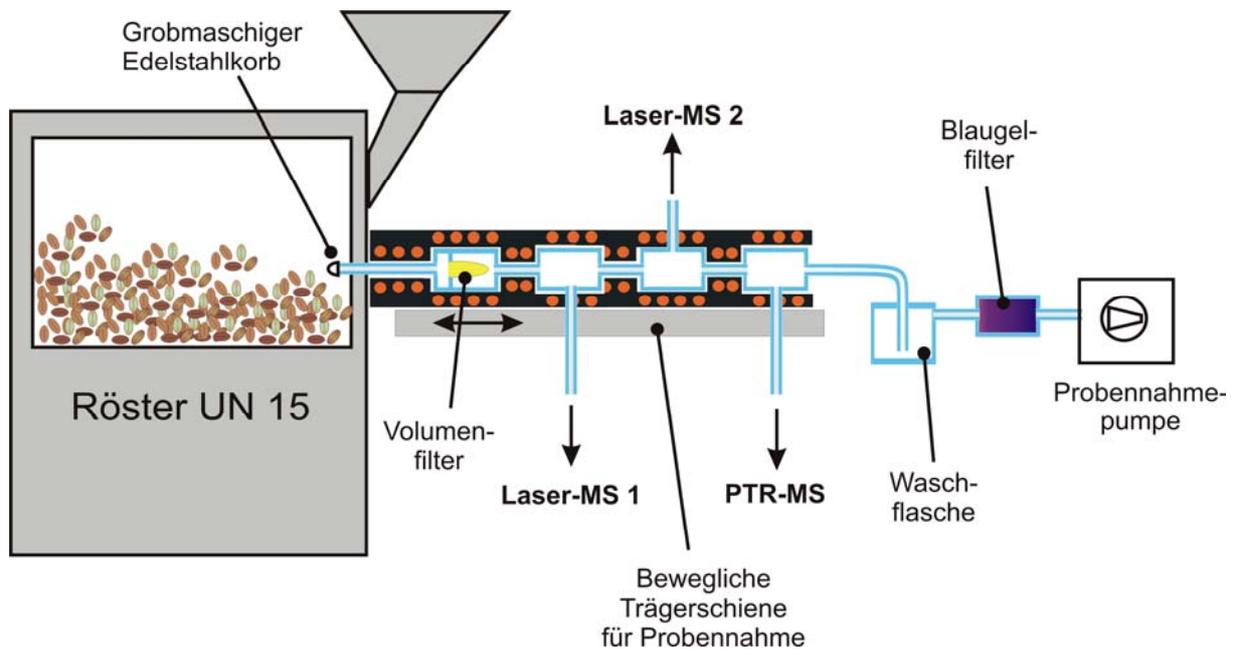


Abbildung 99: Schematische Darstellung der Probennahme am Industrie-Trommelröster UN15. Die Probennahme wurde auf einer beweglichen Trägerschiene aufgebaut, um bei Röstende das Entleeren der Trommel in das Kühlsieb nicht zu behindern. Zum Schutz der Probennahmepumpe vor Feuchtigkeit wird das Probengas in zwei Stufen (Waschflasche und Blaugel-Filter) entfeuchtet. Das Probengas wird durch einen Volumenfilter von seiner Partikelfracht gereinigt. Ein Korb aus grobmaschigem Edelstahlgeflecht an der Spitze der Probennahmelanze soll das Eindringen von Silberhäutchen in die Probennahme verhindern. Abbildung 100 zeigt Fotografien der Probennahme am Trommelröster UN15.

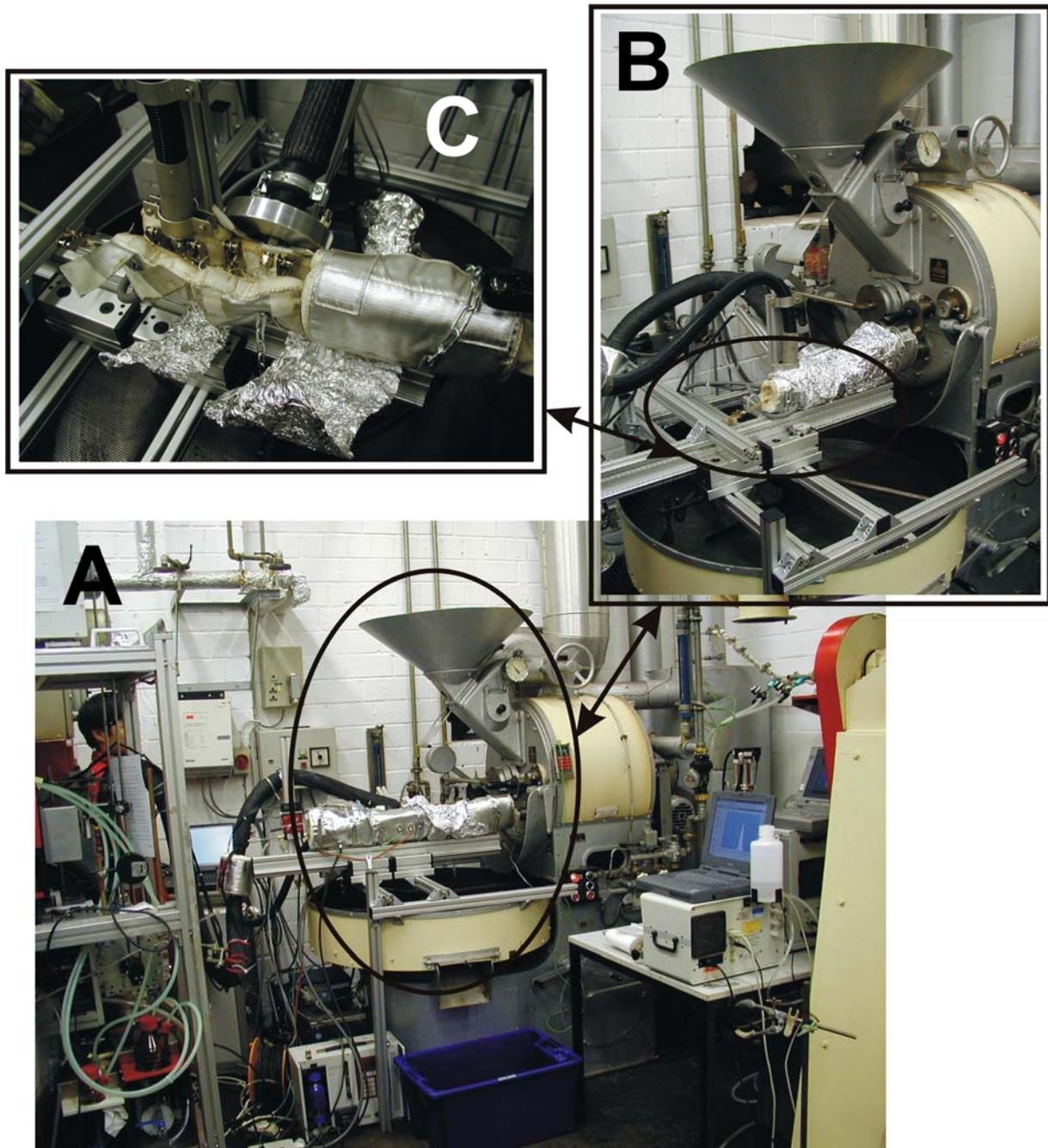


Abbildung 100: Probennahme am Trommelröster UN15. **Bild A** zeigt eine Gesamtansicht des Rösters mit auf dem Kühlsieb aufgesetzter Probennahme. Außerdem ist die beheizte Transferline (schwarzer Schlauch), das Dye-TOFMS (Gerät am linken Bildrand) und die Probennahmepumpe (auf dem Boden stehend) zu erkennen. Im **Bild B** ist die Probennahme in Betrieb festgehalten. Die Öffnung im Röster befindet sich in der Entleerungsklappe. Um die Temperatur in allen Bereichen der Probennahme möglichst konstant zu halten, beginnen die Heizmanschetten direkt an der Rösteraußenwand. Alle Übergänge zwischen den Heizmanschetten sind mit Glaswolle und zusätzlicher Aluminiumfolie umwickelt. **Bild C** veranschaulicht den Aufbau der Glasprobennahme, die auf einer Schiene verschiebbar angebracht ist und während des Betriebs von Heizmanschetten auf einer Temperatur von etwa 240 °C gehalten wird.

Die Probennahme wurde speziell an den Röster angepasst. Als einzige Zugangsöffnung stand ein kleines Loch im Bereich der Klappe, über die die Rösttrommel entleert wird, zur Verfügung (siehe Abbildung 100 B). Da das Röstgut – im Gegensatz zu den Versuchen am Probenröster – hier nicht überröstet werden durfte, musste die Probennahme nach Beendigung der Röstung schnell entfernbar sein, damit die Röstertrommel ohne Zeitverzögerung entleert werden konnte. Dafür

wurde die gesamte Probennahme auf eine Schiene (siehe Abbildung 100 B) montiert, die wiederum beweglich (in einer Achse verschiebbar) auf einem Grundgerüst (siehe Abbildung 100 A) befestigt ist. Nur so war es möglich die gesamte Probennahme-Einheit bei Röstende ohne Zeitverzögerung aus dem Röstraum zurückzuziehen, so dass das Röstgut aus der Trommel in das Kühlsieb entleert werden konnte. Die Probennahme war aus folgenden Elementen aufgebaut. Eine kurze, etwa 10 cm lange Quarzglaslanze ragt für einige Zentimeter in den Röstraum. Das vordere Ende der Lanze ist mit einem grobmaschigen Edelstahlgeflecht in Korbform verschlossen. Dadurch wird verhindert, dass Bohnenteile oder Silberhäutchen die Probennahmelanze verschließen. Die Lanze ist an einen Volumenfilter zur Feinfiltration von Schwebeteilchen aus dem Analysegas angeschlossen. Der Volumenfilter ist auf minimales Totvolumen und somit auf minimale Durchmischung (hohe Zeitauflösung) ausgelegt. Wegen der beengten Platzverhältnisse auf der Montageschiene konnte der für die Staubabscheidung vorgesehene Minizyklon (siehe Kapitel 4.1.1.3) nicht eingesetzt werden. An die Filtereinheit schließen sich die Abzweigungen zu den Analysegeräten an (siehe Abbildung 100 C). Die gesamte Probennahme von der Lanze bis zur letzten Geräteabzweigung besteht vollständig aus Glas und wird ab der Rösteraußenwand mit Hilfe von Heizmanschetten auf einer konstanten Temperatur von ca. 240 °C gehalten. Der Großteil des aus dem Röstraum abgezogenen Röstgases wird nicht analysiert. Es kühlt nach der letzten Abzweigung ab und wird vor Eintritt in die Probennahmepumpe in Feuchteabscheidern (Waschflaschen und Blaugel) entfeuchtet und gefiltert (Aktivkohlefilter).

#### *6.3.1.1 Anwendung der resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 266 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge*

Zuerst wird nachfolgend eine typische Röstung bei Analyse mittels REMPI-TOMS bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm vorgestellt. Die Messung wurde mit dem in Kapitel 3.3.2 näher beschriebenen „Dye-TOF“ unter Verwendung eines frequenzvervierfachen, festfrequenten Nd:YAG-Lasers durchgeführt. Der für diese Röstung verwendete Rohkaffee bestand aus einer unbekanntem Mischung verschiedener Arabica-Kaffees. Der Röster wurde mit einer Füllmenge von 15 kg Rohkaffee befüllt. Nach einer Röstzeit von 14 min 12 sec verließ er den Röster mit einer Restfeuchte von 2,6 % und einem Gesamtgewicht von 12,72 kg. Die Farbe wurde mit einem Probat-Farbmessgerät „Colorette 3“ mit dem Wert 86 bestimmt. Wie in Abbildung 104 graphisch dargestellt betrug die Einfülltemperatur 220 °C und die Röstendtemperatur 228 °C. Vor dem Entleeren wurde der geröstete Kaffee für 30 sec mit Wasser beaufschlagt.

Abbildung 101 zeigt ein typisches Massenspektrum von einer REMPI-TOFMS-Analyse des Röstgases bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm. Es wurde durch Mittelung über 50 Spektren (entspricht 5 sec. Röstzeit) nach einer Röstdauer von 835 sec erhalten. Der Zeitpunkt der Messung entspricht beinahe dem Röstendzeitpunkt. Zwischen der Aufnahme des Massenspektrums und dem Entleeren des Rösters wurde das Röstgut lediglich noch für ca. 30 sec. mit Wasser beaufschlagt. Es soll Aufschluss geben über Verbindungen, die mit resonanzverstärkter Mehrphotonen-Ionisation bei 266 nm in größeren, dem industriellen Röstern ähnlichen Maschinen nachgewiesen werden können. Es lassen sich nahezu alle Verbindungen, die auch schon in den

Vorversuchen (siehe Kapitel 6.1.2.2.1) und den Röstungen mit einem Probenröster (siehe Kapitel 6.2.1) detektiert wurden, wiederfinden. Die signalstärksten Verbindungen sind hierbei wiederum Phenol (94 m/z), Benzoldiol (110 m/z), Indol (117 m/z), Phenylacetaldehyd (120 m/z), Guajakol (124 m/z), 4-Vinylguajakol (150 m/z) mit seinem Fragment (135 m/z), Dimethoxystyrol (164 m/z) und Koffein (194 m/z). Außerdem können noch einige weitere Verbindungen und Fragmente mit geringerer Signalstärke detektiert werden. Für eine detailliertere Massenzuordnung sei auf Kapitel 5.3.2 und Tabelle 3 verwiesen.

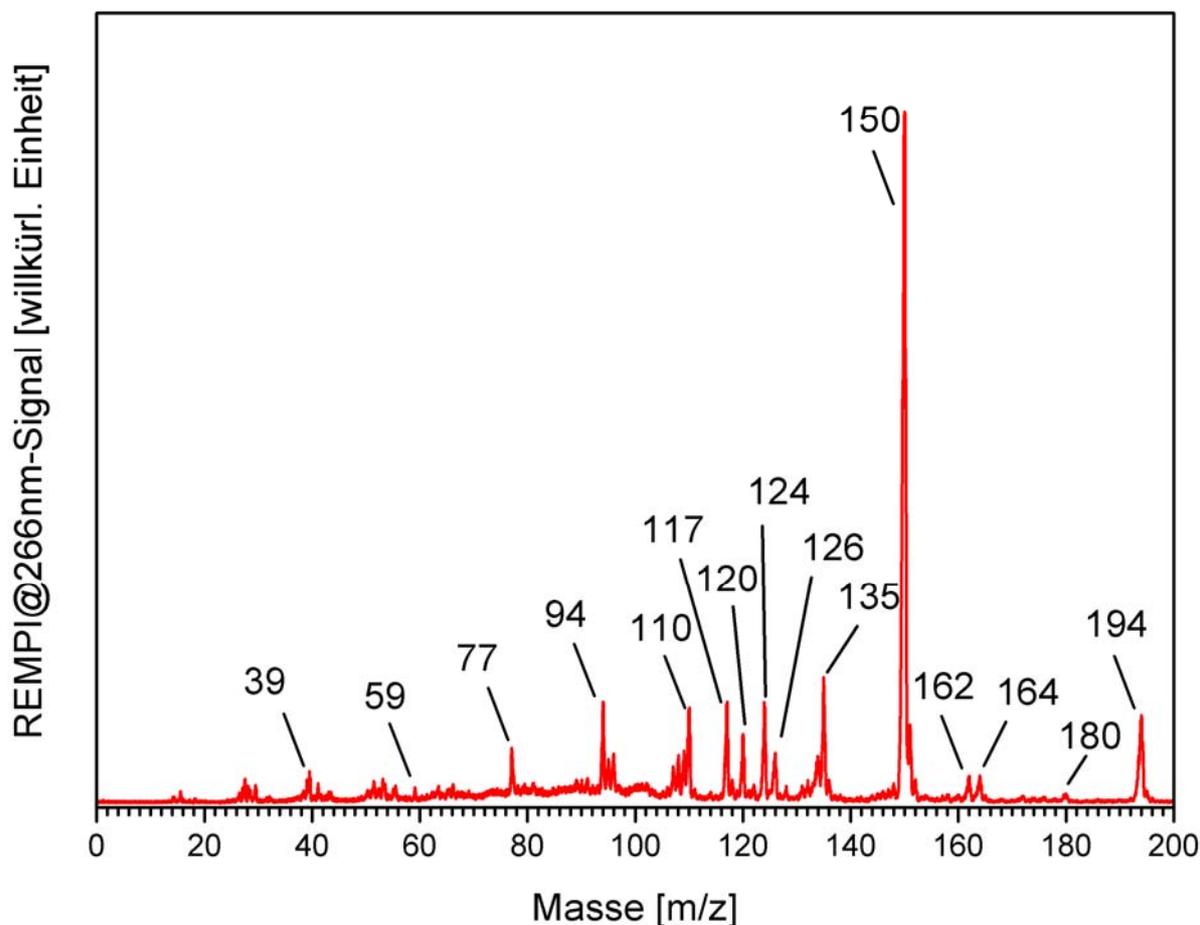


Abbildung 101: Massenspektrum einer Arabica-Kaffeemischung nach einer Röstzeit von 835 sec in einem Probat-Trommelröster UN15. Das Spektrum entstand durch Analyse des Röstgases mit einem REMPI-TOFMS mit einer Ionisationswellenlänge von 266 nm durch Mittelung über 50 Spektren.

Die bisher an Probenröstern gewonnenen Massenspektren lassen sich demnach auch an größeren Röstertypen gewinnen. Wie schon früher, ist auch bei dieser Messung das 4-Vinylguajakol-Signal das dominanteste Signal gegen Ende der Röstung. Kleinere Spitzen im Bereich von 35 m/z bis 70 m/z deuten auf einen geringen Fragmentationsgrad bei der Ionisation hin. Nur die mengenmäßig stark vertretenen Verbindungen bzw. die bei dieser Ionisationswellenlänge sehr empfindlichen Substanzen – wie z.B. 4-Vinylguajakol – erzeugen größere Fragmentationssignale.

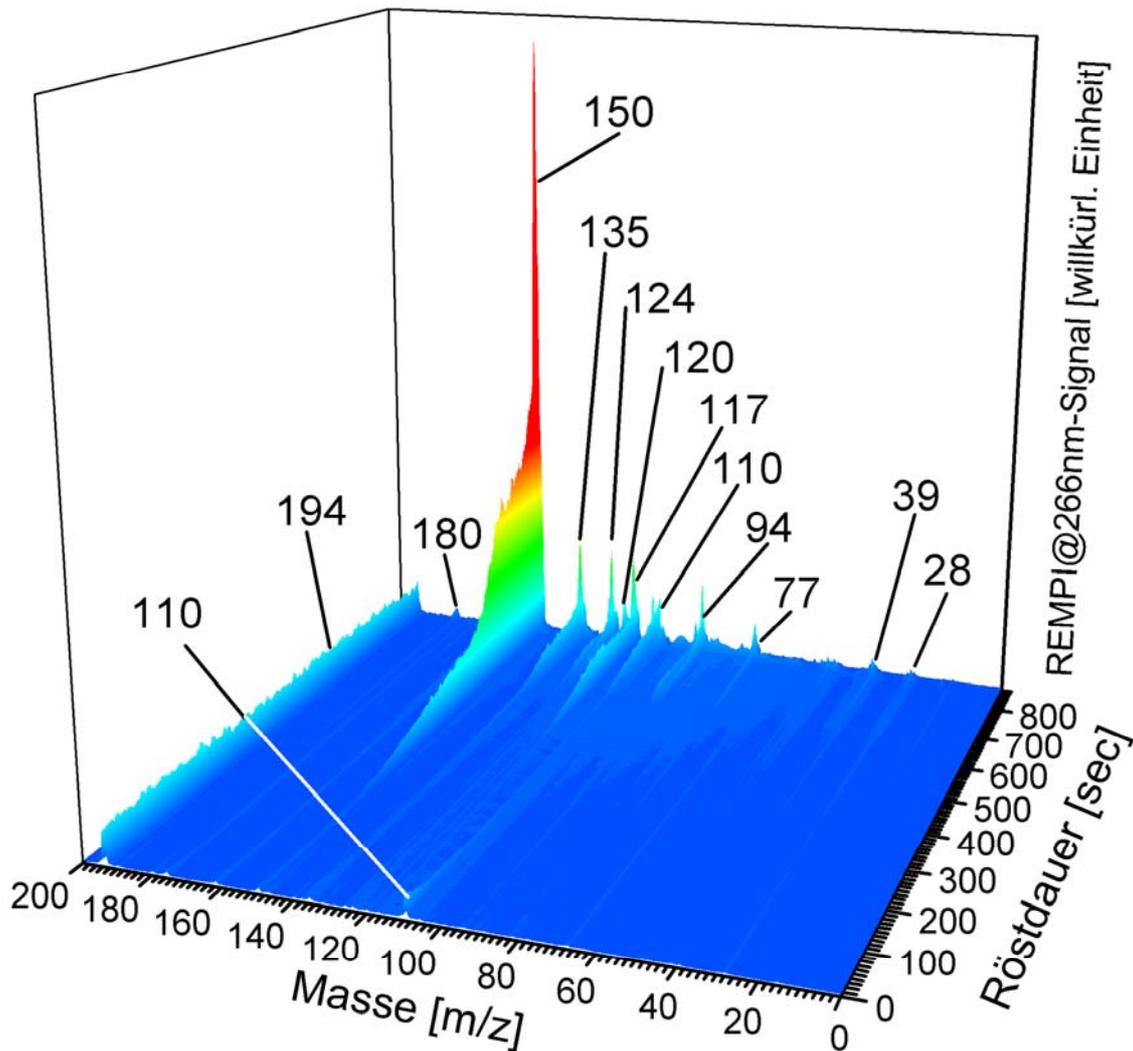


Abbildung 102: 3D-Graph einer Kaffeeröstung mit einem Trommelröster UN15. Die Röstgase wurden während der gesamten Röstdauer mit Hilfe eines REMPI-TOFMS (266 nm Ionisationswellenlänge) analysiert. Aufgetragen ist das Detektorsignal des REMPI-TOFMS (Z-Achse) gegen die Röstdauer (Y-Achse) für alle Massen zwischen 0 m/z und 200 m/z (X-Achse). Details siehe Text.

Betrachtet man die Übersichtsdarstellung der gesamten Röstung in einem 3D-Graphen (siehe Abbildung 102), so fällt auf, dass es zum Röstende nochmals zu einem äußerst starken Signalanstieg auf allen belegten Massenspuren kommt. Ein solch starker Signalanstieg gegen Ende der Röstung wurde in den bisherigen Versuchen nie beobachtet. Außerdem ist zu erkennen, dass sich das Signal auf der Massenspur 194 m/z (Koffein) während der gesamten Röstdauer im Gegensatz zu früheren Messungen (siehe z.B. Abbildung 79) kaum ändert. Dies liegt an den in Kapitel 4.1.1.2 diskutierten Schwachstellen der Heizung im Bereich des Probentransfers. Dies führt dazu, dass schwerer flüchtige und polare Verbindungen auskondensieren und sich an den Wänden der Transferkapillare ablagern können. Sie gasen anschließend kontinuierlich aus und zerstören so jegliche Zeitauflösung für die jeweilige Substanz. Ähnliches ist auch für Benzoldiol (Massenspur 110 m/z) zu erkennen. Allerdings ist dort der Effekt noch so gering, dass das Memory-Signal während der ersten Hälfte der Röstung so stark nachläßt, dass es unter die Nachweisgrenze abfällt. Anschließend steigt das

Signal gegen Röstende erneut an und formt ebenso wie die Signale auf allen anderen Massenspuren den charakteristischen „Endpeak“. Insgesamt ähnelt die dreidimensionale Übersichtsdarstellung jedoch den schon bekannten 3D-Plots der Versuche am Probenröster. Auch hier konnte bestätigt werden, dass einige Verbindungen (z.B. 4-Vinylguajakol oder Indol) sehr früh im Röstverlauf nachweisbar sind, während andere Substanzen erst gegen Röstende im Röstgas detektiert werden können.

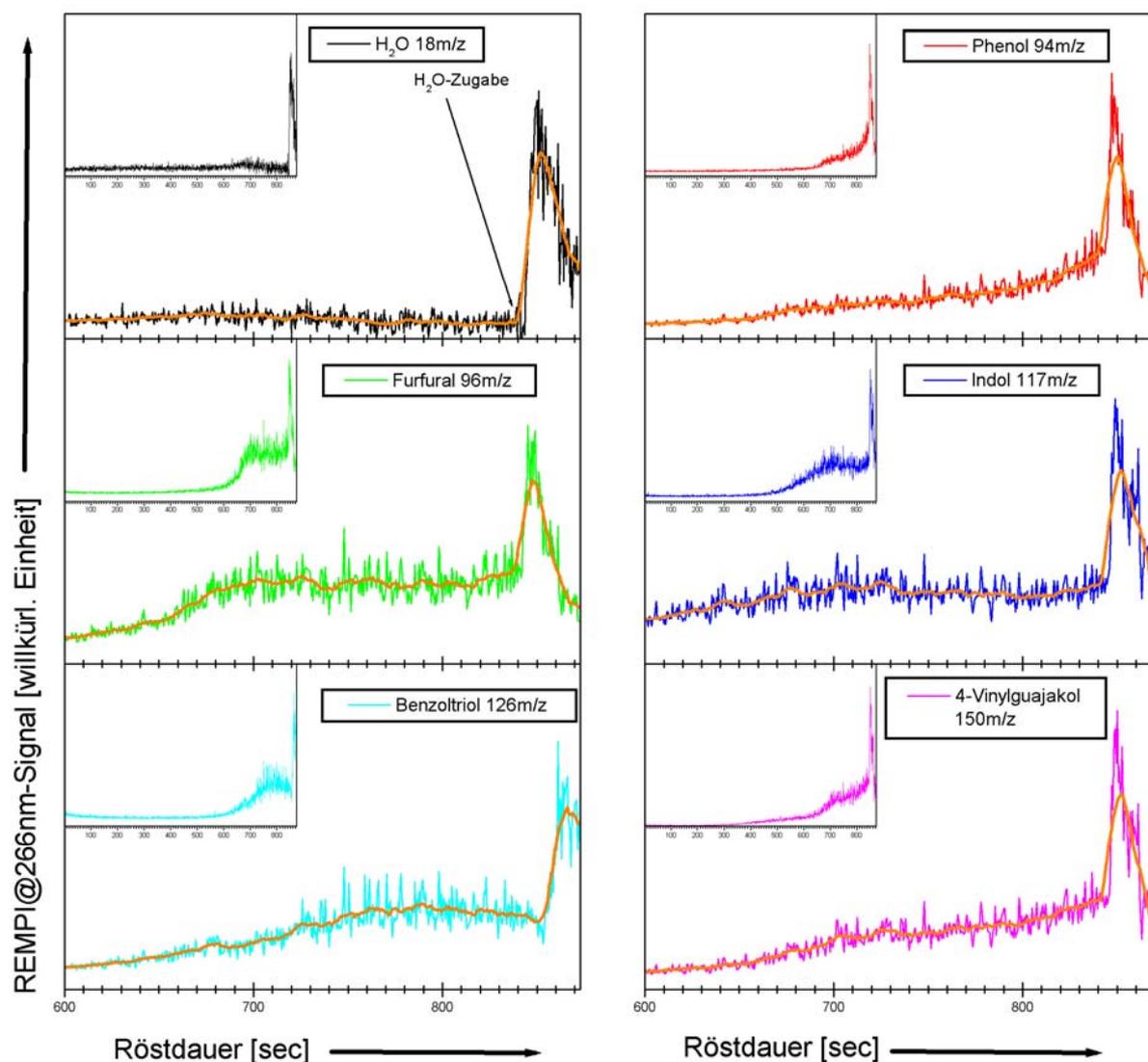


Abbildung 103: Zeit-Intensitäts-Diagramm ausgewählter Verbindungen bei Analyse von Röstgasen mit REMPI@266 nm-TOFMS. Die kleinen Insets zeigen jeweils den Signalverlauf über die gesamte Röstdauer, während im Hauptfenster der Signalverlauf gegen Röstende dargestellt ist. Es fällt auf, dass die starke Signalüberhöhung bei Röstende mit dem Signal der Massenspur 18 m/z ( $\text{H}_2\text{O}$ ) korreliert. Die Signalüberhöhung wird demnach durch die Beaufschlagung des Röstguts mit Wasser ausgelöst. Die dickere orange Linie gibt den groben Kurvenverlauf durch gleitende Mittelung über 20 Einzelmesspunkte wieder.

Aufklärung über die Ursache dieses „Endpeaks“ gab die genaue Prüfung der Ereignisse kurz vor und während des Auftretens dieser Signalüberhöhung. Der Beginn der Signalüberhöhung fällt genau mit dem Beginn der Wasserzugabe, die das Röstgut rasch abkühlen und die Restfeuchte regulieren soll (siehe auch Kapitel 2.3.2.4), zusammen. Dies bestätigt sich auch durch

Gegenüberstellung des zeitlichen Signalverlaufs der Massenspur 18 m/z ( $\text{H}_2\text{O}$ ) mit dem Signalverlauf anderer charakteristischer Verbindungen (Abbildung 103). Die kleinen Insets in Abbildung 103 zeigen jeweils den Signalverlauf während der gesamten Röstung. Die Hauptfenster geben die Details des zeitlichen Signalverlaufs zum Röstende wieder.

Über die gesamte Röstzeit betrachtet, ergibt sich für die Massenspur von  $\text{H}_2\text{O}$  (18 m/z) folgendes Bild: Das äußerst geringen Signal von  $\text{H}_2\text{O}$  zu Beginn der Röstung steigt in der ersten Rösthälfte leicht an. In dieser Zeit werden die Bohnen nach und nach erwärmt und gleichzeitig auch getrocknet. Der dabei entstehende Wasserdampf, der mit dem Röstgas austritt, erhöht das Signal geringfügig. In der zweiten Hälfte der Röstung nimmt das Signal nach Überschreiten eines flachen Maximums wieder ab – der Trocknungsprozess ist nun abgeschlossen. Gleichzeitig ist ein vermehrtes Signalrauschen festzustellen. Die Ursache hierfür ist bisher unklar, könnte jedoch im Austritt zusätzlichen Wasserdampfs, der als Produkt der zahlreichen chemischen Reaktionen innerhalb der Bohne entsteht, beim Aufbrechen der Bohnenzellen seinen Ursprung haben. Nach einer Röstzeit von 840 sec ist ein schlagartiger Anstieg des  $\text{H}_2\text{O}$ -Signals zu sehen. Dies fällt exakt mit dem Zeitpunkt zusammen, zu dem mit der Beaufschlagung des Röstguts mit Wasser begonnen wird. Die Wasserbeaufschlagung dauerte 30 sec. Anschließend musste die Online-Analyse beendet und das Probennahmesystem zur Entleerung der Röstertrommel entfernt werden. Der steile, durch die Wasserzugabe verursachte Signalanstieg ist zeitgleich auf allen belegten Massenspuren zu erkennen. Selbst die Signale auf anderen Massenspuren, deren Grundsignal vom Rauschen kaum unterscheidbar ist, zeigen einen starken Signalanstieg zum Röstende. Dieses Bild erinnert an die Vorgänge, die bei ersten Aufbrühversuchen (siehe Kapitel 6.1.2.1 und im Speziellen Abbildung 73) gefunden wurden. Bei der Kaffeezubereitung wie auch bei der Beaufschlagung des Röstguts mit Wasser kommt es zur Dampfdestillation und dementsprechend zu einer eruptionsartigen Freisetzung großer Mengen an flüchtigen Aromastoffen. Im Falle der Wasserzugabe kommt das kalte Wasser mit der heißen Oberfläche des Röstguts und der Rösttrommel in Berührung. Dabei verdampft das Wasser schlagartig. Der entstehende Wasserdampf kann nun aus den benachbarten Bohnen große Mengen flüchtiger Verbindungen freisetzen. Gleichzeitig werden die Bohnen auch gekühlt und der Röstprozess wird gestoppt. Als Nebeneffekt kann der Feuchtegehalt der Bohnen auf das gewünschte Maß (gesetzliche Vorgabe: max. 5 % Restfeuchte) angehoben werden.

Am Rande sei noch erwähnt, dass die Freisetzung von größeren Mengen flüchtiger Verbindungen nicht zeitgleich auf allen Massenspuren beginnt. Bei genauerem Studium der Abbildung 103 fällt auf, dass das Signal Benzoltriol 126 m/z auf die Wasserzugabe mit einer Verzögerung von etwa 10 - 15 sec mit der Signalüberhöhung reagiert. In der Anfangsphase der Wasserbeaufschlagung ist sogar ein Absinken des Signals zu beobachten. Dieses Verhalten lässt sich auch in anderen Messungen bestätigen.

Abbildung 104 zeigt den Temperaturverlauf zweier Messstellen innerhalb des Rösters während der oben diskutierten Röstung. Die grüne Linie gibt hierbei den Temperaturverlauf in der Röstertrommel bzw. des Röstguts wieder. Die rote Kurve zeigt die Temperaturschwankungen in

der Rösterabluft. Zum Zeitpunkt 0 sec wird das Röstgut in die Röstertrommel eingefüllt. Darauf hin sinkt die Temperatur im Röster innerhalb von einer Minute von 220 °C (Einfülltemperatur) auf 75 °C ab. Gleiches Verhalten ist auch in der Röstabluft zu finden. In den nachfolgenden 13 Minuten steigt die Temperatur des Röstguts kontinuierlich auf die Endtemperatur von 228 °C. Etwa zwei Minuten vor Entleeren der Trommel wird die Heizleistung reduziert. Anschließend findet die Wasseraufgabe statt. Nach 850 sec Röstzeit wird der geröstete Kaffee aus der Trommel in das Kühlsieb entleert. Danach wird der Röster wieder auf die Einfülltemperatur von 220 °C aufgeheizt und die nächste Charge geröstet. Die typische Pause zwischen zwei Röstzyklen beträgt zwischen einer und drei Minuten. Nur diese kurze Zeitspanne stand der Probennahme zur Verfügung, um sich zu regenerieren und evtl. Memory-Effekte abzubauen.

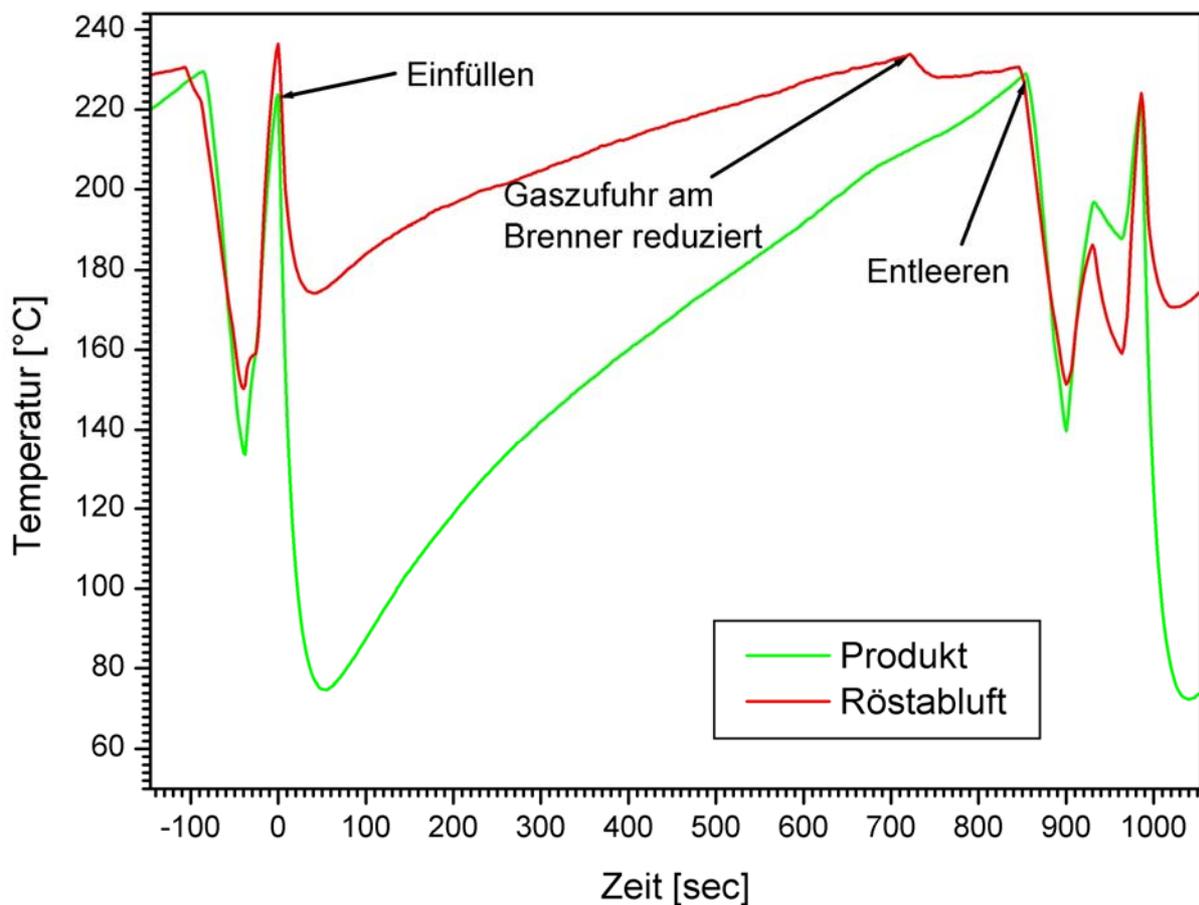


Abbildung 104: Temperaturverlauf während der oben diskutierten Röstung. Die Einfülltemperatur beträgt 220 °C. Die Röstendtemperatur 228 °C, die Röstdauer 14 min 12 sec. Zwischen zwei Röstungen entstand eine typische Pausendauer von ein bis drei Minuten.

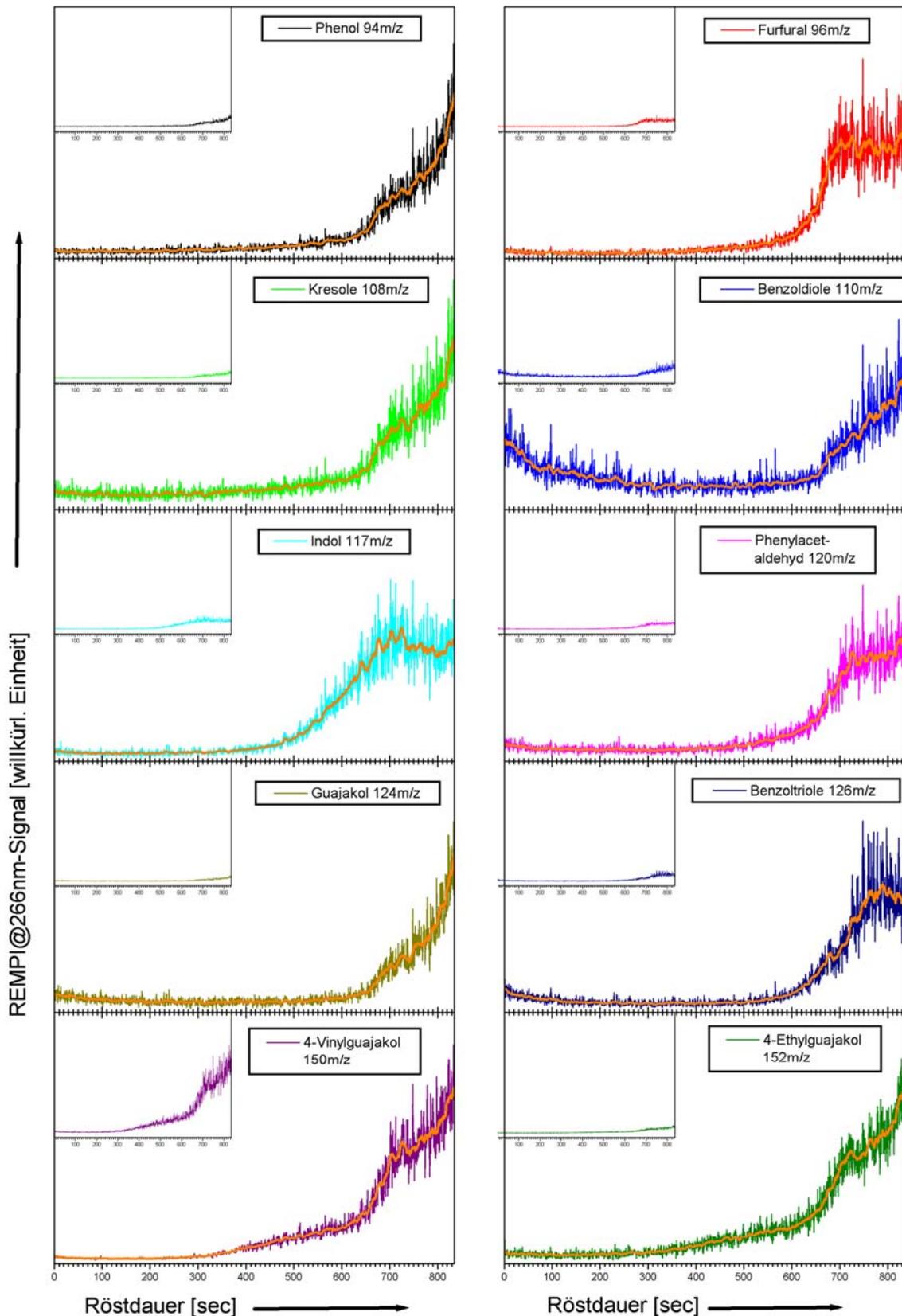


Abbildung 105: Zeit-Intensitäts-Verlauf ausgewählter Verbindungen bei der Röstung einer Arabica-Mischung auf einem Probat UN15 Trommelröster. Die Röstgase wurden mittels REMPI-TOFMS bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm analysiert. Alle Insets besitzen für beide Achsen den selben Wertebereich, so dass die Signalverhältnisse einzelner Verbindungen zueinander verglichen werden können. 4-Vinylguajakol weist das mit Abstand stärkste Signal auf. Die Wasserzugabe findet erst bei etwa 840 sec statt und ist hier nicht dargestellt. Die dickere orange Linie gibt den groben Kurvenverlauf nach gleitender Mittelung über 20 Einzelwerte wieder.

In Abbildung 105 werden nochmals Zeit-Intensitäts-Verläufe für ausgewählte Verbindungen vorgestellt. Im Gegensatz zu der Darstellung in Abbildung 103 geben die kleinen Insets hier die Signalverhältnisse der Verbindungen zueinander wieder. Dazu wurde die Detektorsignalachse (Y-Achse) für alle Verbindungen im gleichen Maßstab dargestellt. Das Hauptfenster jeder Verbindung verdeutlicht den detaillierten Signalverlauf über die Röstzeit.

Um die Zeitverläufe mit früheren Ergebnissen besser vergleichen zu können, wurde die dargestellte Röstdauer auf 835 sec verkürzt, so dass die Beaufschlagung mit Wasser, die die oben diskutierte starke Freisetzung von flüchtigen Verbindungen verursacht, nicht weiter berücksichtigt ist.

Vergleicht man nun die Zeit-Intensitäts-Verläufe dieser Röstung mit denen einer Röstung am Probenröster BRZ2 (siehe Abbildung 83 und Abbildung 85), so fällt auf, dass bei ähnlichen Röstzeiten der Zeitpunkt des ersten Signalanstiegs für alle Verbindungen versetzt ist. Dies kann auf die geringe Restfeuchte des Rohkaffees, der für die Versuche am Probenröster verwendet wurde, zurückgeführt werden. Eine geringere Restfeuchte im Rohkaffee führt dazu, dass der Trocknungsprozess in der Anfangsphase des Röstvorgangs schneller abgeschlossen und das Röstgut schneller erwärmt werden kann. Deshalb kann die zur Aktivierung chemischer Reaktionen notwendige Temperatur schneller erreicht werden. In ähnlicher Weise können sich auch die unterschiedliche Bohnenmenge, die erwärmt werden muss, die Heizleistung des Rösters und die thermische Masse des Rösters auf die Temperaturverhältnisse im Röstgut und damit auf den Zeitpunkt der ersten Freisetzung flüchtiger Aromaverbindungen auswirken. Bei Vergleich des Zeitpunkts des ersten Signalanstiegs von Verbindungen wie 4-Vinylguajakol oder Indol, die schon in früheren Messungen einen frühen Signalanstieg zeigten, mit dem Temperaturverlauf des Röstguts in Abbildung 104, zeigt sich, dass erste Signale ab einer Temperatur von etwa 160 °C (entspricht einer Röstzeit von etwa 500 sec und dem Anstieg des Indolsignals) detektierbar sind. Dies deckt sich mit den Aussagen in Kapitel 2.3.3 (siehe auch Abbildung 14), dass bei etwa 150 °C der Übergang von der endothermen zur exothermen Phase der Röstung stattfindet. Erst in der exothermen Phase findet die Bildung der flüchtigen Aromastoffe statt. Ansonsten widersprechen die neuen Zeit-Intensitäts-Verläufe den Erkenntnissen vom Probenröster nicht. Da die hier vorgestellte Röstung nach Erreichen eines für die kommerzielle Röstung üblichen Farbwerts beendet wurde, dürfen die Verläufe auch nur mit einem Teilausschnitt der früheren Verläufe, die auch das Verhalten bei starker Überröstung darstellen, verglichen werden. Dann ergibt sich, dass z.B. Phenol (94 m/z) einen kontinuierlichen Anstieg in beiden Röstungen aufweist. Das Furanderivat Furfural (96 m/z) zeigt in beiden Röstungen ein Signalplateau, das nach schnellem, steilen Anstieg erreicht wird. Ebenso wie in der Messung am Probenröster BRZ2 steigt das Signal von Indol (117 m/z) auch in der aktuellen Messung früh und schnell an, bildet anschließend ein nur wenig ausgeprägtes Maximum um dann kurzzeitig leicht abzufallen. Im weiteren Verlauf, der nur in der Messung am BRZ2-Röster aufgezeichnet wurde, kommt es dann wieder zu einem weiteren Signalanstieg. Ähnlich wie Phenol (94 m/z) steigt auch das Signal von Guajakol (124 m/z) in beiden Röstungen über die gesamte Röstdauer an. 4-Vinylguajakol (150 m/z), das auch schon im Rohkaffee vorhanden ist, zeigt auch in der aktuellen Messung, dass es als erste Verbindung im

Röstverlauf in größeren Mengen nachweisbar ist. Die Form des Anstiegs differiert allerdings im Vergleich zu früheren Messungen ein wenig. Während es in der Röstung am Probenröster einen zwar frühen aber eher stufenartigen Anstieg hatte, verläuft der Anstieg in der aktuellen Röstung anfangs sehr linear und zeigt erst im späteren Verlauf (ab etwa 650 sec Röstdauer) einen steilen, stufenartigen Anstieg. Bei Berücksichtigung des unterschiedlichen Röstgrades der beiden verglichenen Röstungen und der unterschiedlichen Rohkaffees lässt sich jedoch festhalten, dass eine gute Übereinstimmung der Zeit-Intensitäts-Verläufe für beide Röstertypen gegeben ist.

