



ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И РАСТВОРИМОСТИ ОТХОДОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДЕКОФЕИНИЗАЦИИ КОФЕЙНЫХ ЗЕРЕН,
ДЛЯ РАЗРАБОТКИ МЕТОДА ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕННЫХ
КОМПОНЕНТОВ

Е.В. Левченко, студентка,
levchenko.ew@gmail.com

ФГБОУ ВО «Калининградский государственный
технический университет»,

Й.-Т. Мерзель, д-р естеств. наук, управляющий директор,
thomas.moersel@ubf-research.com

С. Кюн, заведующий лабораторией,
sascha.kuehn@ubf-research.com

Научно-исследовательская консультационная лаборатория

Рассмотрена проблема использования отходов от декофеинизации кофейных зерен в качестве источника сырья для пищевой и фармацевтической промышленности. Из данного сырья возможно получить кофеин, триптамыды и кофейный воск. Апробирован способ выделения кофеина дихлорметаном. Проведены исследования на растворимость декофеинизированного технического кофейного воска. Определено процентное соотношение жирных кислот в составе экстракта гексана с использованием газовой хроматографии.

декофеинизация кофе, кофейный воск, триптамыды, кофеин, отходы

Введение

Для производства декофеинизированного кофе кофеин удаляют из сырых кофейных зерен, применяя экстракцию с органическим растворителем (дихлорметаном или этилацетатом) в крупномасштабной экстракционной установке. После этого экстракт промывают водой для получения кофеина, который очищают активированным углем и перекристаллизацией. Растворитель в экстракте, освобожденном от большей части кофеина, выпаривают и регенерируют для повторного использования. Остаток после выпаривания растворителя представляет собой технический кофейный воск. Термин «кофейный воск» относится исключительно к восковой консистенции отходов. Это темно-коричневая аморфная твердая и хрупкая масса, поверхность которой покрыта серо-белым налетом. У него также есть сильный, несколько неприятный запах кофе [1 – 3].

При декофеинизации сырых кофейных зерен образуется около 10% от массы сырья технического кофейного воска. Каждый год на предприятии по производству декофеинизированного кофе в Германии получают около 100 т такого сырья, которое выливается в более крупные блоки и впоследствии сжигается. Таким образом, в настоящее время из этого материала извлекаются только энергетические выгоды [1].

Технический кофейный воск представляет собой смесь липидов (80%), пигментов (например, каротиноидов, хлорофилла) и ароматизаторов, а также 5-гидрокситриптамыдов карбоновой кислоты (10–12%) и остаточного кофеина ($\geq 10\%$) [1]. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что технический кофейный воск представляет собой перспективный источник сырья – концентрата биологически активных веществ, которые рационально индивидуально выделить и использовать в более эффективных целях. Поэтому отрасль заинтересована в переработке отходов декофеинизации.

Рассмотрим наиболее значимые компоненты технического кофейного воска. Первым из этих соединений является кофеин (1,3,7-триметилксантин) – один из главных алкалоидов, найденных в различных видах пищевых продуктов и напитков, которые мы потребляем в по-

вседневной жизни. В природе был найден в листьях, семенах или фруктах 63 видов растений. Наиболее распространенными источниками кофеина являются зерна кофе, кока, орехи кола и чайные листья. Структурная формула показана на рис. 1.

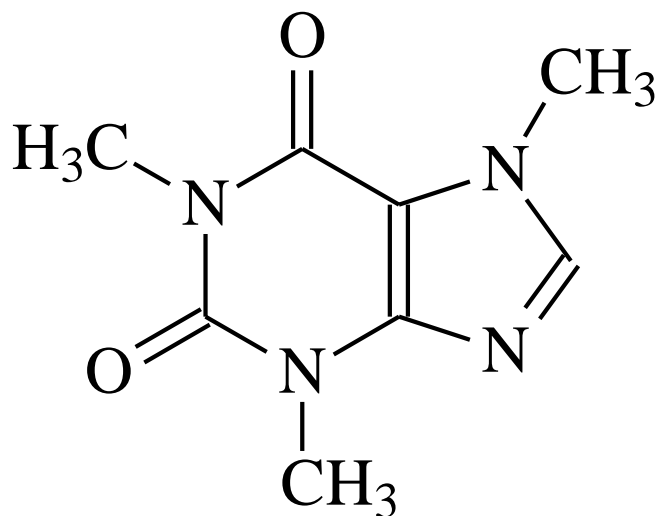


Рисунок 1 – Структура кофеина

Чистый кофеин представляет собой белый порошок без запаха [4, 5]. Биологическая активность его заключается в оказании возбуждающего действия на центральную нервную систему, усилении сердечной деятельности, расширении сосудов сердца и мускулатуры бронхов, стимулировании диуреза [5, 6].

Несмотря на то, что после экстракции мы имеем лишь остатки кофеина, утилизация даже такого количества приводит к потерям прибыли предприятия, измеряемой в миллионах евро в год.

Вторым ценным веществом являются триптамыды. Данное соединение получают из высших карбоновых кислот и триптамина. Структурная формула триптамида представлена на рис. 2.

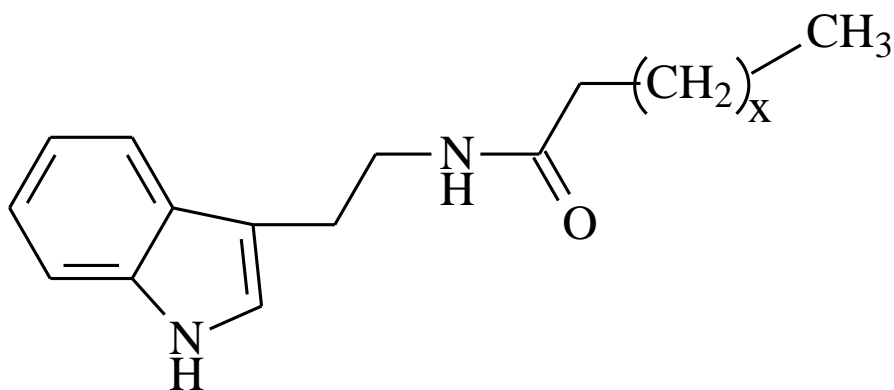


Рисунок 2 – Структура триптамида

Если выделить данное вещество индивидуально, то его можно использовать в фармацевтической промышленности, например, для получения серотонина и мелатонина.

Последним веществом, которое вызывает промышленный интерес, является кофейный воск. Это соединение представляет собой сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных спиртов. Его структура показана на рис. 3.

Растительные воски, покрывающие в виде тонкого налета или пленки листья, стебли и плоды растений, защищают последние от излишней потери влаги [6, 7]. В данном случае ко-

фейные зерна покрыты воском, который удаляется с них при декофеинизации. Вследствие этого процесса зерна теряют блеск и привлекательность для потребителя, из-за чего предприятие вынуждено закупать воск и добавлять его после декофеинизации. Поэтому целесообразно найти способ выделения воска из исследуемых отходов для возвращения его в процесс производства декофеинизированных кофейных зерен.

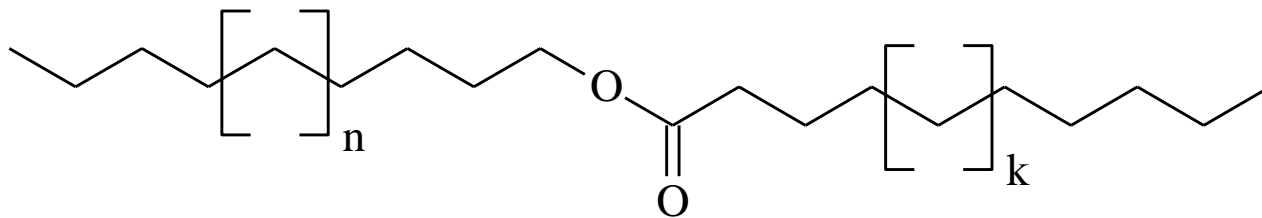


Рисунок 3 – Структура кофейного воска

Исходя из вышесказанного, целью этой работы являлась попытка нахождения способа индивидуального выделения данных веществ из технического кофейного воска. Для достижения ее были поставлены задачи: апробировать найденный способ декофеинизации кофейного воска; попробовать заменить токсичный растворитель хлороформ на менее опасный (дихлорметан или этилацетат); рассмотреть возможность нахождения селективного растворителя для разделения восков и триптамов.

