

5- HYDROXYMETHYL-2-FURANSÄURE

ERARBEITUNG EINES MODELLSYSTEMS ZUR BILDUNG IN GERÖSTETEM KAFFEE

T. Golubkova, M. Murkovic

Institut für Biochemie
Technische Universität, Graz, Österreich

Einleitung

Während des Röstens von Kaffee entstehen viele unterschiedliche Maillard- Produkte, darunter auch 5-Hydroxymethyl-2-furfural (HMF) und 5-Hydroxymethyl-furansäure (HMFA). HMF entsteht aus der Reaktion von Aminosäuren mit reduzierenden Zuckern oder aus säurekatalysierter Dehydratisierung von Hexulosen. Weitere Produkte, die hohe Konzentrationen an HMF enthalten sind zum Beispiel getrocknete Birnen, Karamell, Fruchtsäfte und Honig.

Die Röstprodukte sind teilweise gesundheitsschädlich. HMF ist nach neuesten Forschungen nicht akut toxisch (LD_{50} 3.1 g/kg bei Ratten[1]) oder karzinogen. Es hat aber dennoch genotoxisches Potential [2]. HMF wird in den Nieren zu HMFA und weiteren Komponenten abgebaut und über den Urin ausgeschieden [2].

Das Ziel des Projekts war es, herauszufinden aus welchen im Kaffee vorkommenden Komponenten HMFA bei der Röstung gebildet wird, um damit dessen Bildung erklären zu können.

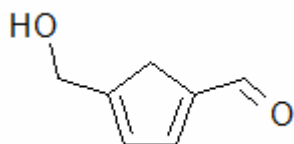


Abbildung 1: 5-Hydroxymethyl-2-furfural

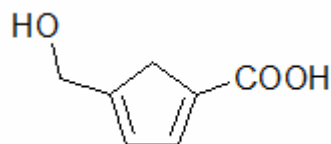


Abbildung 2: 5-Hydroxymethyl-furansäure

Experimentelles

Bei den Experimenten handelt es sich um Reaktionen ohne Lösungsmittel, um den beim Rösten von Kaffee vorliegenden niedrigen a_w -Wert (0.526 bei 23°C) zu simulieren. Die Versuche werden mit und ohne Chlorogensäure (Absenkung des pH-Werts) durchgeführt.

Ausgangsstoffe für die Experimente:

1. Glycerinaldehyd + Na-Pyruvat
2. Alanin + Glycerinaldehyd
3. Alanin + Saccharose
4. Pektin
5. Galacturonsäure
6. Glucuronsäure
7. Gluconsäure- δ -lacton

Die Experimente wurden nach folgendem Schema durchgeführt.