### *6.3.1.2 Anwendung der resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit abstimmbarer Laserquelle*

Erstmals in diesem Projekt wurden die Vorteile des Dye-TOFMS (siehe Kapitel 3.3.2), das mit seinem Farbstofflaser eine abstimmbare Laserquelle besitzt, ausgenutzt. Der Farbstofflaser wurde mit Coumarin 102 betrieben. Da im Rahmen dieser Arbeit keine spektroskopischen Untersuchungen an kaffeearomarelevanten Verbindungen vorgenommen werden konnten (und so keine besonders zu bevorzugende Laserwellenlänge bekannt war), wurde mit 240,00 nm das frequenzverdoppelte Konversionsmaximum des Laserfarbstoffs Coumarin 102 als Ionisationswellenlänge für die ersten Versuche gewählt. Im weiteren Verlauf wurden auch Röstungen (sowohl von reinen Arabicas und reinen Robusta als auch von Arabica-Mischungen) mit verschiedenen anderen Wellenlängen im Bereich von 240 nm bis 248 nm verfolgt. Mit dem verwendeten Farbstoff lassen sich bei 355 nm als Pumpwellenlänge und Frequenzverdopplung Wellenlängen im Bereich von etwa 230 nm bis etwa 265 nm erzeugen.

Für die nachfolgend exemplarisch vorgestellte Röstung wurde eine Arabica-Mischung mit einem hohen Anteil an Columbia-Kaffee verwendet. Die Chargengröße betrug wiederum 15 kg. Die Gesamtröstzeit belief sich auf 985 sec. Der Farbwert einer gemahlene Kaffeeprobe wurde mit dem Farbmessgerät Colorette 3 auf den Wert 90 bestimmt. Die Restfeuchte der Bohnen betrug 0,9 %.

Das obere Massenspektrum (Mittelung über 25 Messungen / 2,5 sec Röstzeit) in Abbildung 106 gibt die Signalverhältnisse nach einer Röstzeit von 300 sec. wieder. Zu diesem Zeitpunkt sind die Bohnen noch nicht weit genug erwärmt, als dass schon flüchtige Verbindungen in größerem Maße entstehen könnten. Die wenigen erkennbaren Signale im unteren Massenbereich werden durch Elektronenstoß (siehe Kapitel 3.1.3) und teils anschließender Fragmentation erzeugt. Es handelt sich dabei um Wasserstoff (1 m/z), atomaren Stickstoff (14 m/z), atomaren Sauerstoff (16 m/z), Wasser (18 m/z), molekularen Stickstoff (28 m/z) und molekularen Sauerstoff (32 m/z). Außerdem sind schon erste Anzeichen für die Freisetzung von 4-Vinylguajakol, das auch in Rohkaffee vorhanden ist, auf der Masse 150 m/z zu erkennen. Außergewöhnlich an diesem Massenspektrum ist jedoch das hohe Signal auf der Masse 178 m/z. Zum einen wurde in den bisherigen Messungen noch keine Verbindung mit der Masse 178 m/z mit größerer Signalintensität detektiert und zum anderen wurden zu einem solch frühen Zeitpunkt der Röstung bisher überhaupt keine merklichen Signale gefunden.

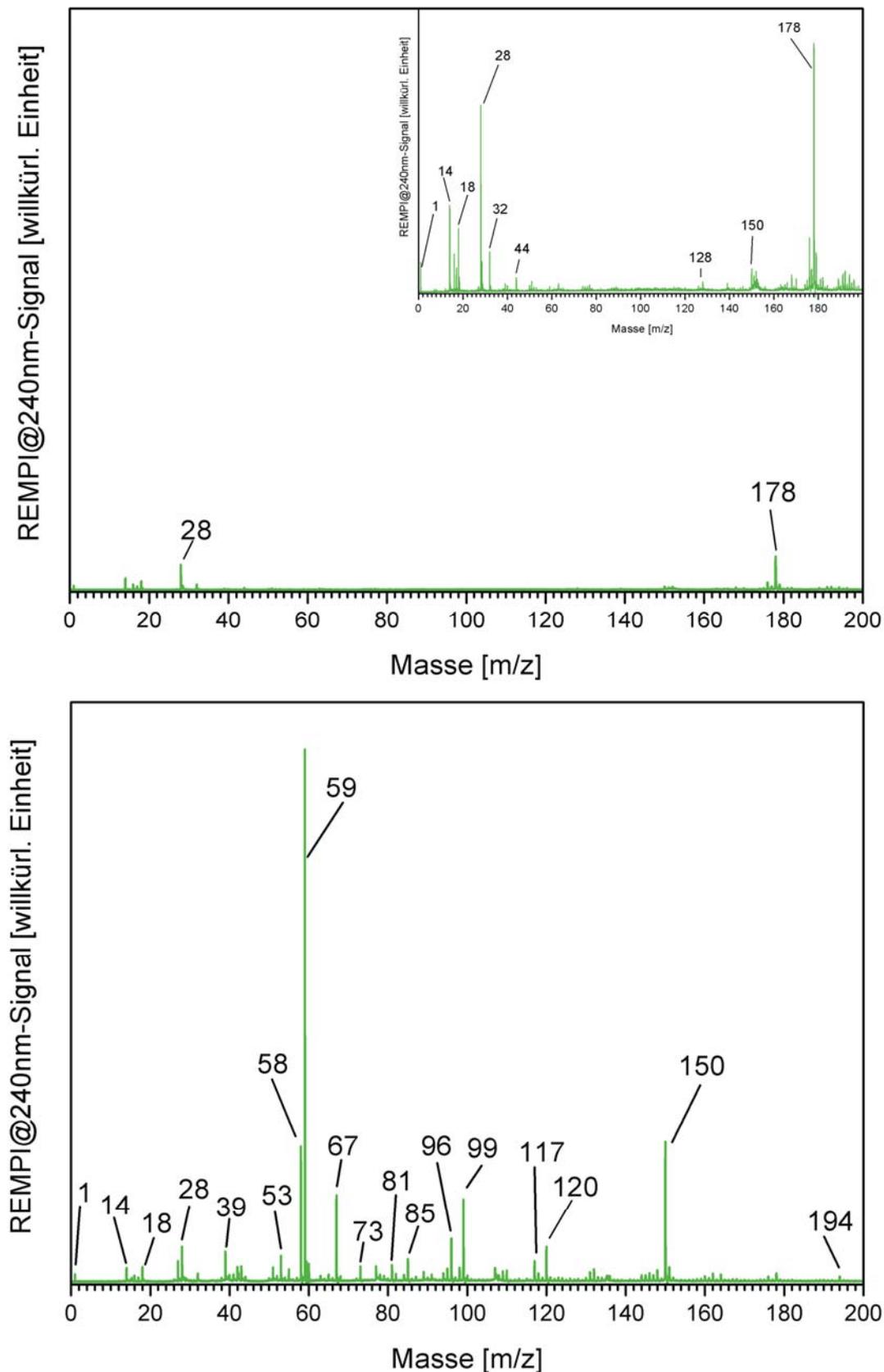


Abbildung 106: Massenspektrum einer Arabica-Mischung. Die Röstgase wurden dazu mit einem REMPI-TOFMS bei einer Ionisationswellenlänge von 240,00 nm analysiert. Oben: Massenspektrum nach einer Röstzeit von 300 sec. Das Hauptfenster besitzt die gleiche Signalauflösung (Wertebereich der Y-Achse) wie das untere Massenspektrum. Das Inset zeigt die vergrößerte Darstellung des Hauptfensters. Unten: Massenspektrum nach einer Röstzeit von 970 sec. Details siehe Text.

Das untere Massenspektrum (Mittelung über 50 Messungen / 5 sec Röstzeit) in Abbildung 106 entstand während der selben Röstung nach einer Röstzeit von 970 sec. Durch Optimierung der Geräteparameter konnte gegenüber den früheren Einstellungen (siehe z.B. Abbildung 101) sowohl die Empfindlichkeit als auch die Massenauflösung erheblich verbessert werden. Kurz vor Röstende sind nun neben den typischen Vertretern der Elektronenstoß-Ionisation (14 m/z, 16 m/z, 28 m/z und 32 m/z) auch andere Massen mit hohen Signalintensitäten vertreten.

Zum einen sind dies Verbindungen, die schon von anderen Ionisationswellenlängen bekannt sind – wie z.B. Phenol (94 m/z), Furfural (96 m/z), Kresol (108 m/z), Benzoldiol (110 m/z), Indol (117 m/z), Phenylacetaldehyd (120 m/z), 4-Vinylguajakol (150 m/z) und Koffein (194 m/z). Zusätzlich dazu finden sich jedoch auch andere – bisher noch nicht detektierbare Verbindungen, die teilweise höhere Signalintensitäten aufweisen als die klassischen Vertreter bei der Ionisation mit 266 nm oder 248 nm. Auf Grund von fehlenden spektroskopischen Daten lassen sich viele dieser Verbindungen jedoch nicht eindeutig zuordnen. Die Sammlung entsprechender Daten und vor allem die umfangreiche experimentelle Ermittlung müsste konsequenter Weise Teil einer (oder mehrerer) Anschlussarbeit(en) sein.

Vergleicht man in Abbildung 106 das obere mit dem unteren Massenspektrum, so stellt man bezüglich des Signals der Masse 178 m/z fest, dass es sich zum Ende der Röstung stark vermindert während viele andere Verbindungen an Intensität ansteigen. Dies kann nicht durch eine verminderte Empfindlichkeit des Detektors erklärt werden, da sich zum einen die Intensität der Elektronenstoß-Produkte nicht änderte und außerdem im Massenbereich vor 178 m/z keine größeren Peaks zur kurzzeitigen Erblindung des Detektors (Totzeit zur Detektorregeneration) geführt haben könnten. Die Signalabnahme findet demnach tatsächlich statt.

Einen guten Überblick über den Röstverlauf gibt die dreidimensionale Darstellung (Massen, Röstdauer, Signalintensität) der Röstung in Abbildung 107. Neben der Tatsache, dass die Signale der verschiedenen Massenspuren zu unterschiedlichen Zeiten ansteigen, ihr Maximum unterschiedlich stark ausgeprägt ist und es mehrere Formen des Signalanstiegs gibt, fällt auf, dass die Massenspur 178 m/z zu einem ungewöhnlich frühen Zeitpunkt ein breites und intensives Maximum aufweist und im weiteren Verlauf der Röstung wieder abnimmt. Erst durch die Beaufschlagung des Röstguts mit Wasser (am Ende der Röstung) stellt sich ein zweites Maximum ein. Zu diesem frühen Zeitpunkt des Maximums sind – außer Stickstoff 28 m/z – noch keine Signale größerer Intensität vorhanden. Selbst das Signal von 4-Vinylguajakol beginnt zum Zeitpunkt des Signalmaximums der Masse 178 m/z erst allmählich anzusteigen.

Entgegen erster Vermutungen, dass es sich um Unregelmäßigkeiten bei der Verbrennung im Gasbrenner handeln könnte, bei der größere Mengen an Anthracen / Phenanthren freigesetzt werden, konnte dieser charakteristische Signalverlauf (teils mit weniger ausgeprägten Maximum) in mehreren Röstungen, bei denen 240 nm-Laserlicht (oder benachbarte Wellenlängen) als Ionisationsquelle verwendet wurde, gefunden werden.

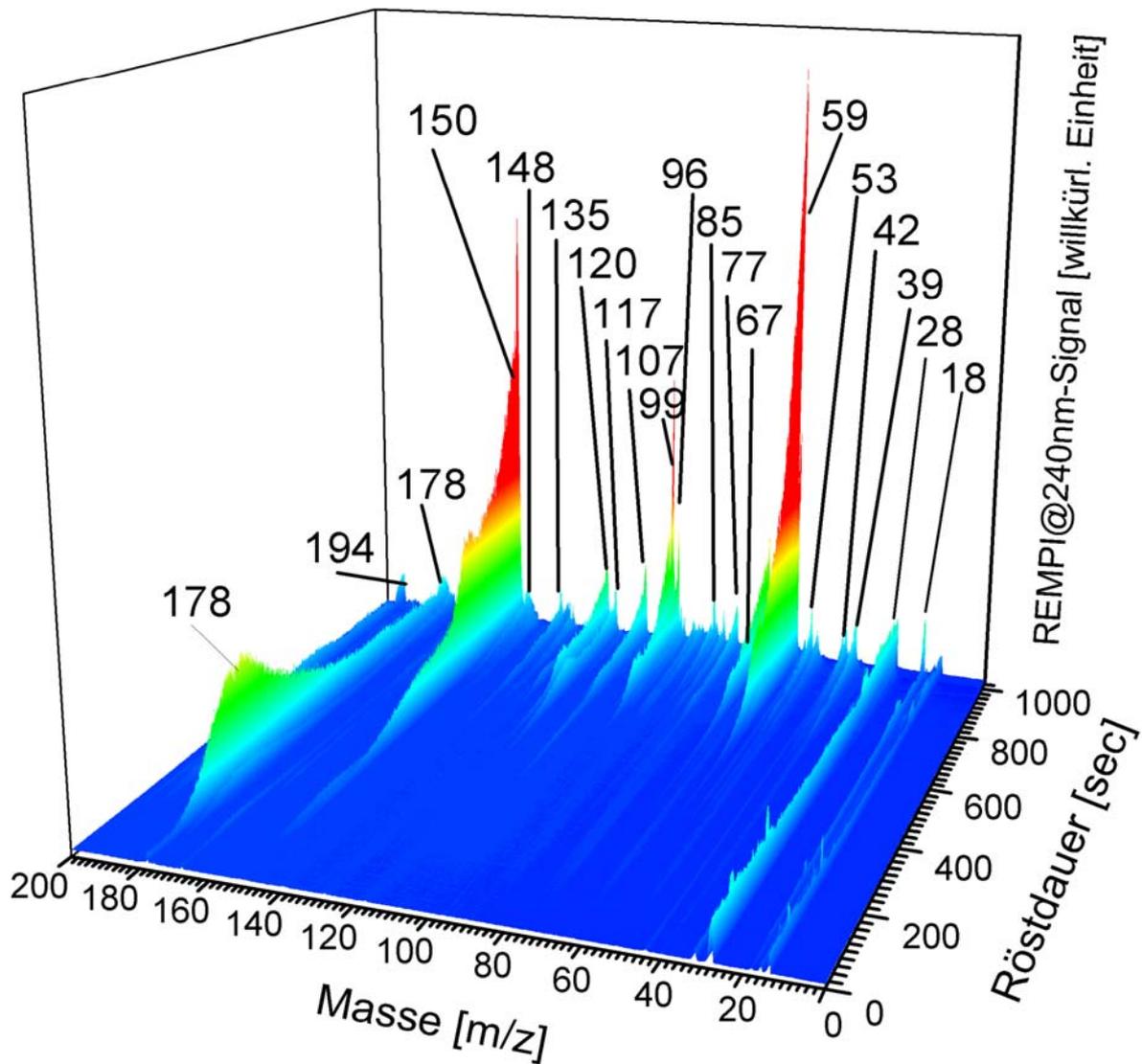


Abbildung 107: Dreidimensionale Darstellung (Masse, Röstdauer, Signalintensität) des Röstverlaufs von 15 kg Arabica-Kaffee. Die Daten wurden durch Online-Analyse des Röstgases mit REMPI-TOFMS bei einer Ionisationswellenlänge von 240,00 nm erzeugt. Auffällig an diesen Daten ist das frühe Maximum auf der Massenspur 178 m/z. Die näheren Umstände, die dazu führen und die Verbindung, die hier detektiert wird, bedürfen noch weitergehender Analyse.

Zur detaillierteren Analyse einzelner Signalverläufe enthalten Abbildung 108 und Abbildung 109 Zeit-Intensitäts-Verläufe ausgewählter Massenspuren. Abbildung 108 beschäftigt sich dabei mit starken Signalen und mehrmals – auch auf nicht vorgestellten Massenspuren mit kleinerem Signal – vorkommenden Verlaufsformen. Abbildung 109 dagegen hat außergewöhnliche Verläufe, die nicht zu den bisher bekannten Verlaufsformen ähnlich sind, zum Inhalt. Bei den meisten dieser außergewöhnlichen Verläufe handelt es sich um sehr kleine Signale. Deshalb wurde in den jeweiligen Verläufen eine weitere Kurve dargestellt, die die eingestellte Empfindlichkeit der Datenerfassungskarte wiedergibt. Die Änderung der Messempfindlichkeit kann zum einen bei sehr kleinen Signalen zu Sprüngen im Signalverlauf führen. Zum anderen verändert sich dadurch die Signalauflösung. Während bei höchster Empfindlichkeit (kleinster Messbereich) Signalunterschiede

von 0,2mV noch aufgelöst werden können, sind es bei der kleinsten Empfindlichkeitsstufe (größter Messbereich) gerade mal noch 20mV. Dies führt zum sog. Bitrauschen.

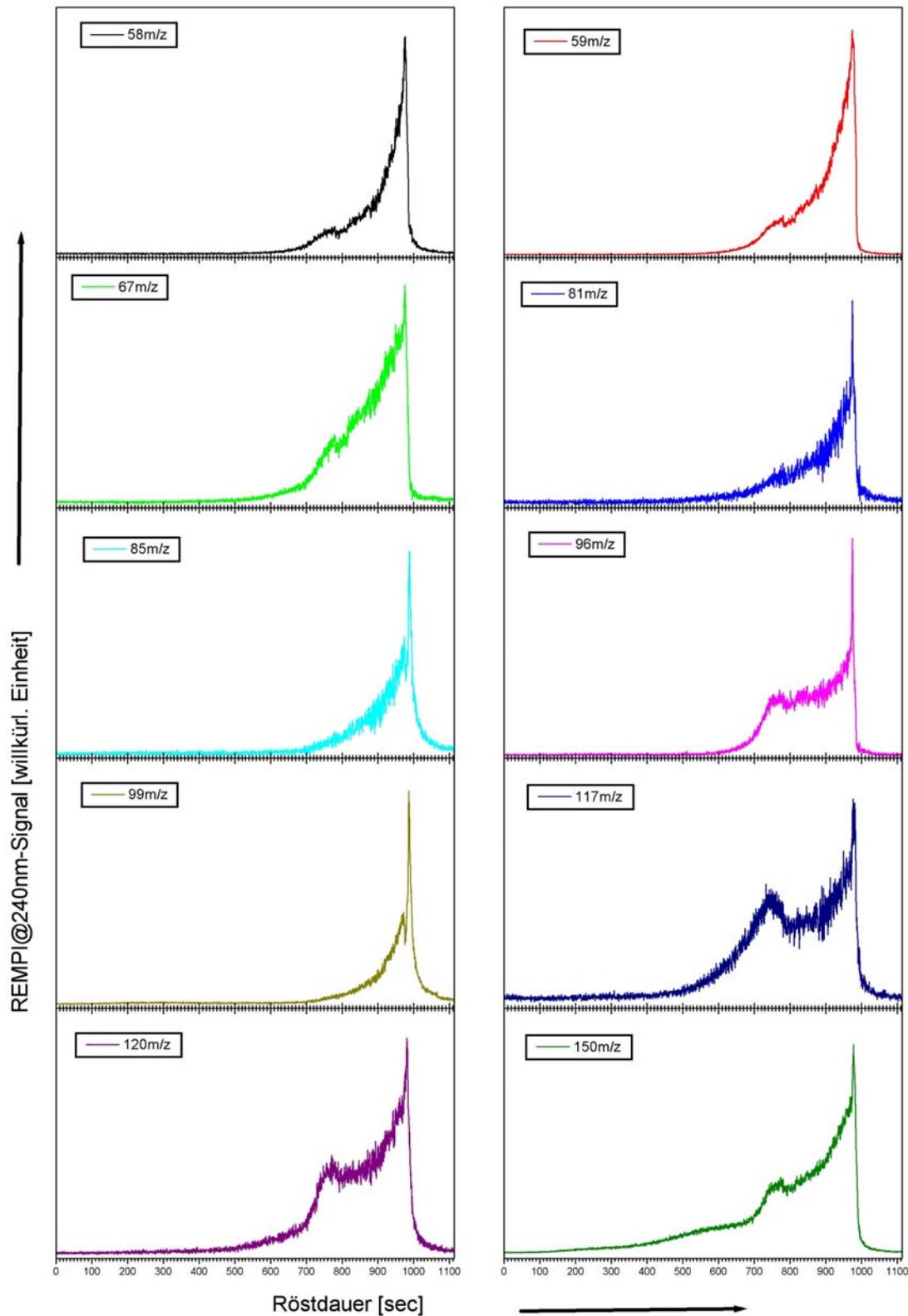


Abbildung 108: Zeit-Intensitäts-Verläufe typischer, detektierbarer Massenspuren bei einer Ionisationswellenlänge von 240 nm. Analysiert wurde das Röstgas einer Arabica-Mischung mit Hilfe eines REMPL-TOFMS.

Betrachtet man die Verläufe in Abbildung 108 näher, so fällt auf, dass es mehrere Typen von Verlaufsformen gibt. Da wäre zum einen ein Typ, der nach 600 sec Röstzeit beginnt anzusteigen. Er wird dann zwischen 700 sec und 800 sec wieder zunehmend flacher, macht bei etwas weniger als 800 sec eine kleine, aber deutliche Stufe nach unten und beginnt anschließend wiederum schnell an Signalintensität zuzunehmen. Der Sprung hat nichts mit dem oben erwähnten Bitrauschen zu tun, da die Signale hierfür schon zu groß sind und außerdem der Signalsprung nicht mit einem der Zeitpunkte, zu denen die Empfindlichkeit geändert wurde, zusammenfällt. Der zweite Anstieg kann entweder exponentiell (z.B. Massenspur 58 m/z, 59 m/z und 150 m/z) oder linear verlaufen (z.B. Massenspur 67 m/z). Dann gibt es noch eine Verlaufsform, die keinen Sprung bei 800 sec aufweist und über die gesamte Röstdauer exponentiell ansteigt (z.B. Massenspur 81 m/z). Eine dritte Verlaufsform ist typisch für die Massenspuren 96 m/z, 117 m/z und 120 m/z. Alle drei Massenspuren besitzen nach einem steilen Anstieg ein ausgeprägtes Maximum mit anschließendem Signlrückgang. Nach einem kurzen Plateau steigt dann das Signal wieder exponentiell an. Im Gegensatz zur ersten Verlaufsform, bei der ein Signalsprung auftritt, wird hier ein klar erkennbares Maximum mit anschließendem Signlrückgang durchlaufen, bevor es zum erneuten Anstieg kommt. Die letzte Verlaufsform zeigt sich bei den Massenspuren 99 m/z und – in weniger deutlicher Form – 85 m/z. Beide Signale steigen zuerst exponentiell an, durchlaufen ein schmales Maximum nachdem sie einen schnellen Signlrückgang beginnen, der dann durch die Beaufschlagung des Röstgutes mit Wasser abgebrochen und durch einen schmalen intensiven Peak ersetzt wird. Die zeitliche Nähe zum Röstende und die Schärfe des Maximums machen die Signalverläufe der Verbindungen mit den Massen 85 m/z und 99 m/z als möglichen Röstgradindikator äußerst interessant.

Es liegt nahe anzunehmen, dass alle Verbindungen mit gleicher Signalverlaufsform Reaktionsprodukte einer gemeinsamen Vorläufersubstanz sind.

Abbildung 109 enthält Verläufe, die meist von Verbindungen stammen, die nur ein sehr kleines Signal liefern. Deshalb sind sie nicht in allen Röstungen, die mit 240,00 nm als Ionisationswellenlänge analysiert wurden, so deutlich zu finden. Wie schon oben erwähnt, ist für einige Verläufe die eingestellte Empfindlichkeit der Datenerfassungskarte dargestellt. Die Achse für deren Darstellung wurde in jedem Verlaufsdiagramm so angepasst, dass die Empfindlichkeitskurve möglichst wenig Information der Signalverlaufskurve verdeckt, weshalb die Sprunghöhe der Empfindlichkeitskurve von Diagramm zu Diagramm unterschiedlich erscheint. Die Massenspur 18 m/z ist wiederum dem Wasserdampf zuzuordnen. Es lässt sich in deren Verlauf deutlich erkennen, wie die Bohnen nach dem Einfüllen allmählich erwärmt und dabei getrocknet werden. Dabei tritt anfangs mit zunehmender Trocknungsdauer immer mehr Wasserdampf aus den Bohnen aus, so dass sich der Feuchtegehalt der Röstluft erhöht.

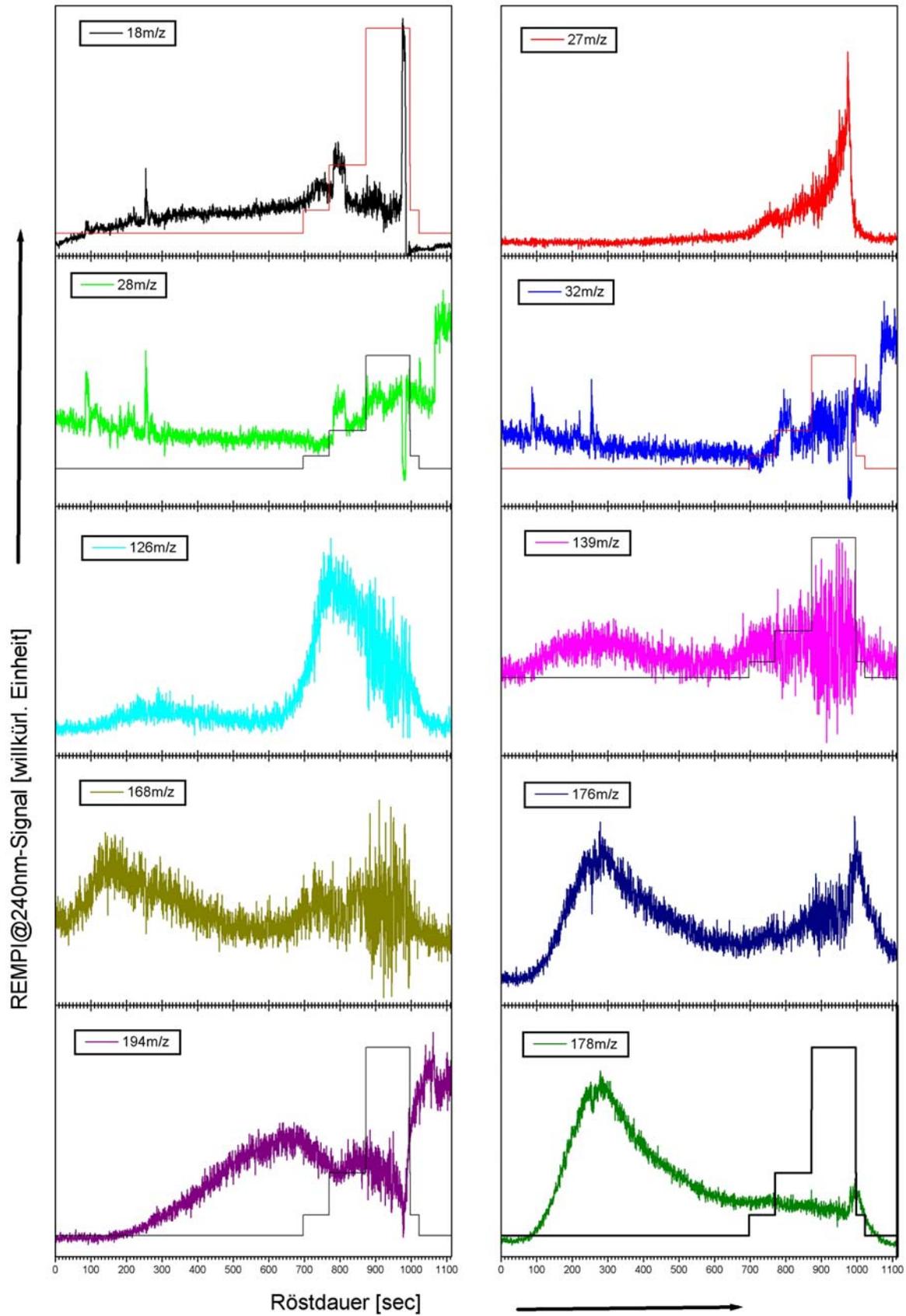


Abbildung 109: ungewöhnliche Zeit-Intensitäts-Verläufe während der Analyse von Röstgasen mit Hilfe eines REMPI-TOFMS bei einer Ionisationswellenlänge von 240 nm. Als schwarze bzw. rote rechteckiger Verlauf ist teilweise die aktuelle Messbereichseinstellung der Datenerfassungskarte angegeben.

Die kleinen Peaks – z.B. bei 250 sec Röstdauer – oder das stark erhöhte Signalniveau nach 800 sec Röstdauer lassen sich nicht durch eine veränderte Empfindlichkeitseinstellung der Datenerfassung erklären. Zu beiden Zeitpunkten müssen sich die Verhältnisse im Röster tatsächlich dem Signal entsprechend geändert haben. Ursachen hierfür sind nicht bekannt. Nach ca. 950 sec wurde der Röstprozess abrupt durch das Besprühen der Bohnen mit Wasser beendet. Im Signalverlauf von  $\text{H}_2\text{O}$  ist dies durch den plötzlichen Signalanstieg um mehrere Größenordnungen zu erkennen. Anschließend wurde die Probennahme aus dem Röstraum zurückgezogen, damit das Röstgut aus der Trommel in das Kühlsieb entleert werden konnte. Das Signal auf der Massenspur 18 m/z geht dadurch bedingt sofort auf sein Nullsignal zurück. Der anschließende leichte Anstieg ist wahrscheinlich durch die Bohnen, die unter der Probennahme auf dem Kühlsieb weiter abkühlen und dabei auch Wasserdampf abgeben, verursacht. Die Massenspur 27 m/z weist als kleinste Massen auch einen typischen Verlauf mit erstem Anstieg nach ca. 800 sec auf. Im weiteren Verlauf bildet sich ein kleines Plateau bevor das Signal exponentiell ansteigt. Die Massenspuren von Stickstoff 28 m/z und Sauerstoff 32 m/z ähneln sich stark. In beiden kommt es schon im ersten Drittel der Röstung zu zwei scharfen Maxima. Nach ca. 800 sec zeigen sie den gleichen plötzlichen ca. 30 sec langen Signalniveauwechsel wie das  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal. Während der Wasserzugabe bricht das von Stickstoff und Sauerstoff stark ein. Es scheint so, als würden beide Verbindungen, die ja vorwiegend aus der Umgebungsluft stammen, durch den Wasserdampf und die durch die Dampfdistillation freigesetzten Substanzen so stark verdrängt werden, dass sie nicht mehr in die Probennahme gelangen können. Für den Zeitbereich von ca. 800 sec bis zur Wasserzugabe, in dem ein Großteil der Pyrolyse- und Maillard-Reaktionen stattfinden, scheint das Signal von  $\text{N}_2$  wie auch das von  $\text{O}_2$  leicht anzusteigen. Ob dieser Anstieg tatsächlich durch Freisetzung von Reaktionsprodukten bewirkt wird, ist nicht sicher. Ebenso lässt sich nicht mehr rekonstruieren, wodurch der nochmalige Anstieg bei ca. 1060 sec Messdauer – nachdem die Probennahme zurückgezogen war – verursacht wird. Wiederum wird durch die Darstellung der Empfindlichkeitseinstellung der Datenerfassung deutlich, dass keiner der Signalsprünge von einer Änderung der Messempfindlichkeit herrührt.

Einen überraschenden und bisher noch unverstandenen Signalverlauf zeigt die Massenspur 126 m/z. Er zeigt schon sehr früh ein wenig ausgeprägtes, lang gestrecktes Maximum (nach ca. 250 sec Röstdauer) und steigt anschließend sehr steil zu einem zweiten Maximum (nach ca. 780 sec Röstdauer) an. Danach fällt das Signal langsamer ab als es angestiegen ist. Die Verbindung, die sich hinter der Masse 126 m/z verbirgt, reagiert im Gegensatz zu vielen anderen Substanzen zum Zeitpunkt der Beaufschlagung des Röstguts mit Wasser nicht mit einer Signalüberhöhung. Dies lässt darauf schließen, dass die Verbindung nicht durch Wasserdampf aus der Bohne herausgelöst werden kann. Auch die Substanz mit der Masse 139 m/z reagiert nicht mit einem Signalzuwachs bei der Wasserdampfdistillation. Den identischen Verlauf wie die Massen 139 m/z zeigt auch die hier nicht dargestellte Massenspur 180 m/z. Die größere Signalbreite ab einer Röstdauer von ca. 800 sec lässt sich eindeutig mit den Empfindlichkeitsänderungen der Datenerfassung korrelieren. Die größere Signalbreite ist also lediglich durch das Bitrauschen des A/D-Wandlers verursacht. Gleiches gilt auch für die Massenspuren 168 m/z und 176 m/z. Unabhängig davon unterscheiden

sich die Zeitverläufe bezüglich ihres Maximums im ersten Drittel der Röstung. Die Massen 126 m/z, 139 m/z, 176 m/z und vor allem 178 m/z haben ihr Maximum bei 270 sec Röstdauer. Das Maximum der Masse 168 m/z dagegen liegt mit 150 sec schon deutlich früher. Durch Änderungen an der Probennahme bzw. deren Heizung (siehe auch Kapitel 4.1.1.2) kann bei dieser Messung auch das Koffeinsignal 194 m/z wieder memoryfrei verfolgt werden. Auch dieses zeigt in dieser Röstung einen ungewohnten Verlauf. Nach frühem Anstieg des Signals – auch Koffein ist in grünen Bohnen vorhanden und wird während der Röstung nicht gebildet – beginnt das Signal nach ca. 660 sec Röstdauer wieder abzunehmen. Es durchschreitet ein lokales Minimum, steigt nochmals kurz an und sinkt erneut bis zum Röstende. Während der Wasserzugabe kehrt das Koffeinsignal bis auf die Grundlinie zurück und steigt während des Entleerens des Röstguts in das Kühlsieb wieder steil an. Außer diesem letzten Anstieg ist der Signalverlauf bisher noch nicht verstanden. Der letzte Signalanstieg wird durch das Zurückziehen der Probennahmelanze aus dem Röstraum, was zum Entleeren der Rösttrommel notwendig ist, verursacht. Beim Herausziehen kühlt die Probennahmelanze, deren vorderstes Stück von 5 cm Länge nicht durch eine Heizmanschette, sondern nur durch die Röstluft auf Temperatur gehalten wird, schnell ab. Dadurch kommt es zum Auskondensieren von geringen Mengen des schwerflüchtigen Koffeins (Schmelzpunkt 238 °C) in diesem vorderen Bereich der Probennahmelanze. Das Kondensat führt anschließend zu einem kurzen Memory in der Probennahme, der allerdings bei der nächsten Röstung während der Vorwärmphase des Rösters schnell wieder abgebaut wird.

### *6.3.1.3 Anwendung der Einphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 118 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge*

Das Röstgas des UN15-Trommelrösters wurde auch mittels SPI-TOFMS mit 118 nm Ionisationswellenlänge online analysiert. Für die Messung, die nachfolgend vorgestellt werden soll, wurden 15 kg reiner Arabica Columbia geröstet. Die Einfülltemperatur betrug 200 °C, die Röstdauer etwa 16 min. Ein typisches Massenspektrum des Röstgases kurz vor Beendigung der Röstung zeigt Abbildung 110. Auch in diesem 15 kg-Röster können wieder die Verbindungen, die schon im Probenröster BRZ2 (siehe Abbildung 89) detektiert wurden, gefunden werden. Erwähnt seien hier die signalstarken Massenspuren, die sich in beiden Röstungen finden lassen, wie z.B. die unbekannte Masse 43 m/z, Acetaldehyd (44 m/z), Methanthiol (48 m/z), Propanal (58 m/z), Propionsäure (74 m/z), Pyridin (79 m/z), Methylbutanal (86 m/z), Furfural (96 m/z) und Furfurylalkohol (98 m/z). Zur weiteren Massenzuordnung, die im Falle der Einphotonen-Ionisation (siehe 3.1.2) wegen der geringeren Selektivität meist nicht eindeutig ausfallen kann, sei auf die Tabelle 5 in Kapitel 5.3.2.3 verwiesen. Da die Massenspektren zu unterschiedlichen Röstzeiten entstanden sind, sind die Signalverhältnisse der einzelnen Massenspuren zueinander verschieden. Durch die starke Überröstung des Röstguts am Probenröster ist dort Pyridin (79 m/z) das stärkste Signal im Spektrum, während es in der aktuellen Messung zu den kleineren Signalen zählt. Die Bildung von Pyridin, was im Verdacht steht kanzerogene Wirkung zu besitzen, soll beim Rösten von Kaffee natürlich möglichst vermieden werden.

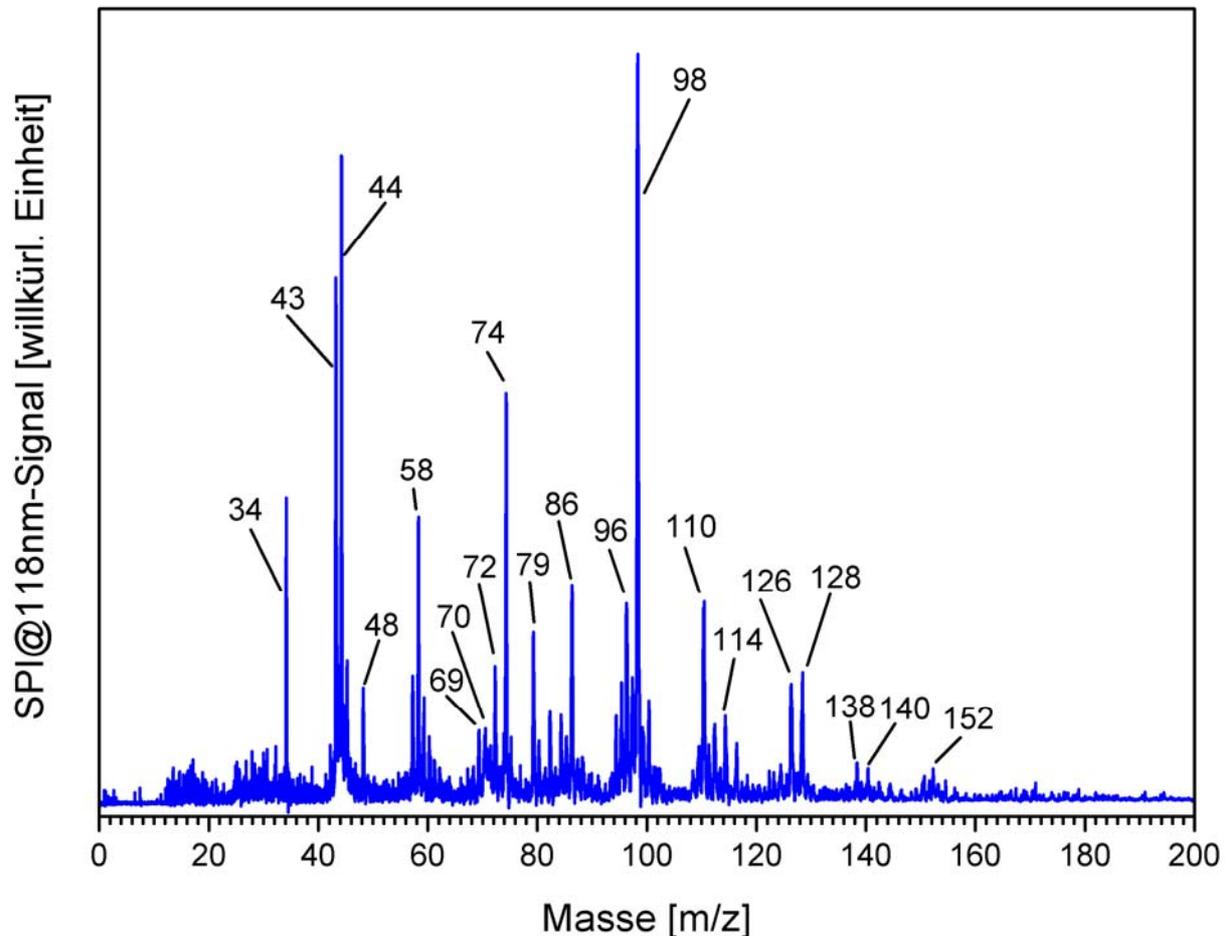


Abbildung 110: Massenspektrum von Röstgas nach 950 sec Röstdauer bei Röstung von Arabica-Kaffee. Das Massenspektrum entstand durch Online-Analyse des Röstgases mit Hilfe eines SPI-TOFMS bei einer Ionisationswellenlänge von 118 nm. Es wurde über 50 Spektren gemittelt, was einer Röstzeit von 5 sec entspricht.

Das starke „Rauschen“ zwischen den größeren Signalen deutet an, dass bei höherer Ionisationseffizienz (z.B. durch einen stärkeren Laser) noch eine große Vielzahl an Substanzen online während der Röstung verfolgt werden könnten. Dies wurde in einem anderen Projekt durch Mühlberger gezeigt. Empfindlichkeitssteigerungen um ein bis zwei Größenordnungen sind hier durchaus möglich. Der im Klein-TOFMS (siehe Kapitel 3.3.3) standardmäßig verwendete Laser zählt zu den kleinsten und leistungsschwächsten Nd:YAG-Lasern und wurde vor allem wegen seiner Baugröße zur Erreichung eines sehr kompakten Analysegerätes verbaut.

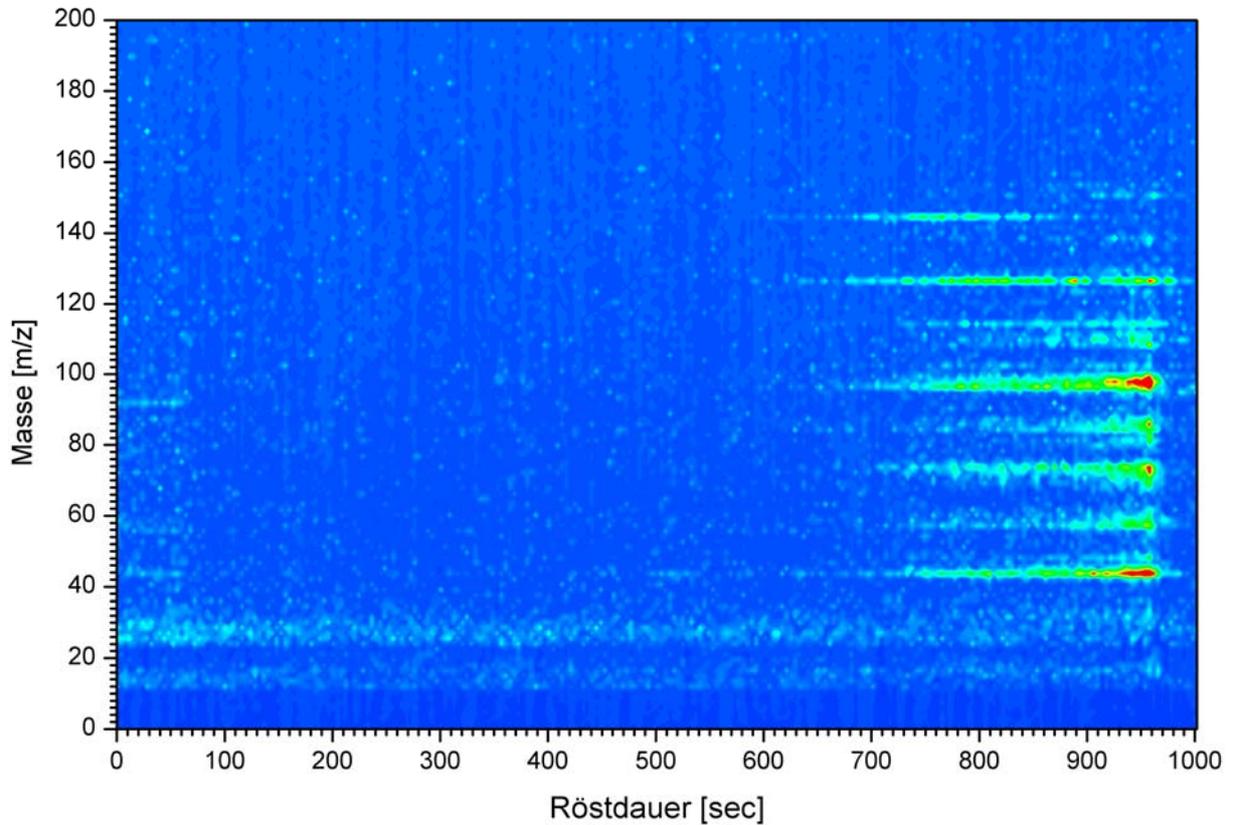


Abbildung 111: Contourplot als Übersichtsdarstellung einer Arabica-Röstung, die mit SPI-TOFMS mit 118 nm Ionisationswellenlänge online analysiert wurde. Aufgetragen ist die Röstdauer gegen die Molekülmasse. Die Signalintensität wird durch Falschfarben (blau: minimale Signalintensität; rot: maximale Signalintensität) dargestellt.

In Abbildung 111 ist der gesamte Röstverlauf in Form eines Contourplots dargestellt. Zu Lesen ist der Contourplot ähnlich wie eine Geländekarte mit Höhenlinien. Aufgetragen ist hier die Röstdauer gegen die Molekülmasse. Die Signalintensität wird durch Falschfarben wiedergegeben. Die Farben entsprechen dabei den Höhenlinien. Gut zu erkennen ist, dass merkliche Signale erst ab einer Röstdauer von etwa 650 sec zu detektieren sind. Die Massenspuren unterscheiden sich bezüglich des exakten Zeitpunkts der Signalzunahme wie auch in ihrem maximalen Signal. Auch hier lässt sich – ähnlich wie in den Messungen mit einer Ionisationswellenlänge von 240 nm – auf der Massenspur 144 m/z ein frühes Maximum mit anschließendem Signlrückgang beobachten. Bei Röstende (etwa bei 970 sec Röstdauer) fallen alle Signale innerhalb weniger Sekunden auf das Nullsignal (blaue Farbe) ab. Dies kann als Indiz dafür herangezogen werden, dass es zum einen keine Memory-Effekte in der Probennahme und Transferline gibt und zum anderen, dass die Totzeiten und Retentionszeiten (z.B. durch Totvolumen in der Filtereinheit) unter 10 sec liegen. Zur detaillierten Interpretation einzelner Signalverläufe sind ausgewählte Massenspuren in Abbildung 112 aufgetragen.