Материалы и методы

Образцы технического кофейного воска были предоставлены предприятием, производящим декофеинизированный кофе в Германии.

Декофеинизация кофе. Дистиллированную воду и образец (50 г) смешивают в соотношении 10: 1, соответственно, в стакане и доводят до кипения при постоянном перемешивании. После достижения точки кипения 103 °С выдерживают 5 мин. Сразу же после этого воск фильтруют в горячем состоянии. Осадок сохраняют для дальнейшей работы. Водный раствор переносят в делительную воронку, в которой ему дают остыть до комнатной температуры. Далее экстрагируют 100 мл этилацетата или дихлорметана три раза. После концентрируют досуха на роторном испарителе, а затем образцы сушат в печи при 103 °С в течение одного часа [2].

Тесты на растворимость. Брали навеску массой 1 г и переносили в 10 мл растворителя, после чего центрифугировали и отделяли раствор от осадка. Осадок высушивали и взвешивали, а раствор выпаривали на роторном испарителе и проводили операции, аналогичные таковым с осадком.

Тонкослойная хроматография НРТLC. Исследуемый раствор наносился с помощью Camag linomat IV на пластинку, покрытую силикагелем, после чего ее помещали в камеру с растворителем. Ждали, когда растворитель поднимется на нужную высоту. Затем детектировали результаты под УФ-излучением при длинах волн равных 254 и 366 нм в Camag UV-cabinet.

Экстракция. Образец (10 г) смешивали с растворителем в соотношении 1: 10. Помещали в ультразвуковую водяную баню Bandelin Sonorex (Super) RK100H на 15 мин при комнатной температуре, после чего фильтровали и экстракт выпаривали на роторном испарителе Laborota 4003 control.

Газовая хроматография. В специальную емкость для хроматографии вместимостью 1 мл добавляли 10 мг пробы, 0,5 мл трет-бутилметилового эфира (ТБМЭ), 200 мкл гидроксида триметилсульфония (метилирующего реагента), помещали в газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 Plus и включали программу для анализа жирных кислот [8].

Определение числа омыления и суммарного количества жирных кислот. Образец декофеинизированного технического кофейного воска (0,8 г) помещали в плоскодонную коническую колбу. Добавляли 25,0 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия в этаноле, соединяли с

обратным холодильником и кипятили в течение часа. Во все еще горячую пробу добавляли 1 мл раствора фенолфталеина и титровали 0,5 М раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Параллельно делали опыт с холостой пробой. Число омыления вычисляли по следующей формуле (1):

$$SV = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \cdot 56,1}{m}, \quad (1)$$

где V_0 – объем соляной кислоты, пошедшей на титрование холостой пробы, мл;
 V_1 – объем соляной кислоты, пошедшей на титрование исследуемой пробы, мл;
 c – точная концентрация соляной кислоты, моль/л;
 m – масса навески исследуемой пробы, г.

К исследуемому раствору, оставшемуся после титрования, добавляли 25 мл дистиллированной воды и на ротационном испарителе выпаривали этанол. Далее раствор помещали в делительную воронку. Добавляли пять капель метилового оранжевого, а затем концентрированную соляную кислоту до появления красной окраски, после чего проводили экстракцию раствора 100 мл ТБМЭ два раза. Раствор эфира переливали в круглодонную колбу, предварительно взвешенную, и выпаривали досуха на ротационном испарителе. Затем высушивали осадок при 103 °С. После остывания колбу взвешивали и рассчитывали массу осадка [9].