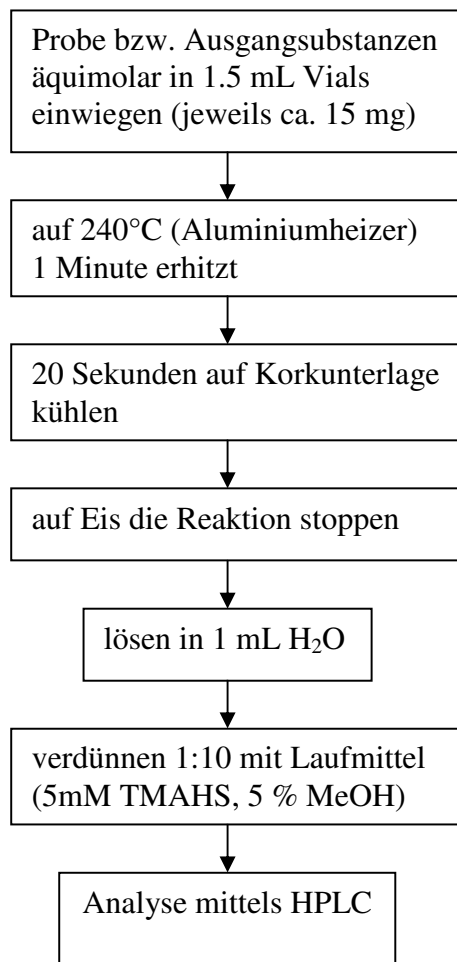


Abbildung 3: Generelle Versuchsdurchführung

Um die HMFA-Bildung aus den Modellreaktionen auf die Gesamtbildung im Kaffee hochrechnen zu können, wurde der Gehalt an HMFA/HMF in handelsüblichem geröstetem Kaffee bestimmt.

Der gemahlene Kaffee wird 2 mal mit n-Hexan gewaschen, um die Lipide zu entfernen. Die gewonnene Suspension wird zentrifugiert. Ein Großteil des Hexans wird dekantiert. Anschließend wird unter Stickstoffbegasung der Kaffee getrocknet und mit 1 mL 40 % MeOH extrahiert. Der Extrakt wird mit Laufmittel (5mM TMAHS + 5 % MeOH) 1:10 verdünnt und die HMF/HMFA Konzentration mittels HPLC bestimmt.

HPLC Analyse

Tabelle 1: Parameter der HMF/HMFA-Bestimmung mit HPLC

Laufmittel	5 mM Tetramethylammoniumhydrogensulfat (TMAHS) + 5 % Methanol
Injektionsvolumen	1 µL
Flussrate	0.6 ml/min
Detektion	255 nm
Retentionszeit HMFA	7.6 – 7.8 min
Retentionszeit HMF	6.9 – 7.3 min
Säule	LiChrospher 100 RP/18 125x3 mm

Ergebnisse

Das Ziel war es die Vorstufen aus dem HMFA beim Rösten von Kaffee gebildet wird zu finden. Dabei wurde von Edukten mit einer Carbonyl- bzw. Carbonylgruppe am C1- Atom ausgegangen.

Bei allen Versuchen wurden zusätzlich Messungen mit Chlorogensäure als mögliche Unterstützung der Reaktion durchgeführt, um zu sehen, ob durch Senken des pH-Wertes die HMFA-Bildung gefördert wird, wie es bei der HMF-Bildung der Fall ist. Bei den meisten Versuchen, außer bei Gluconsäure- δ -lacton und Glucuronsäuren wurde durch Zusatz von Chlorogensäure die HMFA/HMF Bildung nicht gefördert.

Aus den Messungen betreffend der HMF/HMFA Konzentration im Kaffee ergeben sich folgende Werte:

- HMFA: 149 ± 15 mg/kg Kaffee
- HMF: 399 ± 116 mg/kg Kaffee

Als erster Versuch wurde Na-Pyruvat mit Glycerinaldehyd erhitzt. Die maximale Konzentration wird nach 40 Sekunden erreicht und beträgt 5.58 ± 0.63 g/kg Na-Pyruvat. Rohkaffeebohnen enthalten durchschnittlich 18 ± 4 mg/kg freies Pyruvat. Es ergibt sich somit, dass freies Pyruvat mit weniger als 0.1 % an der HMFA-Entstehung beteiligt ist.

Bei der Analyse von erhitztem Gluconsäure- δ -lacton konnte etwas HMFA gefunden werden. Es wurde ein Zeit- und Temperaturverlauf aufgenommen. Die Bildung von HMFA beginnt ab 180 °C und steigt exponentiell mit der Temperatur (max. 240° C). Das Maximum an HMFA wird bei 240 °C bei 4 Minuten erreicht und beträgt 123 mg/kg Glucuronsäurelacton. Der Zusatz von Chlorogensäure fördert die HMFA-Bildung. Nach 100 Sekunden werden doppelt soviel HMFA (149 mg/kg Gluconsäure- δ -lacton) gefunden. Gluconsäure- δ -lacton ist mit ca. 0.02 % (nach Zusatz von Chlorogensäure) an der Gesamtbildung von HMFA in Kaffee beteiligt.

