

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
Publikationsliste	IV
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Teil	2
2.1 Phenolische Verbindungen	2
2.1.1 Eigenschaften der phenolischen Verbindungen und ihre Bedeutung für die menschliche Ernährung	4
2.2 Oxidation von phenolischen Verbindungen	6
2.2.1 Chemische und elektrochemische Oxidation	7
2.2.2 Enzymatische Oxidation	9
2.2.3 Radikalvermittelte Oxidation	13
2.2.4 Basenkatalysierte und thermische forcierte Oxidation	17
2.3 Reaktivität chinoider Verbindungen	18
2.4 Nachweis chinoider Verbindungen	21
3 Zielstellung	24
4 Material und Methoden	26
4.1 Geräte, Verbrauchsmaterialien und Chemikalien	26
4.1.1 Geräte und Verbrauchsmaterialien	26
4.1.2 Chemikalien	26
4.2 Herstellung der phenolischen Standards	29
4.3 Indirekte Trapping-Reaktion der chinoiden Intermediate mittels Benzolsulfinsäure (BSS)	29
4.3.1 Herstellung der Proben der FeCl_3 -vermittelten Oxidation	30
4.3.2 Enzymkatalysierte Oxidation am Beispiel der Laccase	31
4.3.3 Herstellung der Proben für die Oxidationsmodelle unter Fenton-Bedingungen	32
4.3.4 Reaktionsgemische der thermisch forcierten Oxidation bei 130 °C	35
4.3.5 Basenkatalysierte Oxidation von phenolischen Verbindungen	35
4.3.6 Herstellung der Oxidationsgemische in Lebensmittelmatrices	36
4.3.7 HPLC-UV/Vis-Analytik der Phenol-Benzolsulfinsäure-Addukte	36
4.3.8 HPLC-MS-Analytik der Phenol-Benzolsulfinsäure-Addukte	38
4.4 Direkte Trapping-Reaktion der chinoiden Intermediate mittels o-(2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl)-hydroxylamin (PFBOA)	38
4.4.1 Herstellung der Proben aus Standardverbindungen und in Lebensmittelmatrix	38

4.4.2	HPLC-UV/Vis- und HPLC-MS-Analytik der Phenol-PFBOA-Addukte	39
4.5	Farbbestimmung bei 420 nm und mittels Lab-Gerät.....	40
4.6	Untersuchungen zur Antioxidativen Aktivität.....	41
4.6.1	Folin-Ciocalteu-Reagenz (FCR) zur Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes ..	41
4.6.2	TEAC-Assay (Trolox Equivalent Antioxidative Capacity Assay)	42
4.7	Bestimmung der organischen Säuren	43
4.8	Bestimmung der polymeren Verbindungen.....	44
4.8.1	RP-C18-HPLC	44
4.8.2	Diol-NP-HPLC.....	45
4.8.3	HPTLC-Analytik.....	47
5	Auswertung und Diskussion.....	49
5.1	Nachweis chinoider Strukturen bei der Oxidation phenolischer Verbindungen mit Fe(III).....	53
5.1.1	Nachweis der chinoiden Intermediate durch die <i>indirekte</i> Trapping-Reaktion mit Benzolsulfinsäure (BSS)	54
5.1.2	Nachweis der chinoiden Intermediate durch die <i>direkte</i> Trapping-Reaktion mit <i>o</i> -(2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl)-hydroxylamin (PFBOA).....	63
5.1.3	Vergleich der Trapping-Methoden chinoider Intermediate mit Benzolsulfinsäure (<i>indirekt</i>) und <i>o</i> -(2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl)-hydroxylamin (<i>direkt</i>)	71
5.2	Enzymkatalysierte Oxidation phenolischer Verbindungen am Beispiel von Laccase	74
5.2.1	<i>Indirekte</i> Trapping-Reaktion der chinoiden Intermediate mittels Benzolsulfinsäure (BSS)	74
5.2.2	Bildung polymerer Verbindungen.....	79
5.3	Radikalvermittelte Oxidation unter Fenton-Bedingungen	98
5.3.1	<i>Indirekte</i> Trapping-Reaktion der chinoiden Intermediate mittels Benzolsulfinsäure (BSS)	98
5.3.2	Reaktionswege ausgewählter phenolischer Verbindungen unter Fenton-Bedingungen.....	102
5.3.3	Vergleich zwischen Eisen und Kupfer als Fenton-Katalysator.....	109
5.3.4	Untersuchungen zur Veränderung der antioxidativen Aktivität durch Fenton-Bedingungen.....	110
5.4	Thermisch forcierte Oxidation bei 130 °C	117

5.4.1	<i>Indirekte</i> Trapping-Reaktion der chinoiden Intermediate mittels Benzolsulfinsäure (BSS)	117
5.4.2	Untersuchungen zur Farbänderung durch die thermisch forcierte Oxidation ..	122
5.5	Basenkatalysierte Oxidation	124
5.5.1	Vergleichende Untersuchungen zur Stabilität verschiedener phenolischer Verbindungen	124
5.5.2	Untersuchungen zum Einfluss der Sauerstoffverfügbarkeit	127
5.5.3	Untersuchungen zur Farbänderung durch die basenkatalysierte Oxidation ..	128
5.5.4	Übersicht zu Reaktionswegen während der basenkatalysierten Oxidation ..	133
5.6	Untersuchungen zur Entstehung von organischen Säuren	145
5.7	Vergleich des Oxidationsvermögens der verschiedenen eingesetzten Oxidationsmittel	148
5.8	Anwendung der entwickelten Trapping-Methoden chinoider Verbindungen in Lebensmittelmatrices	152
5.8.1	Oxidation im Lebensmittel – Beispiel Zwiebel	153
5.8.2	Oxidation im Lebensmittel – Beispiel Kartoffel	155
6	Zusammenfassung	156
7	Literaturverzeichnis	162
8	Abbildungsverzeichnis	178
9	Tabellenverzeichnis	186
10	Anhang	188