Результаты и обсуждение

Для декофеинизации технического кофейного воска был использован способ, предложенный в работе G. Potratz [2]. Этот способ включает в себя нагревание технического кофейного воска в дистиллированной воде и последующую экстракцию с хлороформом. Данный растворитель является токсичным, поэтому было принято решение использовать менее опасные растворители, такие как дихлорметан CH_2Cl_2 и этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. В результате апробирования данных органических растворителей оказалось, что дихлорметан дает выход кофеина в два раза больший, чем у этилацетата. Кроме того, экстракция с дихлорметаном дает четкое и достаточно быстрое разделение с водой на фазы, тогда как этилацетат с водой показал нечеткое разделение на фазы. Результаты экстракции кофеина этими растворителями представлены в табл. 1. Поэтому для экстракции кофеина из технического кофейного воска было решено использовать дихлорметан.

Таблица 1 – Сравнение двух растворителей для экстракции кофеина

Показатели процесса	Экстрагенты	
	CH_2Cl_2	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
Масса навески, г	50,33	50,18
Масса полученного кофеина, г	4,7674	2,5778
Массовая доля кофеина, %	9,47	5,14

Следующей задачей нашей работы является исследование растворимости декофеинизированного кофейного воска для последующего возможного выделения из его состава триптамов и восков. Для этого было проведено тестирование на растворимость исследуемых компонентов. В качестве растворителей использовались ацетон, гексан, трет-бутилметилэфир (ТБМЭ), толуол, дихлорметан, хлороформ, дихлорэтан и смеси гексана и воды с метанолом или этанолом. Нами определено количество растворенных и нерастворенных ве-

ществ, оно переведено в их массовые доли в отношении навески исходного вещества. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты тестирования на растворимость исследуемого образца декофеинизированного технического кофейного воска

№ п/п	Растворитель	Масса навески, г	Масса осадка, г	Масса остатка после выпаривания растворителя, г	Массовая доля осадка, %	Массовая доля остатка после выпаривания растворителя, %
1	Ацетон	1,0328	0,3008	0,4583	29,12	44,37
2	Гексан	1,0299	0,6430	0,1301	62,43	12,63
3	ТБМЭ	1,0134	0,1842	0,6730	18,18	66,41
4	Толуол	1,0338	0,3476	0,3279	33,62	31,72
5	Дихлорметан	1,0614	0,1090	0,3352	10,27	31,58
6	Хлороформ	1,0262	0,5654	0,5331	55,10	51,95
7	Дихлорэтан	1,0369	0,4648	0,2404	23,18	44,83
8	Гексан/вода + метанол	1,0518	0,6878	0,0030	65,39	0,29
9	Гексан/вода + этанол	1,0090	0,6896	0,0132	68,34	1,31

Исследования показали, что в смеси гексана с водой и метанолом или этанолом исследуемый остаток не растворяется (около 1% растворенных веществ). Гексан растворил только небольшую часть от остатка (12%). Дихлорметан и толуол растворили 31% остатка технического кофейного воска. Хорошую растворимость исследуемое вещество показало в ацетоне, дихлорэтаноле, хлороформе, ТБМЭ. Также следует заметить, что существуют большие потери вещества, так как ни в одном случае сумма массовых долей растворенных и нерастворенных веществ не составила 100%. Вероятно, данные потери связаны с тем, что после декофеинизации осадок не высушивается и в нем остается значительное количество воды, которое испаряется в ходе сушки.

Для определения качественного состава растворенных веществ декофеинизированного технического кофейного воска применяли тонкослойную хроматографию НРТС. В качестве растворителя для хроматографии в первой камере использовали смесь гексана с ацетоном в соотношении 90: 10 соответственно, во второй – смесь гексана и диэтилового эфира в соотношении 60: 40 с добавлением нескольких капель концентрированной уксусной кислоты. В качестве стандарта применили раствор триолеата в гексане (1 г в 5 мл). Во всех образцах экстрактов с различными растворителями, за исключением растворов гексана с водой и спиртом (метанолом или этанолом), найдены и триптамыды, и воски, т. е. ни один из растворителей не является селективным. Также определили, что элюент с диэтиловым эфиром дает более четкую и качественную хроматограмму, нежели с ацетоном. Триптамыды детектировались при длине волны 366 нм, воски и триглицериды – 254 нм.

