

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 54.056

Х.В. Буждиган, С.А. Курта

Виділення ароматних речовин з кави методом відгонки з водяною парою

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Описано методику та результати дослідження методів виділення та аналізу ароматних речовин з кави різних сортів шляхом перегонки з водяною парою та з етиловим спиртом різної концентрації. Приведені параметри та устаткування технологічного процесу виділення кавових ароматів із спеціально підготовлених обсмажених, подрібнених та екстрагованих і перегнаних з водяною парою сортів кави Арабіка та Робуста.

Ключові слова: кава, зерна, обсмажування, подрібнення, екстракція, водяна пара, ароматичні речовини, аналіз, рН, показник заломлення, оптична густина, сухий залишок.

Kh.V. Buzhdyhan, S.A. Kurta

Selection of Odorous Substances from Coffee Using the Method of Distillation with Water Vapor

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Research on the selection and analysis of odorous substances from natural products, such as different varieties of coffee was described. There was described also the method of selection and analysis of odorous substances by distillation with water vapor. Parameters and equipment of process distillation with water vapor are given here for selection of coffee fragrances from specially prepared roasted, ground and extracted varieties of coffee, such as Arabica and Robusta.

Key words: coffee, corn, roasting, grinding, extraction, water vapor, odorous substances, analysis, pH, refractive index, absorbance (optical density), dry residue.

Стаття постуила до редакції 15.02.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

1. Кава – це унікальна суміш органічних речовин, які надають їй специфічний смак та аромат. Ці компоненти напою починають проявлятися саме в момент екстракції ароматичних і смакових компонентів, розчинених у суміші кавового порошку і води. Найцікавішим є те, що для їх повної екстракції необхідний різний час. Смакові компоненти суміші кави і води вимагають більшого часу екстракції, ніж ароматичні.

2. Дослідники, зазвичай, аналізують аромати, що виділяються під час обсмажування кавових зерен та їх приготування методом газової хроматографії в поєднанні з ольфактометриєю (це вимірю-

вання гостроти запаху за допомогою спеціального приладу – ольфактометра). Мас-спектрометрія часто застосовується для визначення хімічного складу кожного аромату. Молекули таких хімічних речовин, як етилбутаноат і етилгліколят, відповідальні за неприємний запах незрілих зерен, а молекули метилізорнеолу і трихлороанізолу надають характерний земляний, хімічний запах робусті.

3. Ароматні речовини – це органічні сполуки з характерним запахом, які використовуються як ароматні компоненти у виготовленні парфумерних та косметичних виробів, мила, синтетичних миючих засобів, харчових та інших продуктів. Відомо близько 50 чистих основних запахів, з яких, шляхом різних їх комбінацій, утворюються всі інші

запахи. Першу спробу класифікації всіх запахів зробив ще Аристотель у IV столітті до н.д., який розділив їх на 6 основних: солодкі, кислі, гострі, терпкі, сочні та смердючі.

4. Сьогодні часто використовується класифікація запахів, запропонована голландським отоларингологом Х. Цваардемакером у 1895 році, за якою всі запахи складені у групи у 9 класів:

I. *Ефірні запахи* – запахи фруктових есенцій, які використовуються у парфумерії: яблучна, грушева і т. ін., а також бджолиний віск і ефіри.

II. *Ароматичні запахи* – запах камфори, гірко-го мигдалю, лимону.

III. *Бальзамічні запахи* – запах квітів (жасмин, конвалія та ін.), ванілін та ін.

IV. *Амбро-мускусні запахи* – запах мускусу, амбри. Сюди ж відносяться запахи багатьох тварин і деяких грибів.

V. *Часникові запахи* – запах іхтіолу, вулканізованої гуми, смердючої смоли, хлору, бром, йоду та ін.

VI. *Запахи пригорілого* – запах підсмаженої кави, тютюновий дим, піридин, бензол, фенол, нафталін.

VII. *Каприлові запахи* – запах сиру, поту, згірлого жиру, котячої сечі.

VIII. *Огидні запахи* – запахи деяких наркотичних речовин, одержаних з пасльонових рослин (запах блекоти); до цієї ж групи запахів відноситься запах клопів.

IX. *Нудотний запах* – трупний запах, запах калу тощо.

З наведеного вище переліку запахів видно, що запахи можуть бути рослинного, тваринного і мінерального походження. Джерелом запахів є тіла тверді, рідкі та газові. Ефірні масла (головним джерелом яких є рослини) мають, зазвичай, приємний запах і характеризуються великою легкістю.

5. У 1916 р. була створена класифікаційна система запахів у вигляді призми, яка отримала назву «Призма запахів» Хеннінга (рис. 1). Вона визначає 6 основних видів запахів: ароматні, ефірні, пряні, смолисті, палені і гнилі – по одному в кожній вершині трикутної призми (1-6), а в точках, які лежать на ребрах, гранях і в середині призми – запахи, які складаються, відповідно, із двох (наприклад, 1-2 – квітково-фруктовий), трьох, чотирьох або шістьох основних запахів.

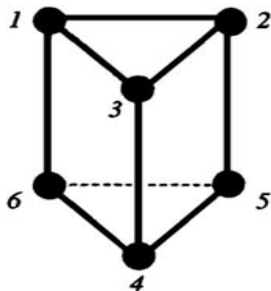


Рис. 1. «Призма запахів»: 1-6 – базові запахи: 1 – квітковий; 2 – фруктовий; 3 – гнилий; 4 – горілий; 5 – смолистый; 6 – пряний.

Правда, поки жодна з існуючих класифікацій запахів так і не отримала загального визнання [1-2].

6. На початку минулого століття німецький хімік Ердманн, дистиллюючи смажену каву з перегрітою парою, виділив сильноароматну олію. Цій олії він дав назву «кафеоль». Ердманн знайшов у смаженій каві всього 0,0557% кафеолу. Цю цифру Ердманна ввів у московську наукову літературу Ф.В. Церевітінов, і протягом тривалого часу вона переходила з однієї книги в іншу. Насправді, як тепер встановлено, кафеолу у смаженій каві може бути до 1,5%.

Проте кафеоль – не одна індивідуальна речовина, а складна суміш. Ердманн розпізнав трохи більше десяти сполук, у числі яких опинилися: оцтова кислота, метиловий спирт, ацетальдегід, метилмеркаптан, фурфурілмеркаптан тощо.

Мета роботи полягає в науковому пошуку методів екстракції, відгонки та вивченні властивостей ароматних сполук з кави різних сортів та різного способу їх підготовки: обсмажування, подрібнення та відгонки.

I. Експериментальна частина

1. Методи виділення ароматних речовин з природних субстратів.

Існує кілька різних способів виділення ароматних речовин. Деякі з них застосовуються ще з незапам'ятних часів, інші більш сучасні і набагато продуктивніші. Перевага має віддаватися певним особливим способам, так як ефірні олії вельми «чутливі» і легко випаровуються. При необережному і неправильному поводженні їх якість помітно погіршується, тому ретельне дотримання технології є необхідною умовою отримання ефірних олій. Найбільш часто сьогодні застосовується перегонка, однак і інші способи не втратили свого значення, так як для певних видів рослин вони підходять більшою мірою, ніж перегонка. Отже, найголовнішими методами виділення ароматних речовин або отримання ефірних олій є: перегонка; пресування; отримання живиці і смоли; анфлераж (мацерація); екстракція розчинниками (або скрапленнями газами).

Перегонка – найбільш поширений спосіб отримання ефірної олії. Як правило, застосовують перегонку з водяною парою. Перегонка з водяною парою – найстародавнійший і досі один з найбільш розповсюджених способів одержання ефірних олій. Використовують у всіх випадках, коли сировина містить порівняно багато ефірної олії і коли температура перегонки (близько 373 К) не впливає на якість ефірної олії. За законом Дальтона, загальний тиск суміші парів дорівнює сумі парціального тиску компонентів. У результаті тиск пари суміші досягає атмосферного тиску ще до кипіння води.

У більшості випадків для відгонки ефірних олій використовується гостра пара, яка подається

в апарат від пароутворювача, цей процес називається паровою відгонкою гострою парою. Сутність методу полягає в тому, що під час оброблення сировини парою компоненти ефірних олій переходять у парову фазу і у суміші з парами води направляються на конденсацію, а потім – на відокремлення від води. Кількість пари, яка подається в апарат, тобто швидкість відгонки, залежить від виду ефірооїльної сировини та типу апарата.

Перед перегонкою речовини висушують і проводять попередню пробу на їх леткість з парами води. Для цього до 1-2 мл води додають невелику кількість речовини і нагрівають суміш до кипіння у приладі для простої перегонки, трубіці Еміха або в маленькій хімічній склянці, накритій годинниковим склом, що виконує роль холодильника. Якщо пари, що конденсуються, каламутні, то речовину можна переганяти з водяною парою. Прилад для перегонки з водяною парою (рис. 2) складається з пароутворювача, перегінної колби, холодильника, алонжа і приймача.

Пароутворювач – циліндрична або конічна посудина з металу з високою теплопровідністю або термостійкого скла. Ці посудини забезпечені паровідвідною трубкою і для вирівнювання тиску запобіжною трубкою, яка доходить до самого дна. Остання уберігає систему від різкого підвищення тиску під час сильного нагрівання, через неї вода піднімається назвоні, а під час охолодження паровика, надходить повітря. Металевий пароутворювач має бічне водомірне скло. Як перегінну використовують круглодонну колбу, яка щільно закривається корком з двома трубками: одна – з'єднується через трійник з пароутворювачем, інша (коротка, вигнута під кутом 30 – 45°, відвідна) – з'єднує колбу з холодильником. Щоб не допустити перекидання рідини, що переганяється, у приймач, перегінну колбу вибирають з довгою шийкою, розташовують похило, наповнюють рідиною не більше 1/3 місткості, а з'єднану з холодильником трубку лише трохи висувають із пробки. Роль водовіддільника для вологої пари виконує скляний трійник з гумовою трубкою з гвинтовим затискачем. Накопичену в його бічному відростку воду час від часу спускають, тим самим захищаючи перегінну колбу від переповнення водою.

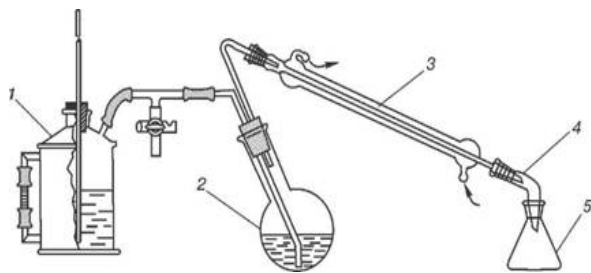


Рис. 2. Прилад для перегонки з водяною парою: 1 – пароутворювач металевий; 2 – перегінна колба; 3 – холодильник; 4 – алонж; 5 – приймач (колба Ерленмейєра).

Пароутворювач наповнюють водою від 1/2 до 2/3 місткості; речовину, що очищається, вміщують у перегінну колбу з невеликою кількістю води. З'єднавши частини приладу, одночасно починають нагрівання пароутворювача і перегінної колби. Після закипання води в пароутворювачі і доведення рідини в перегінній колбі майже до кипіння, за допомогою гвинтового затискача закривають трійник. Пара, проходячи крізь суміш у колбі, підбирає за собою речовину, яка переганяється, суміш надходить у холодильник і у вигляді конденсату – у приймач. Щоби пара води не конденсувалася в колбі, у процесі перегонки її підігривають, а шийку термостатують. Після закінчення перегонки відкривають затискач на трійнику і після цього припиняють нагрівання. Дистилат розділяють, якщо потрібно, за допомогою ділильної лійки [3].

2. Підготовка кавових зарен.

Обсмажування кави – це піролітичний процес (тобто процес термічного розкладання органічних і багатьох неорганічних сполук), який значно збільшує хімічну складність кави. Аромат зеленої кави містить близько 250 різних летких сполук, у той час в ароматі обсмаженої кави ця цифра перевищує 800. Під впливом температури, залишкова вода всередині кожної клітини перетворюється на пару, яка сприяє різним складним хімічним реакціям між величезним числом цукрів, білків, жирів і мінералів. При високій температурі (458-513 К) цукри у поєднанні з амінокислотами, пептидами і білками вступають у процес карамелізації, який називається реакцією Мейяра. Мейяром описано процес карамелізації цукрози – невід'ємний етап у створенні композицій на її основі. Наведено температури впливів, зокрема, до них відносяться: левоглюкозан (β -глюкозан), глюкозан (α -глюкозан), дигетеролевулезан та інші продукти дегідратації (ангідриди, ангідроцукри) різні за структурою (при 373-433 К). При 393 К у глюкозі та фруктозі відбуваються процеси аномеризації (без розриву С-С зв'язків) та внутрішньої альдозо-кетозної конверсії. За вищих температур (423 К) утворюються α - β -таутомери D-глюкофуранози та їх дегідратація, потім (≥ 423 К) утворюються продукти реверсії (конденсації) цукрів (димери, тримери). Також присутні процеси розкриття циклів та часткове окиснення бічних альдогруп. Руйнування молекули левульози (фруктози) здійснюється з утворенням молочної кислоти, оксиметилфурфуролу (ОМФ) та інших сполук, ОМФ при цьому руйнується до мурашиної та левулінової кислот. При досягненні 463 К утворюється сполука ізоцукразан ($C_{12}H_{20}O_{10}$ – глюкозан+левулезан). За 423-433 К відбувається перетворення глюкози у ізомальтозу та генціобіозу. У межах 463-473 К утворюються продукти: карамелан, карамелен та карамелін, які відрізняються за кольором, смаком, фізичними характеристиками. Таким чином, у результаті карамелізації утворюються конденсовані (забарвлені продукти) зі

спряженими подвійними зв'язками, що адсорбують світло з певними довжинами хвиль, надаючи продуктам певне забарвлення. У ненасичених циклічних системах може мати місце їх конденсація у більш складніші полімерні системи циклічного типу [4].

Кінцеві продукти цього процесу коричневі, солодко-гіркі глюкозамін і меланоїдіни, які разом з карбон (IV) оксидом, утворюють характерний смак кави. Одночасно широкий спектр ароматичних сполук з меншою масою (це леткі речовини) дають каві знайомий аромат. Під час обсмажування тиск всередині кожної клітини збільшується до 2,53 МПа, водяна пара і CO_2 намагаються вивільнитися із зерна, але впираються в товсті, з низькою пористістю клітинні стінки, що покриті олією. Деякі клітини зрештою тріскаються, створюючи характерний уривчастий звук. Під час обсмажування обсяг кавового зерна збільшується наполовину або більше, а маса зерен зменшується на одну п'яту.

Розмелювання кави – важливий етап для виявлення аромату олій, що містяться в зернах. Заварювати каву краще відразу після розмелювання. Для різних способів заварювання необхідна кава, розмелена до різного ступеня:

- *Грубе розмелювання* (coarse grind) з частинками розміром до 0,8 мм добре підходить для заварювання в поршневі кавоварці або в будь-якій посудині-кавнику. Час екстракції кави – 6-8 хвилин.

- *Середнє розмелювання* (medium grind) – це дуже зручний вид подрібнення, тому що його можна використовувати для багатьох способів заварювання. Час екстракції кави – 4-6 хвилин.

- *Тонке розмелювання* (fine grind) використовується для приготування напою в кавоварках з фільтрами. Час його екстракції – 1-4 хвилини.

- *Тонке еспресо розмелювання* (fine espresso grind) необхідний для кавоварок еспресо, в яких струмінь гарячої води пропускається через мелені зерна.

- *Порошкове, надтонке розмелювання* (pulverized): цей вид подрібнення схожий на борошно і використовується виключно для варіння справжньої турецької кави [5-6].

II. Результати та обговорення

1. У ході проведення експериментів (рис. 3) було виділено ароматні речовини з наступних видів кави (в зернах):

- арабіка в зернах;
- суміш арабіка+робуста (США);
- зелена кави (Колумбія);
- LAVAZZA Crema e Gusto.

2. Отримані дистилати було проаналізовано за наступними показниками:

- 1) сухий залишок після висушування екстрактів (%);
- 2) показник заломлення світла n ;
- 3) оптична густина (а саме світлопропускання T , %);
- 4) рН середовища;
- 5) органолептичні показники.

Отримані результати також порівнювали з відповідними характеристиками дистильованої води.

Визначення сухого залишку проводилося шляхом відбору аліквоти 10 мл з кожного зразка дистилату та осушуванням у сушильній шафі за 378 К протягом 2 год. Результати дослідження приведені у табл. 1 та на рис. 4-5.

Як видно з представлених експериментальних даних, сухий залишок зростає в ряду кави сорту Арабіка до кави сорту LAVAZZA з 0,02 до 0,06, тобто у три рази, що обумовлено більш високою якістю подрібнення та обсмажування кави.

3. Результати аналізу рН середовища показали, що у дистилатах присутні ароматні речовини, які створюють кисле середовище, а саме карбонові кислоти та їх похідні. Результати вимірювання приведені у табл. 1 та на рис. 5.



Рис. 3. Експериментальна установка для відгонки кавових ароматів з водяною парою.

Таблиця 1

Результати відгонки водяною парою ароматних речовин з кави

Аналітичні показники		Дистильована вода	Арабіка	Арабіка + Робуста (США)	Зелена кави (Колумбія)	Кави сорту LAVAZZA
Сухий залишок, С	г	0,0004	0,0021	0,003	0,0012	0,006
	%	0,00404	0,02135	0,03386	0,012122	0,0607
Показник заломлення, n		1,333	1,3328	1,3329	1,333	1,3327
Оптична густина, світлопропускання T, %		100	100	94	>100	90
Водневий показник, рН		6,97	3,40	3,83	3,43	3,65

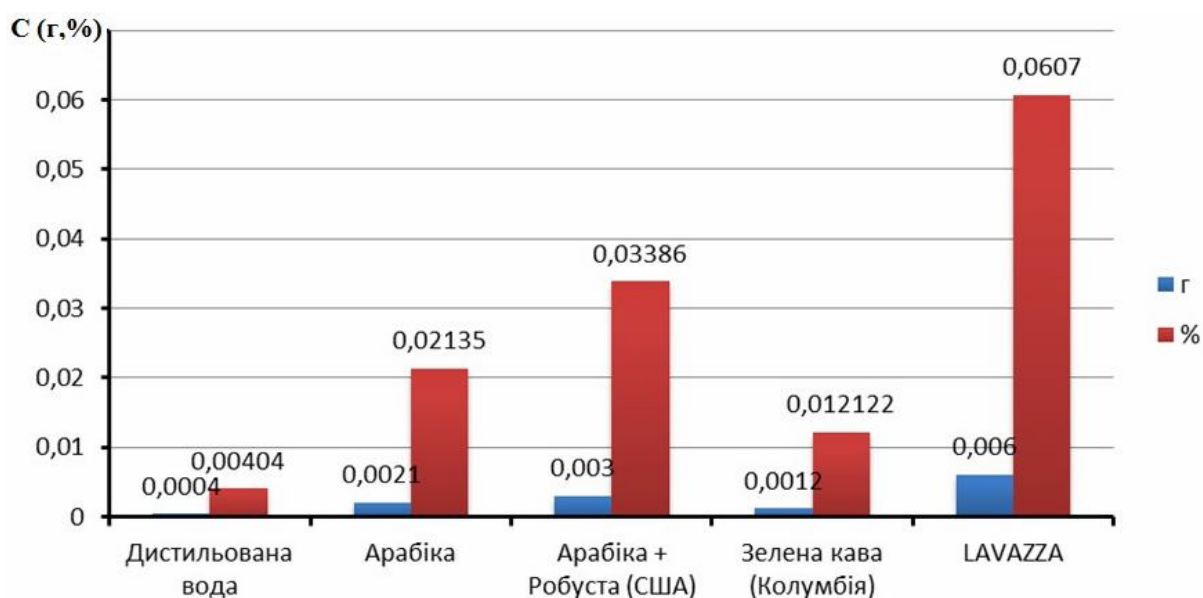


Рис. 4. Сухий залишок речовин (С г, %), який отримано під час висушування шляхом відгону з водяною парою для різних сортів кави.