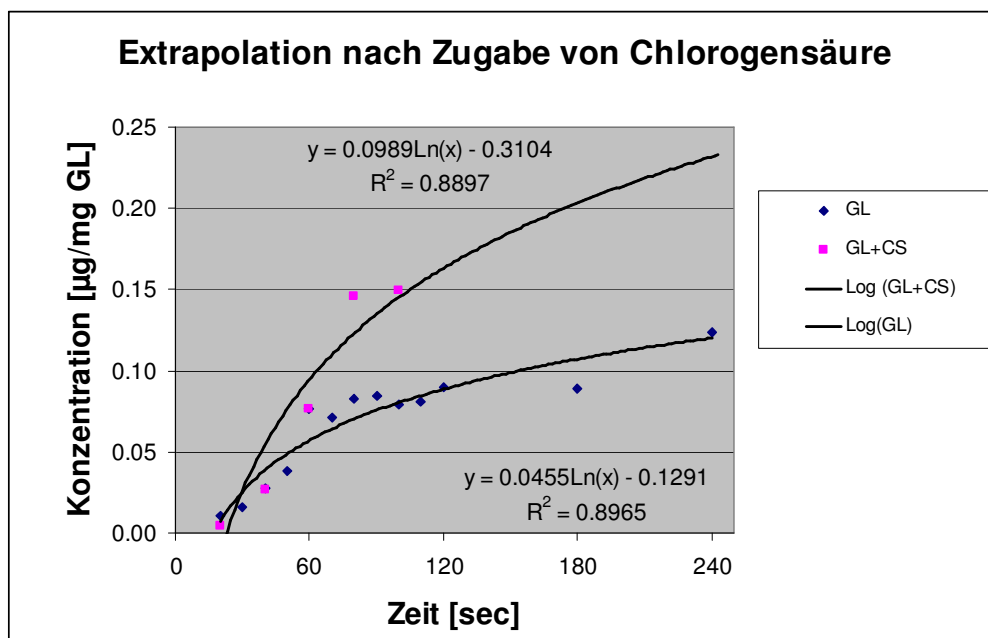


Abbildung 4: Einfluss der Chlorogensäure auf die HMFA-Bildung

Bei der Analyse der anderen Substanzen wurde kein HMFA gebildet, aber wie erwartet wurde bei der Reaktion von Alanin mit Saccharose, viel HMF gebildet (300 mg/kg).

Tabelle 2: Zusammenfassung der Bildung von HMF/HMFA in den Modellreaktionen (240 °C)

Ausgangsstoffe	HMFA- Gehalt	HMF- Gehalt
Glycerinaldehyd + Na-Pyruvat	+++	+
Alanin + Glycerinaldehyd	-	-
Alanin + Saccharose	-	+++
Pektin	-	+
Galacturonsäure	-	+
Glucuronsäure + Chlorogensäure	-	++
Gluconsäure- δ -lacton + Chlorogensäure	++	-

+++ starke Bildung, ++mittlere Bildung, + schwache Bildung, - keine Bildung

In diesem Projekt wurde versucht ein Modellsystem für die Bildung von HMFA bei der Röstung von Kaffee zu finden. Die gefundenen Ausgangssubstanzen machen nur einen kleinen Teil an der Gesamtproduktion aus, demnach ist es noch unklar wie der Großteil der HMFA in Kaffee gebildet wird.

[1]Ulbricht, R.J., Northup, S.J., Thomas, J.A., 1984. A review of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in parenteral solutions. Fund. App. Toxicol. 4, 843–853.

[2] Murkovic M. , Bornik M., Formation of 5-hydroxymethyl-2-furfural(HMF) and 5- hydroxymethyl-2-furoic acid during roasting of coffee, Mol. Nutr. Food Res. 2007,51,390 - 394, 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA