

chemia

Wybrane surowce naturalne dla przemysłu
spożywczego i kosmetycznego

Rafał Rachwałik

Kraków 2023



Politechnika Krakowska
im. Tadeusza Kościuszki

Wybrane surowce naturalne dla przemysłu spożywczego i kosmetycznego

chemia

Wybrane surowce naturalne dla przemysłu
spożywczego i kosmetycznego

Rafał Rachwałik

Kraków 2023

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tomasz Kapecki

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTW NAUKOWYCH

Jacek Pietraszek

REDAKTOR DYSCYPLINY – INŻYNIERIA CHEMICZNA

Radomir Jasiński

REDAKTOR NAUKOWY

Elżbieta Sikora

RECENZENTKI

Barbara Bednarczyk-Cwynar

Marta Wójcik

KOORDYNATORZY PROJEKTU

Otmar Vogt

Małgorzata Kowalczyk

REDAKTOR WYDAWNICZY

Agnieszka Filosek

KOREKTA

Małgorzata Mazur

SKŁAD I ŁAMANIE

Anna Pawlik

PROJEKT OKŁADKI

Karolina Szafran

Tekst został opublikowany w ramach projektu „Programowanie doskonałości – PK XXI 2.0. Program rozwoju Politechniki Krakowskiej na lata 2018-2022”.

Dofinansowanie z Europejskiego Funduszu Społecznego: 18,048,774.96 PLN

© Copyright by Politechnika Krakowska



<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Edycja online

eISBN 978-83-67188-73-9

8 ark. wyd.

Wydawnictwo PK, ul. Skarżyńskiego 1, 31-866 Kraków; 12 628 37 25, fax 12 628 37 60

wydawnictwo@pk.edu.pl

www.wydawnictwo.pk.edu.pl

Adres korespondencyjny: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	7
2. Charakterystyka i zastosowanie wybranych surowców naturalnych	8
2.1. Herbata.....	8
2.1.1. Składniki chemiczne zawarte w liściach herbaty	15
2.1.2. Etapy produkcji różnych odmian herbaty.....	23
2.1.3. Charakterystyka różnych odmian herbaty.....	27
2.1.3.1. Charakterystyka białej herbaty	27
2.1.3.2. Charakterystyka zielonej herbaty.....	28
2.1.3.3. Charakterystyka czarnej herbaty.....	29
2.1.3.4. Charakterystyka herbaty ulung	29
2.1.4. Absoluty liści herbaty.....	30
2.1.5. Ekstrakt z liści herbaty zielonej	37
2.1.6. Hydrolat z liści herbaty zielonej	40
2.1.7. Herbata rozpuszczalna.....	42
2.1.8. Herbata bezkofeinowa	44
2.2. Kawa	45
2.2.1. Charakterystyka różnych gatunków kawy	51
2.2.2. Obróbka surowych ziaren kawy	52
2.2.3. Związki chemiczne zawarte w zielonych i palonych ziarnach kawy	56
2.2.4. Absolut kwiatów kawy arabici	61
2.2.5. Kawa bezkofeinowa.....	63
2.2.5.1. Dekofeinizacja z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych	64
2.2.5.2. Dekofeinowanie z zastosowaniem wody (Szwajcarski Proces Wodny).....	67
2.2.5.3. Dekofeinowanie z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych.....	68
2.2.6. Kofeina.....	71
2.2.7. Kawa rozpuszczalna	78
2.2.8. Ekstrakt z surowych ziaren kawy	83

2.3. Kakao.....	87
2.3.1. Obróbka wstępna ziaren kakaowca.....	93
2.3.2. Związki chemiczne zawarte w ziarnach kakaowca	98
2.3.3. Otrzymywanie masy kakaowej.....	101
2.3.4. Przetwarzanie masy kakaowej	103
2.3.4.1. Masło kakaowe.....	103
2.3.4.2. Kakao w proszku.....	108
2.3.4.3. Alkalizacja kakao	111
2.3.4.4. Czekolada	112
2.3.5. Absolut kakaowy	118
2.4. Wanilia	119
2.4.1. Przygotowanie strąków wanilii do dalszego przetwarzania.....	125
2.4.2. Związki chemiczne zawarte w utwardzonych laskach wanilii.....	131
2.4.3. Ekstrakt waniliowy.....	133
2.4.4. Tinktura waniliowa	136
2.4.5. Absolut waniliowy.....	136
3. Podsumowanie	139
Literatura	140
Streszczenie/Summary.....	160

1. WSTĘP

Surowce naturalne pochodzenia roślinnego cieszą się niesłabnącą popularnością od setek, a nawet tysięcy lat. Od czasu ich odkrycia stosowane były w obrzędach religijnych oraz jako elementy dekoracyjne. Używano ich również do sporządzania rozmaitych wywarów i naparów. Obecnie, biorąc pod uwagę ich zastosowania, głównymi beneficjentami korzystania z surowców naturalnych są głównie przemysł spożywczy i kosmetyczny. Wśród wspomnianych surowców można wyróżnić te, których użycie jest ograniczone tylko do jednego produktu lub jednej grupy produktów przemysłu spożywczego lub kosmetycznego, oraz te umożliwiające otrzymanie szerokiej gamy rozmaitych wyrobów. Jednymi z najbardziej znanych surowców naturalnych, o wszechstronnym zastosowaniu, są: herbata, kawa, kakao oraz wanilia. Spotykamy się z nimi bardzo często w życiu codziennym. Jak wspomniano powyżej, popularność wspomnianych surowców naturalnych wynika z możliwości uzyskania z nich wielu rozmaitych form mieszanin. Wytwarzane są na przykład konkrety, absoluty, hydrolaty, tinktury, produkty otrzymane w wyniku ekstrakcji wodą lub ditlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych, ale także w procesach fermentacji, prażenia oraz wytlaczania. Część przemysłu odpowiedzialna za przetwarzania herbaty, kawy, kakao oraz wanilii rozwija się bardzo prężnie. Związane jest to ze zmianami trybu życia konsumentów, którzy coraz częściej zwracają uwagę na produkty zawierające w swoim składzie związki pochodzenia naturalnego, mające działanie prozdrowotne.

Niniejsze opracowanie przeznaczone jest dla studentów studiów chemicznych oraz dziedzin pokrewnych, pracowników naukowych i wszystkich tych, którzy pragną dowiedzieć się czegoś więcej na temat zastosowania wybranych surowców naturalnych w produktach przemysłu kosmetycznego i spożywczego.

W monografii przedstawiono krótką charakterystykę wybranych surowców, sposoby ich obróbki wstępnej oraz przemysłowe metody przetwarzania do innych wartościowych półproduktów i produktów. Dodatkowo zaprezentowano również przykładowe chromatogramy niektórych handlowych produktów, otrzymanych z kawy, herbaty, kakao oraz wanilii. Analizę wykonano w laboratorium Katedry Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, wyposażonego w kolumnę kapilarną VF-1ms (15 m × 0,25 mm × 0,25 mm).

Wszystkie ilustracje w publikacji, które nie mają podanych źródeł, zostały wykonane przez autora.

2. CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE WYBRANYCH SUROWCÓW NATURALNYCH

Herbata, kawa, kakao i wanilia należą do jednych z najpopularniejszych i najbardziej znanych surowców naturalnych pochodzenia roślinnego. Wynika to z faktu, że można z nich pozyskać wiele wartościowych półproduktów i produktów w przemyśle spożywczym i kosmetycznym. Popularność wspomnianych surowców i produktów z nich otrzymywanych znajduje odzwierciedlenie w wartości sprzedaży. Wziąwszy pod uwagę tylko same surowce, należy zauważyć, że wspomniana wartość wynosi kilkadziesiąt miliardów dolarów rocznie. Natomiast po uwzględnieniu produktów z nich wytworzonych jest to już wartość dochodząca do biliona dolarów. Z tego też powodu niniejszy rozdział poświęcony został czterem wybranym surowcom roślinnym, rozpoczynając od najpopularniejszego, jakim jest herbata, poprzez kawę, kakao, na wanilię kończąc.

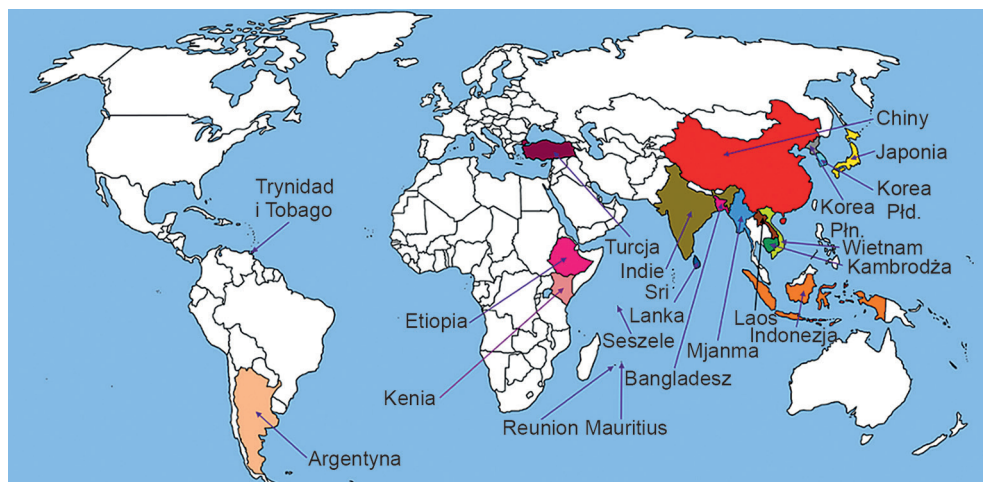
2.1. HERBATA

Słowo herbata ma wielorakie znaczenie. Słownik języka polskiego PWN podaje, że jest to nazwa określająca:

- roślinę o lśniących skórzastych liściach, pochodzącą z południowo-wschodniej Azji,
- młode liście i pączki tej rośliny, z których sporządza się napar,
- aromatyczny napój z suszonych liści tej rośliny; też: porcję tego napoju,
- napar z różnych ziół,
- skromne przyjęcie popołudniowe [1].

Najpopularniejszą rośliną należącą do rodziny herbatowatych (*Theaceae*) jest herbata chińska (*Camellia sinensis* (L.) Kuntze). Pochodzi z terenów Azji Wschodniej, Południowej i Południowo-Wschodniej. Liście tego wiecznie zielonego krzewu mogą być lancetowate do owalnych o długości do 30 cm (zwykle 4–15 cm) i szerokości 2–5 cm. Są one pokryte nalotem, czasem stają się błyszczące, ząbkowane, ostre lub spiczaste. Kwiaty krzewu herbaty są żółtobiałe, kuliste, o wielkości 3–5 cm i delikatnym zapachu. Znanych jest wiele odmian herbaty, ale tylko dwie z nich są używane do przygotowania napoju spożywanego przez ludzi. Są to: herbata chińska tradycyj-

na (*Camellia sinensis* var. *sinensis*) oraz herbata chińska assamska (*Camellia sinensis* var. *assamica*) [2]. Pierwsza jest odmianą drobnolistną, krzaczastą, pochodzącą z regionu Chin o klimacie chłodnym. Druga, odkryta w stanie Asam w Indiach, zwana jest wielkolistną i występuje w krajach, w których panują warunki półtropikalne [3]. Obecnie herbatę uprawia się w wielu krajach, w których panują warunki tropikalne i subtropikalne. Są to przede wszystkim: Chiny, Indie, Wietnam, Kambodża, Indonezja (wyspa Borneo), Bangladesz, Japonia, Korea (zarówno Południowa, jak i Północna), Laos, Mjanma (dawniej Birma), Etiopia, Kenia, Uganda, Turcja, Iran, Argentyna, Boliwia, Sri Lanka, Reunion, Mauritius, Seszele oraz Trynidad i Tobago (il. 1) [4].



Il. 1. Uprawy herbaty na świecie

Pierwsze zapiski dotyczące liści herbaty powstały około X wieku p.n.e., jednak legenda głosi, że odkrycie herbaty zawdzięczamy chińskiemu cesarzowi Shen Nong (Shen Nong Shi). Kiedy w 2737 roku p.n.e. władca odpoczywał pod drzewem dzięki herbaty, kilka listków spadło do wody. Po zagotowaniu powstał napój, którego smak zachwycił cesarza do tego stopnia, że postanowił podzielić się nim z poddanyami. W VIII wieku n.e. chiński mnich wywiózł nasiona rośliny do Japonii, gdzie również szybko rozpoczęto jej uprawę. Za czasów panowania w Chinach dynastii Tang zwyczaj picia herbaty stał się popularny również w Korei i Wietnamie. Herbata była spożywana przede wszystkim ze względu na swoje właściwości lecznicze. Liście dodawano do żywności, aby wzbogacić ją o składniki odżywcze, a także stosowano jako antidotum na trucizny. Herbatę wykorzystywano również w celu pobudzenia organizmu oraz złagodzenia skutków depresji i stanów nerwowych. Chińczycy do tej pory najchętniej piją herbatę po posiłkach, aby wspomóc trawienie [5]. W 1295 roku Marco Polo wrócił do Włoch i przywiózł z Chin oprócz jedwabiu, porcelany i klejnotów również liście herbaty. Potrzeba było kolejnych 300 lat, aby herbata stała się ważnym towarem, którym handlowano na rynku europejskim. W 1610 roku holenderska

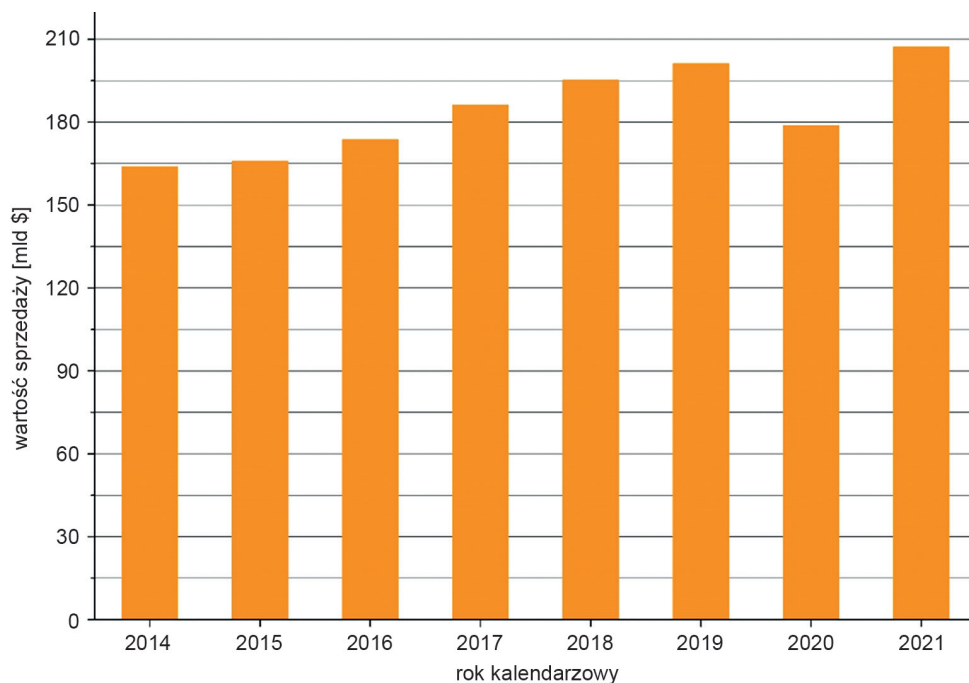
Kompania Wschodnioindyjska, która w XVII wieku zajmowała się sprowadzaniem orientalnych towarów na Stary Kontynent, rozpoczęła sprzedaż herbaty w Amsterdamie. Dominacja Holendrów jako jedynych importerów tego towaru na rynek europejski trwała prawie 50 lat. W 1657 roku herbatę zaczęto sprzedawać w Anglii. Brytyjczycy zakochali się w tym napoju. Od 1669 roku handel herbatą zdominowali Anglicy. Monopol na import herbaty do 1883 roku miała brytyjska Kompania Wschodnioindyjska.

Do Ameryki Północnej herbata trafiła za sprawą pierwszych osadników. Nałożenie na handel tym produktem bardzo wysokich podatków skończyło się w 1773 roku tak zwaną herbatką bostońską. W dalszej perspektywie akcja ta doprowadziła do znacznej radykalizacji nastrojów i wywołała wydarzenia prowadzące do rewolucji amerykańskiej [6, 7].

Do Polski napój ten został sprowadzony przez żonę króla Jana Kazimierza Marię Ludwikę Gonzagę w latach 60. XVII wieku.

Liście herbaty posiadają różne właściwości zdrowotne, np. chronią układ sercowo-naczyniowy i wątrobę, działają przeciwnowotworowo, przeciwcukrzycowo oraz ograniczają apetyt [8].

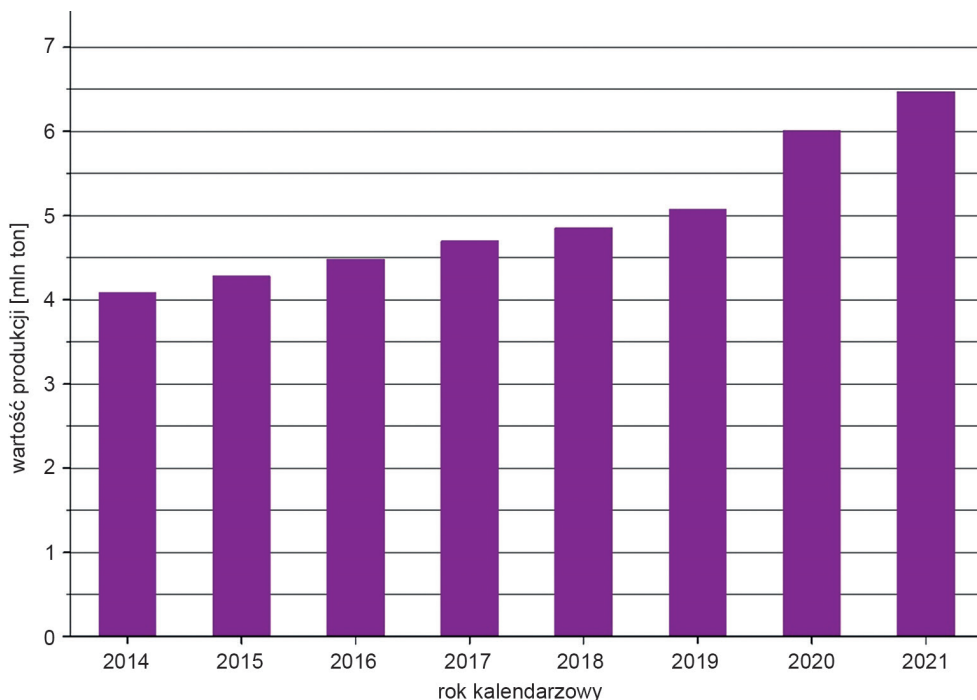
Herbata jest jednym z najczęściej spożywanych napojów na całym świecie. Po wodzie należy do najpopularniejszych napojów bezalkoholowych. Codziennie sprzedawanych jest kilka miliardów filiżanek, co w 2021 roku przełożyło się na prawie



Il. 2. Wartość sprzedaży napojów otrzymanych z liści herbaty

210 mld dolarów przychodów uzyskanych ze sprzedaży (il. 2) [9]. Wartość ta była o ponad 25 mld dolarów wyższa od osiągniętej w 2020 roku. Wzrost prawdopodobnie był efektem stopniowego znoszenia różnego rodzaju obostrzeń, które wprowadzono w związku z pandemią Covid-19.

We wspomnianym 2021 roku wielkość produkcji liści herbaty na świecie wynosiła około 6,5 mln ton. Jak można zaobserwować na il. 3, wielkość produkcji corocznie wzrasta. Jest to wzrost kilku- lub (w ostatnich latach) nawet kilkunasto-procentowy [10].

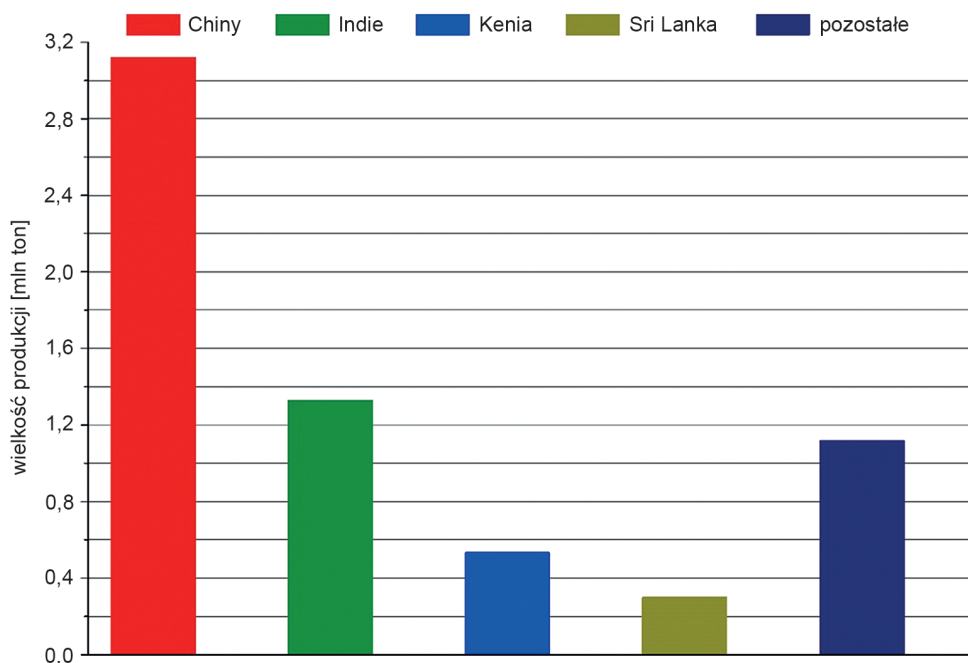


Il. 3. Wielkość produkcji herbaty na świecie w latach 2014–2021

Największym producentem i eksporterem herbaty od XIX wieku są Chiny. W 1868 roku Chiny wyeksportowały 871 047 ton herbaty o wartości 37 172 012 taelów srebra (około 48 323 616 uncji) [6]. Na początku lat 20. XX wieku światowy eksport herbaty wynosił około 310 tys. ton rocznie. Z tego 75% pochodziło z brytyjskich plantacji w Indiach i na Cejlonie, a 9% od holenderskich producentów w Holenderskich Indiach Wschodnich. 60% całego światowego eksportu herbaty było konsumowane przez Wielką Brytanię. W 1929 roku producenci brytyjscy i holenderscy, obawiając się światowej nadwyżki i związanego z nią spadku cen herbaty, uzgodnili dobrowolne ograniczenie upraw i eksportu. Niestety porozumienie to zostało zarzucone w 1931 roku, a Brytyjczycy obwiniali Holendrów o to, że nie zdołali powstrzymać sprzedaży herbaty liściastej przez drobnych producentów i nie

zmniejszyli eksportu. Doprowadziło to do sytuacji, w której rynek nie był w stanie wchłonąć całej ilości wytwarzanej herbaty. Skłoniło to oba kraje do negocjacji w celu znalezienia rozwiązania problemu. Ich wynikiem było powstanie w 1933 roku Międzynarodowego Komitetu Herbaty (International Tea Committee). Został on założony przez przedstawicieli plantatorów herbaty z Indii, Cejlonu (Sri Lanki) i Holenderskich Indii Wschodnich (Indonezji) w celu zarządzania rynkiem herbaty. Komitet ten gromadzi i opracowuje statystyki i informacje dotyczące produkcji, wywozu, konsumpcji i zapasów herbaty w krajach produkujących, jak również we wszystkich innych krajach [11].

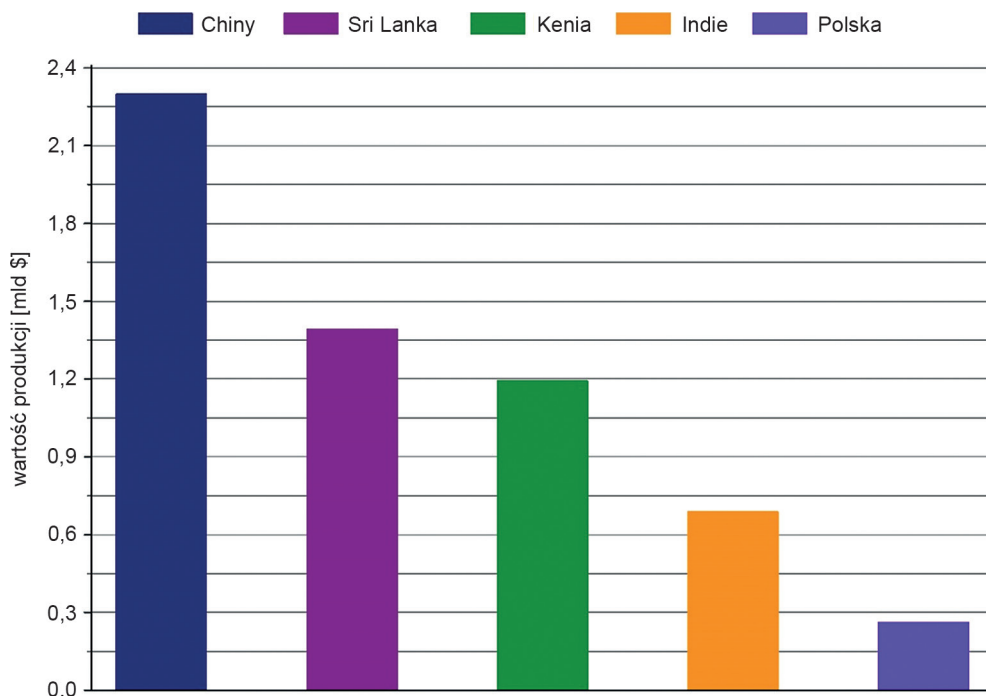
W 2021 roku w Chinach wytworzono prawie 3,2 mln ton herbaty, co stanowi około 45% światowej produkcji (il. 4). Indie, będące drugim co do wielkości producentem produktu, dostarczają na rynek tylko niecałe 1,4 mln ton. Trzecie miejsce zajmuje Kenia z wartością poniżej 0,5 mln ton. Każdy z pozostałych producentów dostarcza na rynek poniżej 0,3 mln ton produktu [10]. W przypadku dwóch największych producentów większość uprawianych liści herbaty po przetworzeniu trafia na rynek wewnętrzny. Nadmienić należy, że w krajach tych mieszka około 2,5 mld potencjalnych konsumentów.



Il. 4. Główni producenci herbaty na świecie w 2021 roku

Wysoka konsumpcja herbaty w Chinach nie zmienia faktu, że kraj ten jest również największym eksporterem herbaty na świecie. W 2021 roku Chiny wyeksportowały różne odmiany herbaty za kwotę około 2,3 mld dolarów [12]. Wartość ta jest

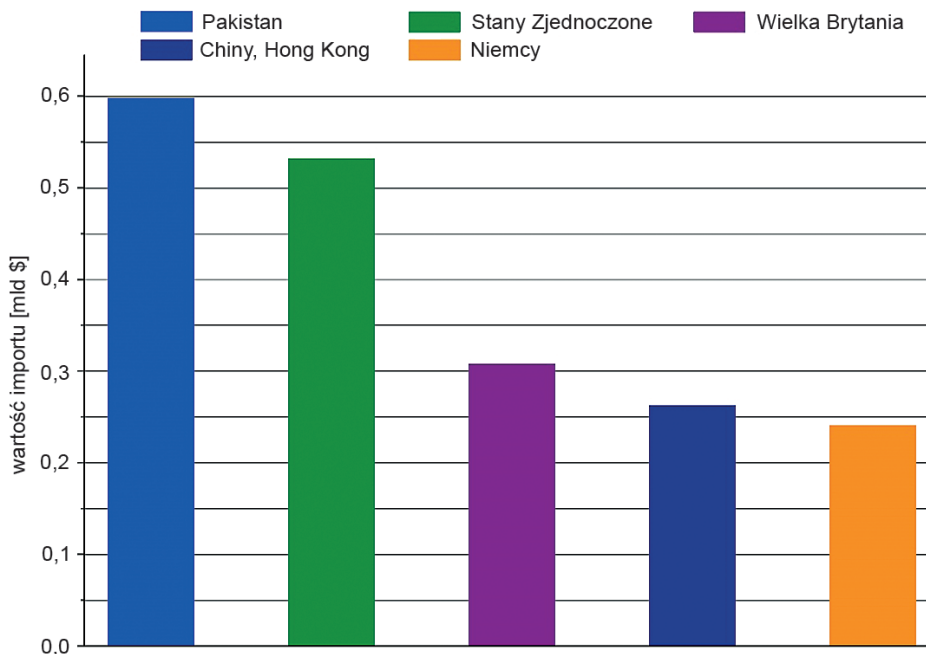
niewiele mniejsza sumy wartości eksportu Sri Lanki i Kenii, krajów zajmujących odpowiednio drugie i trzecie miejsce w rankingu (il. 5). Zaskakujące jest piąte miejsce, które na liście największych eksporterów zajmuje Polska z wartością wynoszącą prawie 0,3 mld dolarów. W tym przypadku mamy do czynienia z tak zwanym re-eksportem. Sprowadzony do Polski surowiec jest konfekcjonowany i sprzedawany do innych krajów.



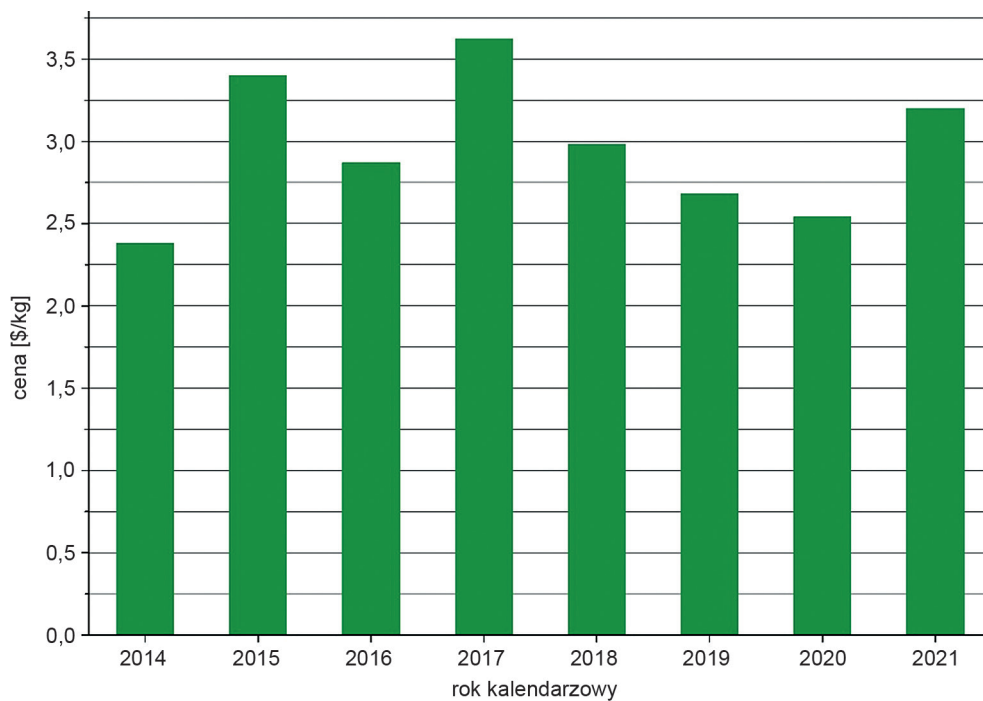
Il. 5. Główni eksporterzy herbaty na świecie w 2021 roku

Głównymi importerami herbaty są Pakistan oraz Stany Zjednoczone (il. 6). W 2021 roku kraje te sprowadziły omawiany surowiec odpowiednio za kwotę 0,6 i prawie 0,5 mld dolarów [13]. W rankingu największych importerów również znajdują się Chiny wraz z Hong Kongiem. Większość importu stanowi herbata sprowadzona do Hong Kongu, jednakże niewielkie ilości również trafiają także do Chin kontynentalnych – mowa o odmianach, które nie są uprawiane w tym kraju bądź zapotrzebowanie na nie jest większe niż możliwości wytwórcze.

Herbata jako roślina uprawowa narażona jest na choroby i zmienne warunki pogodowe. Wpływa to zauważalnie na cenę herbaty na rynkach światowych. W 2021 roku 1 kg kosztował niewiele ponad 3,2 dolara (il. 7). Natomiast zdarzały się już lata, w których cena dochodziła do 4 dolarów za 1 kg [14].



Il. 6. Główni importerzy herbaty na świecie w 2021 roku



Il. 7. Cena herbaty na świecie

2.1.1. SKŁADNIKI CHEMICZNE ZAWARTE W LIŚCIACH HERBATY

Skład chemiczny liści herbaty został dobrze udokumentowany. Jest on bardzo zróżnicowany i w znacznym stopniu zależy od czynników związanych bezpośrednio z uprawą, takich jak: klimat, pora roku, miejsce uprawy, odmiana, wiek liści i rośliny, oraz ze zbiorami, wśród których można wymienić warunki i czas przechowywania.

W składzie tym występuje wiele różnych grup związków (il. 8). Głównymi składnikami świeżych liści herbaty są związki fenolowe na czele z polifenolami. Do innych substancji należą między innymi: węglowodany (celuloza, pektyny, glukoza, fruktoza, sacharoza), białka (enzymy stanowiące ważną frakcję), aminokwasy (L-teanina, kwas glutaminowy, tryptofan, glicyna, seryna, kwas asparaginowy, tyrozyna, walina, leucyna, treonina, arginina, lizyna), alkaloidy (głównie kofeina oraz mniejsze ilości teofiliny i teobrominy), minerały i pierwiastki śladowe, barwniki (chlorofil i karotenoidy), związki lotne (aldehydy, alkohole, estry, laktony, węglowodory), lipidy (kwas linolowy i α -linolenowy), sterole (stigmasterol) oraz witaminy (A, C, E i K oraz kilka witamin z grupy B) [2, 15–18].

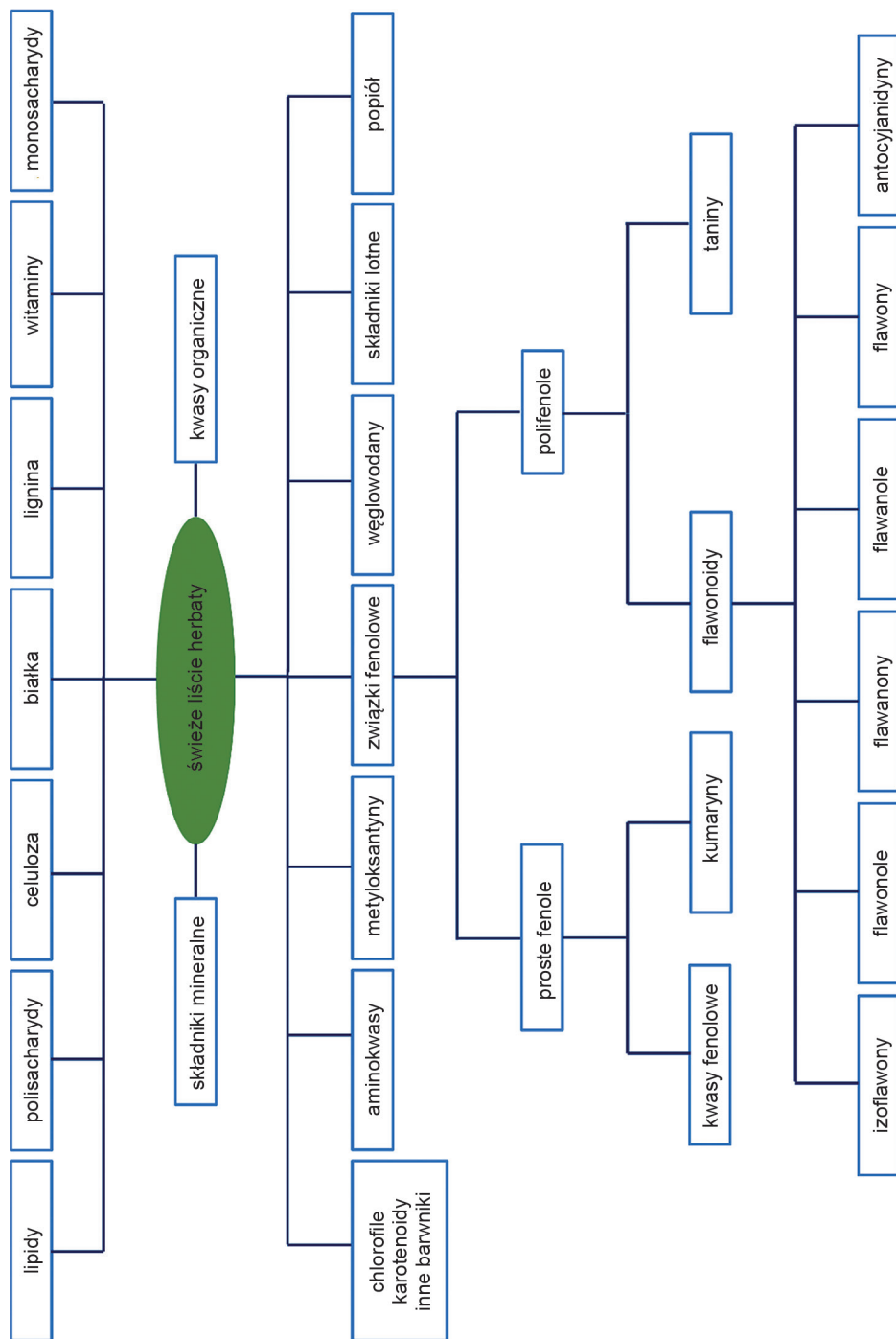
W trakcie obróbki w celu otrzymania różnych odmian herbaty wiele związków rozpada się, w wyniku czego tworzą się nowe połączenia chemiczne. Niektóre związki zawarte w liściach herbaty mają właściwości prozdrowotne. W tabeli 1 przedstawiono przykładowy skład chemiczny surowych liści herbaty [19]. Jak można zaobserwować, substancjami chemicznymi występującymi w największych stężeniach są polifenole należące do grupy związków fenolowych oraz białka i polisacharydy.

Wspomniane powyżej polifenole są najcenniejszymi składnikami zawartymi w liściach herbaty. Związki te posiadają bowiem właściwości przeciwutleniające. Liczne badania sugerują, że długotrwałe spożywanie diety bogatej w polifenole herbaciane zapewnia ochronę przed rozwojem nowotworów, chorób układu krążenia, cukrzycy, osteoporozy oraz chorób neurodegeneracyjnych i oczu [20, 21].

Spośród polifenoli największą grupę stanowią flawonoidy. Flawonoidy są wtórnymi metabolitami roślinnymi, szeroko rozpowszechnionymi w królestwie roślin [22]. Mogą być one podzielone na sześć podgrup: flawony, flawanony, izoflawony, flawonole, flawanole i antocyjanidyny (il. 8) [23].

Najważniejszymi związkami należącymi do flawonoidów są katechiny zaliczane do flawanoli. Stanowią one od 60 do 80% całkowitej ilości polifenoli zawartych w liściach herbaty. Są to głównie: katechina (C), epikatechina (EC), gallokatechina (GC), epigallokatechina (EGC), galusan katechiny (CG), galusan gallokatechiny (GCG), galusan epikatechiny (ECG) i galusan epigallokatechiny (EGCG) (il. 9) [24].

EC, EGC, ECG i EGCG należą do katechin najczęściej izolowanych z liści herbaty. Szczególnie dominuje wśród nich EGCG, którego zawartość we frakcji flawanoli może wynosić nawet do 50%. W związku z tym prowadzone badania nad bioaktywnością katechin, skupiają się właśnie na galusanie epigallokatechiny (EGCG). Zgodnie z danymi literaturowymi zdolność antyoksydacyjna katechin jest bezpośrednio



Il. 8. Grupy związków występujące w liściach herbaty

związana z obecnością grup fenolowych. W porównaniu z innymi katechinami EGCG zawiera w swojej strukturze największą liczbę grup fenolowych (8), co przekłada się na najwyższy potencjał w zakresie przeciwutleniania i neutralizacji wolnych rodników [24]. Jak wykazały wyniki przeprowadzonych badań, w przypadku zastosowania identycznych stężeń popularnych przeciwutleniaczy (10 mmol/L) antyoksydacyjne działanie galusanu epigallokatechiny (EGCG,) jest lepsze niż α -tokoferolu (witamina E) i kwasu askorbinowego (witamina C).

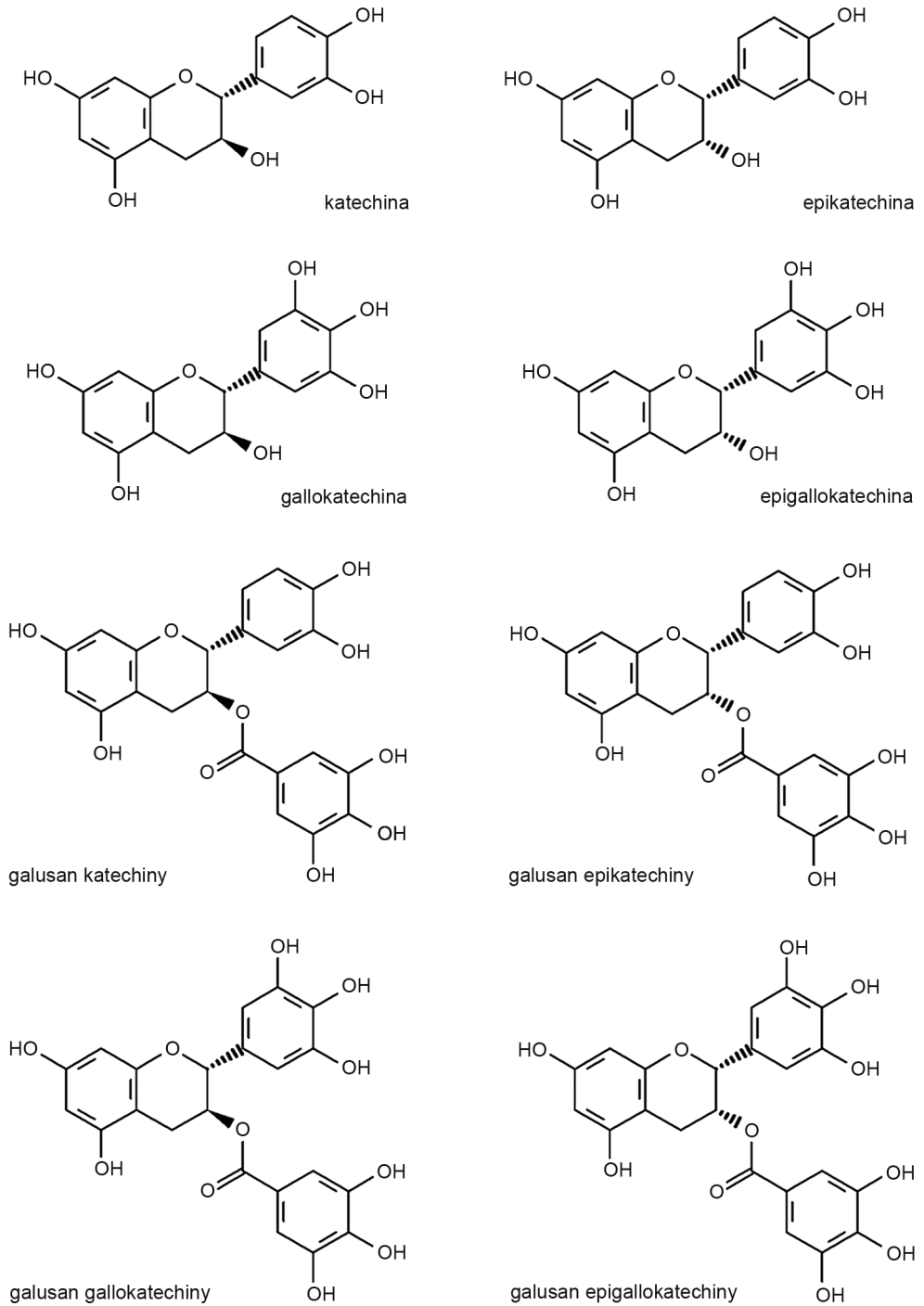
Tabela 1

Przykładowy skład chemiczny świeżych liści herbaty [19]

Składnik	Sucha masa (%)
flawanole	25,0
flawonole i ich glikozydy	3,0
kwasy fenolowe i depsydy	5,0
inne polifenole	3,0
kofeina	3,0
teobromina	0,2
aminokwasy	4,0
kwasy organiczne	0,5
monosacharydy	4,0
polisacharydy	13,0
celuloza	7,0
białka	15,0
lignina	6,0
lipidy	3,0
chlorofil i inne barwniki	0,5
popiół	5,0
składniki lotne	0,1

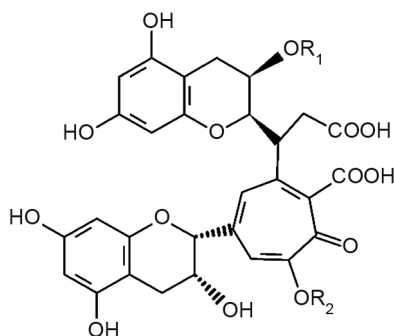
Mieszanina EGCG, witaminy E i witaminy C ma znacznie większą skuteczność antyoksydacyjną w porównaniu do sytuacji, kiedy te 3 przeciwutleniacze są stosowane indywidualnie [25].

Wraz z kofeiną, kwasami organicznymi oraz lotnymi terpenami polifenole odpowiadają za smak i zapach herbaty. Na etapie obróbki związki te w pierwszej kolejności ulegają degradacji na skutek procesu utleniania katalizowanego oksydazą polifenolową [26]. Jest to główna przemiana chemiczna występująca podczas otrzymywania czarnej herbaty. Katechiny kondensują do większych cząsteczek polifenolowych (dimery i polimery), tworząc teaflawiny (il. 10) i tearubiginy (il. 11). Utlenianie katechin i tworzenie teaflawin może rozpocząć się już w momencie wędnięcia liści i postępować podczas ich zwijania. Jednak większość tych związków powstaje



Il. 9. Najważniejsze katechiny zawarte w liściach herbaty

podczas utleniania [27]. Powstałe teaflawiny są dimerycznymi flawonoidami o barwie od żółtej do czerwonej, a ich obecność przyczynia się do powstania charakterystycznego koloru i smaku czarnej herbaty oraz niektórych herbat typu ulung. Do grupy tych związków zaliczane są: teaflawina, 3-galusan teaflawiny, 3'-galusan teaflawiny i 3,3'-digalusan teaflawiny [23], które tworzą się z odpowiednich prekursorów katechinowych (tabela 2).



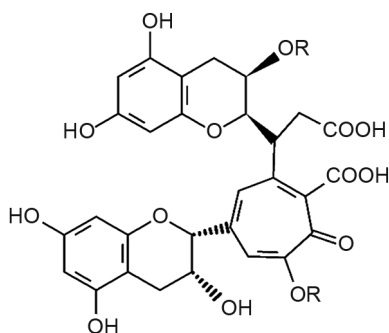
teaflawina: $R_1 = R_2 = H$

3-galusan teaflawiny: $R_1 =$ reszta kwasu galusowego, $R_2 = H$

3'-galusan teaflawiny: $R_1 = H$, $R_2 =$ reszta kwasu galusowego

3,3'-digalusan teaflawiny: $R_1 = R_2 =$ reszta kwasu galusowego

Il. 10. Struktura chemiczna teaflawin zawartych w liściach czarnej herbaty



R – reszta kwasu galusowego

Il. 11. Struktura chemiczna tearubiginy zawartej w liściach czarnej herbaty

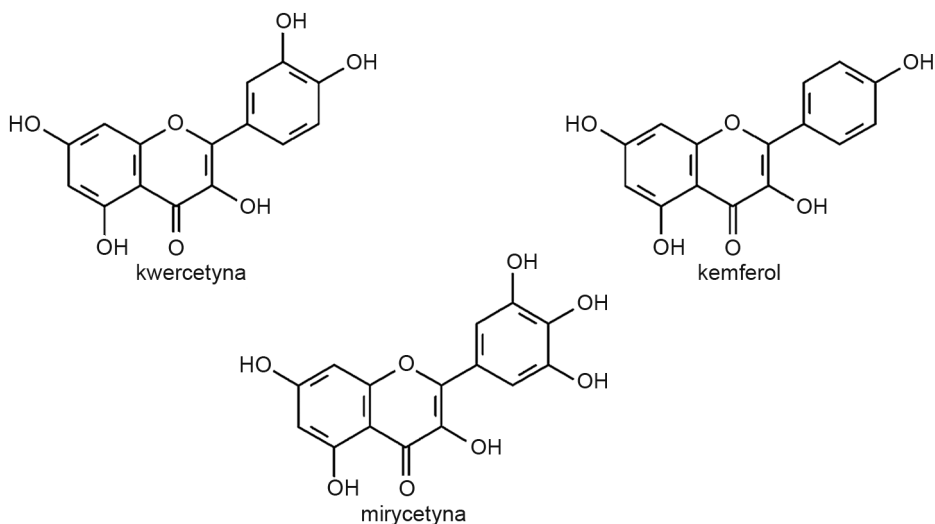
Tabela 2

Prekursory głównych teaflawin [29]

Prekursor A	Prekursor B	Produkt
epikatechina	epigallokatechina	teaflawina
epikatechina	galusan epigallokatechiny	3-galusan teaflawiny
galusan epikatechiny	epigallokatechina	3'-galusan teaflawiny
galusan epikatechiny	galusan epigallokatechiny	3,3'-digalusan teaflawiny

W przypadku całkowitego utleniania może utlenić się ponad 75% katechin zawartych w liściach herbaty. Jak wspomniano powyżej, produktami tego procesu są głównie teaflawiny. Jednakże stężenie tych związków w czarnej herbacie nie jest wysokie. Jest to prawdopodobnie spowodowane utlenianiem teaflawin, co prowadzi do powstania tearubigin, związków o barwach od czerwonej do brązowej [27]. W wyniku procesu utleniania otrzymuje się zatem mieszaninę zarówno teaflawin, jak i tearubigin, które są odpowiedzialne za kolor sporządzanego napoju herbacianego. W związku z tym proces fermentacji można kontrolować poprzez monitorowanie profilu zawartości teaflawin oraz czasu potrzebnego do wytworzenia ich maksymalnej ilości [28].

Równie istotnymi składnikami należącymi do flawonoidów są flawonole. Do najważniejszych przedstawicieli tej grupy należą: kwercetyna, kemferol i mirycetyna (il. 12). Stanowią one 2–3% rozpuszczalnych w wodzie składników zawartych w liściach herbaty. Wymienione zarówno w formie wolnej, jak również w postaci różnego rodzaju glikozydów [23]. Podobnie jak flawanole mają one właściwości przeciwutleniające oraz dodatkowo zmniejszają ryzyko choroby naczyńniowej [22].



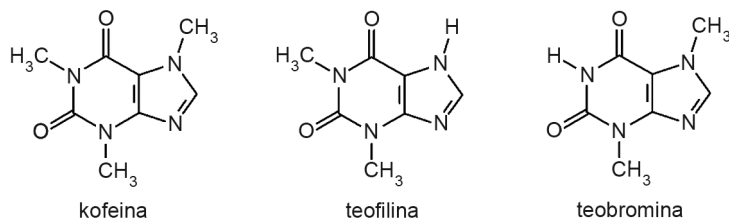
Il. 12. Główne flawonole zawarte w liściach herbaty

Drugą najważniejszą frakcją zawartą w liściach herbaty są białka. Podczas procesu obróbki termicznej ulegają one denaturacji i ich zawartość w liściach herbaty po procesie obróbki jest niewielka. Związkami, które mają największy wpływ na jakość otrzymanej herbaty są enzymy. Spośród związków chemicznych należących do tej grupy najistotniejszą rolę odgrywa oksydaza polifenolowa. Pełni ona kluczową rolę w produkcji czarnej herbaty – katalizuje utlenianie katechin i prowadzi do powstawania barwników czarnej herbaty, a mianowicie teaflawiny i tearubiginy. Aktywność oksydazy polifenolowej w liściach herbaty jest inaktywowana podczas

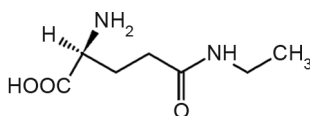
procesu gotowania na parze lub smażenia stosowanych w produkcji zielonej herbaty, a wzrasta podczas wędnięcia i oksydacji liści przy wytwarzaniu czarnej herbaty [30].

Ważnymi składnikami zawartymi w liściach herbaty są również metyloksantyny, czyli związki należące do grupy alkaloidów purynowych (il. 13). Są to: kofeina (około 3,5%), teobromina (0,15–0,2%) oraz teofilina (0,02–0,04%) [2].

Ważną grupą substancji zawartych w liściach herbaty są aminokwasy, wśród których najistotniejsza jest L-teanina, czyli kwas N-etylo-L-glutaminowy (il. 14).



Il. 13. Metyloksantyny zawarte w liściach herbaty



Il. 14. Wzór cząsteczki L-teaniny

Jest to unikalny aminokwas, ponieważ znajduje się tylko w jednej roślinie – w herbacie. Jego zawartość w suchej masie wynosi od 1 do 2%. Występuje tylko w postaci wolnej (niebiałkowej) i jest dominującym składnikiem frakcji aminokwasów w herbacie. Stanowi około 50% wszystkich wolnych aminokwasów [31]. Aminokwas ten jest syntetyzowany przy udziale syntetazy teaniny w korzeniu krzewu herbacianego i przenoszony do rozwijających się pędów i młodych liści, dlatego występuje w największym stężeniu w korzeniach rośliny. Teanina ma dwa enantiomery: L-teaninę i D-teaninę. Średni względny poziom D-teaniny wynosi około 1,85% całkowitej zawartości teaniny. Wartość ta zauważalnie zwiększa się w przypadku przechowywania w wysokiej temperaturze. W związku z tym zasugerowano, że stosunki enancjomeryczne w teaninie mogą być użyteczne jako wskaźnik do oceny długotrwałego przechowywania lub ewentualnie warunków jej transportu [32]. Teanina jest również prekursorem w procesie biosyntezy katechin w liściach herbaty. Wiadomo, że przemiana ta jest kontrolowana przez światło. Duże ilości teaniny gromadzą się w liściach herbaty i nie przekształcają się w katechiny, gdy roślina znajduje się w zacienionych miejscach. Gromadzenie teaniny w takich warunkach skutkuje niższym stężeniem katechin.

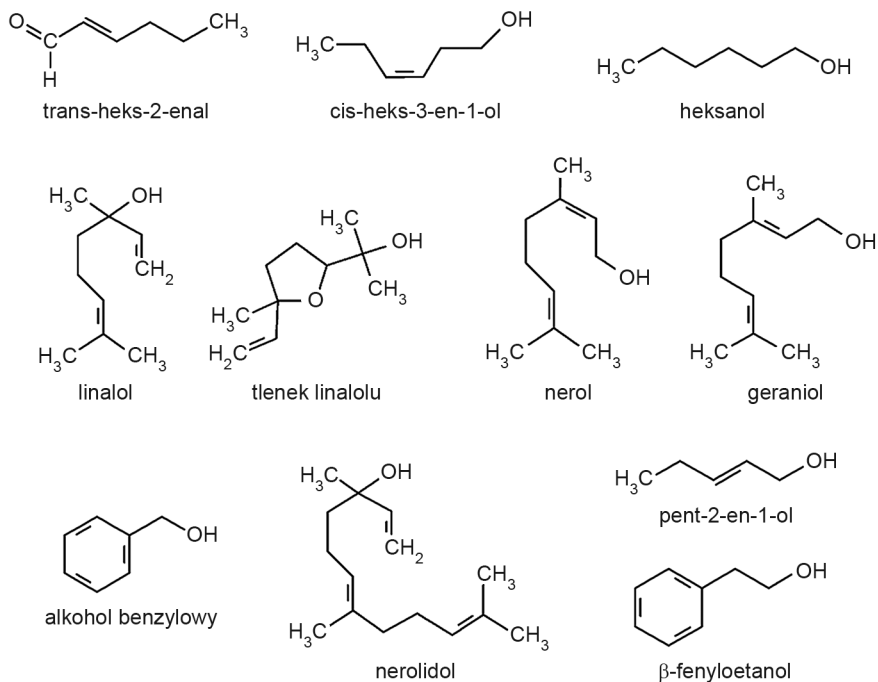
Wśród pierwiastków mineralnych w największej ilości występuje potas. Stanowi on 40% całkowitej zawartości pierwiastków mineralnych w masie świeżych liści herbaty. Są one także bogate we fluorki, a ponadto gromadzą glin i mangan.

Inne pierwiastki obecne w formie mineralnej to wapń, magnez, sód, fosfor i siarka. Do pierwiastków mniejszościowych należą: bor, bar, chrom, miedź, żelazo, molibden, nikiel, rubid, stront i cynk. Stwierdzono również obecność śladowych ilości pierwiastków takich jak: srebro, arsen, beryl, bizmut, kadm, cer, kobalt, cez, ind, lit, ołów, oraz pierwiastków ziem rzadkich, na przykład antymonu, seleniu, cyny, wanału i cyrkonu [33]. Zawartość pierwiastków mieści się w szerokim zakresie od 25 do 1000 $\mu\text{g/g}$ i zależy między innymi od warunków uprawy [15].

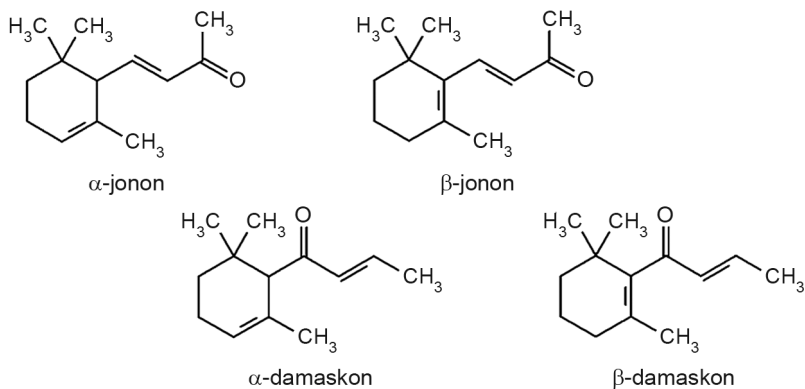
Liście herbaty zawierają również kwasy karboksylowe, głównie dikarboksylowe i trikarboksylowe. Są to kwasy: bursztynowy, szczawiowy, chinowy, jabłkowy i cytrynowy. Dodatkowo liście zawierają niewielkie ilości kwasów tłuszczowych. Niektóre z tych kwasów organicznych są składnikami aromatu herbaty. Nawet jeśli same nie są substancjami zapachowymi, to prawdopodobnie przekształcają się do składników aromatycznych poprzez utlenianie lub inne reakcje. Zawartość wolnych kwasów karboksylowych waha się w szerokim zakresie od 0,5 do 2% suchej masy liści herbaty. Najwyższe zawartości procentowe we frakcji kwasów organicznych notowane są dla kwasów chinowego i szczawiowego.

Głównymi barwnikami obecnymi w świeżych liściach herbaty są chlorofile i karotenoidy. Całkowita zawartość chlorofilu w liściach herbaty wynosi około 0,2–0,6% suchej masy, natomiast stosunek zawartości chlorofilu A do chlorofilu B to 2:1. Zawartość chlorofilu ulega zmniejszeniu w przypadku produkcji czarnej herbaty. Degradacja chlorofilu, w wyniku której tworzą się nowe związki, ma miejsce w procesie utleniania. Powstałe produkty degradacji przyczyniają się do charakterystycznego, ciemnego zabarwienia czarnej herbaty. Podobnie jak chlorofil, również związki karotenowe wpływają na jakość czarnej herbaty. Są one bowiem prekursorami aromatu tej odmiany herbaty. Wiele badań wykazało, że karoteny obecne w liściach herbaty podczas ich przetwarzania ulegają degradacji w granicach od 47 do 70%. W wyniku degradacji termicznej tworzą się różne związki zapachowe, jak na przykład β -jonon [34].

W liściach znajdują się również składniki lotne. Można je zaliczyć do dwóch grup. Pierwszą grupę stanowią związki chemiczne powstałe w liściach herbaty w wyniku procesów biochemicznych. Są to głównie alkohole takiej jak: trans-pent-2-en-1-ol, n-heksanol, cis-heks-3-en-1-ol, 2-heks-2-en-1-ol, linalol i jego tlenki, nerol, geraniol, alkohol benzylowy, β -fenyloetanol oraz nerolidol. Ponadto stwierdzono również obecność trans-heks-2-enalu (il. 15). Substancje zapachowe obecne pierwotnie w liściach herbaty mogą ulegać różnym reakcjom enzymatycznym w trakcie przetwarzania produktu, w wyniku czego ich zawartości ulegają zmianie [35]. Natomiast do drugiej grupy zaliczamy związki powstałe najczęściej w wyniku degradacji innych połączeń chemicznych. Jako przykład można podać przekształcenie β -karotenu do β -jononu, α -jononu, β -damaskonu i α -damaskonu (il. 16) [36].



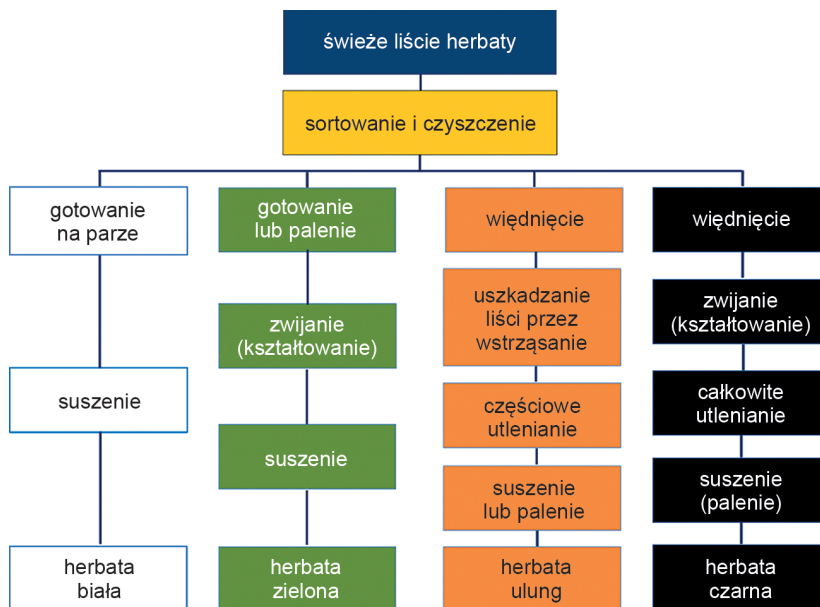
II. 15. Składniki lotne w liściach herbaty powstałe pierwotnie w procesach biochemicznych



II. 16. Składniki lotne w liściach herbaty powstałe w reakcjach degradacji β -karotenu

2.1.2. ETAPY PRODUKCJI RÓŻNYCH ODMIAN HERBATY

Liście herbaty należy poddać obróbce. Jest to proces wieloetapowy. Na liczbę realizowanych etapów wpływ ma rodzaj herbaty, jaki ma być otrzymany (biała, zielona, ulung czy też czarna). Na il. 17 zaprezentowano schemat przedstawiający etapy produkcji różnych odmian herbaty.



Il. 17. Etapy produkcji herbaty odmiany: białej, zielonej, ulung oraz czarnej¹

Pierwszym etapem produkcji jest zbiór liści herbaty. Odbywa się on najczęściej ręcznie, dwa razy w roku, wczesną wiosną i latem. Okres ten trwa od 7 do 14 dni.

W odróżnieniu od innych rodzajów herbaty biała odmiana wytwarzana jest z bardzo młodych liści lub pąków. Aby uzyskać optymalną jakość białej herbaty, konieczne jest delikatne skubanie pędów i liści, aby zminimalizować ich uszkodzenia [37]. Zbiór ma miejsce tylko raz w roku – wczesną wiosną. Dodatkowo podczas wzrostu pąki są zwykle osłonięte przed światłem słonecznym, co powoduje zmniejszenie ilości chlorofilu tworzącego się pod jego wpływem. Nadaje to młodym liściom biały wygląd [3]. Zbieranie liści herbaty jesienią lub zimą jest mniej powszechne (tylko w sprzyjającym klimacie). Niektóre plantacje realizują zbiory mechanicznie, jednakże ręczny zbiór umożliwia pozyskiwanie młodszych pędów liści lub tych o wysokiej zawartości kofeiny i przeciwutleniaczy.

W przypadku otrzymywania białej i zielonej herbaty, które należą do herbat nieoksydowanych, świeże liście natychmiast po zerwaniu są podgrzewane w celu dezaktywacji enzymu (oksydazy polifenolowej) [38]. W Japonii dezaktywacja enzymów jest zazwyczaj przeprowadzana poprzez gotowanie na parze w dużych obrotowych cylindrach przez 20–50 sekund. Po upływie tego czasu następuje skręcanie i suszenie, mające na celu uzyskanie pożądanego wyglądu oraz stopniowe zmniejszenie wilgotności do około 3%. Większość chińskiej zielonej herbaty jest produ-

¹ Celowo na ilustracji nie przedstawiono etapów produkcji czerwonej herbaty – jej udział w rynku jest stosunkowo niewielki i dodatkowo służy ona jedynie do przygotowania tradycyjnego naparu.

kowana poprzez szybkie smażenie na patelni lub prażenie, a następnie skręcanie i suszenie. W Indiach zielona herbata w stylu chińskim jest produkowana przy użyciu długich, obracających się, ogrzewanych cylindrów. Liście przebywają w nich od 7 do 10 minut [39]. Tak wyprodukowana herbata nazywana jest senchą i dzieli się na kilka kategorii jakościowych. Bez etapu podgrzewania enzym zmienia składniki zawarte w liściach (na przykład katechiny). Gotowanie na parze lub smażenie pozwala zachować smak herbaty oraz funkcje katechin. Eliminuje także zapach typowy dla zielonych liści i generuje ten charakterystyczny dla białej lub zielonej herbaty [3]. Dodatkowo przed suszeniem liście służące do otrzymania zielonej herbaty są ręcznie zwijane. Herbata musi zostać wysuszona, aby usunąć resztki wilgoci i stworzyć stabilny produkt. Etap ten stosowany jest do wszystkich rodzajów herbaty z wyjątkiem czarnej. Jest on czasami nazywany zabiciem zieleni, ale w rzeczywistości służy zachowaniu zielonego koloru, który pozostaje w liściu w tym momencie produkcji. Proces suszenia musi być również bardzo delikatny, aby uniknąć wprowadzania jakichkolwiek zmian smakowych. Na przykład biała herbata jest tradycyjnie suszona na słońcu.

Odmienne do liści przeznaczonych na białą i zieloną herbatę postępuje się z tymi, z których otrzymywane są herbaty ulung i czarna. W tym celu zebrane liście poddaje się procesowi wędnięcia, w czasie którego zachodzą zmiany biochemiczne i fizjologiczne. Efektem tych zmian jest zmiękczenie liści i usunięcie z nich nadmiaru wody. Zebrane liście herbaty zwykle zawierają od 74 do 83% wody, po wędnięciu wartość ta obniża się do około 70%. Po obniżeniu zawartości wody w liściach herbaty stają się one wiotkie, co ułatwia ich skręcanie i zwijanie. W procesie wędnięcia następuje wzrost zawartości aminokwasów, węglowodanów i kofeiny. Osiągana jest również maksymalna aktywność oksydazy polifenolowej z jednoczesnym rozkładem chlorofilu. Wędnięcie jest bardzo delikatnym procesem w przetwarzaniu herbaty. Ponieważ zawartość wody w liściach różni się w zależności od pory roku, należy ustawić odpowiednie poziomy wędnięcia, aby zapewnić produkcję herbaty o wysokiej jakości. Liście rozkłada się cienkimi warstwami (0,3–0,7 kg/m²) na tacach w przewiewnych pomieszczeniach. Czas trwania procesu wędnięcia wynosi od 16 do 20 godzin i zależy od stanu liści i ostatecznej jakości herbaty. Bardzo często wdmuchiwane jest gorące powietrze pod tacki z rozłożonymi liśćmi w celu przyspieszenia procesu odparowania. Procedura wędnięcia może być realizowana przez krótki okres (12 godzin) w niskiej temperaturze (10–15°C), co umożliwi otrzymanie aromatycznej herbaty. Dłuższy czas trwania procesu (20–30 godzin) prowadzonego w wyższej temperaturze (25–30°C) daje dobry kolor liści herbaty, jednak ma negatywny wpływ na ich właściwości chemiczne i smakowe [40, 41].

W kolejnym etapie liście przygotowywane są do procesu oksydacji. W przypadku herbaty ulung liście celowo się uszkadza (kaleczy). Można to zrealizować przez wstrząsanie lub walcowanie. W trakcie walcowania rozrywane są ściany komórkowe liści. Kiedy ściany komórkowe popękają, związki chemiczne w nich zawarte

wchodzą w kontakt z tlenem. Proces ten skutkuje produkcją ważnych składników, które decydują o smaku herbaty. Uszkodzenie liści jest najbardziej wymagającą częścią produkcji.

Liście przeznaczone do wytwarzania czarnej herbaty są zwijane i kształtowane. Ma to na celu częściowe rozbicie ścian komórkowych, co przyspiesza proces oksydacji. W przeszłości liście herbaty były ręcznie zwijane w pęczki (wówczas liście skręcają się i rozpadają na kawałki) i w niektórych miejscach nadal się to praktykuje. Obecnie częściej jednak zwija się wilgotne liście za pomocą maszyny do rolowania (walcowania), tworząc w ten sposób pomarszczone paski. Następnie formuje się z nich różne kształty: spirale, granulki, kulki, stożki i inne. Proces oksydacji zachodzi bez udziału jakichkolwiek wprowadzonych dodatkowo składników i jest katalizowany przez enzym zawarty w liściach herbaty, zwany oksydazą polifenolową. Często towarzyszy mu reakcja polimeryzacji [42]. W trakcie procesu monomeryczne flawonoidy (na przykład katechiny) są utleniane do polimerycznych teaflawin i tearubigin [43]. Czas jego trwania waha się od 45 minut do 3 godzin. Zwinięte wcześniej zielone liście rozkładane są w cienkich warstwach o grubości 5–8 cm na podłodze pomieszczenia, w którym prowadzony jest proces utleniania, lub na tacach znajdujących się na stojakach. Temperatura w pomieszczeniu waha się między 24 a 27°C i jest regulowana przez zastosowanie nawilżaczy lub chłodnego powietrza. Wilgotność powietrza utrzymuje się na poziomie 95–98%. Kolor liści zmienia się od zielonego po miedzianoczerwony. Stopień utlenienia można kontrolować na dwa sposoby. Pierwszym jest stosunek zawartości teaflawiny i tearubigin, który w idealnych warunkach wynosi 1:10. Natomiast drugim jest zawartość taniny, która podczas opisywanego procesu zmniejsza się z 20 do 10–12%. Procesowi temu towarzyszy rozkład chlorofilu. Podczas utleniania liście herbaty pozostawia się w przewiewnym pomieszczeniu, w którym stają się ciemniejsze. Tworzą się nowe związki determinujące różne rodzaje herbat (zróżnicowane pod względem smaku, mocy i koloru) [3, 40, 44].

Ostatnim etapem w procesie otrzymywania herbat ulung i czarnej jest suszenie/palenie. Ma ono na celu powolne zahamowanie procesu utleniania. Suszenia na ciepło usuwa wilgoć z liści herbaty i karmelizuje cukry, co powoduje powstanie nowych związków odpowiedzialnych za smak i zapach charakterystyczny dla konkretnej odmiany herbaty. Dawniej liście herbaty były suszone nad ogniem, ale od końca XIX wieku ogrzewanie płomieniem zostało zastąpione przepływem gorącego powietrza.

W nowoczesnych urządzeniach suszących liście herbaty są podawane od góry do dużej komory, natomiast gorące powietrze jest wdmuchiwane do jej dna.

Etapem, który nie jest związany w sposób bezpośredni z obróbką liści herbaty, a ma znaczący wpływ na jakość produktu końcowego, jest blending, czyli tworzenie różnego rodzaju mieszanek. Jest to najbardziej popularne zjawisko w przypadku czarnych herbat. Po zakupie herbaty na aukcji producenci przygotowują swoje

własne, specjalne mieszanki sprzedawane na rynku detalicznym pod własną marką. Prawie wszystkie dostępne na rynku czarne herbaty składają się z mieszaniny różnych rodzajów liści herbat. W jednym popularnym zestawieniu może znaleźć się do 20 lub 30 różnych herbat. Jest to czasem konieczne, aby móc zagwarantować spójność (smak, zapach, jakość i cenę) każdej marki gotowego produktu. W niektórych przypadkach do herbat dodaje się kwiaty lub olejki aromatyczne, aby nadać im odpowiednie cechy [32].

2.1.3. CHARAKTERYSTYKA RÓŻNYCH ODMIAN HERBATY

Na podstawie stopni oksydacji herbatę można podzielić na trzy główne typy: nieutleniona (herbata biała i zielona), częściowo utleniona (herbata ulung) i całkowicie utleniona (czarna herbata) [45].

2.1.3.1. CHARAKTERYSTYKA BIAŁEJ HERBATY

Biała herbata (napój) powstała w prowincji Fujian w Chinach. Uprawy białej herbaty znajdują się głównie w Chinach, Indiach oraz na Sri Lance. Autentyczna biała herbata jest produkowana na bardzo ograniczoną skalę. Ten rodzaj nie jest tak popularny jak herbata czarna czy zielona. Napar z białej herbaty ma zazwyczaj bardzo blady kolor [37]. Ten rodzaj herbaty jest bogaty w aminokwasy i ma „chłodny” charakter, dzięki czemu może być ona stosowana do chłodzenia i detoksykacji organizmu. Starożytni Chińczycy używali białej herbaty do zwalczania stanów zapalnych, regulacji potliwości i wilgotności ciała w lecie, a także leczenia chorób i dolegliwości, takich jak ból zęba, wysoka gorączka i odra [46]. Biała herbata pomaga także w utracie masy ciała. Jest w stanie zwiększyć tempo metabolizmu, ponieważ zawiera więcej przeciwutleniaczy niż jakikolwiek inny dostępny rodzaj tego naparu [29]. Działa korzystniej niż zielona herbata. Zmniejsza również stężenie złego cholesterolu we krwi, a zwiększa poziom dobrego. Umożliwiają to obecne w liściach białej herbaty katechiny, które są naturalnymi przeciwutleniaczami. Katechiny również obniżają ciśnienia krwi. Następuje to w wyniku jej rozrzedzenia i poprawy funkcji tętnic, co przyczynia się do utrzymania zdrowego stanu serca [47]. Biała herbata ma mnóstwo przeciwutleniaczy, które pomagają wzmocnić układ odpornościowy i zapobiegać wnikaniu do organizmu bakterii i wirusów [48]. Prowadzi to do mniejszego występowania zakażeń i poprawia ogólny stan zdrowia. Spożywanie opisywanej herbaty zmniejsza szanse na przeziębienie lub grypę [47].

Picie białej herbaty może mieć profilaktyczny wpływ w początkowej fazie cukrzycy. Obecne w niej polifenole i estry mogą promować syntezę insuliny, dzięki temu zmniejszać poziom cukru we krwi. Picie białej herbaty w dłuższej perspektywie pomaga skutecznie kontrolować wydzielanie insuliny, opóźniać wchłanianie glukozy w jelitach i rozkład nadmiaru cukru we krwi [3, 46]. Stosowana jest w celu

zmniejszenia stresu oksydacyjnego i w leczeniu otyłości [49]. Głównym składnikiem aktywnym liści herbaty białej jest galusan epigallokatechiny (EGCG). Ta odmiana charakteryzuje się również niższą zawartością kofeiny w porównaniu do zielonej herbaty [50].

Przeciwutleniacze obecne w liściach białej herbaty działają korzystnie na skórę, zwiększając jej elastyczność, a ponadto łagodzą stany zapalne w organizmie i reumatoidalne zapalenie stawów [51].

Wymagania dotyczące właściwości fizykochemicznych oraz składu białej herbaty zostały zawarte w normie ISO12591:2013 [52].

2.1.3.2. CHARAKTERYSTYKA ZIELONEJ HERBATY

Zielona herbata, podobnie jak biała, zaliczana jest do herbat nieutlenionych. Jako napój zaczęto ją spożywać w III wieku n.e. w Chinach. Do Japonii dotarła między 729 a 800 rokiem n.e. Jest szczególnie popularna w Azji Wschodniej, a konkretnie w Japonii i Chinach [5]. 20% produkowanej na świecie herbaty stanowi odmiana zielona.

Obróbka wstępna liści herbaty w procesie otrzymywania zielonej odmiany powoduje, że zawiera ona więcej składników aktywnych w porównaniu do innych typów [26]. Niestety zbiór musi odbyć się w odpowiednim czasie. Ewentualne opóźnienia pogarszają jakość otrzymanych liści, co wpływa negatywnie na późniejszą cenę [53].

Liście herbaty zielonej mają wiele zastosowań prozdrowotnych, które obejmują profilaktykę: układu krążenia, przeciwmiażdżycową, przeciwzapalną, przeciwartretyczną, antybakteryjną, przeciwutleniającą, przeciwwirusową oraz neuroprotekcijną (neuroregeneracyjną) [54–56]. Spożywanie zielonej herbaty zapobiega wielu różnym rodzajom nowotworów, np. jamy ustnej, płuc, przewodu pokarmowego i gruczołów sutkowych [57, 58]. Napoje otrzymane z liście zielonej herbaty regulują przemiany metaboliczne, wpływając korzystnie na leczenie otyłości, między innymi poprzez kontrolowanie masy ciała i tkanki tłuszczowej [59]. Prozdrowotny wpływ liści herbaty wynika z obecności wielu składników aktywnych w nich zawartych. Substancje znajdujące się w liściach nie ulegają utlenianiu. W związku z tym zawierają one najwięcej przeciwutleniaczy i najmniejszą ilość kofeiny w porównaniu z innymi typami herbaty. Jedna filiżanka zielonej herbaty zawiera około 15–50 mg kofeiny. Ta herbata ma jasnożółty lub zielony kolor i delikatny, słodkawy smak [18, 51].

W liściach tego rodzaju herbaty stwierdzono obecność około 4000 różnych związków chemicznych. Są to głównie polifenole, kofeina, minerały i śladowe ilości witamin, aminokwasy oraz węglowodany [60, 61].

Najcenniejszymi składnikami zielonej herbaty z medycznego punktu widzenia są polifenole, wśród których największą grupę stanowią flawonoidy. Natomiast najważniejszymi związkami należącymi do flawonoidów są katechiny. Mogą one stanowić nawet 80–90% frakcji flawonoidów i około 40% rozpuszczalnych w wodzie związków

stałych zawartych w liściach zielonej herbaty [62]. Ze względu na jej minimalne przetwarzanie zawartość katechin w suchej masie liści wynosi 30–40% [5]. Na stężenie katechin w herbacie wpływa przede wszystkim miejsce jej uprawy. Polifenole szybko się utleniają pod wpływem enzymu oksydazy polifenolowej. Dlatego liście zielonej herbaty zawierają więcej katechin w porównaniu do liści czarnej herbaty, w których stwierdzono natomiast większe stężenie tanin [63]. Czterema najważniejszymi katechinami zawartymi w liściach zielonej herbaty są: epikatechina (7%), epigallokatechina (19%), galusan epikatechiny (14%) oraz galusan epigallokatechiny (59%) [62].

Wymagania dotyczące właściwości fizykochemicznych oraz składu herbaty zielonej zawarto w normie ISO 11287:2011 [64].

2.1.3.3. CHARAKTERYSTYKA CZARNEJ HERBATY

Czarna herbata jest w pełni sfermentowaną odmianą herbaty i należy do najczęściej spożywanym. Głównym jej producentem są Indie. Jest spożywana przede wszystkim w krajach takich jak Chiny, Japonia, Indie oraz w części państw Afryki Północnej i na Bliskim Wschodzie. Herbata czarna stanowi 80% światowej produkcji wszystkich rodzajów i odmian herbaty [18, 65].

W jej składzie chemicznym występują związki polifenolowe (monomeryczne, dimeryczne i oligomeryczne), aminokwasy (w tym L-teanina), metyloksantyny, węglowodany, białka i minerały. Czarna herbata jest również uważana za dietetyczne źródło antyoksydacyjnych składników odżywczych, takich jak: karotenoidy, tokoferole, chrom, mangan, selen, cynk oraz niektórych związków fitochemicznych, wpływających korzystnie na organizm [66]. Składniki zawarte w liściach czarnej herbaty mają właściwości: przeciwtleniające, przeciwzakrzepowe, przeciwnowotworowe, przeciwzapalne i przeciwcukrzycowe. Zapobiegają one również próchnicy zębów, chorobom układu krążenia, poprawiają nastrój i sprawność umysłową [67]. Spożywanie czarnej herbaty zapobiega także uszkodzeniom oksydacyjnym, chorobom sercowo-naczyniowym oraz zaburzeniom w składzie mikroflory jelitowej [68].

Wymagania i specyfikację dotyczącą czarnej herbaty zawarto w normie ISO 3720:2011 [69].

2.1.3.4. CHARAKTERYSTYKA HERBATY ULUNG

Herbata ulung należy do grupy herbat poddanych oksydacji. Jest to produkt częściowo utleniony (w zakresie od 10 do 80%) [70]. Jest to tradycyjna herbata, szczególnie popularna w południowych Chinach. Jej spożycie, podobnie jak w przypadku herbaty zielonej, jest ograniczone do południowo-wschodniej Azji i Tajwanu. Tylko 2% produkowanej na świecie herbaty stanowi odmiana ulung [65, 71]. Jej skład jest pośredni między herbatą zieloną a czarną, ponieważ zawiera zarówno katechiny, jak i teaflawiny oraz czasami tearubiginy. W porównaniu z zieloną herbatą

ulung zawiera około 50% galusanu epigallokatechiny (EGCG) i dwukrotnie więcej spolimeryzowanych polifenoli. Do największej grupy polimerów powstałych w trakcie oksydacji należą procyanidyny. Są one skondensowanymi formami katechiny [72].

Herbata ulung jest słodsza i mniej cierpka w smaku w porównaniu do zielonej [65].

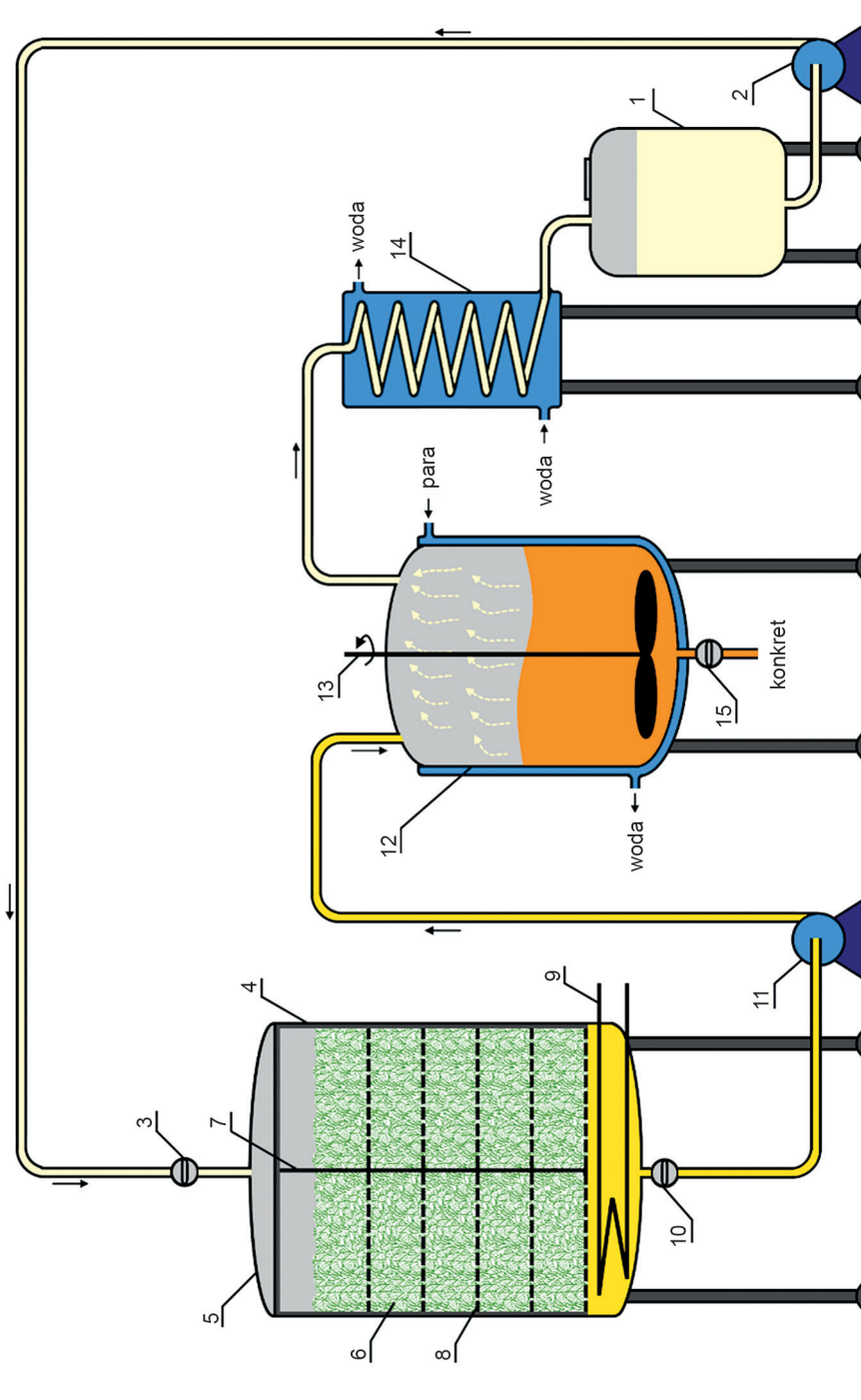
Opisywany rodzaj ma właściwości przeciwskurczowe, które pomagają złagodzić kłopoty z trawieniem. Herbata ulung odgrywa znaczącą rolę w walce z otyłością. Redukcja masy ciała następuje poprzez zwiększenie wydatku energetycznego i hamowanie wchłaniania składników odżywczych [71]. Jest pomocna w chorobach układu krążenia, kontrolowaniu cukrzycy, ochronie kości i zębów.

2.1.4. ABSOLUTY LIŚCI HERBATY

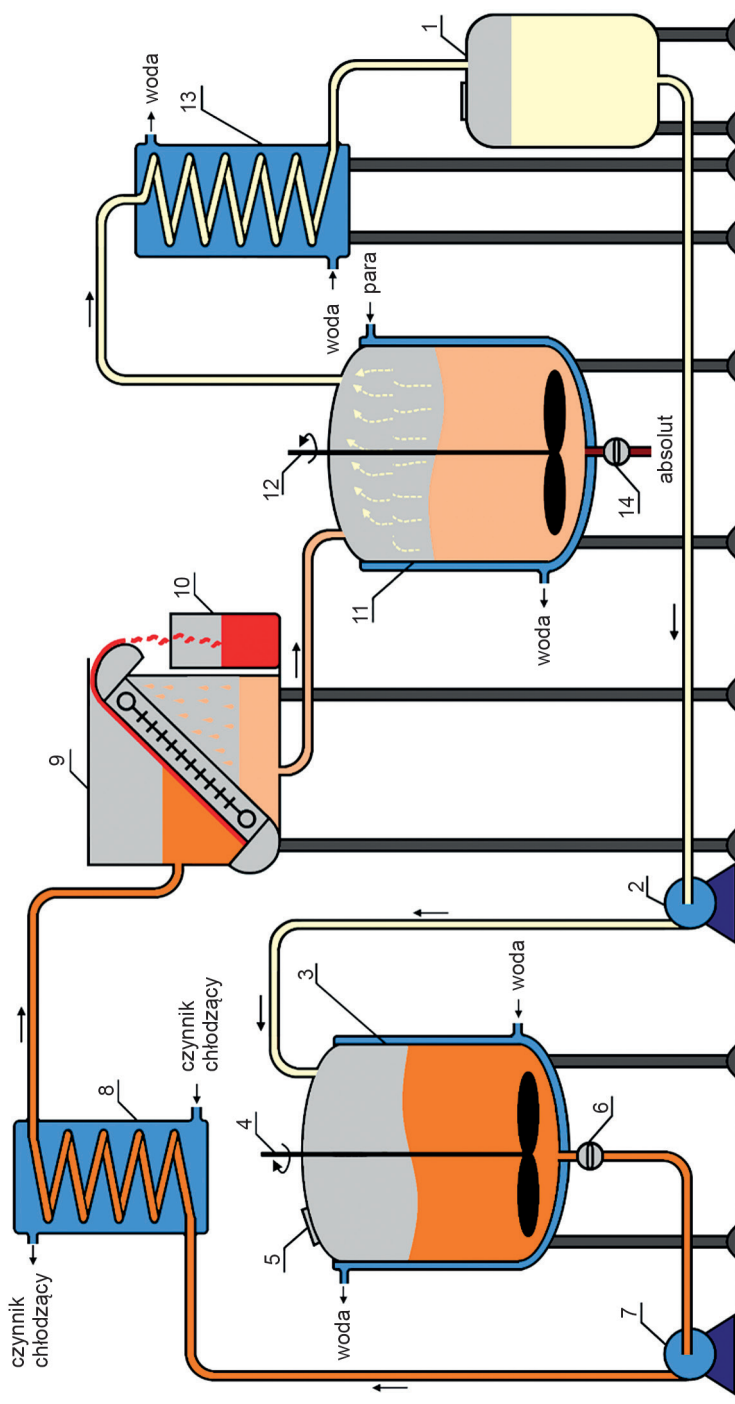
Absolutem nazywa się produkt uzyskiwany przez ekstrakcję etanolem z konkretnego kwiatowej, żywicy lub ekstraktu otrzymanego w warunkach nadkrytycznych. Powstały roztwór etanolowy jest zazwyczaj chłodzony i filtrowany w celu wyeliminowania substancji woskowych. Etanol następnie zostaje usunięty przez destylację [73].

Absoluty wytwarzane są jedynie z liści zielonej i białej herbaty. Najpopularniejszy jest absolut odmiany zielonej. Największymi jego producentami są Indie, Chiny oraz Francja. W przypadku ostatniego z wymienionych krajów absolut ten otrzymywany jest na podstawie konkretnego pochodzącego z Chin. Absolut pozyskiwany jest w procesie ekstrakcji liści zielonej herbaty z zastosowaniem lotnych rozpuszczalników. W pierwszym etapie pozyskuje się konkret, w procesie ekstrakcji liści zielonej herbaty z zastosowaniem lotnego niepolarnego rozpuszczalnika, którym najczęściej jest n-heksan. Przykładowy schemat prowadzenia tego procesu przedstawiono na il. 18 [73]. W zbiorniku (1) znajduje się n-heksan, który tłoczony jest pompą (2) poprzez zawór (3) do ekstraktora (4). Ekstraktor posiada usuwalną pokrywę (5), która umożliwia załadunek świeżych i rozładunek zużytych liści herbaty (6). W centralnej części aparatu ekstrakcyjnego znajduje się pręt (7), na którym umieszczane są perforowane blachy (8). Ich zadaniem jest podzielenie surowca na warstwy o mniejszej grubości. Zbiornik gromadzący ekstrakt jest ogrzewany grzałką (9). Po zakończeniu procesu otwiera się zawór spustowy (10) i powstały ekstrakt przy użyciu pompy (11) przesłany zostaje rurami do mieszalnika (12) wyposażonego w płaszcz grzewczy i mieszadło (13). Zawartość aparatu jest podgrzewana i mieszana. Oddestylowywany z roztworu rozpuszczalnik po skropleniu w chłodnicy (14) powraca do zbiornika (1). Płynna pozostałość podestylacyjna (konkret) po otwarciu zaworu (15) usuwana jest ze zbiornika.

W drugim etapie otrzymany konkret poddawany jest procesowi ekstrakcji z zastosowaniem etanolu jako rozpuszczalnika. Na il. 19 zaprezentowano przykładowy schemat instalacji do otrzymywania absolutu z konkretnego [73].



Il. 18. Schemat instalacji do otrzymywania konkrety z materiału roślinnego: 1 - zbiornik rozpuszczalnika, 2, 11 - pompa, 3, 10, 15 - zawory, 4 - ekstraktor, 5 - usuwalna pokrywa, 6 - liście herbaty, 7 - pręt, 8 - perforowane blachy, 9 - grzałka, 12 - mieszalnik z płaszczem grzewczym, 13 - mieszadło, 14 - chłodnica



Il. 19. Schemat instalacji do otrzymywania absolutu liści zielonej herbaty z konkrety: 1 – zbiornik etanolu, 2, 6 – pompy, 3, 11 – mieszalnik z płaszczem grzewczym, 4, 12 – mieszadło, 5 – włącz do załadunku konkrety do mieszalnika, 7, 14 – zawory spustowe, 8, 13 – chłodnice, 9 – filtr rotacyjny, 10 – zbiornik substancji woskowych i żywicznych

W zbiorniku (1) znajduje się etanol. Pompą (2) jest on tłoczony do ogrzewanego mieszalnika (3) wyposażonego w mieszadło (4) oraz wąż (5) do wprowadzania konkretnego. Po podgrzaniu zawartości zbiornika otwierany jest zawór spustowy (6) i ciepły roztwór pompą (7) kierowany jest rurami do chłodnicy (8). W trakcie ochładzania do temperatury poniżej 0°C wytrącają się substancje woskowe i żywiczne. Powstała mieszanina wprowadzana jest do chłodzonego filtra rotacyjnego (9) w celu oddzielenia wytrąconych substancji od etanolowego roztworu związków aromatycznych. Woski i żywice magazynowane są w zbiorniku (10), a otrzymany roztwór alkoholowy przesyłany jest rurami do mieszalnika (11) wyposażonego w płaszcz grzewczy i mieszadło (12). Podobnie jak w przypadku pozyskiwania konkretnego zawartość aparatu jest podgrzewana i mieszana. Z roztworu oddestylowywany jest rozpuszczalnik, który po skropleniu w chłodnicy (13) zostaje zawrócony do zbiornika etanolu (1). Ciepły absolut pozostały w mieszalniku jest z niego usuwany poprzez otwarcie zaworu spustowego (14).

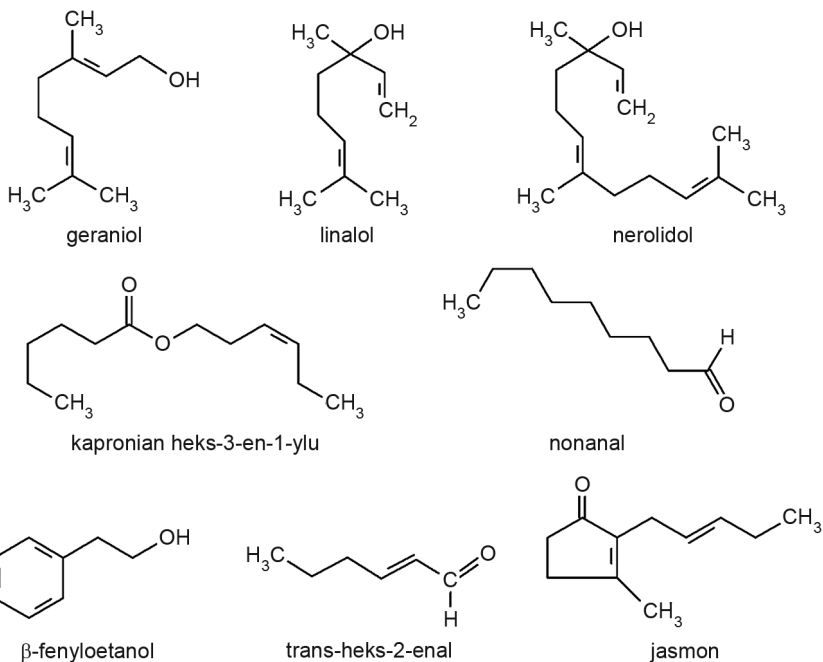
Otrzymany absolut zielonej herbaty ma słodki herbaciany zapach z nutami drzewnymi i garbowanej skóry. Zapach ten zaliczany jest do nuty środkowej górnej (nuta serca głowy).

Głównymi składnikami absolutu zielonej herbaty są: geraniol, linalol, nerolidol, kapronian heks-3-en-1-ylu, nonanal, β -fenyloetanol (alkohol różany), trans-heks-2-enal (aldehyd liściowy) oraz jasmon (il. 20). Przykładowy chromatogram absolutu z liści zielonej herbaty w zakresie występowania najważniejszych związków odpowiedzialnych za zapach przedstawiono na il. 21. Jak można zaobserwować, składnikiem występującym w największych ilościach jest alkohol benzyloowy. Jego zawartość w analizowanym absolutie zielonej herbaty w tym przypadku wynosi około 9%. Innymi związkami, których obecność potwierdzono w stężeniach niewiele niższych od wspomnianego powyżej alkoholu, są: β -fenyloetanol (alkohol różany), linalol oraz geraniol. Ich stężenia osiągają wartości niewiele wyższe od 7%. Ponadto w analizowanym absolutie spośród substancji odpowiedzialnych za jego zapach można również wyróżnić cis-heks-3-en-1-ol (tak zwany alkohol liściowy) oraz jasmon. Zawartości powyższych związków w analizowanej próbce osiągają wartości odpowiednio około 4% i niewiele powyżej 1,5%.

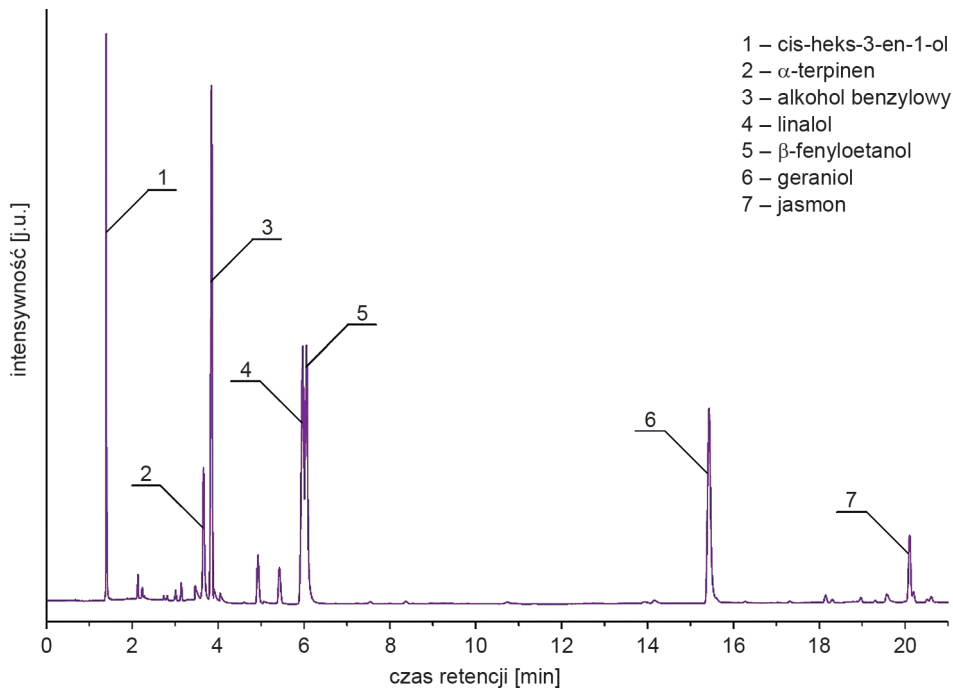
Omawiany absolut miesza się z wieloma olejkami eterycznymi, co umożliwia tworzenie różnorodnych kompozycji zapachowych. Wśród olejków eterycznych można wymienić: cytrusowe, anyżowy (z anyżu gwiaździstego), różany, z kwiatów pomarańczy, nerolowy, z gałki muszkatołowej, z bylicy, z arniki, z szałwii muszkatołowej, palmarozowy oraz ylang-ylang.

Absolut zielonej herbaty znajduje zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i chemii gospodarczej oraz w aromaterapii. Jest on składnikiem: kremów, wyrobów perfumeryjnych, a także odświeżaczy powietrza.

W przypadku wyrobów perfumeryjnych absolut zielonej herbaty jest składnikiem nut słodko-zielonych w niektórych kwiatowych perfumach. Nuty kwiatowe



II. 20. Absolut zielonej herbaty



II. 21. Przykładowy chromatogram absolutu z liści zielonej herbaty

obejmują przede wszystkim: jaśmin, kwiat pomarańczy, gardenię oraz frezję. Absolut ten jest również używany w kompozycjach, które nie mają nic wspólnego z zapachami kwiatowymi. Są to najczęściej wyroby perfumeryjne z wiodącymi nutami drzewnymi lub aldehydowymi. Wśród produktów kosmetycznych należących do tej grupy można wymienić: Absolute Green Tea (Locherber Milano), Absolute Green Tea (Vivasan), Green Tea Tropical (Elizabeth Arden), L'Île au Thé (Annick Goutal) oraz Eau Parfumee au The Vert Extreme Bvlgari (Bvlgari).

Należy pamiętać, że absolut zielonej herbaty zawiera w swoim składzie związki uznane za potencjalne alergeny. Wśród nich można wymienić chociażby geraniol i trans-heks-2-enal. Na podstawie przeglądu wszystkich dostępnych danych dla absolutu liści herbaty Panel Ekspertów ds. Bezpieczeństwa Związków Zapachowych stworzył zalecenia dotyczące limitów dla 12 różnych kategorii produktów. Są to dopuszczalne bezpieczne poziomy zastosowania wyżej wymienionego absolutu w różnych kategoriach produktów (tabela 3). Informacje te zawarte są w najnowszym standardzie IFRA przygotowanym dla tego absolutu zgodnie z 49 poprawką do kodeksu postępowania [73].

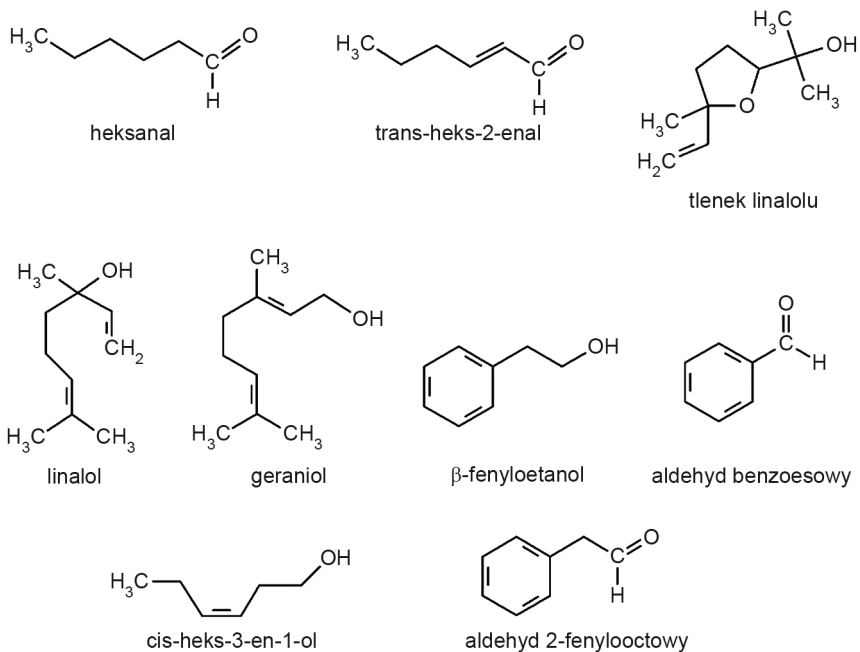
Tabela 3

Maksymalne zawartości absolutu z liści zielonej herbaty w produkcie końcowym zgodnie z wytycznymi IFRA [73]

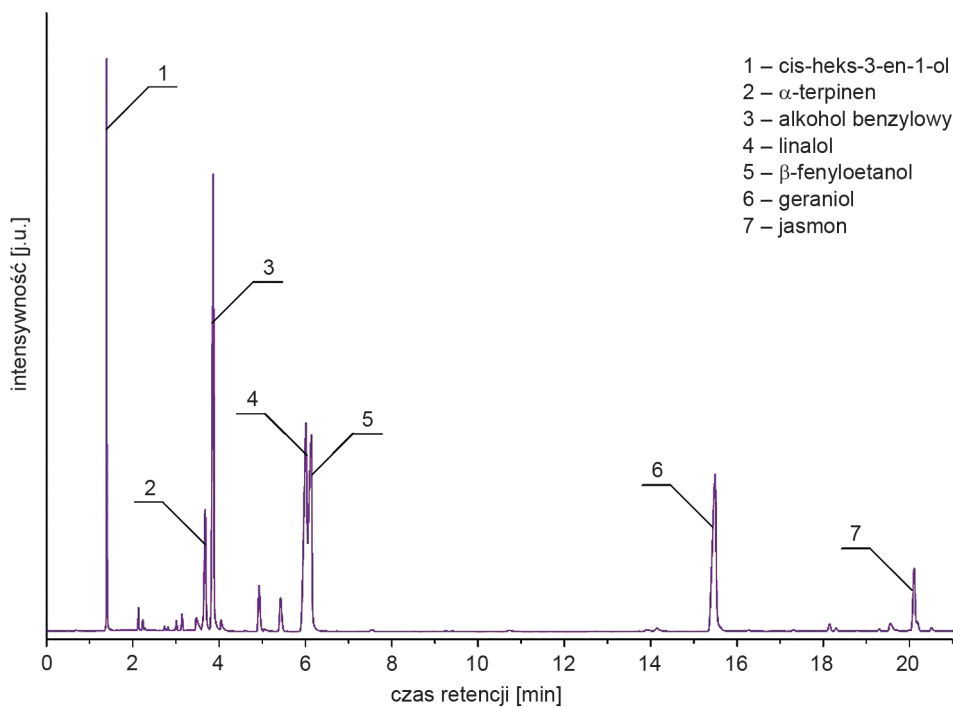
Kategoria produktu	Zawartość w produkcie	Kategoria produktu	Zawartość w produkcie
Kategoria 1	0,037%	Kategoria 7A	0,42%
Kategoria 2	0,011%	Kategoria 7B	0,42%
Kategoria 3	0,22%	Kategoria 8	0,022%
Kategoria 4	0,21%	Kategoria 9	0,4%
Kategoria 5A	0,054%	Kategoria 10A	1,4%
Kategoria 5B	0,052%	Kategoria 10B	1,4%
Kategoria 5C	0,052%	Kategoria 11A	0,8%
Kategoria 5D	0,052%	Kategoria 11B	0,8%
Kategoria 6	0,12%	Kategoria 12	bez ograniczeń

Opisywany absolut stosuje się także od dawna w aromaterapii. Podczas II wojny światowej żołnierze używali go do leczenia tropikalnych infekcji i zainfekowanych ran. Działa bardzo dobrze również na trądzik, starzenie się, przebarwienia i inne choroby skóry.

Mniej popularny w porównaniu z tym otrzymywanym z liści zielonej herbaty jest absolut z liści białej herbaty. Absolut białej herbaty otrzymywany jest w procesie ekstrakcji dokładnie w ten sam sposób przedstawiony powyżej absolut pozyskiwany z liści zielonej herbaty. Ma on lekko słodki herbaciany zapach, który zaliczany jest również do nuty środkowej górnej (nuta serca głowy).



II. 22. Wybrane składniki absolutu z liści białej herbaty



II. 23. Przykładowy chromatogram absolutu z liści białej herbaty

W składzie omawianego absolutu występują związki, które można znaleźć również w absolicie zielonej herbaty. Różnica polega na tym, że inne substancje są składnikami dominującymi. Głównymi związkami zapachowymi występującymi w tym absolicie, są między innymi: heksanal, trans-heks-2-enal, tlenek linalolu, linalol, geraniol, β -fenyloetanol, aldehyd benzoesowy, cis-heks-3-en-1-ol oraz aldehyd 2-fenylooctowy (il. 22) [73].

Przykładowy chromatogram absolutu z liści białej herbaty w zakresie występowania najważniejszych związków odpowiedzialnych za zapach przedstawiono na il. 23.

Porównując skład omawianego absolutu z tym pozyskanym z liści zielonej herbaty, nie stwierdzono znaczących różnic w stężeniach analizowanych związków. Zawartości tych substancji były, w każdym przypadku, wyższe tylko o około 1%, co można raczej przypisać dokładności analizy chromatograficznej.

Absolut białej herbaty tworzy kompozycje zapachowe między innymi z olejkami cytrusowymi, olejkiem z szalwii muszkatołowej i palmarozowym, a także z absolutem z liści fiołka. Znajduje on zastosowanie w wyrobach perfumeryjnych, świecach zapachowych, kadzidełkach oraz odświeżaczach powietrza i mydłach.

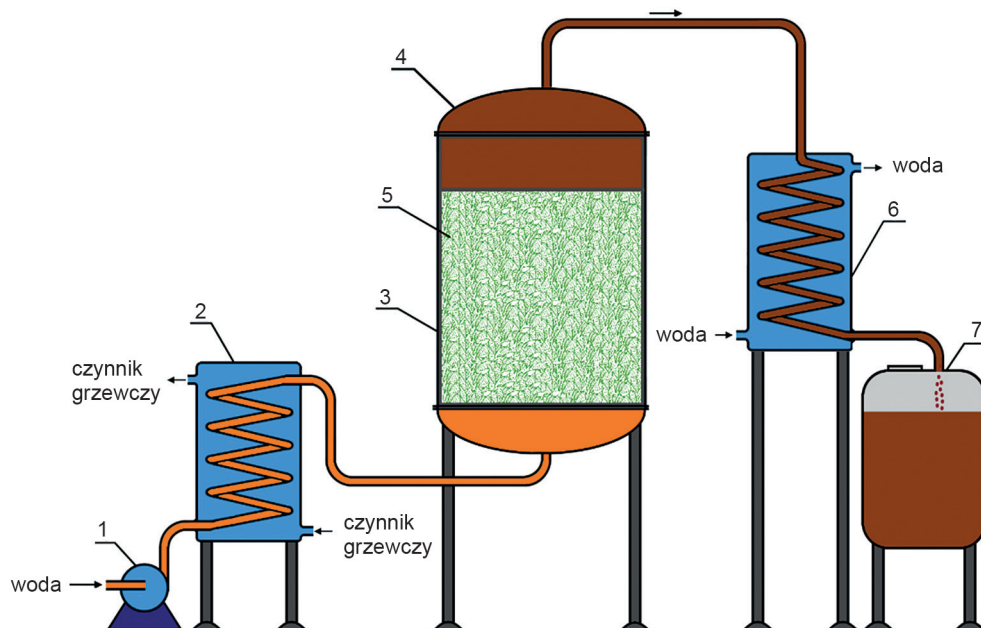
2.1.5. EKSTRAKT Z LIŚCI HERBATY ZIELONEJ

Ekstrakt jest produktem otrzymanym poprzez obróbkę surowca naturalnego jednym lub kilkoma rozpuszczalnikami. Przykładem są ekstrakty z kawy i herbaty. Uzyskany roztwór musi być schłodzony i przefiltrowany. Rozpuszczalniki są następnie całkowicie lub częściowo usuwane [73]. Ekstrakty herbaciane otrzymywane są z prawie każdej odmiany herbaty. W 2021 roku na całym świecie sprzedano powyższych produktów za kwotę prawie 3,5 mld dolarów. Do najpopularniejszych zaliczany jest ekstrakt z liści zielonej herbaty, którego udział w rynku wynosi ponad 80%. W 2021 roku wartość sprzedaży wynosiła około 2,9 mld dolarów, natomiast, jak przedstawiają różnego rodzaju prognozy, w 2029 roku wartość ta przekroczy 5 mld dolarów. Rynek ekstraktu z zielonej herbaty napędzany jest przez zmiany w preferencjach konsumentów. Coraz większą popularnością, cieszą się lokalne, tradycyjne potrawy i naturalne składniki. Ekstrakt z liści zielonej herbaty jest szeroko stosowany w leczeniu zaburzeń wynikających z nieprawidłowego stylu życia, w tym cukrzycy i raka, a także w zapobieganiu chorobom neurologicznym, takim jak choroba Parkinsona i choroba Alzheimera. Dodatkowo na większy popyt wpływają także wzrost poziomu dochodów konsumentów i ich coraz większa świadomość dotycząca zdrowego trybu życia oraz liczby pacjentów z chorobami przetyku i serca [74].

Jak wspomniano powyżej, najpopularniejszym ekstraktem jest ten pozyskiwany z liści zielonej herbaty. Jest on wytwarzany w procesie ekstrakcji z zastosowaniem wody lub wodnych roztworów alkoholu etylowego. W tym przypadku nie znajduje zastosowania ekstrakcja z użyciem ditlenku węgla ze względu na trudności w otrzymaniu właściwego składu, co jest szczególnie ważne w przypadku

produktów kosmetycznych. Obecnie na popularności zyskuje metoda bez udziału rozpuszczalników organicznych, oparta na wodzie. Pozwala na delikatne usuwanie bioaktywnych substancji zawartych w roślinach za pomocą wody pod ciśnieniem i w kontrolowanej temperaturze [75]. Na il. 24 zaprezentowano schemat instalacji umożliwiającej otrzymanie ekstraktu z liści zielonej herbaty z zastosowaniem wody jako rozpuszczalnika.

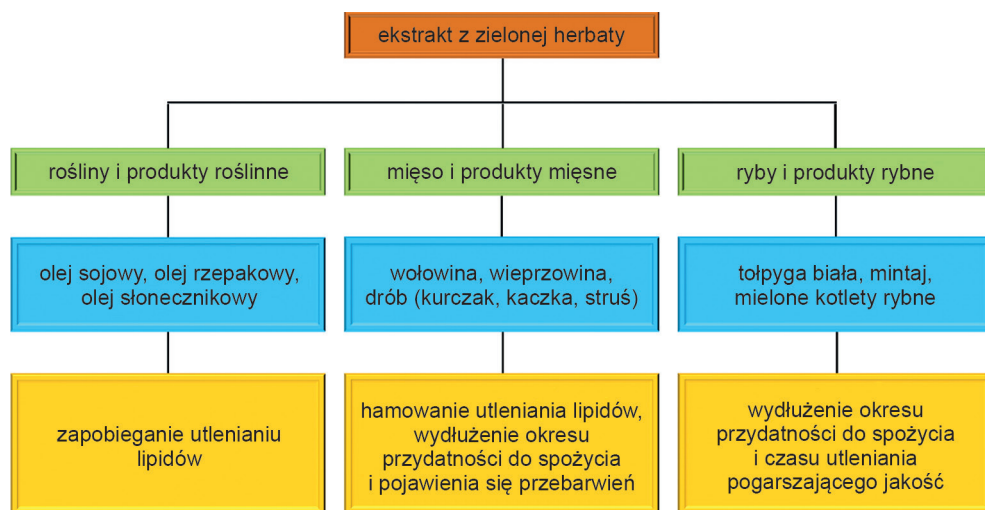
Surowiec dostarczany do ekstrakcji w pierwszej kolejności jest suszony, aby dezaktywować enzymy odpowiedzialne za utlenianie polifenoli zawartych w liściach zielonej herbaty. W trakcie suszenia wilgotność liści spada do około 20%. Woda dejonizowana tłoczona jest za pomocą pompy (1) do podgrzewacza (2), gdzie ogrzewana jest do temperatury około 75°C. Następnie podgrzaną wprowadza się do dolnej części ekstraktora (3) wyposażonego w usuwalną pokrywę (4), umożliwiającą wymianę surowca. Warstwa wysuszonych liści zielonej herbaty (5) umiejscowiona zostaje pomiędzy dwiema perforowanymi blachami, które ułatwiają przesuwanie się surowca w aparacie ekstrakcyjnym. Proces ekstrakcji prowadzony jest w temperaturze 75°C przez około 2 min. Stosunek masowy przepływającej przez ekstraktor wody do surowca wynosi 30. Następnie powstały ekstrakt odprowadzany jest do wymiennika ciepła (6), gdzie ulega ochłodzeniu, a następnie do zbiornika (7). Końcowy etap to usunięcie wody i otrzymanie suchego ekstraktu [76].



Il. 24. Schemat instalacji do otrzymywania ekstraktu z liści zielonej herbaty: 1 – pompa, 2 – podgrzewacz, 3 – ekstraktor, 4 – usuwalna pokrywa, 5 – warstwa liści zielonej herbaty, 6 – chłodnica, 7 – zbiornik wodnego roztworu ekstraktu

Otrzymany ekstrakt z zielonej herbaty jest drobnym, żółtobrazowym proszkiem. Ma on łagodny zapach, charakterystyczny dla zielonej herbaty. Jest on doskonałym źródłem przeciwutleniaczy, które mają szereg korzyści zdrowotnych oraz szerokie zastosowanie. Najskuteczniejszym przeciwutleniaczem zawartym w ekstrakcie z liści zielonej herbaty jest galusan epigallokatechiny (EGCG). Stężenia składników w ekstraktach suszonej zielonej herbaty różnią się znacznie, w zależności od materiału źródłowego i procedury ekstrakcji (na przykład rozpuszczalnik ekstrakcyjny). W liściach zielonej herbaty zawartość tego związku wynosi około 60% natomiast w ekstrakcie dochodzić może do 95%.

Otrzymany ekstrakt znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym i kosmetycznym. Dodawany jest do żywności w celu zwiększenia przyswajania lub regulacji koloru, aromatu i smaku. Dotyczy to głównie: napojów stałych (do parzenia) i płynnych (butelkowanych) oraz suplementów diety. Znajduje także zastosowanie jako przeciwutleniacz w wyrobach spożywczych, zarówno pochodzenia zwierzęcego, jak i roślinnego (il. 25) [77, 78]. Utlenianie lipidów skraca okres przydatności do spożycia, zmniejsza jakość i wartość odżywczą produktów.



Il. 25. Zastosowanie ekstraktu z zielonej herbaty jako konserwantu do produktów spożywczych

Polifenole z liści herbaty są dobrze znane ze swoich właściwości przeciwutleniających. Przypisuje się to przede wszystkim połączeniu grup fenolowych i pierścieni aromatycznych. W przemyśle spożywczym, aby zapobiec utlenianiu lipidów, najczęściej stosuje się syntetyczne przeciwutleniacze jako konserwanty, takie jak: butylohydroksytoluen (BHT), butylohydroksyanizol (BHA) lub tert-butylohydrochinon (TBHQ). Są one stosowane ze względu na to, że są niedrogie i efektywne. Niestety syntetyczne przeciwutleniacze są wysoce toksyczne w wyższych stężeniach. Natomiast naturalne przeciwutleniacze (katechiny) są odpowiednie do zapobiegania

utlenianiu lipidów. W szczególności EGCG jest bardziej skuteczny w hamowaniu utleniania lipidów niż α -tokoferol i BHA [79].

W 2015 roku dwa państwa członkowskie Unii Europejskiej (Dania i Szwecja) oraz Norwegia przedstawiły badania wskazujące na to, że ekstrakt z zielonej herbaty zawierający galusan epigallokatechiny stosowany w suplementach diety może być niebezpieczny dla zdrowia (działanie hepatotoksyczne) [80].

W 2018 roku przeprowadzono na zlecenie Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) badania, które wykazały, że spożywanie zielonej herbaty jest uznawane za bezpieczne, zgodnie z tak zwaną zasadą domniemania bezpieczeństwa. Założono, że dzienne spożycie ekstraktu w formie napojów herbacianych nie wynosi więcej niż 300 mg. Ponadto udowodniono, że spożycie ilości większej niż 800 mg prowadzi do poważnych uszkodzeń wątroby. Ograniczenia te dotyczą nie tylko suplementów diety (w produktach do odchudzania). Produkty zawierające EGCG będą mogły zawierać maksymalnie 800 mg w jednej porcji (na przykład w jednej tabletki). W oznakowaniu będzie trzeba podać informację o zawartości katechin i porcji EGCG w przeliczeniu na porcję produktu, a także podać stosowne ostrzeżenia. Zaproponowane zmiany zostaną opublikowane w nowelizacji Rozporządzenia (WE) NR 1925/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 2006 roku w sprawie dodawania do żywności witamin i składników mineralnych oraz niektórych innych substancji. Obecnie projekt zmian jest na etapie konsultacji [80–82].

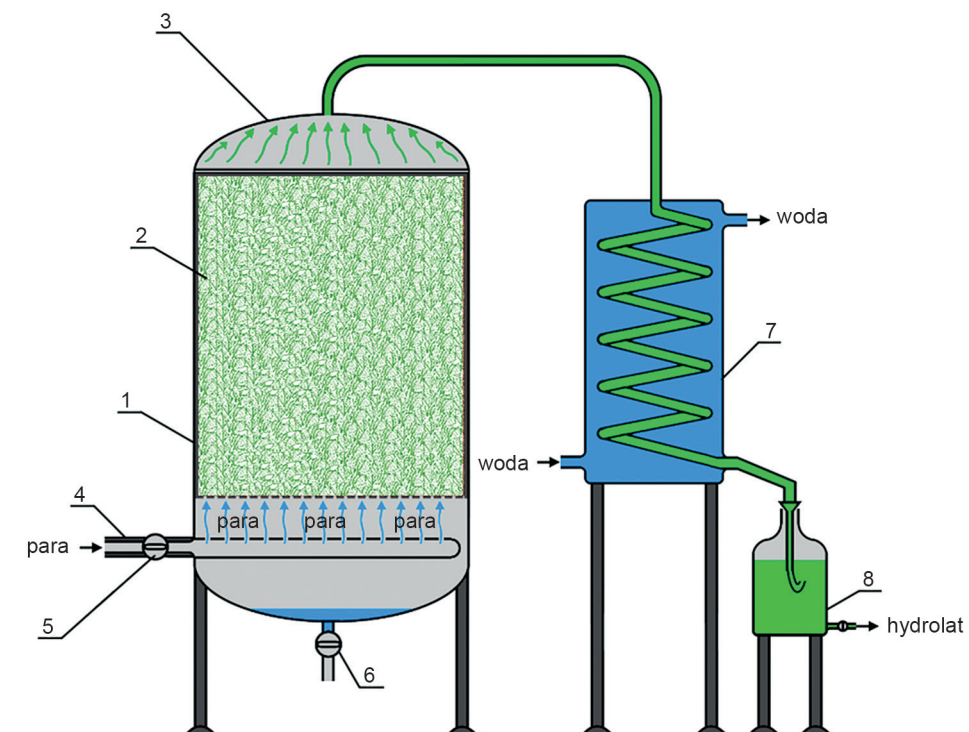
Również pacjenci przyjmujący niektóre leki, na przykład klozapinę, digoksynę i warfarynę, powinni unikać spożywania ekstraktów z zielonej herbaty oraz suplementów diety zawierających galusan epigallokatechiny ze względu na interakcje z zazywanymi preparatami farmaceutycznymi [83].

W przemyśle kosmetycznym ekstrakt z liści zielonej herbaty znajduje zastosowanie w różnych typach kosmetyków, szczególnie do pielęgnacji skóry. Jest idealnym składnikiem produktów do pielęgnacji każdego rodzaju skóry. Jego szerokie zastosowanie wynika z obecności wielu różnych składników aktywnych. Wśród różnych produktów i wyrobów kosmetycznych można wymienić preparaty: przeciwstarzeniowe, antycellulitowe, przeciwzmarszczkowe, przeciwtrądzikowe, tonizujące, do higieny intymnej, po opalaniu, łagodzące podrażnienia, do pielęgnacji cery naczynkowej oraz włosów tłustych, przetłuszczających się i skłonnych do łupieżu [84, 85].

2.1.6. HYDROLAT Z LIŚCI HERBATY ZIELONEJ

Jak wiadomo hydrolaty czy też inaczej wody aromatyczne są produktami powstającymi podczas różnych sposobów realizacji destylacji z parą wodną w wyniku rozpuszczenia w wodzie części olejku eterycznego lub też niektórych jego składników. Najpopularniejszym przykładem jest woda różana wytwarzana w procesie hydrodestylacji kwiatów róży, najczęściej damasceńskiej. W tym przypadku w największej ilości występuje w niej β -fenyloetanol zwany inaczej alkoholem różanym, który

jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie. W przypadku niskiej wydajności pozyskiwania olejku eterycznego na drodze różnych odmian destylacji z parą wodną zdarzają się sytuacje, kiedy całość substancji lotnych rozpuszczonych jest w wodzie. Taka sytuacja występuje w przypadku destylacji liści zielonej herbaty. Wydajność pozyskiwania olejku eterycznego wynosi tylko około 0,01%. W związku z tym substancje zapachowe zawarte w tej roślinie otrzymywane są w procesach ekstrakcyjnych [86–90]. Schemat instalacji do przeprowadzenia takiego procesu zaprezentowano na il. 26 [89].



Il. 26. Schemat otrzymywania hydrolatu z liści zielonej herbaty: 1 – aparat destylacyjny, 2 – kosz z materiałem roślinnym, 3 – usuwalna pokrywa, 4 – kołnierz izolacyjny, 5 – zawór dozujący, 6 – zawór spustowy, 7 – chłodnica, 8 – odbieralnik

Głównym elementem jest destylator (1), w którym umieszczono kosz zawierający materiał roślinny (2). Destylator wyposażony jest w usuwalną pokrywę (3). Para wodna produkowana jest w kotle parowym, a następnie wdmuchiwana przez rurę do aparatu destylacyjnego. Aby uniknąć kondensacji pary podczas transportowania jej do destylatora, rurę doprowadzającą wyposażono w płaszcz grzewczy (4). Ilość pary dostarczana do destylacji regulowana jest za pomocą zaworu dozującego (5). W dolnej części destylatora znajduje się zawór spustowy (6), umożliwiający odprowadzenie skondensowanej pary wodnej. Para niesie ze sobą lotne składniki

i wraz z nimi przechodzi przez układ chłodnicy (7). Przekształca on opary w hydrolat będący mieszaniną wody, przeciwutleniaczy i olejku eterycznego zbieranych w odbieralniku (8).

Otrzymany hydrolat z liści zielonej herbaty ma działanie oczyszczające, odświeżające, nawilżające, relaksujące oraz łagodzące. Jest to idealny produkt do pielęgnacji każdego rodzaju skóry, zawiera przeciwutleniacze i olejki eteryczne. Wpływa na ochronę skóry przed działaniem promieni słonecznych. Zachowuje jej zdrowy wygląd i elastyczność. Wśród różnych produktów kosmetycznych, w skład których wchodzi hydrolat, można wymienić takie jak: kremy, toniki, olejki aromatyczne, odżywki do włosów, wyroby perfumeryjne, preparaty do higieny intymnej.

2.1.7. HERBATA ROZPUSZCZALNA

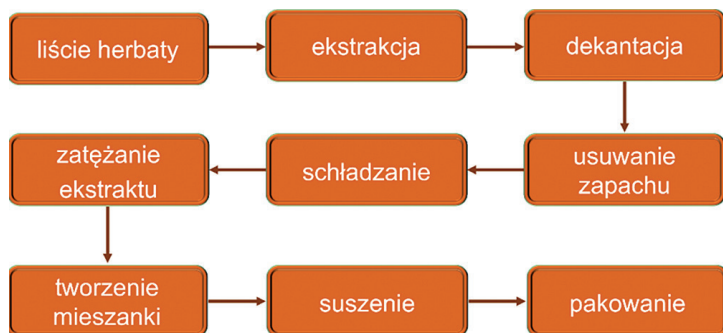
Herbata rozpuszczalna, zwana również natychmiastową, błyskawiczną (instant) lub w proszku, otrzymywana jest poprzez odwodnienie naparu z różnych rodzajów herbaty. Różnica między różnymi herbatami typu instant opiera się na różnych metodach stosowanych do ich produkcji. Herbata rozpuszczalna jest suchym proszkiem, który ceni się za wygodę stosowania. Szczególnie jest to ważne w automatach vendingowych, które oferują różne rodzaje napojów, w tym także zimną oraz gorącą herbatę rozpuszczalną, zarówno zwykłą, jak i z dodatkiem aromatów. Herbata ta jest towarem o wartości dodanej i może być stosowana jako składnik napoju i innych form użytkowych produktów spożywczych. Produkt ten jest wysoce higroskopijny i dlatego wymaga odpowiedniego opakowania [91].

Herbata rozpuszczalna produkowana jest z liści herbaty czarnej, zielonej lub ulung. Na rynku dostępne są również bezkofeinowe herbaty instant, w których zawartość kofeiny nie przekracza 10 mg w 1 g produktu [92]. Kryteria wyboru surowca obejmują jego dostępność, metodę przetwarzania, rynek, na który herbata jest przeznaczona, i nałożone przy produkcji ograniczenia handlowe. W związku z tym do otrzymywania stosowane mogą być zarówno liście po oksydacji, jak i te zebrane po przycięciu plantacji herbaty, a także odpady herbaciane. W celu otrzymania wysokiej jakości herbaty rozpuszczalnej, podobnie jak w przypadku wytwarzania herbaty tradycyjnej, wymagana jest kontrola jakości surowca, wędnięcia, zniekształcenia liści do wielkości odpowiedniej do ekstrakcji oraz optymalnego czasu oksydacji [93]. Schemat otrzymywania herbaty rozpuszczalnej zaprezentowano na il. 27.

W pierwszym etapie surowiec poddawany jest procesowi ekstrakcji, w którym stosowana jest woda. Najczęściej jest to woda demineralizowana lub destylowana. Do procesu stosowane są różnego rodzaju ekstraktory, które mogą pracować współprądowo i przeciuprądowo, okresowo i w sposób ciągły, jednostopniowo i w sposób wielostopniowy oraz w niskiej i wysokiej temperaturze. Liście są mieszane z gorącą wodą w różnych proporcjach. Czas i temperatura ekstrakcji mogą być zróżnicowane zgodnie ze specyfikacją i normami jakościowymi określonymi dla końcowego

produktu [94]. Na przykład ekstrakcja na gorąco jest wskazana dla gorących napojów herbacianych, a ekstrakcja na zimno jest preferowana dla napojów typu *ice tea*.

Oprócz składników rozpuszczalnych, odpowiedzialnych za smak i zapach, ekstrakt zawiera również substancje nierozpuszczalne, które nie są pożądane w produkcie końcowym. Mają one bowiem negatywny wpływ na jego wygląd i dlatego muszą zostać usunięte przed dalszym przetwarzaniem. W tym celu wyekstrahowana zawiesina przechodzi przez dekantery działające w sposób ciągły, a następnie przez klaryfikator. Dekantery, działające z zastosowaniem siły odśrodkowej, służą do oddzielania dużych ilości nierozpuszczalnych składników liści herbaty od ekstraktów, zanim zostaną skierowane do klaryfikatorów.



Il. 27. Schemat otrzymywania herbaty rozpuszczalnej

Oczyszczony i sklarowany ekstrakt przechodzi następnie przez kolumny odpędowe do usuwania aromatu. Realizuje się to bezpośrednio po ekstrakcji, a przed koncentracją. Proces przeprowadza się z zastosowaniem pary wodnej lub gazu obojętnego. Substancje lotne są zateżniane w niskiej temperaturze i pod niskim ciśnieniem, tak aby po oddestylowaniu można je było ponownie dodać do produktu końcowego.

Ekstrakt nadal może zawierać substancje, które negatywnie będą wpływać na wygląd, ilość i jakość rozpuszczalnych w zimnej wodzie napojów herbacianych i herbat mrożonych. Odpowiedzialne za to są kompleksy typu kofeina-polifenol-białko. Po ochłodzeniu ekstraktu kompleksy te wyglądają jak śmietanka. Do ich usunięcia mogą być używane wirówki, filtry, membrany lub też metody chemiczne i enzymatyczne. Metody te umożliwiają eliminację nadmiaru tanin, zapobiegając późniejszemu tworzeniu wspomnianych kompleksów [95].

Następnie ekstrakt jest zagęszczany od poziomu 7–10% substancji stałych do poziomu 30%, najczęściej z zastosowaniem wyparek z opadającym filmem. Jest to kluczowy proces dla zachowania aromatu w zateżonym ekstrakcie. W celu osiągnięcia zawartości substancji stałych w ekstrakcie do pożądanych 30% dodaje się specjalne wypełniacze umożliwiające osiągnięcie tej wartości.

Uzyskany ekstrakt miesza się z substancjami aromatycznymi usuniętymi przed zateżeniem. Mieszanie koncentratu herbaty z aromatem przywraca bogaty smak herbaty [40].

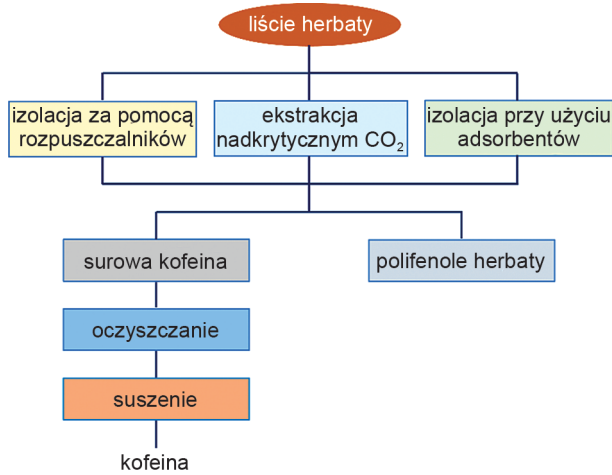
Koncentrat bogaty w aromaty jest następnie suszony rozpyłowo lub próżniowo na półkach, ewentualnie poddawany liofilizacji. Dwie ostatnie metody nie są powszechnie stosowane ze względu na wysokie koszty energii i niższą wydajność. Przeważa zatem suszenie rozpyłowe w wysokich suszarkach typu wieżowego, wyposażonych w rozpylacze typu ciśnieniowego (forma puchu) lub dyszowego (forma proszku). W celu ograniczenia strat przede wszystkim aromatu przed suszeniem dodawane są środki spieniające (ditlenek węgla lub węglan amonu), zwiększające gęstość nasypow, oraz środki przeciwbrylające – ze względu na higroskopijność powstałego produktu [91].

2.1.8. HERBATA BEZKOFEINOWA

Herbata bezkofeinowa została wprowadzona na rynek produktów spożywczych w Stanach Zjednoczonych w 1983 roku. Od pojawienia się na rynku stała się bardzo popularna. Do tej pory jest to jeden z największych rynków zbytu. Na kontynencie europejskim herbata bezkofeinowa pojawiła się w pierwszej kolejności na Wyspach Brytyjskich, gdzie aż do 1988 roku jej sprzedaż była ograniczona tylko do sklepów ze zdrową żywnością. W 1989 roku firma Lyons wprowadziła na rynek opakowanie 125 g herbaty bezkofeinowej, czym zrewolucjonizowała gospodarkę. Idąc w jej ślady, w grudniu 1989 roku firma Earl Grey również wprowadziła do swojej oferty bezkofeinową odmianę herbaty [96].

Stwierdzono, że nadmierne spożycie produktów zawierających kofeinę powoduje uzależnienie, niepokój, bezsenność, zaburzenia żołądkowo-jelitowe, wzrost ciśnienia krwi, wpływa na zdrowie układu oddechowego i rozrodczego [41]. Kofeina jest spożywana w różnych formach, zarówno naturalnych, jak i syntetycznych, poprzez żywność i napoje, takie jak kawa, herbata itp. Dlatego produkcja herbaty bezkofeinowej jest bardzo pożądana w celu regulacji poziomu spożycia kofeiny. Jest ona wytwarzana przez usunięcie 60–90% kofeiny zawartej pierwotnie w liściach. Metody dekofeinizacji herbaty można podzielić na trzy grupy: izolację kofeiny realizowaną za pomocą rozpuszczalników, zarówno organicznych, jak i wody, przy użyciu ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych oraz z zastosowaniem różnego rodzaju sorbentów (il. 28) [97].

W przemyśle realizuje się dwie pierwsze metody, które są identyczne z metodami stosowanymi do usuwania kofeiny z ziaren kawy [96, 98–100]. W związku z tym zostaną one dokładnie omówione w rozdziale 2.2.5. poświęconym kawie bezkofeinowej.



Il. 28. Metody usuwania kofeiny z liści herbaty

2.2. KAWA

Kawa jest owocem drzewa należącego do kawowców. Jest to roślina z rodziny marzanowatych (*Rubiaceae*). Znanych jest około 70 różnych gatunków kawy. Najpopularniejsze są kawa arabska (*Coffea arabica*, L.) oraz kawa kongijska (*Coffea canephora* L.), zwana również robustą. Na mniejszą skalę (około 1–2% światowej produkcji) uprawiana jest również kawa liberyjska (*Coffea liberica*, Bull. ex Hiern). Słowo „kawa” pochodzi z arabskiego *kahwa* lub *kahwah* i oznacza napój robiony z roślin.

Podobnie jak w przypadku herbaty, kawa jako napój została odkryta dzięki przypadkowi. Jedną z najczęściej opowiadanych historii mówi o pasterzu kóz o imieniu Kaldi, który wypasając swoje kozy w górskich lasach dzisiejszej Etiopii, dostrzegł, że zwierzęta po spożyciu czerwonych owoców z pewnego krzewu były bardzo pobudzone. Kaldi zmartwił się i zaczął się obawiać, że jego kozy mogą zachorować po zjedzeniu czerwonych owoców. Kiedy jednak z ich zdrowiem wszystko było w porządku, sam spróbował dziwnych, czerwonych owoców. Natychmiast zauważył efekt. Poczł się energiczny i bardzo rozbudzony. Informacją o tym podzielił się z pewnym mnichem, który przygotował napar z zebranych owoców. W ten właśnie sposób, zgodnie z jedną z wielu historii, narodziła się kawa jako napój.

Drzewka kawowe pochodzą z Afryki, a dokładniej z etiopskiego regionu zwanego Kaffa. Około 575 roku n.e. z terenów dzisiejszej Etiopii roślina ta została wywieziona przez kupców arabskich na Półwysep Arabski, do Jemenu.

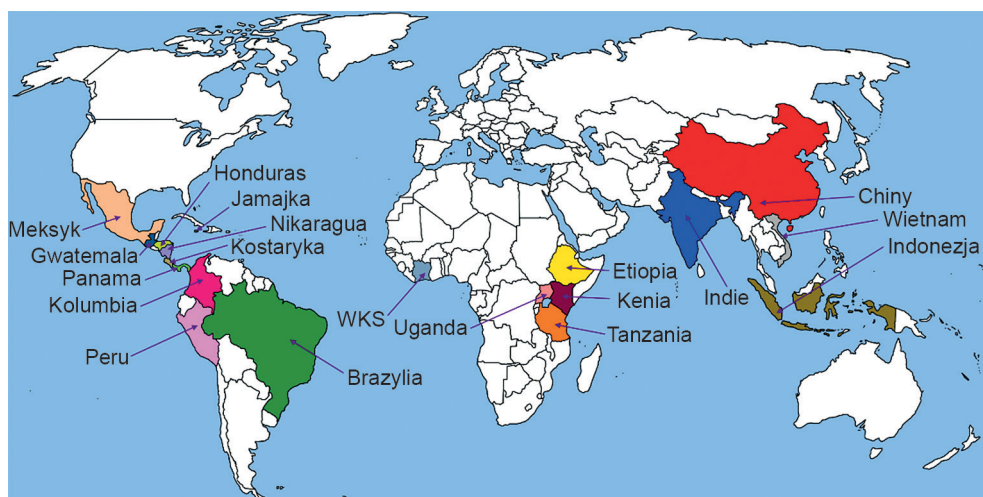
Do XVI wieku kawa stała się popularnym napojem w Egipcie, Syrii i Turcji [101]. W XVII wieku z Imperium Osmańskiego dotarła na kontynent europejski. W 1625 roku rozpoczęto sprzedaż kawy w Rzymie, a pierwsze kawiarnie w Europie

powstały w Wenecji w 1645 roku i w Oxfordzie w 1650 roku. Natomiast pierwsza kawiarnia na terenie obecnych Stanów Zjednoczonych została otwarta w Bostonie w 1689 roku [102].

Uprawa kawy została zapoczątkowana w latach 90. XVII wieku przez holenderską Kompanię Wschodnioindyjską na wyspie Jawie. Plantacja powstała dzięki nasionom pochodzącym z Jemenu. Z Jawy rośliny zostały zabrane do Amsterdamu w 1706 roku, gdzie zasadzono je w tamtejszym ogrodzie botanicznym. W 1713 roku rośliny zawieziono do Francji, skąd w 1720 roku trafiły do francuskiej kolonii Martyniki na Karaibach. W ciągu 30 lat plantacje kawy powstały na wszystkich wyspach Morza Karaibskiego. Dzięki Holendrom drzewka kawowe pojawiły się na terenie obecnego Surinamu, a następnie Gujany Francuskiej [102, 103].

Do Nowego Świata sadzonki kawy trafiły już w 1707 roku. Ważną datą w historii uprawy tej rośliny był 1727 rok, w którym to posadzono pierwsze sadzonki kawy w Brazylii. Kraj ten jest dominującym na świecie producentem kawy. Już na początku XX wieku Brazylia produkowała 97% kawy obecnej na rynkach światowych. To właśnie z terenów tego państwa pochodziły drzewka kawowe zasadzone w 1893 roku w Kenii i Tanzanii [104].

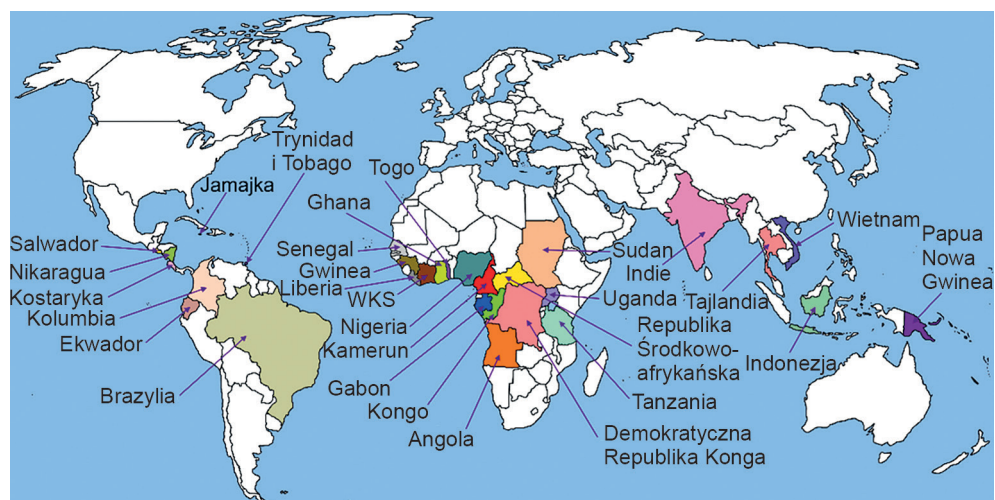
Kawa arabica wywodzi się z terenów Etiopii, Kenii i Sudanu. Obecnie występuje również na terenie: Meksyku, Gwatemali, Nikaragui, Hondurasu, Jamajki, Salwadoru, Portoryko, Kostaryki, Panamy, Ekwadoru, Kolumbii, Wenezueli, Brazylii, Peru, Boliwii, Kuby, Dominikany, Haiti, Trynidadu i Tobago, Indonezji (Borneo), Chin (części południowo-centralna, południowo-wschodnia i prowincja Hainan), Bangladeszu, Indii (Andamany), Mjanmy, Tajwanu, Rwandy, Tanzanii, Kongo, Gabonu (il. 29) [4].



Il. 29. Uprawy kawy arabici na świecie

Kawa robusta pojawiła się jako odmienny gatunek dopiero około 1895 roku. Jest ona rośliną endemiczną, pochodzącą z terenów Afryki. Są to przede wszystkim kraje takie jak: Angola, Kamerun, Republika Środkowoafrykańska, Kongo, Gabon, Ghana, Gwinea, Wybrzeże Kości Słoniowej, Liberia, Nigeria, Sudan, Tanzania, Togo, Uganda oraz Demokratyczna Republika Kongo. Następnie trafiła głównie do krajów takich jak: Indonezja (wyspy Borneo i Jawa), Indie, Wietnam, Brazylia, Kolumbia, Kostaryka, Ekwador, Salwador, Jamajka, Nowa Kaledonia, Papua Nowa Gwinea, Nikaragua, Senegal, Tajlandia oraz Trynidad i Tobago (il. 30) [4].

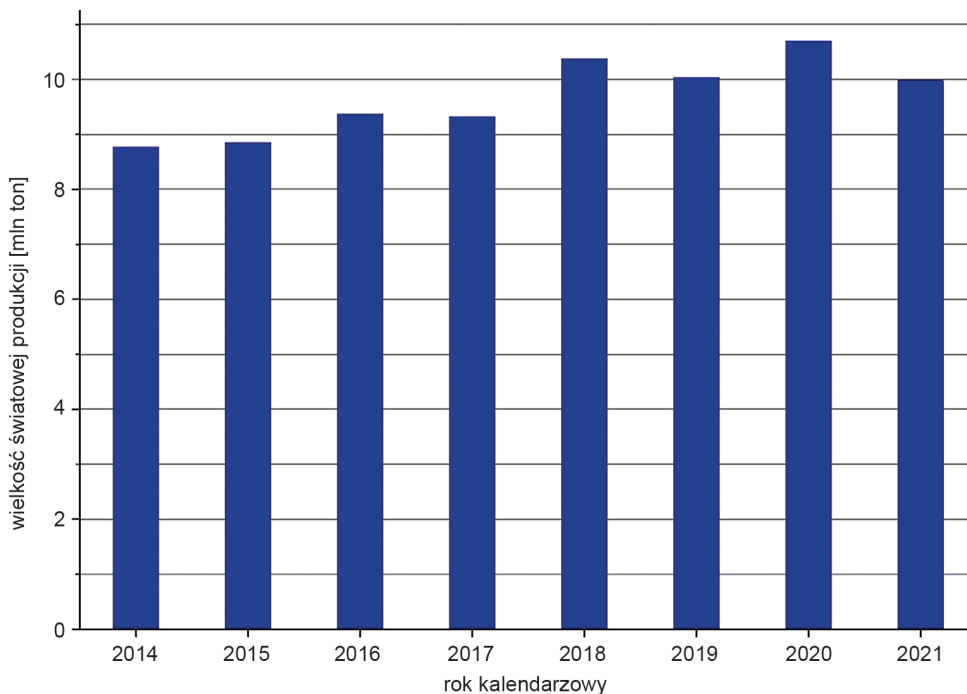
Uprawy kawy, niezależnie od gatunku, zlokalizowane są pomiędzy 10 stopniem szerokości geograficznej południowej i 10 stopniem szerokości geograficznej północnej.



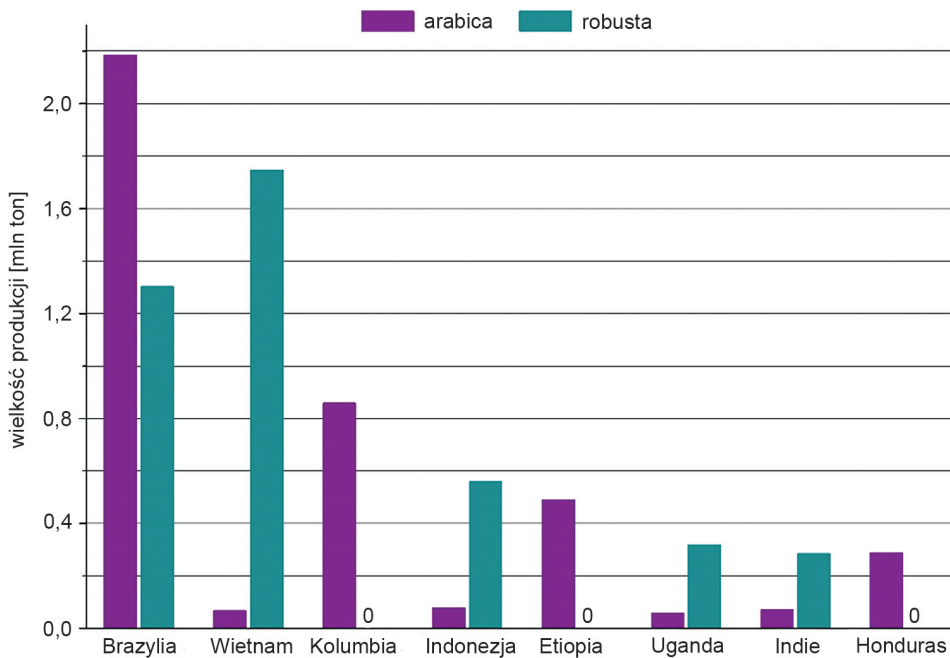
Il. 30. Uprawy kawy robusty na świecie

Kawa jest trzecim najpopularniejszym napojem, po wodzie i herbacie, jaki spożywany jest na świecie. W 2021 roku wielkość światowej produkcji osiągnęła prawie 10 mln ton (il. 31) [105]. Wartość ta dotyczy sumy wielkości produkcji kaw arabica i robusty. Najpopularniejszym gatunkiem kawy jest arabica. Wielkość produkcji kawy tego gatunku stanowi trzy czwarte światowej produkcji.

Od początku XX wieku największym producentem kawy na świecie jest Brazylia. W 2021 roku w kraju tym wyprodukowano prawie 3,5 mln ton ziaren kawy (il. 32). Wśród wspomnianej ilości ponad 2,1 mln ton stanowiły ziarna kawy gatunku arabica [105]. Jak można zaobserwować na il. 32, wśród głównych producentów ziaren kawy w przypadku krajów Ameryki Południowej i Środkowej dominuje kawa arabica, podobnie sytuacja przedstawia się w Etiopii. Natomiast uprawy i produkcja kawy robusty preferowane są w krajach azjatyckich. Jest to prawdopodobnie spowodowane



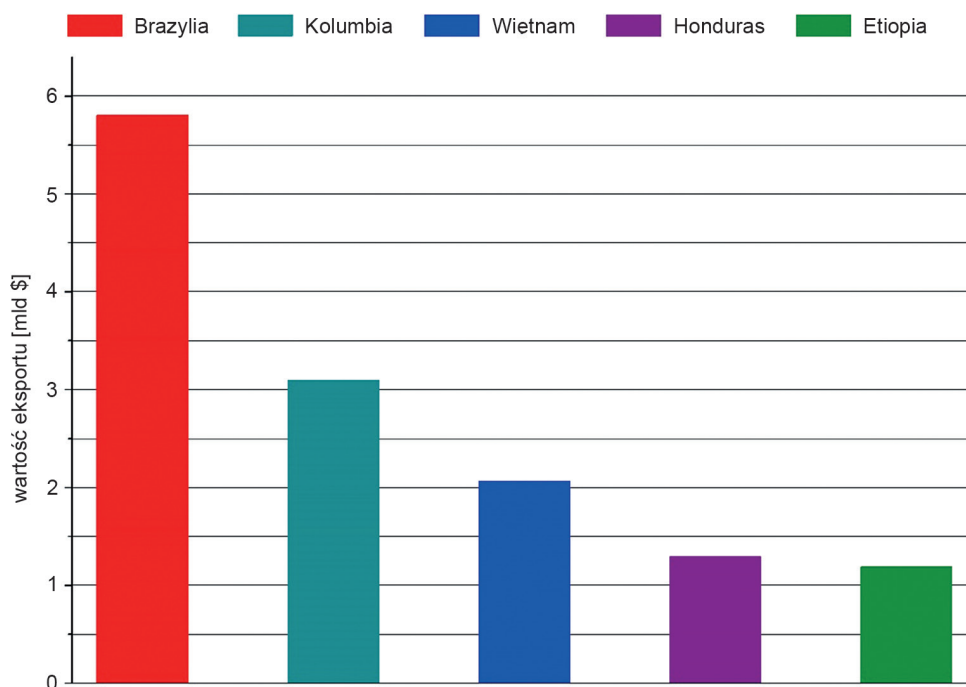
Il. 31. Wielkość światowej produkcji zielonych ziaren kawy w latach 2014–2021



Il. 32. Główni producenci kawy na świecie w 2021 roku

tym, że uprawa robusty jest mniej wymagająca w porównaniu z arabicą. Drzewka kawowe z gatunku arabica rosną doskonale na terenach, których gleba bogata jest w minerały [106, 107].

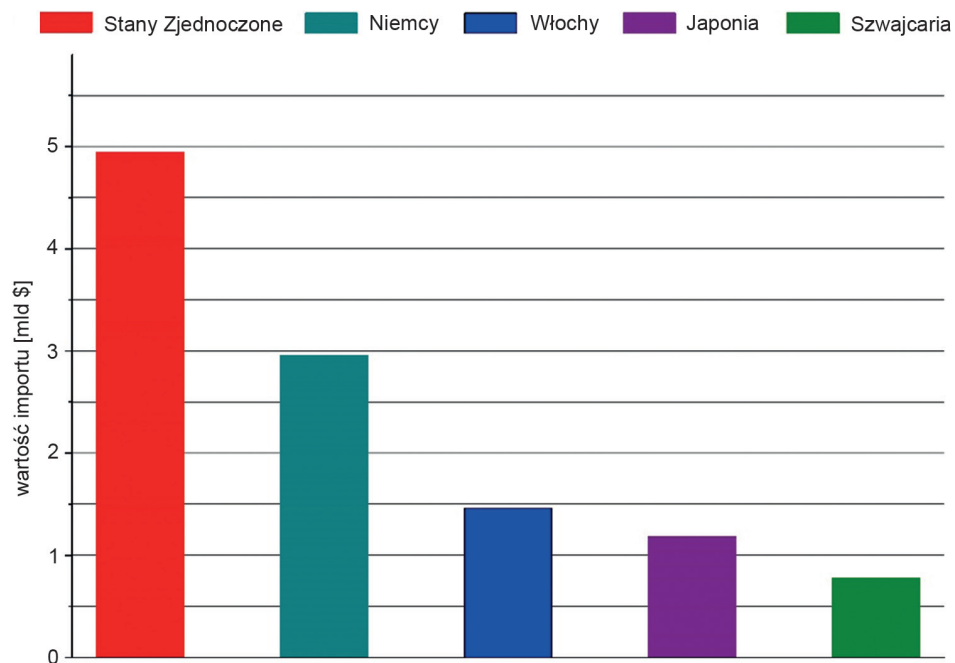
Największym eksporterem zielonych ziaren kawy, niezależnie od gatunku, jest jej największy producent, czyli Brazylia. W 2021 roku kraj ten wyeksportował ziarna kawy o wartości około 6 mld dolarów (il. 33) [108]. Jest ona prawie dwukrotnie większa od wartości ze sprzedaży, jaką osiągnęła, zajmująca drugie miejsce na liście, Kolumbia. Natomiast głównymi odbiorcami ziaren kawowca są Stany Zjednoczone oraz kraje europejskie (il. 34) [109].



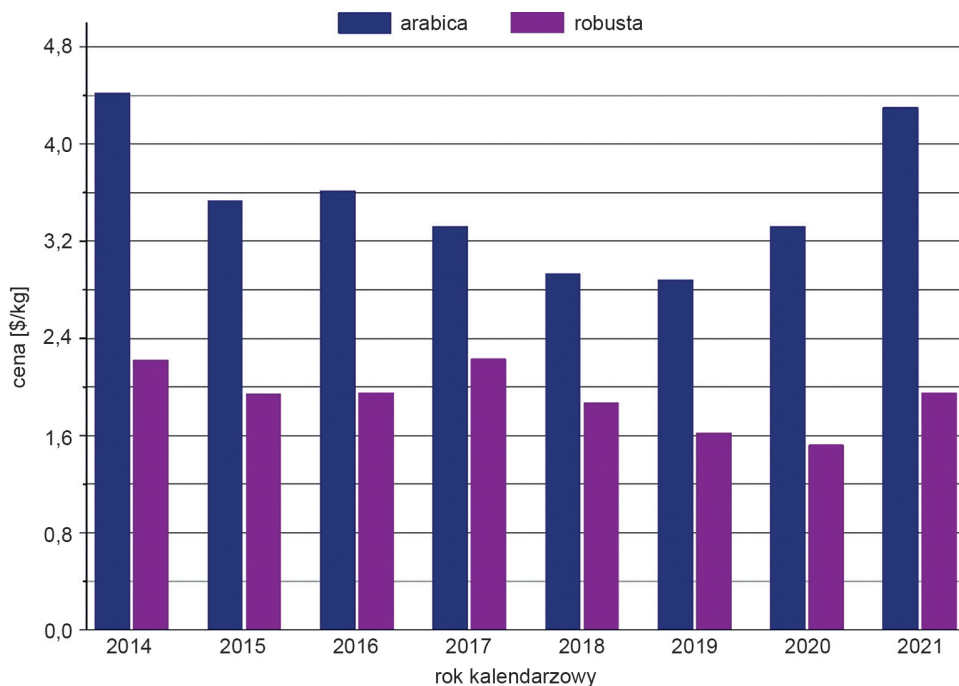
Il. 33. Główni eksporterzy kawy na świecie w 2021 roku

Trudności w uprawie kawy, zarówno arabici, jak i robusty, przekładają się bezpośrednio na ich cenę na rynkach światowych. Zazwyczaj pod uwagę bierze się dwa wskaźniki odnoszące się do cech ziarna kawy. Są to wielkość ziaren kawy oraz ich wady, przy czym dobre wyniki w zakresie wielkości ziaren kawy i niewielkie ich niedoskonałości prowadzą do wyższych cen. Metody wyznaczania tych wskaźników zostały opisane w odpowiednich normach ISO 4150:2011 [110] oraz ISO 10470:2004 [111].

Jak przedstawiono na il. 35, średnia cena ziaren arabici jest prawie dwukrotnie wyższa w porównaniu z ziarnami robusty. Zdarzają się sytuacje, że w przypadku ziaren arabici gorszej jakości ich cena jest porównywalna z ziarnami robusty.



Il. 34. Główni importerzy kawy na świecie w 2021 roku



Il. 35. Średnia cena kaw arabici i robusty na świecie w latach 2014–2021

W latach 2014–2021 średnia cena za 1 kg kawy arabici spadła z prawie 4,5 dolara w 2014 roku do około 3,3 dolara w 2020 roku (il. 30). Natomiast prognozy do roku 2025 przewidują wzrost ceny do niewiele ponad 4 dolarów [112].

By sprostać wyzwaniom jakie, stanęły przez krajami eksportującymi i importującymi kawę w 1963 roku, utworzono Międzynarodową Organizację Kawy (International Coffee Organization). Jej powstanie umożliwiła pierwsza Międzynarodowa Umowa Kawowa, która weszła w życie w 1962 roku. Reprezentuje ona rządy państw członkowskich odpowiadających za 98% światowej produkcji kawy i 67% jej światowej konsumpcji [113].

2.2.1. CHARAKTERYSTYKA RÓŻNYCH GATUNKÓW KAWY

Kawy arabica i robusta należą do dwóch najpopularniejszych gatunków na świecie. Jak wspomniano powyżej, wielkość produkcji pierwszego gatunku stanowi według różnych źródeł 60–75% światowej produkcji.

Arabica jest cenionym gatunkiem, uprawianym i selekcionowanym od kilku wieków. Znanych jest wiele jej odmian, które różnią się: pochodzeniem, wymaganiami klimatycznymi, wielkością drzew, wielkością plonów, jakością produktu końcowego, wielkością owoców i odpornością na choroby. Najbardziej rozpoznawalne odmiany to: Moka, Maragogype, San Ramon, Columnaris i Bourbon. Kawa arabica to gatunek bardzo aromatyczny, o ostrym smaku i niskiej zawartości kofeiny [104].

Krzewy lub niewielkie drzewka gatunku arabica rosną na plantacjach zlokalizowanych na wysokości 1200–2500 m n.p.m. Na niskich wysokościach nie rośnie ona bowiem najlepszej jakości, której wymagają światowe rynki. Kawa arabica preferuje niskie temperatury. Optymalny dzienny zakres temperatur wynosi 15–24°C. Temperatury wyższe niż 24°C wywołują stres roślin, którego konsekwencją jest zastopowanie procesu fotosyntezy. Natomiast temperatury poniżej 15°C powodują zahamowanie ich wzrostu. Rośliny z gatunku arabica są podatne na uszkodzenia spowodowane temperaturami poniżej 0°C. Sytuacja taka miała miejsce w Brazylii w połowie lat 70., gdzie ogromne plantacje zostały zniszczone przez mróz. W związku z powyższym często stosowane są drzewa osłaniające lub krzewy kawowca sadi się na plantacjach wraz z bananowcami. Ze względu na opóźnienie dojrzewania spowodowane przez chłodniejszą pogodę związaną z wyższymi wysokościami, wrodzone cechy kwasowości i aromatu mogą się w pełni rozwinąć [114].

Zapewnienie optymalnych warunków opisanych powyżej powoduje, że uprawy kawy arabici są generalnie odporne na choroby. Natomiast gdy krzewy kawowca sadzone są w cieplejszych i wilgotnych warunkach rośliny mogą zostać zaatakowane przez choroby wywoływane przez grzyby. Sytuacja taka miała miejsce na Sri Lance, gdzie pierwotnie rosły rośliny z gatunku arabica. Plantacje zostały kompletnie zniszczone. Na powtórnie założonych posadzono zamiast arabici robustę [115].

Biorąc pod uwagę wspomniane powyżej wymagania uprawa kawy gatunku arabica, można stwierdzić, że jest ona kosztowna. Wydajność produkcji jej ziaren jest niska i wynosi 1,5–3 ton z 1 ha. Wpływa to na jej wysoką cenę.

Suche surowe ziarna kawy arabici są duże, owalne, płaskie i lekko wydłużone. Mają one zielonkawy kolor i zawierają do 1,7% kofeiny. Masa ziaren zawartych w owocu stanowi 20–25% [116].

Kawa robusta to gatunek odkryty w Kongo w latach 90. XIX wieku. Rośnie na glebach i w warunkach klimatycznych, które nie nadają się do uprawy arabici. Jest ona również bardziej odporna na szkodniki i choroby. Rośnie bardzo szybko i drzewa kawowe tego gatunku mogą osiągać ponad 12 m wysokości [104]. Plantacje robusty położone są na wysokości 900–1500 m n.p.m. W przypadku gdy kawa ta uprawiana jest na większych wysokościach, charakteryzuje się ona wyższą kwasowością, podczas gdy ta pochodząca z niższych wysokości jest bardziej intensywna w smaku [115]. Gatunek ten wymaga do wzrostu wyższych temperatur w porównaniu z gatunkiem arabica. Optymalne wartości to 22–28°C. Robusta ma wyższą tolerancję na wysokie temperatury w porównaniu do arabici, jednakże po przekroczeniu 30°C może pojawiać się wiele problemów fizjologicznych. Przejawiać się one będą opadaniem kwiatów, słabym zawiązywaniem się owoców oraz przedwczesnym dojrzewaniem. W wysokiej temperaturze spowolnieniu ulega również proces fotosyntezy [117].

Uprawa robusty jest zdecydowanie mniej kosztowna w porównaniu do kawy arabici. Mają na to wpływ mniejsze wymagania przy uprawie robusty. Wydajność pozyskiwania suchych ziaren wynosi od 2,3 do 4 ton z 1 ha upraw. W skrajnym przypadku, przy intensyfikacji upraw, może ona osiągać 6 ton z 1 ha.

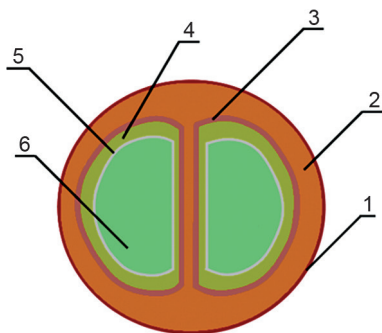
Surowe ziarna kawy robusty są małe, zaokrąglone, owalne lub eliptyczne oraz lekko wypukłe. Mają one brązowożółty kolor i zawierają do 3,4% kofeiny, czyli dwukrotnie więcej niż kawa arabica. Z tego powodu bardzo często stosowana jest w różnego rodzaju mieszankach, w tym także z kawą arabicą [116].

2.2.2. OBRÓBKA SUROWYCH ZIAREN KAWY

Owoce kawy dojrzewają od maja do października, w zależności od strefy klimatycznej i odmian. Są gotowe do zbioru 8–9 miesięcy po zakwitnięciu roślin. Dojrzałe owoce są czerwone i miękkie. Istnieją cztery różne metody zbierania kawy. Pierwsza polega na zbiorze ręcznym, podczas którego usuwa się wszystkie kwiaty, a także zarówno zielone, jak i głęboko dojrzałe owoce. W drugiej używa się grzebień do szczotkowania drzew. Usuwa on wszystkie dojrzałe owoce, pozostawiając na drzewie zarówno niedojrzałe jagody, jak również zielone liście. Jest to proces czasochłonny, ale bardziej opłacalny, ponieważ niedojrzałe jagody w końcu dojrzeją, co da większe plony w przyszłości. Trzecia jest procesem mechanicznym, w którym stosowany jest wibrator przymocowany do pnia drzewa. Pod wpływem wibracji dojrzałe owoce spadają na ziemię, gdzie można je łatwo zebrać. Ostatnia metoda wymaga ręcznego

zbierania tylko dojrzałych owoców. Jest ona również najdroższa, ponieważ operację zbioru tylko dojrzałych owoców trzeba powtórzyć tyle razy, aż wszystkie owoce zostaną zebrane. Niestety nie ma maszyn, które tak selektywny sposób zbioru byłyby w stanie wykonać [104, 118].

Owoc kawy ma różne warstwy, które otaczają znajdujące się wewnątrz ziarna (il. 36). Skóra (1) pokrywa miękką, żółtoczerwony, włóknisty i słodki miąższ (2). Gdy owoc jest dojrzały, tworzy się cienka, uwodniona, śluzowata warstwa, zwana również warstwą pektynową (3). Pod nią znajdują się żółtawa, pergaminowa powłoka (4) i cieniutka, srebrzysta powłoka, która pełni rolę okrywy nasiennej (5) otaczającej zielone ziarna kawy (6). Każdy owoc zawiera zazwyczaj dwa ziarna. Jeśli jedno ziarno nie ulegnie wykształceniu, jego miejsce pozostaje puste, a drugie rośnie bardziej okrągłe. Zawartość wody w całym dojrzałym, świeżym owocu wynosi około 65%.

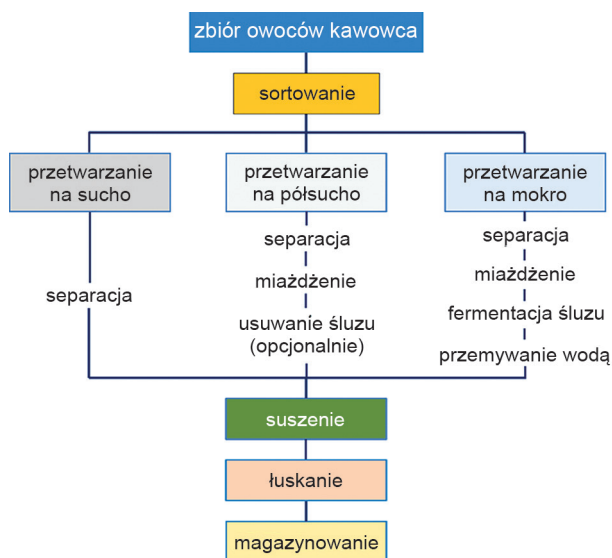


Il. 36. Przekrój owocu kawowca: 1 – skórka, 2 – miąższ, 3 – śluzowata warstwa, 4 – pergaminowa powłoka, 5 – srebrzysta powłoka, 6 – ziarno

Aby otrzymać surowe ziarna kawy, należy je wydobyć z owoców kawowca. Produkcja zielonych ziaren kawy polega na sukcesywnym usuwaniu najbardziej zewnętrznej czerwonej skórki i miąższu owocu, a następnie śluzowatej warstwy, pergaminowej powłoki i wreszcie srebrnej błony otaczającej zielone ziarno kawy. Schemat takiego procesu zaprezentowano na il. 37. Znane są trzy metody pozyskiwania zielonych ziaren kawy. Mianowicie, proces mokry, suchy (naturalny) i półsuchy (półmokry). Najczęściej stosowane są dwa pierwsze. Wybór metody obróbki owoców kawy wpływa zarówno na potencjalny smak, jak również na strukturę ziaren.

Najbardziej skomplikowany jest proces przetwarzania owoców kawy realizowany metodą mokrą. Wymaga on jednolicie dojrzałych i jędrnych owoców. W związku z tym, aby zapewnić właściwą jakość surowca, owoce kawy są w sposób selektywny zbierane ręcznie. Po zbiorze są one myte i przesyłane bezpośrednio do maszyny, w której są miażdżone. Na tym etapie owoce pozbawiane są zewnętrznej skórki i miąższu, w wyniku czego następuje odsłonięcie warstwy śluzu [115]. Śluz kawowy zawiera substancje pektynowe (polisacharydy). Ma on lepką strukturę i trudno jest się

go pozbyć tylko przy użyciu wody. Śluz usuwany jest w betonowych zbiornikach fermentacyjnych, w których ziarna kawy mieszane są z wodą. W procesie fermentacji biorą udział bakterie i drożdże. Trwa on kilka dni. W owocach kawy obecne są naturalne enzymy roślinne, które ułatwiają degradację śluzu [119]. Warstwa śluzu składa się w 84,2% z wody, 8,9% z białka, 4,1% z węglowodanów, 0,91% z substancji pektynowych i 0,7% z popiołu. Następnie owoce płukane są ze śluzu i odsłonięta zostaje pergaminowa powłoka. Ostatecznie, po fermentacji produktem końcowym jest kawa „pergaminowa” lub „myta”. Ziarna pokryte srebrzystą powłoką i pergaminową warstwą są suszone na słońcu lub (najczęściej) w suszarniach mechanicznych. Długość czasu moczenia w wodzie oraz suszenia może wpływać na jakość zielonych ziaren [120]. Etapem końcowym jest proces tak zwanego obłuskiwania, podczas którego powłoka pergaminowa oraz większa część srebrzystej błony są usuwane.



Il. 37. Schemat wstępnej obróbki owoców kawowca

Wyprodukowane w ten sposób zielone ziarna kawy są następnie pakowane do worków i przechowywane gotowe do wysyłki do klientów [121]. Kawa uzyskana metodą mokrego przetwarzania uważana jest za wysokiej jakości i osiąga wyższą cenę w porównaniu do kawy przetworzonej na sucho (naturalnej).

Bardziej popularny jest proces realizowany z zastosowaniem metody suchej. Jest to również najstarsza z metod, jaką do tej pory stosowano. 95% kawy arabici, pochodzącej z Brazylii, Etiopii, Haiti, Indonezji, Paragwaju, Indii i Ekwadoru, suszone jest na słońcu. Jej popularność wynika z tego, że nie ma potrzeby selekcjonowania owoców kawy, jak to ma miejsce w metodzie mokrej. W porze zbiorów zwykle jest bowiem tak, że naraz zrywane są wszystkie owoce. Owoce w całości wystawia się na działanie promieni słonecznych, obracając je przy tym regularnie, aby zapobiec

ich psuciu się. Etap suszenia może trwać od 10 dni do 3 tygodni. Wpływ na jego długość mają zarówno położenie geograficzne, jak i pory roku [120]. Niezależnie od rodzaju powierzchni owoce kawy muszą być rozłożone w cienkiej warstwie o grubości zaledwie 30–40 mm, zwłaszcza na początku okresu suszenia, aby nie doszło do fermentacji. W rzeczywistości każde nadmierne podgrzanie na tym etapie może spowodować odbarwienie (brązowa srebrna skórka) oraz niezadowolające smak i zapach tworzonych później napojów kawowych [122]. W niektórych dużych gospodarstwach do suszenia stosowane są suszarki mechaniczne. Im dłuższy i staranniej prowadzony jest ten proces, tym słodszy i bardziej intensywny smak mają owoce kawowca [121]. Stosując tę metodę, należy wziąć pod uwagę istnienie bardzo wysokiego ryzyka uszkodzenia owoców. Niedosuszone owoce są narażone na rozwój grzybów i bakterii. Dzieje się to zwykle, gdy owoce są zbyt spiętrzone. Jak wspomniano powyżej, muszą być one rozłożone bardzo cienko, często grabione i nie mogą być ponownie zmoczone przez opady deszczu. Natomiast przesuszone owoce są kruche i na etapie obłuskiwania powstaje bardzo dużo drobnych fragmentów ziaren. Podczas suszenia zachodzi wiele procesów. Na początku mikroorganizmy i enzymy zawarte w owocach kawy zmieniają miąższ i śluz. Następnie czerwona skórka, miąższ, śluz i warstwa pergaminowa łączą się, tworząc grubą, kruchą łuskę. Łuska ta jest usuwana w maszynie do obłuskiwania, która jednocześnie poleruje większość warstwy srebrnej. W ten sposób można przetwarzać zarówno kawę arabicę, jak i robustę [120]. Metoda sucha pozwala uzyskać zielone ziarna kawy znacznie taniej niż metoda mokra. W Brazylii większość arabici i całość zbieranej robusty jest przetwarzana w ten sposób. Dzięki zastosowaniu tej metody obróbki owoców kawowca można otrzymać ostatecznie napój kawowy o mocnym i intensywnym smaku, bardzo często charakterystycznym dla regionu, z którego pochodzą ziarna kawy.

Najbardziej prowadzonym jest proces pośredni, czyli tak zwany półsuchy/półmokry. Istnieją dwa warianty tej metody. Mianowicie w obu przypadkach usuwana jest zewnętrzna część owocu kawy. Różnica polega na tym, że śluz pozostaje na warstwie pergaminowej lub też jest usuwany. W pierwszym przypadku ziarna nadal pokryte warstwą pergaminową i śluzem pozostawia się do wysuszenia na słońcu [120]. Poza Brazylią metoda ta jest zwykle określana jako *honey processing* (przetwarzanie miodu) od hiszpańskiego słowa „miel”, które oznacza miód i odnosi się do lepkiego, słodkiego śluzu pozostałego na owocu [121]. W drugim przypadku śluz usuwa się mechanicznie bezpośrednio po miążdżeniu, stosując dodatkowo niewielką ilość wody. Ziarno z warstwą pergaminową na powierzchni gotowe jest do suszenia. Proces usuwania wody prowadzi się do momentu zmniejszenia wilgotności do poziomu 12%. W tej metodzie ziarna kawy nie są umieszczane w zbiornikach fermentacyjnych, tylko poddawane bezpośredniemu suszeniu, czego efektem jest kawa „pergaminowa”, nazywana również kawą „półzmytą” [123]. Istnieją jej trzy kategorie: żółta, czerwona i czarna, w zależności od tego, ile śluzu usuwa się przed suszeniem [121].

Surowe ziarna kawy są twarde i mają słodki i cierpki smak oraz lekko zielony aromat. Podczas procesu palenia, który prowadzony jest w temperaturze około 200°C, ziarna kawy stają się kruche. Ich kolor zmienia się w ciemnobrązowy. Pojawia się także charakterystyczny smak i aromat [124].

Proces prowadzi do kilku zmian w składzie chemicznym i aktywności biologicznej ziaren kawy. W jego wyniku naturalnie występujące składniki polifenolowe przekształcają się w złożoną mieszaninę produktów reakcji Maillarda i innych związków organicznych [125–127]. W trakcie palenia różnym przemianom ulegają także związki zawierające siarkę [128]. Zauważono również znaczny wzrost zawartości waniliny podczas procesu prażenia [129].

Znanych jest wiele wariantów prowadzenia procesu palenia zielonych ziaren kawy. W tradycyjnym procesie ziarna kawy stykają się z gorącym gazem, który zwiększa ich temperaturę. Powoduje to wypalenie do pożądanego koloru. W celu przeprowadzenia procesu w stosunkowo krótkim czasie wprowadzono szereg modyfikacji. Umożliwiają one skrócenie czasu do kilku minut lub nawet mniej. Takie urządzenia przyspieszające palenie zwiększają ilość substancji stałych rozpuszczalnych w wodzie, które można wyodrębnić z palonej kawy [130].

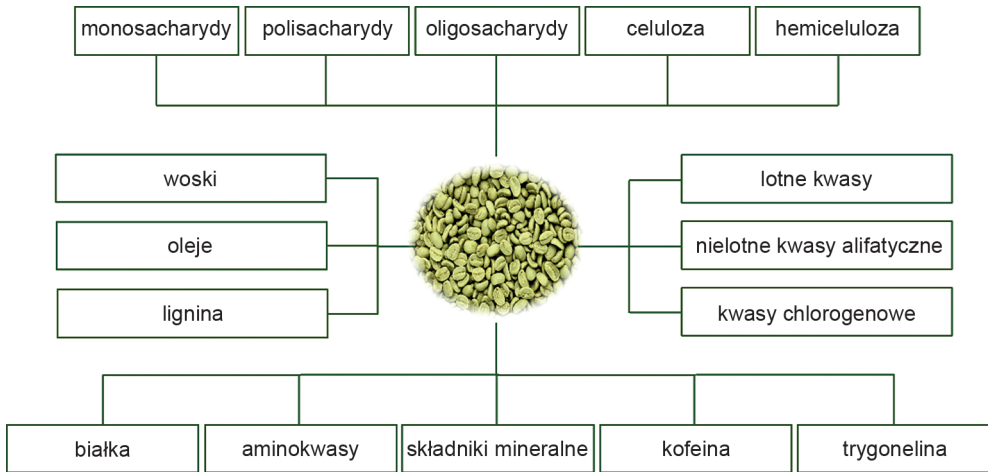
W trakcie procesu palenia można wyróżnić kilka etapów. Podczas ogrzewania do 120–150°C następuje stopniowe uwalnianie wilgoci, w wyniku czego ziarna nieznacznie kurczą się i bledną. Powyżej 150°C rozpoczynają się procesy brązowienia. Ziarna zaczynają pęcznieć i wzrasta wewnątrz nich ciśnienie do około 1,5–2 MPa. Zwiększa się również dwukrotnie ich objętość. Ziarna pękają i uwalniają gazy. Jest to głównie ditlenek węgla, para wodna i śladowe ilości tlenu węgla [131, 132]. Zachodzące przemiany są egzotermiczne. Powyżej 180°C tworzą się związki odpowiedzialne za aromat kawy. Końcowa temperatura procesu wynosi od 190 do 240°C. Zależy ona od wyboru stopnia palenia (kawy jasna lub ciemna). Podczas tej obróbki ziarna kawy tracą na masie od 13 do 15% w przypadku kawy jasno palonej oraz od 20 do 22%, gdy otrzymywana jest odmiana ciemno palona. Kawa gatunku arabica łatwiej traci swoją masę podczas palenia niż robusta. W celu otrzymania podobnych wartości ubytków w masie podczas procesu obróbki termicznej kawę robustę należy palić dłużej. Po zakończeniu palenia ziarna są ochładzane. Można to przyspieszyć, stosując zimną wodę. Palone ziarna zawierają śladowe ilości ditlenku węgla, który powoli ulatnia się przez kilka dni od zakończenia procesu [133, 134].

2.2.3. ZWIĄZKI CHEMICZNE ZAWARTE W ZIELONYCH I PALONYCH ZIARNACH KAWY

Skład chemiczny zielonej kawy zależy od gatunku i danej odmiany oraz, w mniejszym stopniu, od innych czynników, takich jak metoda uprawy, stopień dojrzałości czy też warunki przechowywania. Podczas palenia zachodzą znaczne zmiany, ponieważ bardziej wrażliwe składniki ulegają degradacji, a reaktywne związki wchodzą

w reakcje chemiczne, tworząc związki złożone. Kawa jest prawdopodobnie jednym z najbardziej zmienionych podczas obróbki produktów spożywczych z punktu widzenia zakresu tworzonych składników, co znajduje odzwierciedlenie w zmianach właściwości sensorycznych.

Zielone ziarna kawy zawierają rozpuszczalne węglowodany (mieszanina różnych monosacharydów, oligosacharydów oraz polisacharydów), nierozpuszczalne polisacharydy (celuloza i hemiceluloza), kwasy karboksylowe, kwasy chlorogenowe, ligninę, aminokwasy, peptydy, białka, kofeinę, trygonelinę, lipidy, woski, wolne kwasy tłuszczowe, oleje, sterole (w formie wolnych alkoholi, jak i estrów), składniki mineralne oraz występujące w niskich stężeniach tokoferole (il. 38) [135]. Dwa najpopularniejsze gatunki, a mianowicie arabica i robusta, wyraźnie różnią się składem chemicznym (tabela 4).



Il. 38. Składniki chemiczne zawarte w zielonych ziarnach kawy

W największych ilościach występują w zielonych ziarnach kawy nierozpuszczalne polisacharydy, wśród których dominuje celuloza. Ziarna zawierają również składniki cukrowe, wśród których można wymienić między innymi sacharozę, glukozę, fruktozę, arabinozę, galaktozę i mannozę. Poza wymienionymi związkami w składzie można znaleźć aminokwasy, polifenole oraz składniki mineralne.

Spśród aminokwasów stwierdzono obecność alaniny, argininy, asparaginy, cysteiny, kwasu glutaminowego, glicyny, histydyny, izoleucyny, leucyny, lizyny, metioniny, fenyloalaniny, proliny, seryny. W ziarnach tych można również znaleźć treoninę, tyrozynę i walinę. Zielona kawa zawiera również składniki mineralne takie jak: potas, magnez, wapń, sód, żelazo, mangan, rubid, cynk, miedź, stront, chrom, wanad, bar, nikiel, kobalt, ołów, molibden, tytan i kadm [136].

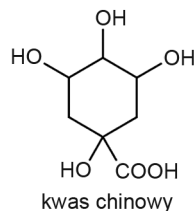
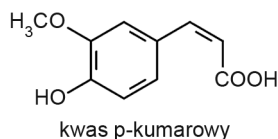
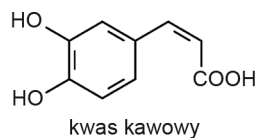
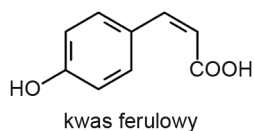
Ważną grupę związków obecnych w ziarnach kawy stanowią kwasy chlorogenowe, będące połączeniami pochodnych kwasu trans-cynamonowego (kwasu

kawowego, ferulowego lub p-kumarowego) i kwasu chinowego. Kwasy chlorogenowe są produktami wtórnego metabolizmu roślin. Na ich tworzenie mogą wpływać czynniki środowiskowe oraz warunki stresogenne. Kwasy te są obecne w czerwonych owocach, jabłkach, a najobficiej występują w ziarnach kawy. Ich zawartość w suchej masie zielonych ziaren kawy może dochodzić do 18%. Na il. 39 przedstawiono wzory wspomnianych powyżej prekursorów kwasów chlorogenowych.

Tabela 4

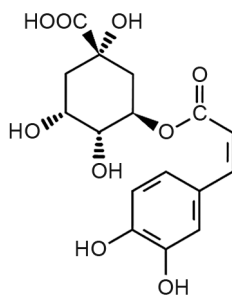
Przykładowy skład chemiczny surowych ziaren kawy w [%] suchej masy [136]

Składnik		Arabica	Robusta
rozpuszczalne węglowodany	monosacharydy	0,2–0,5	
	oligosacharydy	6–9	3,7
	polisacharydy	3,4	
nierozpuszczalne polisacharydy	hemiceluloza	5–10	3–4
	celuloza	41–43	32–40
kwasy i fenole	lotne kwasy	0,1	
	nielotne kwasy alifatyczne	2–2,9	1,3–2,2
	kwasy chlorogenowe	6,7–9,2	7,1–12,1
	lignina	1–3	
lipidy	woski	0,2–0,3	
	oleje	7,7–17,7	
związki zawierające azot	wolne aminokwasy	0,2–0,8	
	białka	8,5–12	
	kofeina	0,8–1,4	1,7–4,0
	teobromina i teofilina	śladowe ilości	
	trygonelina	0,6–1,2	0,3–0,9
pozostałe	składniki mineralne	3–5,4	



Il. 39. Prekursory kwasów chlorogenowych

W ziarnach kawy w największych ilościach występuje kwas chlorogenowy, powstający w reakcji kwasu (-)-chinowego oraz kwasu kawowego (il. 40). Ma on właściwości przeciwutleniające, antibakteryjne, hepatoprotekcyjne, kardioprotekcyjne, przeciwzapalne, przeciwgorączkowe, neuroprotektoryjne, przeciwwirusowe oraz przeciwbakteryjne. Kwas ten zmniejsza również wchłanianie spożywanych węglowodanów i pomaga utrzymać prawidłowy poziom cukru we krwi [137, 138].



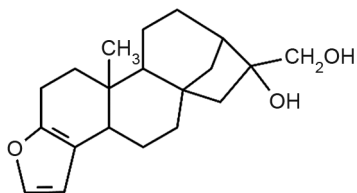
Il. 40. Wzór jednego z kwasów chlorogenowych, powstającego w reakcji kwasu (-)-chinowego oraz kwasu kawowego

W zielonych ziarnach kawy występują również inne kwasy karboksylowe. Głównym związkiem należącym do tej grupy jest kwas chinowy, który również jest, jak przedstawiono powyżej, elementem budulcowym kwasów chlorogenowych. Na jego zawartość wpływają metoda przetwarzania, fermentacja i wiek ziaren. W starych ziarnach zawartość wolnego kwasu chinowego może wzrosnąć do 1,5%. Oprócz kwasu chinowego w omawianym surowcu występują kwasy takie jak: jabłkowy i cytrynowy [135].

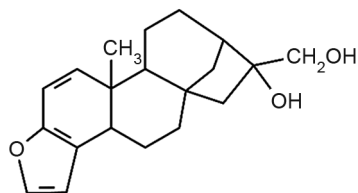
Kolejną grupę związków zawartych w ziarnach kawy stanowią lipidy. Są to głównie estry kwasów tłuszczowych takich jak palmitynowy, linolowy, oleinowy oraz stearynowy. Część lipidów w kawie (około 15%) stanowią estry kwasów tłuszczowych i pentacyklicznych alkoholi diterpenowych: kafestolu, kahweolu oraz 16-O-metylokafestolu (il. 41) [139].

Estry kahweolu występują głównie w ziarnach kawy gatunku arabica, estry kafestolu zarówno w gatunku arabica, jak i robusta, a estry 16-O-metylokafestolu tylko w robuście. Te ostatnie są stabilne po prażeniu, natomiast kafestol, kahweol i ich odpowiednie estry podczas palenia ulegają rozkładowi i izomeryzacji [139, 140].

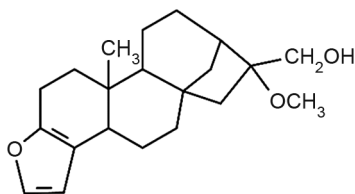
Ważną rolę w ziarnach kawy odgrywają połączenia chemiczne będące prekursorami związków odpowiedzialnych za smak i zapach palonych ziaren. Są to cukry, białka, aminokwasy, związki fenolowe oraz trygonelina. W efekcie opisanych procesów w aromacie kawy zidentyfikowano setki termicznie powstałych lotnych związków, w skład których wchodzi furanony, pirazyny, tiole, związki fenolowe i siarkowe, które są odpowiedzialne za karmelowe, ziemiste, palone, dymne, pikantne, maślane, owocowe nuty zapachowe palonej kawy (il. 42 i 43) [141].



kafeol

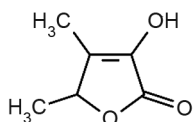


kahweol

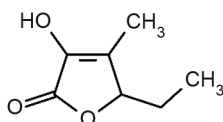


16-O-metylokafestol

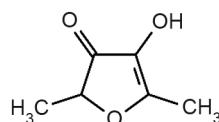
II. 41. Najważniejsze alkohole diterpenowe zawarte w ziarnach kawy



sotolon

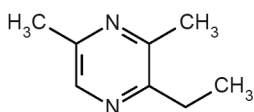


abhekson

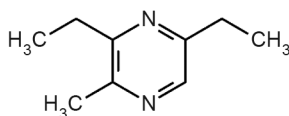


furaneol

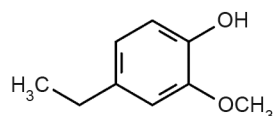
II. 42. Wybrane składniki odpowiedzialne za słodkie, karmelowe nuty kawy arabici



2-etylo-3,5-dimetylopirazyna



3,5-dietylo-2-metylopirazyna

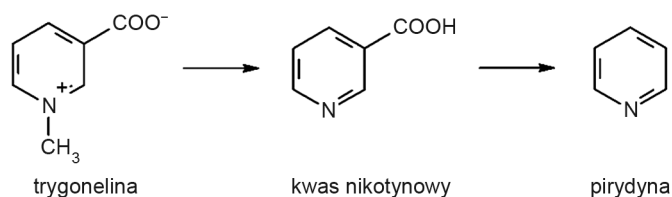


2-etylogwajakol

II. 43. Wybrane składniki odpowiedzialne za pikantne, ziemiste nuty kawy robusty

Do powstawania charakterystycznego smaku i zapachu napojów kawowych przyczyniają się również kwasy chlorogenowe [142]. W wyniku ich przekształcenia podczas palenia tworzą się między innymi pochodne kwasu cynamonowego (na przykład kwas ferulowy), laktony kwasów chlorogenowych oraz kwasu chinowego, a także kofeina. Powstałe związki karboksylowe mogą ulegać dekarboksylacji i innym reakcjom chemicznym, w wyniku których tworzą się lotne związki fenolowe, takie jak gwajakol i p-winylogwajakol [141, 143, 144].

Procesowi rozkładu ulegają również hydroksyaminokwasy takie jak treonina i seryna. W jego wyniku generowane są pochodne alkilopirazyny i piroli. Natomiast degradacja trygoneliny w reakcji demetylacji prowadzi do tworzenia się kwasu nikotynowego (niacyny), który w procesie dekarboksylacji przekształca się do pirydyny (il. 44) [144].



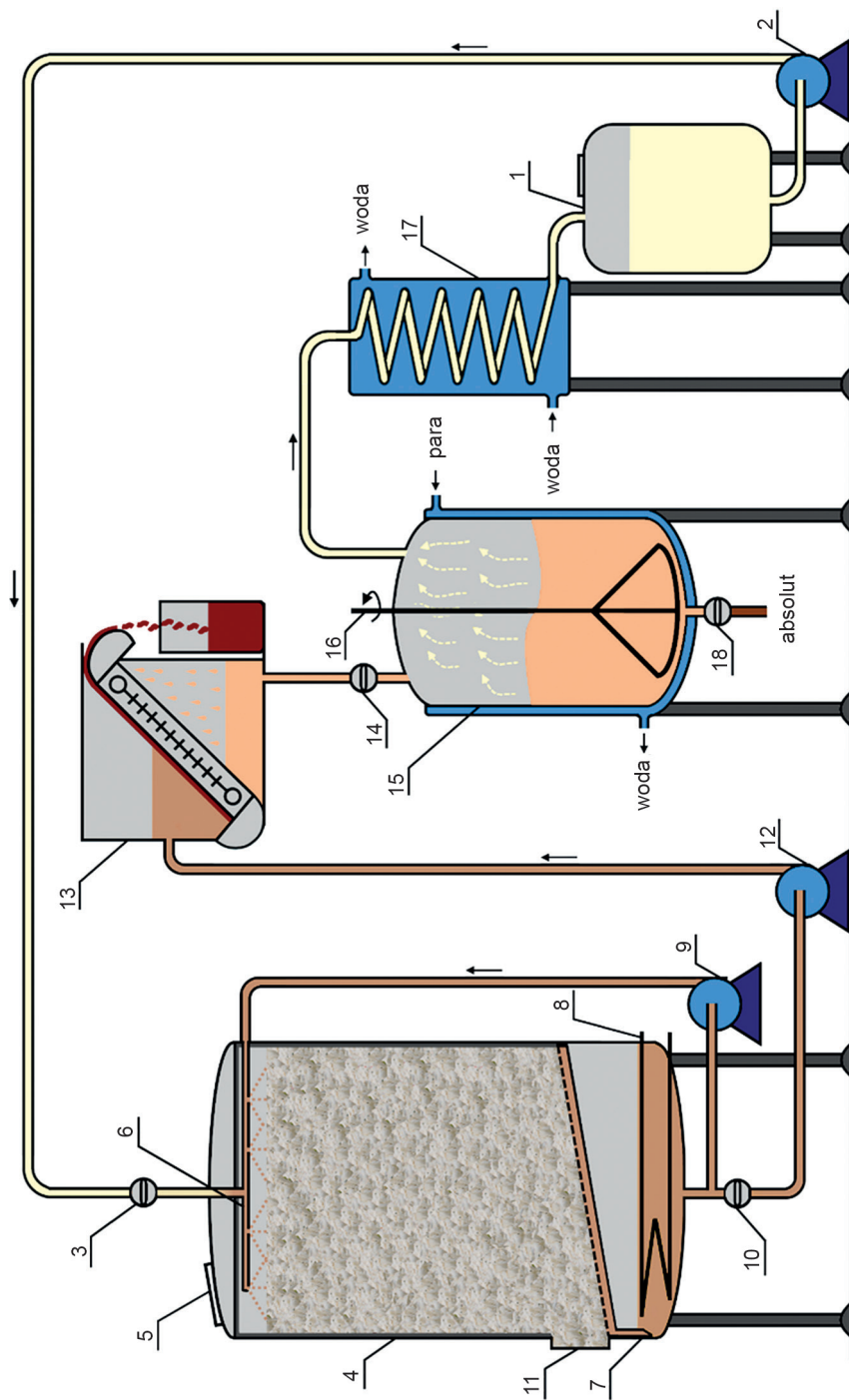
Il. 44. Reakcja przekształcenia trygoneliny do pirydyny

2.2.4. ABSOLUT KWIATÓW KAWY ARABICI

Absolut najczęściej otrzymywany jest w wyniku ekstrakcji alkoholem etylowym świeżych kwiatów kawy arabici. Schemat instalacji do pozyskiwania omawianego absolutu zaprezentowano na il. 45 [73]. Etanol znajdujący się w zbiorniku (1) tłoczony jest pompą (2) poprzez zawór dozujący (3) do ekstraktora (4), będącego perkolatorem. Urządzenie to składa się z górnej części ekstrakcyjnej i zbiornika dolnego, w którym gromadzi się powstały ekstrakt. Obie części odgrodzone są od siebie pochylą przegrodą. Przegroda ta ułatwia odpływ otrzymanego w górnej części ekstraktu do zbiornika dolnego. Świeżo zebrane kwiaty kawy wprowadzane są do ekstraktora włazem zasypowym (5). Materiał roślinny spoczywa na dnie sitowym pochylonym pod identycznym kątem jak wspomniana powyżej przegroda. Surowiec zraszany jest rozpuszczalnikiem przy użyciu dysz rozpyłowych (6). Powstały ekstrakt spływa po przegrodzie i rurką odpływową (7) odprowadzany jest do dolnej części aparatu ekstrakcyjnego. Zbiornik gromadzący ekstrakt jest ogrzewany grzałką (8). Ma to na celu utrzymanie homogeniczności roztworu wymytych substancji w etanolu. Część ekstraktu przy użyciu pompy (9) jest zawracana do procesu ekstrakcji i poprzez dysze zrasza wsad znajdujący się ekstraktorze (stąd inna jego nazwa to perkolator). Po zakończeniu procesu otwierany jest zawór spustowy (10). Pochyłe dno w aparacie ekstrakcyjnym ułatwia także usunięcie zużytego materiału roślinnego poprzez właz zsypany (11). Inny znanym rozwiązaniem jest zastosowanie ekstraktora z otwieranym dnem. Po odprowadzeniu powstałego ekstraktu jest ono otwierane i pozostałość po ekstrakcji wypada z niego grawitacyjnie.

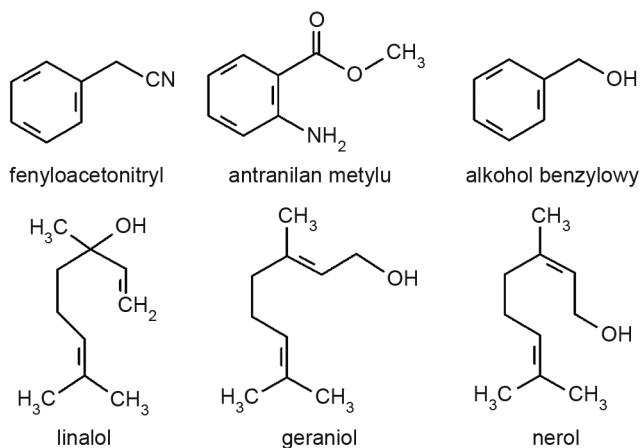
Po ochłodzeniu powstały ekstrakt przy użyciu pompy (12) przesyłany jest rurkami do chłodzonego filtra (13) w celu usunięcia wytrąconych substancji woskowych. Otrzymany roztwór alkoholowy po otwarciu zaworu dozującego (14) wlewany jest do mieszalnika (15) wyposażonego w płaszcz grzewczy i mieszadło (16). Zawartość aparatu jest podgrzewana i mieszana. Usuwany z roztworu rozpuszczalnik jest skraplany w chłodnicy (17) i powraca do zbiornika (1). Ciepła, płynna pozostałość podestylacyjna (absolut) po otwarciu zaworu spustowego (18) usuwana jest ze zbiornika. Absolut pozyskuje się z wydajnością wynoszącą około 0,5%.

Absolut kwiatów kawy ma bursztynowy kolor i zapach należący do grupy kwiatowych z nutami czekolady i wanilii [73].



Il. 45. Schemat instalacji do otrzymywania absolutu kwiatów kawy arabskiej: 1 – zbiornik etanolu, 2, 9, 12 – pompy, 3, 10, 14, 18 – zawory, 4 – ekstraktor, 5 – wąż zasypowy do załadunku materiału roślinnego, 6 – dysze rozpylające, 7 – rurka przelewowa, 8 – grzałka, 11 – wąż zasypowy do usuwania zużytego surowca, 13 – mieszalnik z płaszczem grzewczym, 15 – mieszalnik z płaszczem grzewczym, 16 – mieszadło, 17 – chłodnica

Głównymi składnikami absolutu z kwiatów kawy są: fenyloacetonitryl, antranilan metylu, geraniol, linalol i nerol oraz alkohol benzyłowy (il. 46) [145].



Il. 46. Najważniejsze związki chemiczne występujące w absolicie kwiatów kawy arabici

Absolut z kwiatów kawy miesza się z wieloma olejkami eterycznymi i absolutami, umożliwiając stworzenie wielu kompozycji zapachowych dla przemysłu perfumeryjnego. Są to głównie kompozycje kwiatowe, orientalne, tropikalne oraz egzotyczne. Omawiany absolut znajduje również zastosowanie w innych produktach kosmetycznych takich jak: balsamy do ciała, mlecza, odżywki do włosów, kremy do twarzy czy też olejki do ciała.

Absolut ten w swoim składzie zawiera alkohol benzyłowy, linalol, geraniol, nerol i antranilan metylu, które uznawane są przez IFRA jako potencjalne czynniki alergiczne [73].

2.2.5. KAWA BEZKOFEINOWA

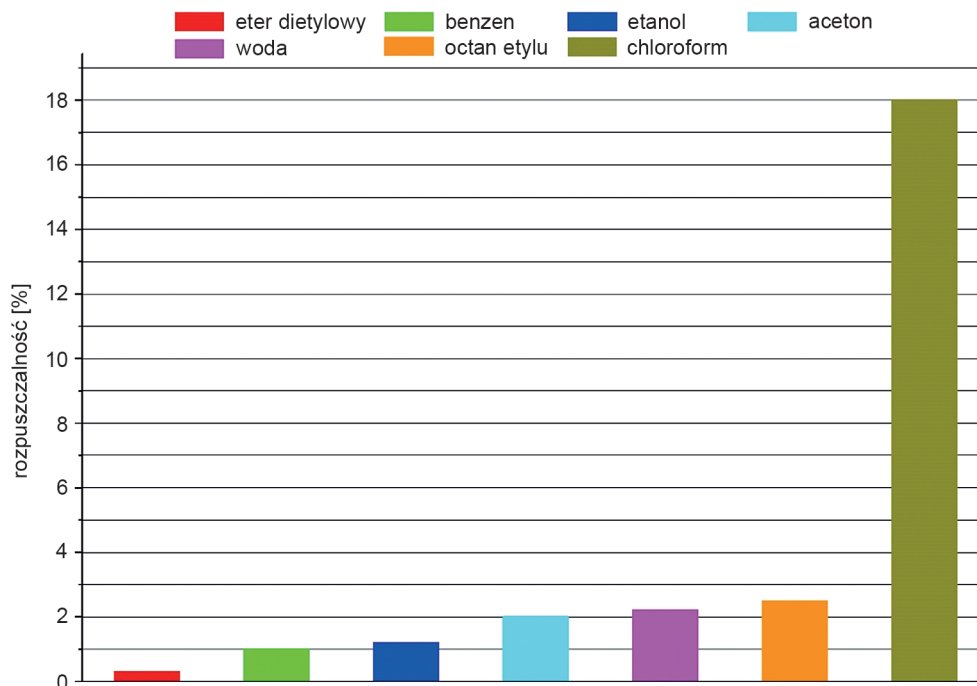
Według definicji zawartej w normie PN-ISO 3509:2007, kawa bezkofeinowa to taka, z której usunięto kofeinę [146]. Jej produkcja, podobnie jak herbaty bezkofeinowej, służy regulacji poziomu spożycia kofeiny zawartej w różnych produktach spożywczych. Maksymalna zawartość kofeiny w kawie bezkofeinowej regulowana jest przez lokalne przepisy. W Wielkiej Brytanii i większości innych krajów europejskich maksymalna zawartość kofeiny w bezkofeinowej kawie palonej wynosi 0,1% (w przeliczeniu na suchą masę). W Stanach Zjednoczonych nie ma szczególnych przepisów regulujących jej zawartość. Zwykle producenci kawy potwierdzają usunięcie ponad 97% kofeiny zawartej w wyjściowym surowcu. Natomiast w przypadku bezkofeinowej kawy rozpuszczalnej w krajach wspólnoty europejskiej maksymalna zawartość kofeiny została ustalona na poziomie 0,3% (w odniesieniu do suchej masy). Wartość ta jest również akceptowana w innych krajach na świecie,

z wyjątkiem Stanów Zjednoczonych, które stosują takie same limity jak dla palonej kawy bezkofeinowej [147].

W celu zminimalizowania ilości kofeiny i jednoczesnego zachowania pożądanych właściwości napoju kawowego opracowano wiele procesów dekofeinizacji. Aby zminimalizować straty smaku i aromatu, komercyjna dekofeinizacja kawy przeprowadzana jest obecnie z zastosowaniem zielonych ziaren kawy przed paleniem. W przemyśle stosowane są trzy główne grupy procesów usuwania kofeiny z ziaren. Są to dekofeinizacje z zastosowaniem: rozpuszczalników organicznych, wody oraz ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. We każdej z nich wokół ziaren nasączonych wodą krąży rozpuszczalnik, który powoduje uwolnienie kofeiny [148].

2.2.5.1. DEKOFEINIZACJA Z ZASTOSOWANIEM ROZPUSZCZALNIKÓW ORGANICZNYCH

Metoda z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych jest najstarszym procesem usuwania kofeiny z ziaren kawy. Jej początki sięgają 1901 roku. Proces ekstrakcji opiera się na rozpuszczalności kofeiny w różnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: aceton, benzen, octan etylu, alkohol etylowy, eter dietylowy i chloroform [147]. Na il. 47 przedstawiono rozpuszczalność kofeiny w powyższych związkach w temperaturze 20°C [97].



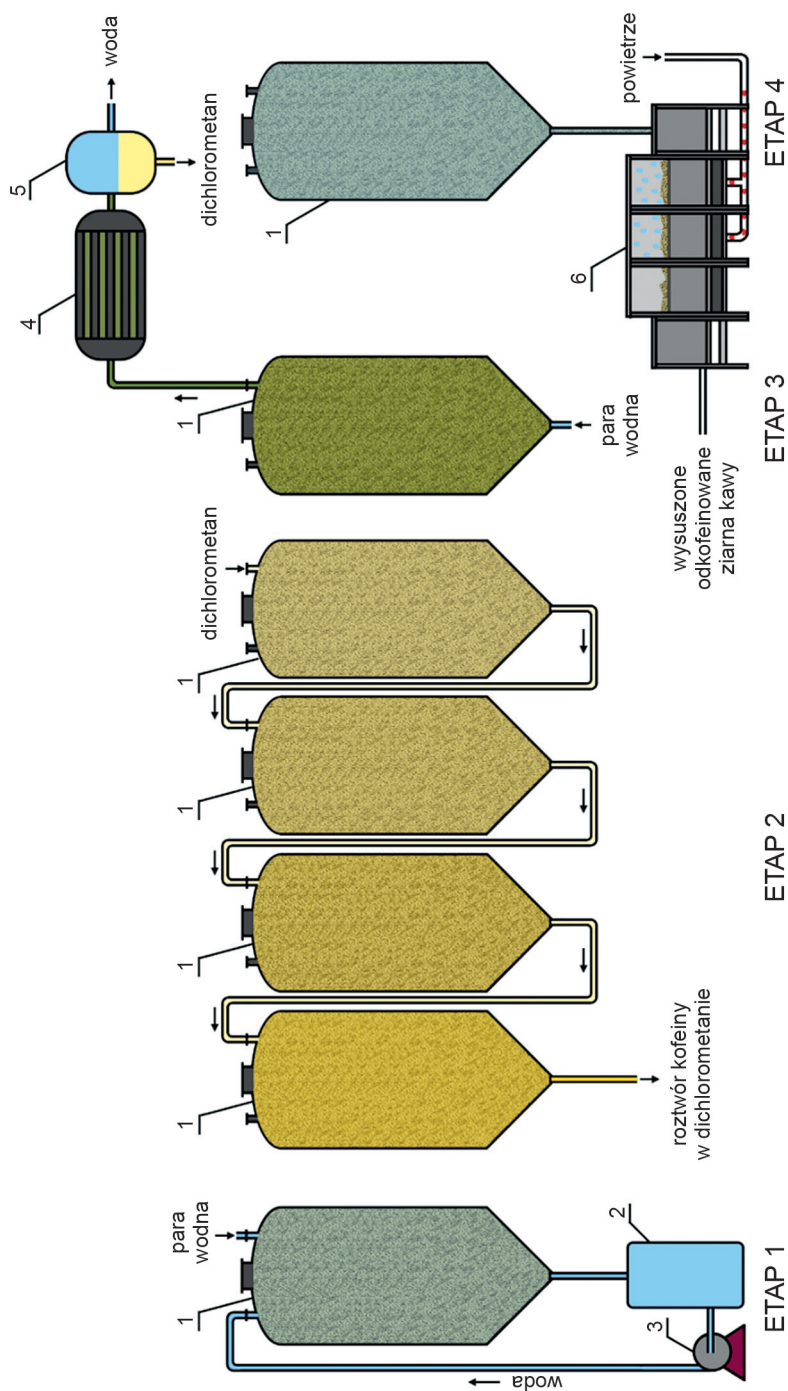
Il. 47. Rozpuszczalność kofeiny w różnych związkach w temperaturze 20°C [97]

Początkowo do usuwania kofeiny stosowano benzen, ale obecnie nie jest on używany ze względu na toksyczność i łatwopalność. Został on zastąpiony przez chlorowane węglowodory, na czele z chloroformem. Jednak rozpuszczalnik ten również został wyparty. Chlorek metylenu jest obecnie jedynym chlorowanym węglowodorem używanym w dekofeinizacji. Inne stosowane w handlu rozpuszczalniki to: octan etylu, olej kawowy i inne triglicerydy.

Konwencjonalny proces dekofeinizacji można podzielić na cztery główne etapy: 1) parzenie (namaczanie) ziaren, 2) ekstrakcja kofeiny przy użyciu rozpuszczalnika organicznego, 3) usunięcie pozostałości rozpuszczalnika ze złoża ziaren kawowych przy użyciu pary wodnej oraz 4) suszenie ziaren kawy.

Stwierdzono, że bezpośrednia ekstrakcja rozpuszczalnikiem organicznym jest niezbyt efektywna lub raczej powolna, niezależnie od wysokiej rozpuszczalności czystej kofeiny w stosowanym rozpuszczalniku. Aby usprawnić ekstrakcję i przyspieszyć usuwanie kofeiny, ziarna są wstępnie parzone [149]. Schemat przebiegu procesu usuwania kofeiny z ziaren kawy zaprezentowano na il. 48 [150]. Jest to proces półciągły, realizowany najczęściej z zastosowaniem baterii czterech ekstraktorów kolumnowych (1). Do ekstraktorów wysypuje się zielone ziarna kawy. Następnie w pierwszym etapie ziarna są parzone. W tym celu przepuszcza się przez nie parę wodną o temperaturze 110°C przez 30 min. Wilgotność ziaren kawy zwiększa się z kilku procent do 16–18%. Skroplona para wodna kierowana jest do zbiornika wyrównawczego (2), z którego gorąca woda o temperaturze 65°C przy użyciu pompy (3) tłoczona jest do ekstraktorów, do momentu aż wilgotność w ziarnach osiągnie poziom 42%. Zwilżone ziarna kawy poddawane są następnie ekstrakcji z zastosowaniem rozpuszczalnika w temperaturze 65°C. Proces prowadzony jest przez 10 godzin. Rozpuszczalnik przepływa kolejno przez wszystkie ekstraktory. Z ostatniego otrzymywany jest bogaty w kofeinę rozpuszczalnik. Oddestylowanie rozpuszczalnika umożliwia jego odzyskanie oraz otrzymanie krystalicznej kofeiny. Kolumna, w której z ziaren usunięto większość kofeiny (95–98%), jest odłączana od baterii ekstraktorów i z ziaren odsączany jest rozpuszczalnik. W etapie trzecim warstwa ziaren przedmuchiwana jest przez 1,5 godziny parą wodną, mającą za zadanie usunięcie pozostałości rozpuszczalnika. Para wodna zawierająca rozpuszczalnik kierowana jest do chłodnicy (4), a po skropleniu otrzymana mieszanina woda/roztwór rozpuszczalnika rozdzielona zostaje w separatorze (5). W etapie czwartym wilgotne, pozbawione kofeiny ziarna kawy usuwane są z ekstraktora, a następnie suszone z zastosowaniem na przykład suszarki komorowej (6) [150, 151].

Niekiedy jako rozpuszczalnika w dekofeinizacji używa się również octanu etylu. Jednakże, w przeciwieństwie do dichlorometanu, octan etylu jest łatwopalny i w związku z tym instalacja ekstrakcyjna musi być zaprojektowana jako przeciwybuchowa. Z tego powodu koszty inwestycyjne są dużo wyższe niż w przypadku procesu z użyciem chlorku metylenu [151].



Il. 48. Schemat instalacji do odkofeinowania kawy z zastosowaniem dichlorometanu: 1 – ekstraktory kolumnowe, 2 – zbiornik wyrównawczy, 3 – pompa, 4 – chłodnica, 5 – separator, 6 – suszarka

2.2.5.2. DEKOFEINOWANIE Z ZASTOSOWANIEM WODY (SZWAJCARSKI PROCES WODNY)

Szwajcarski Proces Wodny (Swiss Water® Process) jest procesem dekofeinizacji, który został opracowany w 1979 roku w Szwajcarii przez firmę Coffex. Schemat procesu przedstawiono na il. 49 [97]. Opiera się on na zastosowaniu wody jako rozpuszczalnika bez używania innych substancji organicznych. Przebieg procesu kontrolowany jest poprzez umiejętny dobór parametrów, takich jak temperatura i czas jego trwania. Kawa otrzymana tą metodą nie posiada charakterystycznego dla kaw bezkofeinowych gorzkiego smaku, jednocześnie zachowując inne naturalne walory smakowe. Dodatkowo jest ona w 99,9% wolna od kofeiny [97].



Il. 49. Schemat otrzymywania kawy bezkofeinowej – Szwajcarski Proces Wodny

Przebieg omawianego procesu zaprezentowano na il. 50 [152]. Surowe ziarna są przenoszone z silosu (1) do zbiornika myjącego (2) w celu wstępnego oczyszczenia. W zbiorniku myjącym ziarna pozbawiane są ciał obcych do nich przylegających. Umyte zielone ziarna transportowane na przenośniku taśmowym (3) trafiają do wież do dekofeinizacji zwanych „kolumnami kawowymi” (4). Najczęściej stosowane są cztery wieże do dekofeinizacji ustawione szeregowo. Przed rozpoczęciem procesu dekofeinizacji ze zbiornika (5) do kolumn kawowych pompowana jest woda. Surowe ziarna namoczone w wodzie pęcznieją, zwiększając swój rozmiar dwukrotnie. Wstępne namoczenie ułatwia późniejszą ekstrakcję kofeiny i innych składników z ziaren kawy. Po zakończeniu namaczania woda jest spuszczana z wież do dekofeinizacji i wraca do zbiornika (5). I tu zaczyna się proces faktycznej ekstrakcji kofeiny. W tym celu stosuje się rozcieńczony ekstrakt z ziaren kawy znajdujący się w zbiorniku (6). Ekstrakt ten, przepływając kolejno przez kilka wież do

dekofeinizacji, stopniowo usuwa kofeinę z ziaren kawy. Stężenie kofeiny zawartej w ekstrakcie ziaren kawy wzrasta. Następnie surowe ziarna, które zostały pozbawione kofeiny, usuwa się ze zbiornika i taśmociągami (7) kieruje do suszenia z zastosowaniem wielokomorowej suszarki (8). Ziarna kawy przesuwane na taśmie wewnątrz suszarki ulegają stopniowemu wysuszeniu.

Powstały po procesie dekofeinizacji ekstrakt ziaren kawy, zawierający kofeinę, jest przepompowywany do zbiornika technologicznego (9), zwanego również kolumną węglową. Zbiornik ten wypełniony jest węglem aktywnym. Podobnie jak we wcześniejszym etapie dekofeinizacji stosowane są cztery zbiorniki wypełnione adsorbentem. Dzięki sekwencyjnemu przepływowi przez kilka zbiorników oczyszczających kofeina zawarta w ekstrakcie z ziaren kawy jest adsorbowana w małych szczelinach (porach) na powierzchni węgla.

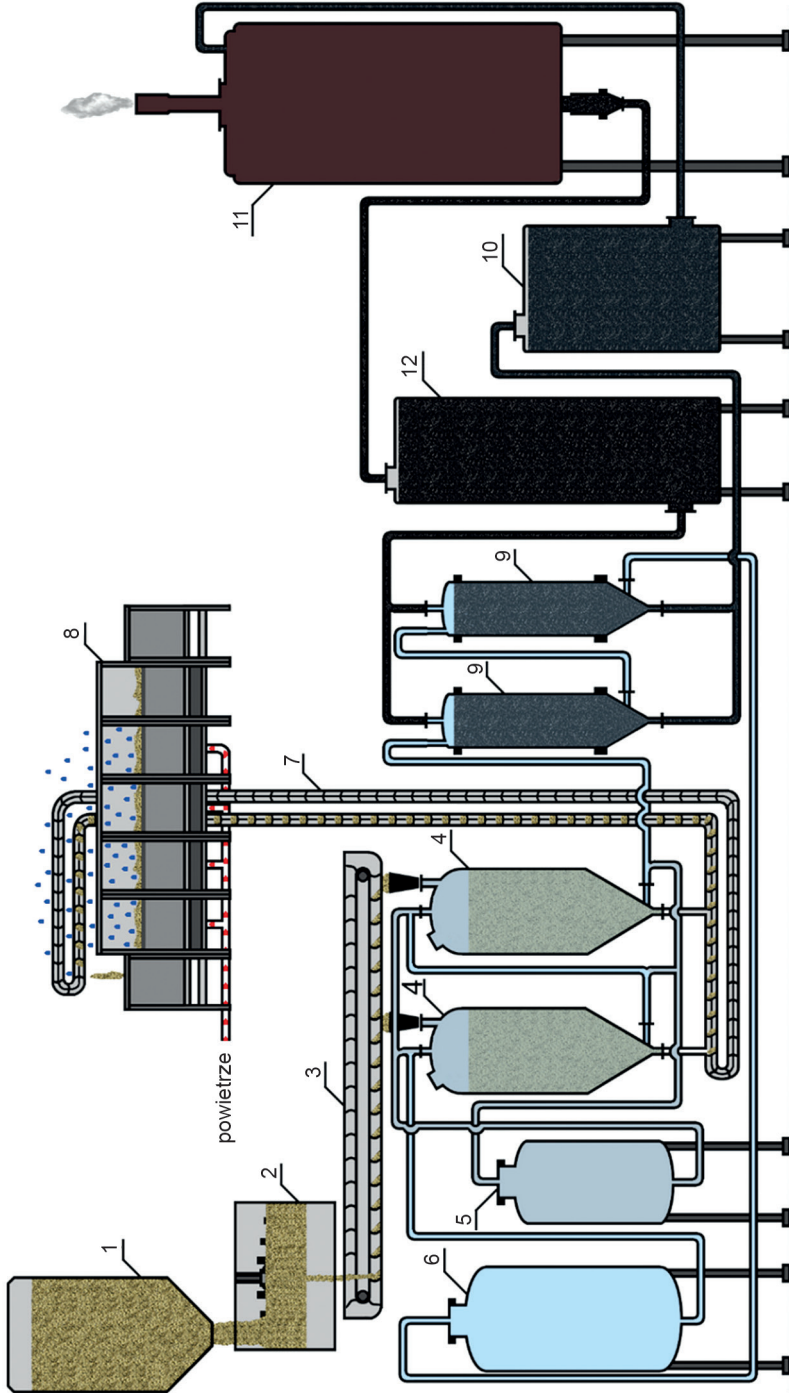
Ekstrakt z ziaren kawy, który został pozbawiony kofeiny, wraca do zbiornika (6) i może być ponownie stosowany w procesie pozbawiania kofeiny surowych ziaren. Oprócz kofeiny z ziaren kawy usunięte zostają składniki, które są niezbędne w produkcji kawy, ponieważ nadają jej oryginalny smak. W związku z tym część otrzymanego ekstraktu zatęże się i ponownie dodaje do surowych odkofeinowanych ziaren kawy.

Na koniec przetwarza się węgiel, na którym zaadsorbowano kofeinę. Zgromadzony w zbiorniku (10), wprowadzany jest do tak zwanego pieca do regeneracji węgla (11) i spala zaadsorbowaną kofeinę w ogniu. Węgiel pozbawiony kofeiny trafia do zbiornika (12) i może być ponownie użyty jako adsorbent. W Szwajcarskim Procesie Wodnym, w którym nie stosuje się żadnych innych chemikaliów, możliwe jest usunięcie 99,9% kofeiny zawartej w ziarnach kawy przy użyciu samej wody. Czas trwania pełnego cyklu produkcyjnego wynosi około 10 godzin.

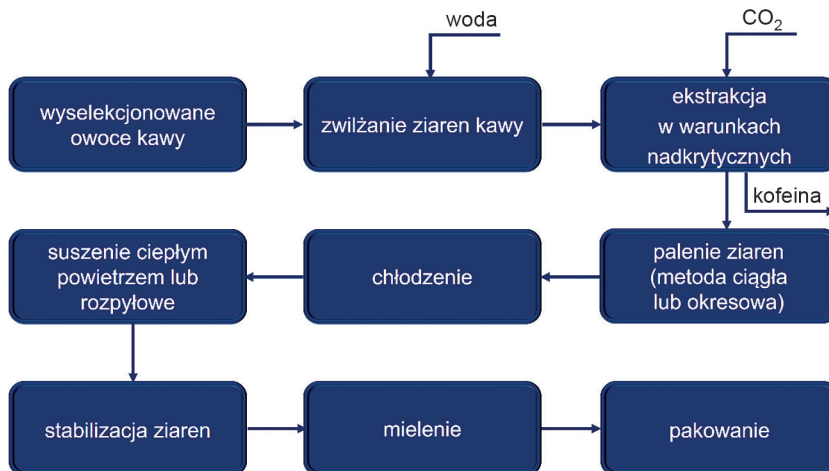
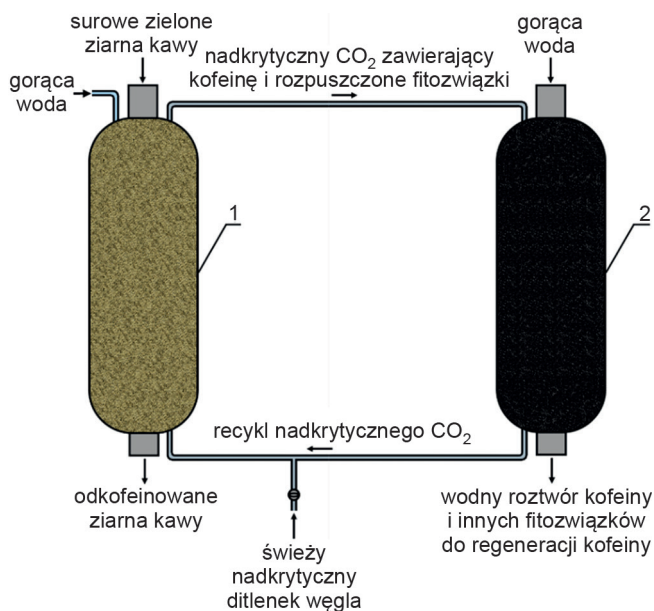
2.2.5.3. DEKOFEINOWANIE Z ZASTOSOWANIEM DITLENKU WĘGLA W WARUNKACH NADKRYTYCZNYCH

Zastosowanie sprężonego ditlenku węgla do dekofeinizacji zostało opisane po raz pierwszy w połowie lat 60. XX wieku. Ditlenek węgla w warunkach nadkrytycznych został wybrany jako rozpuszczalnik ze względu na: niską lepkość, nietoksyczność, brak właściwości korodujących, dużą lotność oraz wysoką dyfuzyjność. W 1979 roku firma HAG z Bremy (Niemcy) rozpoczęła produkcję kawy bezkofeinowej z zastosowaniem nadkrytycznego ditlenku węgla na podstawie zmodyfikowanego rozwiązania z lat 60. [153]. Schemat blokowy przedstawiający usuwanie kofeiny tą metodą przedstawiono na il. 51, natomiast układ stosowany do wyodrębnienia kofeiny z ziaren kawy zaprezentowano na il. 52 [154].

Surowe ziarna kawy umieszczane są w ekstraktorze (1). Następnie są one namaczane. W tym celu do ekstraktora wprowadzana jest gorąca woda. Przepływ wody utrzymywany jest do momentu, aż zawartość wilgoci w ziarnach osiągnie 50%.



Il. 50. Schemat instalacji Szwajcarskiego Procesu Wodnego: 1 – zbiornik zielonych ziaren kawy, 2 – urządzenie do oczyszczania ziaren kawy, 3, 7 – taśmociągi, 4 – wieże do dekofeinizacji, 5 – zbiornik wody, 6 – zbiornik ekstraktu z zielonej kawy, 8 – suszarka wielokomorowa, 9 – zbiorniki zawierające węgiel aktywny, 10 – zbiornik zużytego węgla aktywnego, 11 – piec do regeneracji węgla, 12 – zbiornik reaktywowanego węgla

Il. 51. Schemat otrzymywania kawy bezkofeinowej z zastosowaniem CO₂Il. 52. Schemat układu do usuwania kofeiny z zielonych ziaren kawy z zastosowaniem CO₂:
1 – ekstraktor wysokociśnieniowy, 2 – skrubler do usuwania kofeiny

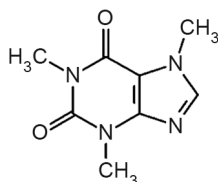
Następnie przez warstwę spęczniałych ziaren kawy przepływa ciekły ditlenek węgla w temperaturze około 100°C i pod ciśnieniem 30 MPa. W czasie procesu ekstrakcji z ziaren usuwana jest głównie kofeina i w niewielkich ilościach inne fitozwiązki. Strumień nadkrytycznego ditlenku węgla wraz z rozpuszczonymi związkami kierowany jest do skrubera (2), natomiast pozbawione kofeiny ziarna są usuwane z ekstraktora i poddawane dalszej obróbce zgodnie z informacjami znajdującymi się na schemacie

na il. 49. W skrubierce roztwór rozpuszczalnika i zawartych w nim związków kontaktowany jest z gorącą wodą. Do roztworu wodnego przechodzą substancje chemiczne wydrebnione podczas ekstrakcji. Ciekły ditlenek węgla jest ponownie wprowadzany do obiegu. W czasie procesu występują niewielkie straty rozpuszczalnika, które na bieżąco są uzupełniane.

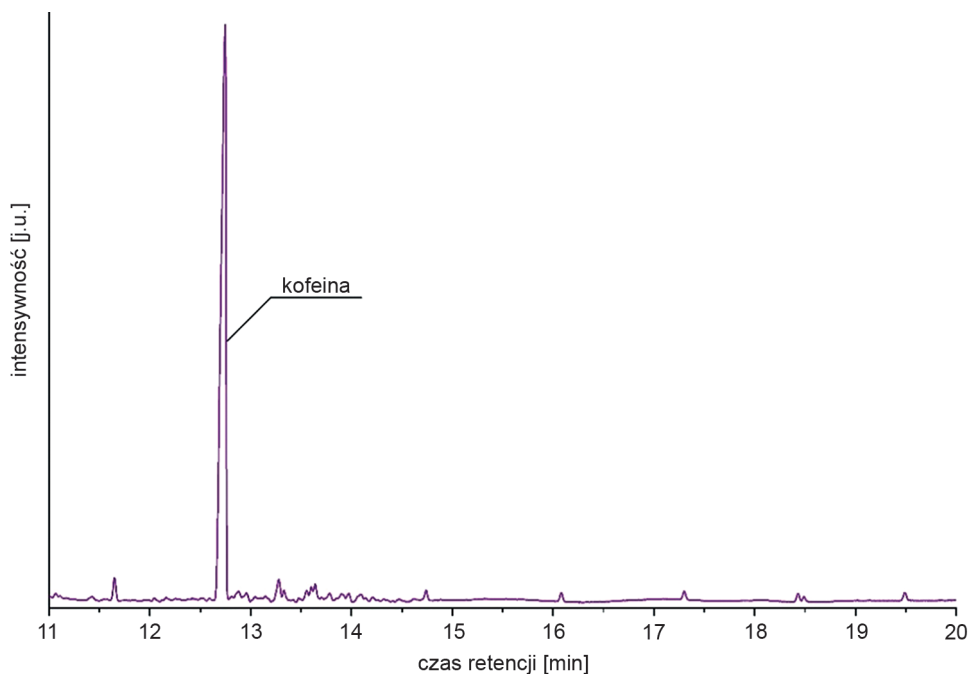
Otrzymany roztwór wodny, bogaty w kofeinę, jest następnie zagęszczany, na przykład w procesie odwróconej osmozy, i suszony próżniowo [154].

2.2.6. KOFEINA

Kofeina (il. 53) należy do grupy metyloksantyn. Występuje w surowcach roślinnych takich jak: ziarna kawy i kakao, liście herbaty, jagody guarany i orzechy kola [155]. Na il. 54 przedstawiono przykładowy chromatogram handlowo dostępnej kofeiny.



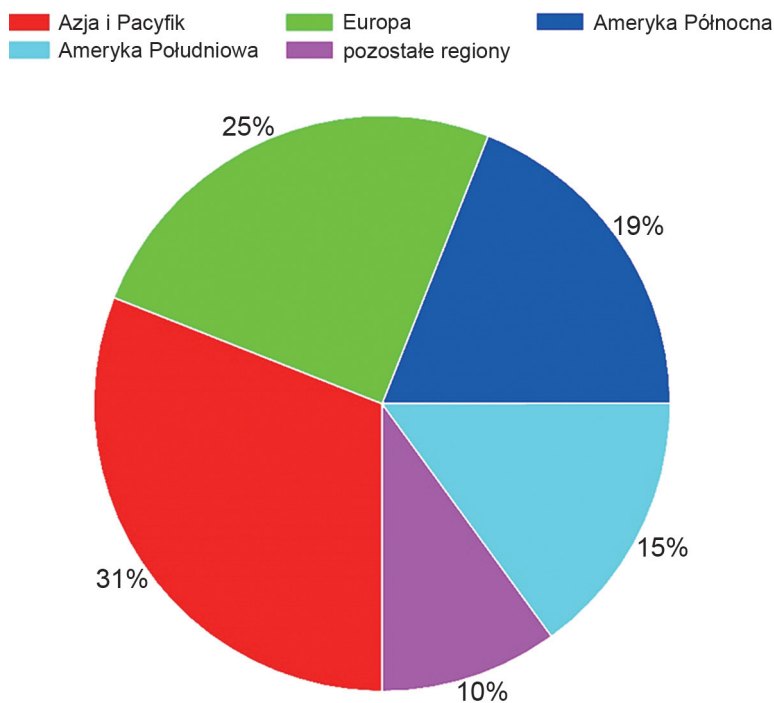
Il. 53 Wzór cząsteczki kofeiny [155]



Il. 54. Przykładowy chromatogram kofeiny

Kofeina działa stymulująco na centralny układ nerwowy poprzez blokowanie receptorów adenyzytowych w mózgu. Pobudza również wydzielanie kwasu solnego w żołądku. Zastosowana w przypadku przewlekłej choroby związanej z niewydolnością oddechową powoduje skurcz oskrzeli, zwiększając w ten sposób częstość i głębokość oddechów. Ma również działanie osteoporotyczne, powoduje bowiem zwiększone wydalanie wapnia wraz z moczem, w efekcie zmniejszając gęstość mineralną kości. W dawce powyżej 1,5 g może wywoływać bezsenność, drżenie mięśni, przyspieszenie oddechu, lęk, niepokój, zdenerwowanie, uczucie zmęczenia oraz zaburzenia koordynacji ruchowej [156–159].

Na rynkach światowych obecne są dwa rodzaje kofeiny: naturalna i syntetyczna. Pierwszą z nich uzyskuje się głównie w procesie dekofeinizacji kawy lub herbaty, natomiast drugi rodzaj otrzymywany jest na drodze syntezy chemicznej. W 2021 roku odmiana syntetyczna stanowiła ponad 60% kofeiny obecnej na rynku. W tym samym roku wielkość światowego rynku kofeiny została wyceniona na 715,2 mln dolarów. Zgodnie z prognozami w 2031 roku wartość ta osiągnie 1,2 mld dolarów [160]. Dominującą rolę w handlu kofeiną odgrywają kraje Azji i Pacyfiku (il. 55). W 2021 roku ich udział w światowym rynku tej substancji wynosił 31%. Wpływa na to występowanie w tym regionie dużej liczby producentów kosmetyków wytwarzających swoje produkty na podstawie składników naturalnych. Jednak rynek kofeiny najprężniej



Il. 55. Udział kofeiny w światowym rynku

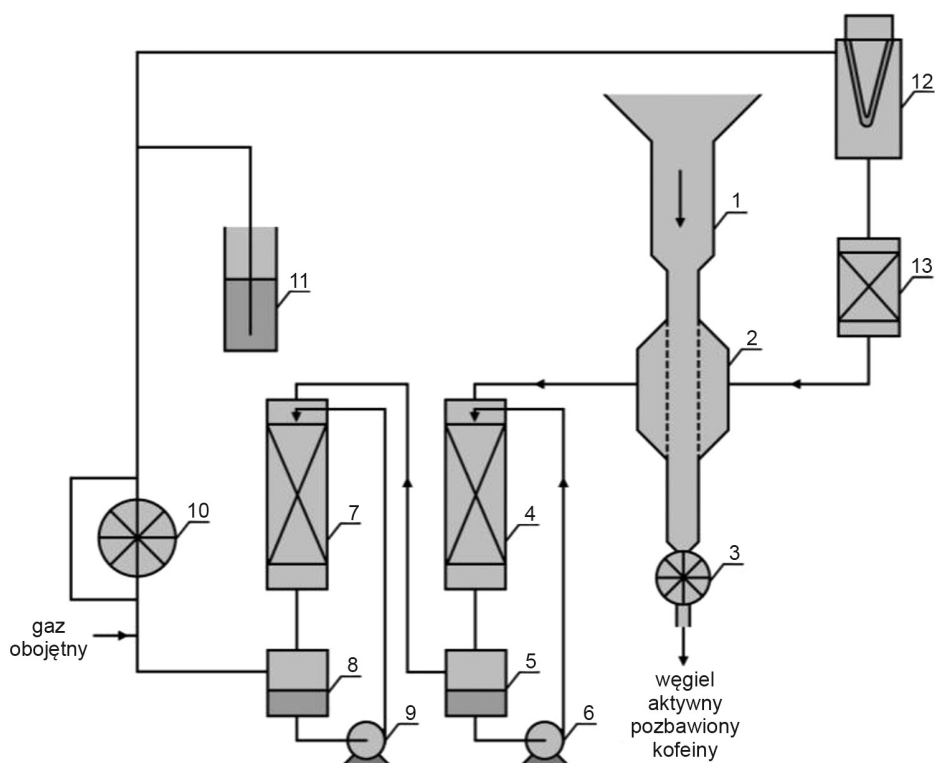
rozwija się w krajach Ameryki Północnej. Związane jest to z rosnącym spożyciem napojów zawierających ten związek. Ponadto kofeina jest częstym składnikiem produktów do odchudzania [161].

Jak wspomniano powyżej, obecnie kofeina produkowana jest syntetycznie oraz poprzez odzyskiwanie i rafinowanie kofeiny pochodzącej z dekofeinizacji kawy. W drugim przypadku jest ona otrzymywana z roztworów rozpuszczalnika organicznego lub wody albo z adsorbentu ją zawierającego. Kofeina zawarta w roztworze z lotnym rozpuszczalnikiem może być odzyskana przez jego oddestylowanie. W przypadku wysokowrzącego rozpuszczalnika stosowana jest przeciwwrząkowa ekstrakcja typu ciecz–ciecz. Natomiast z roztworów wodnych kofeina może być usuwana w podobny sposób jak opisano powyżej lub też z zastosowaniem stałych sorbentów, na przykład węgla aktywnego.

W następnym etapie należy usunąć kofeinę z nasyconego nią adsorbentu. Jej odzysk może być przeprowadzony kilkoma metodami. Najprostszym sposobem jest zastosowanie związku chemicznego, który spowoduje desorpcję kofeiny z sorbentu. Najczęściej stosowane są wodne roztwory kwasów takich jak: dichlorooctowy, benzoesowy, cytrynowy, mlekowy, mrówkowy lub octowy [162, 163]. Alternatywnie można użyć rozpuszczalników organicznych, które zwykle stosuje się w procesie dekofeinizacji, czyli octanu etylu, dichlorometanu, czy też metyloetyloketonu [164]. Kofeina z otrzymanych roztworów odzyskiwana jest w procesie destylacji z zastosowaniem separacji membranowej lub krystalizacji. Opisane powyżej metody mają jeden podstawowy mankament, a mianowicie stosowane są w nich ciecze, które nie należą do tak zwanych zielonych rozpuszczalników, dlatego też opracowano również procesy bezroztworowe. Jedno z pierwszych rozwiązań zaproponowała firma HAG w latach 80. ubiegłego stulecia. Usuwanie kofeiny z węgla aktywnego odbywa się z zastosowaniem gazu obojętnego, na przykład azotu [165, 166]. Schemat instalacji pracującej z zastosowaniem tego rozwiązania przedstawiono na il. 56 [165].

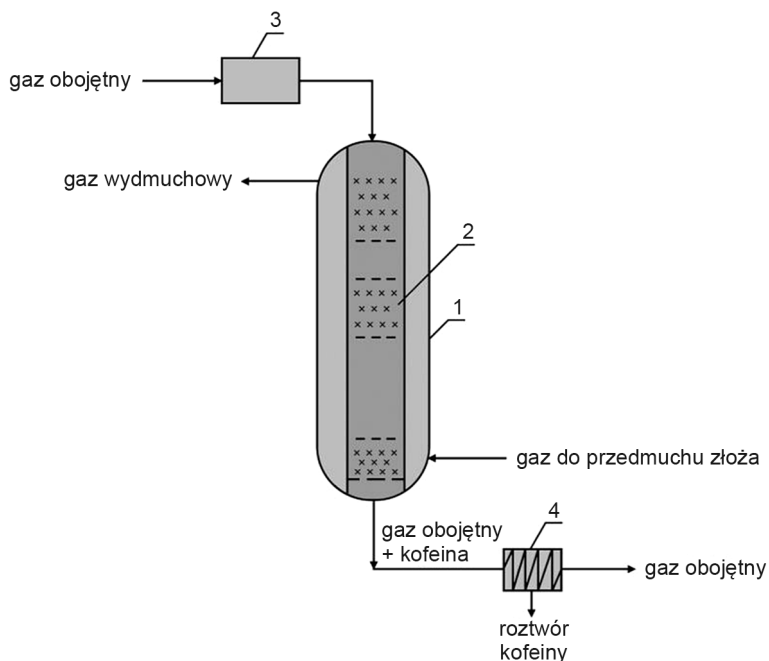
Węgiel aktywny z zaadsorbowaną kofeiną przesuwana się z zasobnika w piecu krzyżowym (1) przez strefę desorpcji (2), gdzie kontaktuje się ze strumieniem gorącego gazu obojętnego ogrzanego do temperatury 410–420°C. Gaz dostaje się do wnętrza pieca krzyżowego przez blachy perforowane, przechodzi przez warstwę węgla aktywnego znajdującego się w strefie desorpcji i opuszcza ją ponownie przez blachy perforowane. W strefie tej panuje nadciśnienie rzędu zaledwie kilku milibarów. Złoże załadowanego węgla aktywnego w zasobniku pieca musi być wystarczająco wysokie, aby zapobiec przebiciu się gorącego gazu. W ten sposób unika się gazoszczelnego wprowadzenia węgla aktywnego do strefy desorpcji. Pozbawiony kofeiny adsorbent usuwany jest z pieca krzyżowego przez służbę z tak zwanym kołem celkowym (3). Strumień gazu obojętnego kierowany jest następnie do płuczki gazu (4), gdzie ochładza się go krążącą wodą płuczkową. Zawartość płuczki trafia do filtra (5), który zatrzymuje przede wszystkim pył węgla aktywnego i inne większe cząstki. Przesączona woda zawracana jest przy użyciu pompy (6) do płuczki gazowej. Strumień

gazu obojętnego przechodzi do kolejnej płuczki gazowej (7), gdzie jest dalej chłodzony. Kofeina wytrącająca się w płuczce gazowej jest zatrzymywana przez filtr (8) i stopniowo ponownie rozpuszczana przez krążącą dzięki użyciu pompy (9) oraz powoli ogrzewaną wodę płuczkową. W ten sposób można osiągnąć stężenie kofeiny w wodzie wynoszące do 100 g/l kofeiny. Kofeina jest odzyskiwana w procesie krystalizacji. Gaz pozbawiony kofeiny jest transportowany przy użyciu pompy obiegowej (10) do podgrzewacza gazu (12). Przed pompą obiegową gazu (10) znajduje się zawór do podawania dodatkowego gazu obojętnego. Za pompą obiegową gazu znajduje się zawór nadciśnieniowy (11). Przed ponownym wejściem do pieca krzyżowego węgiel aktywny przechodzi przez filtr wstępny (13) w celu redukcji pozostałości tlenu [165].



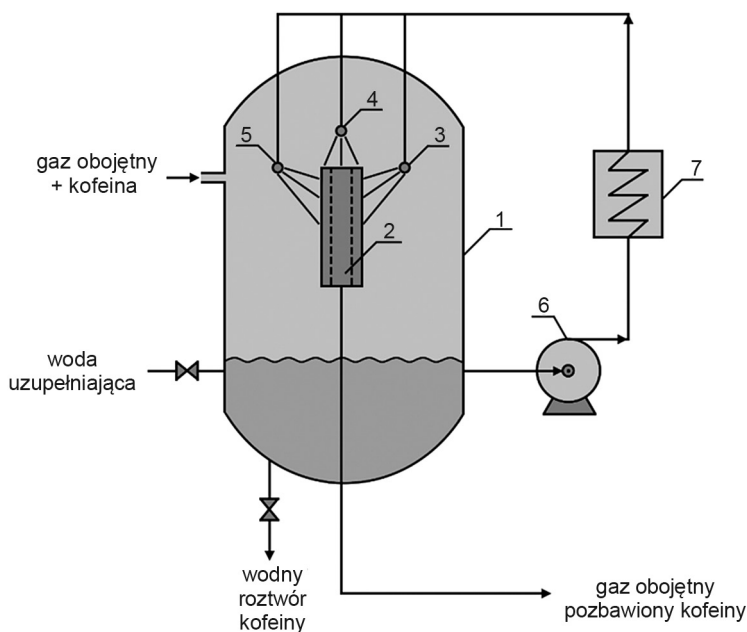
Il. 56. Schemat usuwania kofeiny zaadsorbowanej na węglu aktywnym przy użyciu gorącego gazu obojętnego: 1 – zasobnik pieca krzyżowego, 2 – strefa desorpcji, 3 – śluza z kołem celkowym, 4, 7 – płuczki gazowe, 5, 8 – filtry, 6, 9 – pompy wody obiegowej, 10 – pompa obiegowa gazu, 11 – zawór nadciśnieniowy, 12 – podgrzewacz gazu, 13 – filtr usuwający tlen

Podobne rozwiązanie stosujące gaz obojętny do eliminacji kofeiny z węgla aktywnego opracował koncern Jacobs Suchard AG [167]. Schemat instalacji przedstawiającej tę metodę zaprezentowano na il. 57. Głównym jej elementem jest desorber (1), w którym znajduje się złożo węgla aktywnego zawierającego zaadsorbowaną kofeinę (2). Proces może być prowadzony zarówno w złożu stacjonarnym, jak i fluidalnym. W drugim przypadku należy dostarczać gaz od dołu w sposób ciągły. Desorber wyposażony jest w płaszcz grzewczy, przez który przepływają gazy spalinowe lub olej. Złożo węgla aktywnego podgrzewane jest do temperatury nieprzekraczającej 250°C, a następnie przepuszczany jest przez nie obojętny gaz, na przykład azot. Ma to na celu w pierwszym przypadku usunięcie wilgoci, a w drugim tlenu. W kolejnym etapie złożo węgla aktywnego ogrzewane jest do temperatury 250–460°C. Dokładna wartość temperatury zależy od typu węgla aktywnego oraz stopnia obciążenia go kofeiną. Przez złożo przepływa gaz obojętny, którego zadaniem jest usunięcie kofeiny z węgla aktywnego. Przed wprowadzeniem go do desorbera jest on przepuszczany przez podgrzewacz (3). Proces desorpcji prowadzi się od 30 minut do nawet kilku godzin. W ten sposób odzyskuje się około 2/3 kofeiny. Reszta pozostaje na węglu aktywnym bądź ulega rozkładowi. Strumień gazu obojętnego, zawierający zdesorbowaną kofeinę, kierowany jest do układu separacyjnego (4). Po jego opuszczeniu oczyszczony gaz obojętny zwracany jest do procesu desorpcji.



Il. 57. Schemat instalacji do usuwania kofeiny z węgla aktywnego z zastosowaniem gazu obojętnego: 1 – desorber, 2 – złożo węgla aktywnego z zaadsorbowaną kofeiną, 3 – podgrzewacz gazu, 4 – układ separacyjny

Schemat działania urządzenia do separacji kofeiny z gazu obojętnego przedstawiono na il. 58. Urządzenie stosowane do separacji jest cylindrycznym aparatem (1) wyposażonym w metalowy filtr spiekany (2). Wprowadzony do urządzenia gorący gaz zawierający kofeinę kierowany jest na spiekany filtr metalowy zraszany zimną wodą dostarczaną dyszami zaopatrzonymi w filtry (3–5). Gaz jest przepuszczany przez filtr, natomiast kofeinę z jego powierzchni spłukuje woda. Oczyszczony gaz obojętny zwracany jest do desorbera w celu usunięcia kofeiny z węgla aktywnego. Wodny roztwór kofeiny zbiera się w dolnej części urządzenia separacyjnego. Dodatkowo jest on rozcieńczany wodą. Część roztworu zostaje pobrana przy użyciu pompy (6) i kierowana do chłodnicy (7). Po ochłodzeniu roztwór jest transportowany do dysz chłodzących, które wyposażone są w filtry zatrzymujące wytrąconą z roztworu kofeinę i przepuszczające tylko czystą wodę. Wodny roztwór kofeiny odprowadzany jest z urządzenia [167].



Il. 58. Schemat urządzenia do usuwania kofeiny z gazu obojętnego: 1 – aparat do oddzielania kofeiny od gazu obojętnego, 2 – metalowy filtr spiekany w kształcie cylindra, 3, 4, 5 – filtry, 6 – pompa recyrkulacyjna, 7 – chłodnica

Innym rozwiązaniem jest zastosowanie bezpośrednio wody do usuwania kofeiny z węgla aktywnego [168]. Desorpcja kofeiny rozpoczyna się w temperaturze co najmniej 300°C, pod ciśnieniem nie mniejszym niż 8,6 MPa. W celu usunięcia jej całkowicie z węgla aktywnego proces należy prowadzić w temperaturze 450°C, pod ciśnieniem 20 MPa, przez około 1–3 godzin. Do desorpcji kofeiny należy zastosować około 20-krotną ilość wody w stosunku do masy węgla aktywnego nią obciążonego. Proces

może być prowadzony okresowo lub w sposób ciągły. Po jego zakończeniu temperaturę podnosi się do 350°C, aby rozłożyć pozostałości kofeiny. Kofeina jest odzyskiwana z roztworu wodnego przez odparowanie, przepuszczenie przez membrany, liofilizację, wysalanie lub ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym. W przypadku realizacji tego procesu należy wziąć pod uwagę, że w warunkach zbyt wysokiego ciśnienia i temperatury oraz przy dłuższych czasach jego prowadzenia desorpcja całej kofeiny z węgla aktywnego jest możliwa, jednakże niesie ze sobą ryzyko jej nadmiernego rozkładu w wyniku degradacji termicznej.

Główne sektory przemysłu, w których kofeina jest stosowana, to żywność i napoje, kosmetyki, suplementy diety oraz farmaceutyki. Producenci oferują różne klasy czystości tego związku. Są to głównie klasa farmaceutyczna oraz spożywcza. Syntetyczna kofeina jest wchłaniana przez układ pokarmowy znacznie szybciej niż kofeina naturalna i zapewnia szybszy efekt działania. Popyt na funkcjonalną żywność i napoje wzrasta na całym świecie ze względu na ich korzyści zdrowotne. Napoje funkcjonalne to napoje bezalkoholowe ze składnikami takimi jak: zioła, kofeina, witaminy, minerały, aminokwasy i dodatkowe surowe owoce lub warzywa. Napoje energetyczne, napoje sportowe i napoje nutraceutyczne odpowiadają za wzrost sprzedaży napojów funkcjonalnych [160]. Główni producenci przemysłu spożywczego podążają więc za wzrostem zapotrzebowania konsumentów na kofeinę w ich produktach żywnościowych i napojach (tabela 5). Zgodnie z danymi statystycznymi 90% osób dorosłych spożywa ją w różnych produktach. Efekty działania kofeiny, czyli zmniejszenie zmęczenia oraz zwiększenie czujności, są znane od wielu lat. Z ich powodu kofeinę stosują różne grupy społeczne, które próbują walczyć ze zmęczeniem lub przedłużyć swoją zdolność do podejmowania działań zawodowych [169].

Tabela 5

Zawartość kofeiny w wybranych artykułach spożywczych [170]

Produkt	Zawartość kofeiny
kawa rozpuszczalna	30,4–42,4 mg/ 100 ml
espresso	213–300 mg/ 100 ml
cappuccino lub latte	18–30 mg/ 100 ml
kawa bezkofeinowa	1,2–6 mg/ 100 ml
likier kawowy	8,8–31,1 mg/ 100 ml
bezkofeinowa kawa rozpuszczalna	1,2–2 mg/ 100 ml
espresso bezkofeinowe	0 mg/ 100 g
słodzona mrożona herbata	4,5–20,3 mg/ 100 ml
herbata liściasta lub w torebce (czarna)	17,2–24 mg/ 100 ml
herbata (zielona, ulung, biała)	10–18 mg/ 100 ml
herbata bezkofeinowa	0–2 mg/ 100 ml
herbaty ziołowe różnego rodzaju	0 mg/ 100 ml

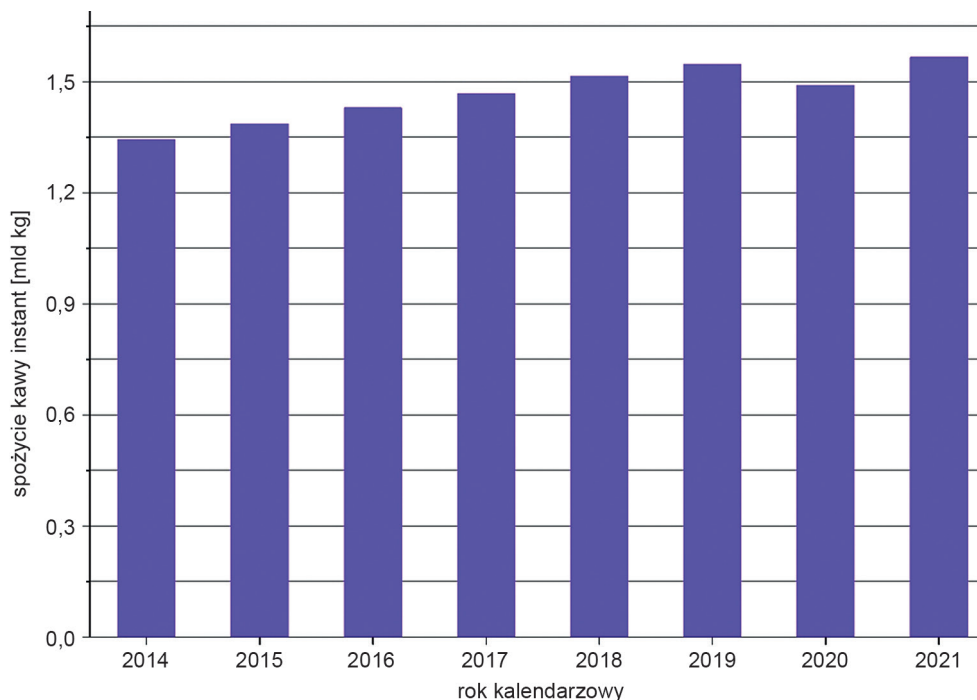
napoje energetyczne różnego rodzaju	32–50 mg/ 100 ml
cola dietetyczna	7–12,1 mg/ 100 ml
cola	8,5 mg/ 100 ml
Red Bull	32 mg/ 100 ml
kawa z czekoladą	563–591 mg/ 100 ml
czekolada ciemna	27 mg/ 1 tabliczkę
gorąca czekolada	2–30 mg/ 100 ml
batonik z mlecznej czekolady	8–12 mg/ 1 sztukę
czekoladowe brownie	1–4 mg/ 1 sztukę
jogurt czekoladowy	7 mg/ 100 g
pudding czekoladowy	1,6 mg/ 100 ml
lody czekoladowe	1,6 mg/ 100 ml

Kofeina pomaga stymulować różne funkcje organizmu. Jest ona stosowana jako składnik różnych suplementów, w tym suplementów diet zdrowotnych, które obejmują odżywki w proszku, suplementy białkowe, pigułki i inne. Kofeina stała się popularna na przestrzeni lat jako składnik w preparatach do utraty wagi i poprawy osiągniętych wyników sportowych. Suplementy z kofeiną zawierają odpowiednią jej ilość, która pomaga spełnić wymóg odżywczy organizmu bez konieczności spożywania dużych ilości herbaty lub kawy. Kofeina jest stosowana w tego typu produktach nie tylko w formie wolnej, ale również w formie między innymi cytrynianów oraz jabłczanów. Niektóre produkty, takie jak batony energetyczne i kofeinowa guma do żucia, również zawierają kofeinę jako składnik aktywny [160].

Kofeina znajduje również szerokie zastosowanie w produktach kosmetycznych [171]. Są to produkty w formie różnego rodzaju żeli oraz emulsji [172]. Ich działanie polega na redukcji tkanki tłuszczowej na skutek pobudzenia metabolizmu w komórkach tłuszczowych [173]. Można ją znaleźć również w wyrobach do pielęgnacji oczu, w preparatach zmniejszających obrzęki, produktach przeznaczonych do cery naczyniowej, szamponach i tonikach używanych w przypadku nadmiernego wypadania włosów, a także w preparatach do ochrony przeciwsłonecznej i kosmetykach stosowanych po opalaniu.

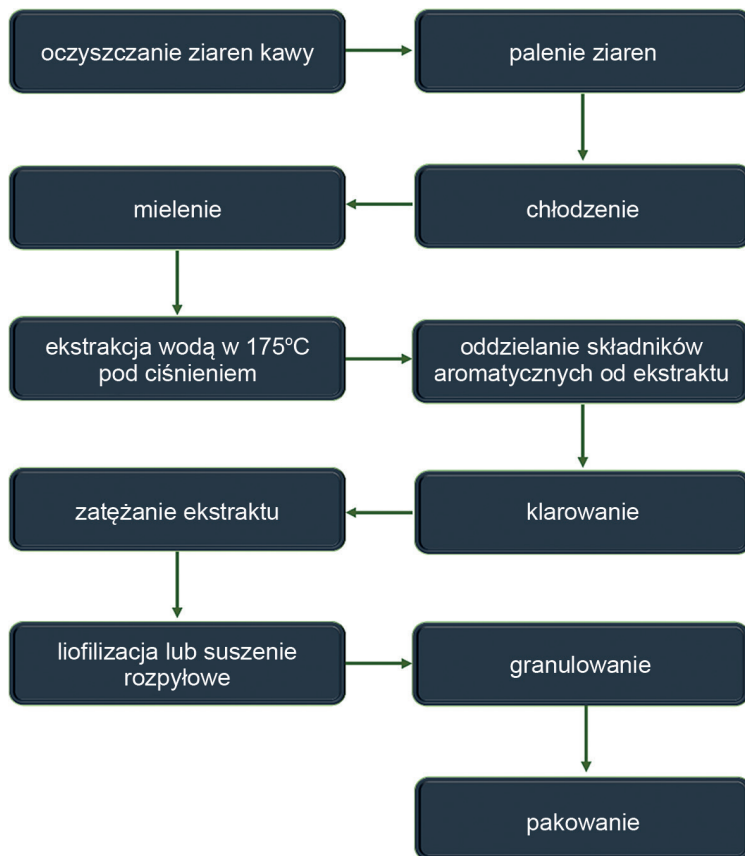
2.2.7. KAWA ROZPUSZCZALNA

Kawa rozpuszczalna, zwana również kawą w proszku, jest jednym z kilku produktów pozyskiwanych z ziaren kawowca. Jak można zaobserwować na il. 59, cieszy się ona wśród konsumentów niesłabnącą popularnością. W 2021 roku spożycie kawy rozpuszczalnej wyniosło ponad 1,5 mld kg [174].



Il. 59. Wielkość spożycia kawy rozpuszczalnej na świecie w latach 2014–2021

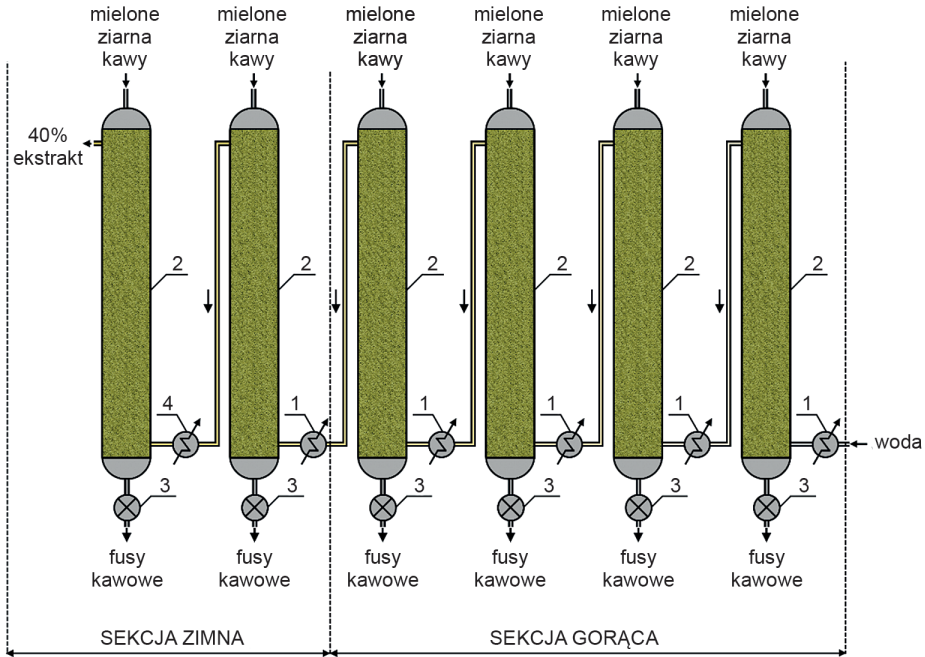
Kawa rozpuszczalna jest napojem uzyskiwanym z zaparzonych ziaren kawy. Jest to wysuszona rozpuszczalna część kawy palonej, która może być przedstawiona konsumentowi w formie proszku lub granulek do natychmiastowego zaparzenia w gorącej wodzie. Ten rodzaj kawy został wynaleziony w 1901 roku przez Satori Kato, japońskiego naukowca pracującego w Chicago. W początkowym okresie większość kaw rozpuszczalnych, wytwarzanych w procesie ekstrakcji prowadzonym w temperaturze 100°C pod ciśnieniem atmosferycznym, zawierała w swoim składzie dodane węglowodany (~50% mas.). Jednak nie można było tego rodzaju kawy rozpuszczalnej suszyć rozpyłowo w celu otrzymania proszku o zadowalającej sypkości i niskiej higroskopijności. W 1950 roku komercyjnie dostępna stała się kawa instant ze 100% czystej kawy w postaci stałej. Natomiast w 1965 roku pojawiła się kawa rozpuszczalna o nieco ciemniejszej barwie i lepszych właściwościach aromatycznych. Zalety kawy rozpuszczalnej to szybkość przygotowania (kawa rozpuszczalna natychmiast rozpuszcza się w gorącej wodzie), mniejsza masa i objętość w przypadku transportu niż kawy ziarnistej lub mielonej (w przypadku przygotowania tej samej ilości napoju) oraz długi okres przydatności do spożycia. Około 20% wszystkich przetworzonych ziaren kawy jest zużywanych do produkcji kawy rozpuszczalnej [121]. Schemat otrzymywania kawy rozpuszczalnej zaprezentowano na il. 60.



Il. 60. Etapy produkcji kawy rozpuszczalnej

Oczyszczone ziarna kawy są palone, a następnie, po ochłodzeniu, mielone (wielkość cząstek około 1 mm). Zmielona kawa poddawana jest kolejno procesowi ekstrakcji. Prowadzi się go w układzie składającym się z szeregowo połączonych pięciu do ośmiu perkolatorów kolumnowych (ekstraktorów), które mogą mieć pojemność od kilku kilogramów do nawet jednej tony. W najnowocześniejszych rozwiązaniach stosuje się bardzo rozdrobnione ziarna kawy, co umożliwia zastosowanie krótszych perkolatorów z jednoczesnym skróceniem czasu realizacji całego procesu [175, 176]. Na il. 61 przedstawiono przykładową instalację składającą się z 6 ekstraktorów. Jest to proces prowadzony w sposób półciągły. Na początku każda kolumna ekstrakcyjna wypełniana jest zmielonymi ziarnami kawy. Układ doprowadzany jest do równowagi, czyli do osiągnięcia stabilnych warunków pracy. Instalacja składa się z dwóch sekcji: gorącej i zimnej. W pierwszej, pracującej w temperaturze od 145 do 175°C, usuwane są składniki trudne do ekstrakcji, na przykład węglowodany, natomiast w drugiej (temperatura około 105°C) – związki od-

powiedzialne za smak i aromat kawy. W wyższej temperaturze następuje również nieznaczna hydroliza polisacharydów zawartych w kawie palonej, co znajduje odzwierciedlenie w nieco zwiększonej zawartości cukrów redukujących (arabinozy, mannozy i galaktozy) [121].



Il. 61. Układ perkolatorów stosowanych do procesu ekstrakcji: 1 – podgrzewacze, 2 – perkolatory (ekstraktory), 3 – zawory spustowe, 4 – wymiennik ciepła

Po osiągnięciu stabilnych warunków pracy woda, ogrzana w podgrzewaczu (1) do temperatury 145°C pod ciśnieniem 14 barów, dostarczana jest do perkolatora (2), w którym znajdują się prawie całkowicie zużyte fusy kawy. Otrzymany ekstrakt zawiera około 1,9% rozpuszczonych składników. Po usunięciu pozostałości z perkolatora poprzez otwarcie zaworu spustowego (3) jest on napełniany świeżymi zmielonymi ziarnami kawy. Powstały w pierwszym etapie ekstrakt ponownie się ogrzewa do temperatury 145°C w kolejnym podgrzewaczu i wprowadza do perkolatora, w którym znajdują się mniej zużyte fusy kawy niż w pierwszym urządzeniu. Po drugim etapie stężenie składników w ekstrakcie wzrasta do 8%. Operacje powtarzane są jeszcze dwukrotnie. Po przejściu przez perkolator trzeci i czwarty stężenie składników w nim zawartych zwiększa się odpowiednio do 15 i 20%. Całkowity czas trwania procesu ekstrakcji w sekcji gorącej wynosi 165 minut. Następnie ekstrakt kierowany jest do sekcji zimnej. Po ochłodzeniu w wymienniku ciepła (4) do temperatury 105°C wprowadzany jest on do kolejnego perkolatora. Przepływający w nim roztwór ekstrakcyjny styka się ze świeżymi fusami z kawy. Po tym etapie stężenie

składników w otrzymanym roztworze wzrasta do 28%. Procedura powtarzana jest w ostatnim perkolatorze, wypełnionym świeżo zmielonymi palonymi ziarnami kawy. Opuszczający instalację ekstrakt ma stężenie około 40% [177]. W nowoczesnych instalacjach wartość ta może osiągać nawet 50% bez utraty jakości otrzymanego produktu [178].

Następnie ekstrakt jest ochładzany do temperatury 4–5°C. Aby zapobiec utracie cennych składników aromatu podczas zatężania otrzymanego ekstraktu, jest on wcześniej w parowniku pozbawiany substancji lotnych. Składniki odpowiadające za aromat mieszane są z wodą. Powstała mieszanina jest następnie zatężana. Stężenie składników aromatycznych wzrasta 10-krotnie. Otrzymany zatężony ekstrakt dodawany jest z powrotem do koncentratu kawy przed procesem liofilizacji lub suszenia rozpyłowego. Aby kawa instant spełniła międzynarodowe standardy, pozbawiony składników lotnych ekstrakt przed zatężaniem poddawany jest klarowaniu. Układ do tego procesu składa się z filtrów i wirówek, które służą do oddzielania składników nierozpuszczalnych od ekstraktu. Klarowny ekstrakt jest zatężany. Celem tego procesu jest zwiększenie zawartości substancji stałych w ekstrakcie przed liofilizacją lub suszeniem rozpyłowym. Dzięki temu proces jest bardziej ekonomiczny. Składniki zawarte w ekstrakcie są wrażliwe na wysoką temperaturę. W związku z tym należy stosować tak łagodne warunki dla ekstraktu, jak to tylko możliwe. Najczęściej stosowane są zatężanie termiczne, zatężanie przez zamrażanie lub filtracja membranowa. W pierwszym przypadku używany jest wielostopniowy układ parowników bez recyrkulacji pracujących w niskiej temperaturze pod próżnią. W połączeniu z systemem odzyskiwania aromatów opisanym powyżej układ parowników zachowuje aromat i składniki smakowe charakterystyczne dla ekstraktu z kawy. Inne rozwiązanie polega na schłodzeniu ekstraktu do temperatury poniżej zera. Nadmiar wody eliminowany jest w postaci kryształków lodu. Proces ten nie wymaga oczyszczania ścieków, ponieważ roztopione kryształki lodu to czysta woda. W procesie tym ogranicza się również straty na składnikach aromatu, jakie mogą występować w trakcie odparowywania. Filtracja membranowa polega na zastosowaniu zjawiska odwróconej osmozy. Zmienia to nieco profil smakowy, co jest zaletą w przypadku niektórych rodzajów kawy [179, 180]. W kolejnym etapie zatężony ekstrakt kawowy jest suszony. Przed rozpoczęciem procesu do zatężonego ekstraktu dodawane są wcześniej usunięte składniki odpowiedzialne za jego aromat [181, 182]. Proces ten realizowany jest z zastosowaniem suszenia rozpyłowego dyszowego lub fluidalnego oraz liofilizacji [183].

Najbardziej ekonomiczną metodą stosowaną w produkcji kawy rozpuszczalnej jest suszenie rozpyłowe. Suszarnia rozpyłowa składa się z komory przypominającej wieżę. Jej dokładna konstrukcja uzależniona jest od: zawartości wilgoci, wielkości cząstek i gęstości nasypowej. Do jej wnętrza przy użyciu dyszy wprowadzany jest ekstrakt, który kontaktuje się z gorącym powietrzem. Rozwiązanie to charakteryzuje się długim czasem przebywania materiału suszonego w komorze. W jego wyniku otrzy-

mywane są sypkie, pozbawione aglomeratów proszki o wielkości cząstek w zakresie od 100 do 250 mikronów. Najpopularniejszym typem suszarek stosowanych obecnie jest suszarka rozpyłowa. W tym przypadku usuwanie wilgoci odbywa się w złożu fluidalnym. Urządzenia te są mniejsze od tych używanych w tradycyjnym procesie suszenia z zastosowaniem dysz rozpyłowych. Otrzymany produkt, o średniej wielkości cząstek pomiędzy 100 a 300 mikronów, jest sypki i pozbawiony aglomeratów. Do zalet procesu realizowanego w złożu fluidalnym należy zaliczyć niższe temperatury występujące podczas postępowania, co przekłada się na lepsze właściwości aromatyczne otrzymanej kawy.

Drugim rozwiązaniem często stosowanym do suszenia kawy rozpuszczalnej jest liofilizacja. Proces ten zachowuje wszystkie pożądane właściwości skoncentrowanego ekstraktu kawy. Gotowy produkt osiąga wysoką cenę na całym świecie, ponieważ spełnia wymagania rynku w zakresie parametrów jakościowych, takich jak kolor, gęstość i rozpuszczalność. Parametry te można kontrolować podczas procesu wstępnego zamrażania. Liofilizacja może być prowadzona w tunelu taśmowym z ciągłym nadmuchem powietrza lub w przypadku mniejszej pojemności w rotacyjnym tunelu bębnowym [180].

Ostatnim etapem w technologii otrzymywania kawy rozpuszczalnej jest tak zwana granulacja, w trakcie której wytwarza się produkt w postaci granulek o średniej wielkości cząstek powyżej 1000 mikronów [179].

2.2.8. EKSTRAKT Z SUROWYCH ZIAREN KAWY

Ekstrakty pozyskiwane są zarówno z surowych, zielonych ziaren kawy, jak również z palonych. Zawierają wiele cennych składników aktywnych. Związki te oraz ich metabolity są łatwo wchłaniane. Niestety w trakcie procesu palenia wiele tych cennych składników ulega degradacji. Biorąc zatem pod uwagę aspekty zdrowotne, należy przyznać, że najlepszy jest ekstrakt z zielonych ziaren kawy. Charakteryzuje się on wysoką zawartością polifenoli (tabela 6). Wśród związków należących do tej grupy w największej ilości występuje kwas chlorogenowy, będący pochodną kwasu (-)-chinowego i kwasu kawowego.

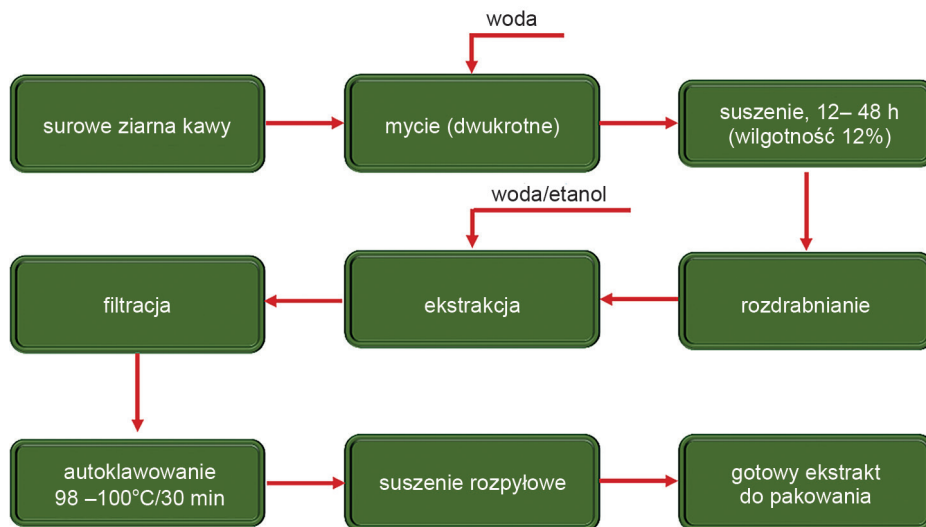
Dzięki obecności polifenoli, w szczególności wspomnianego powyżej kwasu chlorogenowego, spożywanie ekstraktu z zielonych ziaren kawy ogranicza wchłanianie cukrów z przewodu pokarmowego. Wpływa to na spowolnienie wydzielania glukozy do krwi po posiłku oraz zwiększa wrażliwość tkanek na insulinę. Może to nieznacznie zmniejszyć masę ciała u osób z nadwagą i otyłością. Ekstrakt ten jest silnym przeciwutleniaczem. Ma również właściwości przeciwbakteryjne, przeciw-wirusowe i przeciwgrzybiczne [185–188]. Ponadto może zwiększać siły witalne, pomaga regulować pracę wątroby, wspomaga redukcję tkanki tłuszczowej, ułatwia wchłanianie związków tłuszczowych oraz wykazuje działanie przeciwnowotworowe, przeciwcukrzycowe, przeciwzapalne i antybakteryjne [189].

Tabela 6

Wyniki analizy składu przykładowego ekstraktu z zielonych ziaren kawy [184]

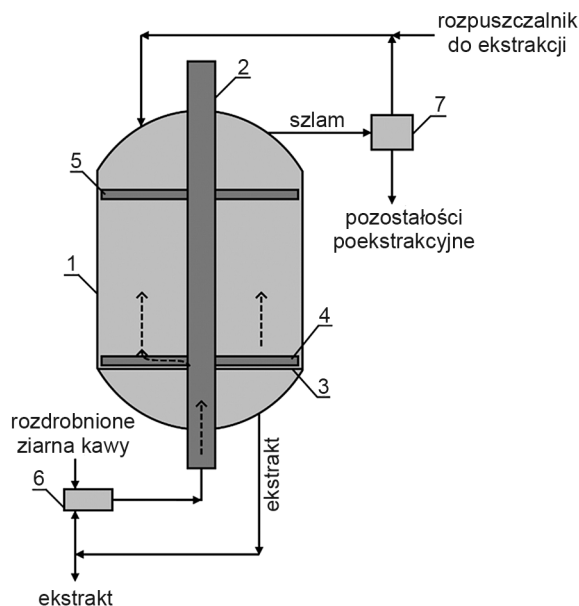
Składnik	Zawartość [%]
woda	2,0
białko	9,0
węglowodany	11,4
tłuszcze nasycone	0,1
tłuszcze jednonienasycone	<0,1
tłuszcze wielonienasycone	<0,1
polifenole	52,0
trygonelina	3,4
kwasy organiczne	3,8
kofeina	2,0
pozostałości stałe (popiół)	16,2

Do najpopularniejszych rozpuszczalników stosowanych w procesie otrzymywania ekstraktu z zielonych ziaren kawy należą woda lub mieszanina woda–etanol. Niezależnie od warunków prowadzenia procesu, etapy, jakie można wyróżnić w trakcie jego realizacji, są podobne [190, 191]. Na il. 62 zaprezentowano schemat typowego procesu otrzymywania ekstraktu z zielonych ziaren kawy [184].



Il. 62. Schemat otrzymywania ekstraktu z surowych ziaren kawy

Świeżo zebrane owoce są dwukrotnie myte wodą, a następnie suszone od 12 do 48 godzin. Po tym etapie wilgotność ziaren spada do poziomu poniżej 12%. Wsuszone ziarna są mielone do odpowiedniej wielkości, zbierane do zbiorników na papkę i poddawane ekstrakcji wodnym roztworem etanolu. Przykładową aparaturę do ekstrakcji przedstawiono na il. 63 [192].



Il. 63. Przykładowy aparat stosowany do otrzymywania ekstraktu z zielonych ziaren kawy:
1 – ekstraktor, 2 – rura zasilająca, 3 – sito, 4, 5 – zgarniacze, 6 – mieszalnik, 7 – filtr

Głównym elementem układu jest przeciwprądowy pionowy ekstraktor rurowy (1). Ma on centralnie umieszczoną obrotową rurę zasilającą (2), która przebiega od dolnego do górnego końca aparatu ekstrakcyjnego. W jego dolnej części znajduje się sito (3). Otwory sita mają wielkość umożliwiającą przepływ cieczy, ale nie cząstek kawy. Wielkość złoża znajdującego się w ekstraktorze ustala się za pomocą tak zwanych obrotowych zgarniaczy. Zgarniacz dolny (4) wyposażony jest w łopatki ustawione w taki sposób, aby umożliwiały przesuwanie w górę wprowadzanego do ekstraktora surowca. Zadaniem górnego zgarniacza (5) jest odprowadzanie zużytego materiału. Oba zgarniacze mogą obracać się w tym samym lub odwrotnym kierunku [192, 193]. Rozdrobnione ziarna kawy o wielkości cząstek w zakresie 1–2 mm wsypywane są do mieszalnika (6), do którego doprowadzana jest część otrzymanego w procesie końcowego ekstraktu. Powstała zawiesina poprzez rurę zasilającą trafia do urządzenia. Po wejściu do ekstraktora rozdrobnione ziarna kawy w zawieszynie są utrzymywane nad sitem, gdzie tworzą upakowane złożo. Dzięki łopatkom, w jakie wyposażony jest dolny zgarniacz, są one przesuwane w górę. Wysokość złoża, które tworzy się w ekstraktorze, można wybrać dowolnie. Ważny jest natomiast stosunek

wysokości złoza do jego średnicy, którego optymalna wartość wynosi 0,5 : 1. Zastosowanie takiej wartości jest korzystne ze względu na niższe spadki ciśnienia (mniej niż 50 kPa). W przeciwnym kierunku do przemieszczającego się w ekstraktorze wsadu doprowadza się bardzo rozcieńczony ekstrakt. Roztwór ten powstaje poprzez zmieszanie czystego rozpuszczalnika z roztworem uzyskanym poprzez odfiltrowanie pozostałości poekstrakcyjnych, usuwanych przez górny zgarniacz z ekstraktora w formie szlamu. Część wprowadzanego rozcieńczonego roztworu przepływa w dół urządzenia, usuwając składniki zawarte w ziarnach kawy. Natomiast druga część umożliwia odprowadzenie z ekstraktora zużytego surowca. Temperatura pracy w reaktorze ekstrakcyjnym wynosi od 100 do 150°C. W razie potrzeby omawiany układ może zawierać dodatkowe wymienniki ciepła do ogrzewania cieczy ekstrakcyjnych i zawiesiny rozdrobnionych ziaren zielonej kawy [192].

Powstały ekstrakt przed zagęszczeniem jest filtrowany. Następnie materiał jest autoklawowany przez 30 minut w temperaturze 98–100°C i suszony. Suszenie realizowane jest z zastosowaniem identycznych suszarek, jakie stosuje się w przypadku produkcji herbaty i kawy rozpuszczalnej. Na koniec materiał poddawany jest przesiewaniu, wykrywaniu metali i pakowaniu. Otrzymany ekstrakt to proszek, który zawiera ponad 40% kwasów fenolowych [184]. Znajduje on zastosowanie jako składnik produktów spożywczych (tabela 7).

Tabela 7

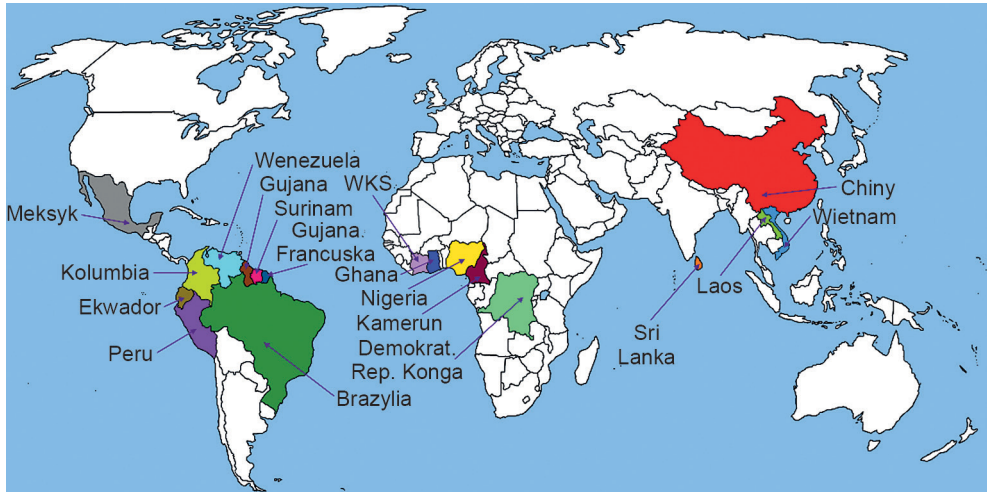
Zastosowanie ekstraktu z surowych ziaren kawy
w produktach spożywczych [184]

Kategoria	Maksymalna zawartość
wody smakowe/ napoje energetyczne	83 mg/ 100ml
kawa/herbata	27,7 mg/ 100 ml
napoje w proszku	41,7 mg/ 100 ml
produkty mleczne	41,7 mg/ 100 ml
batony (słodycze)	250 mg/ 100 g
soki owocowe	41,7 mg/ 100 ml
soki warzywne	41,7 mg/ 100 ml
czekolada	333 mg/ 100 g
słodycze	66,7 mg/ 100 ml
gumy do żucia	666 mg/ 100 g

W wyrobach kosmetycznych ekstrakt z zielonych ziaren kawy jest składnikiem wpływającym na poprawę wyglądu skóry. Zawierają go preparaty wspomagające redukcję cellulitu, ujędrniające i wygładzające oraz oczyszczające skórę. Ponadto można go znaleźć również w produktach chroniących skórę przed podrażnieniami wynikającymi ze szkodliwego działania promieniowania UV.

2.3. KAKAO

Obok herbaty i kawy kakao jest najbardziej popularnym surowcem stosowanym przez przemysł spożywczy, ale również kosmetyczny i farmaceutyczny. Materiałem wyjściowym są ziarna kakaowca właściwego (*Theobroma cacao* L.), rośliny należącej do rodziny ślazowatych (*Malvaceae*). Kakaowiec właściwy wywodzi się z terenów obecnej Brazylii, Kolumbii, Kostaryki, Ekwadoru, Gujany, Gujany Francuskiej, Peru, Surinamu oraz Wenezueli. Obecnie poza wspomnianymi lokalizacjami rośnie między innymi w: Meksyku, Gwatemali, Salwadorze, Hondurasie, Portoryko, Boliwii, Wybrzeżu Kości Słoniowej, Kamerunie, Nigerii, Demokratycznej Republice Konga, Ghanie, Chinach (część południowo-centralna), Wietnamie, Laosie, Sri Lance oraz na Kubie, Dominikanie, Haiti, Jamajce i w Trynidadzie i Tobago (il. 64) [4].



Il. 64. Uprawy kakao na świecie

Nazwa botaniczna *Theobroma* pochodzi z języka greckiego i oznacza „pokarm bogów”. Drzewo kakaowe rośnie na terenach nizinnych (najczęściej poniżej 300 m n.p.m.) o klimacie tropikalnym. Optymalne warunki do wzrostu to temperatura w zakresie od 18 do 28,5°C, maksymalna temperatura to 30–33,5°C, a minimalna 13–18°C. Natomiast poniżej 10°C roślina ulega uszkodzeniu. Najczęściej kakaowiec właściwy sadzony jest na plantacjach bananowców oraz pomiędzy palmami kokosowymi lub kauczukowcami. Znanych jest wiele odmian ziaren kakao. Do najpopularniejszych należą: *Criollo* (co oznacza „rodzimy”), *Forastero* (co oznacza „zagraniczny”) oraz *Trinitario*. Ziarna odmiany *Criollo* uprawiane są głównie w Ameryce Środkowej. Stanowią zaledwie 10–15% światowej produkcji. Ziarna tej odmiany mają ciemny, purpurowy kolor. Są bardzo delikatne i zawsze używane w połączeniu

z innymi odmianami. Ziarna *Forastero* to odmiana uprawiana w Brazylii i Afryce. Stanowią one 80% światowej produkcji. Są one znacznie twardsze i bardziej wydajne od *Criollo* i mają mocniejszy, gorzki smak. Są mieszane z różnymi odmianami ziaren kakaowych. Ziarna *Trinitario* są odmianą hybrydową, łączącą w sobie cechy *Criollo* i *Forastero* [194]. Uprawia się ją głównie w Ameryce Środkowej i Południowej oraz na Madagaskarze.

Właściwości kakaowca doceniali już Majowie i Aztekowie, którzy czcili kakao ze względu na jego niezwykle i różnorodnie właściwości. Stosowali je w celach spożywczych, medycznych, jako afrodyzjak, a także ważny element w obrzędach i rytuałach religijnych. W Europie kakao pojawiło się po raz pierwszy na dworze króla hiszpańskiego Karola V. Ciekawostką jest to, że pierwotnie zaprezentowane zostało jako broń chemiczna. Wynikało to z faktu, że wojownicy przyjmujący napój kakaowy byli w stanie walczyć nieprzerwanie przez cały dzień [195].

Wzrost popularności kakaowca w Europie sprawił, że w XVII wieku roślinę tę zaczęto uprawiać również na Karaibach, a następnie na terenach Wenezueli oraz Kolumbii. W tym samym wieku Hiszpanie przywieźli kilka roślin z Ameryki Południowej do Manili na Filipinach. Uprawa kakaowca stopniowo rozprzestrzeniała się na południe kontynentu azjatyckiego. Najpierw plantacje pojawiły się w Indiach Wschodnich, a w XIX wieku także na Sri Lance. Ponadto na początku XX wieku Brytyjczycy sprowadzili rośliny z Trynidadu na Sri Lankę, Holendrzy na wyspę Jawa, a Niemcy z różnych części Ameryki Łacińskiej do Papui Nowej Gwinei. W XIX wieku rozwijały się również uprawy kakaowca w Ekwadorze i Brazylii (prowincja Bahia). W tym miejscu należy wspomnieć, że pierwsze nasadzenia kakaowca właściwego w prowincji Bahia w Brazylii miały miejsce w połowie XVIII wieku. Z prowincji Bahia kakao trafiło do Afryki Zachodniej, gdzie w XX wieku powstały duże plantacje w Kamerunie, Nigerii, Ghanie i Wybrzeżu Kości Słoniowej [196].

Ziaren kakaowca używa się do produkcji sproszkowanego kakaowca, czekolady i masła kakaowego, które na dużą skalę stosowane są w przemyśle cukierniczym do produkcji wyrobów czekoladowych, ciast, lodów, napojów itp. Nieco gorzki smak kakaowca jest zwykle łagodzony przez dodanie cukru lub innych substancji słodzących.

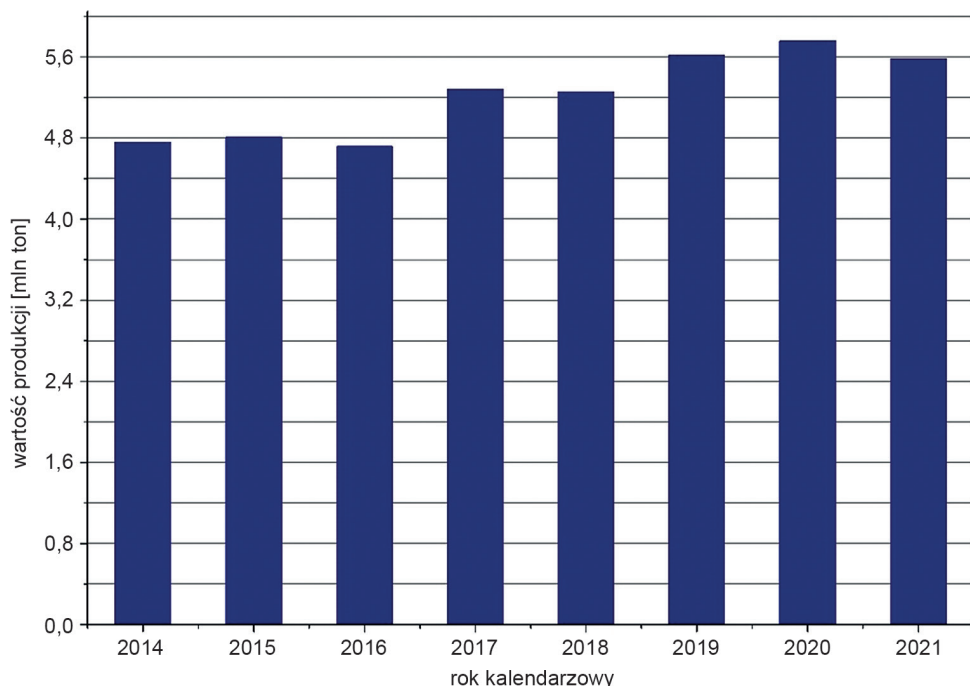
Chociaż większość kakaowca zużywa się w przemyśle spożywczym, jego ziarna mają również właściwości lecznicze. Związane jest to z szeregiem składników aktywnych w nich obecnych. Mają one właściwości pobudzające, moczopędne oraz stymulujące działanie układu nerwowego, obniżają również ciśnienie krwi, a także rozszerzają tętnice wieńcowe [195].

Mieszkańcy Ameryki Środkowej i Karaibów z drzewa kakaowca pozyskują włókna, z których wytwarzane są nici, tkaniny i papier. Służy ono również jako drewno budowlane, wykonuje się z niego pokrycia domów i wiele innych przedmiotów. Drewno jest lekkie, miękkie, ale niestety nietrwałe. Ma niewielką wartość opałową i rzadko stosuje się je jako paliwo do celów energetycznych lub do produkcji węgla drzewnego [197].

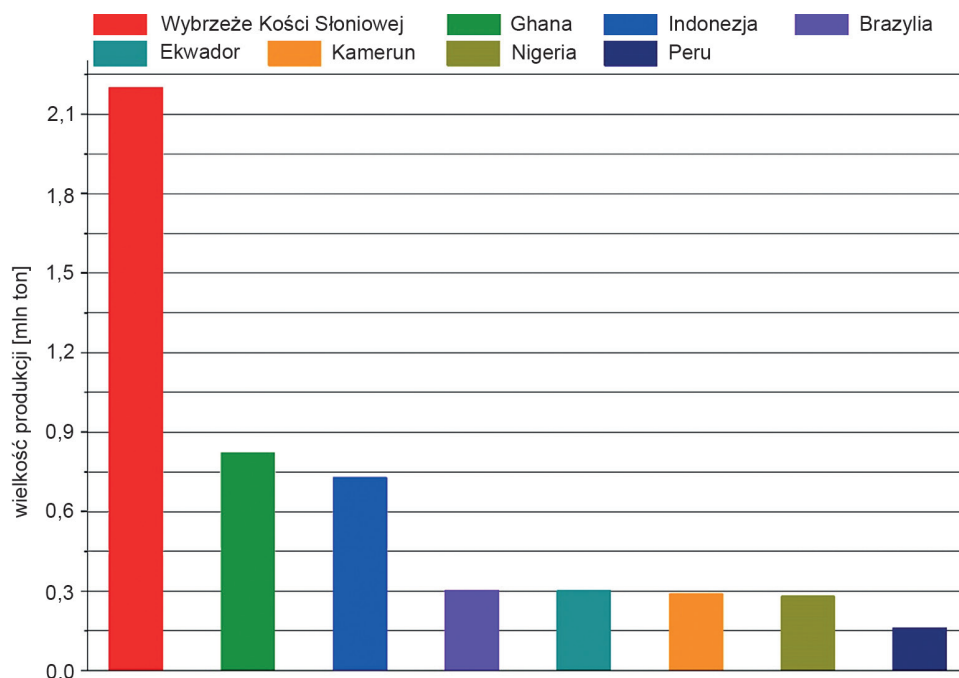
Popularność kakao znajduje odzwierciedlenie w wielkości światowej produkcji, która corocznie rośnie. W 2021 roku jej wartość wynosiła około 5,6 mln ton i była porównywalna z wartością osiągniętą w 2019 roku (il. 65) [198]. Rynek producentów ziaren kakao zdominowany jest przez Wybrzeże Kości Słoniowej. Z kraju tego pochodzi około 2,2 mln ton kakao, co stanowi prawie 40% ziaren dostępnych na rynkach światowych (il. 66).

W 2020 roku wystąpiła nadprodukcja kakao, która jednocześnie nałożyła się na pandemię koronawirusa. Wiele surowca pozostało w magazynach i aby go sprzedać, trzeba było obniżyć jego cenę. Szacuje się, że w samym Wybrzeżu Kości Słoniowej u producentów problem ten dotyczył 100 tys. ton ziaren kakaowca. Cena za 1 kg ziaren kakao nie jest wysoka i w 2021 roku wynosiła około 2,4 dolara (il. 67) [199].

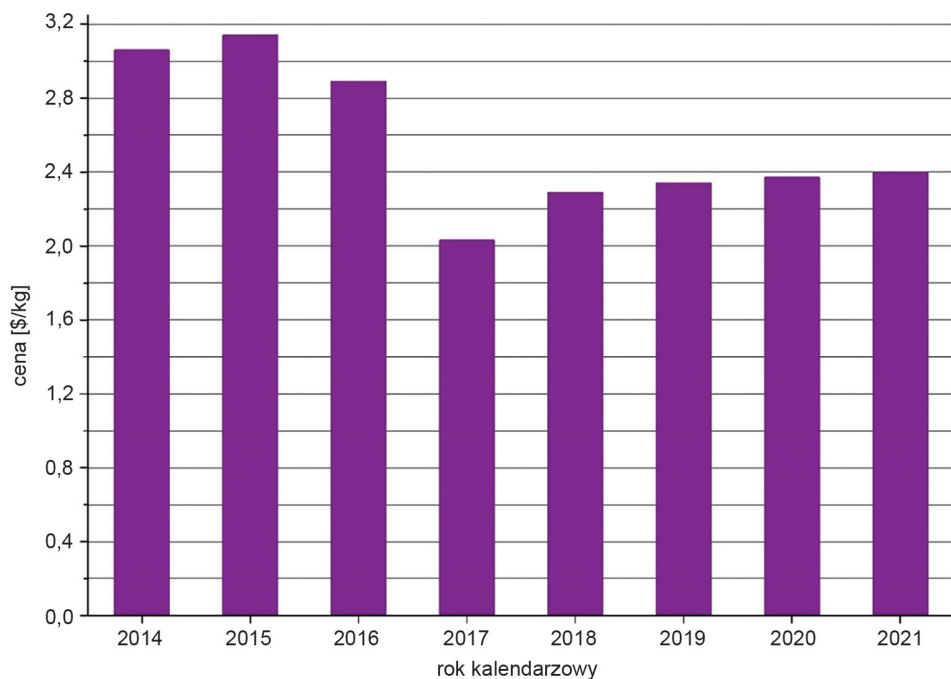
Wybrzeże Kości Słoniowej jest również największym eksporterem ziaren kakao. W 2021 roku wartość światowego eksportu tego surowca wyniosła 9 mld dolarów. Natomiast udział Wybrzeża Kości Słoniowej wynosił około 41% – 3,7 mld dolarów (il. 68). Większość wyeksportowanych przez ten kraj ziaren kakao trafiła do Stanów Zjednoczonych (za kwotę około 773 mln dolarów) oraz Holandii (blisko 747 mln dolarów). Drugim ważnym eksporterem kakao jest Ghana. W 2021 roku ze sprzedaży tego surowca uzyskała ona na rynkach światowych 1,5 mld dolarów. Pozostałe miejsca zajęły Ekwador, Nigeria oraz Kamerun [200].



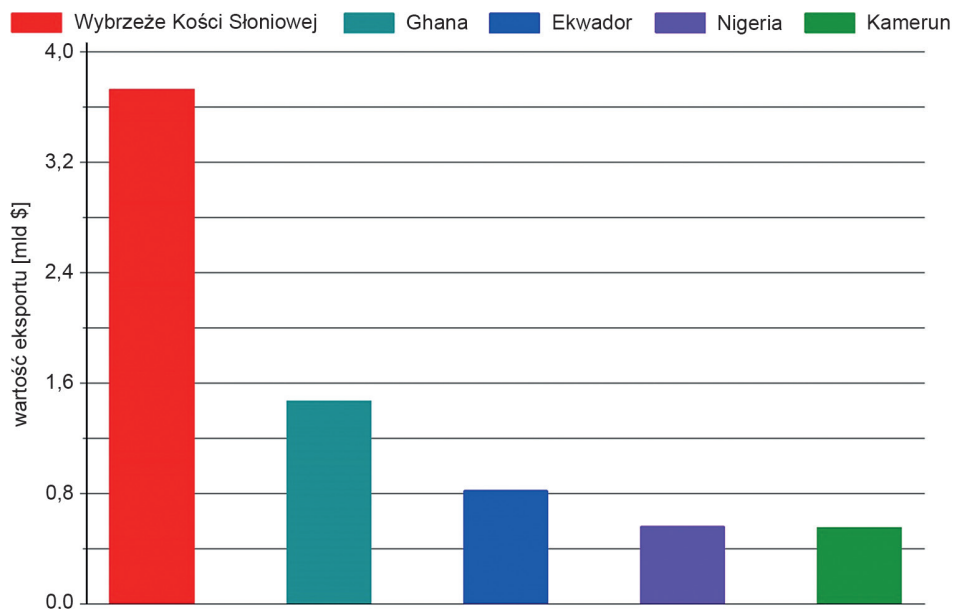
Il. 65. Wielkość produkcji kakao na świecie



Il. 66. Główni producenci kakao na świecie w 2021 roku



Il. 67. Cena kakao na świecie



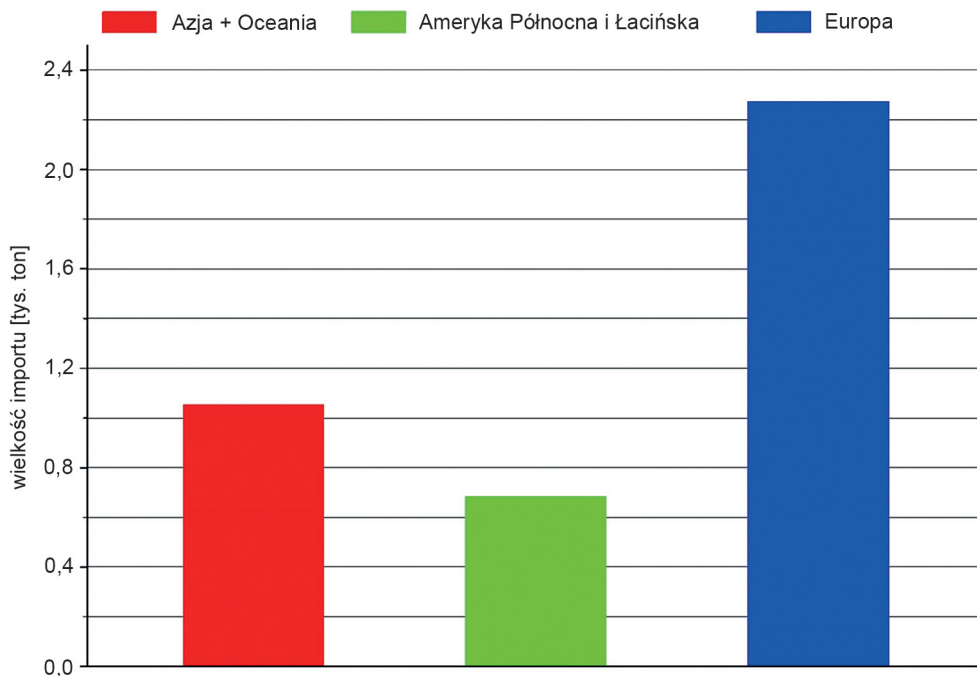
Il. 68. Główni eksporterzy kakao na świecie w 2021 roku

Kraje europejskie są największymi nabywcami ziarna kakaowego na świecie. Ich udział w światowym imporcie w 2021 roku wyniósł 56%. Dla porównania Ameryka Północna i Ameryka Łacińska odpowiadają łącznie tylko za około 17% światowego importu ziarna kakaowego, a Azja za 26% (il. 69) [202]. Całkowity europejski import ziarna kakaowego wyniósł w 2021 roku ponad 2,2 mln ton. Prawie 1,8 mln ton pochodziło bezpośrednio z krajów je produkujących.

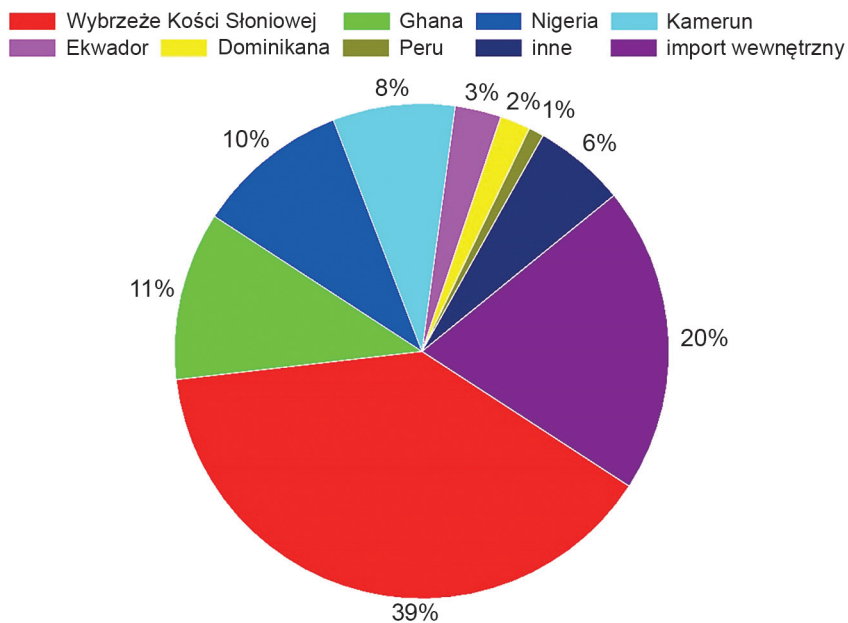
Głównymi dostawcami ziarna kakaowego do Europy w 2021 roku były kraje Afryki Zachodniej (il. 70). Import z tego regionu obejmuje przede wszystkim kakao luzem odmiany *Forastero*. Największymi dostawcami są: Wybrzeże Kości Słoniowej (828 tys. ton), Ghana (231 tys. ton), Nigeria (prawie 201 tys. ton) oraz Kamerun (179 tys. ton).

W przypadku importu największym nabywcą kakao w 2021 roku była Holandia (il. 71), która sprowadziła je za kwotę przekraczającą 1,9 mld dolarów (20% udział w rynku). Zakupione przez ten kraj ziarno kakao pochodziło głównie z Wybrzeża Kości Słoniowej (o wartość 747 mln dolarów), a także z Kamerunu (około 353 mln dolarów), Nigerii (322 mln dolarów) oraz Ghany (243 mln dolarów).

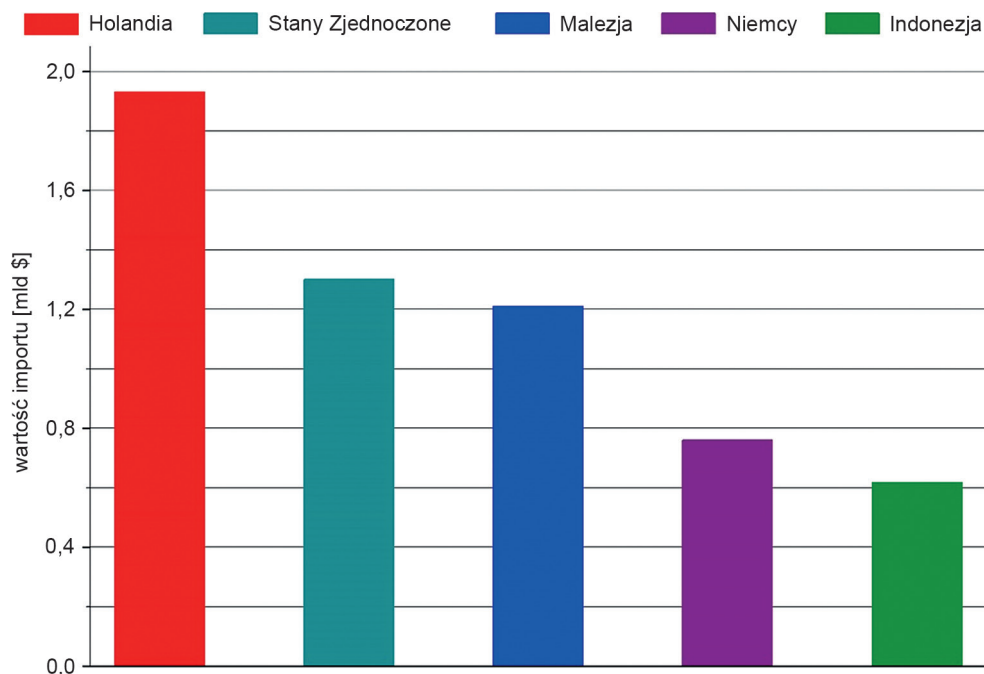
Drugim największym importerem w 2021 roku były Stany Zjednoczone, które sprowadziły na rynek amerykański kakao o wartości 1,3 mld dolarów. Pochodziło ono głównie z Wybrzeża Kości Słoniowej i Ekwadoru [200]. Trzecia w rankingu Malezja (1,2 mld dolarów) niewiele ustępowała Stanom Zjednoczonym w wartości importu ziaren kakao, które trafiało do tego kraju głównie z Wybrzeża Kości Słoniowej, Ghany oraz Nigerii.



Il. 69. Światowy import ziarna kakaowego w 2021 roku z podziałem na regiony



Il. 70. Główne kraje producenckie dostarczające ziarno kakaowe do Europy w 2021 roku



Il. 71. Główni importerzy kakao na świecie w 2021 roku

W celu uregulowania rynku handlu kakao w 1973 roku w Genewie pod auspicjami Organizacji Narodów Zjednoczonych i w ramach tak zwanych Międzynarodowych Porozumień Kakaowych powstała Międzynarodowa Organizacja Kakao (International Cocoa Organisation). Siedziba organizacji zlokalizowana jest w Abidżanie, stolicy Wybrzeża Kości Słoniowej. Organizacja zrzesza 51 państw członkowskich, z których 22 to kraje eksportujące, a 29 to kraje importujące kakao. Państwa członkowskie łącznie odpowiadają za 92% światowego eksportu i 80% światowego importu kakao [201].

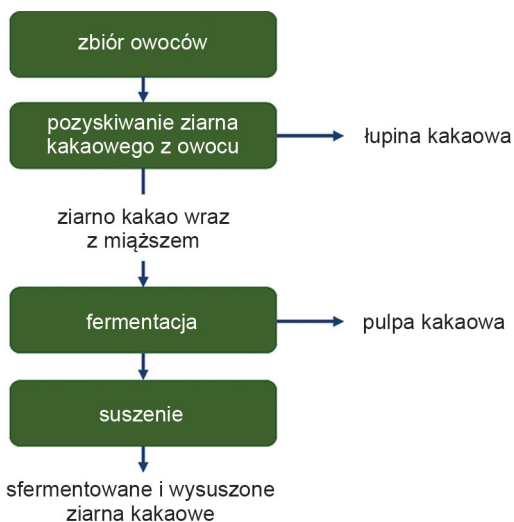
2.3.1. OBRÓBKA WSTĘPNA ZIAREN KAKAOWCA

Podobnie jak to ma miejsce w przypadku ziaren kawy owoce (strąki) kakaowca należy poddać wstępnej obróbce mającej na celu otrzymanie czystych i suchych ziaren. Schemat przedstawiający taką procedurę zaprezentowano na il. 72 [203].

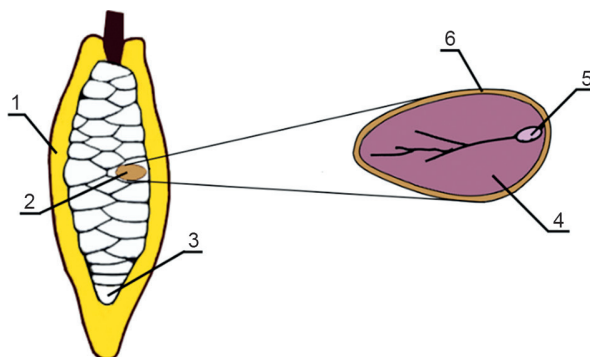
Po pięciu latach od posadzenia na drzewie kakaowym zaczynają pojawiać się tysiące drobnych, białych (żeńskich) i różowych (męskich) kwiatów, z których nie więcej niż 40 przekształca się w owoce kakaowe. Dojrzewają one przez okres 6 miesięcy. W tym czasie zmienia się ich kolor z zielonego/czerwonego na żółty/pomarańczowy. Zdrowe owoce są zbierane, gdy tylko dojrzeją, w przeciwnym razie nietoperze, ptaki, szczury czy też owady niszczą je. Strąki kakaowca zbiera się dwukrotnie,

używając do tego celu ostrego noża lub maczety. Pierwszy zbiór przypada na okres od października do marca i zwany jest zbiorem głównym, natomiast drugi, tak zwany pośredni, od maja do sierpnia. Najlepsze jakościowo owoce kakaowca otrzymywane są podczas zbiorów głównych. Zebrane owoce można przechowywać do 2 dni przed rozbiciem [203].

Strąki kakaowca otwiera się ręcznie maczetą. Na il. 73 przedstawiono budowę owocu i ziarna kakao.



Il. 72. Etapy przetwarzania ziaren kakaowca – obróbka wstępna



Il. 73. Budowa owocu i ziarna kakao: 1 – łupina, 2 – ziarno, 3 – miąższ, 4 – liścień, 5 – zarodek, 6 – skorupa

W twardej łupinie (1) znajdują się nasiona/ziarna (2) otoczone cienką warstwą soczystego miąższu/miazgi (3) o lekko słodkim smaku. Miazga ta spożywana jest jako słodka przekąska. Mogą być z niej również wytwarzane soki i galaretki. Owoc drzewa kakaowego zawiera około 20–40 ziaren. Każde z nich składa się z dwóch

liścieni (4) i małego zarodka rośliny (5), zamkniętych w skorupie (6). W liścieniach zawarte są substancje odżywcze dla rozwijającej się rośliny i stają się one jednocześnie pierwszymi liśćmi podczas kiełkowania nasienia [203, 204].

Otoczone białą miazgą ziarna wyjmowane są z owoców. Łupina jest pierwszą i główną pozostałością przemysłu kakaowego, stanowi ona około 80% owoców w odniesieniu do suchej masy. Surowe ziarna kakaowca są bardzo gorzkie i cierpkie, ze względu na obecność w liścieniach odpowiednio metyloksantyn (teobromina i kofeina) oraz polifenoli i tanin (głównie flawonoidów, leukocyjanidyny, katechiny i antocyjanidyny). Obecność powyższych związków uniemożliwia zastosowania surowych ziaren do produkcji czekolady, ponieważ po przetworzeniu nie nabierają one charakterystycznego czekoladowego smaku. Z tego powodu zebrane ziarna, wciąż pokryte białą miazgą, ładowane są do wiader i transportowane do miejsc, gdzie prowadzi się proces fermentacji. Bardzo często miesza się ziarna z sąsiednich gospodarstw. W czasie fermentacji nie tylko usuwana jest biała miazga, ale także mają miejsce przemiany biochemiczne w obrębie liścieni, które prowadzą do powstania prekursorów odpowiadających za kolor, aromat i smak prażonych ziaren kakaowca, a także jednego z najważniejszych produktów z nich pozyskiwanych, jakim jest czekolada [204].

Proces fermentacji może być realizowany z zastosowaniem kilku metod. Do najpopularniejszych należą: fermentacja w przyzmacz (stosach), w skrzyniach oraz koszach. Ponadto proces ten można prowadzić, rozkładając ziarna na tacach, w naczyniach toya lub beczkach wyłożonych liśćmi bananowca [205].

W metodzie skrzyniowej stosowane są skrzynie o rozmiarach: 120 cm długości na 90 cm szerokości, na 90 cm głębokości. W przypadku mniejszych ilości ziaren używa się mniejszych skrzynek (60 × 50 × 60 cm) [206, 207]. Mogą one pomieścić blisko 100 kg mokrych ziaren. Na ich dnach znajdują się otwory o średnicy 1 cm po trzy lub cztery w rzędach. Odstęp między nimi wynosi 10 cm. Umożliwiają one odpływ płynów tworzących się w trakcie fermentacji. Ziarna przykrywane są liśćmi bananowca i workami z juty. Po upływie 2 dni zawartość pierwszej skrzyni przenoszona jest do kolejnej. Czynność tę powtarza się po kolejnych dwóch dniach. Proces fermentacji prowadzony jest przez 6 dni. Na większych plantacjach lub w przetwórnictwach skupujących owoce kakaowca od lokalnych rolników skrzynie mają wymiary u podstawy 1,5 × 1,5 m i głębokość 1 m. Mieszczą one od 1 do 2 ton mokrych ziaren. Skrzynie te również posiadają dno z wywierconymi okrągłymi otworami, często jest ono wykonane z listewek, oddalonych od siebie o około 6 mm. Preferowane jest wypełnianie skrzyń tylko w połowie, szczególnie na początku fermentacji. Sprzyja to dobremu napowietrzaniu. W celu zwiększenia napowietrzania i zapewnienia równomiernej fermentacji ziarna są także przenoszone z jednej skrzyni do drugiej każdego dnia. Długość fermentacji jest zazwyczaj taka sama jak w przypadku stosowania mniejszych pojemników, chociaż niektóre plantacje prowadzą proces fermentacji dłużej, nawet do 7 dni.

Metoda tacowa stosowana jest tylko w przypadku odmiany kakao *Forastero*. Wymiary tacek wynoszą w przybliżeniu $90 \times 60 \times 12$ cm i mogą one pomieścić prawie 40 kg ziaren. W dolnej części tacki znajdują się otwory o średnicy 1 cm. Proces fermentacji trwa od 4 do 5 dni [208, 209].

Natomiast w metodzie koszykowej używane są kosze wykonane z bambusa lub trzciny. Ich dno pokryte jest jedną lub dwiema warstwami liści bananowca, na których umieszcza się ziarna kakaowca i przykrywa. Pomiędzy 3 i 5 dniem ziarna są zbierane stopniowo z powierzchni i przykrywane workami jutowymi. Proces fermentacji trwa około 6 dni.

Proces fermentacji może być również prowadzony z zastosowaniem niedrogiej, tradycyjnej metody obróbki ziaren kakaowca w stosach/pryzmach. Najpierw na ziemi rozkładane są liście bananowca. W celu umożliwienia odpływu wytwarzanego w trakcie fermentacji płynu liście bananowca umieszcza się na podwyższeniu usypanym z ziemi. Przygotowana na liściach przyzma może zawierać od około 25 do 2500 kg mokrych ziaren kakaowca. Jednak najczęściej stosowane są stopy składające się z około 50 kg surowca, poddawanego późniejszej fermentacji. Kiedy przyzma jest gotowa, liście bananowca są składane tak, aby całkowicie ją przykryć. Ten krok rozpoczyna proces fermentacji. Zawartość przyzm jest dokładnie obracana co kilka dni. Fermentacja prowadzona jest zwykle około 5 dni. Koniec procesu ustalają osoby przeprowadzające go. Metoda ta jest bardzo popularna w Afryce Zachodniej, gdzie drobni producenci uprawiają większość kakao dostępnego na rynkach światowych. Umożliwia ona również otrzymanie ziaren kakao najlepszej jakości [207, 210].

Niezależnie od metody ziarna poddawane fermentacji muszą być przykryte. W wysokiej temperaturze drożdże i mikroorganizmy powodują fermentację miąższu. Proces trwa od 3 do 7 dni w zależności od wielu czynników takich jak: rodzaj ziaren, ich liczba oraz metoda fermentacji. Różnice w czasie trwania fermentacji prowadzą do uzyskania różnych produktów końcowych o specyficznych cechach [194]. Miąższ składa się w 80% z wody oraz w 12–15% z cukrów (glukoza, fruktoza i sacharoza) oraz pektyn i kwasu octowego. Jest on więc idealnym podłożem do rozwoju różnych mikroorganizmów, które dostają się do miazgi z otoczenia podczas otwierania owoców kakaowca. Degradacja miąższu kakaowego następuje w pierwszych 24–36 godzinach po rozpoczęciu fermentacji. Drożdże beztlenowe w procesie egzotermicznym przetwarzają cukier w alkohol [211]. W wyniku działania kwasu octowego obecnego w miazdze i powstałego alkoholu następuje obumieranie ziarna. Miąższ przekształcany jest w mętny płyn, zwany również sokiem z pulpy kakaowej. Podczas fermentacji otrzymywane jest około 100–150 litrów płynu na 1 tonę ziaren poddawanych procesowi.

W kolejnym etapie do ziaren doprowadzane jest powietrze, które zapoczątkowuje procesy tlenowe. Bakterie kwasu mlekowego obecne w surowcu poddawany fermentacji przekształcają cukier i niektóre kwasy organiczne w kwas mlekowy [212]. Z tego też powodu proces fermentacji prowadzony jest tylko przez 4 dni. Kiedy bak-

terie kwasu mlekowego dominują w procesie, sprzyja to powstawaniu produkt gorszej jakości o wyraźnym kwaśnym smaku. Korzystniejszą reakcją jest utlenianie alkoholu etylowego do kwasu octowego w obecności bakterii kwasu octowego. W wyniku tego procesu wzrasta temperatura w złożu fermentacyjnym do około 50°C. Ułatwia to również zachodzenie zmian w liścieniach. Ulegają rozpadowi ściany komórek magazynujących tłuszcze i białka oraz komórek zawierających między innymi metyloksantyny i polifenole. Uwolnione związki reagują, tworząc nowe połączenia chemiczne. W wyniku tych przemian zauważalnie zmniejsza się zawartość metyloksantyn i flawonoidów odpowiedzialnych za gorycz i cierpkosć ziaren kakao. Na jaśniejszy zmienia się również ich kolor w wyniku hydrolizy antocyjanów do cyjanidyn i cukrów. Flawanole pod wpływem polifenolooksydazy są przekształcane do chinonów, które reagując z białkami i peptydami, tworzą składniki barwne koloru brązowego i purpurowego. Uwolnione z komórek magazynowych białka w wyniku działania enzymu peptydazy przekształcane są do oligopeptydów i aminokwasów będących prekursorami w reakcji Maillarda, mającej miejsce na etapie prażenia [208, 213–215].