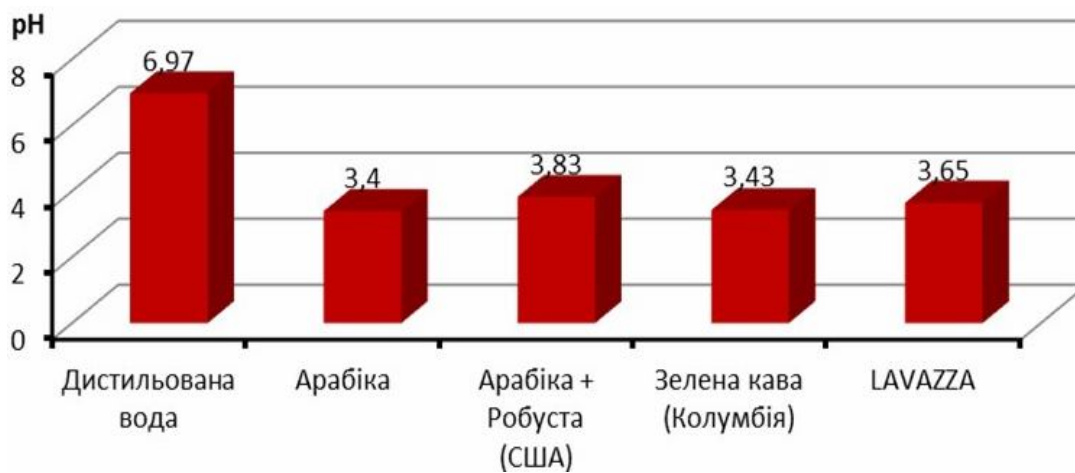


Рис. 5. Водневий показник (рН) отриманих дистилатів кави у воді.

Таблиця 2

Результати відгонки пахучих речовин з кави парами етилового спирту

Показник	Дистильована вода		Водний дистилят		Спиртовий дистилят (66% спирту)	Спиртовий дистилят (92% спирту)		Спирт етиловий (94%)
	pH	5,15	5,175	3,24	3,335	5,03	5,03	5,025
	5,2	3,43		5,02				
N	1,333		1,332	1,1125	1,3645	1,361	1,361	1,364
			1,333			1,361		
T, %	100		99,5	99,75	100	99	99,5	99,5
			100			100		
Сухий залишок	Г	0,001	0,007	0,0012	0,0046	0,0032	0,0055	0,001
		0,0004		0,008		0,008		
	%	0,01	0,07	0,012	0,0464	0,0368	0,07	0,013
		0,004		0,0808		0,102		