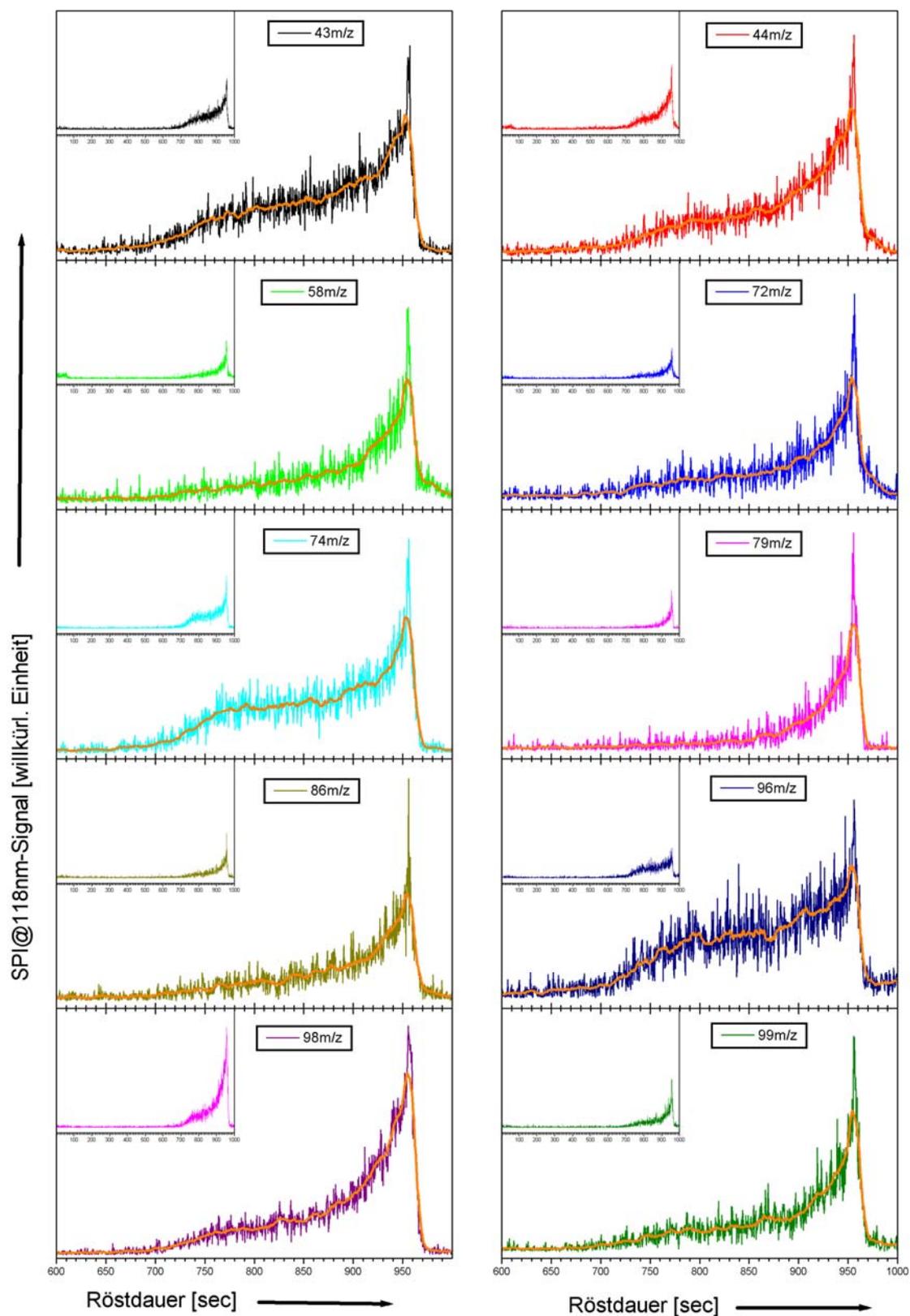


Abbildung 112: Zeit-Intensitäts-Verläufe einiger ausgewählter Massenspuren während der Röstung von 15 kg Columbia. Die Röstgase wurden mittels SPI-TOFMS bei einer Ionisationswellenlänge von 118 nm analysiert. Im Hauptfenster ist nur der Ausschnitt von 600 sec bis 1000 sec Röstdauer dargestellt. Die Insets zeigen die komplette Röstung. Die Signalachsen der Insets besitzen den selben Wertebereich. So ist ein Vergleich der Signalthöhen einzelner Verbindungen untereinander möglich. Die dickere orange Linie gibt den groben Kurvenverlauf nach gleitender Mittelung über 20 Einzelwerte wieder.

Auch hier lassen sich einige ganz charakteristische Verlaufsformen – wie die von Furfural 96 m/z – finden. Bei einem Vergleich mit den Ergebnissen am Probenröster BRZ2 (siehe Abbildung 90 und Abbildung 91) offenbart sich auf den ersten Blick dass viele Merkmale der Verläufe am Probenröster bei den neuen Signalverläufen an diesem größeren Röster nicht feststellbar sind. Acetaldehyd (44 m/z) hat kein breites Maximum und fällt auch nicht gegen Röstende ab. Ebenso ist nichts von einem Signlrückgang bei Furfurylalkohol (98 m/z) zu erkennen. Ähnliche Feststellungen lassen sich für alle anderen Verläufe treffen. Dies hat zwei Gründe. Zum einen wurde die Röstung im Probenröster nicht durch die Zugabe von kaltem Wasser beendet. Diese führt bei dem Verläufen am UN15-Trommelröster zu den schmalen hohen Signalspitzen, die in den Diagrammen das Ende der Röstung verdeutlichen. Jeglicher evtl. Signlrückgang wird dadurch überdecken, so dass die Verlaufsform, wie sie ohne Wasseraufgaben aussehen würde, nicht mehr nachvollziehbar ist. Zum anderen wurde die Röstung im Probenröster weit über die kommerzielle Röstdauer in den Überröstungsbereich fortgesetzt. Wo dieser kommerzielle Röstzeitpunkt im Falle Probenröstung gelegen wäre, lässt sich anhand der neueren Messungen am UN15-Trommelröster rekonstruieren. Hierzu bieten sich die Verläufe der Propionsäure (74 m/z) und von Furfural (96 m/z) an, da sie bei der Röstung am UN15-Röster kurz vor Röstende einen unverwechselbaren neuerlichen Signalanstieg besitzen. Der gesamte Signalverlauf beider Verbindungen ist durch einen frühen Signalanstieg nach etwa 700 sec und anschließendem Plateau bei etwa 750 sec gekennzeichnet. Etwa eine Minute vor Beendigung der Röstung steigt ihr Signal nach etwa 900 sec erneut an. Gleiches Verhalten lässt sich auch in den früheren Verläufen, die am Probenröster gemessen wurden, finden (siehe Abbildung 90 und Abbildung 91). Auch dort ist das Signal der Propionsäure (74 m/z) einfacher strukturiert und deshalb leichter interpretierbar als das von Furfural (96 m/z). Die eben beschriebene Signalform – vor allem mit dem neuerlichen Anstieg nach einem Signalplateau – wird im Signalverlauf am Probenröster schon nach etwa 650 sec Röstdauer gefunden. Gleiches zeigt auch das Signal von Furfural. In der Zeit von etwa 450 sec bis 600 sec Röstdauer ist hier ein weniger ausgeprägtes Signalplateau erkennbar. Anschließend steigt auch hier das Signal ab einer Röstdauer von 600 sec wieder an. Zieht man nun zum Vergleich im Falle des Probenrösters nur die Verlaufsform bis zu einer Röstdauer von etwa 650 sec heran, so ergibt sich eine äußerst gute Übereinstimmung aller Signalverläufe. Auch die im Falle der UN15-Röstung nicht dargestellten Verläufe, wie etwa die von Methanthiol (48 m/z), Pyrrol (67 m/z) oder Ethylpyrrol (95 m/z), verdeutlichen in den Messungen am Probenröster, dass ihr Signal bis zum Zeitpunkt eines kommerziellen Röstendes nur so gering gestiegen wäre, dass es meist nur als verstärktes Rauschen erkannt werden würde. Würde man die Verläufe der entsprechenden Massenspuren für die Röstung am UN15-Röster graphisch darstellen, so zeigt sich genau dieser Sachverhalt: Ein Signalanstieg deutet sich an, ist jedoch nicht klar erkennbar. Deshalb wurde auf deren Darstellung hier verzichtet. Insgesamt kann jedoch festgehalten werden, dass auch für die Analyse mittels SPI-TOFMS bei 118 nm Ionisationswellenlänge ein hoher Grad an Übereinstimmung vorliegt. Die Ergebnisse, die am Probenröster gewonnen wurden, lassen sich ohne Einschränkung auf den nächst größeren Röstertyp übertragen.

### 6.3.1.4 Anwendung der chemischen Ionisations-Massenspektrometrie mit Proton-Transfer-Reaktion

Bis zu den nachfolgend diskutierten Messungen wurde der verbesserte Einlass mit Transferline vollständig aufgebaut (siehe dazu Kapitel 4.2.1). Im Gegensatz zum kommerziellen Seriengerät verfügt dieses Gerät nun über eine durchgehend heizbare Probenzuführung. Außerdem kam bei diesen Messungen erstmals die in Kapitel 4.2.2 beschriebene Verdüner-Einheit zum praktischen Einsatz. Es wurde wegen der Erfahrungen am Probenröster ein Verdünnungsfaktor von etwa 1:100 gewählt. Die Gesamt Röstdauer des verwendeten Santos de Brazil (Arabica) betrug 1030 sec, womit ein Farbwert von 94 und eine Restfeuchte von 0,9 % erreicht wurde. Die typischen Knackgeräusche waren bei dieser Röstung nach ungefähr 820 sec Röstdauer zu hören. In Abbildung 113 ist ein PTR-Massenspektrum, das nach einer Röstzeit von 993 sec aufgezeichnet wurde, abgebildet.

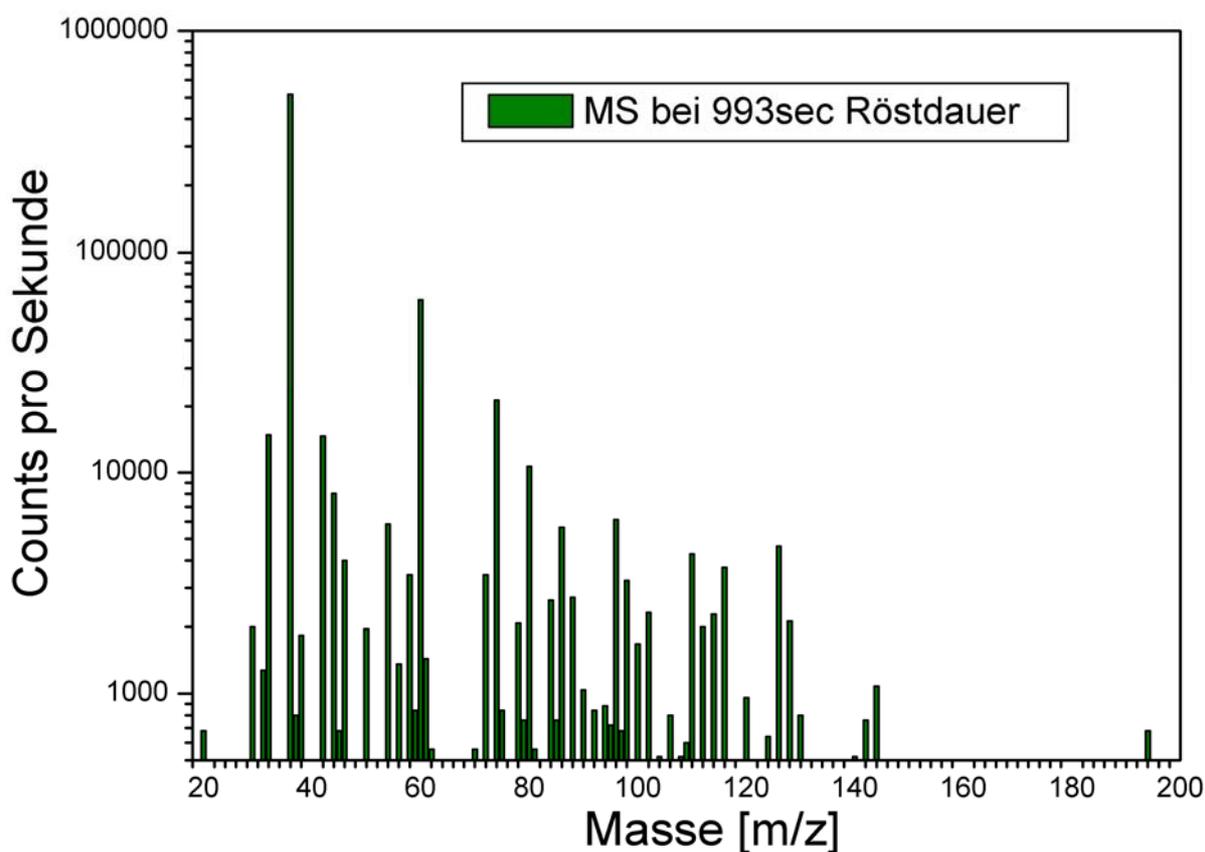


Abbildung 113: PTR-Massenspektrum (PTR-Masse -1) von Santos de Brazil Kaffee (Arabica) nach einer Röstdauer von 993 sec. Durch den neuen heizbaren Einlass und Reaktionsraum können nun auch schwerere Verbindungen bis in den Massenbereich 200 m/z nachgewiesen werden.

Neben den in Tabelle 6 aufgeführten Massen können durch die Heizung von Transferline, Einlass und Reaktionsraum nun auch schwerere Verbindungen bis hinauf zu Masse 194 m/z Koffein detektiert werden. Zu den signalstärksten Massen – neben den für PTR mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen typischen Wassercluster auf der Masse 36 m/z – gehören gegen Röstende Methanol (32 m/z), die unbekannte Verbindung mit der Masse 42 m/z, Acetaldehyd (44 m/z), Ethanol (46 m/z), Aceton, Propanal bzw. Glyoxal (alle 58 m/z), Essigsäure (60 m/z), Methylethylketone, Methylpropanal,

Butyraldehyd bzw. Methylglyoxal (alle 72 m/z), Propionsäure, Ethylformeat bzw. Methylacetat (alle 74 m/z), Pyrazin (80 m/z), Dihydropyran bzw. Methylbutenal (beide 84 m/z), Butandion bzw. Methylbutanal (86 m/z), Furfural und Dimethylfuran (beide 96 m/z), Furfurylalkohol (98 m/z), Methylfurfural und Acetylpyrrol (beide 110 m/z), Oxopropylacetat und Capronsäure (beide 116 m/z), Benzoltriol, Maltol, Enol und Hydroxymethylfurfural (alle 126 m/z), Furaneol und Zuckerlaktose (beide 128 m/z), Dihydro-Hydroxymaltol und Oktansäure (beide 144 m/z) und im hohen Massenbereich Koffein (194 m/z).

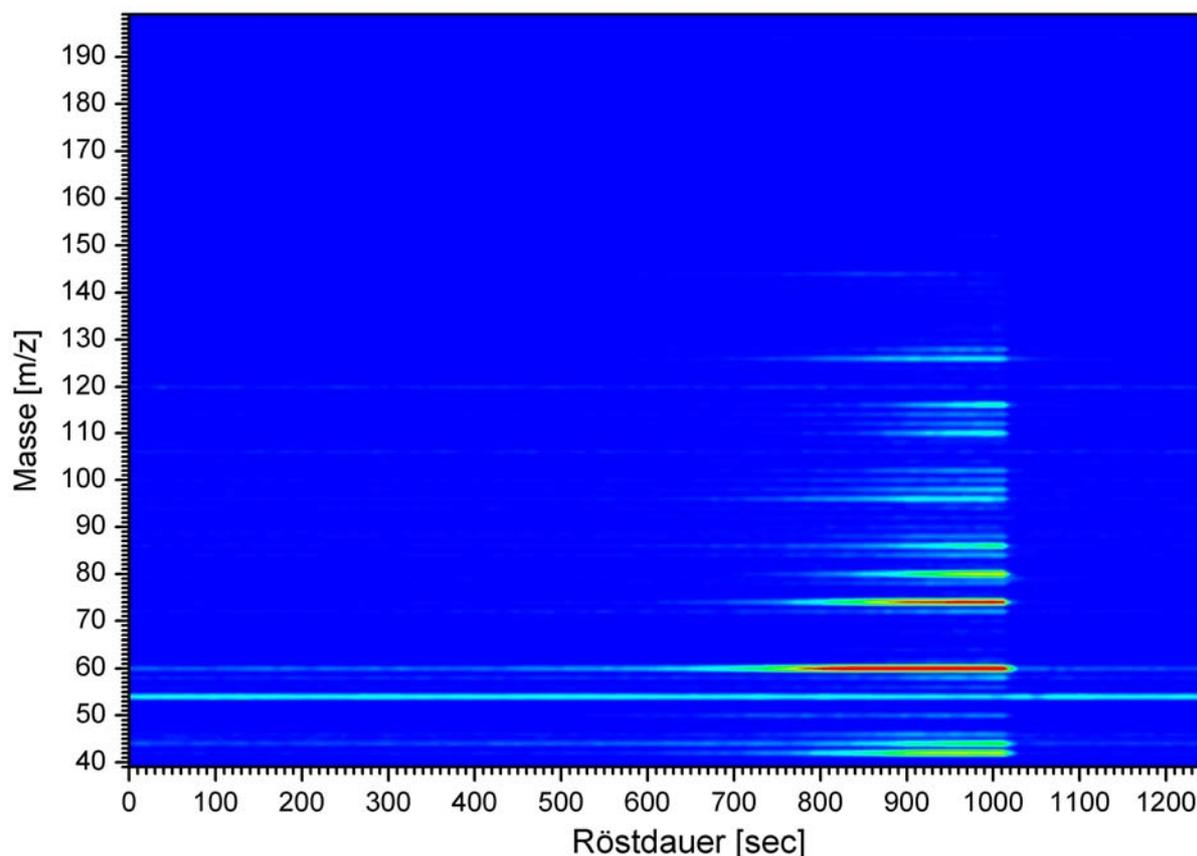


Abbildung 114: Contourplot einer Röstung von 15 kg Santos de Brazil in einem UN15-Trommelröster. Die Röstgase wurde mittels PTR-MS analysiert. Die Massenachse bezieht sich auf die Molekülmasse und nicht auf die Masse der nachgewiesenen Ionen.

In dem Contourplot der Röstung (Abbildung 114), der in Falschfarben die Signalintensitäten der einzelnen Massenspuren über den gesamten Röstverlauf wiedergibt, ist wiederum deutlich zu erkennen, dass verschiedene Substanzen zu ganz unterschiedlichen Zeiten beginnen an Intensität zu gewinnen. Als echter Ausreißer ist die Masse 54 zu erkennen. Dabei handelt es sich – neben der Masse 36 m/z, die hier nicht mehr dargestellt ist, - um einen weiteren für die Ionisation mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen typischen Wassercluster, der deshalb mit gleichbleibender Intensität über die gesamte Röstdauer und darüber hinaus detektiert wird. Wirklich frühe Messsignale liefern lediglich Essigsäure (60 m/z) und Acetaldehyd (44 m/z). Bei detaillierterem Studium des Contourplots fällt außerdem auf, dass das Signal von Dihydro-Hydroxymaltol bzw. Oktansäure (beide 144 m/z) schon weit vor dem Röstende ihr Maximum besitzt und bis zum Röstende wieder abfällt. Gleiches

Verhalten für die Massenspur 144 m/z wurde auch schon bei den im letzten Kapitel diskutierten SPI-TOFMS-Messungen festgestellt.

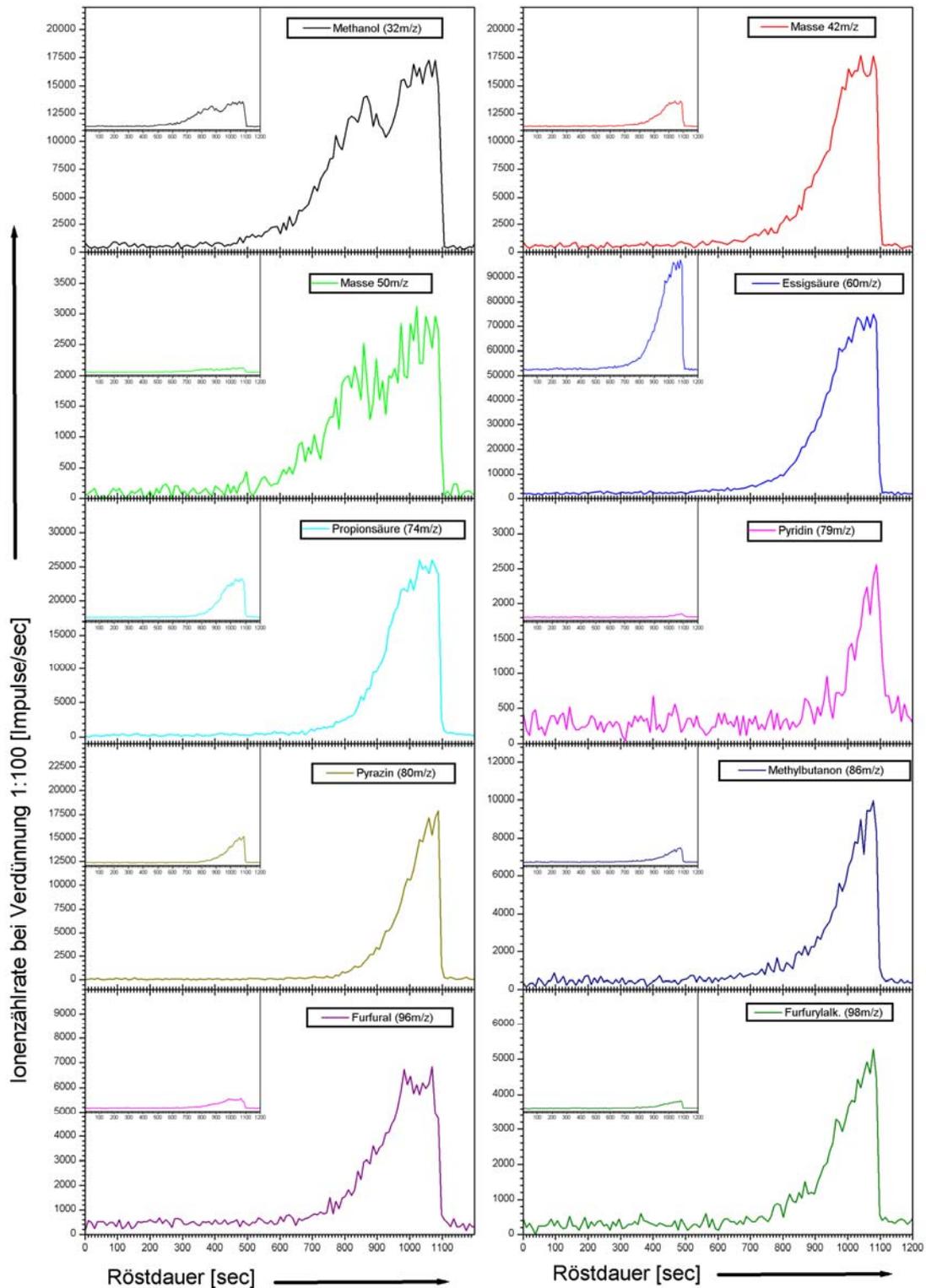


Abbildung 115: Zeit-Intensitäts-Verläufe verschiedener Substanzen, die während des Röstens von Santos de Brazil Kaffee mittels PTR-MS bei hundertfacher Verdünnung des zu analysierenden Röstgases gemessen wurden.

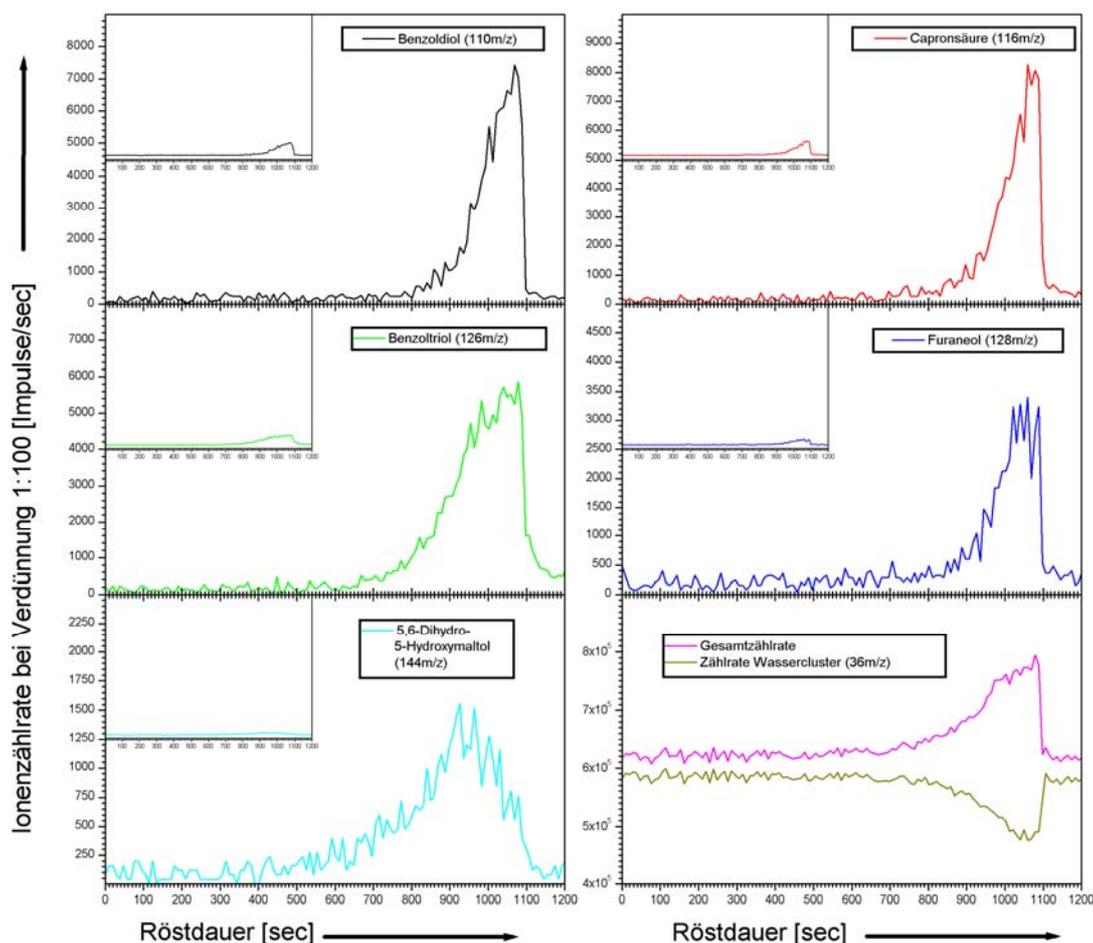


Abbildung 116: Weitere Zeit-Intensitäts-Verläufe von PTR-MS Messungen. Das Diagramm unten rechts zeigt den Verlauf der Gesamtionenzählrate und als Vergleich dazu die Zählrate des Wasserclusters mit der Masse 36 m/z.

In Abbildung 115 und Abbildung 116 werden die Zeit-Intensitäts-Verläufe verschiedener Massenspuren gezeigt. Die Insets zeigen wiederum das Signal der jeweiligen Verbindung, wobei die Achsenskalierung der signalstärksten Verbindung angepasst wurde. Dies ermöglicht eine einfache Bewertung, bei welchen Massenspuren es sich um sehr ausgeprägte Signale handelt und welche Massen nur mit gesteigerter Empfindlichkeit nachweisbar sind. Die Massenspur wurde jeweils der Substanz zugeordnet, die nach bisherigen Erkenntnissen den größten Beitrag zum Signal liefert. Grundsätzlich ergibt sich der Verlauf jedoch aus der Signalüberlagerung aller isobaren Verbindungen, die bei der Proton-Transfer-Reaktion mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen ionisiert werden können. Auch hier können verschiedene Verlaufsformen gefunden werden. Zum Beispiel erfolgt der Anstieg des Methanolsignals (32 m/z) und der Masse 50 m/z sehr früh. Beide besitzen nach einer Röstdauer von etwa 930 sec ein Signalminimum. Der überwiegende Anteil der hier dargestellten Verbindungen zeigt nach etwa 700 sec bis 800 sec einen parabelförmigen oder exponentiellen Signalanstieg, der sich bis zum Röstende fortsetzt. Eine große Ausnahme ist das Signal der Masse 144 m/z, bei der es sich höchst wahrscheinlich um 5,6-Dihydro-5-Hydroxymaltol handelt. Sie zeigt bei insgesamt eher niedriger Signalstärke schon nach 900 sec Röstdauer ihr Maximum und fällt dann bis zum Röstende auf das Signalniveau bei Röstbeginn ab. Die Wasserzugabe und die damit

verbundene Dampfdestillation bei Röstende zeigen dabei keine Auswirkungen auf das Signal. Wie vorher erwähnt wurde gleiches Verhalten der Massenspur 144 m/z auch in den im vorherigen Teilkapitel erörterten SPI-TOFMS Messungen gefunden. Es wird angenommen, dass die entsprechende Verbindung entweder schon bei geringen Temperaturen gebildet wird und bis zum Ende der Röstung zum größten Teil aus der Bohne verdampft. Eine andere Erklärung wäre, dass es sich bei der Substanz, die auf der Massenspur 144 m/z detektiert wird, um ein flüchtiges Reaktionszwischenprodukt handelt, aus dem im weiteren Verlauf der Röstung durch weitere Reaktionen andere Verbindungen entstehen. Ein weiterführender Vergleich der hier gewonnenen Ergebnisse mit den Erkenntnissen aus den SPI-TOFMS Messungen fällt schwer, da Detailinformationen zum Verlauf wegen der geringeren Zeitauflösung (viel gröbere Stufung des Signals im Falle der PTR-MS Messungen) fehlen. Typische Merkmale – wie z.B. das frühe Signalplateau bei Furfural 96 m/z – können bei dieser PTR-MS Messung nicht eindeutig wiedergefunden werden, auch wenn sich entsprechendes Verhalten grundsätzlich andeutet. Die Konsistenz der Messungen und Messverfahren soll jedoch deshalb nicht in Zweifel gezogen werden. Erschwerend für einen Vergleich mit den früheren PTR-MS Messungen am Probenröster (siehe Kapitel 6.2.4) kommt hinzu, dass die Röstung an industriellen Röstern mit der Beaufschlagung des Röstguts mit Wasser beendet wird, während dieses Vorgehen bei Probenröstern nicht möglich ist. Die Wasserzugabe und die darauf folgende Dampfdestillation verschleiern einen möglichen Signlrückgang bei allen wasserlöslichen Verbindungen. Gerade ein Signlrückgang zum Röstende ist jedoch ein charakteristisches Merkmal zur Unterscheidung von Zeit-Intensitäts-Verläufen. Jedoch gehören auch bei dieser Messung – wie schon bei den Versuchen am Probenröster – Essigsäure (60 m/z), Propionsäure (74 m/z) und Pyrazin (80 m/z) zu den am stärksten im PTR-Massenspektrum vertretenen Verbindungen.

Das Diagramm rechts unten in Abbildung 116 zeigt die Gesamtionenzählrate und die Ionen-zählrate für den Wassercluster mit der Masse 36 m/z. Man sieht wie die Gesamt-Ionen-Zählrate über den Verlauf der Röstung und insbesondere im letzten Drittel der Röstung ansteigt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus den Zeit-Intensitäts-Verläufen. Allerdings sollte die Ionen-zählrate für den H<sub>2</sub>O-Cluster dabei konstant bleiben. Eine Grundannahme in der Theorie der Proton-Transfer-Reaktion ist, dass nur ein verschwindend kleiner Anteil aus einem Kontinuum von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen an der Proton-Transfer-Reaktion beteiligt ist [96, 110, 308]. Nur dann kann auch von einer effizienten Ionisierung aller ionisierbaren Molekülen ausgegangen werden. Der Signalverlauf des H<sub>2</sub>O-Clusters zeigt jedoch, dass diese Annahme hier verletzt wird. Das heißt, dass der Anteil an Organika im Röstgas – trotz hundertfacher Verdünnung – nach wie vor für dieses kommerzielle Analysegerät zu hoch ist. Deshalb ist es unbedingt nötig, die Verdüner-Einheit dahingehend zu verbessern, dass auch weit höhere Verdünnungsfaktoren zuverlässig möglich sind. Eine aussagekräftige Online-Analyse von Röstgasen mittels PTR-MS ist sonst nicht möglich.

### 6.3.2 *Moderner Industrie-Trommelröster R1500/R1 mit 1,5 t/h Durchsatz*

Die bisherigen Versuche beschäftigten sich u.a. mit dem Rösten einzelner Bohnen in einem einfachen Stahltopf auf einer Herdplatte (siehe Kapitel 6.1.2.2). In der nächsten Stufe wurden dann kleinere Mengen Kaffee in einem Probenröster geröstet (siehe Kapitel 6.2) und analysiert. Erste Ergebnisse von einem industrienahe Röster stammen von einem 15 kg-Trommelröster älteren Baujahrs (siehe Kapitel 6.3.1). Alle bisherigen Ergebnisse erwiesen sich als in sich konsistent und können bis hinunter zu einzelnen Bohnen wiedergefunden werden. Als letzten Schritt in dieser Arbeit soll nun gezeigt werden, in wie weit die bisherigen Ergebnisse tatsächlich auf einen großen Industrieröster übertragbar sind. Dies ist von besonderem Interesse, da im Falle einer positiven Antwort alle weiteren Untersuchungen für eine Prozessregelung oder auch für Grundlagenexperimente an kleinen Laborröstern durchgeführt werden könnten. Bei einer negativen Antwort müssten alle zukünftigen Ergebnisse erneut auf ihre Skalierbarkeit über alle Röstergrößen hin überprüft werden.

Für die Untersuchungen an einem Industrieröster konnte eine neu überarbeitete, technisch verbesserte Version des hochmodernen Probat R1500/1R Trommelröstlers genutzt werden. Wie in Kapitel 2.3.6.4 näher ausgeführt, handelt es sich bei diesem Röstertyp um einen modernen Trommelröster mit Röstgasrückführung (zur Primärenergieeinsparung) und katalytischer Nachverbrennung der Abgase (zur Reduktion von Schadstoffen und Geruchsbelästigungen). Dieser Röster ermöglicht einen Durchsatz von bis zu 1,5 t Rohkaffee pro Stunde. Die maximale Chargengröße beträgt dabei 250 kg. Die nachfolgend vorgestellten Messungen konnten während der eintägigen Ersteinrichtung des Prototypen durchgeführt werden. Es gab im Vorfeld jedoch keine Möglichkeiten die Probennahme vorweg anzupassen. Deshalb mussten die Messungen mit einer improvisierten Probennahme, die auch zwischen den Messungen nicht mehr nachgebessert werden konnte, aufgezeichnet werden. Wie sich in den ersten Messungen herausstellte, konnten viele Verbindungen nicht in der gewohnten Signalstärke nachgewiesen werden. Die genaue Ursache dafür konnte nicht mehr herausgefunden werden. Allerdings wird davon ausgegangen, dass die Probennahmepumpe den Verhältnissen im Röster nicht gewachsen ist. Während des Röstbetriebes herrscht nämlich im Röstraum ein Unterdruck von  $-15\text{mbar}$  bis  $-30\text{mbar}$ . Da zusätzlich in der Probennahme durch Anlagerungen von Silberhäutchen an und in der Probennahmelanze, Volumenfilter, Feuchteabscheider und Aktivkohlefilter weitere Druckverluste entstehen, wird davon ausgegangen, dass die Druckunterschiede von der Probennahmepumpe nicht in ausreichender Weise überwunden werden konnten. Dafür spricht auch, dass die Pumpe während einzelner Messungen mehrmals ausfiel und die geförderte Gasmenge oft weit unter der voreingestellten Förderrate zurückblieb. Die Probennahme wurde in ca. 2,3 m Höhe angebracht. Die Lanze der Probennahme tauchte einige Zentimeter in die Rösterabluft ein. Die Probennahmestelle lag im Abgaskanal des Röstlers, an einer Stelle, die sich bei Entleeren der Rösttrommel mit dem Deckel ca. 20 cm parallel zum Röster von diesem wegbewegt. In diesem Fall mußte die Probennahme so angebracht werden, dass sie sich mit dem Verschlussdeckel des Röstlers beim Entleeren mitbewegen kann. Die Beweglichkeit wurde durch die flexible Probentransferline,

bestehend aus Quarzglaskapillare und Heizschlauch, und durch einen Siliconschlauch zwischen dem Ende des beheizten Teils der Probennahme und der Probennahmepumpe inkl. Blaugel- / Aktivkohlefiltereinheit erreicht. Der beheizte Teil der Probennahme, bestehend aus Lanze, Partikelfilter und Konnektor für die Transferline zum Analysegerät, wurde mit dem Verschlussdeckel des Rösters fest verbunden. Abbildung 117 gibt einen Eindruck vom Aufbau der Probennahme und der Lage des Messpunkts. Außerdem ist das Analysegerät (Klein-TOFMS) und der R1500/1R-Röster (ohne Verkleidungselemente) darauf abgebildet.

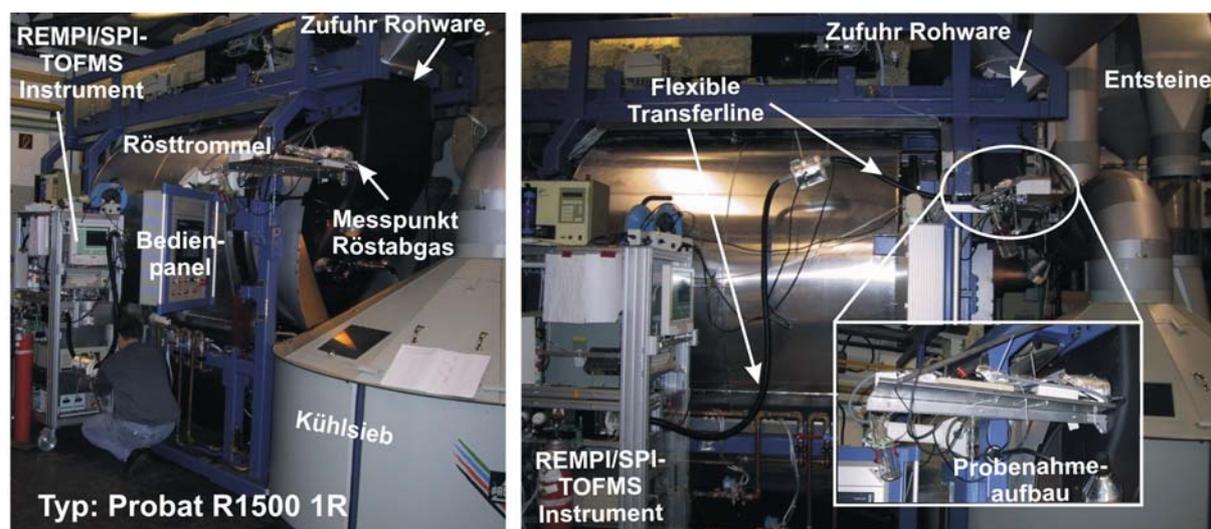


Abbildung 117: Messaufbau an einem Prototypen-Trommelröster R1500/1R. Rechts: Trommelröster R1500/1R ohne Verkleidungselemente. Links: Detailsdarstellung des Messpunktes und des Probennahmeaufbaus.

Wegen Platzmangels und wegen der kurzen Messzeit am Röster (nur eine Sequenz von 6 Röstungen) konnte nur ein Analysegerät aufgestellt werden. Auf Grund der Dualität mit zwei verschiedenen Ionisationsmethoden wurde dafür das Klein-TOFMS-Analysesystem (siehe auch Kapitel 3.3.3) ausgewählt. Es besitzt zwar wegen seiner kompakten Bauform nur einen schwachen Ionisationslaser und nur ein kleines  $19^{\circ}$ -TOFMS, das keine allzu gute Massenauflösung – gerade im linearen Mode – ermöglicht, doch kann ohne großen Zeitaufwand zwischen Einphotonen-Ionisation (siehe Kapitel 3.1.2) mit linearen TOFMS-Mode (siehe Kapitel 3.2.1) und resonanzverstärkter Mehrphotonen-Ionisation (siehe Kapitel 3.1.1) mit Reflektron-TOFMS-Mode (siehe Kapitel 3.2.1) gewechselt werden.

#### 6.3.2.1 Anwendung der resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 266 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge

Der Röstverlauf zweier Röstungen wurde durch Messungen mit resonanzverstärkter Mehrphotonen-Ionisation bei einer Wellenlänge von 266 nm und anschließendem Nachweis der Ionen in einem Flugzeit-Massenspektrometer mitprotokolliert. Für die nachfolgend vorgestellte Messung wurden 183 kg einer unbekanntes Arabica-Mischung geröstet. Es entstanden daraus 153,25 kg Röstkaffee, was einen Einbrand von 16,3 % bedeutet. Der erreichte Farbwert nach 613 sec Röstdauer betrug 98. Die Röstung wurde bei einer Temperatur von 207 °C beendet. Zur

schnellen Beendigung sämtlicher Röstprozesse im Röstgut wurden 20l Wasser als Kühlmedium zugegeben. Die Feuchte der Bohnen betrug anschließend 2,4 %. Für diese Röstung wurden  $11,4\text{m}^3$  Erdgas verbraucht. Dies entspricht einem Wärmegesamtbedarf von 54.406Kcal. Die Energie wurde sowohl zum Rösten des Kaffees (57 %), als auch zur Aufrechterhaltung der katalytischen Nachverbrennung (43 %) der Röstabgase verwendet. Zur Analyse wurden während der Röstung 1,5l Röstgase pro Minute abgesaugt. Nur 10 ml/min davon wurden auch im Laser-Massenspektrometer analysiert. Der Probennahmestrom wurde so angepasst, dass immer Analysegas, das den aktuellen Zustand im Röster wiedergibt, zur Verfügung steht.

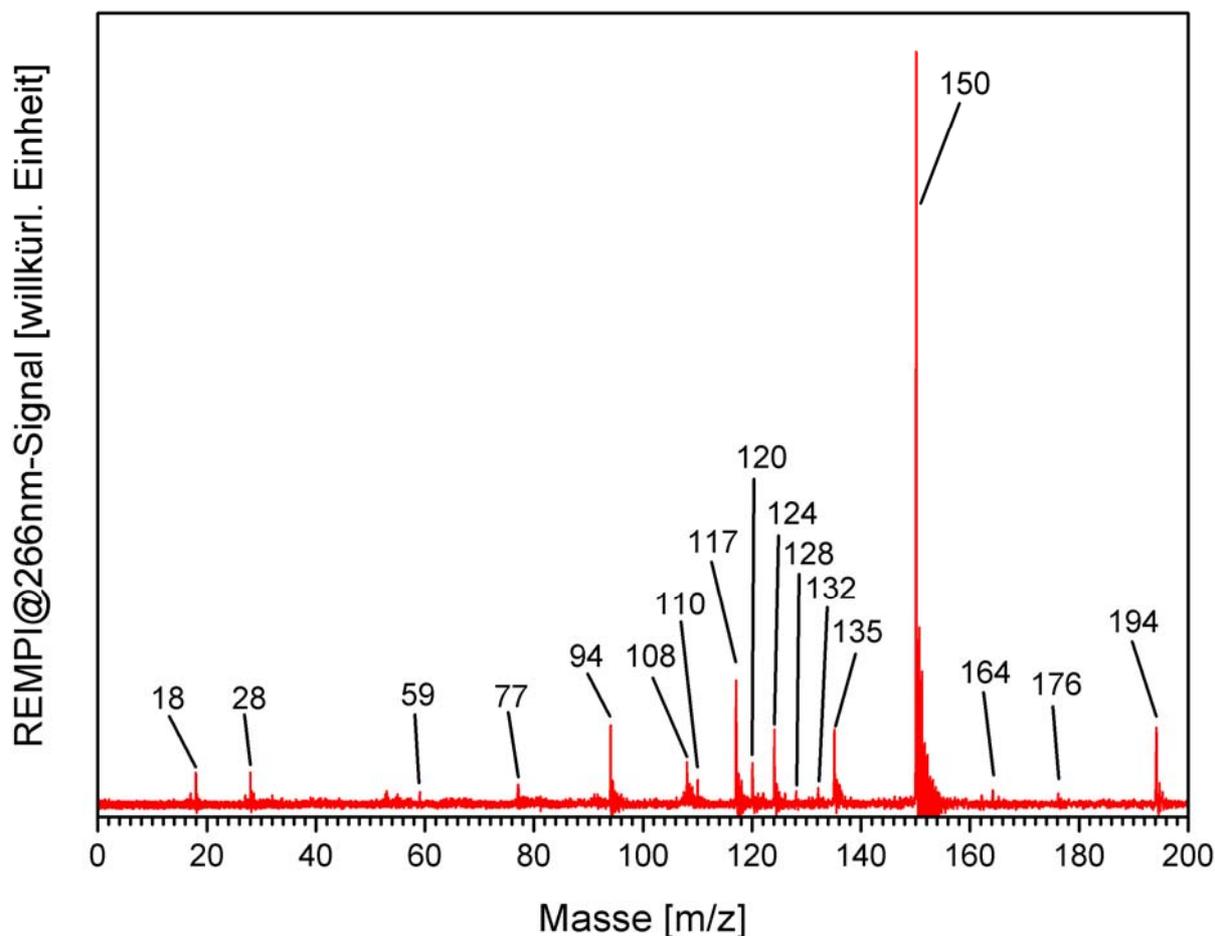


Abbildung 118: Massenspektrum des Röstgases einer Arabica-Mischung. Geröstet wurden dafür ca. 180 kg Rohkaffee, dessen Röstgas mit Hilfe eines REMPI-TOFMS mit 266 nm als Ionisationswellenlänge analysiert wurde.

Abbildung 118 zeigt ein Massenspektrum des Röstgases zu Beginn der Wasserzugabe (nach 623 sec Röstdauer), das über 50 Einzelmessungen (entspricht 5 sec Röstzeit) gemittelt wurde. Ebenso wie bei anderen Röstungen, die mittels REMPI@266 nm-TOFMS analysiert wurden, sind auch hier die typischen Vertreter für die 266 nm-Ionisationswellenlänge wieder zu finden. Dies sind Propylamin (59 m/z), Phenol (94 m/z), Kresole (108 m/z), Benzoldiole (110 m/z), Indol (117 m/z), Phenylacetaldehyd (120 m/z), Guajakol (124 m/z), 4-Vinylguajakol (150 m/z) mit seinem Fragment ( $-\text{CH}_3$ ) auf Masse 135 m/z und Koffein (194 m/z). Als kleine Signalspitzen sind darüber hinaus auch Signale auf den Massenspuren 126 m/z, 128 m/z, 132 m/z, 162 m/z, 164 m/z und

176  $m/z$  zu erkennen (siehe auch Tabelle 3). Außerdem findet sich ganz deutlich auf der Masse 18  $m/z$  das durch laserinduzierte Elektronenstoß-Ionisation nachweisbare Signal des Wasserdampfs. Es ist in solcher Signalstärke nur während der Wasserzugabe detektierbar.

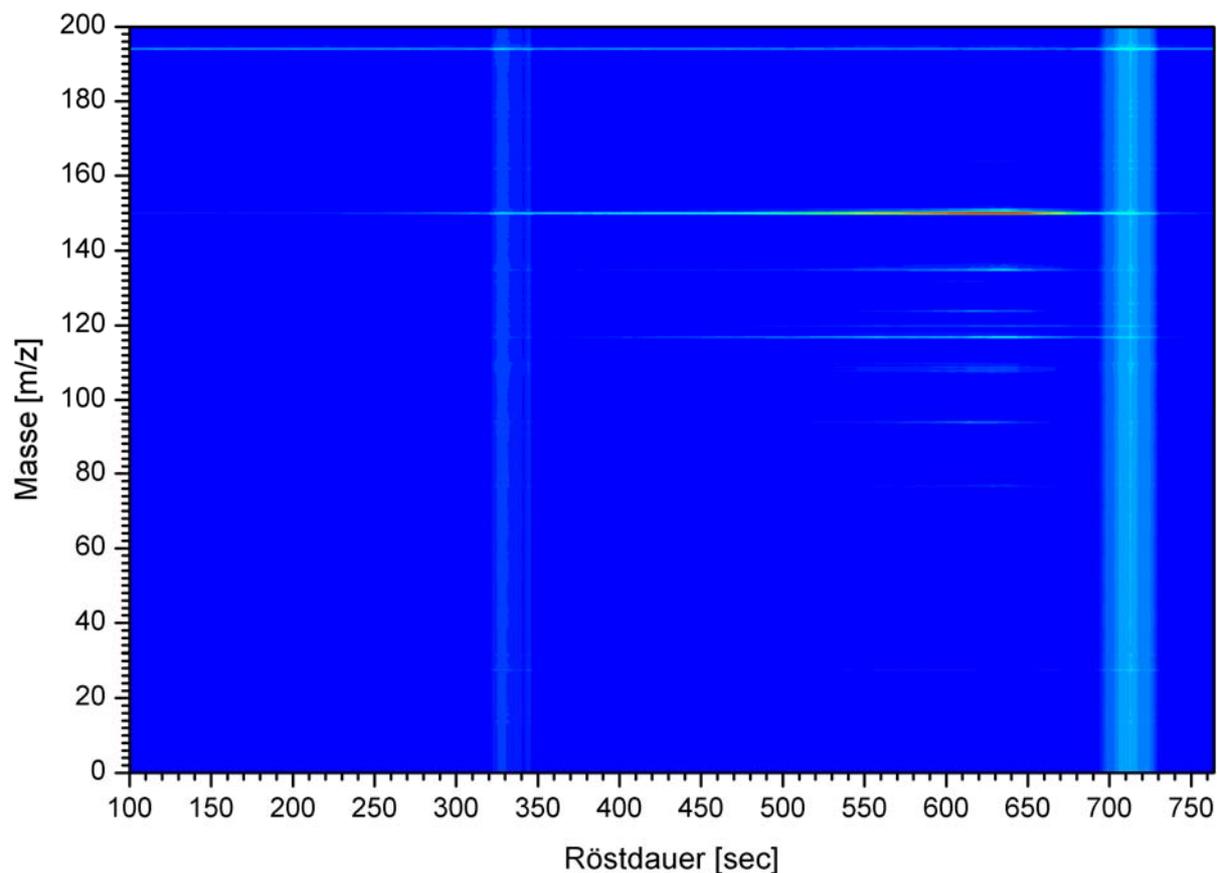


Abbildung 119: Contourplot als Übersichtsdarstellung über die Röstung. Die Röstgase wurde hierfür mit REMPI@266 nm-TOFMS analysiert. Zwei Störungen in der Probennahme, wodurch das gesamte Grundsignal des Analysegeräts verschoben wird, werden bei etwa 330 sec und bei etwa 700 sec deutlich sichtbar.

Der Contourplot in Abbildung 119 gibt einen Überblick über den gesamten Röstverlauf, wobei die einzelnen Massenspuren je nach ihrer Signalstärke unterschiedlich deutlich hervortreten. Auffällig bei dieser Röstung sind die hellblauen Streifen bei etwa 330 sec und 700 sec. Die Streifen ziehen sich ohne Ausnahme über den gesamten dargestellten Massenbereich. Dies bedeutet, dass nicht nur auf den üblicherweise belegten Massenspuren höhere Signale gemessen werden, sondern auch auf den nicht belegten Massenspuren. Es kommt demnach zu einer generellen Erhöhung des Grundsignals (Nullsignal) in diesem Messzeitabschnitt. Die Störung bei etwa 700 sec baut sich über mehrere Sekunden auf und fällt anschließend über mehrere Sekunden langsam ab (keine sprunghafte Änderung des Signalniveaus). Der Zwischenfall bei 700 sec fällt exakt mit dem Schließen des Trommeldeckels nach dem Entleeren der Trommel zusammen. Es wird deshalb vermutet, dass Druckschwankungen im Röster, die sich über die Probennahme bis ins Analysegerät fortsetzen, verantwortlich sind. Für die Störung bei 330 sec gibt es bisher keine Erklärung. Es könnte sich jedoch ebenfalls um eine unbemerkte Druckschwankung im Röster handeln. Für weitere Analysen an industriellen Röstern könnten derartige Störungen evtl. durch eine

Grundlinienkorrektur, die schon während der Datenerfassung erfolgt, unterdrückt werden. Es wird vorgeschlagen, den Mittelwert über die sehr kleinen Massenbereiche (z.B. 2 m/z bis 12 m/z und 40 m/z bis 65 m/z) und die sehr großen Massenbereiche (über 200 m/z), in denen keine oder nur sehr geringe Signale erwartet werden, zu erzeugen. Durch eine Offsetkorrektur für alle Massenspuren könnten dann derartige Phänomene herausgerechnet werden. Andererseits erlauben Überblicksdarstellungen wie z.B. der Contourplot (siehe z.B. Abbildung 119) oder die 3D-Darstellung der Röstung (siehe z.B. Abbildung 107) solche Prozessschwankungen einfach zu erkennen. Evtl. könnten anhand der Online-Laser-Massenspektrometer-Messungen auch diese Schwankungen ausgeregelt werden.

Für den interessanten Röstbereich von 400 sec Röstdauer bis zum Entleeren der fertig gerösteten Bohnen in das Kühlsieb sind die Zeit-Intensitäts-Verläufe für ausgewählte Verbindungen in Abbildung 120 und Abbildung 121 dargestellt. Der Röstbeginn bis 400 sec Röstdauer wurde wegen der Störung bei 330 sec, die die Verlaufsform erheblich stört, und wegen des geringen Signals in diesem Röstabschnitt ausgespart. Die kleinen Insets dienen wiederum der Vermittlung des Signalgrößenverhältnisses der dargestellten Verbindung zur signalstärksten Verbindung (hier 4-Vinylguajakol 150 m/z). Dazu wurde die Skalierung für alle Insets gleich gewählt. Anhand des Wasserdampfsignals (18 m/z), das durch laserinduzierte Elektronenstoß-Ionisation zustande kommt, lässt sich der Zeitpunkt der Wasserzugabe zur Beendigung des Röstprozesses eindeutig auf 600 sec Röstdauer festlegen. Außerdem ist das Signal nach Entleeren des Röstguts geringfügig niedriger als vor der Wasserzugabe. Dies zeigt, dass das schon früher beobachtete Wasserdampfsignal durch das Trocknen der Bohnen hier wiedergefunden werden kann. Das Signal von Stickstoff (28 m/z) bleibt während der gesamten Röstung relativ konstant. Nur während der Wasserzugabe kommt es zu dem schon bekannten Phänomen der Stickstoffverdrängung (siehe Kapitel 6.3.1). In diesem Zeitbereich (600 sec bis 650 sec) sinkt das Stickstoffsignal leicht ab. Kurz vor dem Röstende – wenn die Maillard-Reaktionen in vollem Gange sind – kann sogar ein leichter Anstieg, der durch Reaktionsprodukte zustande kommt, beobachtet werden. Betrachtet man die Signalstärken aller Verbindungen, so zeigt sich, dass sehr viele nur geringfügig größer als das Signalrauschen ausfallen. Nur sehr wenige Verbindungen wie 4-Vinylguajakol (150 m/z), Guajakol (124 m/z), Indol (117 m/z), Kresole (108 m/z) und Phenol (94 m/z) besitzen stärkere Signale. Doch in diesen Signalen können auch wieder einige Charakteristika gefunden werden, die sich schon in früheren Messungen – u.a. am 15 kg-Trommelröster UN15 – zeigten. Dazu gehört zum Beispiel der frühe und schnelle Anstieg von 4-Vinylguajakol (150 m/z), das gleichzeitig auch die signalstärkste Verbindung ist. Des Weiteren besitzen Phenol (94 m/z) und Kresol (108 m/z) die gleiche Verlaufsform und den gleichen zeitlichen Verlauf. Auch der frühe Anstieg von Indol (117 m/z) und das charakteristische Signalplateau vor Röstende lässt sich wiederfinden.

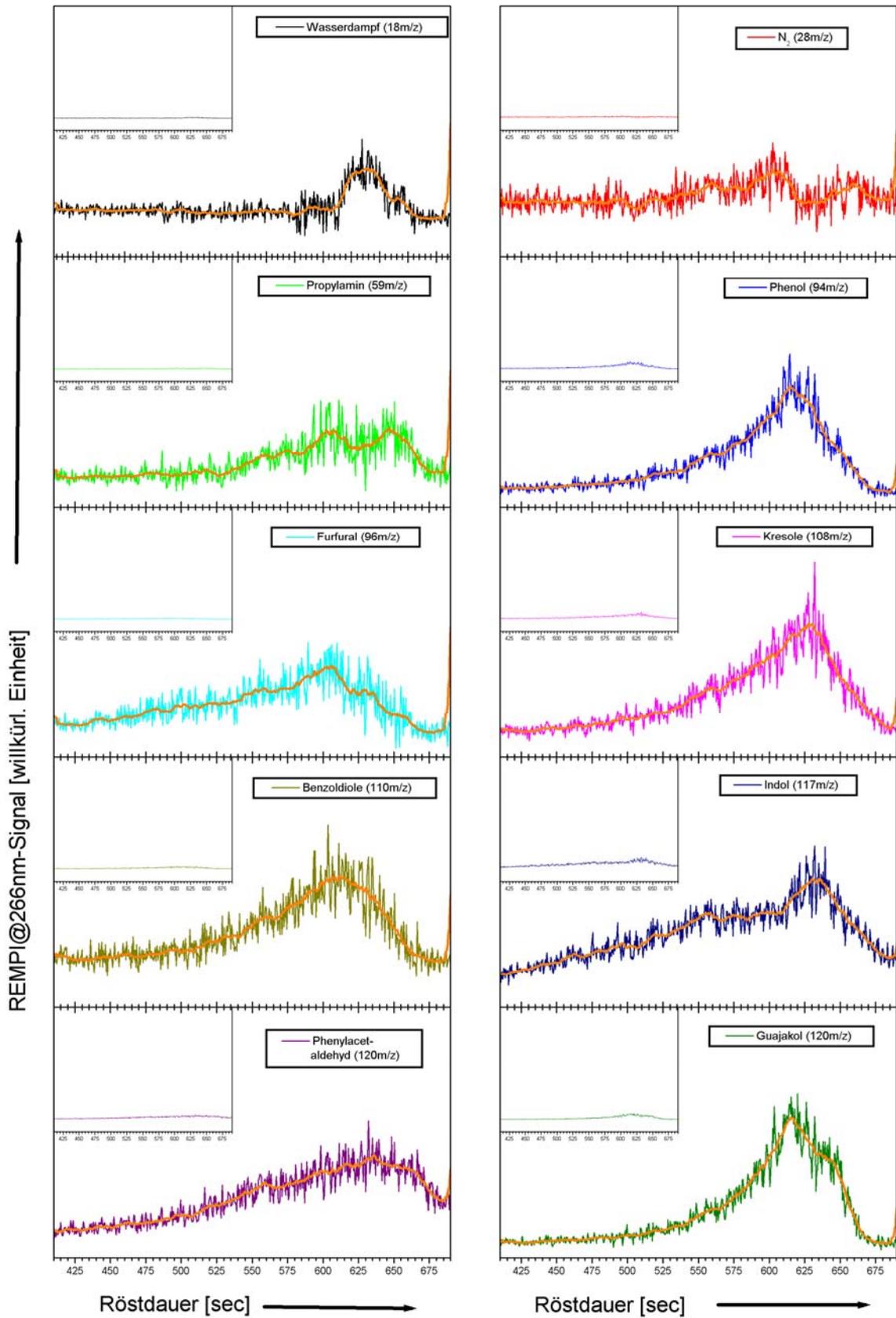


Abbildung 120: Zeit-Intensitäts-Verläufe verschiedener Substanzen im Röstgas aufgezeichnet mit einem REMPI@266 nm-TOFMS an einem R1500/1R-Trommelröster. Die dickere orange Linie gibt den groben Kurvenverlauf nach gleitender Mittelung über 20 Einzelwerte wieder.

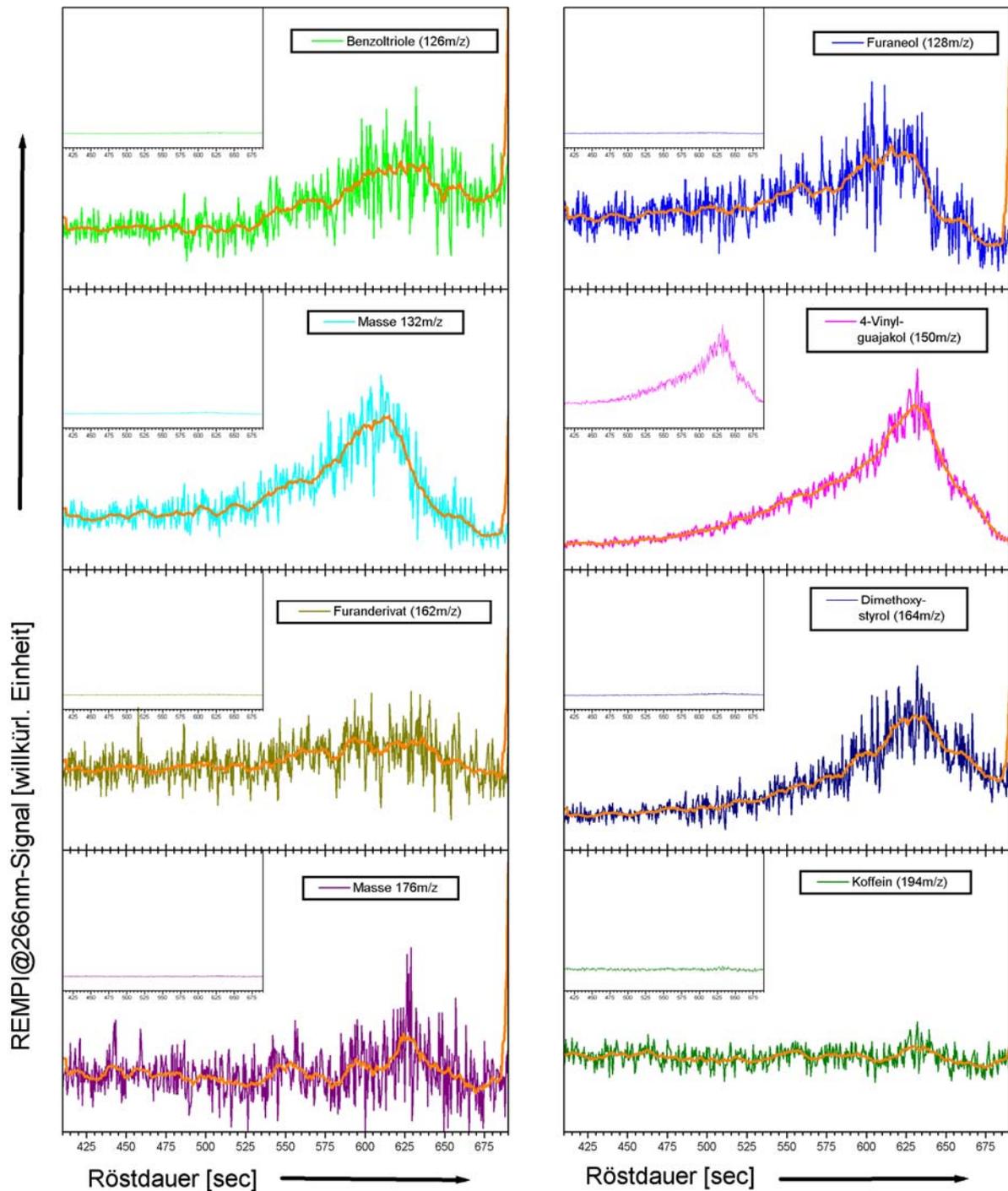


Abbildung 121: Weitere Zeit-Intensitäts-Verläufe für Substanzen im Röstgas einer Arabica-Mischung aus 183 kg Rohkaffee, die auf einem R1500/1R-Trommelröster geröstet wurden. Die dickere orange Linie gibt den groben Kurvenverlauf nach gleitender Mittelung über 20 Einzelwerte wieder.

Es zeigt sich jedoch, dass nicht jede Masse, die im Massenspektrum (Abbildung 118) ein erkennbares Signal besitzt, auch eine typische Verlaufsform aufweist. So ist z.B. die Masse 176 m/z in dieser Messung nur während der Wasserzugabe vom Rauschen zu unterscheiden. Auch das Signal von Koffein ändert sich im gesamten Röstdauer – und vor allem nach dem Entleeren des Röstguts aus der Trommel – nicht. Das Koffeinsignal wird demnach einzig und allein durch ein

Memory-Problem in Probennahme, Transferline oder Rösterinnenwand verursacht. Es ermöglicht keinen Informationsgewinn über den Röstverlauf oder Röstfortschritt.

Zusammenfassend lässt sich jedoch festhalten, dass typische Verlaufsformen und Verbindungen auch bei größeren Röstertypen in gleicher Weise wie an kleineren Röstern – bis hinunter zur Einzelbohnen-Röstung – gefunden werden können. Alle Signalverläufe, auch die bei kleinen Signalstärken, stehen nicht im Widerspruch zu früheren Erkenntnissen. Es wird davon ausgegangen, dass durch leichte Modifikationen in der Probennahme und durch Verwendung einer leistungsstärkeren Probennahmepumpe, die auf die Unterdruckverhältnisse in industriellen Großröstern angepasst ist, eine deutlich höhere Empfindlichkeit erreicht werden kann. Die einzige Einschränkung, die mit den bisherigen Messungen nicht ausgeschlossen werden kann, bildet das Röstraumvolumen und der Abgasvolumenstrom, die zu stärkeren Verdünnungseffekten führen können. Falls dies zutreffen sollte, müsste die Effizienz des Ionisationsprozesses (Nachweisempfindlichkeit) gesteigert werden, um ähnliche Signalintensitäten wie an anderen Röstertypen zu erreichen.

#### *6.3.2.2 Anwendung der Einphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie mit 118 nm-Laserlicht als Ionisationswellenlänge*

Durch Umschaltung des Strahlenweges [106] im Klein-TOFMS (siehe Kapitel 3.3.3) kann in diesem Gerät die Ionisationsmethode einfach und schnell gewechselt werden. Bei einem Teil der Röstungen am R1500-Trommelröster wurde das Röstgas nicht mit REMPI@266 nm-TOFMS-Technik analysiert, sondern die Einphotonen-Ionisation bei 118 nm verwendet.

Für die nachfolgend diskutierte Röstung wurden 250 kg reiner Robusta Indonesia in den Röster gefüllt. Nach einer Röstdauer von 645 sec wurde das Röstgut mit Wasser abgekühlt und so der Röstprozess beendet. Nach insgesamt 695 sec wurden die Bohnen in das Kühlsieb geleert. Der Farbwert der fertig gerösteten und gemahlenden Bohnen betrug 91, die Restfeuchte des Pulvers 2,5 %.

Das in Abbildung 122 gezeigte Massenspektrum entstand nach einer Röstzeit von 618 sec kurz vor Beendigung des Röstprozesses durch Kühlung mit Wasser. Es wurde über 50 Spektren gemittelt, was einer Röstzeit von 5 sec entspricht. Wie schon in den Messungen am Probenröster BRZ2 (siehe Abbildung 89) und am kleineren Industrieröster UN15 (siehe Abbildung 110) zählen auch hier die Substanzen Furfurylalkohol (98 m/z), Acetaldehyd (44 m/z) und die unbekannte Verbindung mit der Masse 43 m/z zu den signalintensivsten Verbindungen im Spektrum. Vergleicht man das neue Massenspektrum mit dem des kleineren Industrierösters (siehe Abbildung 110), so zeigen sich nur wenige Unterschiede. Auf den ersten Blick sehen beide Spektren identisch aus. Einziger größerer Unterschied ist das viel stärkere Signal von Pyridin (79 m/z) im aktuellen Spektrum. Pyridin ist im Spektrum am BRZ2-Probenröster sogar das stärkste Signal im ganzen Spektrum. Je länger geröstet wird, desto stärker wird das Pyridin-Signal. Wie schon in den früheren Massenspektren bei SPI@118 nm-TOFMS Analyse sind auch hier wieder viele kleine Signal auf

fast allen Massenspuren zu erkennen. Dies liegt an der geringeren Selektivität im Vergleich zur resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisation, die im letzten Unterkapitel behandelt worden ist. Koffein (194 m/z) ist die schwerste Verbindung, die in diesem Massenspektrum detektiert wird. Zur detaillierteren Massenzuordnung sei hier nochmals auf Tabelle 5 in Kapitel 5.3.2.3 verwiesen.

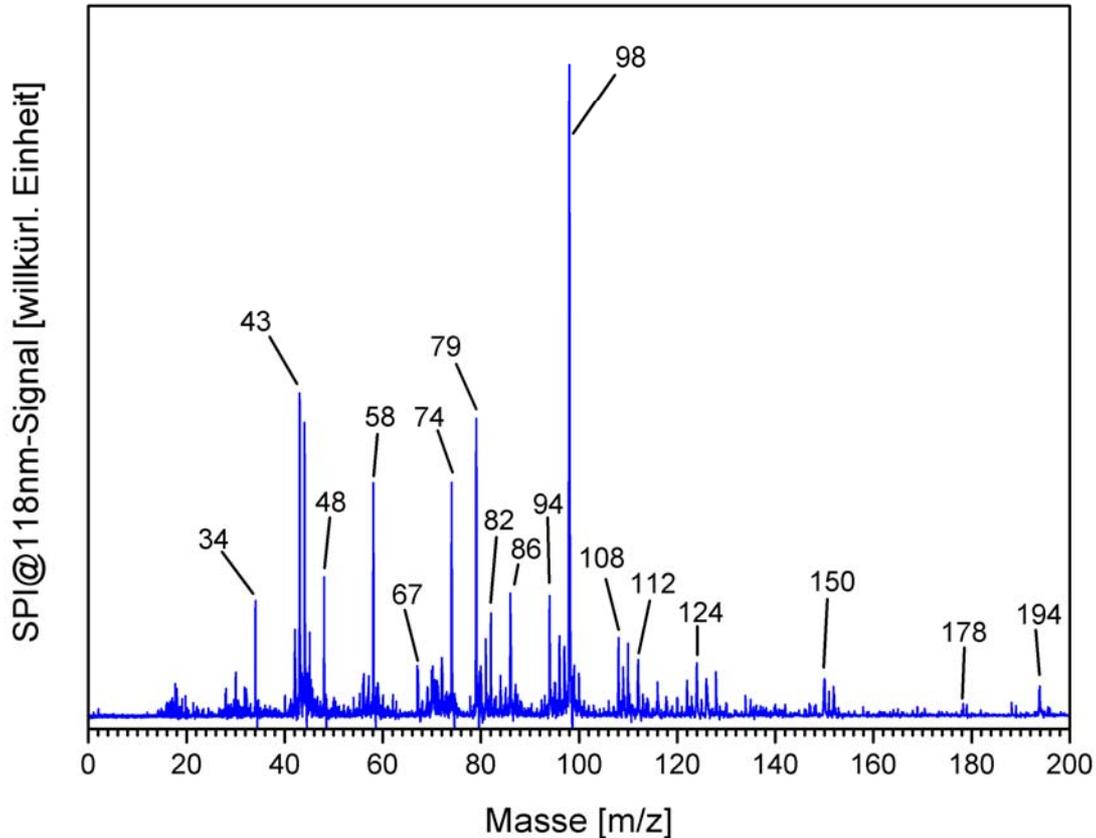


Abbildung 122: Massenspektrum von Robusta-Röstgas, geröstet auf einem R1500-Trommelröster. Die Röstgase wurden mit SPI@118 nm-TOFMS analysiert. Das Massenspektrum wurde nach einer Röstzeit von 618 sec aufgezeichnet.

Ein Überblick über den Verlauf der Röstung lässt sich mit Hilfe einer 3D-Darstellung (Abbildung 123) der Analyseergebnisse verschaffen. Aufgetragen sind die Massenspuren gegen die Röstdauer. Die Signalintensität wird durch die Signalthöhe und die Farbgebung vermittelt. Die einzelnen Massenspuren zeigen unterschiedlich starke Signale. Ihr Anstieg geschieht zu verschiedenen Röstzeiten. Merkbare Intensitäten werden erst ab einer Röstdauer von etwa 500 sec beobachtet. Zum Röstende ist ein deutlicher, schneller Abfall aller Signale zu beobachten. Dies macht zum einen deutlich, dass es kaum zu Vermischungseffekten beim Proben transfer kommt und so zum anderen die Aktualität der Messergebnisse zu jeder Zeit gegeben ist. Massenspuren wie die von Koffein (194 m/z) besitzen zwar eine erhöhte Signalintensität, zeigen aber kaum Variation im Verlauf der Röstung. Deshalb wird davon ausgegangen, dass es sich hier um Memory-Signal aus der Probennahme oder der Transferline handelt.

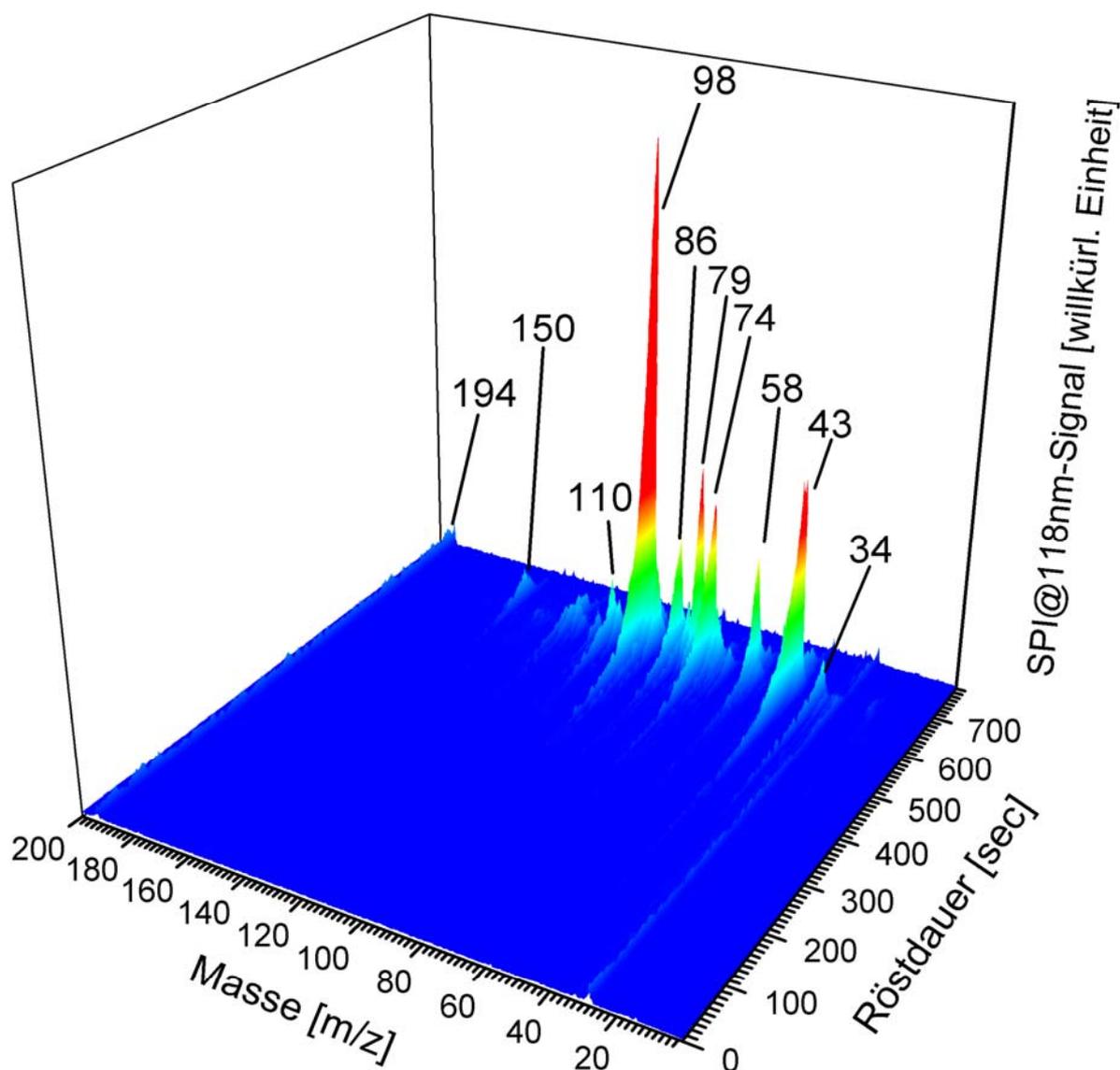


Abbildung 123: 3D-Darstellung des gesamten Röstverlaufs. Die Röstgase wurden hierfür mit SPI@118 nm-TOFMS Technik analysiert. Es wurden 240 kg Robusta Indonesia in einem R1500-Trommelröster geröstet. Aufgetragen ist die Masse gegen die Röstdauer. Die Farben geben die Signalintensität wieder. Erst gegen Ende der Röstung sind merkliche Signale detektierbar.

Um das Signal einzelner Massenspuren nochmals detaillierter studieren zu können, sind in Abbildung 124 die Signale ausgewählter Massenspuren als Zeit-Intensitäts-Verlauf dargestellt. Die selbe Auswahl an Massen wurde auch schon für die Messung am 15 kg-Röster (siehe Abbildung 112) vorgestellt. Vergleicht man beide Abbildungen, so ergibt sich, dass manche Charakteristika, die am UN15-Röster gefunden wurden, an dem größeren R1500-Röster nicht auftreten. So kann der stufige Verlauf der Propionsäure (74 m/z), der auch für den Verlauf von Furfural (96 m/z) typisch ist, in den Ergebnissen des großen Industrieröster nicht bestätigt werden. Grund dafür ist, dass entweder die Empfindlichkeit des Analysesystems geringer ist oder – was viel plausibler ist – dass die geringen Mengen an flüchtigen Verbindungen, die aus dem Röstgut austreten, in eine viel größere Luftmenge (Abluft des Gasbrenners) eingemischt werden und so die Konzentration der Substanzen im Röstgas deutlich geringer ausfallen.

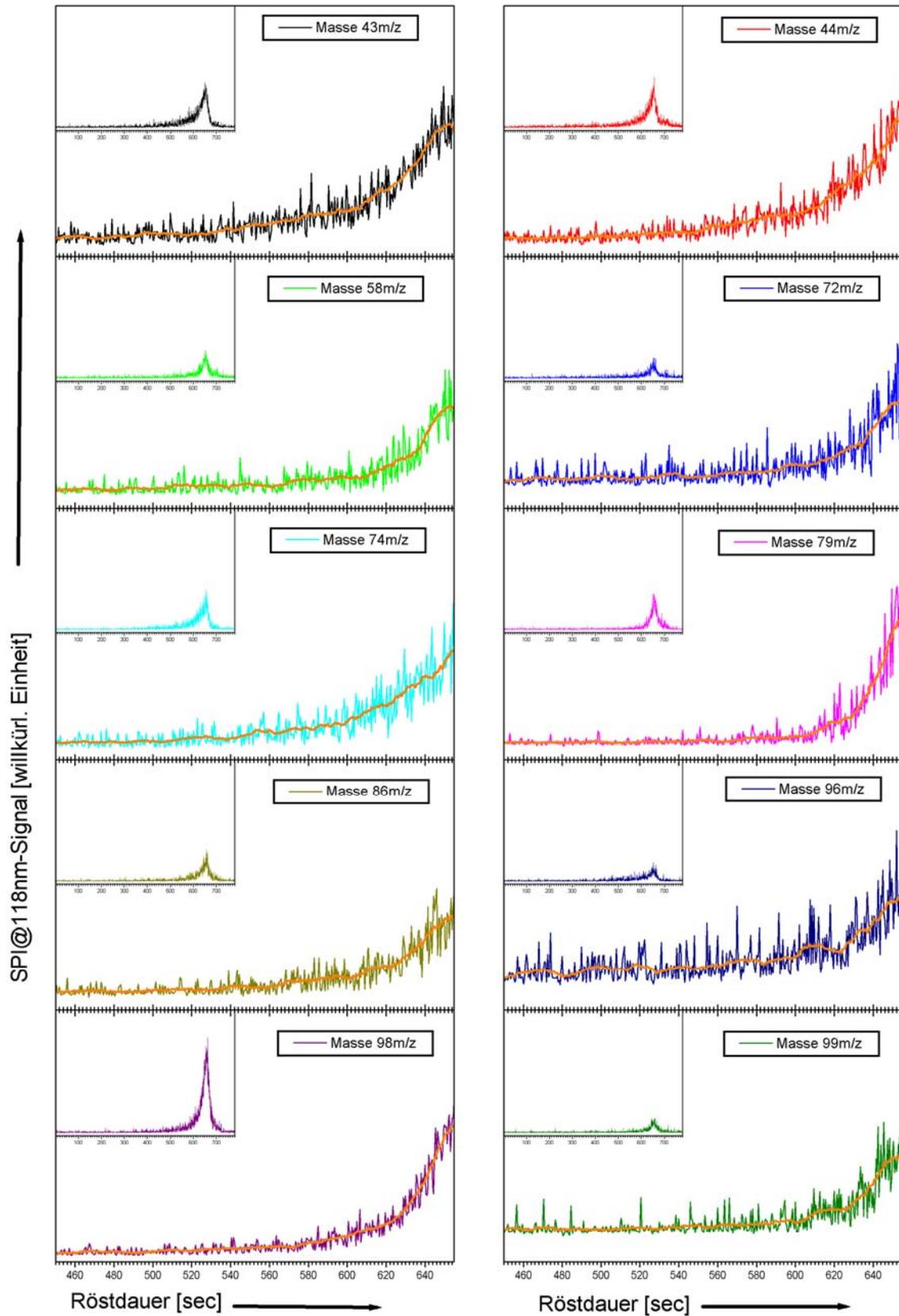


Abbildung 124: Zeit-Intensitäts-Verläufe für ausgewählte Verbindungen. Die Röstgase wurden mit Einphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie bei 118 nm Laserlicht als Ionisationswellenlänge analysiert. Ausgewählt wurden die gleichen Massenspuren wie in der Messung am kleineren Industrieroaster UN15 (siehe Abbildung 112). Die dickere orange Linie gibt den groben Kurvenverlauf nach gleitender Mittelung über 20 Einzelwerte wieder. Die Hauptfenster zeigen den Zeitbereich der Röstung, in der die Freisetzung der flüchtigen Verbindungen stattfindet. Die kleineren Insets geben die komplette Messung – bis zum Entleeren der Trommel – wieder.

In jedem Falle werden die Substanzen hier erst zu einem Zeitpunkt detektiert, zu dem die typische Stufe im Verlauf der Propionsäure / von Furfural schon längst erreicht ist. Des weiteren fällt auf, dass der Signalabfall zum Ende der Röstung bei weitem länger dauert als bei den Röstungen am kleineren 15 kg-Industrieröster. Hierfür wird zum einen die im Verhältnis zur Röstgutmenge geringe Menge an Kühlwasser, die sich erst im Röstgut verteilen und den Röstfortschritt stoppen muss, verantwortlich gemacht. Dies zeigt sich auch in einer weniger deutlichen Signalüberhöhung bei der Zugabe des Kühlwassers. Zum anderen dauert das Entleeren der Trommel deutlich länger. Beides führt zu einem langsameren Abfall des Signals nach Beendigung der Röstung.

Zusammenfassend lässt sich auch für die Analyse mittels SPI-TOFMS bei einer Ionisationswellenlänge von 118 nm festhalten, dass es typische Verlaufsformen für verschiedene Substanzen gibt. Diese Verlaufsformen lassen sich in allen Ergebnissen der verschiedenen Röstergrößen wiederfinden. Für den großen Industrieröster mit 240 kg Chargengröße gibt es noch Defizite in der Empfindlichkeit des Messsystems. Dies kann zum einen durch eine bessere Adaptierung des Probennahmesystems behoben werden. Zum anderen könnte durch einen stärkeren Ionisationslaser die Empfindlichkeit des Ionisationsprozesses gesteigert werden. Ob die Ursache für die geringeren Signalintensitäten tatsächlich in der Probennahme zu suchen ist, ist weiterhin unklar und bedarf weiterer Untersuchungen. Eine weitere Möglichkeit könnte auch die größere Luftmenge sein, mit der die flüchtigen Verbindungen aus den Bohnen gemischt werden, was zu einer deutlich geringeren Konzentration im Probengas führen würde.

## 7 Einsatz der laserbasierten Detektionsmethoden als elektronische Nase zur Charakterisierung des Röstprozesses

Im letzten Kapitel zeigte sich deutlich, dass moderne Online-Analysetechniken sehr große Datenmengen liefern, die durch einen Bediener (Röstmeister) von Produktionsanlagen kaum noch in der kurzen Zeit interpretierbar sind. Deshalb ist es für industrielle Prozesse und vor allem zur Prozessführung / -regelung unabdingbar, die Datenmengen so aufzubereiten, dass daraus in kürzester Zeit vom Bediener oder elektronisch alle relevanten Informationen gewonnen werden können.

Pro Ionisationsmethode (chemisch oder laserbasiert) bzw. für jede Ionisationswellenlänge bei laserbasierten Ionisationsmethoden werden bis zu 20 relevante Verbindungen gleichzeitig beobachtet. Bei den derzeitig verwendeten Geräten entstehen 10 Datensätze pro Sekunde. Kommen andere Laser zum Einsatz, können die Datenraten schnell auf mehr als 1000 Datensätze pro Sekunde anwachsen. Vorstellbar wäre auch, dass mehrere Laser in schneller Folge nacheinander das Probengas mit verschiedenen Laserwellenlängen (abgestimmt auf die interessanten Zielverbindungen) analysieren. Derzeit wird nur ein ganz geringer Bruchteil des in die Ionisationskammer einströmenden Gases auch wirklich analysiert. Durch diese Verbesserung der Analyse würden die Datenmengen nochmals dramatisch in die Höhe schnellen und wären nicht mehr von einer Person interpretierbar.

Der Lösungsansatz für derartige Probleme führt zu den immer gleichen Methoden der Statistischen Auswertung. Hierfür bieten sich speziell die Methoden der multivariaten Statistik, neuronale Netzwerke („künstliche Intelligenz“) oder die Fuzzy-Logik an. Viele andere Analysetechniken arbeiten auch mit diesen Methoden. Erwähnt sei hier speziell die elektronische Nase (siehe auch Kapitel 5.2.2). Die hier vorgestellten analytischen Methoden ähneln sehr stark dem Konzept der elektronischen Nase. So können die Ergebnisse der Röstgasanalyse bei verschiedenen Ionisationswellenlängen, bei denen – teils hoch selektiv – unterschiedliche Verbindungen oder Verbindungsklassen detektiert werden, als Information eines Sensorarrays verstanden werden. Die Ergebnisse können dabei in einem Analysegerät, das über mehrere Laserquellen oder über einen schnell abstimmbaren Laser verfügt, oder über mehrere Geräte, die parallel geschaltet sind, gewonnen werden. Mit dem Begriff der elektronischen Nase wird bisher vor allem ein Sensorarray mit verschiedensten gasempfindlichen Sensorelementen (meist Metalloxid-Sensoren, Quarz-Mikrobalance-Sensoren gekoppelt mit Temperatur- und Feuchtesensoren) verbunden. Eigentlich steckt hinter dem Begriff der elektronischen Nase jedoch ein Konzept, das die Beurteilung von vielen Einzelergebnissen, die von Sensoren mit verschiedensten Selektivitäten stammen, ermöglicht und diese zu einem Gesamtbild – ähnlich dem Geruchseindruck, der durch verschiedenste Aromen in der menschlichen Nase entsteht – zusammenführt. In dieser Weise kann auch die Online-Analyse mittels PTR-MS und Laser-Massenspektrometer als elektronische Nase verstanden werden.

Im Konzept der elektronischen Nase werden die Daten mittels Mustererkennung, und neuronalen Netzen [330] interpretiert. Grundlage hierzu ist in zahlreichen Fällen eine vorherige Hauptkomponenten-Analyse.

## 7.1 Hauptkomponenten-Analyse

Nachfolgend soll deshalb eine kurze Einführung in die Multivariate Statistik und hier speziell in die Hauptkomponenten-Analyse (englisch **P**roincipal **C**omponent **A**nalysis, kurz PCA) gegeben werden. Anschließend werden einige Ergebnisse vorgestellt, die mit der Methode der PCA aus den in Kapitel 6 vorgestellten Messungen gewonnen werden konnten.

Die Hauptkomponenten-Analyse (PCA) visualisiert multivariate Daten – also große Datenmengen, die mehrdimensionale Abhängigkeiten aufweisen – in einer einfachen zweidimensionalen Darstellung, wobei der größte Teil der in den ursprünglichen Daten vorhandenen Information erhalten bleiben und dargestellt werden soll. Die PCA ist demnach als eine Datenreduktionsmethode zur vereinfachten Veranschaulichung der Zusammenhänge in Datensätzen zu verstehen. Strukturen und Abhängigkeiten, die in den Originaldatensätzen schwer zu erkennen sind, erscheinen als einfache Muster bei der Darstellung der Hauptkomponenten-Analyse. Hierzu werden die Originaldaten, die in einem mehrdimensionalen Raum angeordnet sind, in eine Ebene projiziert. Die neuen Achsen dieser Ebene werden als Hauptkomponenten (engl. **P**roincipal **C**omponent, kurz PC) bezeichnet. Es können mehrere unterschiedliche Projektionsebenen erzeugt werden. Deren Darstellung gibt einen unterschiedlich großen Anteil des Gesamtinformationsgehalts des Ursprungsdatensatzes wieder. Meist werden nur die ersten zwei Achsen (PC1 und PC2) einer Hauptkomponenten-Analyse benutzt.

Die Hauptkomponenten besitzen einige wichtige Eigenschaften: Es gibt grundsätzlich ebenso viele Hauptkomponenten (Achsen) wie orthogonale Variablen. Die Hauptkomponenten besitzen keine Korrelationen untereinander. Sie sind deshalb im mathematischen Sinne orthogonal und somit Eigenvektoren der Datenmatrix. Alle Variablen lassen sich durch eine Linearkombination der Eigenvektoren beschreiben. Mathematisch handelt es sich bei der Hauptkomponenten-Analyse um ein Eigenwert-Problem. Der Betrag der Eigenwerte ist ein direktes Maß für den Varianzanteil einer Hauptkomponente an der Gesamtvarianz der Datenmatrix. Die größte Varianz – was die eigentliche Information in den Originaldatensätzen beschreibt – besitzen die ersten beiden Hauptkomponenten. Etwa die ersten 5 Hauptkomponenten jeder Hauptkomponenten-Analyse beinhalten zwischen 95 % und 99 % der Gesamtvarianz der Datenmatrix. Die Datenmatrix besteht aus der Gesamtheit aller Messwerte. Die Zeilen der Matrix entsprechen dabei den verschiedenen Einzelmessungen (man spricht allgemein von „Objekten“). Jede Spalte steht für eine Variable (hier spricht man allgemein von „Merkmalen“). Im Falle der Online-Analyse von Röstgasen besteht die Matrix aus ebenso vielen Zeilen wie Messpunkten und aus ebenso vielen Spalten wie Massenspuren, die für die Hauptkomponenten-Analyse berücksichtigt werden sollen.

Es gibt zwei Typen von Diagrammen bei der Hauptkomponenten-Analyse. Der sog. „Scoreplot“ zeigt die Lage der Datenpunkte in der Projektionsebene von zwei Hauptkomponenten. Der sog. „Loadingplot“ gibt Auskunft darüber welchen relativen Beitrag einzelne Variablen zu einer Hauptkomponente leisten – d.h. in wie weit die Achse durch eine Variable beeinflusst wird. Eine tiefere Einführung in die Theorie und Deutung der Hauptkomponenten-Analyse und auch in die mathematischen Hintergründe geben verschiedene Übersichtsartikel und Bücher [210, 331-342].

Diese Art der Statistik wurde schon in vielen Bereichen der Naturwissenschaften angewendet [332] und läuft in den jeweiligen Zweigen unter unterschiedlichen Namen. Im Bereich der Chemie hat sich der englische Begriff „Chemometrics“ dafür eingebürgert. Auch im weiten Bereich der Kaffeeforschung gab es schon viele Untersuchungen, bei denen chemometrische Methoden und auch speziell die PCA Anwendung fanden. Erwähnt seien hier z.B. die Unterscheidung von gerösteten Kaffees gegenüber Torrefakto-Kaffee [343], die Klassifizierung verschiedener handelsüblicher Varietäten [344, 345], die Identifizierung des geographischen Ursprungs verschiedener Kaffeeproben [346], die Klassifizierung von Kaffees bezüglich verschiedener Röstmethoden bzw. bezüglich der Komposition der Kaffeemischung [347], die Unterscheidung von Arabica und Robusta Rohkaffee-Varietäten anhand ihrer chemischen Zusammensetzung [348] oder die Unterscheidung von Arabica und Robusta in löslichen Kaffees durch Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Chemometrie [349].

## 7.2 Datenaufbereitung

Bevor die eigentliche Hauptkomponenten-Analyse durchgeführt werden kann, müssen die Daten entsprechend aufbereitet werden. Hierfür gibt es eine etablierte Vorgehensweise, die auch mit den Messdaten der Röstgasanalyse durchgeführt wurden. Folgende Schritte werden dabei abgearbeitet:

- Reduktion von umfangreichen Datensätzen durch Mittelwertbildung über konstante Zeitabschnitte
  - ➔ so ergibt sich je ein Wert für jede Variable pro Zeitabschnitt
- Autoskalierung, bestehend aus
  - 1.) Mittelwertzentrierung  $x'_{ij} = x_{ij} - \bar{x}_i$  und
  - 2.) Skalierung auf die Standardabweichung  $x'_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{\sigma}$
- Normierung der Daten

Gerade der letzte Punkt hat bei den Daten aus der Röstgasanalyse eine entscheidende Bedeutung. Unterläßt man die Normierung der Daten, so besteht die größte Änderung in den Daten in dem generellen Anstieg der Signale zum Röstende hin. Die Hauptkomponente 1 besitzt dann Eigenwerte von über 90 % und beschreibt nur diesen Signalanstieg. In der Hauptkomponente 2 dagegen ist die eigentlich interessante Information der chemischen Zusammenhänge verborgen. Sie

macht gerade mal 4 % bis 5 % der Gesamtvarianz des Datensatzes aus. Um diesen Effekt aus den Datensätzen zu eliminieren, muss eine Normierung bezüglich des Gesamtsignals innerhalb jeder Einzelmessung durchgeführt werden. Hierzu werden die Signalintensitäten der einzelnen Variablen (Massenspuren) zueinander prozentual gewichtet. Dadurch wird die Information des allgemeinen Signalanstiegs aus dem Datensatz entfernt und andere Informationen können deutlicher zur Geltung kommen.

Werden mehrere Röstverläufe miteinander verglichen, so müssen zusätzlich Laserenergieschwankungen, unterschiedliche Verdünnung der flüchtigen Aromastoffe durch unterschiedlich große bewegte Luftmengen im Röster etc. berücksichtigt werden. Deshalb werden die einzelnen Datensätze schon vor dem Zusammenfügen zu einem großen Datensatz durch Mittelwertsabstraktion normiert.

Die gesamte Datenaufbereitung und anschließende Hauptkomponenten-Analyse wurde in Eigenarbeit in LabVIEW<sup>®</sup> programmiert. Die Berechnungsalgorithmen der Hauptkomponenten-Analyse standen hierfür als Code (Charmworks 99) zur Verfügung.