Нами выбраны растворители с наиболее интересными для нас результатами и проведена экстракция, но с большим количеством исследуемого вещества и растворителя. В этот список вошли ацетон, гексан, ТБМЭ, дихлорметан и дихлорэтан. Из табл. 3 видно, что дихлорметан показал увеличение растворимости. Все растворители, за исключением гексана, обладают хорошей растворяющей способностью, и растворимость исследуемого образца в них примерно равна 50 г на 100 мл. Но гексан для нас более интересен, так как он растворяет лишь небольшую часть осадка, и возможно есть шанс, что данный растворитель обладает некоторой селективностью при определенных условиях.

Таблица 3 – Результаты экстракции исследуемого образца декофеинизированного технического кофейного воска

№ п/п	Растворитель	Масса навески, г	Масса осадка, г	Масса остатка после выпаривания растворителя, г	Массовая доля осадка, %	Массовая доля остатка после выпаривания растворителя, %
1	Гексан	10,0299	5,8853	1,6538	58,68	16,49
2	ТБМЭ	10,0254	2,2725	5,5150	22,67	55,01
3	Ацетон	9,9646	3,0455	4,9562	30,56	49,74
4	Дихлорметан	9,9536	2,8068	4,9030	28,20	49,26
5	Дихлорэтан	10,0310	3,3260	4,7794	33,16	47,65

Также была проведена газовая хроматография для определения жирных кислот в экстракте гексана. По ее результатам в пробе преобладают такие жирные кислоты, как пальмитиновая (33,19%), стеариновая (7,05%), олеиновая (9,13%), линолевая (31,12%), арахидовая (3,80%), бегеновая (12,37%) и лигноцериновая (3,34%). В работе I. Gradt [1] тоже определяли жирные кислоты в кофейном воске. Состав кислот аналогичен, но процентное содержание кислот несколько меньше: пальмитиновая – 20,53%; стеариновая – 4,96; олеиновая – 1,69; линолевая – 18,69; арахидовая – 7,70; бегеновая – 7,40 и лигноцериновая – 2,19%. Однако видно преобладание насыщенных жирных кислот, что характерно для восков.

По данным газовой хроматограммы были рассчитаны массовые доли жирных кислот и построена гистограмма (рис. 4).

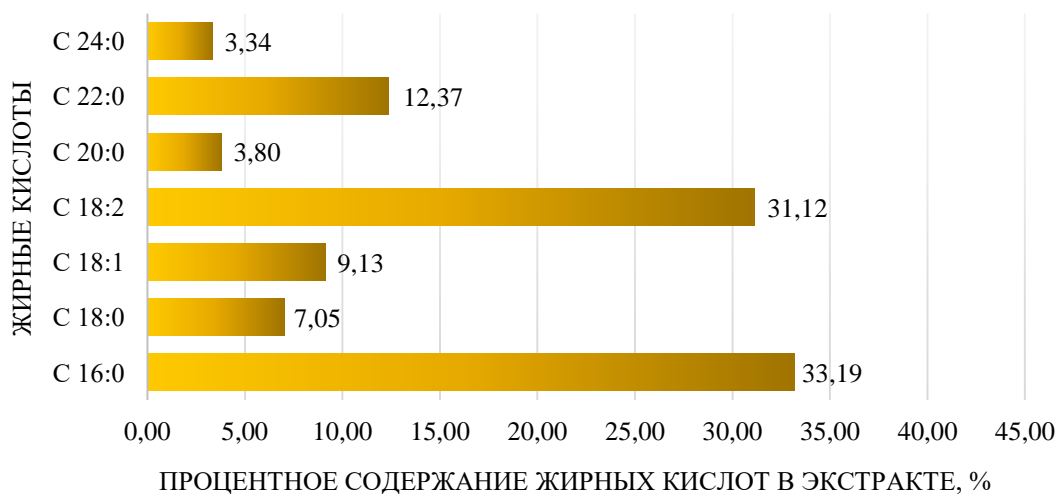


Рисунок 4 – Процентное содержание преобладающих жирных кислот в гексановом экстракте декофеинизированного технического кофейного воска