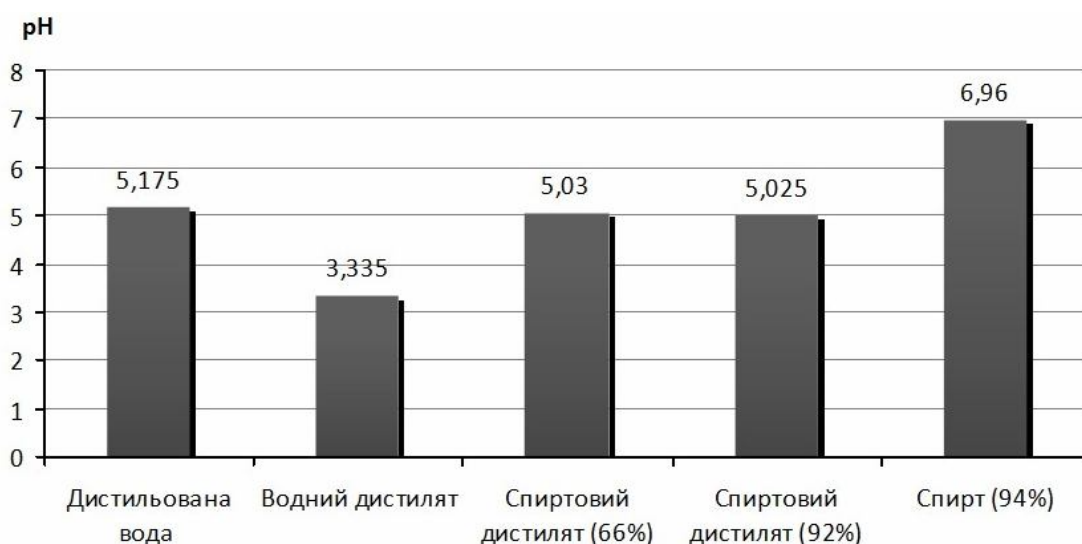


Рис. 6. Водневий показник (pH) екстрактів кави з різним вмістом етилового спирту.



Рис. 7. Показник заломлення світла (n) досліджуваних рідин, екстрактів кави з етиловим спиртом.

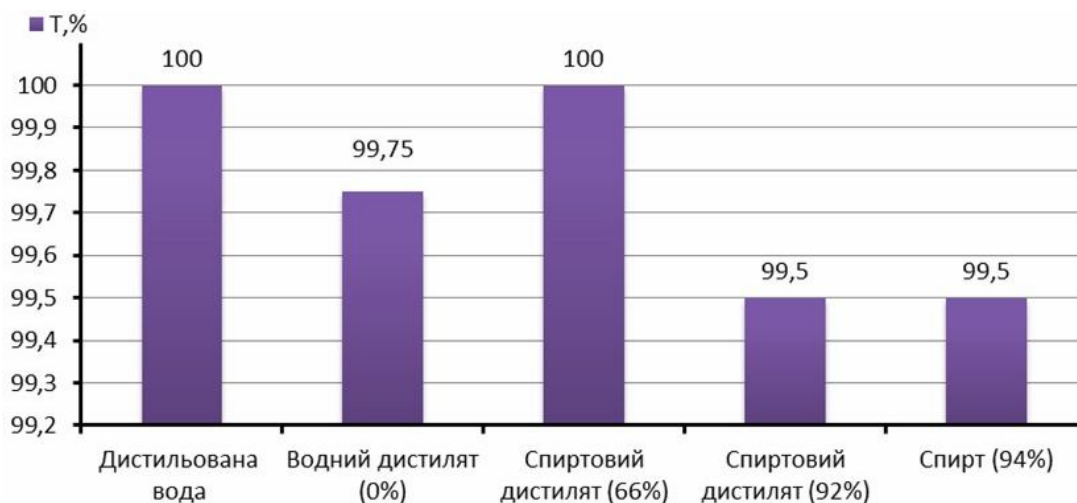


Рис. 8. Світлопропускання T, % дистиллятів кави з різною концентрацією етилового спирту.