### 7.3 Hauptkomponenten-Analyse für REMPI@266 nm-TOFMS Messungen

Bei der Hauptkomponenten-Analyse für Messungen mittels REMPI@266 nm-TOFMS am Probenröster BRZ2 (siehe Kapitel 6.2.1) wurden folgende Verbindungen (Massenspuren) als Variablen berücksichtigt:

Tabelle 7: Verbindungen, die als Variablen bei der Hauptkomponenten-Analyse der Messungen am Probenröster BRZ2 berücksichtigt wurden.

Verbindung	Masse [m/z]
Propylamin	59
Phenol	94
Furfural	96
Dihydroxybenzol	110
Indol	117
Phenylacetaldehyd	120
Guajakol	124
4-Vinylguajakol	150
Dimethoxystyrol	164

Die Verbindungen wurden anhand ihrer Signalintensität und aufgrund unterschiedlicher Verlaufsformen ausgewählt. Der gesamte Röstverlauf wurde in Einzelabschnitte zu je 30 sec unterteilt. Es wurden Messungen bei drei verschiedenen Rösttemperaturen (200 °C, 225 °C und

250 °C) analysiert [327]. Durch die Vorbehandlung der Datensätze entsprechend den Angaben in Kapitel 7.2 ergibt sich der in Abbildung 125 dargestellte Loadingplot und der in Abbildung 126 dargestellte Scoreplot.

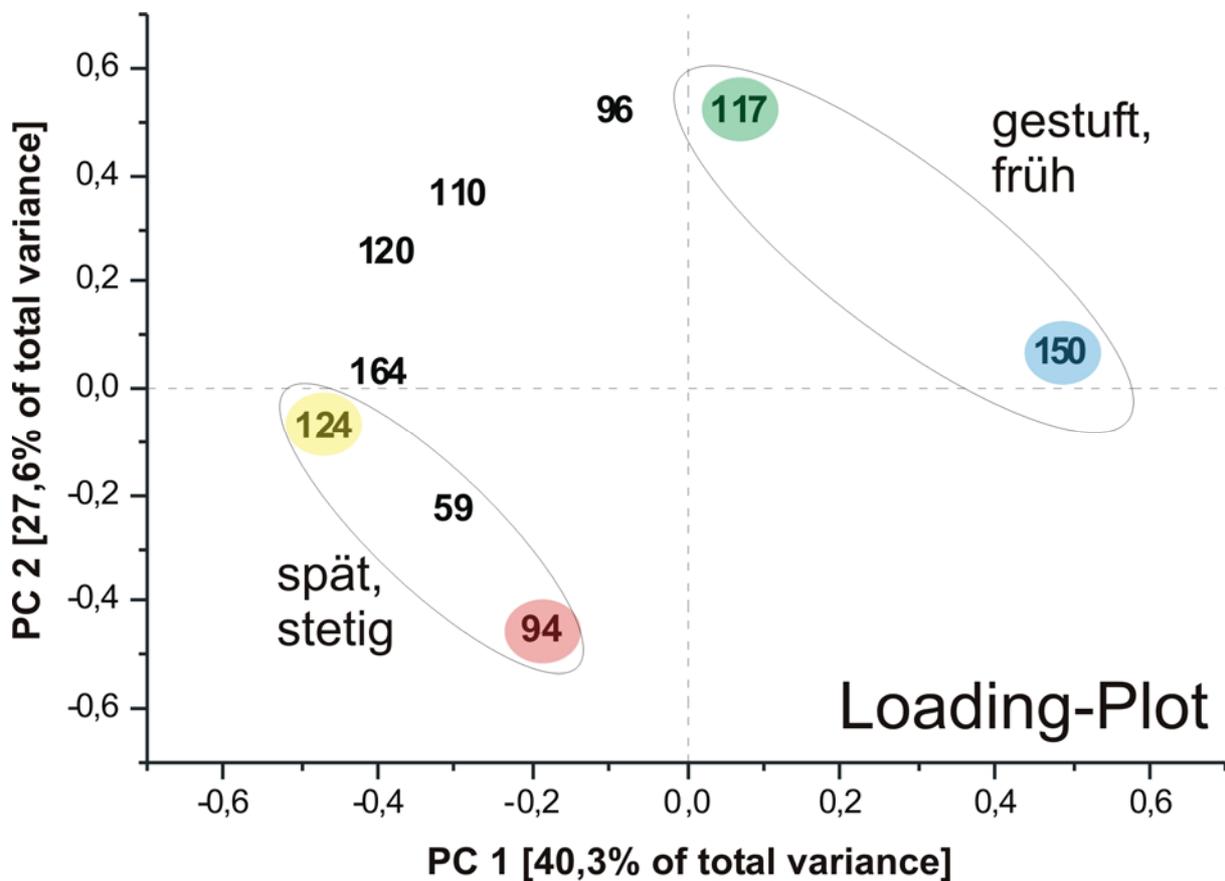


Abbildung 125: Loadingplot einer Hauptkomponenten-Analyse der Messdaten mehrerer REMPI@266 nm-TOFMS-Analysen des Röstgases im Probenröster BRZ2. Berücksichtigt sind Messreihen bei verschiedenen Rösttemperaturen. Die Zahlen stehen für die verschiedenen Massenspektren, deren Signal für die Hauptkomponenten-Analyse berücksichtigt wurde. Näheres siehe Text. Nach [35].

Die beiden Hauptkomponenten PC1 und PC2 erklären zusammen etwa 68 % der Gesamtvarianz des Datensatzes. Die erste Hauptkomponente PC1 wird vor allem durch 4-Vinylguajakol (150 m/z) und die Verbindungen Guajakol (124 m/z), Dimethoxystyrol (164 m/z) und Phenylacetaldehyd (120 m/z) bestimmt. Die zweite Hauptkomponente beeinflusst dagegen vor allem die Verbindungen Phenol (94 m/z), Furfural (96 m/z) und Indol (117 m/z). Außerdem erhält man im Loadingplot (Abbildung 125) zwei Cluster mit jeweils ähnlichen Verbindungsverläufen. Während sich die spät ansteigenden, dann aber stetig verlaufenden Verbindungen Phenol (94 m/z), Guajakol (124 m/z) und Propylamin (59 m/z) im dritten Quadranten des Loadingplots gruppieren, häufen sich die früh im Röstverlauf und mit einer Stufe ansteigenden Verbindungen 4-Vinylguajakol (150 m/z) und Indol (117 m/z) im ersten Quadranten an. Auch die jeweils benachbarten Substanzen Furfural (96 m/z) und Dimethoxystyrol (164 m/z) im zweiten Quadranten zeigen diese Verlaufsformen (siehe auch Abbildung 83, Abbildung 85 und Abbildung 86).

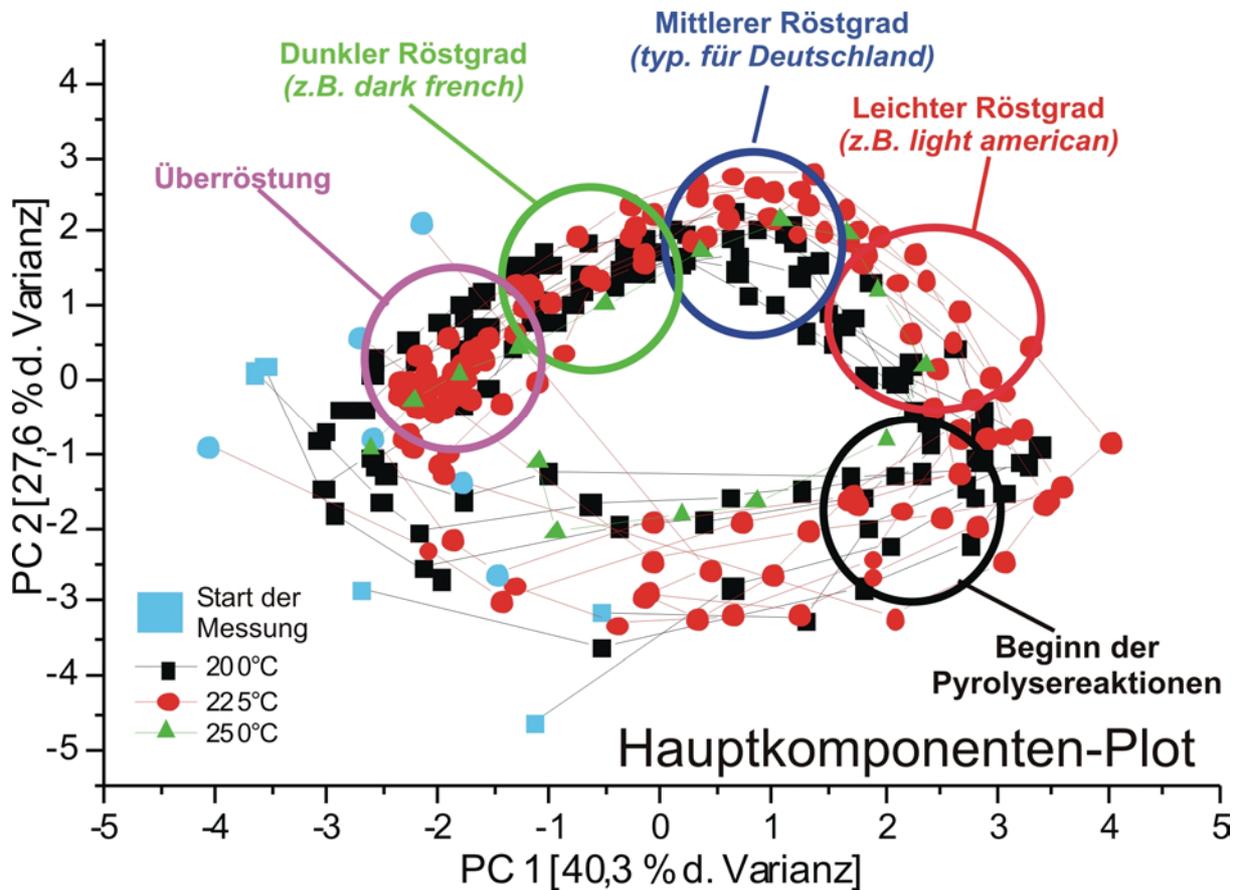


Abbildung 126: Scoreplot einer Hauptkomponenten-Analyse der Messdaten mehrerer REMPI@266 nm-TOFMS-Analysen des Röstgases im Probenröster BRZ2. Berücksichtigt sind Messreihen bei verschiedenen Rösttemperaturen. Um den zeitlichen Verlauf der Datenpunkte entsprechend des Zeitverlaufs der Röstung wiederzugeben, wurden die Datenpunkte mit dünnen Linien verbunden. Der Röstbeginn wurde jeweils durch das hellblaue Einfärben des ersten Datensatzes gekennzeichnet. Näheres siehe Text. Nach [35].

Da die verschiedenen Substanzen zu unterschiedlichen Zeiten während des Röstverlaufs das Massenspektrum dominieren, ergibt sich ein ausgeprägter Kurvenverlauf im Scoreplot (Abbildung 126). Auffällig ist hierbei, dass sich die Messpunkte des Überröstungsbereichs, in dem sich an den relativen Signalverhältnissen nur noch sehr wenig ändert, in einem engen Gebiet des Scoreplots konzentrieren. Der eigentliche Röstverlauf hingegen zeigt sich im Scoreplot in einem Durchwandern aller Quadranten gegen den Uhrzeigersinn. Der Beginn fast aller Röstungen liegt im Grenzgebiet zwischen dritten Quadranten und zweiten Quadranten. Die ersten Messpunkte streuen noch stark. Dies liegt vor allem an den geringen Signaländerungen, die zu Beginn jeder Röstung detektiert werden und auf das Relativverhältnis der Signale untereinander großen Einfluss besitzen. Zusätzlich verursachen geänderte Anfangsbedingungen wie unterschiedliche Laserleistung, Verschmutzungen in der Probennahme, Ausgasungen aus dem Röster etc. in diesem Zeitraum den größten Einfluss auf das detektierte Signal und dessen Änderung. Dies zeigt sich im Scoreplot durch die große Streuung der hellblau markierten Startpunkte jeder Röstung. Während der Trocknungsphase bewegen sich die Datenpunkte zunehmend in Richtung des vierten Quadranten. Außerdem laufen alle Röstungen in einem relativ eng begrenzten Korridor zusammen. Der Beginn der Pyrolyse beendet die Bewegung der Messpunkte nach rechts im Scoreplot. Es kommt zu einer

scharfen Richtungsumkehr, wobei auch ein kurzer Anstieg in den ersten Quadranten stattfindet. Mit zunehmendem Röstgrad wandern die Messpunkte weiter in einem großen Bogen durch den ersten Quadranten in Richtung des zweiten Quadranten. Die Grenze zwischen beiden Quadranten wird ungefähr zwischen einem mittleren und dunklen Röstgrad überschritten. Im zweiten Quadranten liegen dann die Messpunkte für eine sehr dunkle Röstung. Wie schon oben erwähnt sammeln sich dort auch alle Punkte, die bei starker Überröstung der Kaffeebohnen aufgezeichnet wurden. Sie liegen wiederum sehr nahe bei den Startmesspunkten. Beide sind gekennzeichnet durch sehr kleine Änderungen in den Relativverhältnissen ihrer Signale. Die Bestimmung des Pyrolysebeginns und der einzelnen Röstgrade erfolgte anhand der Zeitskala, die durch die Messpunkte aufgespannt wird. Es vergehen jeweils 30 sec zwischen zwei Messpunkten.

Es ergibt sich ein sehr einheitliches Bild des Röstverlaufs – unabhängig von der gewählten Rösttemperatur. Von Ferge [35] konnte außerdem gezeigt werden, dass bei Fehlern (z.B. Teilausfall der Probennahmepumpe) deutlich andere Verlaufsformen entstehen. Ein Zwischenfall während der Röstung kann demnach an der Anordnung der Messpunkte im Scoreplot erkannt werden.

Für die Auswertung der Messungen, die an den industriellen Röstern UN15 und R1500 entstanden sind, wurden abweichend von Tabelle 7 zusätzlich die Benzoltriole mit der Masse 126 wegen ihres ungewöhnlichen Verhaltens während der Wasserzugabe zum Beenden des Röstprozesses (siehe auch Kapitel 2.3.2.4) bei der Hauptkomponenten-Analyse mitberücksichtigt. Außerdem wurde das Zeitintervall, das zu einem Messpunkt führt, von 30 sec auf 20 sec verkürzt. Dadurch ergibt sich in der Statistischen Auswertung eine bessere Zeitauflösung und vor allem eine detaillierte Verlaufsdarstellung im Scoreplot.

Bei dem kleineren industriellen Röster (UN15) ergab sich die Möglichkeit die zwei laserbasierten Analysegeräte Dye-TOF und Klein-TOF (siehe auch Kapitel 3.3.2 und 3.3.3) mit der selben Ionisationswellenlänge von 266 nm parallel zu betreiben. Es wurden ca. 10 Röstungen zeitgleich mit beiden Geräten mitverfolgt. Diese Daten geben die Möglichkeit, den Geräteinfluss auf die statistische Auswertung aufzuzeigen. Exemplarisch wurden hierfür zwei aufeinanderfolgende Röstungen, die mit gleichem Probenmaterial durchgeführt wurden, ausgewertet. Ziel der Röstungen war es, beide Röstungen in möglichst gleicher Weise durchzuführen und sie mit einem vorgegebenen Röstgrad, der durch Farbe und Gewichtsverlust spezifiziert ist, zu beenden. Als Röstgut wurde eine geheim gehaltene Mischung verschiedenster Arabicas verwendet.

Die beiden Röstungen können durch folgende Größen charakterisiert werden:

	<b>Röstung 1</b>	<b>Röstung 2</b>
<b>Röstdauer</b>	15:35 min	15:42 min
<b>Einfülltemperatur</b>	220 °C	220 °C
<b>Endtemperatur</b>	237 °C	239 °C
<b>Gewichtsverlust</b>	16 %	17 %
<b>Farbe</b>	81	78
<b>Rel. Feuchte</b>	2,7 %	2,4 %

Abbildung 127 zeigt den Scoreplot der gemeinsam ausgewerteten Röstungen, die mit beiden Geräten parallel aufgezeichnet wurden. Der Varianzanteil der beiden ersten Hauptkomponenten beträgt knapp 66 %. Wie schon oben beschrieben, kann der Startpunkt der Messung im Scoreplot sehr verstreut liegen. Hierauf haben Größen wie Memory-Effekte in der Probennahme oder Rückstände im Röster großen Einfluss. Das ist auch in dieser Abbildung gut zu erkennen. Die ersten Minuten der Röstung sind durch die unterschiedlichen Anfangsbedingungen geprägt. Es wird in den ersten Minuten ein teils ausschweifender Bogen durch den Scoreplot durchwandert. Dieses typische Merkmal ist vor allem in den Scoreplots von schnell aufeinanderfolgenden Röstungen zu finden. Da sich der Bogen für die beiden Analysegeräte unterschiedlich stark ausbildet, kann davon ausgegangen werden, dass hierfür nicht nur ausdampfende Rückstände in der Rösttrommel, sondern auch Memory-Effekte, die in den Probennahme- und Einlasssystem beider Analysegeräte unterschiedlich schnell abgebaut werden, verantwortlich sind. Den Beitrag des Rösters am Verlauf der Anfangsphase belegt der bei beiden Geräten für die zweite Röstung in Richtung Scoreplot-Ursprung verschobene Signalverlauf (vgl. jeweils den anfänglichen Verlauf von R1 im Gegensatz zu dem von R2). Nach etwa 4 min sind alle Unterschiede in den Anfangsbedingungen egalisiert. Die Messpunkte im Scoreplot laufen jetzt parallel. Die Verschiebung der Messpunkte zwischen den Resultaten des Dye-TOFMS gegenüber denen des Klein-TOFMS kann als gerätespezifischer Einfluss auf die Hauptkomponenten-Analyse verstanden werden. In der Röstphase etwa zwischen 4 min und 11 min findet die Trocknung und Erwärmung des Röstguts statt. Die Messpunkte wandern in diesem Abschnitt nahezu parallel zur PC1-Achse durch den Scoreplot. Sobald die Signale einzelner Verbindungen langsam anwachsen, also die Pyrolysereaktionen immer mehr voranschreiten, kommt es im Scoreplot zu einem Richtungswechsel. Mit zunehmender Signalintensität auf einzelnen Massenspuren, wandern die Messpunkte im Scoreplot nicht mehr entlang der PC1-Achse, sondern im vermehrten Maße in Richtung der positiven PC2-Achse. Die Kurve erhebt sich während der intensivsten Aromabildung steil in Richtung PC2 und wandert in den ersten Quadranten des Scoreplots. In dieser Phase liegen beide Röstungen und auch die Messpunkte beider Analysegeräte exakt übereinander. Der Zeitpunkt der Wasserzugabe, welche den Röstfortschritt beenden soll, äußert sich im Scoreplot durch einen vergrößerten Abstand der Messpunkte in Richtung der PC2-Achse. Beim anschließenden Entleeren

des Röstguts aus der Rösttrommel kehrt sich die Bewegungsrichtung im Scoreplot erneut um. Die Messpunkte wandern steil abwärts in Richtung vierten Quadranten.

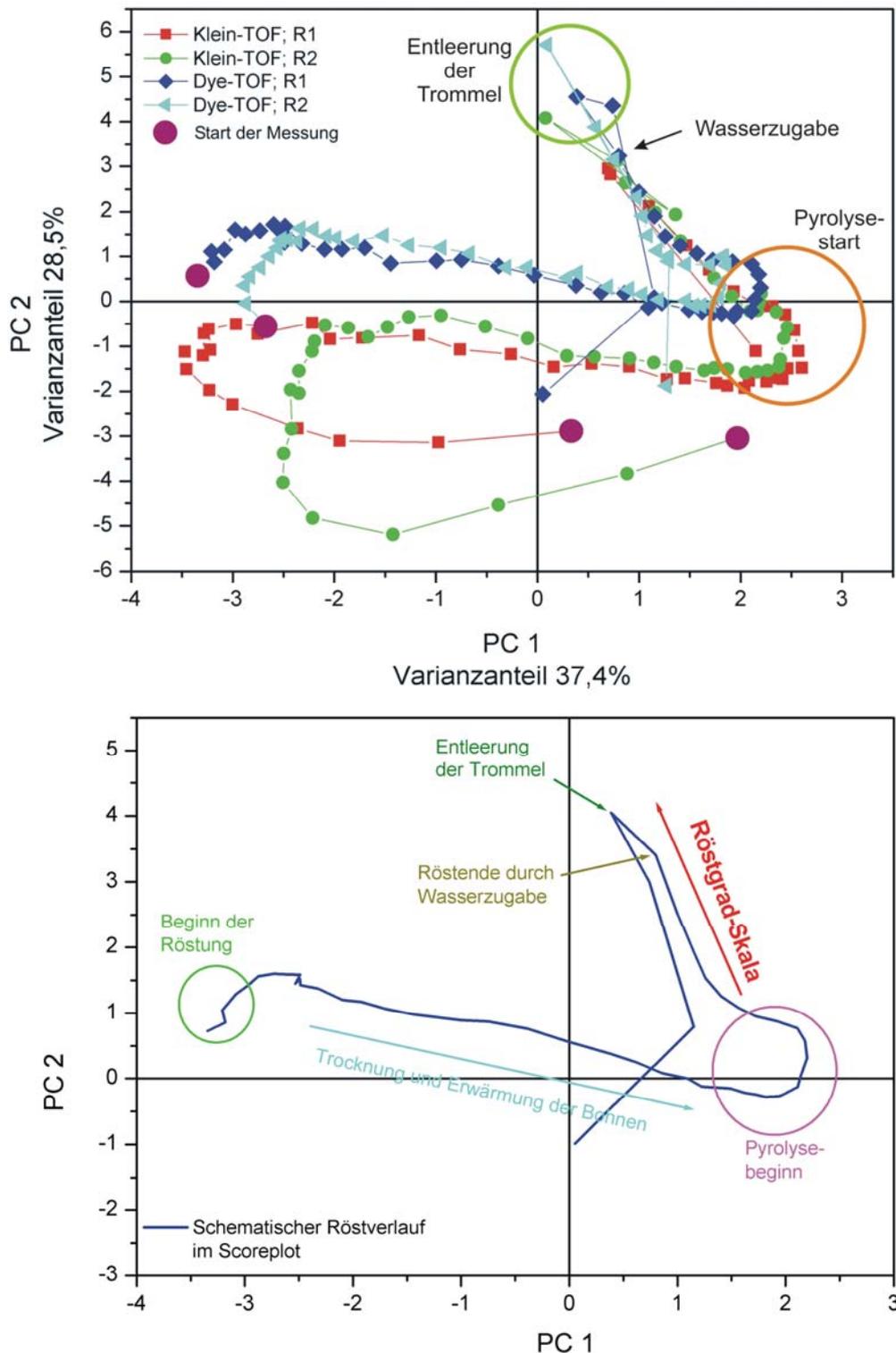


Abbildung 127: Oben: Scoreplot einer Röstung einer unbekannt Arabica-Mischung. Die Röstung wurde mit zwei laserbasierten Analysegeräten mit 266 nm-Ionisationswellenlänge parallel beobachtet. Dargestellt sind die Messungen als Scoreplot einer gemeinsamen Hauptkomponenten-Analyse. Der Abstand zwischen zwei Punkten entspricht jeweils 20 sec Röstdauer. Details siehe Text. Unten: Schematischer Röstverlauf im Scoreplot. Der wichtigste Abschnitt der Röstung durchläuft den ersten Quadranten des Scoreplots. Entlang des nahe zu linearen Anstiegs verlaufen die Röstgrade von „Hell“ nach „Dunkel“. Details siehe Text.

Schematisch durchlaufen die Messpunkte der Röstung im Scoreplot die in Abbildung 127 unten gezeigte Schleife. Eine Skala für den Röstgrad ließe sich entlang des nahezu linearen Anstiegs im ersten Quadranten des Scoreplots anbringen. Für die genauere Festlegung des entsprechenden Röstgrades wären jedoch noch weitere Messungen bei Röstungen mit unterschiedlichem Röstgrad notwendig.

Der Einfluss des Analysegeräts auf die Gesamtmessung ist eher gering. Es zeigen sich zwar sowohl in der Start- als auch in der Erwärmungsphase Unterschiede, aber im entscheidenden Abschnitt, nämlich nach Pyrolysebeginn, wenn sich der Großteil des Aromas bildet, verlaufen die Messpunkte bis zum Röstende nahezu deckungsgleich. Der größte Unterschied zwischen beiden Analysegeräten bei 266 nm-Ionisationswellenlänge bleibt im Scoreplot eine Parallelverschiebung der Messpunkte entlang der PC2-Achse.

Vergleicht man den Verlauf dieser Röstungen im Scoreplot mit den vom Probenröster BRZ2 bekannten Verläufen, so ergeben sich einige Parallelen. Zum einen liegen die Startpunkte der Röstung immer sehr unterschiedlich. Die Trocknungs- und Erwärmungsphase äußert sich durch ein Wandern der Messpunkte entlang der PC1-Achse. Charakteristisch für den Beginn der Pyrolyse ist der abrupte Richtungswechsel im Scoreplot. Der kreisrunde Verlauf, wie er bei den Röstungen am BRZ2-Röster gefunden wurde, tritt bei diesen Messungen nicht auf, weil die Bohnen nicht bis zur Ungenießbarkeit weitergeröstet wurden. Allerdings deutet der nach Pyrolysebeginn steile Anstieg in Richtung des ersten und im weiteren Verlauf auch in Richtung des zweiten Quadranten ein ähnliches Verhalten an.

Ein ähnliches Bild bestätigt auch der gemeinsame Loadingplot der 4 Messungen (siehe Abbildung 128). Die beiden Hauptkomponenten PC1 und PC2 werden durch die Massen 150 m/z, 117 m/z, 110 m/z und 126 m/z (PC1) bzw. 94 m/z, 59 m/z, und 120 m/z (PC2) bestimmt. Wie auch schon von der statistischen Auswertung der Ergebnisse des BRZ2-Probenröstlers bekannt, bilden sich wiederum zwei Cluster mit Verbindungen, die in ihrem Signalverlauf der Zeit-Intensitäts-Profile ähnliche Verlaufsformen aufweisen. Die Verbindungen Furfural (96 m/z), Indol (117 m/z) und 4-Vinylguajakol (150 m/z) zeigen einen frühen und stufigen Signalverlauf. Sie bilden auch im Loadingplot einen Cluster, der sich über die rechten Quadranten erstreckt. Die Lage der einzelnen Verbindungen innerhalb der beiden Quadranten variiert über alle Röstungen geringfügig. Der zweite Cluster beinhaltet Verbindungen, die im Röstverlauf sehr spät freigesetzt werden, jedoch dann durch einen steilen Signalanstieg geprägt sind. Es handelt sich dabei um die beiden Phenolderivate Phenol und Guajakol und um Propylamin.

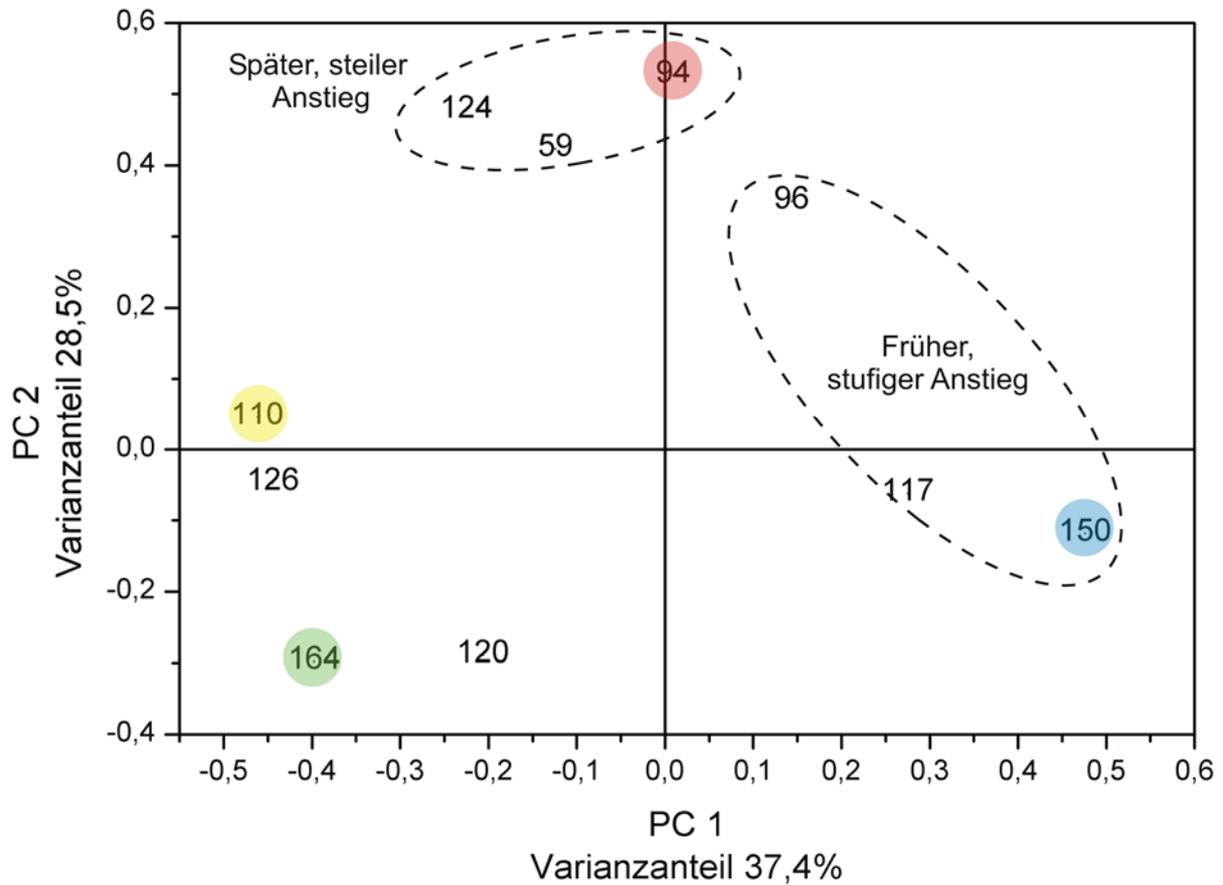


Abbildung 128: Loadingplot einer Röstung einer unbekanntnen Arabica-Mischung. Die Röstung wurde mit zwei laserbasierten Analysegeräten mit 266 nm-Ionisationswellenlänge parallel beobachtet. Dargestellt sind die Anteile der Massenspuren zu den ersten beiden Hauptkomponenten als Loadingplot der gemeinsamen Hauptkomponenten-Analyse. Der dazugehörige Scoreplot ist Inhalt der Abbildung 127. Details siehe Text.

Bei genauerer Analyse der dazugehörigen Zeit-Intensitäts-Profile, die an dieser Stelle nicht dargestellt werden sollen, ergibt sich ein schlüssiger Zusammenhang zwischen Loadingplot, den Verläufen im Scoreplot und dem Signalverhalten in den Zeit-Intensitäts-Profilen. Wegen der kurzen Pausen zwischen den Röstungen kam es auf vielen Massenspuren zu den oben schon erwähnten Memory-Effekten in Röster und Probennahme. Dieser prägte sich für beide Geräte ebenso wie für beide Röstungen in unterschiedlicher Weise aus. Memory-Verhalten besitzen vor allem die in keinem der beiden Cluster enthaltenen Verbindungen Benzoldiole (110 m/z), die Benzoltriole (126 m/z) und das Dimethoxystyrol (164 m/z). Durch ihre nachlassende Signalstärke wird die Startphase der Röstung geprägt. Die Messpunkte wandern zu positiveren PC2-Werten. Der starke Bogen bei den Klein-TOFMS-Messungen zu Beginn der Röstungen, der zusätzlich in der zweiten Röstung viel weiter zu positiven PC1-Werten verschoben beginnt, rührt in einem zusätzlichem, teils erheblichen Memory auf den Massen 150 m/z und 117 m/z. Dies bedeutet, dass sich durch den Abbau des Memory auf den Massen 150 m/z und 117 m/z in Kombination mit dem nachlassenden Memory auf den anderen oben erwähnten Massen ein Bogen bildet. Da sich der Memory von 4-Vinylguajakol und Indol sehr schnell und mit viel stärkerer Signallrate abbaut, kommt es anfänglich zu einer starken Bewegung der Messpunkte entgegen der PC1-Achse. Erst später überwiegt der Einfluss der anderen „Memory-Verbindungen“, was dann zu einem ähnlichen

Verhalten (stärkere Bewegung in Richtung PC2) wie bei den Dye-TOFMS-Messungen führt. Die stark unterschiedliche Ausprägung von Memory-Effekten in beiden Geräten kann durch die verschiedenen Varianten des Einlasssystems (und deren Heizung) und die unterschiedlichen Heizschläuche (samt Übergänge zwischen zwei Heizschläuchen) der beiden Analysegeräte erklärt werden (siehe dazu auch Kapitel 4.1.1.2). In der anschließenden Erwärmungs- und Trocknungsphase der Bohnen sind die Signale fast aller Verbindungen auf Nullniveau. Eine der wenigen Aromastoffe, die schon in grünen Bohnen vorhanden ist, ist das 4-Vinylguajakol (150 m/z). Diese Verbindung liefert den größten Beitrag zur ersten Hauptkomponente PC1. Deshalb verschieben sich die Messpunkte im Scoreplot während der gesamten Erwärmungs- und Trocknungsphase nahezu ausschließlich entlang der ersten Hauptkomponente. Die Verbindungen, die sehr früh gebildet und freigesetzt werden, - nämlich Indol (117 m/z) und Furfural (96 m/z) – liefern ebenso einen starken Beitrag zur ersten Hauptkomponente. Erst mit dem Ansteigen der Signale aller anderen Verbindungen ändert sich die Richtung im Scoreplot. Dies wird zum einen durch den Beitrag von Verbindungen, die auf dem negativen Achsenabschnitt der PC1-Achse im Loadingplot liegen, verursacht. Die neue Hauptrichtung in PC2-Richtung entsteht jedoch dadurch, dass die nun in großem Maße freigesetzten Substanzen alle einen großen Beitrag zur zweiten Hauptkomponente im Loadingplot liefern. Durch die Wasserzugabe kommt es zum schlagartigen Freisetzen großer Mengen von Aromastoffen. Die Signalverhältnisse ändern sich dabei teils dramatisch. Dies schlägt sich im Scoreplot durch größere Abstände zwischen den Messpunkten nieder. Auch während der Entleerung der Rösttrommel wird durch den abrupten Signalabbruch eine dramatische Änderung der Signalverhältnisse erzeugt. Als letzte Signalquellen bleiben nur noch Rückstände von der Röstluft im Röster und Ablagerungen an der Probennahmelanze übrig. Auch dies führt zu schnellen Änderungen im Scoreplot, die im weiteren Verlauf wieder zum Startpunkt der nächsten Röstung wandern würden.

Die Messungen bei 266 nm Ionisationswellenlänge am industriellen Großröster R1500 waren zahlenmäßig zu wenig, um darüber eine aussagekräftige Statistik erstellen zu können. Sowohl die Auswertung der Einzelmessungen als auch deren gemeinsame Bewertung führen zu einem uneinheitlichen Bild, das nicht mit den bisherigen Messungen an anderen Röstertypen in Einklang zu bringen ist. Wegen der Probleme bei der Probennahme an diesem Röstertyp (siehe auch Kapitel 6.3.2) ist unklar, ob die Ergebnisse als repräsentativ gewertet werden können. Auf ihre Darstellung und Diskussion wird deshalb an dieser Stelle verzichtet.

#### 7.4 Hauptkomponenten-Analyse für REMPI@240 nm-TOFMS Messungen

Bei der Hauptkomponenten-Analyse für Messungen mittels REMPI@240 nm-TOFMS wurden folgende Verbindungen (Massenspuren) als Variablen berücksichtigt:

Tabelle 8: Massenspuren bzw. Verbindungen, die bei der Hauptkomponenten-Analyse der 240 nm-Messungen von Kaffeeröstgasen des UN15-Rösters berücksichtigt wurden.

Verbindung	Masse [m/z]
Aceton, Propanol, Glyoxal	58
Propylamin, Trimethylamin, Methyl-Ethylamin	59
Pyrrol, Butennitril, Fragmente (von Furanderivaten)	67
Methylpyrrol, Triazin	81
Thiazol, Piperidin	85
Furfural, Dimethylfuran, Ethylfuran	96
Methylthiazol	99
Indol	117
Phenylacetaldehyd, Dihydro-Cyclopentapyrazin, Vinyl-Methylpyrazin, Vinylphenol	120
Unklar; evtl. Benzoltriole, 5-HMF, (Iso)Maltol, Enol, ...	126
4-Vinylguajakol	150
Furfuryl-Dimethylpyrrol, Di-(Methyl Furyl)-Methan	176
Anthracen, Phenanthren, Pyrazinderivate, Difurfuryl-Ether	178

Die Verbindungen wurden anhand ihrer Signalintensität und aufgrund unterschiedlicher Verlaufsformen ausgewählt. Der gesamte Röstverlauf wurde in Einzelabschnitte zu je 20 sec unterteilt. Bei der statistischen Beurteilung wurden ausschließlich Messungen berücksichtigt, die am Industrieröster UN15 (siehe Kapitel 6.3.1.2 und Kapitel 2.3.6.3) bei 240 nm Ionisationswellenlänge durchgeführt wurden. Es handelt sich dabei um zwei Röstungen mit Robusta Indonesia als Röstgut, drei Röstungen mit Arabica Columbia und drei Röstungen mit einer geheimen Mischung aus verschiedenen Arabicas.

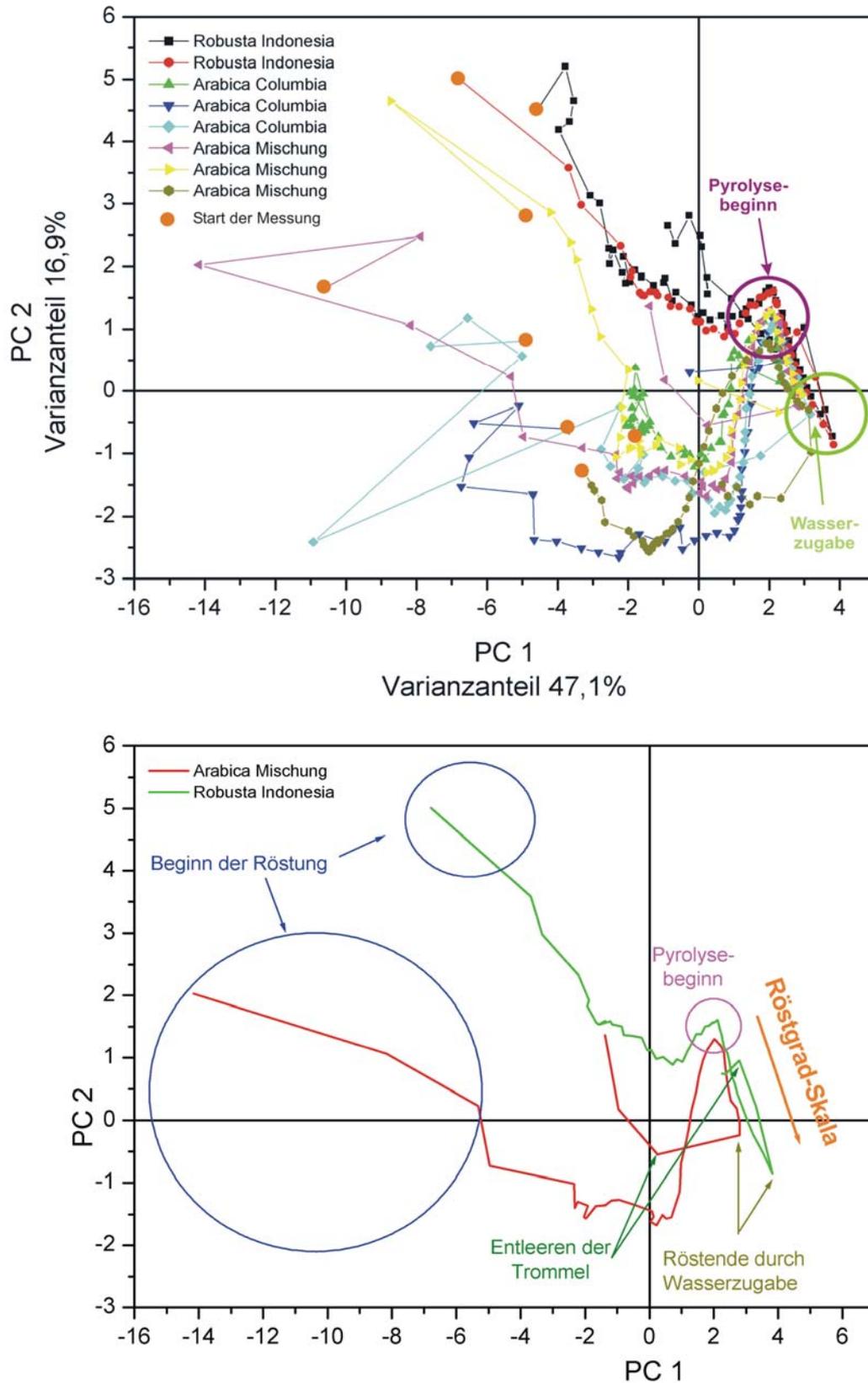


Abbildung 129: Oben: Scoreplot einer Hauptkomponenten-Analyse von 8 Röstungen mit unterschiedlichem Röstgut. Die Aromaentwicklung während des Röstens wurde mit einem REMPI-TOFMS bei einer Ionisationswellenlänge von 240 nm verfolgt. Der Varianzanteil, der durch die ersten beiden Hauptkomponenten wiedergegeben wird, beträgt 64 %. Nähere Erläuterungen siehe Text. Unten: Schematischer Röstverlauf im Scoreplot. Der wichtigste Abschnitt der Röstung wird beim Übergang vom ersten in den dritten Quadranten des Scoreplots durchlaufen. Entlang des nahe zu linearen Abfalls verlaufen die Röstgrade von „Hell“ nach „Dunkel“. Details siehe Text.

In Abbildung 129 oben wird der Scoreplot nach gemeinsamer statistischer Bewertung aller Messungen vorgestellt. Der Varianzanteil, der durch die ersten beiden Hauptkomponenten wiedergegeben wird, beträgt 64 %. Die Startpunkte jeder Röstung wurden durch orange Kreisscheiben gekennzeichnet. Außerdem ist der Bereich, in dem die Signale auf einem Großteil der Massenspuren ansteigen, sowie der Bereich, in dem die Wasserzugabe zur Beendigung des Röstprozesses stattfindet, eingekreist und farblich markiert. Der Verlauf der Messpunkte im Scoreplot unterscheidet sich bei 240 nm Ionisationswellenlänge erheblich von dem bei 266 nm. Die Verlaufsform ist natürlich stark von den Verbindungen abhängig, die für die Hauptkomponenten-Analyse herangezogen werden. Im Gegensatz zur eher kreisförmigen Verlaufsform bei 266 nm erinnert der Scoreplot bei 240 nm (bzw. den dabei berücksichtigten Verbindungen) an ein mathematisches Polynom dritten Grades. Die Startpunkte der Röstungen sind über den zweiten und dritten Quadranten des Scoreplots verteilt. Sie spiegeln wiederum die unterschiedlichen Anfangsbedingungen bei Beginn jeder Röstung wieder. Nach etwa 2 min bis 4 min bündeln sich alle Messungen zu einem Kanal. Im weiteren Verlauf der Röstung bewegen sich die Messpunkte S-förmig durch den Scoreplot. Der Kanal, in dem sich die Messungen bewegen, wird dabei zunehmend enger. Gegen Ende jeder Messung wird dieser Kanal abrupt verlassen und die Messpunkte jeder Röstung wandern in stark unterschiedliche Richtungen, wobei sich der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Punkten erhöht. Vergleicht man den Zeitpunkt, an dem der gemeinsame Kanal verlassen wird, so fällt dieser exakt mit der Wasserzugabe gegen Ende jeder Röstung zusammen. Die Entleerung der Trommel erfolgt dann etwa 30 sec später, was in etwa dem nächsten Messpunkt im Scoreplot entspricht. Die nachfolgenden Punkte werden wiederum durch Rückstände in Rösttrommel und Probennahme verursacht. Ein weiteres markantes Gebiet im ersten Quadranten des Scoreplots ist dasjenige, in dem alle Messungen ein Maximum durchlaufen und ihre Messpunkte anschließend in Richtung vierten Quadranten weiter wandern. Das Maximum entspricht in etwa dem Zeitpunkt, zu dem die Signale auf vielen Massenspuren beginnen anzusteigen. Dieser Umkehrpunkt kann als Startpunkt für den wichtigsten Abschnitt der Röstung gewertet werden. Ab hier befinden sich alle Bildungsprozesse für Aromastoffe in vollem Gange.

In diesem Scoreplot ergibt sich außerdem eine deutliche Trennung zwischen den Röstungen, für die Arabica Kaffees verwendet wurden, und denen, bei denen Robusta Kaffee geröstet wurde. Die beiden Robusta-Röstungen beginnen hoch oben im zweiten Quadranten. Ihre Messpunkte wandern dann mit nahezu linearem Abfall in den ersten Quadranten, durchlaufen dort das Maximum und schmiegen sich im weiteren Verlauf den Arabica Messungen an. Beide Robusta-Messungen sind auch in der späteren Phase der Röstung – nach Durchlaufen des Maximums – gegenüber den Arabica-Röstungen immer deutlich in PC2-Richtung nach oben verschoben. Die Arabica-Röstungen (sowohl der reine Columbia als auch die Arabica-Mischungen) starten zwar teilweise auch im zweiten Quadranten des Scoreplots, bewegen sich jedoch dann in den dritten Quadranten, überschreiten ausnahmslos die Grenze zwischen dritten und vierten Quadranten und gelangen über ihn in den ersten Quadranten, wo sie sich ungefähr zeitgleich mit dem Maximum für den Pyrolysebeginn mit den Robusta-Messungen vereinen. Anhand der für die Hauptkomponenten-Analyse ausgewählten Verbindungen (siehe Tabelle 8) lassen sich demnach

Arabicas und Robustas im Scoreplot erkennen. In wie weit darauf aufbauend auch eine Erkennung verschiedener Mischungsverhältnisse bei Arabicas realisiert werden kann, bedarf weiterer Untersuchungen.

Die schematische Darstellung in Abbildung 129 unten verdeutlicht zum einen den unterschiedlichen Verlauf der Messpunkte von Arabica und Robusta. Zum anderen ist darin gekennzeichnet, in welchem Abschnitt des Scoreplots eine Röstgrad-Skala verlaufen würde. Eine „Kalibrierung“ der Röstgrad-Skala könnte durch weitere Messungen bei unterschiedlichen Röstgraden erreicht werden.