Провели сравнение результатов газовой хроматографии исследуемого образца и подсолнечного масла для идентификации принадлежности жирных кислот, а также суммарного количества жирных кислот исследуемого образца и подсолнечного масла по результатам газовой хроматографии. Зная примерные молярные массы исследуемых веществ (для расчета молярных масс триптамидов и восков были взяты октадекановые спирт и кислота), можно сказать, что триптамиды содержат около 64% жирных кислот от их общей массы, а воски – 51%. Подсолнечное масло содержит только триглицериды, жирные кислоты которых составляют примерно 96% от общей массы. Полученные нами результаты показали, что сумма жирных кислот в образце и в масле практически одинакова. Также нами определено число омыления (190,14) и суммарное количество жирных кислот стандартными методами. Установлено, что суммарное количество жирных кислот, равное 81,96%, близко к его значению в

подсолнечном масле, следовательно можно сделать вывод: в пробе декофеинизированного кофейного воска присутствуют не только триптамыды и воски, но и триглицериды.

Заклучение

В результате исследовательской работы был апробирован способ декофеинизации технического кофейного воска, предложенный в работе G. Potratz, с заменой токсичного хлороформа на дихлорметан. После проведения тестов на растворимость технического кофейного воска было решено использовать гексан в дальнейших исследованиях для выделения триптамыдов и восков. Анализ жирных кислот методом газовой хроматографии показал, что, помимо жирных кислот, полученных из триптамыдов и восков, в пробе присутствуют жирные кислоты из триглицеридов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gradt, I. Untersuchungen zur Identität und möglichen Nutzung von Nebenprodukten bei der Herstellung von koffeinfreiem Kaffee: monogr. / I. Gradt. – Berlin: TU Berlin, 2016. – 88 p.
2. Potratz, G. Entwicklung eines Verfahrens zur Coffeinraffination in Pharmaqualität aus Entcoffeinierungsrückständen: monogr. / G. Potratz. Altlandsberg: UBF, 2015. – 37 p.
3. Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention / ed. Yi-Fang Chu. New Jersey: Blackwell Publishing Ltd. 2012. – pp. 21–58.
4. Belay A. Some biochemical compounds in coffee beans and methods developed for their analysis // International Journal of the Physical Sciences. 2011. Vol. 6(28). pp. 6373–6378.
5. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – Москва: Дрофа, 2010. – 542 с.
6. Племенков, В.В. Введение в химию природных соединений / В.В. Племенков. – Казань, 2001. – 376 с.
7. Тюкавкина, Н.А. Органическая химия: в 2 т. / Н.А. Тюкавкина [и др.]. – Москва: Дрофа, 2009. – Т. 2. – 592 с.
8. ГОСТ 31663-2012. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот. – Введ. 2014-01-01. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 8 с.
9. ГОСТ 5478-2014. Масла растительные и натуральные жирные кислоты. Метод определения числа омыления. – Введ. 2016-01-01. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 5 с.

RESEARCH OF COMPOSITION AND SOLUBILITY OF WASTE, PRODUCED IN COFFEE BEANS DECAFFEINATION FOR THE DEVELOPMENT OF TECHNIQUES ENABLING TO ISOLATE VALUABLE COMPONENTS

E.V. Levchenko, student
levchenko.ew@gmail.com
Kaliningrad State Technical University
J.-Th. Mörsel, Dr. rer. nat., managing director
thomas.moersel@ubf-research.com
S. Kühn, manager of laboratory
sascha.kuehn@ubf-research.com

UBF Untersuchungs-, Beratungs- und Forschungslaboratorium Altlandsberg GmbH

In this article authors consider the problem of alternative application of wastes, produced in coffee beans decaffeination, as a promising source of raw materials for the food and pharmaceutical industries. From this raw material it is supposed to isolate caffeine, tryptamides and coffee wax. A method was tested for isolating caffeine using dichloromethane. Solubility of decaffeinated tech-

nical coffee wax was researched. In addition, the percentage of fatty acids in the hexane extract was determined using gas chromatography.

decaffeination of coffee, coffee wax, tryptamides, caffeine, wastes of decaffeination