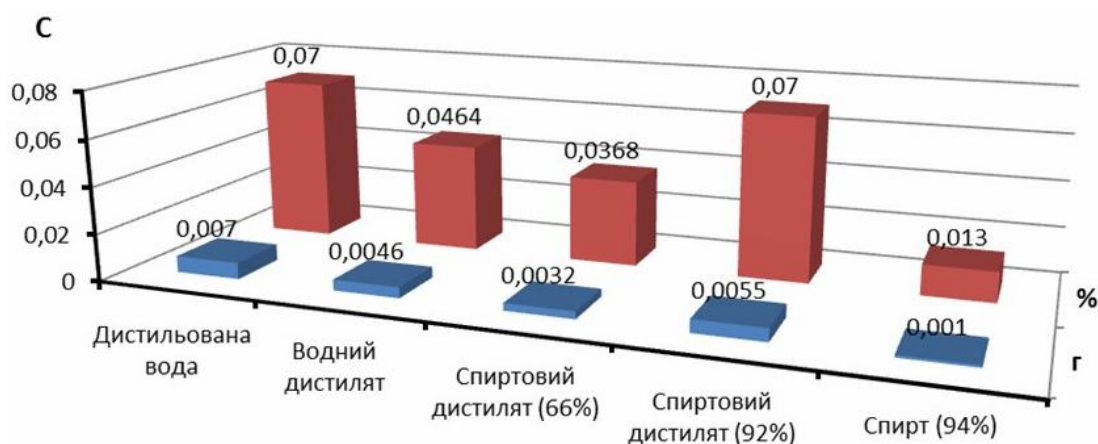


Рис. 9. Сухий залишок (С г, %) висушених дистиллятів кави з різною концентрацією етилового спирту.

У ході аналізу було виявлено, що присутність у відгоні ароматних речовин майже незмінює величину показника заломлення світла (табл. 1). У зразках дистиллятів був вимірний один з фотоколориметричних показників, а саме світлопропускання T (%). Вимірювання проводилися за довжини хвилі 540 нм. Результати вимірювань зведені у табл. 1. За цими результатами можна зробити висновки про збільшення присутності ароматних речовин у зразках дистиллятів з кав у ряду Арабіка, Робуста (США) та LAVAZZA.

4. Додатково було проведено дослідження відгонки кавових ароматів з використанням (замість води) етилового спирту різної концентрації, результати яких представлені в табл. 2 та на рис. 6-9.

Як видно з експериментальних даних, представлених у табл. 2 і на рис. 6, використання добавок етилового спирту (спиртових розчинів) до води збільшує значення водневого показника екстрактів до нейтральних значень, що відрізняє їх від кислих водних екстрактів кави (табл. 1, рис. 5).

У той же час показник заломлення водно-спиртових екстрактів кави наближаються до значення показника заломлення для етилового спирту (рис. 7).

Оптична густина, або світлопропускання T, досліджуваних рідин – екстрактів кави – з етиловим спиртом (рис. 8) зменшується, що доводить більш ефективну екстракцію ароматичних речовин з кави за участю етилового спирту, що додатково підтверджується збільшенням залишку сухих речовин в екстрактах кави етиловим спиртом (рис. 9).

Висновки

1. Проведено літературно-патентний огляд за властивостями та способами приготування кави різних сортів.

2. Розроблено методику відгонки ароматних речовин кавових зерен розмеленої кави з водяною парою та етиловим спиртом.

3. Показано, що різні сорти кави мають різні властивості екстрактів за величиною водневого показника, оптичної густини, показника заломлення світла та сухого залишку після висушування екстрактів.

4. Використання етилового спирту в суміші з водою привело до збільшення ефективності екстрагування та збільшення кількості екстрагованих ароматних речовин з кави у 2-3 рази в порівнянні з чистою водою.

Література

1. С.А. Войткевич, Зв'язок між структурою запашних речовин і їх запахом, Журнал Всесоюзного хімічного товариства ім. Д.І. Менделєєва, 14 (2), 196 (1969).
2. С.М. Самсонов, Как воспринимаются запахи, Наука і жизнь, 4, 12 (1988).
3. М. Ворд, 100 рецептов приготовления кофе (пер. с англ.) (Крон-пресс, Москва, 1995).
4. А.Т. Солдатенков, Основы органической химии душистых веществ для прикладной эстетики и ароматерапии (Академкнига, Москва, 2006).
5. Сайт <http://barista.by/stati/vse-o-kofe/107-slozhnost-kofe-chast-2-laboratoriya-kofe>.
6. Сайт <http://barista.by/stati/vse-o-kofe/107-slozhnost-kofe-chast-1-laboratoriya-kofe>.

Буждиган Христина Василівна – студентка IV курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Курта Сергій Андрійович – доктор технічних наук, доцент, академік Академії технологічних наук України, професор кафедри органічної та аналітичної хімії.