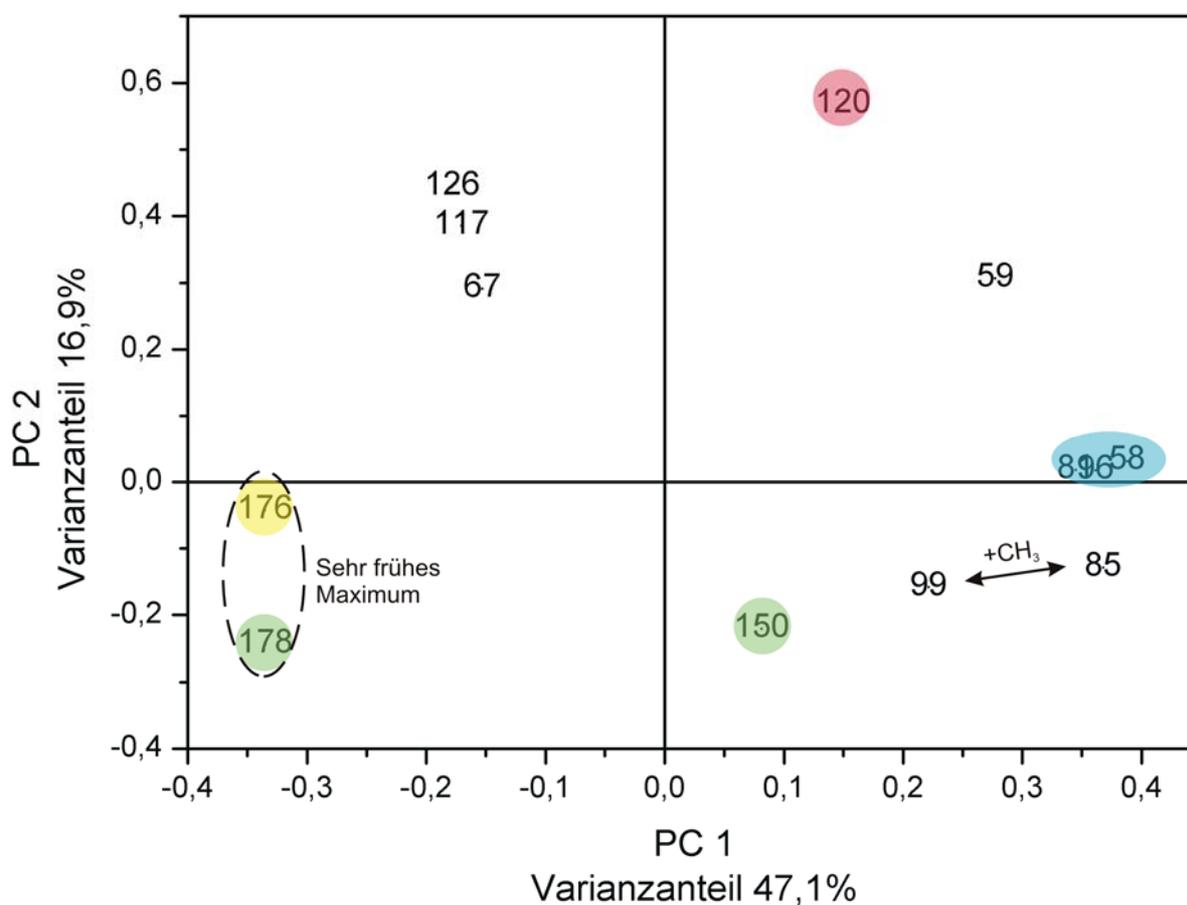


Abbildung 130: Loadingplot verschiedener Röstungen von Arabica- und Robusta-Kaffees. Die Röstung wurde mit einem laserbasierten REMPI-TOFMS-Analysegerät mit 240 nm-Ionisationswellenlänge verfolgt. Dargestellt sind die Anteile der Massenspektren zu den ersten beiden Hauptkomponenten als Loadingplot der gemeinsamen Hauptkomponenten-Analyse. Der dazugehörige Scoreplot ist Inhalt der Abbildung 129. Details siehe Text.

Wie der dazugehörige Loadingplot (Abbildung 130) zeigt, wird die erste Hauptkomponente vor allem durch die Massenspektren 58 m/z, 81 m/z und 96 m/z bzw. 176 m/z und 178 m/z beeinflusst. Das Hauptgewicht für die zweite Hauptkomponente verursachen die Massenspektren 120 m/z und 178 m/z bzw. 150 m/z. Einen offensichtlichen Cluster bilden die Massenspektren 176 m/z und 178 m/z. Sie sammeln sich als einzige Verbindungen im dritten Quadranten des Loadingplots. Es handelt sich dabei um die beiden Massenspektren, die schon zu einem sehr frühen

Zeitpunkt im Verlauf der Röstung ein ausgeprägtes Maximum aufweisen. Bis zum Röstende sinkt das Signal auf beiden Massenspuren stark ab.

Ein weiteres „Verbindungspaar“ sind die sehr nahe beieinander liegenden Massenspuren 99 m/z und 85 m/z. Die Zeit-Intensitäts-Profile beider Massenspuren sind schon bei der früheren Auswertung die Signalverläufe einzelner Massenspuren aufgefallen (siehe Kapitel 6.3.1.2, speziell Abbildung 108). Beide Massenspuren sind prädestiniert als Indikator für die Festlegung des richtigen Röstendzeitpunktes. Sie durchlaufen nämlich beide kurz vor der Beaufschlagung mit Wasser ein scharfes Maximum. Die identische Verlaufsform im Zeit-Intensitätsprofil wie auch die Gruppierung im Loadingplot der Hauptkomponenten-Analyse bekräftigen die Annahme, dass es sich bei der Masse 85 m/z um Thiazol und bei der Masse 99 m/z um 4-Methylthiazol handelt. Der andere Kandidat Piperidin für die Masse 85 m/z wird somit ausgeschlossen, da das Methylderivat von Piperidin in der Literatur bisher in Zusammenhang mit Kaffee nicht erwähnt wurde und somit sicherlich – falls doch vorhanden – weit unter der Nachweisgrenze der Analysemethode liegen würde.

Die Gruppierung der Massen 58 m/z, 81 m/z und 96 m/z deutet eigentlich auch auf Derivate einer Substanzklasse oder Fragmente einer Verbindung hin. Doch es lässt sich keine Substanzklasse finden, deren Derivate die entsprechenden Massenspuren belegen würden. Ebenso wenig lässt sich die Fragmentation der Masse 96 m/z auf die Massen 81 m/z und 58 m/z bestätigen. Ein Hauptfragment von Ethylfuran (96 m/z), das auch Bestandteil des gerösteten Kaffees ist, belegt zwar die Masse 81 m/z, doch sind die Zeit-Intensitäts-Verläufe der drei Verbindungen so verschieden, dass nicht von Fragmentation als Ursache für die Gruppenbildung im Loadingplot ausgegangen werden kann.

## 7.5 Hauptkomponenten-Analyse für SPI@118 nm-TOFMS Messungen

Bei der Hauptkomponenten-Analyse für Messungen mittels SPI@118 nm-TOFMS wurden folgende Verbindungen (Massenspuren) als Variablen berücksichtigt:

Tabelle 9: Massenspuren bzw. Verbindungen, die bei der Hauptkomponenten-Analyse der 118 nm-Messungen von Kaffeeröstgasen des R1500-Rösters berücksichtigt wurden.

Verbindung	Masse [m/z]
Unbekannt	43
Acetaldehyd	44
Methanthiol	48
Aceton, Propanal, Glyoxal, ...	58
Butanon, Methylpropanal, Butanal, Methylglyoxal, Tetrahydrofuran, Pentan, Methylbutan, ...	72

Verbindung	Masse [m/z]
Propionsäure, Acetol, Methylpropanol, Methylacetat, ...	74
Pyridin	79
Methylfuran, Cyclopenten-1-on, ...	82
Methylbutanal, Butandion, Methyl- butanon, Pentanon, Pentanal, ...	86
Furfural, Dimethylfuran, Ethylfuran, ...	96
Furfurylalkohol, Methylthiophen, Methylpentenal, Methylfuranon, ...	98
Unbekannt (evtl. Methylthiazol)	99

Die Verbindungen wurden anhand ihrer Signalintensität und aufgrund unterschiedlicher Verlaufsformen ausgewählt. Der gesamte Röstverlauf wurde in Einzelabschnitte zu je 20 sec unterteilt. Bei der statistischen Beurteilung wurden ausschließlich Messungen berücksichtigt, die am Großröster R1500 (siehe Kapitel 6.3.2.2 und Kapitel 2.3.6.4) bei 118 nm Ionisationswellenlänge durchgeführt wurden. Die statistischen Berechnungen zu den Messergebnissen am kleineren UN15-Röster ergaben ein äußerst uneinheitliches Bild, aus dem keine weiteren Schlüsse möglich sind. Deshalb soll auf deren Vorstellung an dieser Stelle verzichtet werden. Der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse am UN15-Röster ist in den fortlaufenden Optimierungsarbeiten am Analysegerät zu suchen, die während dieser Messreihe durchgeführt wurden.

Im Verlauf der Messungen am R1500-Röster wurden bei 118 nm Ionisationswellenlänge verschiedene Kaffeesorten (Arabica-Mischungen bzw. Robusta Indonesia) geröstet. Auf das Temperaturprogramm konnte dabei von uns kein Einfluss genommen werden.

Der Start aller Röstungen liegt in dem Pulk an Messpunkten zwischen der ersten und vierten Quadranten des Scoreplots (siehe Abbildung 131). Die einzelnen Startpunkte in Abbildung 131 lassen sich nicht genau lokalisieren. Nach der Erwärmungs- und Trocknungsphase, in der sich die Messpunkte nur innerhalb des Pulks bewegen, wandern die Messpunkte im Scoreplot in Richtung zweiten Quadranten. Dies geschieht nach etwa 400 sec Röstdauer. Durch Vergleich mit den Zeit-Intensitäts-Verläufen (siehe z.B. Abbildung 124) findet man, dass die ziellose Bewegung durch den Pulk in etwa zu dem Zeitpunkt beendet wird, zu dem in den Zeit-Intensitäts-Verläufen erste Anzeichen für die Freisetzung von Reaktionsprodukten in Form von vermehrtem Rauschen beobachtet werden kann. Die multivariate Statistik zeigt hier also den Beginn von Pyrolysereaktionen deutlicher als dies im anfänglichen Signalrauschen der Originaldaten erkennbar ist.

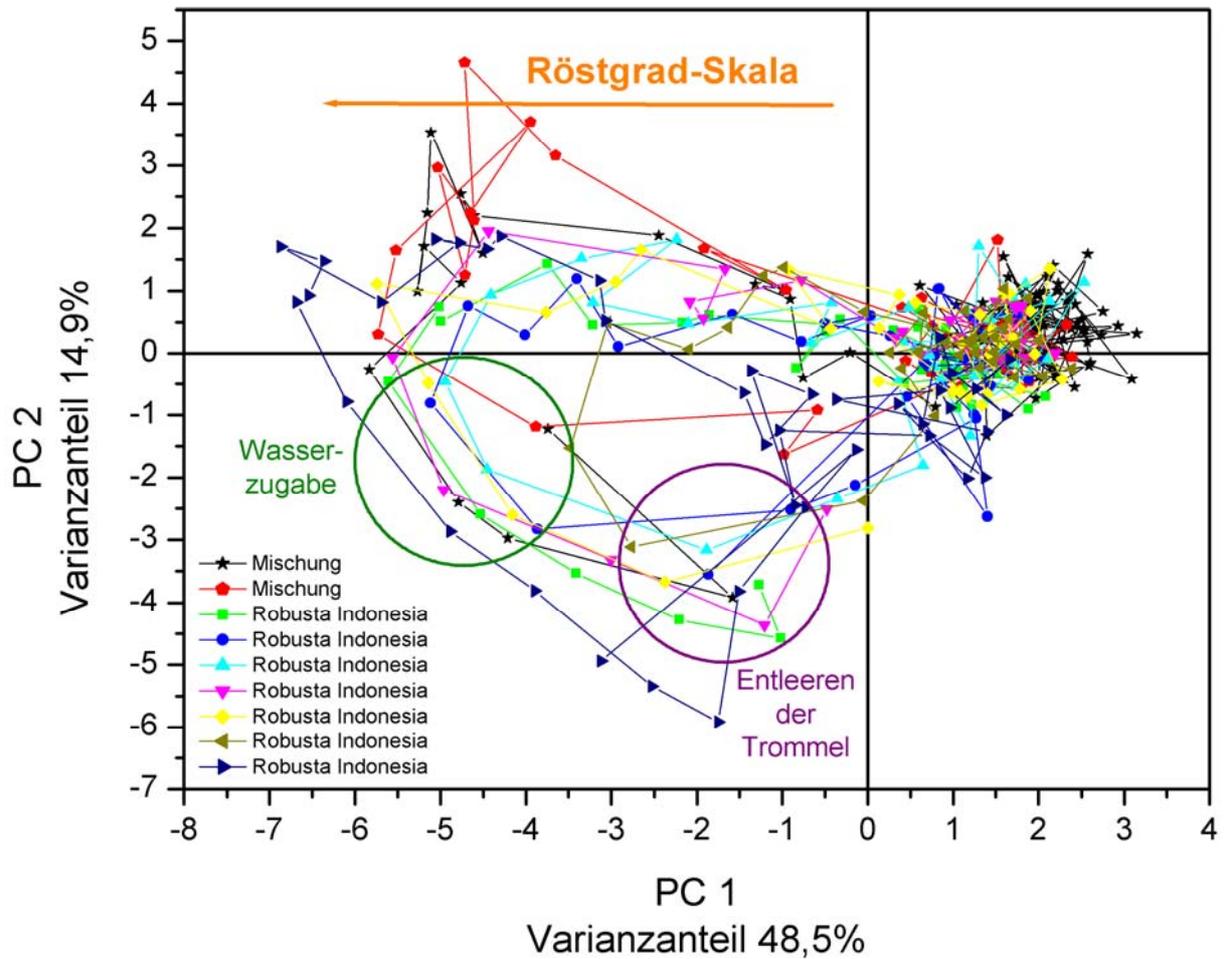


Abbildung 131: Scoreplot verschiedener Messungen an einem industriellen Großröster. Die Röstungen wurden mit einem laserbasiertem SPI-TOFMS bei einer Ionisationswellenlänge von 118 nm analysiert. Der Beitrag zur Gesamtvarianz, der von den ersten beiden Hauptkomponenten wiedergegeben wird, beträgt 63,4 %. Die virtuelle Röstgrad-Skala verläuft entgegen der PC1-Achse durch den zweiten Quadranten des Scoreplots. Details siehe Text.

In den Datensätzen ist außerdem eine Röstung (schwarze Linie mit Sternchen; Mischung 1) enthalten, bei der wegen eines Defekts an einem der Heizungs Brenner die Röstung erst nach etwa 20 min mit dem richtigen Temperaturprogramm begonnen werden konnte. Während der 20 min war das Röstgut bei ca. 80 °C in der Rösttrommel gelegen. Als der Brenner repariert war, wurde die Röstung ohne vorherige Entleerung des Röstguts fortgesetzt. Auch diese Röstung verhält sich im Scoreplot wie alle anderen Messungen. Während der „Wartezeit“ bewegen sich die dazugehörigen 67 Messpunkte im Pulk der anderen und wandern dann mit Beginn der Freisetzung von Reaktionsprodukten im gleichen Kanal wie alle anderen Röstungen. Auch im weiteren Verlauf kann sie von anderen Röstungen nicht unterschieden werden.

Mit zunehmender Stärke der detektierten Signale wandern die Messpunkte durch den zweiten Quadranten um dann kurz vor der Wasserzugabe in einem scharfen Bogen in den dritten Quadranten des Scoreplots zu gelangen. Die virtuelle Röstgrad-Skala würde demnach so, wie in Abbildung 131 eingezeichnet, entgegen der PC1-Achse verlaufen und sich auf die Messpunkte

beziehen, die durch den zweiten Quadranten des Scoreplots wandern. Der Zeitpunkt der Wasserzugabe liegt im Grenzbereich zwischen zweiten und dritten Quadranten (siehe Abbildung 131). Anschließend werden die Abstände zwischen den Messpunkten – wie in den Scoreplots der anderen Ionisationswellenlängen – größer. Die Leerung der Trommel findet in etwa am tiefsten Punkt des Kurvenverlaufs im dritten Quadranten statt. Anschließend bewegen sich die Messpunkte wieder in den Pulk der Startpunkte und der Messpunkte während der Erwärmungsphase zurück.

Die Bündelung der Messpunkte aus allen Röstungen zu einem schmalen Korridor während der Pyrolysephase fällt hier deutlich geringer als bei den vorher vorgestellten Analysen aus. Die Messpunkte streuen über einen größeren Bereich. Dies mag zum einen an den schwierigen Unterdruckverhältnissen im Röster und dem daraus resultierenden Problem in der Probenahme liegen. Dadurch bedingt und wahrscheinlich durch das große Volumen der Rösttrommel (Verdünnungseffekt bezüglich der flüchtigen Verbindungen) verstärkt, führt beides zusammen zu einer verminderten Sensitivität und folglich zu einer größeren „Rauschbreite“ bei der statistischen Bewertung. Ein weiterer Aspekt, dessen Einfluss anhand der aktuellen Daten schwer abschätzbar ist und der zur Streuung der Messpunkte führen kann, ist die Rezirkulation der Abgase – eine Besonderheit bei diesem speziellen Industrieröster. Die Durchmischung von rezirkuliertem Röstgas mit den aktuell freigesetzten Röstgasen führt zu einer Aufweichung der bisher gefunden Zeit-Intensitäts-Profile. Abhängig von dem aktuellen Durchmischungsgrad von neuem und rezirkuliertem Röstgas werden sich die Messpunkte verschiedener Röstungen bei gleichem Röstfortschritt geringfügig anders im Scoreplot anordnen. Dies kann ebenso Ursache für die breitere Streuung nach Pyrolysebeginn sein.

Die Verlaufsform einer typischen Röstung, die bei 118 nm-SPI-TOFMS analysiert wurde, erinnert stark an die Ergebnisse, die am BRZ2-Probenröster gewonnen wurden (siehe Abbildung 126). Sie würden ein schlüssiges Bild liefern: Eine typische Hauptkomponenten-Analyse einer Kaffeeröstung wandert immer in Kreisform durch den Scoreplot. Dem ist jedoch nicht so. Zum einen hängt die Verlaufsform im Scoreplot stark von den für den Hauptkomponenten-Analyse herangezogenen Verbindungen (bzw. Massenspuren) ab. Zum anderen zeigen die Analysen bei 240 nm Ionisationswellenlänge und auch die aus Konsistenzproblemen hier nicht vorgestellten 118 nm-SPI-TOFMS-Messungen, dass nicht automatisch von einem kreisförmigen Verlauf ausgegangen werden kann.

Die hier vorgestellte statistische Bewertung der SPI@118 nm-TOFMS-Analysen zeigt außerdem, dass nicht immer eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Kaffeegattungen (hier Robusta und Arabica) getroffen werden kann. Beide Kaffees verhalten sich bei der Analyse mit Einphotonen-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie und anschließender Hauptkomponenten-Analyse nahezu identisch. Dies mag an der geringeren Selektivität der Einphotonen-Ionisation liegen, die dazu führt, dass nahezu alle Massenspuren im Massenspektrum durch mehr als eine Verbindung belegt sind. Kleinere Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung können dann wohl nicht mehr unterschieden werden.

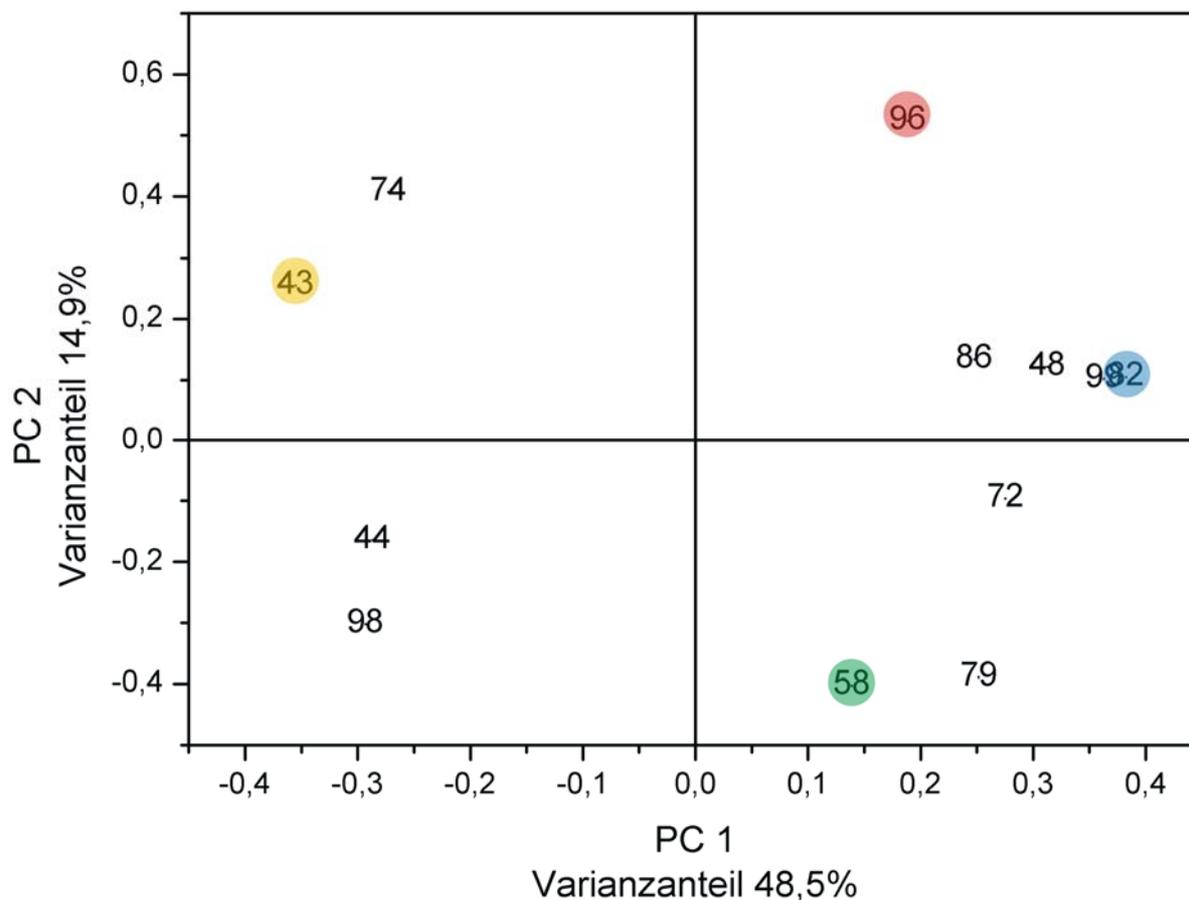


Abbildung 132: Loadingplot mehrerer Röstungen, die mittels SPI@118 nm-TOFMS analysiert wurden. Zur Hauptkomponenten-Analyse wurden die signalstärksten Verläufe bzw. solche mit außergewöhnlicher Verlaufsform berücksichtigt. Der dazugehörige Scoreplot ist Inhalt von Abbildung 131. Details siehe Text.

Gleiches gilt auch für die Loadingplots von Arabica-Mischungen und Röstungen von Robusta-Kaffee. Der Loadingplot (siehe Abbildung 132) einer gemeinsamen Auswertung gestaltet sich beinahe identisch zu denen bei getrennter Hauptkomponenten-Analyse von Arabica-Kaffee und Robusta-Kaffee. Sowohl die Konstellation der einzelnen Verbindungen zu einander als auch die Gruppierung in den einzelnen Quadranten ist ähnlich. Die einzige kleine Ausnahme liefert die Verbindung hinter Masse 96 m/z (ein Furanderivat), die sich mal im ersten und mal im zweiten Quadranten über den anderen Verbindungen und mit größerem Abstand dazu anordnet. Aus der Gruppierung der Massenspuren im Loadingplot lassen sich keine weiteren Eingrenzungen für die Massenzuordnung bei 118 nm Ionisationswellenlänge ableiten. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Gruppen aufgrund ähnlicher Signalverläufe während der Röstung ergeben. Dies kann jedoch wegen der geringen Signalstärken bei den Analysen am R1500-Röster nicht explizit bestätigt werden.

Bei der bisher verwendeten Hauptkomponenten-Analyse handelt es sich um eine nachträgliche „Offline“-Analyse. Durch leistungsfähigere Rechner ist es jedoch möglich, die Gerätesteuerung und Datenerfassung auf einem Computer und die Datenanalyse inkl. statistische Bewertung auf einem (oder mehreren) weiteren Rechner gleichzeitig und in Echtzeit parallel durchzuführen. Dann bieten

sich weitere statistische Methoden wie die PLS (englisch: Partial Least Square) und/oder SPC (englisch: Statistical Process Control) an [337, 350, 351], die dann auch in die Prozesssteuerung integriert werden können [352-354]. Die bisherigen Ergebnisse geben Anlass optimistisch in die Zukunft zu schauen. Wegen des für statistische Zwecke noch zu geringem Datenguts ergab sich zwar noch kein einheitliches Bild. Doch es wurde für verschiedene Ionisationswellenlängen und für zwei verschiedene Ionisationsarten (REMPI  $\leftrightarrow$  SPI) gezeigt, dass die Methoden der Multivariaten Statistik den richtigen Ansatz bieten, um der Datenflut die wichtigen Informationen abzugewinnen.

## 8 Entwicklungsperspektiven

Die in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Techniken eignen sich nicht nur für die Analyse von Röstgasen, sondern ganz allgemein zur Online-Überwachung vieler, vor allem aromatischer Verbindungen. In der Anfangsphase zu dieser Arbeit wurden viele verschiedenste „Objekte“ untersucht, um einen Überblick über mögliche weitere Einsatzgebiete der Online-Analysetechniken zu bekommen.

Zum damaligen Zeitpunkt stand lediglich das in Kapitel 3.3.1 beschriebene lineare Laser-TOFMS mit den beiden festfrequenten REMPI-Wellenlängen 248 nm und 266 nm für Experimente zur Verfügung. Mit der in Kapitel 6.1 erörterten Versuchsanordnung wurden sowohl statische, als auch dynamische Untersuchungen unter anderem an Tee, Kakao, Räucherschinken, Rotwein, Humin- und Fulvinstoffen, Klebstoffen, Rohölprodukten, Kraftstoffen (Benzin und Diesel), Zigarettenrauch, Prozesszwischenprodukten (Laugen) zur Zelluloseherstellung und verseuchten Bodenproben durchgeführt. Nicht zu vergessen, sind auch die zahlreichen Analysen, die an Verbrennungsabgasen im Rahmen anderer Projekte [45-54, 56-61, 84, 98, 106, 107, 136, 355-360] mit den selben Analysegeräten oder deren Weiterentwicklungen durchgeführt wurden. Manche Proben wurden mittlerweile auch mit Einphotonen-Ionisation bzw. nochmals mit resonanter Mehrphotonen-Ionisation und teils höher Massenauflösung untersucht [108].

Um überhaupt flüchtige Verbindungen in größeren Mengen freizusetzen, mussten manche Proben wie z.B. Tee, Kakao, Räucherschinken oder auch Rotwein leicht erhitzt werden. Das Analytgas wurde dann aus dem Gasraum über der Probe abgezogen (Headspace-Analyse). Dynamische Vorgänge entstehen dabei zum einen durch Veränderungen im Probenmaterial. Zum anderen wurden auch dynamische Vorgänge wie z.B. das Rauchen von Zigaretten durch eine spezielle Rauchmaschine erzeugt.

Um einen Eindruck über das weitere Entwicklungspotential der vorgestellten Online-Analytik aufzuzeigen, sollen nachfolgend erste Untersuchungen an Zigarettenrauch und Rohölproben kurz vorgestellt werden. Die hohe Zeitauflösung der Messmethode erlaubt es die Freisetzung verschiedenster Substanzen bei jedem Zug an der Zigarette nachzuvollziehen. Abbildung 133 zeigt einen Vergleich der Zeit-Intensitäts-Profile zwischen einer herkömmlichen Zigarette der Marke Marlboro und einer neuartigen Zigarette, bei der der Tabak nicht verbrannt wird, sondern die Tabakinhaltsstoffe durch heiße Luft aus dem Tabak extrahiert werden. Dazu ist am Ende der Zigarette ein kleines Stück Kohle angebracht, das zum Konsumieren der Zigarette angezündet wird. Verglichen werden die Signale von Benzol, Kresol und Naphthalin im Zigarettenrauch. Beide Zigaretten wurden durch eine Rauchmaschine in reproduzierbarer Weise geraucht. Deutlich zu erkennen ist dabei, dass die Signale der konventionellen Zigarette mit zunehmender Rauchdauer ansteigen, während sie bei der sog. „Heat Release<sup>TM</sup>“-Zigarette mit zunehmender Rauchdauer abfallen.

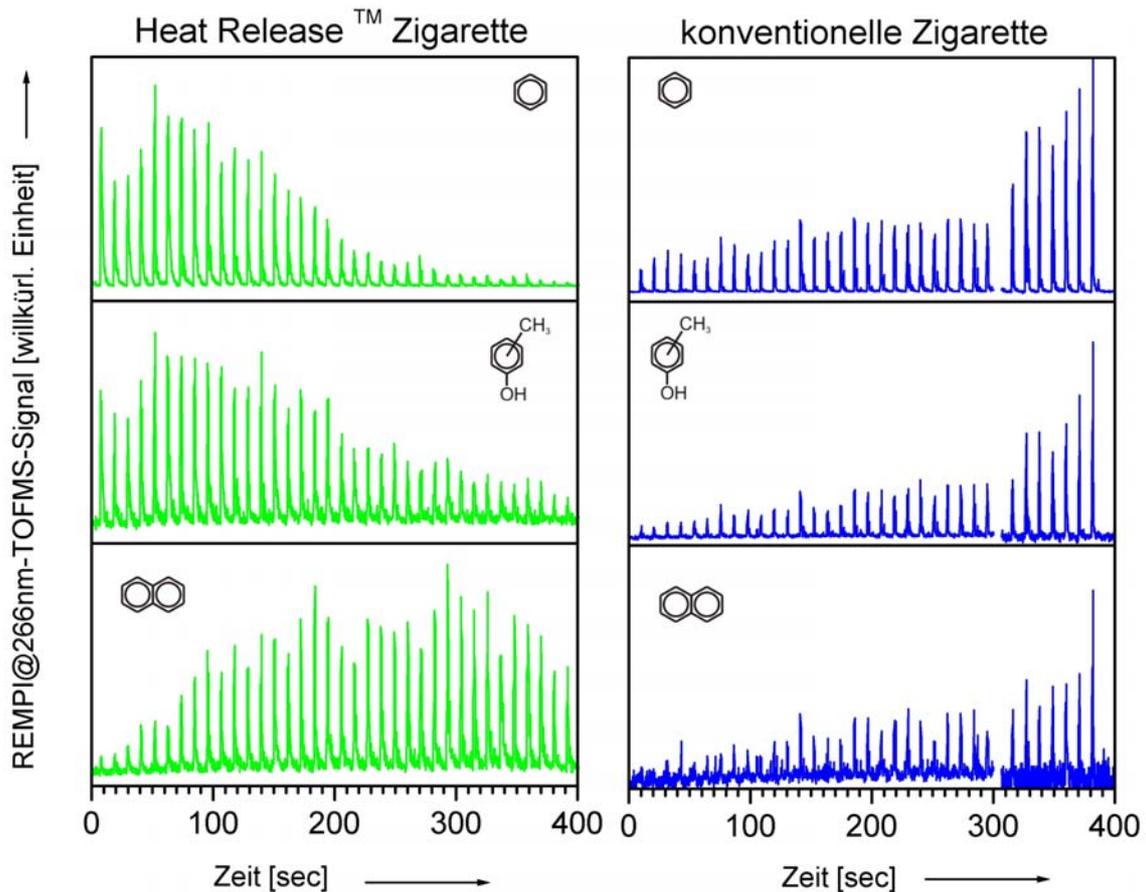


Abbildung 133: Zeit-Intensitäts-Profile von Benzol (Oben), Kresol (Mitte) und Naphthalin (Unten) im Tabakrauch einer konventionellen Zigarette (Rechts) und einer speziellen Zigarette (Links), deren Tabak nicht verbrannt wird. Beide Zigaretten wurden in einer Rauchmaschine abgeraucht.

Erklärbar ist der Effekt durch die unterschiedliche Strecke, auf der der Rauch zwischen Entstehungsort und Mundstück gefiltert wird. Bei der konventionellen Zigarette wandert der Verbrennungsort mit zunehmender Rauchdauer näher an das Mundstück heran. Die Strecke, die der Rauch im Tabak zurücklegen muss, wird mit zunehmender Rauchdauer geringer. Dadurch kühlt er weniger ab, kondensiert weniger aus und wird auch im restlichen Tabak weniger gefiltert. Durch das Filtern sammeln sich zusätzlich die Substanzen an der Mundstück nahen Seite der Zigarette an und werden dann beim Näherkommen der Glut wieder freigesetzt. Alles zusammen führt dazu, dass bei herkömmlichen Zigaretten die Signale mit zunehmender Rauchdauer ansteigen. Bei der Heat Release™ dagegen bleibt die Glut immer am selben Ort. Mit zunehmender Rauchdauer sind die Tabakinhaltsstoffe in Glutnähe zu einem immer größeren Teil extrahiert. Die Extraktion der Inhaltsstoffe aus dem Tabak in Regionen, die weiter von der Glut entfernt sind, besitzt wegen der Abkühlung des Extraktionsgases mit zunehmender Entfernung einen immer geringeren Wirkungsgrad. Beides führt dazu, dass mit zunehmender Rauchdauer die Konzentrationen der meisten Substanzen im Rauch abnehmen.

Abbildung 134 zeigt ein Massenspektrum, das vom Rauch im Mundraum eines Probanden (Mouthspace-Messungen) während eines Zigarettenzuges aufgezeichnet wurde. Diese Art von

Untersuchungen ermöglicht Aussagen zur Aromafreisetzung beim Genuß von Zigaretten, Lebensmitteln und Getränken. Anhand der Ergebnisse können dann die Produkte auf einen verbesserten Ablauf der Aromafreisetzung und verminderte Schadstofffreisetzung optimiert werden. Als typische Verbindungen im REMPI-TOF-Massenspektrum von Zigarettenrauch ließen sich bei Ionisation mit 266 nm-Laserlicht u.a. Benzol, Toluol, Phenol, Xylol, Kresol, Naphthalin und Phenanthren finden. Weitere Signale bis hinauf in den Massenbereich von 250 m/z sind detektierbar.

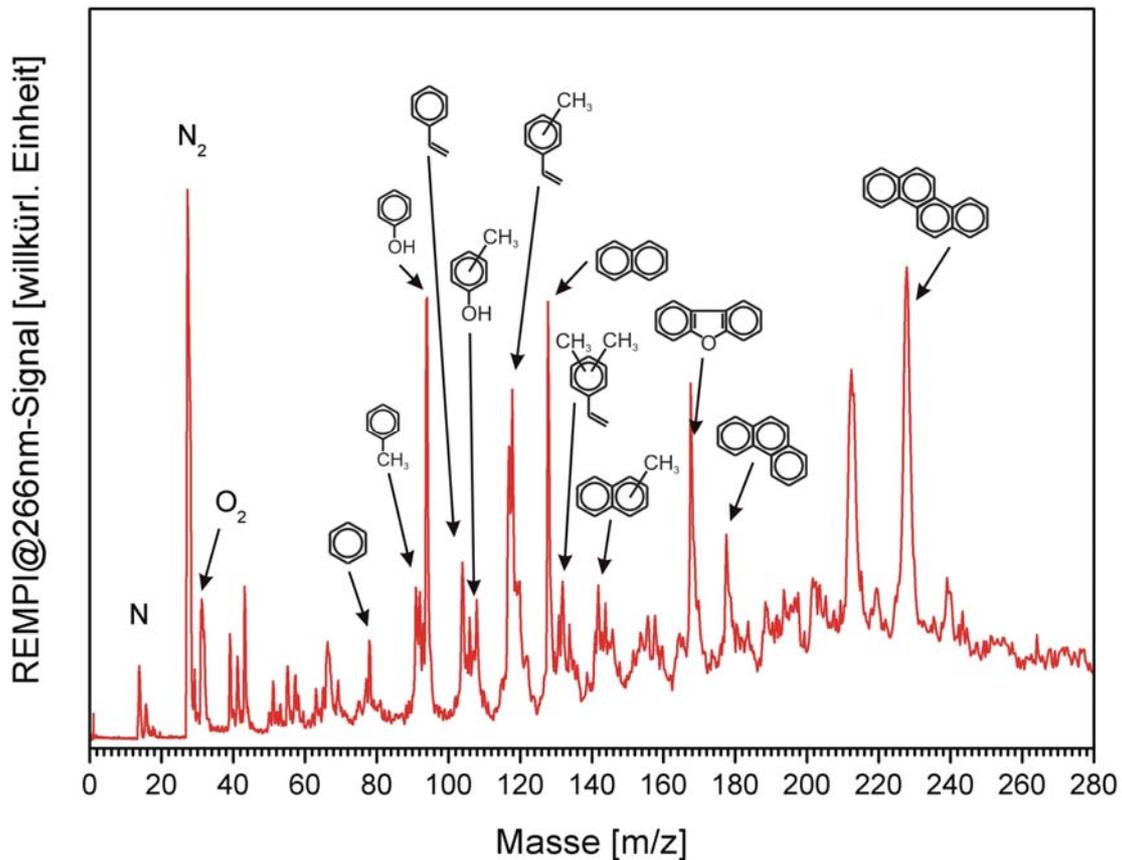


Abbildung 134: Massenspektrum einer Rauchprobe aus dem Mundraum eines Probanden (Mouthspace-Messungen). Das Analytgas wurde mittels REMPI@266 nm-TOFMS-Technik analysiert. Ein Großteil des Massenspektrums ist durch die Signale der Derivate von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen belegt.

Über die Online-Laser-Massenspektrometrie wäre auch die Überführung von Umweltsündern auf den Weltmeeren möglich. Messungen an verschiedenen Mineralölproben zeigten, dass diese im Massenspektrum ganz charakteristische Signalverteilungen aufweisen. Diese kann als geologischer Herkunftsindikator (Fingerabdruck des Mineralöls) verwendet werden. Durch Vergleich der Massenspektren von verschmutzten Meerwasser mit Proben der in Frage kommenden Schiffe könnte der Emittent in Sekundenschnelle überführt werden. Abbildung 135 zeigt die Massenspektren von Deutschem Rohöl, das aus der Nordsee gefördert wurde, und von Kalifornischen Rohöl. Beide zeigen große Unterschiede im Spektrum ihrer flüchtigen Verbindungen. Während beim Deutschen Rohöl vor allem die leichter flüchtigen Aromaten wie Benzol (78 m/z), Toluol (92 m/z) und Xylol (106 m/z) im Massenspektrum bei REMPI@248 nm-

TOFMS stark vertreten sind, werden bei der Kalifornischen Rohölprobe die schwerer flüchtigen und schwereren Aromaten (142 m/z) und (156 m/z) detektiert. Das Deutsche Rohöl wird vor allem von polyzyklischen Aromaten beherrscht. Im Spektrum des Kalifornischen Rohöls dagegen haben auch die Styrolerivate einen nicht unerheblichen Anteil. Außerdem führt das Deutsche Rohöl zu einem deutlich stärkeren Gesamtsignal als das Kalifornische. In Abbildung 135 wurde das Massenspektrum des Kalifornischen Rohöls vierfach überhöht gegenüber der Deutschen Rohölprobe dargestellt, um die typischen Signale deutlich zu machen.

Auch die Schnellanalyse von Bodenproben soll als weiteres interessantes Anwendungsgebiet nicht unerwähnt bleiben. Mit kurzen Analysezeit von nur ca. 5 min können wichtige Substanzklassen in der Bodenprobe nachgewiesen werden. Dazu werden einige Gramm der Bodenprobe in ein abgeschlossenes, beheizbares Gefäß gegeben. Durch das Aufheizen der Bodenprobe sammeln sich abhängig von der aktuellen Temperatur zuerst die leichtflüchtigen Verbindungen später dann auch die schwerer flüchtigen Verbindungen im Gasraum über der Probe an. Das Gas kann kontinuierlich analysiert werden. Die Aufintegration der Messsignale auf den einzelnen Massenspuren führt dann zu einer Gesamtkonzentration, mit der die Bodenprobe belastet ist. Mit dieser Methode können Schnelltests ohne aufwendige Probenaufbereitung durchgeführt werden.

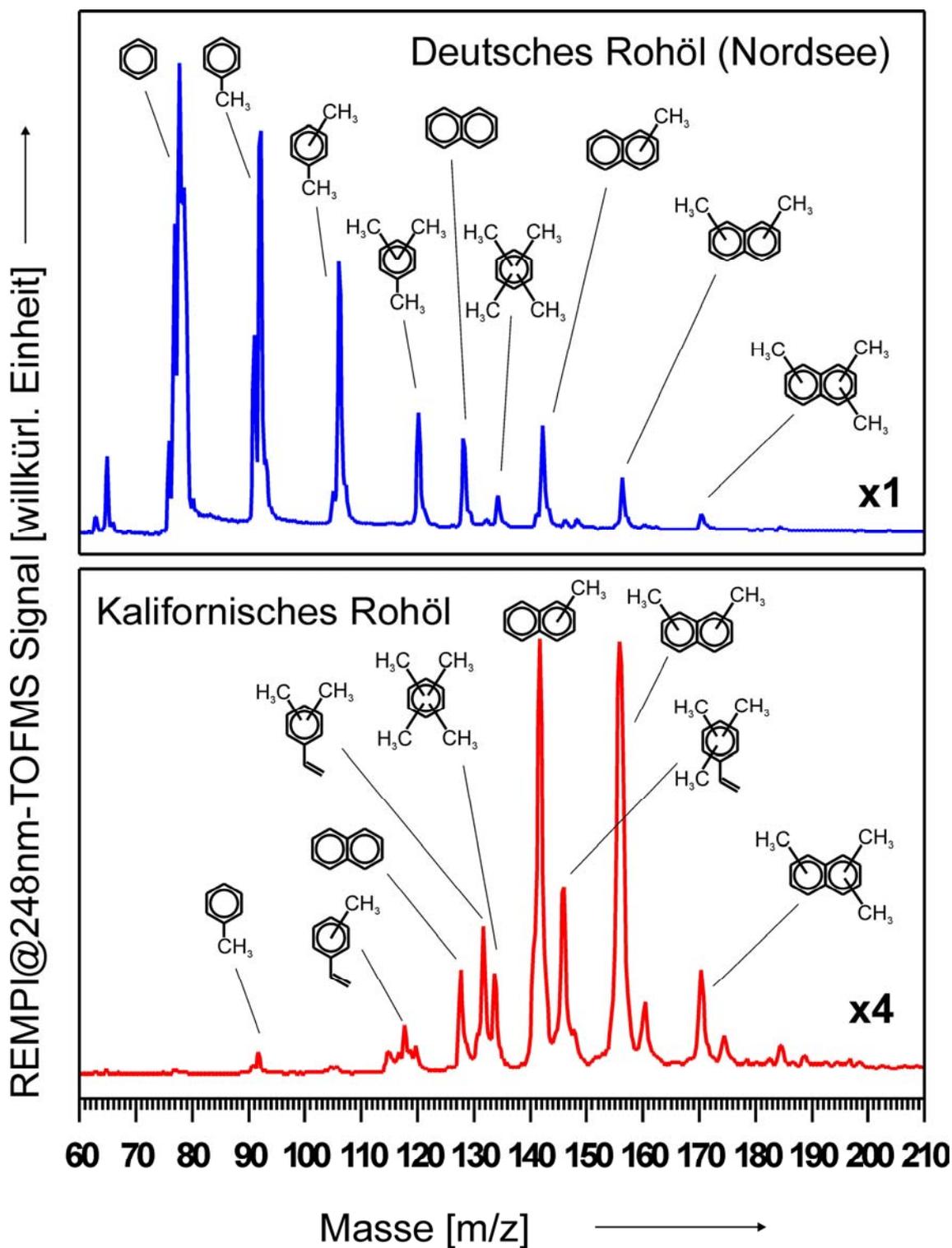


Abbildung 135: Massenspektrum von zwei verschiedenen Rohölproben. Die Proben – Deutsches Nordseerohöl (Oben) und Kalifornisches Rohöl (Unten) – weisen stark unterschiedliche Anteile an flüchtigen Verbindungen auf. Dies führt zu einem charakteristischen Muster, über das sich jede Probe einem Fingerabdruck gleich wiedererkennen lässt. Während im Deutschen Rohöl fast ausschließlich polyzyklische Kohlenwasserstoffe detektiert werden, finden sich im Kalifornischen Rohöl auch größere Mengen von Styrolderivaten. Darüber hinaus ist die Signalintensität des Kalifornischen Rohöl um den Faktor vier niedriger als die des Deutschen Rohöls.



## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit zeigt, dass die Online-Analyse von Röstgasen mit chemischer oder laserbasierten Ionisationsmethoden und Detektion in verschiedenen Massenspektrometertypen grundsätzlich möglich ist. Die bisherigen Ergebnisse sind sehr vielversprechend und bestätigen weitgehend die in der Literatur bekannten Ergebnisse bzw. widersprechen ihnen nicht.

Es konnte herausgearbeitet werden, dass alle Ergebnisse bei Einzelbohnen-Röstungen wie auch an industriellen Röstern in gleicher Weise gelten. Die Skalierbarkeit der Messergebnisse über die verschiedenen Röstergrößen ist gegeben. Weitere Untersuchungen können ohne Einschränkung an kleinen Probenröstern vorgenommen werden und anschließend auf industrielle Röstanlagen übertragen werden.

Für die Online-Analyse von Röstgasen wurde eine spezielle Probennahmetechnik neu entwickelt und im Laufe des Projekts immer weiter verbessert. Mit ihr lässt sich auch die zeitkritische Bestimmung des Röstendzeitpunkts durchführen. Durch den Einsatz eines Minizyklonfilters aus inerten Glasoberflächen ist der Probennahmeaufbau auch für Langzeitmessungen geeignet. Die Zeitverzögerung und Gasdurchmischung durch den Minizyklon ist nur geringfügig größer als die für totvolumenoptimierte Filter mit Filterpapieren aus Quarzglas ermittelten Werte.

Verschiedene Ionisationswellenlängen ermöglichen die hochselektive Detektion einzelner Verbindungen und Verbindungsklassen. Durch die schnelle Entwicklung im Laserbereich ist davon auszugehen, dass in kürzester Zeit industrietaugliche Laserquellen für verschiedenste Wellenlängenbereiche oder gar abstimmbare Laserquellen für den Industrieinsatz zur Verfügung stehen. Dann kann ein einfach zu bedienendes, langzeitstabiles Analysegerät, das die notwendige Flexibilität zum gezielten Nachweis informationstragender Substanzen besitzt, aufgebaut werden. Die Ionendetektion mittels Flugzeit-Massenspektrometer hat schon seit längerem das nötige Potential und die Stabilität, um unter Industriebedingungen eingesetzt zu werden. Mit der Steigerung an Rechenleistung und Verbesserung der Datenerfassungshardware (12bit/16bit Speichertiefe) können die Vorteile der Laserionisation, die mit Pulsraten im kHz-Bereich für hohe Analyseraten steht, und die Kombination mit der Flugzeit-Massenspektrometrie, die ihrerseits die Aufnahme kompletter Massenspektren bei jedem Laserpuls ermöglicht, voll ausgenutzt werden.

