

Zusammenfassung

Diese Arbeit zielt darauf, spezifische chemische Bindungen und charakteristische Strukturen in hochmolekularen Farbstoffen (Melanoidinen) zu identifizieren, die sich aus D-glucose (Glc) und L-alanin (Ala) bei Temperaturen zwischen 130 °C und 200 °C bilden. Dazu wurden komplementäre Methoden wie die FTIR, NMR und EPR Spektroskopie sowie MALDI-ToF-Massenspektrometrie eingesetzt. Es wurde mit IR und NMR beobachtet, dass sich bei 154 °C physikalisch-chemische Eigenschaften, wie zum Beispiel Farbe und Löslichkeit, wie bei einem Phasenübergang charakteristisch verändern und es tauchen Banden auf, die darauf hinweisen, dass der Anteil sp^2 hybridisierten Kohlenstoffs mit höherer Temperatur zunimmt. Mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie wurden in den Melanoidinen Polymere aus Glyoxal und Glyoxalsäure Monomeren nachgewiesen. Über EPR Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass in den Proben stabilisierte Radikale auftreten. Melanoidine, die aus verschiedenen Kohlenhydraten gebildet wurden (D-glucose, D-fructose, D-xylose, Hydroxymethylfurfural (HMF), Furfurfural, Glyoxal (GO) und Methylglyoxal (MGO)) konnten mit Hilfe einer PCA Analyse der IR-Spektren aller Proben strukturell diskriminiert werden. Natürliche Extrakte aus geröstetem Malz und Kaffee zeigten Ähnlichkeit zu Melanoidin aus Glc/Ala mit weiteren Verbindungen in den Caffeeproben, die nicht aus Melanoidin bestehen. Die IR-Spektren und PCA-Loadings zeigten verschiedene Positionen bestimmter Schwingungsmoden, die sich vor allem auf C-O Streck und Biegeschwingungen zurückführen lassen, die bei 1050 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} auftreten. Beiträge der N-H Biegeschwingung bei 1575 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} sowie Carbonylgruppen (C=O) bei 1675 cm^{-1} und um 1710 cm^{-1} bestimmen darüber hinaus die IR spektroskopischen Unterscheidungsmerkmale der Melanoidine.

Aus dieser Untersuchung wird abgeleitet, dass die Menge und die genaue spektrale Position der C-O Einfach und C=O Doppelbindungen besonders geeignet ist, zwischen den verschiedenen Melanoidinen zu unterscheiden. Während Melanoidine aus Fru, Glc und Xyl weniger der C=O Streckschwingungen bei 1675 cm^{-1} und 1710 cm^{-1} aufweisen, sind in den Melanoidinen der Abbau- und Spaltprodukte Fru, HMF, GO und MGO mehr Carbonyle und weniger der C-O Biegeschwingungen bei 1050 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} zu sehen. Die Menge von C=O ist mit einer höheren UV/Vis Absorption und dunklerer Farbe korreliert. Mehr C=O und höhere Absorption wurde auch in Melanoidin aus Fructosylalanin mit einem strengen 1:1 Verhältnis von Glc und Ala beobachtet.

ABSTRACT

This work aims to identify specific chemical bonds and characteristic structures in high molecular colorants (melanoidins) formed from D-glucose (Glc) and L-alanine (Ala) at temperatures between 130 °C and 200 °C. Complementary techniques such as FTIR, NMR and EPR spectroscopy as well as MALDI-ToF mass spectrometry were used for this purpose. It has been observed by IR and NMR that at 154 °C physical-chemical properties, such as color and solubility, change characteristically as in a phase transition. The IR and NMR spectra of the corresponding samples also point to such a transition and bands appear indicating that the proportion of sp^2 hybridized carbon is increasing with higher temperature. MALDI-ToF mass spectrometry has been used in melanoidins to detect polymers from glyoxal and glyoxalic acid monomers. EPR spectroscopy has shown that stabilized radicals occur in the samples.

Melanoidins formed from various carbohydrates (D-glucose, D-fructose, D-xylose, hydroxymethylfurfural, furfurfural, glyoxal and methylglyoxal) were analyzed with respect to their structural differences with the help of a PCA analysis of IR data sets. Natural extracts of roasted malt and coffee samples showed structural similarity to Glc/Ala melanoidin with additional structures found in coffee samples that do not consist of melanoidin. The IR spectra and PCA loadings showed different positions of certain vibration modes, which can be traced mainly to C-O stretching and bending modes, which occur at 1050 cm^{-1} and 1120 cm^{-1} . Contributions of N-H bending at 1575 cm^{-1} and 1630 cm^{-1} as well as carbonyl groups (C=O) at 1675 cm^{-1} and 1706 cm^{-1} further determine the IR spectroscopic distinguishing features of melanoidins. From this investigation it is inferred that the amount and exact spectral position of the C-O single and C=O double bonds is particularly suitable to distinguish between the different model melanoidins. While melanoidins from Fru, Glc and Xyl have less of the C=O stretching vibrations at 1675 cm^{-1} and 1710 cm^{-1} , the degradation and fission products containing Fur, HMF, GO and MGO contain more carbonyls and less C-O bending at 1050 cm^{-1} and 1120 cm^{-1} . The amount of C=O is additionally correlated with a higher UV/Vis absorption and darker color. More C=O and higher absorption was also observed in melanoidin formed from fructosylalanine strictly containing Glc and Ala in a 1:1 ratio.