Zur Erschließung weiterer Verbindungsklassen und zur eindeutigen Massenzuordnung sind umfangreiche spektroskopische Untersuchungen nötig. Diese sollten Inhalt weiterer Arbeiten auf dem Gebiet der laserbasierten Online-Analytik sein.

Für Grundlagenexperimente – z.B. zur Entstehungsdynamik verschiedener Substanzen, zur Aromaentwicklung während der Röstung oder zur Aromafreisetzung beim Verzehr – ist vor allem der hochselektive Online-Nachweis einzelner Verbindungen geeignet. Für die Implementierung der

Analysetechnik in die Prozessleittechnik ist die Aufbereitung der großen Datenmengen mit Mitteln der Statistik unerlässlich. Die ersten Erfolge in beiden Gebieten konnten in der vorliegenden Arbeit aufgezeigt werden. Bis zu einer umfangreichen Nutzung im industriellen Alltag sind noch umfassendere Untersuchungen notwendig.

Weitere Experimente zur statischen und dynamischen Headspace-Analyse anderer Medien (Zigarettenrauch, Humin- und Fulvinstoffe, Proben verschiedener Prozesslaugen bei der Zelluloseherstellung, Kleberdämpfe, Rohölproben verschiedenster Herkunft, Erdölraffinerieprodukte wie Benzin, Super und Diesel, Proben von verseuchten Böden, Lebensmittel wie Schinken, Rotwein, Kakao, Tee, ...) zeigen den weiten Bereich der Einsatzmöglichkeiten von Online-Analysenmethoden mit laserbasierter oder chemischer Ionisation.

Die nächsten Entwicklungsschritte könnten zum einen der Aufbau einer REMPI-Spektroskopie-Datenbank mit einer Auswahl wichtiger Verbindungen aus allen Verbindungsklassen sein. Hiermit verbunden sollten auch Grundlagenuntersuchungen zu Ionisationswirkungsquerschnitten stattfinden, die eine Quantifizierung vieler Verbindungen über wenige Kalibrations-Substanzen (zur Massen- und Mengenkalkulation) ermöglichen. Des Weiteren sollte das Analysegerät und vor allem dessen Datenerfassung so verbessert werden, dass nicht nur die Online-Erfassung der Daten gewährleistet ist, sondern auch die Online-Auswertung und ggf. deren Bewertung mit statistischen Mitteln. Aus gerätetechnischer Sicht würde zum einen eine weitere Automatisierung und Selbstoptimierung der Einstellungen (Laserstrahlengang, optimale TOFMS-Spannungsparameter) einen weiteren Meilenstein hin zu einem kommerziell verwertbaren und industriell einsetzbaren Analysegerät bedeuten. Außerdem könnte die Ergänzung des TOFMS um einen schmalbandigen Massenfilter, der signalstarke, wenig relevante Massenspuren unterdrückt, die Informationen, die in den kleinen Signalen stecken, besser zugänglich machen.

Von der laserbasierten Massenspektrometrie ist wegen ihrer Robustheit und der hohen Selektivität, die einfach durch Änderung der Ionisationswellenlänge erreicht wird, in den nächsten Jahren ein großer Fortschritt in der Online-Analytik komplexer Gasmischungen zu erwarten. Es können viele Prozesse ohne aufwendige und zeitraubende Probenaufbereitungsschritte mitverfolgt werden. Damit lässt sich ein neuer, bisher ungeahnter Kenntnisstand über die schnelle Dynamik in hochkomplexen Prozessabläufen erreichen. Dies kann in einem weiteren Schritt nicht nur zur Prozessoptimierung (Grundlagenexperimente), sondern auch zur besseren und gleichmäßigeren Prozessführung (industrielle Anwendung) genutzt werden.

## 10 Eigene Veröffentlichungen und Patente

1. Dorfner, R., T. Ferge, C. Yeretizian, A. Kettrup und R. Zimmermann, *Laser mass spectrometry as on-line sensor for industrial process analysis: Process controll of coffee roasting*. Analytical Chemistry, 2004. in Druck.
2. Dorfner, R., T. Ferge, A. Kettrup, R. Zimmermann und C. Yeretizian, *Real-Time Monitoring of 4-Vinylguaiacol, Guaiacol, and Phenol during Coffee Roasting by Resonant Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003. **51**(19): S. 5768 - 5773.
3. Rohwer, E., U. Boesl, R. Dorfner, R. Zimmermann, H.J. Heger und A. Kettrup, *Gas inlet for an ion source*, . 2003: USA.
4. Dorfner, R., R. Zimmermann, A. Kettrup und E. Rohwer, *Capillary Valve that can be pulsed*, . 2002: Canada.
5. Dorfner, R., U. Boesl, R. Zimmermann, H.J. Heger, A. Kettrup und E. Rohwer, *Gaseinlass für eine Ionenquelle*, . 2002: Österreich.
6. Zimmermann, R., E. Rohwer, R. Dorfner, H.J. Heger, U. Boesl und A. Kettrup, *Gaseinlass für eine Ionenquelle*, in *Deutsches Patentamt*. 2002: Deutschland.
7. Dorfner, R., U. Boesl, R. Zimmermann, H.J. Heger, A. Kettrup und E. Rohwer, *Method and device for producing a directed gas jet*, . 2002: USA.
8. Dorfner, R., U. Boesl, R. Zimmermann, A. Kettrup und E. Rohwer, *Gas inlet for reducing a directional and cooled gas jet*, . 2002: USA.
9. Hauler, T., R. Dorfner, T. Uchimura, A. Kettrup und R. Zimmermann, *A new inlet system for chemical ionization mass spectrometry: On-line monitoring of thermal processes*. Analytical Chemistry, 2001: S. in preparation.
10. Zimmermann, R., K. Hafner, R. Dorfner, M. Blumenstock und A. Kettrup, *On-line laser mass spectrometry for analysis of combustion processes: PCDD/F surrogates in waste incineration flue gases*. Organohalogen Compounds, 2001. **54**: S. 368-373.
11. Hafner, K., R. Zimmermann, E.R. Rohwer, R. Dorfner und A. Kettrup, *A Capillary-Based Supersonic Jet Inlet System for Resonance-Enhanced Laser Ionization Mass Spectrometry: Principle and First On-line Process Analytical Applications*. Analytical Chemistry, 2001. **73**(17): S. 4171-4180.
12. Dorfner, R., T. Ferge, T. Uchimura, C. Yeretizian, R. Zimmermann und A. Kettrup. *Laser / Chemical Ionisation - Mass Spectrometry as an On-line Analysis Technique for Monitoring the Coffee Roasting Process*. in *19th International Conference on Coffee Science (ASIC '01)*. 2001. Triest, Italien.
13. Dorfner, R., T. Ferge, C. Yeretizian, R. Zimmermann und A. Kettrup. *REMPLI-TOFMS for On-line Monitoring and Controlling of the Coffee Roasting Process*. in *10th International Symposium on*

- Resonance Ionization Spectroscopy*. 2000. Knoxville, Tennessee: American Institute of Physics AIP.
14. Rohwer, E.R., R. Zimmermann, R. Dorfner, U. Boesl und A. Kettrup, *Gaseinlaß zur Erzeugung eines gerichteten und gekühlten Gasstrahls*, . 2000: Gemany.
  15. Yeretian, C., R. Dorfner, R. Zimmermann, A. Kettrup, A. Jordan und W. Lindinger. *Process control in the food industry via in-line monitoring of volatiles*. in *International Meeting on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology*. 2000. Frankfurt/Main, Deutschland.
  16. Rohwer, E., R. Zimmermann, R. Dorfner und A. Kettrup, *Pulsbares Kapillarventil*, in *Deutsches Patentamt*. 2000: Deutschland.
  17. Rohwer, E.R., R. Zimmermann, R. Dorfner und A. Kettrup, *Kapillarventil und Verfahren zu seiner Herstellung*, . 2000: Gemany.
  18. Heger, H.J., R. Dorfner, R. Zimmermann, E.R. Rohwer, U. Boesl und A. Kettrup, *A Novel Interface for Optimized Coupling of Gas Chromatography and Supersonic Jet Spectroscopy*. *Journal of High Resolution Chromatography*, 1999. **22**(7): S. 391-394.
  19. Heger, H.J., U. Boesl, R. Zimmermann, R. Dorfner und A. Kettrup, *On-line resonance enhanced multiphoton ionization time-of-flight laser mass spectrometry for combined multi-component-pattern analysis and target-compound monitoring: Non-chlorinated aromatics and chlorobenzene in flue gases of combustion processes*. *European Mass Spectrometry*, 1999. **5**: S. 51-57.
  20. Heger, H.J., R. Zimmermann, R. Dorfner, M. Beckmann, H. Griebel, A. Kettrup und U. Boesl, *On-line Emission Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons down to pptv Concentration Levels in the Flue Gas of an Incineration Pilot Plant with a Mobile Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer*. *Analytical Chemistry*, 1999. **71**: S. 46-57.
  21. Dorfner, R., R. Zimmermann, C. Yeretian, K. Hafner, U. Boesl und A. Kettrup. *REMPI-TOFMS for Online Analysis of Volatiles in Food Science: Coffee-Roasting*. in *ASMS 99*. 1999: American Society for Mass Spectrometry.
  22. Zimmermann, R., H.J. Heger, M. Blumenstock, R. Dorfner, U. Nikolai, K.-W. Schramm und A. Kettrup, *On-line Real-Time Measurement PAH and PCDD/F Surrogates in the Flue Gas of Industrial Waste Incineration Processes*. *Organohalogen Compounds*, 1999. **40**: S. 321-328.
  23. Zimmermann, R., E.R. Rohwer, R. Dorfner, U. Boesl und A. Kettrup, *Gaseinlaß zur Erzeugung eines gerichteten und gekühlten Gasstrahls*, . 1999: Gemany.
  24. Dorfner, R., R. Zimmermann, A. Kettrup, C. Yeretian, A. Jordan und W. Lindinger, *Vergleich zweier massenspektroskopischer Verfahren zur Direktanalyse in der Lebensmittelchemie*. *Lebensmittelchemie*, 1999. **53**: S. 32 - 34.
  25. Dorfner, R., C. Yeretian, R. Zimmermann und A. Kettrup. *On-Line Analysis of Food Processing Gases by Resonance Laser Spectroscopy (REMPI-TOFMS): Coffee Roasting and Related*

- Applications*. in *18th International Conference on Coffee Science (ASIC '99)*. 1999. Helsinki, Finland.
26. Zimmermann, R., R. Dorfner und A. Kettrup, *Direct analysis of products from plant material pyrolysis*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999. **49**: S. 257-266.
27. Zimmermann, R., H.J. Heger, R. Dorfner, M. Blumenstock und A. Kettrup. *Mobile REMPI-TOFMS Instrumentation Applied for On-Line Trace Analysis for Process Control and Applied Research*. in *ASMS 99*. 1999: American Society for Mass Spectrometry.
28. Zimmermann, R., H.J. Heger und R. Dorfner, *Schnelle Prozeßanalyse mit REMPI-TOFMS Lasermassenspektrometrie*. *GIT Labor-Fachzeitschrift*, 1999(9/99): S. 959-961.
29. Zimmermann, R., H.J. Heger, M. Blumenstock, R. Dorfner, K.-W. Schramm, U. Boesl und A. Kettrup, *On-Line Monitoring of Chlorobenzene in the Flue Gas of a Full-Scale Hazardous Waste Incinerator with a Mobile REMPI-Time-of-Fight Mass Spectrometer Indirect On-Line Measurement of the Emission of Chlorinated Dioxins (I-TEQ value)*. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1999. **13**: S. 307-314.
30. Rohwer, E.R., R. Zimmermann, H.J. Heger, R. Dorfner, U. Boesl und A. Kettrup, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung eines gerichteten Gasstrahls*, in *patent pending*. 1998: Germany.
31. Heger, H.J., R. Zimmermann, R. Dorfner, A. Kettrup und U. Boesl. *On-line Monitoring of Trace Compounds in the Flue Gas of an Incineration Pilot Plant: Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. in *9th International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy*. 1998. Manchester, United Kingdom: American Institute of Physics.
32. Zimmermann, R., H.J. Heger, R. Dorfner, U. Boesl und A. Kettrup, *Resonante Lasermassenspektrometrie (REMPI-TOFMS): Von der Online-Prozeßanalyse bis zur Schnellanalyse von Bodenproben*, in *Altholzverwertung - Probleme und Lösungen*, M. Harms, et al., Editors. 1998, Zeller Verlag: Osnabrück. S. 147-164.
33. Zimmermann, R., H.J. Heger, R. Dorfner, U. Boesl und A. Kettrup, *Online Prozeßanalyse mittels resonanzverstärkter Lasermassenspektrometrie (REMPI-TOFMS)*. *Chemie in Labor und Biotechnik*, 1998. **6**: S. 210-214.
34. Zimmermann, R., H.J. Heger, R. Dorfner, U. Boesl und A. Kettrup. *Resonance Enhanced Laser Mass Spectrometry for Process- and Environmental-Analysis: Applications and Perspectives*. in *9th International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy*. 1998. Manchester, United Kingdom: American Institute of Physics (AIP).
35. Dorfner, R., R. Zimmermann, C. Yerezian und A. Kettrup. *Laser Ionisation Mass Spectrometry (REMPI-TOFMS) for On-line Analysis of Volatiles in Food Science: Coffee-Roasting and Headspace Experiments*. in *9th International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy*. 1998. Manchester, United Kingdom: American Institute of Physics AIP.

36. Zimmermann, R., R. Dorfner, H.J. Heger, U. Boesl und A. Kettrup, *Anwendung der resonanzverstärkten Lasermassenspektrometrie (REMPI-TOFMS) zur on-line Analyse von flüchtigen Lebensmittelinhaltsstoffen: Kaffeeröstung*. Lebensmittelchemie, 1998. **52**: S. 6-7.
37. Dorfner, R., *Entwicklung und Erprobung von Probeneinlaßtechniken für ein Laserionisations-Massenspektrometer zur Charakterisierung von Verbrennungsprozessen*, in Fakultät für Chemie, Biologie, Geowissenschaften. 1998, Technische Universität München: München. S. 119.
38. Zimmermann, R., H.J. Heger, R. Dorfner, U. Boesl, M. Blumenstock, D. Lenoir und A. Kettrup, *A Mobile Laser Mass Spectrometer (REMPI-TOFMS) for Continuous Monitoring of Toxic Combustion Byproducts: Real-Time On-Line Analysis of PAH in Waste Incineration Flue Gases*. Combustion Science and Technology, 1998. **134**(1-6): S. 87 - 101.
39. Zimmermann, R., E.R. Rohwer, H.J. Heger, R. Dorfner, U. Boesl und A. Kettrup. *Gas Chromatography - Laser Mass Spectrometry (GC-REMPI-TOFMS): New supersonic jet inlet technique and catalytic-reactor for selective detection of chlorinated aromatics*. in *20th International Symposium on Capillary Chromatography*. 1998. Riva, Italy: CD-ROM.
40. Zimmermann, R., H.J. Heger, R. Dorfner, A. Kettrup und U. Boesl, *Application of Resonance-Enhanced Multiphotonionization Time-of-Flight Mass Spectrometry (REMPI-TOFMS) for on-line trace analysis of combustion- and pyrolysis products in technical processes*, in *Combustion Diagnostics*, M. Tacke and W. Stricker, Editors. 1997. S. 10-20.
41. Zimmermann, R., H.J. Heger, R. Dorfner, U. Boesl und A. Kettrup, *Resonanzverstärkte Lasermassenspektrometrie (REMPI-TOFMS): Eine neue Technik zur on-line Analyse flüchtiger Lebensmittelinhaltsstoffe*. Lebensmittelchemie, 1997. **51**: S. 131-132.
42. Zimmermann, R., H.J. Heger, R. Dorfner, C. Yeretjian, A. Kettrup und U. Boesl. *On-Line Monitoring of Food Volatiles by Laser-Mass Spectrometry (REMPI-TOFMS): First Results for Coffee Roasting, Tea and Cocoa*. in *1st International Convention Food Ingredients: New Technologies*. 1997. Cuneo - Italy.

## 11 Literatur

1. Threimer S.; *Die Geschichte des Kaffees.*, 18.05.00 (2000), <http://www.kueche-genuss.de/nalk01a.htm>: Küche & Genuss.
2. Wijn A. und Hentz H.-W.; *Kaffee-Bericht 2002.*, Bericht. Mai 2003 (2002), Hamburg: Deutscher Kaffeeverband e.V., S. 44.
3. Rotzoll F.; *Pressemitteilung des Deutschen Kaffee-Verbandes über den Kaffeemarkt und die Marktsegmente in der BRD.*, 20.03.2001 (2001), [www.kaffeeverband.de/Presse/Presse\\_p1.htm](http://www.kaffeeverband.de/Presse/Presse_p1.htm): Deutscher Kaffee-Verband.
4. Rotzoll F.; *Pressemitteilung vom 14.03.2001: Kaffeebars und Kaffeespezialitäten weiter im Vormarsch.*, 14.03.2001 (2001), [www.kaffee-verband.de/Presse/aktuellepresse1.htm](http://www.kaffee-verband.de/Presse/aktuellepresse1.htm): Deutscher Kaffee-Verband.
5. Müller H.-G.; *Neuer Schwung im deutschen Kaffeemarkt.*, in *Kaffeetexte*, Hamburg. 21.03.2002 (2002).
6. Grosch W.; *Warum riecht Kaffee so gut?*, *Chemie in unserer Zeit*, 1996. **30** (3): S. 126-133.
7. Maier H. G.; *Chemische Aspekte des Kaffees.*, *Chemie in unserer Zeit*, 1984. **18** (1): S. 17 - 23.
8. Wijn A. und Hentz H.-W.; *Kaffee-Bericht '99.*, Jahresbericht. Juni 2000 (1999), Hamburg: Deutscher Kaffee-Verband e.V., S. 32.
9. Wijn A. und Hentz H.-W.; *Kaffee-Bericht 2000.*, Bericht. Juni 2001 (2000), Hamburg: Deutscher Kaffeeverband e.V., S. 32.
10. Rotzoll F.; *Kaffee-Digest 1, Daten und Hintergründe - Welt, Europa und Deutschland.*, 8 ed., *Kaffee-Digest*. 1999, Hamburg: Deutscher Kaffee-Verband.
11. Genuss K. u.; *Kaffee allgemein.*, 04.06.2001 (2001), <http://www.kueche-genuss.de/nalk01d.htm>: Küche & Genuss.
12. Quarks & Co; *Kaffee - Volksgetränk Nr. 1.*, 18.05.2000 (2000), <http://www.quarks.de/kaffee/k01.htm>: Westdeutscher Rundfunk.
13. Teufl W.; *Alles über Kaffee und Schokolade.* 1997, München: TR-Verlagsunion Bayerischer Rundfunk.
14. Macrae R.; *Encyclopaedia of Food Science, Food Technology and Nutrition.* Vol. 2. 1993, London: Academic Press.
15. Belitz H. D. und Grosch W.; *Lehrbuch der Lebensmittelchemie.* 1982, Berlin: Springer Verlag.
16. Wijn A. und Hentz H.-W.; *Die Kaffee-Bibliothek.*, 05.09.01 (2001), <http://www.kaffeeverband.de>: Deutscher Kaffeeverband.
17. Mignon A., Quentin L., Hochain S. und Baier C.; *Die Welt der Plantagen und des Kaffees. Die Welt erkennen*, O. Maier, B. Veit und C. Wolfrum Editors. Vol. 8522. 1991, Ravensburg: Ravensburger Verlag, ISBN/ISSN 3-473-38522-0.
18. Rotzoll; *Kaffee - Produkt der Entwicklungsländer, Welthandelsgut und Genussmittel.*, Bericht. 2/1990 (1990), Hamburg: Deutscher Kaffee-Verband e.V., S. 39.
19. Hagen W.; *Kaffee - Das Getränk.*, 11.05.1998 (1998), <http://www.skult.de/titel/kaffee>: Skult.

20. unbekannt; *Die Entdeckung des Kaffees.*, 11.05.98 (1998),  
<http://www.gastronet.de/d/Kunden/Hagen/Kaffee.phtm>.
21. Kunsemüller J.; ... *und wie funktioniert dies?*, *Meyers erklärte Technik*, Vol. 2. 1967, Mannheim: Bibliographisches Institut.
22. Clarke R. J. und Macrae R.; *Coffee. Encyclopaedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*, R. Macrae Editor. Vol. 2. 1993, London: Academic Press.
23. Rothfos B.; *Kaffee - Der Verbrauch.*, Vol. 2. 1984, Hamburg: GORDIAN Rieck GmbH, ISBN/ISSN 3-920391-07-1.
24. von Gimborn C.-H.; *Museum für Kaffeetechnik*. 1993, Emmerich / Rhein: Museum für Kaffeetechnik, Probat-Werke Emmerich/Rhein.
25. Eggers R. und Pietsch A.; *Technology I: Roasting. Coffee - Recent Developments*, R. J. Clarke und O. G. Vitzthum Editors. 2001, Oxford: Blackwell Science Ltd., ISBN/ISSN 0-632-05553-7.
26. Radtke R.; *Das Problem der CO<sub>2</sub>-Desorption von Röstkaffee unter dem Gesichtspunkt einer neuen Packstoffentwicklung.*, Vol. 7. *Proceedings of the 7th ASIC Colloquium*, 1975. Paris: ASIC. S. 323-333.
27. Clarke J. J. und Macrae R.; *Technology, Coffee*, Vol. 2. 1987, London: Elsevier Applied Science Publisher.
28. Small L. E. und Horrel R. S.; *High yield coffee technology.*, Vol. 15. *Proceedings of the 15th ASIC Colloquium*, 1993. Montpellier: ASIC. S. 719-726.
29. Massini R., Nicoli M. C., Cassara A. und Lericci C. R.; *Study on physical and physiochemical changes in coffee beans during roasting.*, *Italian Journal of Food Science*, 1990: S. 123-130.
30. Da Porto C., Nicoli M. C., Severini C., Sensidoni A. und Lericci C. R.; *Study on physical and physical-chemical changes in coffee beans during roasting.*, *Italian Journal of Food Science*, 1991. **3**: S. 197-207.
31. Gianturco M.; *Coffee Flavour.*, in *The Chemistry and Physiology of Flavours.*, H. W. Schultz, E. A. Day und L. M. Libbery Editors. 1967, Westport Conn.: AVI Publishing Co. S. 431-449.
32. Raemy A. und Lambelet P.; *A calorimetric study of selfheating in coffee and chicory.*, *Journal of Food Technology*, 1982. **17**: S. 451-460.
33. Saerve H.; *Werbeschrift für Coffee-Shop.*, Werbeschrift für Kaffee-Sortiment, 20.06.2000 (2000).
34. Parliment T. H. und Stahl H. D.; *What makes that coffee smells so good?*, *Chemtech*, 1995. **8**: S. 38-47.
35. Ferge T.; *On-line Analytik komplexer technischer Prozessgase mit lasermassenspektrometrischen Methoden am Beispiel der Kaffeeröstung.*, Diplomarbeit, 2000, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tübingen.
36. Sivetz M. und W. D. N.; *Coffee Technology*. 1979, Westport Conn.: AVI Publishing Co.
37. Sivetz M.; *Growth in use of automated fluid bed roasting of coffee beans. 14th ASIC Colloquium*, 1991. San Francisco: ASIC. S. 313-318.
38. von Gimborn C.-H.; *Labor- und Probenröster.* (1999), Emmerich: Probat-Werke von Gimborn Maschinenfabrik GmbH.

39. von Gimborn C.-H.; *Röster - R... / 1 und R... / 1R.* (2000), Emmerich: Probat-Werke von Gimborn Maschinenfabrik GmbH.
40. von Gimborn C.-H.; *Röstmaschinen vom Typ R und R-R.* (2000), Emmerich: Probat-Werke von Gimborn Maschinenfabrik GmbH.
41. Zimmermann R., Lenoir D., Kettrup A., Nagel H. und Boesl U.; *On-line Emission Control of Combustion Processes by Laser-induced Resonance-enhanced Multi-photon Ionization/Mass Spectrometry.*, in *26th Symposium (International) on Combustion.* 1996, Pittsburgh: The Combustion Institute. S. 2859-2868.
42. Zimmermann R., Rohwer E. R., Heger H. J., Schlag E. W., Kettrup A., Gilch G., Lenoir D. und Boesl U.; *Resonance Ionization Laser Mass Spectrometry: New Possibilities for On-Line Analysis of Waste Incinerator Emissions.*, *AIP Conference Series*, Vol. 388. *8th International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy*, 1996. Penn State University, USA: American Institute of Physics. S. 123-126.
43. Zimmermann R., Heger H. J., Kettrup A. und Boesl U.; *A Mobile Resonance-enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry Device for On-line Analysis of Aromatic Pollutants in Waste Incinerator Flue Gases: First Results.*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1997. **11**: S. 1095-1102.
44. Zimmermann R., Heger H. J., Dorfner R., Kettrup A. und Boesl U.; *Application of Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry (REMPI-TOFMS) for on-line trace analysis of combustion- and pyrolysis products in technical processes.*, in *Combustion Diagnostics.*, M. Tacke und W. Stricker Editors. Vol. 3108. 1997. S. 10-20.
45. Zimmermann R., Heger H. J., Dorfner R., Boesl U., Blumenstock M., Lenoir D. und Kettrup A.; *A Mobile Laser Mass Spectrometer (REMPI-TOFMS) for Continuous Monitoring of Toxic Combustion Byproducts: Real-Time On-Line Analysis of PAH in Waste Incineration Flue Gases.*, *Combustion Science and Technology*, 1998. **134** (1-6): S. 87 - 101.
46. Zimmermann R., Heger H. J., Dorfner R., Boesl U. und Kettrup A.; *Resonante Lasermassenspektrometrie (REMPI-TOFMS): Von der Online-Prozessanalyse bis zur Schnellanalyse von Bodenproben.*, in *Altholzverwertung - Probleme und Lösungen.*, M. Harms, W. Lorenz, M. Badahir und J. P. Lay Editors. Vol. 8. 1998, Osnabrück: Zeller Verlag. ISBN/ISSN 3-535-02481-1. S. 147-164.
47. Zimmermann R., Heger H. J., Boesl U. und Kettrup A.; *Kontinuierliche Analysen mit Lasermassenspektrometrie.*, in *Jahresbericht 1997.* 1998, Neuherberg: GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit. S. 17-28.
48. Zimmermann R., Heger H. J., Dorfner R., Boesl U. und Kettrup A.; *Online Prozessanalyse mittels resonanzverstärkter Lasermassenspektrometrie (REMPI-TOFMS).*, *Chemie in Labor und Biotechnik*, 1998. **6**: S. 210-214.
49. Zimmermann R., Heger H. J., Dorfner R., Boesl U. und Kettrup A.; *Resonance Enhanced Laser Mass Spectrometry for Process- and Environmental-Analysis: Applications and Perspectives.*, J. C. Vickerman, I. Lyon, N. P. Lockyer und J. E. Parks Editors, Vol. 454. *9th International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy*, 1998 (June 1998). Manchester, United Kingdom: American Institute of Physics (AIP). S. 59 - 64.
50. Zimmermann R., Heger H. J., Blumenstock M., Dorfner R., Schramm K.-W., Boesl U. und Kettrup A.; *On-Line Monitoring of Chlorobenzene in the Flue Gas of a Full-Scale Hazardous Waste Incinerator with a*

- Mobile REMPI-Time-of-Flight Mass Spectrometer Indirect On-Line Measurement of the Emission of Chlorinated Dioxins (I-TEQ value)*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1999. **13**: S. 307-314.
51. Zimmermann R., Heger H. J. und Kettrup A.; *On-Line monitoring of traces of aromatic-, phenolic- and chlorinated components in flue gases of industrial scale incinerators and cigarette smoke by direct-inlet laser ionization-mass spectrometry (REMPI-TOFMS)*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1999. **363**: S. 720-730.
52. Zimmermann R., Heger H. J., Blumenstock M., Dorfner R., Nikolai U., Schramm K.-W. und Kettrup A.; *On-line Real-Time Measurement PAH and PCDD/F Surrogates in the Flue Gas of Industrial Waste Incineration Processes.*, Organohalogen Compounds, 1999. **40**: S. 321-328.
53. Zimmermann R., Heger H. J. und Dorfner R.; *Schnelle Prozessanalyse mit REMPI-TOFMS Lasermassenspektrometrie.*, GIT Labor-Fachzeitschrift, 1999 (9/99): S. 959-961.
54. Zimmermann R., Heger H. J., Kettrup A. und Nikolai U.; *Direct observation of the formation of aromatic pollutants in waste incineration flue gases by on-line REMPI-TOFMS laser mass spectrometry.*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2000.
55. Zimmermann R., Blumenstock M., Heger H. J., Schramm K.-W. und Kettrup A.; *Emission profiles of non-chlorinated and chlorinated aromatics in the flue gas of incineration plants during and after transient disturbances of the combustion conditions: Memory effects.*, Environmental Science and Technology, 2000.
56. Heger H. J., Zimmermann R., Dorfner R., Kettrup A. und Boesl U.; *On-line Monitoring of Trace Compounds in the Flue Gas of an Incineration Pilot Plant: Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.*, AIP Conference Series, J. C. Vickerman, I. Lyon, N. P. Lockyer und J. E. Parks Editors, Vol. AIP Conference Proceedings. *9th International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy*, 1998 (June 1998). Manchester, United Kingdom: American Institute of Physics. S. 305 - 308.
57. Heger H. J., Zimmermann R., Dorfner R., Beckmann M., Griebel H., Kettrup A. und Boesl U.; *On-line Emission Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons down to pptv Concentration Levels in the Flue Gas of an Incineration Pilot Plant with a Mobile Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer.*, Analytical Chemistry, 1999. **71**: S. 46-57.
58. Heger H. J., Boesl U., Zimmermann R., Dorfner R. und Kettrup A.; *On-line resonance enhanced multiphoton ionization time-of-flight laser mass spectrometry for combined multi-component-pattern analysis and target-compound monitoring: Non-chlorinated aromatics and chlorobenzene in flue gases of combustion processes.*, European Mass Spectrometry, 1999. **5**: S. 51-57.
59. Heger H. J.; *On-line Spurenanalytik aromatischer Verbindungen aus komplexen Proben: Entwicklung und Feldanwendung eines Lasermassenspektrometers für Untersuchungen am Rauchgas von Abfallverbrennungsanlagen.*, Dissertation, 1999, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, Technische Universität München, München.
60. Heger H. J., Zimmermann R., Blumenstock M. und Kettrup A.; *On-line real-time measurement at incineration plants: PAH and a PCDD/F surrogate compound at stationary combustion conditions and during transient emission puffs.*, Chemosphere, 2001. **42** (5-7): S. 691-696.
61. Dorfner R.; *Entwicklung und Erprobung von Probeneinlaßtechniken für ein Laserionisations-Massenspektrometer zur Charakterisierung von Verbrennungsprozessen.*, Diplomarbeit, 1998, Fakultät für Chemie, Biologie, Geowissenschaften, Technische Universität München, München.

62. Boesl U., Neusser H. J. und Schlag E. W.; *Two-Photon Ionization of Polyatomic Molecules in a Mass Spectrometer*, Zeitschrift für Naturforschung, 1978. **33 a**: S. 1546-1548.
63. Boesl U., Neusser H. J. und Schlag E. W.; *Multi-Photon Ionization in the Mass Spectrometry of Polyatomic Molecules: Cross Sections*, Chemical Physics, 1981. **55**: S. 193-204.
64. Hager J. W. und Wallace S. C.; *Two-Laser Photoionization Supersonic Jet Mass Spectrometry of Aromatic Molecules*, Analytical Chemistry, 1988. **60**: S. 5-10.
65. Zimmermann R., Weickhardt C., Boesl U. und Schlag E. W.; *Influence of Chlorine Substituent Positions on the Torsional Potentials of Dichlorinated Biphenyls: R2PI-Spectra of the First Singlet Transition*, Journal of Molecular Structure, 1994. **327**: S. 81 - 97.
66. Kovacs R.; *On-line Multi-Photonen-Ionisations-Massenspektrometrie an aromatischen Kohlenwasserstoffen und Fullerenen in Flammen*, Dissertation, 1996, Fachbereich Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt.
67. Gittins C. M., Rohlfig E. A. und Rohlfig C. M.; *Experimental and theoretical characterization of the  $S_1 - S_0$  transition of benzo[a]pyrene*, Journal of Physical Chemistry, 1996. **105** (17): S. 7323-7335.
68. Oser H., Thanner R. und Grotheer H.-H.; *Jet-REMPI for the detection of trace gas compounds in complex gas mixtures, a tool for kinetic research and incinerator process control*, Combustion Science and Technology, 1996. **116-117**: S. 567-582.
69. Zimmermann R., Heger H. J., Rohwer E. R., Schlag E. W., Kettrup A. und Boesl U.; *Coupling of Gas Chromatography with Jet-REMPI Spectroscopy and Mass Spectrometry*, AIP Conference Series, Vol. 388. *8th International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy*, 1996. Penn State University, USA: American Institute of Physics. S. 119-122.
70. Williams B. A., Tanada T. N. und Cool T. A.; *Resonance Ionization Detection Limits for Hazardous Emissions*, in *24th Symposium (International) on Combustion*. 1992, Pittsburgh: The Combustion Institute. S. 1587-1596.
71. Marshall A., Clark A., Jennings R., Ledingham K. W. D., Sander J. und Singhal R. P.; *Laser-induced dissociation, ionization and fragmentation processes in nitroaromatic molecules*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1992. **116**: S. 143-156.
72. Lubman D. M.; *Lasers and Mass Spectrometry*. 1990, New York: Oxford University Press.
73. Weickhardt C., Zimmermann R., Boesl U. und Schlag E. W.; *Laser Mass Spectrometry of Dibenzodioxin, Dibenzofuran and Two Isomers of Dichlorodibenzodioxins: Selective Ionization*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1993. **7**: S. 183-185.
74. Boesl U., Weinkauf R. und Schlag E. W.; *Reflectron time-of-flight mass spectrometry and laser excitation for the analysis of neutrals, ionized molecules and secondary fragments*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1992. **112**: S. 121-166.
75. Rohlfig E. A.; *Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization for the Trace Detection of Chlorinated Aromatics*, in *22nd Symposium (International) on Combustion*. 1988, Pittsburgh: The Combustion Institute. S. 1843-1850.
76. Letokhov S.; *Laser Photoionization Spectroscopy*. 1987, Orlando: Academic Press.

77. Tembreull R., Sin C. H., Li P., Pang H. M. und Lubman D. M.; *Applicability of Resonant Two-Photon Ionization in Supersonic Beam Mass Spectrometry to Halogenated Aromatic Hydrocarbons.*, Analytical Chemistry, 1985. **57**: S. 1186-1192.
78. Tanada T. N., Velazquez J., Hemmi N. und Cool T. A.; *Surrogate Detection for Continuous Emission Monitoring by Resonance Ionization.*, Combustion Science and Technology, 1994. **101**: S. 333-348.
79. Göppert-Mayer; *Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen.*, Annalen der Physik, 1931. **9**: S. 273-294.
80. Ambartzumian R. V. und Letokhov V. S.; *Selective two-step photoionization of atoms and photodissociation of molecules by laser radiation.*, Applied Optics, 1972. **11**: S. 354-358.
81. Hurst G. S., Payne M. G., Kramer S. D. und Young J. P.; *Resonance ionization spectroscopy and one-atom detection.*, Reviews of Modern Physics, 1979. **51** (4): S. 767-819.
82. Herrmann A., Leutwyler S., Schumacher E. und Wöste E.; *Multiphoton ionization: Mass selective laser-spectroscopy of Na<sub>2</sub> and K<sub>2</sub> in molecular beams.*, Chemical Physics Letters, 1977. **52**: S. 418.
83. Antonov V. S., Knyazev I. N., Letokhov V. S., Matuik V. M., Movshev V. G. und Potapov V. K.; *Stepwise laser photoionization of molecules in a mass spectrometer: A new method for probing and detection of polyatomic molecules.*, Optics Letters, 1978. **3** (2): S. 37.
84. Boesl U., Zimmermann R. und Nagel H.; *Resonante Laser-Massenspektrometrie: Neue Möglichkeiten für die schnelle chemische Analytik.*, in *Analytiker Taschenbuch.*, H. Günzler Editor. Vol. 19. 1998, Berlin: Springer. S. 163-213.
85. Tembreull R. und Lubman D. M.; *Use of Two-Photon Ionization with Supersonic Beam Mass Spectrometry in the Discrimination of Cresol Isomers.*, Analytical Chemistry, 1984. **56**: S. 1962-1967.
86. Zimmermann R., Weickhardt C., Boesl U., Lenoir D., Schramm K.-W., Kettrup A. und Schlag E. W.; *Isomer-Selective Ionization of Chlorinated Aromatics with Lasers for Analytical Time-of-Flight Mass Spectrometry; First Results for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDD), Biphenyls (PCB) and Benzenes (PCBz).*, Chemosphere, 1994. **29**: S. 1877.
87. Bjorklund G. C.; *Effects of Focusing on Third-Order Nonlinear Processes in Isotropic Media.*, IEEE Journal of Quantum Electronics, 1975. **QE-11**, **No. 6**: S. 287 - 296.
88. Vidal C. R.; *Four-Wave Frequency Mixing in Gases.*, in *Tunable Lasers.*, L. F. Mollenauer und J. C. White Editors. Vol. 59. 1987, Berlin: Springer Verlag. S. 56-113.
89. Körner H. J. und Zinth W.; *Physik III, Optik, Quantenphänomene und Aufbau der Atome.*, Vol. 3. 1994, München: R. Oldenburg Verlag.
90. Xenakis D., Karapanagioti N. E., Fotakis C. und Charalambidis D.; *Control of third harmonic generation through the phase of an additional third harmonic field.*, Optics Communications, 1998. **152**: S. 83-88.
91. Maker A. D. und Terhune R. W.; *Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength.*, Physical Review, 1965. **137**, **Number 3A**: S. 801 - 818.
92. Butcher D. J.; *Vacuum Ultraviolet Radiation for Single-Photon Ionization Mass Spectrometry: A Review.*, Microchemical Journal, 1999. **62**: S. 354-362.
93. Kung A. H., Young J. F. und Harris S. E.; *Generation of 1182-Å radiation in phase-matched mixtures of inert gases.*, Applied Physics Letters, 1973. **22**: S. 301-303.

94. Kung A. H., Young J. F. und Harris S. E.; *Erratum: Generation of 1182-Å radiation in phase-matched mixtures of inert gases.*, Applied Physics Letters, 1976. **28**: S. 239.
95. Munson M. S. B. und Field, J.; *Journal of the American Chemical Society*, 1966. **88**: S. 2621.
96. Lindinger W., Hansel A. und Jordan A.; *On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research.*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1998. **173**: S. 191-241.
97. Dorfner R., Zimmermann R., Kettrup A., Yeretzyan C., Jordan A. und Lindinger W.; *Vergleich zweier massenspektroskopischer Verfahren zur Direktanalyse in der Lebensmittelchemie.*, Lebensmittelchemie, 1999. **53**: S. 32 - 34.
98. Hafner K.; *Entwicklung eines miniaturisierten Überschallgasstrahls für den Probeneinlaß in ein Umweltanalysegerät.*, Diplomarbeit, 2000, Technische Universität München, München.
99. Wiley W. C. und McLaren I. H.; *Time-of-Flight Mass Spectrometer with improved Resolution.*, Review of Scientific Instruments, 1955. **26** (12): S. 1150-1157.
100. Mamyrin B. A., Karataev V. I., Shmikk D. V. und Zagulin V. A.; *The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution.*, Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1973. **37**: S. 45-48.
101. Boesl U., Weinkauff R., Weickhardt C. und Schlag E. W.; *Laser ion sources for time-of-flight mass spectrometry.*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1994. **131**: S. 87-124.
102. Cotter R. J.; *Time-of-Flight Spectrometry*. 1994, Washington, D.C.: American Chemical Society.
103. Zimmermann R.; *Anwendung isomerenselektiver Lasermassenspektrometrie (LAMS) in der Analytik: Entwicklung einer Gaschromatographie-LAMS Kopplung sowie spektroskopische Untersuchungen zur on-line Emissionsüberwachung technischer Verbrennungsanlagen.*, Dissertation, 1995, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau, Technische Universität München, München.
104. Zimmermann R.; *Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden für die on-line-Analytik komplexer Gasgemische und Aerosole aus thermischen Prozessen sowie Beiträge zum Verständnis von Bildungsprozessen organischer Luftschadstoffe.*, Habilitation-These, submitted, 2000, Technische Universität München.
105. Kienitz; *Massenspektrometrie*, 1. Auflage ed. 1968.
106. Mühlberger F.; *Entwicklung einer Vakuum-UV-Ionenquelle für die Massenspektrometrie an Umweltproben.*, Diplomarbeit, 2000, Technische Universität München, München.
107. Mühlberger F., Zimmermann R. und Kettrup A.; *A Mobile Mass Spectrometer for Comprehensive On-Line Analysis of Trace and Bulk Components of Complex Gas Mixtures: Parallel Application of the Laser-Based Ionization Methods VUV Single-Photon Ionization, Resonant Multiphoton Ionization, and Laser-Induced Electron Impact Ionization.*, Analytical Chemistry, 2001. **73** (15): S. 3590-3604.
108. Mühlberger F.; *Entwicklung von on-line-Analyseverfahren auf Basis der Einphotonenionisations-Massenspektrometrie.*, Dissertation, 2003, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik, Technische Universität München, Weihenstephan.
109. McFarland M., Alberton D. L., Fensfeld F. C., Ferguson E. E. und Schuneltekopf A. L.; *Journal of Chemical Physics*, 1973. **59**: S. 6620.

110. Hansel A., Jordan A., Holzinger R., Prazeller P., Vogel W. und Lindinger W.; *Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1995. **149/150**: S. 609-619.
111. Kessler H. G.; *Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik / Molkereitechnologie.*, 4. Auflage ed. 1996, München: Verlag A. Kessler.
112. Rosin P., Rammler E. und Intelmann W.; *Grundlagen und Grenzen der Zyklonentstaubung*, Zeitschrift des VDI, 1932. **76** (18).
113. ter Linden A. J.; *Untersuchungen an Zyklonabscheidern.*, VDI-Tagungsheft Nr. 3, 1945: S. 7.
114. Barth W.; *Berechnung und Auslegung von Zyklonabscheidern auf Grund neuerer Untersuchungen.*, Brennstoff - Wärme - Kraft: Zeitschrift für Energiewirtschaft und Technische Überwachung, 1956. **8** (1): S. 1 - 9.
115. Muschelknautz E. und Brunner K.; *Untersuchungen an Zyklonen.*, Chemie-Ingenieur-Technik, 1967. **39** (9 / 10): S. 531 - 538.
116. Rumpf H., Borho K. und Reichert H.; *Optimale Dimensionierung von Zyklonen mit Hilfe vereinfachter Modellrechnungen.*, Chemie-Ingenieur-Technik, 1968. **40** (21 / 22).
117. Muschelknautz E. und Krambrock W.; *Aerodynamische Beiwerte des Zyklonabscheiders aufgrund neuer und verbesserter Messungen.*, Chemie-Ingenieur-Technik, 1970. **42** (5): S. 247 - 255.
118. Muschelknautz E.; *VT-Hochschulkurs II: Mechanische Verfahrenstechnik.*, Beilagen zur Zeitschrift Verfahrenstechnik, 1972.
119. Krambrock W.; *Kritische Anmerkungen zur Untersuchung an Zyklonabscheidern.*, Chemie-Ingenieur-Technik, 1979. **51** (5): S. 493 - 496.
120. Muschelknautz E.; *Theorie der Fliehkraftabscheider mit besonderer Berücksichtigung hoher Temperaturen und Drücke.*, Vol. 363 (1980), Berlin: Verein Deutscher Ingenieure VDI.
121. König C.; *Untersuchungen zum Abscheideverhalten von geometrisch ähnlichen Zyklonen.*, Dissertation, 1990, Maschinenwesen, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
122. Siegel W.; *Die Gutabscheidung*, in *Pneumatische Förderung: Grundlagen, Auslegung, Anlagenbau, Betrieb*. Vol. 1. 1991, Würzburg: Vogel. ISBN/ISSN 3-8023-0432-2. S. 243 - 258.
123. Ruth V., Winterbottom W. L. und Hirth J. P.; *Die Winkelabhängigkeit der mit einer Knudsen-Zelle erzeugten Molekularstrahlen.*, Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik, 1963. **16**: S. 53-55.
124. Boesl U.; *Nichtlineare Molekülspektroskopie und Isotopentrennung mit Lasern.*, Dissertation, 1978, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, Technische Universität München, München.
125. Hayes J. M.; *Analytical spectroscopy in supersonic expansions.*, Chemical Reviews, 1987. **87**: S. 745.
126. Levy D. H.; *The Spectroscopy of Very Cold Gases.*, Science, 1981. **214**: S. 263.
127. Fricke J.; *Kondensation in Düsenstrahlen.*, Physik in unserer Zeit, 1973. **1**: S. 21-27.
128. Boesl U.; *Multiphoton Excitation and Mass-Selective Ion Detection for Neutral and Ion Spectroscopy.*, Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**: S. 2949-2962.
129. Imasaka T., Okamura T. und Ishibashi N.; *High-Temperature Pulsed Nozzle for Supersonic Jet Spectrometry and its Application to Gas Chromatography.*, Analytical Chemistry, 1986. **58**: S. 2152-2155.

130. Zimmermann R., Lermer C., Schramm K.-W., Kettrup A. und Boesl U.; *Three-dimensional trace analysis: combination of gas chromatography, supersonic beam UV spectroscopy and time-of-flight mass spectrometry*, European Mass Spectrometry, 1995. **1**: S. 341-351.
131. Schmidt S., Appel M. F., Garnica R. M., Schindler R. N. und Benter T.; *Atmospheric pressure laser ionization. An analytical technique for highly selective detection of ultralow concentrations in the gas phase*, Analytical Chemistry, 1999 (71): S. 3721-3729.
132. Anderson J. B., Andres R. P. und Fenn J. B.; *Supersonic nozzle beams*, Advances in Chemical Physics, 1966. **X**: S. 275-315.
133. Zimmermann R., Rohwer E. R., Dorfner R., Boesl U. und Kettrup A.; *Gaseinlaß zur Erzeugung eines gerichteten und gekühlten Gasstrahls*, Gemany, Patent Nr. DE 19913451.0, pending (1999).
134. Rohwer E. R., Zimmermann R., Dorfner R. und Kettrup A.; *Kapillarventil und Verfahren zu seiner Herstellung*, Gemany, Patent Nr. submitted (2000).
135. Hafner K., Zimmermann R., Rohwer E. R., Dorfner R. und Kettrup A.; *A Capillary-Based Supersonic Jet Inlet System for Resonance-Enhanced Laser Ionization Mass Spectrometry: Principle and First On-line Process Analytical Applications*, Analytical Chemistry, 2001. **73** (17): S. 4171-4180.
136. Hauler T., Dorfner R., Uchimura T., Kettrup A. und Zimmermann R.; *A new inlet system for chemical ionization mass spectrometry: On-line monitoring of thermal processes*, Analytical Chemistry, 2001: S. in preparation.
137. Grosch W.; *Chemistry III: Volatile Compounds. Coffee - Recent Developments*, R. J. Clarke und O. G. Vitzthum Editors. 2001, Oxford: Blackwell Science Ltd., ISBN/ISSN 0-632-05553-7.
138. Reichstein T. und Staudinger H.; *A new or improved method of producing artificial coffee oil*, Patent Nr. 260960 (1926).
139. Reichstein T. und Staudinger H.; *About the coffee aroma*, Angewandte Chemie, 1950. **62**: S. 2992.
140. Reichstein T. und Staudinger H.; *The aroma of coffee*, 1955. **46**: S. 86-88.
141. Gianturco M. A., Giammarino A. S. und Pitcher R. G.; *The structures of five cyclic diketones isolated from coffee*, Tetrahedron, 1963. **19**: S. 2051-2059.
142. Gianturco M. A., Giammarino A. S., Friedel P. und Flanagan V.; *The volatile constituents of coffee. IV. Furanic acid pyrrolic compounds*, Tetrahedron, 1964. **20**: S. 2951-2961.
143. Gianturco M. A., Giammarino A. S. und Friedel P.; *The volatile constituents of coffee*, Nature, 1966. **210**: S. 1358.
144. Bondarovich H. A., Friedel P., Kramp V., Renner J. A., Shepard F. W. und Gianturco M. A.; *Volatile constituents of coffee. Pyrazines and other compounds*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1967. **15**: S. 1093 - 1099.
145. Goldman I. M., Seibl J., Flament I. und al. e.; *Aroma research. About the aroma of coffee. II Pyrazines and pyridines*, Helvetia Chimica Acta, 1967. **50**: S. 694 - 705.
146. Stoll M., Winter M., Gautschi F., Flament I. und Willhalm B.; *About the aroma of coffee*, Helvetia Chimica Acta, 1967. **50**: S. 628 - 694.

147. Friedel P., Krampfl V., Radford T., Renner J. A., Shephard F. W. und Gianturco M. A.; *Some constituents of the aroma complex of coffee.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1971. **19**: S. 530 - 532.
148. Vitzthum O. G. und Werkhoff P.; *Oxazoles and Thiazoles in Coffee Aroma.*, Journal of Food Science, 1974. **39**: S. 1210 - 1215.
149. Vitzthum O. G. und Werkhoff P.; *Newly discovered nitrogen-containing heterocycles in coffee aroma.*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1974. **156**: S. 300 - 307.
150. Vitzthum O. G.; *Flüchtige Inhaltsstoffe des Röstkaffees.*, in *Geruch- und Geschmacksstoffe.*, F. Drawert Editor. 1975, Nürnberg: Hans Carl Verlag. S. 49-64.
151. Vitzthum O. G. und Werkhoff P.; *Cycloalkylpyrazines in Coffee Aroma.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1975. **23**: S. 510-516.
152. Vitzthum O. G. und Werkhoff P.; *Steam Volatile Aroma Constituents of Roasted Coffee: Neutral Fraction.*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1976. **160**: S. 277-291.
153. Tressl R., Bahri D., Köppler H. und Jensen A.; *Diphenols and caramel compounds in roasted coffee of different varieties. II.*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1978. **167**: S. 111 - 114.
154. Tressl R., Grünwald K. G., Köppler H. und Silwar R.; *Flüchtige Phenole in Röstkaffees verschiedener Sorten.*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1978. **167**: S. 108-110.
155. Tressl R., Grünwald K. G. und Silwar R.; *Gas chromatographic-mass spectrometric study of N-alkyl- and N-furfurylpyrroles in roasted coffee.*, Chemie, Mikrobiologie, Technologie der Lebensmittel, 1981. **7**: S. 28-32.
156. Tressl R. und Silwar R.; *Investigation of sulfur-containing components in roasted coffee.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1981. **29**: S. 1078 - 1082.
157. Silwar R., Kamperschröer H. und Tressl R.; *Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen des Röstkaffeearomas - Quantitative Bestimmung wasserdampf-flüchtiger Aromastoffe.*, Chemie, Mikrobiologie, Technologie der Lebensmittel, 1987. **10**: S. 176-187.
158. Dart S. K. und Nursten H. E.; *Volatile components.*, in *Coffee. Vol. 1.*, R. J. Clarke und R. Macrae Editors. 1985, London: Elsevier Applied Science. S. 223 - 265.
159. Flament I.; *Coffee, cocoa, and tea.*, Food Review International, 1989. **5**: S. 317 - 414.
160. Flament I.; *Coffee, cacao and tea.*, in *Compounds in Foods and Beverages.*, H. Maarse Editor. 1991, New York: Marcel Dekker. S. 617 - 669.
161. Nijssen L. M., Visscher C. A., Maarse H., Willemsens L. C. und Boelens M. H.; *Volatile Compounds in Food. Qualitative and Quantitative Data.*, 7th Edition ed. 1996, Zeist, The Netherlands: TNO Nutrition and Food Research Institute.
162. Zlatkis A. und Sivetz M.; *Analysis of coffee volatiles by gas chromatography.*, Food Research, 1960. **25**: S. 395 - 398.
163. Holscher W., Vitzthum O. G. und Steinhart H.; *Identification and sensorial evaluation of aroma-impact compounds in roasted Columbian coffee.*, Café, Cacao, Thé, 1990. **34**: S. 205 - 212.

164. Czerny M., Wagner R. und Grosch W.; *Detection of odor-active ethenylalkylpyrazines in roasted coffee.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996. **44**: S. 3268 - 3272.
165. Parliment T. H., Clinton W. und Scarpellino R.; *trans-2-Nonenal: coffee compound with novel organoleptic properties.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1973. **21**: S. 485 - 487.
166. Blank I., Sen A. und Grosch W.; *Potent odorants of the roasted powder of Arabica coffee.*, Zeitschrift für Lebensmittel-Forschung, 1992. **195**: S. 239 - 245.
167. Clements R. L. und Deatherage F. E.; *A chromatographic study of some of the compounds in roasted coffee.*, Food Research, 1957. **22**: S. 222 - 232.
168. Semmelroch P. und Grosch W.; *Analysis of roasted coffee powders and brews by gas chromatography-olfactometry of headspace samples.*, 1995. **28**: S. 310 - 313.
169. Prescott S. C., Emerson R. I., Woodward R. B. und Heggie R.; *The staling of coffee. II.*, Food Research, 1937. **2**: S. 1 - 5.
170. Rhoades J. W.; *Sampling method for analysis of coffee volatiles by gas chromatography.*, Food Research, 1958. **23**: S. 254 - 261.
171. Baltés W., Kunert-Kirchhoff J. und G. R.; *Model Reactions on Generation of Thermal Aroma Compounds.*, ACS Symposium Series, J. H. Comstock Editor, Vol. 409. *Thermal Generation of Aromas*, 1989. Washington DC: American Chemical Society. S. 143-155.
172. Semmelroch P.; *Untersuchungen zur Objektivierung des Unterschiedes im Aroma von Arabica- und Robusta-Kaffee.*, Dissertation, 1995, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, Technische Universität, München.
173. Maier H. G.; *Kaffee*. 1984, Berlin: Verlag Paul Beyer.
174. Tressl R.; *Formation of Flavor Components in Roasted Coffee.*, in *Thermal Generation of Aromas.*, T. H. Parliment und R. J. McGorin Editors. Vol. 409. 1989, Washington DC: American Chemical Society. S. 285-301.
175. Tressl R., Kossa T., Renner R. und Köppler H.; *Gas chromatographic and mass spectrometric investigation of the formation of phenols and aromatic hydrocarbons in food.*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1976. **162**: S. 123 - 130.
176. Clarke R. J. und Macrae R.; *Chemistry, Coffee*, Vol. 1. 1987, London: Elsevier Applied Science Publisher.
177. Viani R. und Horman I.; *Thermal Behaviour of Trigonelline.*, Journal of Food Science, 1974. **39**: S. 1216-1217.
178. Hofmann T.; *Studies on melanoidin-type colorants generated from the Maillard reaction on protein-bound lysine and furan-2-carboxaldehyde - chemical characterization of a red coloured domaine.*, 1998. **206**: S. 251-268.
179. Hofmann T.; *4-Alkylidene-2-imino-5-[4-alkylidene-5-oxo-1,3-imidazol-2-yl]aza-methylidene-1,3-imidazolidine - a novel colored substructure in melanoidins formed by Maillard reactions of bound arginine with glyoxal and furan-2-carboxyaldehyde.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999. **46**: S. 3896-3901.

180. Hofmann T., Bors W. und Stettmaier K.; *Radical-assisted melanoidin formation during thermal processing of foods as well as under physiological conditions.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999. **47**: S. 391-396.
181. Angrick M. und Rewicki D.; *Die Maillard-Reaktion.*, Chemie in unserer Zeit, 1980. **14** (5): S. 149-157.
182. Ellis; *The Maillard-Reaktion.*, Advances in Carbohydrate Chemistry, 1959. **14**: S. 63.
183. Tressl R., Kossa T. und Holzer M.; *Bildung flüchtiger Aromastoffe durch Maillard-Reaktion.*, in *Geruch- und Geschmacksstoffe.*, F. Drawer Editor. 1975, Nürnberg: Hans Carl Verlag. S. 33-47.
184. Weenen H. und Tjan S. B.; *Analysis structure, and reactivity of 3-deoxyglucosone.*, in *Flavor Precursors, Thermal and Enzymatic Conversions.*, R. Teranishi, G. R. Takeoka und M. Güntert Editors. Vol. ACS Symposium Series 490. 1992, Washington, DC.: American Chemical Society. S. 217 - 231.
185. Weenen H. und Apeldoorn W.; *Carbohydrate cleavage in the Maillard reaction.*, in *Flavour Science, Recent Developments.*, A. J. Taylor und D. S. Mottram Editors. 1996, Cambridge: The Royal Society of Chemistry. S. 211 - 216.
186. Grosch W.; *Welche Verbindungen in erhitzen Lebensmittel werden vom Geruchssinn bevorzugt?*, Lebensmittelchemie, 1998. **52**: S. 143- 146.
187. Cerny C. und Grosch W.; *Precursors of ethyldimethyl isomers and 2,3-diethyl-5-methylpyrazines formed in roasted beef.*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1994. **198**: S. 210 - 214.
188. Amrani-Hemaimi M., Cerny C. und Fay L. B.; *Mechanisms of formation of alkylpyrazines in the Maillard reaction.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995. **43**: S. 2818 - 2822.
189. Shibamoto T. und Bernhard R. A.; *Investigation of pyrazine formation pathways in glucose-ammonia model systems.*, Agricultural and Biological Chemistry, 1977. **41**: S. 143 - 153.
190. Schieberle P.; *Formation of furaneol in heat-processed foods.*, in *Flavour Precursors. Thermal and Enzymatic Conversions.*, R. Teranishi, G. R. Takeoka und M. Güntert Editors. Vol. ACS Symposium Series 490. 1992, Washington, DC.: American Chemical Society. S. 164 - 174.
191. Tressl R., Kersten E., Nittka C. und Rewicki D.; *Formation of sulfur-containing flavor compounds from [<sup>13</sup>C]-labeled sugars, cysteine, and methionine.*, in *Sulfur compounds in Foods.*, C. J. Mussinan und M. E. Keelan Editors. Vol. ACS Symposium Series 564. 1994, Washington, DC.: American Chemical Society. S. 224 - 235.
192. Blank I., Devaud S. und Fay L. B.; *Study on the formation and decomposition of the Amadori compound N-(1-deoxy-D-fructose-1-yl)-glycine in Maillard model systems.*, in *The Maillard Reaction in Foods and Medicine.*, J. O'Brien Editor. 1998, Cambridge: The Royal Society of Chemistry. S. 43 - 50.
193. Blank I. und Fay L. B.; *Formation of 4-hydroxy-2,4-dimethyl-3(2H)-furanone through Maillard reaction based on pentose sugars.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996. **44**: S. 531 - 536.
194. Blank I., Fay L. B., Lakner F. J. und Schlosser M.; *Determination of 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone and 2(or 5)-ethyl-4-hydroxy-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone in pentose sugar-bases Maillard model systems by isotope dilution assays.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997. **45**: S. 2642 - 2648.
195. Schieberle P. und Hofmann T.; *Influence of the carbohydrate moiety on the formation of odour-active aroma compounds in thermally processed Maillard systems containing cysteine.*, *Chemical Reactions in Food III. Third*

- Symposium on Chemical Reactions in Food*, 1996. Prague: Czech Chemical Society, Division of Food and Agricultural Chemistry. S. 89 - 93.
196. Parliment T. H. und Stahl H. D.; *Formation of furfurylmercaptan in coffee model systems.*, in *Food Flavours: Generation, Analysis and Process Influence.*, G. Charalambous Editor. 1995, Amsterdam: Elsevier Science. S. 805 - 813.
197. Grosch W.; *Key odorants of roasted coffee: Evaluation, release, formation.*, Vol. 18. *18th ASIC Colloquium*, 1999. Helsinki: ASIC, Paris, France. S. 17 - 26.
198. Bradbury A. G. W. und Halliday D. J.; *Chemical structures of green coffee polysaccharides.*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1990. **38**: S. 389 - 392.
199. Hofmann T. und Schieberle P.; *Influence of the heating conditions on the formation of key odorants in cysteine/ribose reaction flavours.*, *Flavour Perception. Aroma Evaluation. 5th Wartburg Symposium*, 1997. Eisenach: Universität Potsdam; Eigenverlag. S. 345 - 350.
200. Vernin G.; *Chemistry of Heterocyclic Compounds in Flavours and Aromas*. 1982, New York: John Wiley & Sons.
201. Holscher W. und Steinhart H.; *Formation pathways for primary roasted coffee aroma compounds.*, ACS Symposium Series 543 ed. *Thermally Generated Flavors*, 1992. Washington DC: American Chemical Society. S. 207-217.
202. Ho C.-T., Hwang H.-I., Yu T.-H. und Zhang J.; *An overview of the Maillard reactions related to aroma generation in coffee.* *15th ASIC Colloquium*, 1993. Montpellier: ASIC, Paris, France. S. 519 - 527.
203. Reineccius G. A.; *The Maillard reaction and coffee flavour.* *16th ASIC Colloquium*, 1995. Kyoto: ASIC, Paris, France. S. 249 - 257.
204. Silwar R., Bendig I., Walter G. und Dommers D.; *Kapillargaschromatographische Untersuchungen flüchtiger Schwefelverbindungen des Kaffeearomas durch simultane FID/FDP-Detektion.*, *Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie*, 1986. **40**: S. 84-88.
205. Keller P. E.; *Physiologically Inspired Pattern Recognition for Electronic Noses.*, *SPIE Proceedings 3722*, Vol. 13. *SPIE Applications and Science of Computation Intelligence II*, 1999 (5. - 9. April 1999). Orlando, FL: SPIE. S. 144-153.
206. Singh S., Hines E. L. und Gardner J. W.; *Fuzzy Neural Computing of Coffee and Tainted Water Data from an Electronic Nose.*, *Sensors and Actuators B*, 1996. **30** (3): S. 190-195.
207. *The Electronic Nose.*, 28.05.2002 (2002), Internet, <http://www.eufic.org/pt/food/pag/food16/food164.htm>, EUFIC.
208. Marsili; *Multivariate Analysis Improves Product Design Efficiency.*, 29.05.2002 (2002), Internet, <http://www.foodproductdesign.com/archive/1996/0996qa.html>, Food Product Design.
209. Gardner J. W. und Bartlett P.; *Pattern recognition in gas sensing.*, in *Sensors and sensory system for an Electronic Nose.*, Dordrecht Editor. 1990: The Netherlands: Kluwer Academic. S. chap 11.
210. Hierlemann A., Schweizer-Berberich M., Weimar U., Kraus G., Pfau A. und Göpel W.; *Pattern Recognition and Multicomponent Analysis. Sensors Update Sensor Technology - Applications - Markets*, H. Baltes, W. Göpel und J. Hesse Editors. Vol. 2. 1996, Weinheim: Wiley - VCH, ISBN/ISSN 3-527-29432-5.

211. Pearce T. C., Gardner J. W. und Göpel W.; *Strategies for Mimicking Olfaction: Next Generation of Electronic Noses. Sensors Update*, W. Göpel, J. Hesse und H. Baltes Editors. Vol. 3. 1998, Weinheim: Wiley-VCH, ISBN/ISSN 3-527-29433-3.
212. Mitrovics J., Ulmer H., Weimar U. und Göpel W.; *Modular Sensor Systems for Gas Sensing and Odor Monitoring: The MOSES Concept*, Vol. 31. *ACS Symposium: Chemical Sensors and Interfacial Design*, 1998. S. 307 - 315.
213. Gardner J. W. und Bartlett P. N.; *Electronic Noses*. 1999, Oxford: OUP Press.
214. Gardner J. W. und Bartlett P. N.; *Sensors & Sensory Systems for an Electronic Nose*. Vol. 212. 1992, Amsterdam: Kluwer Academic Publishers. S. 327.
215. Gardner J. W. und Bartlett P. N.; *A brief history of electronic noses*, *Sensors and Actuators B*, 1995. **18**: S. 211 - 220.
216. Keller P. E., Kangas L. J., Liden L. H., Hashem S. und Kouzes R. T.; *Electronic Noses and Their Applications. World Congress on Neural Networks '96*, 1996. Mahwah, USA: Lawrence Erlbaum Associates Inc. S. 928 - 931.
217. Moriizumi T., Nakamoto T. und Sakuraba Y.; *Pattern Recognition in Electronic Noses by Artificial Neural Network Models. Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*, J. W. Gardner und P. N. Bartlett Editors. 1992, Amsterdam: Kluwer Academic Publishers.
218. Marsili R.; *The Electronic Nose*, 28.05.2002 (2002), Internet, <http://www.foodproductdesign.com/archive/1995/0695QA.html>, Food Product Design.
219. Stetter J. R. und Penrose W. R.; *Electrochemistry Encyclopedia: The Electrochemical Nose*, 29.05.2002 (2002), Internet, <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-N01-nose.htm>, Illinois Institute of Technology.
220. Sinton P.; *Electronic sniffers can do many jobs*, in *San Francisco Chronicle*, San Francisco. 2. December 1997 (1997).
221. Pisanelli A. M., Qutob A. A., Travers S., Szysko S. und Persaud K. C.; *Application of Multi Array Polymer Sensors to Food Industries*, *Life Chemistry Reports*, 1994. **11**: S. 303 - 308.
222. Gardner J. W., Hines E. L. und Wilkinson M.; *Application of Artificial Neural Networks to an Electronic Olfactory System*, *Measurement Science and Technology*, 1990. **1**.
223. Pardo M., Niederjaufer G., Benussi G., Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., Holmberg M. und Lundstrom I.; *Signal processing enhances the classification of different brands of Espresso coffee with an Electronic nose*, *Sensors and Actuators B*, 2000. **69**: S. 397 - 403.
224. Pardo M. und Sberveglieri G.; *Coffee analysis with an Electronic Nose*, *IEEE Transaction on Instrumentation and Measurement*, 2002: S. submitted.
225. Pardo M., Niederjaufer G., Odello L., Comini E., Faglia G. und Sberveglieri G.; *Pattern Recognition permits classification of coffee blends with a reduced number of thin film sensors. 6th International Symposium on Olfaction & Electronic Nose*, 1999. Tuebingen.
226. Pardo M., Faglia G., Sberveglieri G. und Quercia L.; *Electronic Nose for coffee quality control. IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, 2001 (21. - 23. May 2001). Budapest.

227. MOSES II for analysing coffee brands., Application Note. 12/97 (1997), Tuebingen: Lennartz electronic GmbH, S. 1.
228. Delarue J., Gretsch G., Liardon R. und Visani P.; *Detection of aroma above coffee powder. Limits and perspectives of electronic sensors. Third International Symposium on Olfaction and Electronic Nose*, 1996. Miami.
229. Gardner J. W., Shurmer H. V. und Tan T. T.; *Application of the Electronic Nose to the discrimination of coffee.*, Sensors and Actuators B, 1992. **6**: S. 71 - 75.
230. Gretsch C., Toury A., Esterbaranz R. und Liardon R.; *Sensitivity of metal oxide sensors towards coffee aroma.*, Vol. 3. *Seminars in food analysis*, 1998. S. 37 - 42.
231. Tominaga O., Ito F., Hanai T., Honda H. und Kobayashi T.; *Sensory Modeling of Coffee with a Fuzzy Neural Network.*, Journal of Food Science, 2002. **67** (1).
232. Grosch W.; *Analyse von Aromastoffen.*, Chemie in unserer Zeit, 1990. **24** (2): S. 82-89.
233. Rothe M. und Thomas B.; *Aromastoffe des Brotes - Versuch einer Auswertung chemischer Geschmacksanalysen mit Hilfe des Schwellenwertes.*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1963. **119**: S. 302-310.
234. Schmid W. und Grosch W.; *Identifizierung von hocharomatischen Verbindungen in Kirschen (Prunus cerasus L.)*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1986. **182**: S. 407 - 412.
235. Ullrich F. und Grosch W.; *Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autoxidation of linoleic acid.*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1987. **184**: S. 277 - 282.
236. Grosch W.; *Flavour of coffee. A review.*, Nahrung, 1998. **42**: S. 344 - 350.
237. Vitzthum O. G.; *Thirty years of coffee chemistry research.*, in *Flavor Chemistry - Thirty Years of Progress.*, R. Teranishi, E. L. Wick und I. Hornstein Editors. 1999, New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers. S. 117 - 133.
238. Pollien P., Krebs Y. und Chaintreau A.; *Comparison of a brew and an instant coffee using a new GC-olfactometric method.*, Vol. 17. *17th ASIC Colloquium*, 1997. Nairobi: ASIC, Paris. S. 191 - 196.
239. Holscher W. und Steinhart H.; *Investigation of roasted coffee freshness with an improved headspace technique.*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1992. **195**: S. 33-38.
240. Spandone J. C. und Liardon R.; *Analytical study of the evolution of coffee aroma compounds during storage.*, Vol. 13. *13th ASIC Colloquium*, 1989. Paipa: ASIC. S. 145-157.
241. Kallio H., Leino M., Koullias K., Kallio S. und Kaitarauta J.; *Headspace of roasted ground coffees as an indicator of storage time.*, Food Chemistry, 1990. **36**: S. 135-148.
242. Grosch W.; *Determination of Potent Odourants in Foods by Aroma Extract Dilution Analysis and Calculation of Odour Activity Values.*, Flavour Fragrance Journal, 1994. **9**: S. 147-158.
243. Grosch W. und Maier F.; *Release of odorants from roasted coffee.*, 763 ed. *ACS-Symposium on Flavor Release*, 2000 (22.-26. August 1999). New Orleans: American Chemical Society.
244. Guth H., Hofmann T., Schieberle P. und Grosch W.; *Model reactions on the stability of disulfides in heated foods.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995. **43**: S. 2199 - 2203.

245. Grosch W., Semmelroch P. und Masanetz C.; *Quantification of potent odorants in coffee. 15th ASIC Colloquium*, 1994. Montpellier: ASIC, Paris, France. S. 545 - 549.
246. Engel W., Bahr W. und Schieberle P.; *Solvent Assistant Flavour Evaporation (SAFE) - a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices.*, European Food Research and Technology, 1999. **209**: S. 237 - 241.
247. Mayer F., Czerny M. und Grosch W.; *Sensory study on the character impact aroma compounds of coffee beverage.*, European Food Research and Technology, 2000. **211**: S. 212 - 276.
248. Grosch W.; *Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis.*, Trends in Food Science and Technology, 1993. **4**: S. 68 - 73.
249. Acree T. E., Barnard J. und Cunningham D. G.; *A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents.*, Food Chemistry, 1984. **14**: S. 273 - 286.
250. Acree T. E.; *Bioassays for flavor.*, in *Flavor Science - Sensible Principles and Techniques.*, T. E. Acree und R. Teranishi Editors. 1993, Washington, DC: American Chemical Society. S. 1 - 20.
251. Weber B., Maas B. und Mosandl A.; *Stereoisomeric distribution of some chiral sulfur-containing trace components of yellow passion fruits.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995. **42**: S. 2438 - 2441.
252. Mayer F., Czerny M. und Grosch W.; *Influence of provenance and roast degree on the composition of potent odorants in Arabica coffees.*, European Food Research and Technology, 1999. **209**: S. 242 - 250.
253. Schieberle P. und Grosch W.; *Quantitative analysis of aroma compounds in wheat and rye bread crusts using a stable isotope dilution assay.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1987. **35**: S. 252 - 257.
254. Guth H. und Grosch W.; *Deterioration of soya-bean oil: quantification of primary flavour compounds using a stable isotope dilution assay.*, Lebensmittel, Wissenschaft und Technologie, 1990. **23**: S. 513 - 522.
255. Semmelroch P., Laskawy G., Blank I. und Grosch W.; *Determination of potent odorants in roasted coffee by stable isotope dilution assays.*, Flavour Fragrance Journal, 1995. **10**: S. 1 - 7.
256. Semmelroch P. und Grosch W.; *Studies on character impact odorants of coffee brews.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996. **44** (2): S. 537-543.
257. Hofmann T. und Schieberle P.; *Studies on intermediates generating the flavour compounds 2-methyl-3-furanthiol, 2-acetyl-2-thiazoline and sotolon by Maillard-type reactions.*, in *Flavour Science. Recent Developments.*, A. J. Taylor und D. S. Mottram Editors. 1996, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
258. Kerscher R. und Grosch W.; *Quantification of 2-methyl-3-furanthiol, 2-furfurylthiol, 3-mercapto-2-pentanone, and 2-mercapto-3-pentanone in heated meat.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998. **46**: S. 1954 - 1958.
259. Czerny M., Mayer F. und Grosch W.; *Sensory Study on the Character Impact Odorants of Roasted Arabica Coffee.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999. **47**: S. 695-699.
260. Grosch W., Czerny M., Wagner R. und Mayer F.; *Studies on the aroma of roasted coffee.*, in *Flavor Science. Recent Developments.*, A. J. Taylor und D. S. Mottram Editors. 1996, Cambridge: The Royal Society of Chemistry. S. 200 - 205.
261. Czerny M. und Grosch W.; *Potent odorants of roasted coffee. Their changes during roasting.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000. **48**: S. 868 -872.

262. Wagner R., Czerny M., Bielohradsky J. und Grosch W.; *Structure-odour-activity relationships of alkylpyrazines*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1999. **208**: S. 308 - 316.
263. Holscher H. und Steinhart H.; *Aroma compounds in green coffee*, in *Food Flavors - Generation, Analysis and Process Influence*, G. Charalambous Editor. 1995, Amsterdam: Elsevier Science. S. 785 - 803.
264. Guyot B., Cros E. und Vincent J. C.; *Characterization and identification of the compounds of the volatile fraction of a sound green Arabica coffee and a malodorous Arabica coffee*. 10th ASIC Colloquium, 1983. Salvador: ASIC, Paris, France. S. 33 - 58.
265. Wöhrmann R., Hojbr-Kalali B. und Maier H. G.; *Volatile minor acids in coffee. I. Contents of green and roasted coffee*, Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 1997. **93**: S. 191 - 194.
266. Spandone J. C., Takeoka G. und Liardon R.; *Analytical investigation of Rio off-flavor in green coffee*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990. **38**: S. 226 - 233.
267. Spandone J. C. und Liardon R.; *Identification of specific volatile components in Rio coffee beans*. 12th ASIC Colloquium, 1988. Montreux: ASIC, Paris, France. S. 194 - 202.
268. von Gimborn C.-H.; *Colorette 3 - Zur Messung von Mahlkaffee*. (1999), Emmerich: Probat-Werke von Gimborn Maschinenfabrik GmbH.
269. von Gimborn C.-H.; *Rösten nach Farbe*. (1999), Emmerich: Probat-Werke von Gimborn Maschinenfabrik GmbH.
270. Jansen G. A. und Lange S.; *Weight Loss in Coffee Processing*. 19th International Conference on Coffee Science (ASIC '01), 2001 (14. - 18. Mai 2001). Trieste: ASIC, Paris, France.
271. Schenker S., Handschin S., Frey B., Perren R. und Escher F.; *Structural properties of coffee beans as influenced by roasting conditions*. 18th ASIC Colloquium, 1999. Helsinki: ASIC. S. 127-135.
272. Schenker S., Heinemann C., Huber M., Pompizzi R., Perren R. und Escher F.; *Impact of Roasting Temperature Profiles on Chemical Reaction Conditions in Coffee Beans*. 19th International Conference on Coffee Science (ASIC '01), 2001 (14. - 18. Mai 2001). Trieste: ASIC, Paris, France.
273. Pittia P., Manzocco L. und Nicoli M. C.; *Thermophysical Properties of Coffee as Affected by Processing*. 19th International Conference on Coffee Science (ASIC '01), 2001 (14. - 18. Mai 2001). Trieste: ASIC, Paris, France.
274. Hobbie M. und Eggers R.; *The Influence of Endothermic and Exothermic Energies on the Temperature Field of Coffee Beans during the Roasting process*. 19th International Conference on Coffee Science (ASIC '01), 2001 (14. - 18. Mai 2001). Trieste: ASIC, Paris, France.
275. Eggers R.; *Heat and Mass Transfer during Roasting – New Process Developments*. 19th International Conference on Coffee Science (ASIC '01), 2001 (14. - 18. Mai 2001). Trieste: ASIC, Paris, France.
276. Kung J. T., McNaught P. R. und Yeransian J. A.; *Determining Volatile Acids In Coffee Beverages By NMR And Gas Chromatography*, Journal of Food Science, 1967. **32**: S. 455.
277. Singer M. G. und Lijinsky W.; *Naturally occurring nitrosable compounds. I. Secondary amines in foodstuffs*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1976. **24**: S. 550 - 553.
278. Neurath G. B., Dünger M., Pein G. F., Ambrosius D. und Schreiber O.; *Primary and secondary amines in the human environment*, 1977. **15**: S. 275 - 282.

279. Tressl R., Grünewald K. G., Köppler H. und Silwar R.; *Phenols of roasted coffee of different varieties.*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1978. **167**: S. 108 - 110.
280. Rahn W., Meyer H.-W. und König W. A.; *Effekte der Wasserdampfbehandlung auf die Zusammensetzung der phenolischen Inhaltsstoffe im Rob- und Röstkaffee.*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1979. **169**: S. 346 - 349.
281. Rahn W. und König W. A.; *Einfluß einer Wasserdampfbehandlung (KVW-Verfahren) auf einige physiologisch wirksame Kaffeebestandteile.*, Kaffee, Tee, Markt, 1980. **30**: S. 3 - 8.
282. Kasai H., Kumeno K., Yamaizumi Z., Nishimura S., Nagao M., Fujita Y., Nukaya H. und Kosuge T.; *Mutagenicity of methylglyoxal in coffee.*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1982. **73**: S. 681 - 683.
283. König W. A. und Sturm R.; *Gaschromatographie und Massenspektrometrie als Hilfsmittel zur Untersuchung hochsiedender Kaffeebestandteile. 10th International Scientific Colloquium on Coffee (ASIC)*, 1982. Salvador. S. 271.
284. Silwar R.; PhD, 1982, TU-Berlin.
285. Tressl R., Holzer M. und Kamperschroer H.; *Bildung von Aromastoffen in Röstkaffee in Abhängigkeit vom Gehalt an freien Aminosäuren und reduzierenden Zuckern. 10th International Scientific Colloquium on Coffee (ASIC)*, 1982. Salvador. S. 279.
286. Hayashi T. und Shibamoto T.; *Analysis of methylglyoxal in foods and beverages.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1985. **33**: S. 1090 - 1093.
287. Heinrich L. und Baltes W.; *Untersuchung von Phenolen in Kaffee.*, Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1987. **185**: S. 362 - 365.
288. Shane B. S., Troxclair A. M., McMillin D. J. und Henry C. B.; *Comparative mutagenicity of nine brands of coffee to Salmonella typhimurium TA 100, TA 102, and TA 104.*, 1988 (11): S. 195 - 206.
289. Aeschbacher H., Wolleb U., Löliger J., Spadone J. C. und Liardon R.; *Contribution of coffee aroma constituents to the mutagenicity of coffee.*, 1989. **27**: S. 227 - 232.
290. Shibamoto T.; *Volatile flavor chemicals formed by the Maillard Reaction.*, in *Thermal Generation of Aromas.*, T. H. Parliment, R. J. McGorin und C.-T. Ho Editors. Vol. 409. 1989, Washington DC: American Chemical Society.
291. Nishimura S. und Mihara S.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1990. **38**: S. 1038.
292. Vitzthum O. G., Weisemann C., Becker R. und Köhler H. S.; *Identification of an aroma key compound in Robusta coffees.*, Café, Cacao, Thé, 1990. **34**: S. 27 - 33.
293. Blank I., Sen A. und Grosch W.; *Aroma impact compounds of Arabica and Robusta coffee. Qualitative and quantitative data. 14th International Conference on Coffee Science (ASIC)*, 1991 (14. - 19. Juli 1991). San Francisco. S. 117 - 129.
294. Grosch W., Semmelroch P. und Massanetz C.; *Quantification of potent odorants in coffee. 15th International Scientific Colloquium on Coffee (ASIC)*, 1993. San Montpelier. S. 545.
295. Silwar R. und Lüllmann C.; *Investigation of aroma formation in Robusta coffee during roasting.*, Café, Cacao, Thé, 1993. **37** (2): S. 145.

296. Grosch W.; *Instrumental and sensory analysis of coffee volatiles. 16th International Conference on Coffee Science (ASIC)*, 1995 (9. - 14. April 1995). Kyoto. S. 147 - 156.
297. Kanjahn D., Jarms U. und Maier H. G.; *Hydroxymethylfurfural and furfural in coffee and related beverages - Evaluation of the method*, Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 1996. **192** (10): S. 328-331.
298. Yeretian C., Jordan A. und Lindinger W.; *Analysing the headspace of coffee by proton-transfer-reaction mass-spectrometry*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 2003. **2003** (223-224): S. 115 - 139.
299. Mallard W. G. und Linstrom P. J.; *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database (<http://webbook.nist.gov>)*. February 2000 (2000), Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology (NIST), ISBN/ISSN 69.
300. Lubman D. M. und Kronick M. N.; *Mass Spectrometry of Aromatic Molecules with Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization*, Analytical Chemistry, 1982. **54** (4): S. 660-665.
301. Tembreull R., Sin C. H., Pang H. M. und Lubman D. M.; *Resonance Enhanced Multiphoton Ionization Spectroscopy for Detection of Azabenzenes in Supersonic Beam Mass Spectrometry*, Analytical Chemistry, 1985. **57**: S. 2911 - 2917.
302. Friedel R. A. und Orchin M.; *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*. 1951, New York: John Wiley & Sons, Inc.
303. Simons W. W.; *The Sadtler handbook of ultraviolet spectra*. 1979, Philadelphia: Sadtler Research Laboratories, ISBN/ISSN 0845600338.
304. Lang L.; *Absorption spectra in the ultraviolet and visible region*, Vol. I - XXIV. 1963, Budapest: Akademiai Kiado, ISBN/ISSN 963-05-0270-4.
305. Perkampus H.-H.; *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*. 1992, Weinheim: VCH-Verlagsgesellschaft GmbH, ISBN/ISSN 3-527-28510-5.
306. Hafner K.; *Untersuchungen zur Bildung brennstoffabhängiger Stickoxide bei der Abfallverbrennung mittels on-line analytischer Messmethoden*, Dissertation, 2003, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik, Technische Universität München, Weihenstephan.
307. Zimmermann R.; *Einfarben-Jet-REMPI-Spektrum von Guajakol*. (1996).
308. Lindinger W., Hirber J. und Paretzke H.; *An ion/molecule-reaction mass spectrometer used for on-line trace gas analysis*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1993. **129**: S. 79-88.
309. Yeretian C., Jordan A., Brevard H. und Lindberg W.; *Time-Resolved Headspace Analysis by Proton-Transfer-Reaction Mass-Spectrometry*, ACS Symposium Series, D. D. Roberts und A. J. Taylor Editors, Vol. 763. ACS Symposium 763 on Flavour Release, 2000: American Chemical Society. S. 58-72.
310. Yeretian C., Jordan A., Brevard H. und W. L.; *On-line Monitoring of Coffee Roasting by Proton-Transfer-Reaction Mass-Spectrometry*, ACS Symposium Series, D. D. Roberts und A. J. Taylor Editors, Vol. 763. ACS Symposium on Flavour Release, 2000: American Chemical Society. S. 112-123.
311. Munro L. J., Curioni A., Andreoni W., Yeretian C. und Watzke H.; *The Elusiveness of Coffee Aroma: New Insights from a Non-empirical Approach*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003. **51**: S. 3092 - 3096.

312. Roberts D. D., Pollien P., Antille N., Lindinger C. und Yeretzian C.; *Comparision of Nosespace, Headspace and Sensory Intensity Ratings for the Evaluation of Flavor Absorption by Fat.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003. **51**: S. 3636 - 3642.
313. Mayr D., Märk T., Lindinger W., Brevard H. und Yeretzian C.; *Breath-by-breath analysis of banana aroma by proton transfer reaction mass spectrometry.*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 2003. **2003** (223-224): S. 743 - 756.
314. Mayr D., Märk T., Lindinger W., Brevard H. und Yeretzian C.; *In-vivo analysis of banana aroma by Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry.*, *Flavour Research at the Dawn of the Twenty-first Century. 10th Weurman Flavour Research Symposium*, 2003. Dijon, France: Lavoisier / Intercept. S. 256 - 259.
315. Karl T., Yeretzian C., Jordan A. und Lindinger W.; *Dynamic measurements of partition coefficients using proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS).*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 2003. **2003** (223-224): S. 383 - 395.
316. Pollien P., Lindinger C., Yeretzian C. und Blank I.; *Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry, a Tool for On-Line Monitoring of Acrylamide Formation in the Headspace of Maillard Reaction Systems and Processed Food.*, Analytical Chemistry, 2003. **75** (20): S. 5488 - 5494.
317. Namiesnik J.; *Permeation Devices for the Preparation of Standard Gaseous Mixtures.*, Chromatographia, 1983. **17**: S. 47-48.
318. Namiesnik J.; *Generation of Standard Gaseous Mixtures.*, Journal of Chromatography, 1984. **300**: S. 79-108.
319. Pollien P., Lindinger C., Ali S. und Yeretzian C.; *Absolute quantification of headspace volatiles by PTR-MS. 1st International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and Its Application*, 2003 (18. - 23.01.2003). Igls / Innsbruck. S. 4.
320. Zimmermann R., Heger H. J., Yeretzian C., Nagel H. und Boesl U.; *Application of Laser Ionization Mass Spectrometry for On-line Monitoring of Volatiles in the Headspace of Food Products: Roasting and Brewing of Coffee.*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1996. **10**: S. 1975-1979.
321. Heinrich L. und Baltes W.; *Untersuchung von Phenolen in Kaffee.*, in *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*. Vol. 185. 1987.
322. Deibler K. D., Acree T. E. und Lavin E. H.; *Aroma analysis of coffee brew by gas chromatography-olfactometry.*, in *Formation, Analysis and Packing Influences.*, T. Contis, C.-T. Ho, C. J. Mussinan, T. H. Parliment, F. Shahidi und A. M. Spanier Editors. 1998, Amsterdam: Elsevier Science.
323. Zimmermann R., Dorfner R., Heger H. J., Boesl U. und Kettrup A.; *Anwendung der resonanzverstärkten Lasermassenspektrometrie (REMPI-TOFMS) zur on-line Analyse von flüchtigen Lebensmittelinhaltsstoffen: Kaffeeröstung.*, Lebensmittelchemie, 1998. **52**: S. 6-7.
324. Dorfner R., Yeretzian C., Zimmermann R. und Kettrup A.; *On-Line Analysis of Food Processing Gases by Resonance Laser Spectroscopy (REMPI-TOFMS): Coffee Roasting and Related Applications. 18th International Conference on Coffee Science (ASIC '99)*, 1999 (2 - 6 August 1999). Helsinki, Finnland. S. 136 - 142.
325. Galletti G. C. und Bocchini P.; *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1995. **9**: S. 815.
326. Hashim L. und Chaveron H.; *Use of methylpyrazine ratios to monitor the coffee roasting.*, Food Research International, 1996. **28** (6): S. 619 - 623.

327. Dorfner R., Ferge T., Yeretizian C., Kettrup A. und Zimmermann R.; *Laser mass spectrometry as on-line sensor for industrial process analysis: Process control of coffee roasting*, Analytical Chemistry, 2003. **in revision**.
328. Dorfner R., Ferge T., Yeretizian C., Zimmermann R. und Kettrup A.; *REMPL-TOFMS for On-line Monitoring and Controlling of the Coffee Roasting Process. 10th International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy*, 2000 (08.10.2000 - 12.10.2000). Knoxville, Tennessee: American Institute of Physics AIP.
329. Shibamoto T., Harada K., Mihara S., Nishimura O., Yamaguchi K., Aitoku A. und Fukada T.; *Application of HPLC for evaluation of coffee flavor quality*, in *Quality of Foods and Beverages: Chemistry and Technology, Volume 2*, G. Charalambous und G. Inglett Editors. 1981, New York: Academic Press. S. 311-334.
330. Jagemann K.-U.; *Neuronale Netze in der Analytik*, in *Analytiker Taschenbuch*, H. Günzler Editor. Vol. 19. 1998, Berlin: Springer. S. 76-110.
331. Fischbacher C.; *Chemometrische Datenanalyse*, in *Analytiker Taschenbuch*, H. Günzler Editor. Vol. 19. 1998, Berlin: Springer. S. 4-44.
332. Wold S.; *Principal Component Analysis*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1987. **2**: S. 37-52.
333. Wold S., Albano C., Dunn W. J., U. E., Esbensen K., Geladi P., Hellberg S., Johansson E., Lindberg W. und Sjöström M.; *Multivariate Analysis in Chemistry*, First edition ed., Vol. C 138. 1984, Dordrecht: Riedel Publishers.
334. Morrison D. F.; *Multivariate Statistical Methods*. 1988, New York: McGraw-Hill.
335. Bahrenberg G., Giese E. und Nipper J.; *Band 1: Univariate und bivariate Statistik*, 4 ed., *Statistische Methoden in der Geografie*. 1999, Stuttgart: Teubner Verlag, ISBN/ISSN 3519234211.
336. Bahrenberg G., Giese E. und Nipper J.; *Band 2: Multivariate Statistik*, 2 ed., *Statistische Methoden in der Geographie*. 1992, Stuttgart: Teubner Verlag, ISBN/ISSN 3519034220.
337. Wold H.; *Soft Modelling by Latent Variables: The Partial Least Square Approach*, in *Perspectives in Probability and Statistics*, J. Gani Editor. 1975, London: Academic Press.
338. Naes T., Isaksson T., Fearn T. und Davies T.; *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. 2002, Chichester, UK: NIR Publications, ISBN/ISSN 0952866625.
339. Armanino C. und Festa M. R.; *Characterization of wheat by four analytical parameters. A chemometric study*, Analytica Chimica Acta, 1987. **331**: S. 43-51.
340. Wold S. und Sjöström M.; *Chemometrics, present and future success*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1998. **44**: S. 3-14.
341. Haswell S. J. und Walmsley A. D.; *Multivariate data visualization methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1998. **13**: S. 131 - 134.
342. Clark I.; *Multivariate analysis-Data processing*, *Computer-aided multivariate analysis*, Vol. 1. 1984, Belmont, California: Lifetime Learning Publications, Belmont, ISBN/ISSN 0-531-02786-5.

343. Martin M. J., Pablos F. und Gonzalez A. G.; *Application of pattern recognition to the discrimination of roasted coffees.*, Analytica Chimica Acta, 1996. **320**: S. 191-197.
344. Wada K., Sasaki H., Shimoda M. und Osajima Y.; *Objective Evaluation of Various Trade Varieties of Coffee by Coupling of Analytical Data and Multivariate Analyses.*, Agricultural and Biological Chemistry, 1987. **51** (7): S. 1753-1760.
345. Wada K., Ohgama S., Sasaki H., Shimoda H. und Osajima Y.; *Classification of Various Trade Varieties of Coffee by Coupling of Sensory Data and Multivariate Analyses.*, Agricultural and Biological Chemistry, 1987. **51** (7): S. 1745-1752.
346. Costa Freitas A. M. und Mosca A. I.; *Coffee geographic origin - an aid to coffee differentiation.*, Food Research International, 1999. **32** (8): S. 565 - 573.
347. Bicchi C. P., Binello A. E., Legovich M. M., Pellegrino G. M. und Vanni A. C.; *Characterization of Roasted Coffee by S-HSGC an HPLC-UV and Principal Component Analysis.*, Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1993. **41** (12): S. 2324 - 2328.
348. Martin M. J., Pablos F. und Gonzalez A. G.; *Discrimination between arabica and robusta green coffee varieties according to their chemical composition.*, Talanta, 1998. **46**: S. 1259-1264.
349. Briandet R., Kemsley E. K. und Wilson R. H.; *Discrimination of Arabica and Robusta in Instant Coffee by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Chemometrics.*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996. **44**: S. 170-174.
350. Haaland D. M. und Thomas E. V.; *Partial Least-Squares Methods for Spectral Analyses. 1. Relation to Other Quantitative Calibration Methods and the Extraction of Qualitative Information.*, Analytical Chemistry, 1988. **60**: S. 1193 - 1202.
351. Haaland D. M. und Thomas E. V.; *Partial Least Square Methods for Spectral Analyses. 2. Application to Simulated and Glass Spectral Data.*, Analytical Chemistry, 1988. **60**: S. 1202 - 1208.
352. Kresta J., MacGregor J. F. und Marlin T. E.; *Multivariate Statistical Monitoring of Process Operating Performance.*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1991. **69** (2): S. 35-47.
353. Kourti T. und MacGregor J. F.; *Process analysis, monitoring and diagnostics, using multivariate projection methods.*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1995. **28**: S. 3-21.
354. Nomikos P. und MacGregor J. F.; *Multi-way partial least squares in monitoring batch processes.*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1995. **30**: S. 97-108.
355. Boesl U., Rink J., Zimmermann R. und Püffel P.; *Resonante Lasermassenspektrometrie: Neue Möglichkeiten für schnelle und mobile chemische Analytik in Industrie und Umwelt.*, Vol. 1551 (2000): VDI, S. 85-90.
356. Boesl U.; *Laser mass spectrometry for environmental and industrial chemical trace analysis.*, Journal of Mass Spectrometry, 2000. **35**: S. 289-304.
357. Heger H. J., Dorfner R., Zimmermann R., Rohwer E. R., Boesl U. und Kettrup A.; *A Novel Interface for Optimized Coupling of Gas Chromatography and Supersonic Jet Spectroscopy.*, Journal of High Resolution Chromatography, 1999. **22** (7): S. 391-394.
358. Zimmermann R., Dorfner R. und Kettrup A.; *Direct analysis of products from plant material pyrolysis.*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999. **49**: S. 257-266.

- 
359. Zimmermann R.; *Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden für die on-line-Analytik komplexer Gasgemische und Aerosole aus thermischen Prozessen sowie Beiträge zum Verständnis von Bildungsprozessen organischer Luftschadstoffe. Habilitation.* 2000, München: Technische Universität München.
360. Zimmermann R., Hafner K., Dorfner R., Blumenstock M. und Kettrup A.; *On-line laser mass spectrometry for analysis of combustion processes: PCDD/F surrogates in waste incineration flue gases., Organohalogen Compounds*, 2001. **54**: S. 368-373.