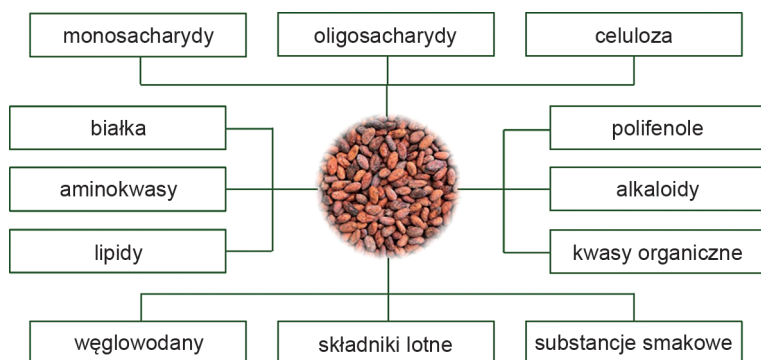
W kolejnym etapie ziarna kakaowca poddawane są suszeniu. Oprócz usuwania wilgoci podczas tego procesu nadal zachodzą reakcje, które decydują o dobrym smaku i brązowym kolorze ziaren kakao. Są to głównie reakcje utleniania polifenoli, katalizowane przez oksydazy polifenolowe. W trakcie procesu następuje również odparowanie kwasów z kakao i wytworzenie produktu o niskiej kwasowości. Najlepszą metodą jest suszenie na słońcu przez około 7 do 15 dni. W przypadku niekorzystnych warunków atmosferycznych proces prowadzony jest w piecach opalanych drewnem. Metoda ta ma dwie podstawowe wady. Zbyt szybkie suszenie uniemożliwia odparowanie lotnych kwasów zawartych w ziarnach ze względu na stwardnienia łupiny. Wpływa to niekorzystnie na smak kakao. Dodatkowo spadek wilgotności ziaren poniżej 6% powoduje, że stają się one kruche i łatwo ulegają uszkodzeniom w trakcie dalszej obróbki. Stosowanie do suszenia pieców opalanych drewnem skutkuje tym, że dym może przedostawać się do ziaren, nadając im ostry, dymny lub smolisty smak, którego nie można usunąć podczas przetwarzania. Po wysuszeniu przeprowadza się ręczne sortowanie lub mechaniczne przesiewania, aby usunąć ewentualne zanieczyszczenia i połamane ziarna. Posortowane ziarna przechowywane są w workach jutowych w magazynach o dobrej wentylacji, aby zapobiec wchłanianiu wilgoci. Ziarna kakao bardzo łatwo również chłoną niektóre substancje zawarte w innych przechowywanych produktach, w wyniku czego zmienia się ich zabarwienie [204, 208].

Po wstępnej obróbce, obejmującej fermentację i suszenie ziarna kakao są gotowe do dalszego przetwarzania. Składają się one z 87% liścienia złożonego jedynie z 4–5% wody, 12% łupiny zawierającej 8–10% wody i 1% kiełków [216].

Wymagania i specyfikację dotyczącą ziaren kakao zawarto w normie ISO 2451:2017 [217]. Obejmuje ona rozmiar i kolor ziaren, ich wilgotność, sposób przygotowania, ale także pobierania próbek, metody badań, pakowania i znakowania z dodatkowymi zaleceniami dotyczącymi ich przechowywania.

2.3.2. ZWIĄZKI CHEMICZNE ZAWARTE W ZIARNACH KAKAOWCA

Skład chemiczny ziaren kakaowych jest bardzo złożony i zależy od stosowanego procesu przetwarzania oraz pochodzenia i stosowanej odmiany. Ziarna kakao zawierają około 380 substancji chemicznych, wśród których można wymienić: lipidy, wodę, białka, celulozę, mono- i oligosacharydy, polifenole, pentozany, kwasy karboksylowe, aminokwasy, teobrominę i kofeinę, a także substancje aromatyczno-smakowe. Jest ono również bogate w składniki mineralne takie jak: potas, fosfor, miedź, żelazo, cynk i magnez (il. 74) [218].



Il. 74. Składniki zawarte w ziarnach kakaowca

Największą grupę związków zawartych w ziarnach kakao stanowią lipidy. Składają się one z lipidów w 98% z obojętnych oraz w 2% o charakterze polarnym. Pierwsze to głównie triglicerydy, zbudowane z kwasów: oleinowego, palmitynowego oraz stearynowego, natomiast druga grupa to fosfolipidy i glikolipidy [219, 220].

W ziarnach kakaowych obecne są także mono-, oligo- i polisacharydy. Surowe ziarno kakaowe zawiera (w odniesieniu do suchej masy) od 2 do 4% wolnych cukrów (fruktozy, glukozy, sacharozy, galaktozy, sorbozy, ksylozy, arabinozy, mannitolu i inozytolu) i około 12% polisacharydów (skrobi, pektyn, celulozy, pentozanów). W niesfermentowanych ziarnach sacharoza stanowi około 90% wszystkich cukrów. Podczas fermentacji pod wpływem inwertazy jest ona przekształcana w cukry redukujące (fruktozę i glukozę), które są prekursorami związków odpowiedzialnych za smak i zapach kakao. Głównym polisacharydem występującym w ziarnach jest skrobia, której zawartość wynosi od 3 do 7%. Celuloza stanowi około 12% w sfermentowanym/suszonym ziarnie kakaowym i jest jednym z dominujących składników zaliczanych do polisacharydów [221, 222].

W ziarnach kakao stwierdzono również obecność polifenoli, które stanowią około 10% suchej masy. Na ich zawartość w kakao wpływa jego pochodzenie i proces przetwarzania surowych ziaren [223]. Zawierają one trzy grupy polifenoli: katechiny (około 37%), antocyjanidyny (około 4%) oraz proantocyjanidyny (około 58%).

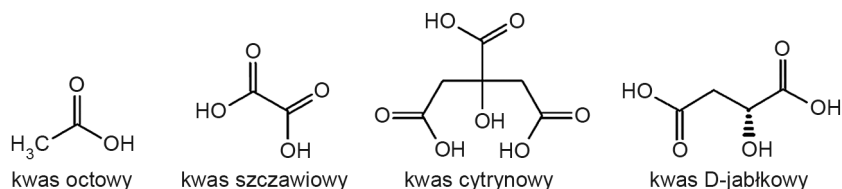
Spośród katechin w największej ilości występuje (-)-epikatechina (do 35%), podczas gdy (+)-katechina, (+)-gallokatechina i (-)-epigallokatechina występują w mniejszych ilościach [224].

Ilość związków polifenolowych zależy również od miejsca pochodzenia ziarna kakaowego. Podczas fermentacji zawartość polifenoli zmniejsza się na skutek reakcji degradacji przez oksydazę polifenolową. Przyczynia się to między innymi do zmiany barwy ziaren z fioletowej na brązową. Stężenie fenoli zmniejsza się również podczas prażenia w wysokiej temperaturze i przez długi czas.

Ważną grupą substancji występujących w ziarnach kakao są związki zawierające azot. W największej ilości obecne są białka, które stanowią około 60% całkowitej zawartości związków azotowych w sfermentowanych ziarnach, co odpowiada 10–15% połączeń chemicznych zidentyfikowanych w suchej masie nasion kakaowca. Są one drugą po lipidach kakaowych najobficiej występującą grupą związków [225]. W przypadku sfermentowanych ziaren w największej ilości wykryto albuminę (około 80%). Pozostałe to między innymi globulina, glutelina i prolamina [226]. Oprócz białek związkami zawierającymi azot, znalezionymi w ziarnach kakao, są aminokwasy, metyloksantyny oraz niewielkie ilości amidów (0,3%) i amoniaku (0,02%) [225].

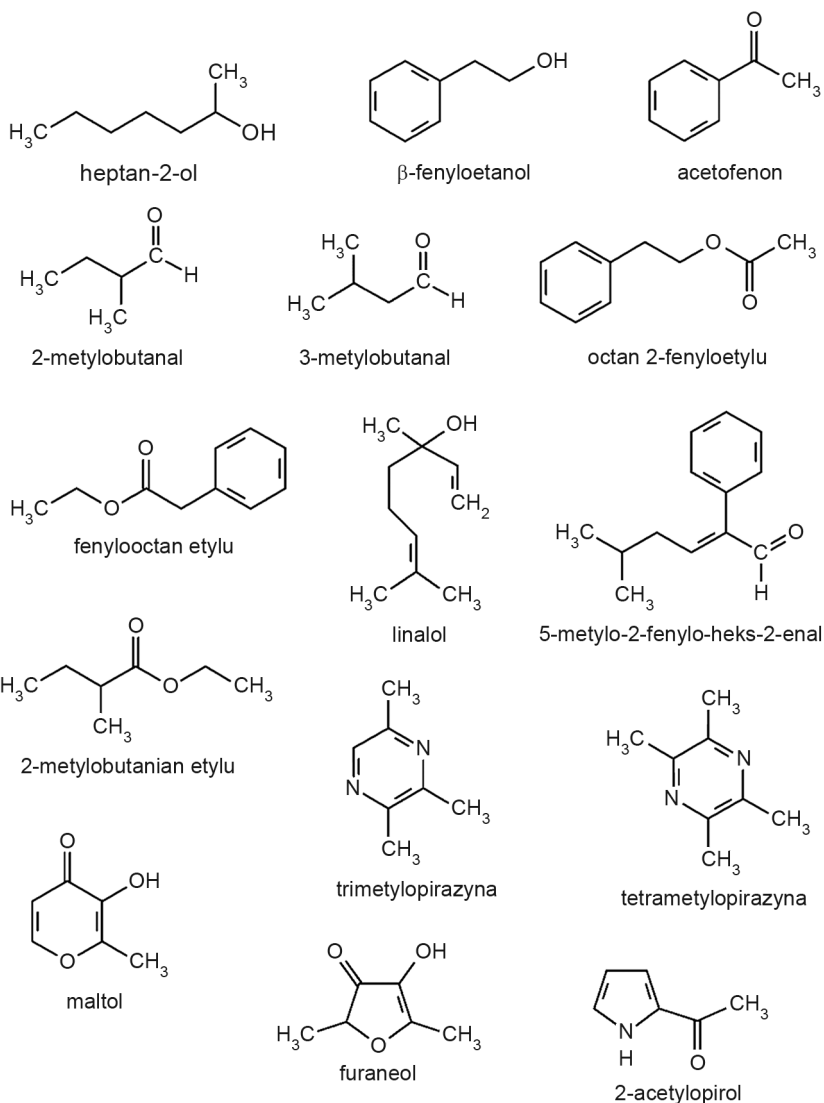
Podobnie jak liście herbaty czy ziarna kawy kakao zawiera także kofeinę, teobrominę i teofilinę. Spośród wymienionych alkaloidów purynowych w największej ilości występuje teobromina. Jej zawartość w ziarnach kakao wynosi od 2 do 3%. W przypadku kofeiny wartość ta nie przekracza 1%. Jak powszechnie wiadomo, obie substancje działają na układ nerwowy, zwiększając koncentrację oraz powodując rozszerzenie naczyń krwionośnych. Jednak teobromina ma słabsze działanie w porównaniu z kofeiną [227].

Nasiona kakaowca zawierają również niewielkie ilości (około 1%) wolnych kwasów takich jak: kwas cytrynowy, szczawiowy, octowy i D-jabłkowy (il. 75). Spośród wymienionych związków należących do tej grupy najważniejszy jest kwas octowy ze względu na jego wpływ na smak kakao. Odpowiada on w największym stopniu za jego kwasowość. Proces fermentacji i suszenie wpływają na jego stężenie. Powstaje bowiem w wyniku fermentacji kwasu mlekowego i etanolu. Jest on głównym składnikiem frakcji wolnych kwasów występujących w ziarnach kakao pochodzących z różnych regionów. Wyjątkiem od tej reguły są plantacje zlokalizowane na południowym Pacyfiku. W ziarnach pochodzących z tego obszaru dominuje bowiem kwas mlekowy [228].



Il. 75. Główne wolne kwasy karboksylowe występujące w ziarnach kakao

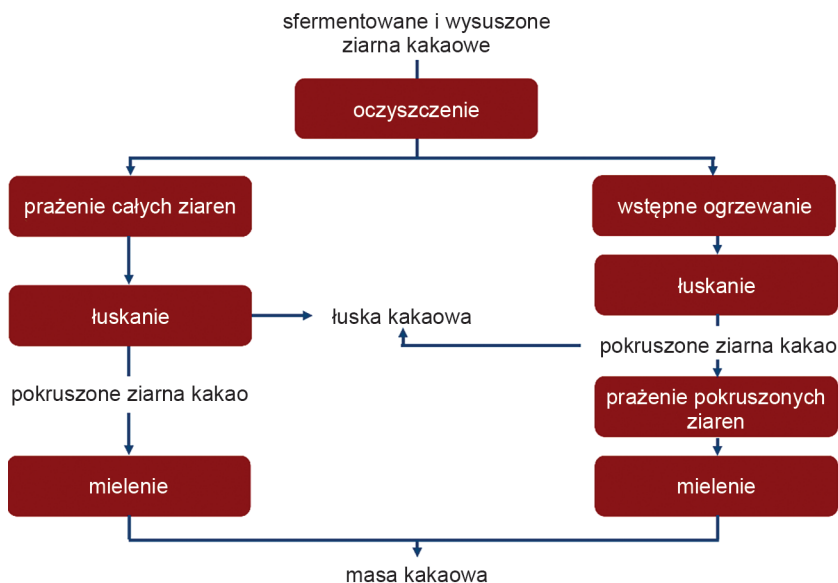
Za charakterystyczny aromat kakao odpowiadają substancje lotne uzyskiwane na etapie prażenia w wyniku reakcji Maillarda i degradacji Streckera. Znanych jest około 600 substancji zaliczanych do tej grupy. Do związków tych należą między innymi aldehydy, ketony, estry, alkohole, pochodne pirazyny, furanu i pirolu (il. 76). Różne rodzaje kakao mogą wykazywać odmienne i specyficzne właściwości olfaktometryczne [211].



Il. 76. Wybrane związki chemiczne odpowiedzialne za zapach ziaren kakao

2.3.3. OTRZYMYWANIE MASY KAKAOWEJ

Sfermentowane i wysuszone ziarna kakao w kolejnych etapach przerabiane są do masy kakaowej. Schemat takiego procesu przedstawiono na il. 77. Przed dalszym przetwarzaniem z ziaren kakao usuwane są zanieczyszczenia, które mogą uszkodzić urządzenia stosowane w dalszej obróbce. Najczęściej stosowany jest zestaw sit wi-bracyjnych, który poprzez przesiewanie usuwa zarówno bardzo duże, jak i bardzo małe cząstki. Najłżejsze są natomiast zdmuchiwane sprężonym powietrzem. Elementy żelazne, pod kątem których sprawdzane są produkty przemysłu spożywczego, usuwane są z zastosowaniem magnesów.



Il. 77. Etapy przetwarzania sfermentowanych ziaren kakaowca

Najważniejszym etapem w otrzymywaniu masy kakaowej jest prażenie ziaren kakao. Rdzeń ziarna znajduje się w łusce, której usunięcie jest konieczne, ponieważ może ona zawierać składniki nadające produktowi końcowemu niepożądany smak. W trakcie tego procesu następuje dalsze przekształcanie się prekursorów smaku powstałych podczas fermentacji i suszenia. Powoduje ono wytworzenie się charakterystycznego dla prażonych ziaren brązowego koloru, łagodnego aromatu i tekstury. Kluczową rolę w tym procesie odgrywają reakcje Maillarda i Streckera, w których uczestniczą wolne aminokwasy, peptydy i cukry redukujące [222]. W ich wyniku powstają związki chemiczne odpowiedzialne za charakterystyczny smak i zapach kakao. Są to głównie pochodne pirazyny, pirydyny, imidazolu, a także pirolu i furanu, alkohole, estry i aldehydy [229].

W procesie prażenia następuje również znaczące obniżenie zawartość polifenoli i wapnia oraz aktywności przeciwutleniających charakterystycznych dla ziaren kakao. Zwiększa się natomiast zawartość żelaza, fosforu, sodu oraz w znacznym stopniu magnezu [230].

Wyróżniamy dwa warianty przeprowadzania procesu – prażenie całych ziaren zawartych w łupinie oraz pokruszonych ziaren pozbawionych wierzchniej powłoki. Pierwotnie stosowaną metodą było prażenie całych ziaren kakao. Powodowało to rozluźnienie łupiny, którą można łatwo usunąć. Wariant ten był często stosowany do produkcji miazgi kakaowej o delikatnym smaku ze względu na zachowanie podczas prażenia lotnych aromatów zawartych w łupinie. Metoda ta ma również szereg wad. W wyniku prażenia całych ziaren kakao powstają składniki gazowe pochodzące od wszelkich ciał obcych pozostałych na łusce. Wpływają one niekorzystnie na smak miazgi kakaowej otrzymywanej w późniejszym etapie. Ponadto tłuszcz zawarty w ziarnach może migrować do łuski podczas prażenia, zmniejszając w ten sposób jego końcową zawartość w produkcie. Do podgrzania łuski potrzebna jest dodatkowa energia. Bardzo trudno również dobrać właściwe warunki prażenia, co spowodowane jest różnicami w wielkości ziaren kakao, wynikającymi ze źródła ich pochodzenia i okresu wegetacji. Małe ziarna mogą zostać przeprażone, natomiast większe niewystarczająco wyprażone. Oba przypadki niekorzystnie wpływają na smak miazgi kakaowej. Problem sprawiają również połamane ziarna, które zawsze występują w workowanym kakao. Podczas prażenia uwolnione z uszkodzonych komórek magazynowych masło kakaowe jest wchłaniane przez łuskę. Powoduje to jego mniejszą zawartość w miazdze kakaowej.

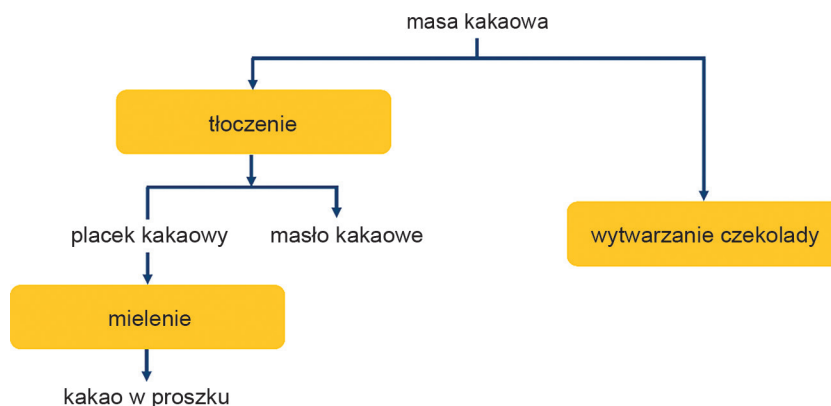
Usunięcie łupiny przed procesem prażenia eliminuje problemy związane z migracją tłuszczu, niekorzystną zmianą smaku spowodowaną spalaniem zanieczyszczeń i dodatkowym zużyciem energii. Ponadto cząstki prażonego produktu mają bardziej jednolitą wielkość. Dodatkowo można w wyniku rozdrabniania jeszcze bardziej ujednolicić ich rozmiar przed prażeniem. Główną wadą tej metody jest konieczność usunięcia łuski z nieprażonych ziaren. W związku z tym należy zastosować dodatkową formę wstępnej obróbki termicznej umożliwiającej oddzielenie łuski ziarna [231].

Pozbawione łusek ziarna poddawane są prażeniu. W trakcie procesu tracą one wilgoć, przez co stają się bardziej kruche i zwykle ciemniej. Jak wspomniano powyżej, jest to wynikiem rozkładu aminokwasów i węglowodanów, denaturacji białek oraz utraty lotnych kwasów i innych substancji. Na skutek tego obniża się kwasowość i gorycz ziaren kakaowych. Proces prażenia prowadzony jest w temperaturze od 110–140°C. W zależności od wymagań smakowych można dodać wodę i zastosować określony profil palenia. W przemyśle kakaowym często stosuje się bębnowe prażarki wsadowe, służące do prażenia rozdrobnionych ziaren [232]. Końcowy etap procesu to dwustopniowe mielenie uprażonych ziaren. Rozdrobnione ziarna kakaowe przechodzą przez serię walców, w wyniku czego powstają grube cząstki, które ostatecznie zmieniają się w pastę zwaną masą lub miazgą kakaową. Zawiera

ona 50–55% masła kakaowego. Po czym następuje drugie mielenie w celu zmniejszenia rozmiaru do 27–30 mikronów. Po zmieleniu masa kakaowa wypływa z maszyny do płytkich pojemników.

2.3.4. PRZETWARZANIE MASY KAKAOWEJ

Masa kakaowa jest surowcem do otrzymywania masła kakaowego, kakao w proszku oraz czekolady (il. 78). Stosuje się ją w postaci płynnej, dlatego jej temperatura powinna być utrzymywana w granicach 55–65°C. Ponieważ miazga kakaowa jest dyspersją masła kakaowego, miesza się ją regularnie za pomocą mieszadła lub zgranicza, aby zapobiec osadzaniu się cieczy na dnie zbiornika ogrzewanego do temperatury 40–45°C.



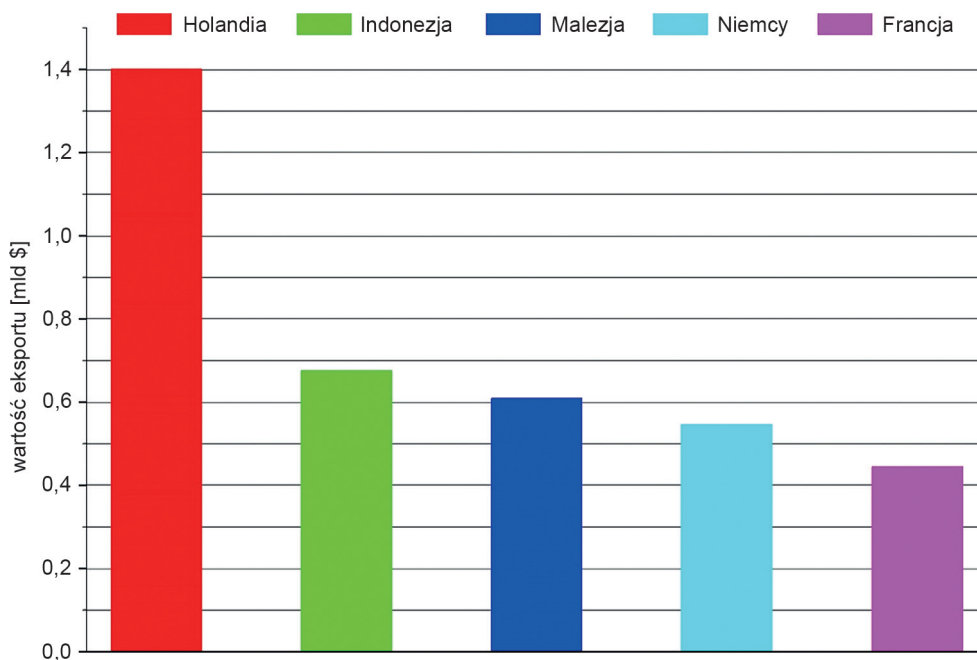
Il. 78. Kierunki przetwarzania masy kakaowej

W procesie wytłaczania lub ekstrakcji otrzymywane jest masło kakaowe. W pierwszym przypadku również, jako produkt uboczny, kakao w proszku. Większość miazgi kakaowej jest zużywana w przemyśle spożywczym do produkcji czekolady i wyrobów czekoladowych.

2.3.4.1. MASŁO KAKAOWE

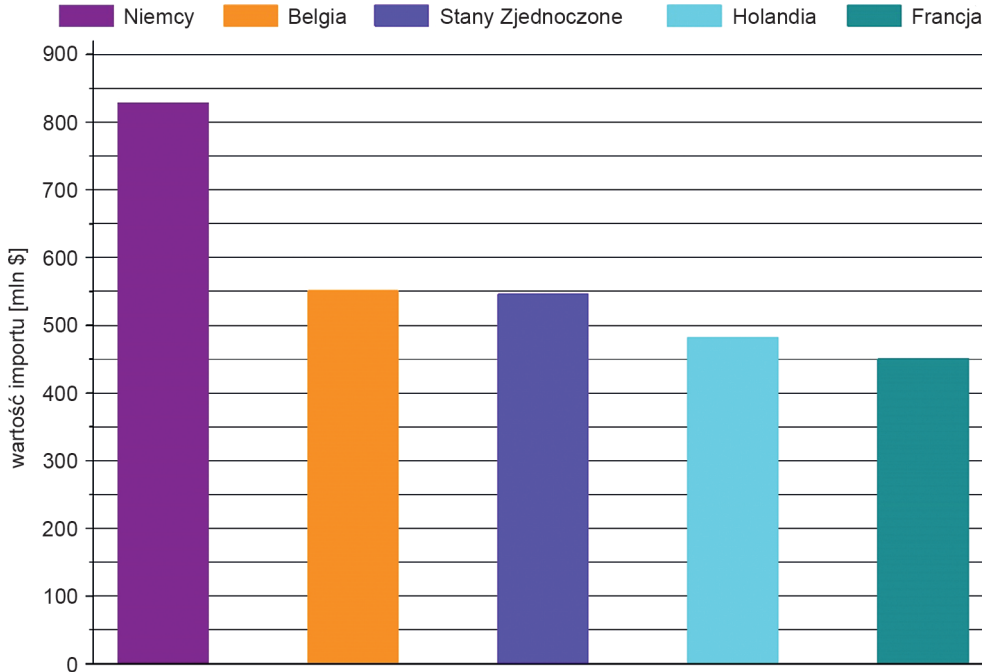
Masło kakaowe jest szeroko stosowane w produktach spożywczych, kosmetycznych, farmaceutycznych oraz w aromaterapii. Obecnie największe ilości tego surowca zużywane są przez przemysł kosmetyczny. W przyszłości prognozuje się znaczne zwiększenie zapotrzebowania tej branży na masło kakaowe. Wynika to z jego zastosowania w produktach takich jak: kremy, balsamy do ust, odżywki do włosów i balsamy do ciała. Rosnąć też będzie sektor spożywczy. Napędzać go będzie między innymi wzrost konsumpcji czekolady, produktu, którego jednym z głównych składników jest właśnie masło kakaowe. Światowe spożycie czekolady w 2021 roku wynosiło około

8 milionów ton. W tym samym roku wartość rynku masła kakaowego została wyceńniona na 6,7 mld dolarów. 45% tego składnika dostępnego na rynku zużywają kraje europejskie. Największym jego producentem i jednocześnie eksporterem jest Holandia [233]. W 2021 roku kraj ten sprzedał na rynkach światowych masło kakaowe za kwotę 1,4 mld dolarów (il. 79). Podczas gdy wartość światowego eksportu wynosiła około 5,5 mld dolarów. Głównymi obiorcami tego produktu były Niemcy (wartość zakupu 415 mln dolarów), Belgia (275 mln dolarów), Wielka Brytania i Polska (po około 110 mln dolarów). Na drugiej pozycji w rankingu największych eksporterów znalazła się Indonezja z wartością nieprzekraczającą 700 mln dolarów. Pozostałe miejsca zajęły Malezja, Niemcy oraz Francja [234].



Il. 79. Pięciu największych eksporterów masła kakaowego w 2021 roku

Wiodącym importerem masła kakaowego są Niemcy, które w 2021 roku sprowadziły ilości tego surowca za kwotę 828 mln dolarów (il. 80). Ponad połowa pochodziła z Holandii (wartość importu – 424 mln dolarów) i Wybrzeża Kości Słoniowej. Część zakupionego masła kakaowego została wyeksportowana do Polski i Belgii. Pozostałe cztery kraje, spośród pięciu największych importerów, to Belgia, Stany Zjednoczone, Holandia oraz Francja. Jak można zaobserwować, w rankingu tym obecna jest również Holandia, będąca także największym eksporterem. Jako ciekawostkę można podać, że importuje ona masło kakaowe głównie z Wybrzeża Kości Słoniowej i Ghany, czyli krajów, z których sprowadza również ziarna kakaowca [234]. Wielu importerów po sprowadzeniu tego surowca nie przerabia go w całości na swoim terenie tylko



Il. 80. Pięciu największych importerów masła kakaowego w 2021 roku

eksportuje do innych krajów. Jako przykład można podać wspomniane już powyżej Niemcy, ale także Stany Zjednoczone, Wielką Brytanię czy też Francję.

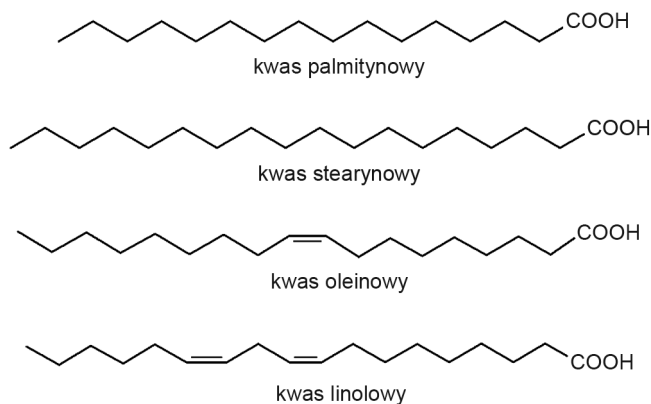
W międzynarodowych normach żywnościowych ściśle określono, kiedy dany składnik jest masłem kakaowym. Zgodnie z nimi jest to tłuszcz uzyskiwany z ziaren kakaowych, w którym zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (wyrażona jako kwas oleinowy) nie przekracza 1,75%, natomiast w przypadku substancji niezmydlających – nie więcej niż 0,7%. Wyjątkiem jest masło kakaowe prasowane, dla którego druga wartość nie może być większa niż 0,35% [235].

Masło kakaowe jest wytwarzane w procesie hydraulicznego prasowania drobno zmielonej miazgi kakaowej. Dawniej były do tego stosowane pionowe prasy hydrauliczne, obecnie używa się bardziej efektywnych – poziomych. Prasy takie składają się najczęściej z 12–14 koszy (komór) zamontowanych obok siebie w poziomej ramie. Każdy z nich wyposażony jest w metalowe sito filtrujące o oczkach o wymiarze 200 mesh (74 μm). Komory prasy po zamknięciu napełniane są drobno zmieloną, gorącą masą kakaową o temperaturze 90–100°C pod ciśnieniem 40–50 MPa. Na efektywność procesu tłoczenia wpływa wielkość cząstek miazgi kakaowej oraz ich wilgotność [236].

Masło kakaowe wyciskane z miazgi kakaowej zbiera się w postaci bładożółtego oleju. Aby zapobiec tworzeniu się twardych warstw, które spowalniają filtrację, nacisk tłoka musi być zwiększany stopniowo. Najczęściej wyciska się około 50% masła

kakaowego zawartego w miazdze. Masło kakaowe uzyskiwane jest również z całych ziaren. W tym przypadku stosowane są ziarna kakao o niskiej jakości. Pozostałości po wyciskaniu mogą być używane jako pasza dla zwierząt lub też pozostały tłuszcz może być ekstrahowany za pomocą rozpuszczalnika. Tłuszcz z wyłoków jest gorszej jakości w porównaniu z masłem kakaowym wytłoczonym z miazgi kakaowej i musi być filtrowany w celu usunięcia zanieczyszczeń. Wśród konsumentów bardzo popularne jest masło kakaowe o neutralnym zapachu i smaku. W związku z tym produkt ten poddaje się dezodoryzowaniu. Jest ono prowadzone w sposób okresowy lub ciągły w procesie destylacji z parą wodną pod próżnią [237]. Innym sposobem otrzymania masła kakaowego jest zastosowanie do jego wyodrębnienia z miazgi kakaowej procesu ekstrakcji. Jako rozpuszczalnika najczęściej używano n-heksanu, jednak ze względu na możliwość skażenia ekstrahowanych produktów zrezygnowano z jego stosowania. Postawiło to przed przemysłem nowe wyzwanie związane z opracowaniem nowych, czystych technologii przetwarzania produktów spożywczych. Obecnie jedyną stosowaną metodą jest proces ekstrakcji w obecności ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych [238, 239]. Jest on najczęściej prowadzony w temperaturze 75°C, pod ciśnieniem 45 MPa, przez 12 godzin [240, 241].

Masło kakaowe zawiera kwasy tłuszczowe w formie glicerydów oraz naturalne przeciwutleniacze, takie jak α -tokoferol i fitosterole, a także składniki odżywcze, które wspierają układ odpornościowy. Główne kwasy tłuszczowe w masle kakaowym to kwas palmitynowy, stearynowy, oleinowy i linolowy (il. 81). Stanowią one do około 98% całkowitej zawartości kwasów tłuszczowych (tabela 8) [242].



Il. 81. Główne kwasy tłuszczowe wchodzące w skład masła kakaowego

Masło kakaowe w temperaturze pokojowej jest kruche, natomiast szybko ulega upłynnieniu w kontakcie z ciałem człowieka. Ze względu na jego niezwykle właściwości funkcjonalne masło kakaowe znalazło zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym [243, 244]. Stosuje się je w leczeniu wysokiego poziomu cholesterolu. Wśród innych dolegliwości można wymienić astmę

i biegunkę. Ponadto masło kakaowe jest również stosowane w leczeniu raka skóry. Korzystnie wpływa na różne problemy zdrowotne, takie jak wypadanie włosów, podrażnienia skóry, jej starzenie się oraz objawy chorób wątroby i wysoki poziom cholesterolu [233].

Tabela 8

Zawartość kwasów tłuszczowych w maśle kakaowym [242]

	Rodzaj kwasu tłuszczowego	Zawartość [%]
Nasycone kwasy tłuszczowe	palmitynowy	24,5–33,7
	stearynowy	33,7–40,2
	mirystynowy	0–4
	arachidowy	1
	laurylowy	0–1
	łącznie	57–64
Nienasycone kwasy tłuszczowe	oleinowy	26,3–35
	oleopalmitynowy	0–4
	linolowy	1,7–3
	α -linolenowy	0–1
	łącznie	36–43
	Pozostałe	1,6

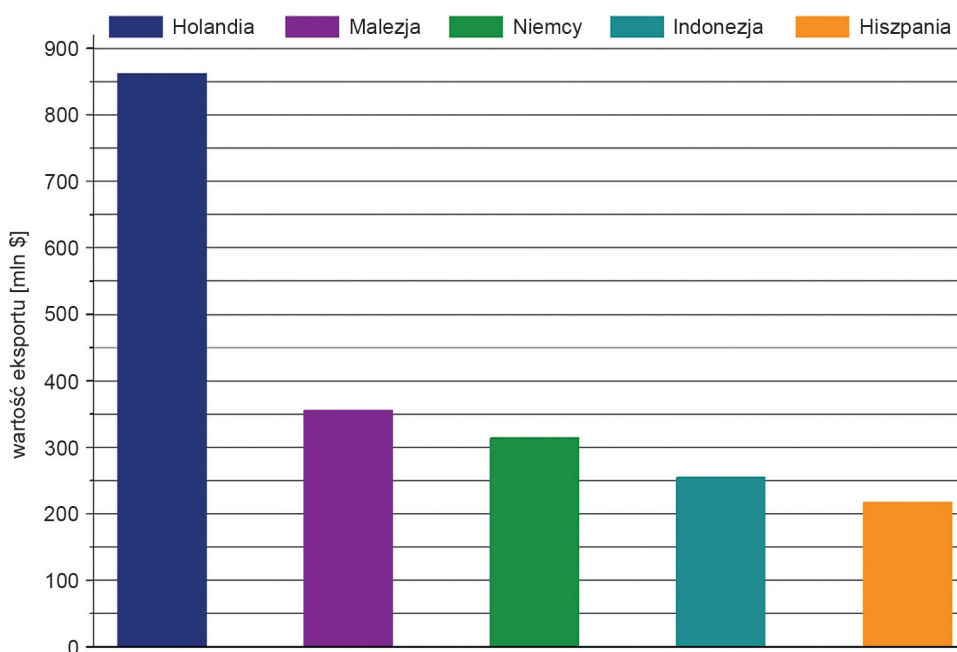
Jak dowodzą wyniki badań, również spożywanie masła kakaowego ma korzystny wpływ na zdrowie człowieka. Wynika to z jego właściwości przeciwzapalnych, które związane są z obecnością dużej ilości fitozwiązków. W przemyśle spożywczym jest ono podstawowym składnikiem czekolady, napojów odżywczych, ciast i wyrobów cukierniczych, jednak ta gałąź gospodarki ciągle się rozwija. Powodem jest między innymi fakt, że konsumenci coraz większą uwagę przywiązują do zdrowego odżywiania się. Unikalny skład masła kakaowego nadaje również pożądane właściwości fizyczne wytwarzanym produktom. Na przykład kuwertura zawiera dodatkowe ilości masła kakaowego, które nadaje jej błyszczący wygląd. Jak wspomniano powyżej, jest ono bardzo korzystne dla zdrowia, jednak nadmierne jego spożycie wiąże się z kilkoma efektami ubocznymi. Masło kakaowe zawiera kofeinę. Zwiększone spożycie może wywoływać migrenę, powodować przyspieszone bicie serca i zwiększoną nerwowość. Może również negatywnie wpływać na funkcjonowanie układu pokarmowego. Odnotowano przypadki związane z nudnościami i problemami jelitowymi. Wynika to głównie z obecności kwasów oleinowego i palmitynowego.

Masło kakaowe jest również szeroko stosowane w produktach kosmetycznych. Zawdzięcza to obecności w swoim składzie wielu substancji aktywnych. Jest ono podstawowym składnikiem szerokiej gamy kremów nawilżających, balsamów i kremów ze względu na zawartość dużej liczby kwasów tłuszczowych. Właściwości

odbudowujące sprawiły, że masło kakaowe zdobyło stałe miejsce w produkcji emolientów, które wnikają w skórę i naprawiają uszkodzenia, przywracając jej blask. Fitozwiązki w maśle kakaowym chronią przed uszkodzeniem skóry przez szkodliwe promienie UV, obniżają zatem ryzyko chorób skóry. Masło kakaowe pomaga także oprawić teksturę i siłę włosów.

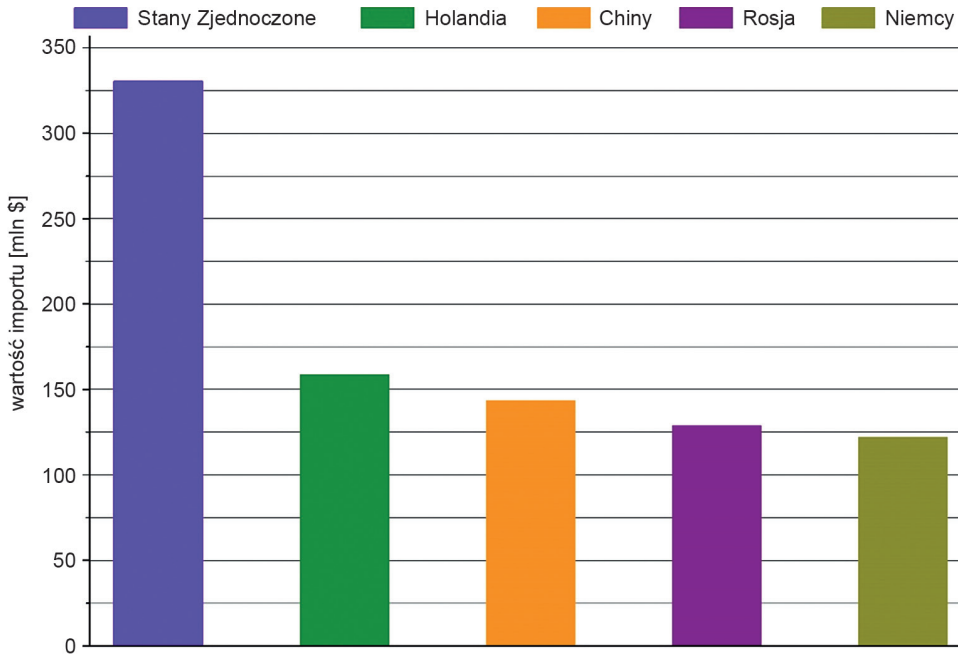
2.3.4.2. KAKAO W PROSZKU

Kakao w proszku jest bardzo popularnym składnikiem stosowanym w przemyśle spożywczym jako składnik aromatyzująco-smakowy, a także barwiący. Wartość światowej produkcji tego produktu w 2021 roku wynosiła około 5 mld dolarów. Największym producentem kakao w proszku jest Holandia, będąca kolebką jego przetwórstwa. Kraj ten jest również największym eksporterem omawianego produktu. W 2021 roku wartość eksportu kakao w proszku przez wszystkie kraje producentki wynosiła prawie 3 mld dolarów, z czego ponad 850 mln dolarów przypadało na Holandię (il. 82). Głównym odbiorcą holenderskiego kakao w proszku były Stany Zjednoczone, które sprowadziły z tego kraju omawiany produkt za kwotę 191 mln dolarów. Drugim największym importerem były Niemcy (wartość 87 mln dolarów). Wśród znaczących eksporterów kakao w proszku można również wyróżnić zajmującą drugie miejsce Malezję oraz będące na pozycji trzeciej Niemcy. Pozostałe miejsca w pierwszej piątce przypadły odpowiednio Indonezji oraz Hiszpanii [245].



Il. 82. Pięciu największych eksporterów kakao w proszku w 2021 roku

Natomiast biorąc pod uwagę odbiorców wyeksportowanego kakao w proszku, przyznać należy, że prym wiodą Stany Zjednoczone, które w 2021 roku zaimportowały tego produktu za kwotę około 330 mln dolarów, przy wartości całkowitego importu wynoszącej prawie 3 mld dolarów (il. 83). Wiąże się to z dużym zapotrzebowaniem na ten surowiec generowanym głównie przez gałąź przemysłu spożywczego wytwarzającego wyroby czekoladowe, których Stany Zjednoczone są największym producentem. Kakao w proszku na rynku amerykańskim pochodziło głównie z Holandii (wartość importu 186 mln dolarów) oraz Malezji i Francji. Po USA pozostałe miejsca wśród największych importerów zajmują Holandia, Chiny, Rosja oraz Niemcy. Różnice w wartościach importu kakao w proszku przez te kraje są niewielkie.



Il. 83. Pięciu największych importerów kakao w proszku w 2021 roku

Jak można zaobserwować, Holandia nie tylko dostarcza kakao w proszku na rynki światowe, ale również sama jest jego większym importerem. Związane jest to z faktem, że kakao w proszku ma szeroką gamę smaków i kolorów i nie zawsze dany kraj produkuje wszystkie niezbędne dla lokalnego przemysłu odmiany. W przypadku Holandii importowane kakao w proszku pochodzi głównie z Ghany oraz Malezji. Podobnie jak w przypadku omawianego w poprzednim rozdziale masła kakaowego, również przy imporcie tego produktu mamy do czynienia z reeksportem [245].

Zgodnie z międzynarodowymi normami żywnościowymi (tak zwany Codex Alimentarius) kakao w proszku to produkt otrzymywany w wyniku mechanicznej przeróbki tak zwanego placka kakaowego, powstałego w wyniku częściowego usunięcia

tłuszczu z miazgi kakaowej lub ziaren kakao z zastosowaniem urządzeń mechanicznych [235]. Pierwsza metoda jego otrzymywania, najbardziej popularna, polega na użyciu alkalizowanej miazgi kakaowej, natomiast w drugim przypadku jako surowiec stosowane są ziarna kakaowca poddane jedynie procesowi prażenia. Wynika to z faktu, że powstały produkt ma atrakcyjny kolor i tworzy stabilniejszą zawiesinę w mleku lub innych roztworach wodnych.

Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, kakao w proszku jest drugim po maśle kakaowym produktem otrzymywanym w procesie hydraulicznego prasowania drobno zmielonej miazgi kakaowej. Obecnie do tego celu stosowane są prasy poziome. Są one bardziej efektywne, ponieważ umożliwiają uzyskanie wymaganej zawartości tłuszczu w tak zwanym cieście kakaowym. W przypadku zastosowania miazgi kakaowej o wysokiej zawartości tłuszczu do otrzymania kakao w proszku przed tłoczeniem należy ją częściowo odtłuścić, tak jak ma to miejsce w przypadku ekstrakcji masła kakaowego. Zawartość końcową tłuszczu w cieście kakaowym można kontrolować, weryfikując czas trwania procesu tłoczenia, otrzymaną masę masła kakaowego oraz odległość, na jaką przesuwa się tłok [236].

Po wytłoczeniu ciasto kakaowe, zwykle o zawartości tłuszczu resztkowego 10–20%, automatycznie spada na przenośnik taśmowy, znajdujący się pod prasą. Jest ono transportowane w dużych fragmentach albo do silosu, przez który przepływa chłodne powietrze, albo na palety, które są przechowywane w chłodniach. Następnie schłodzony placek kakaowy jest wstępnie rozdrabniany w walczarce zębatej, wyposażonej w dwa walce z kolcami. Obracają się one w przeciwnych kierunkach. W przypadku produkcji kakao aromatyzowanego do pokruszonego placka kakaowego dodawane są różnego rodzaju mieszanki zapachowe.

Pokruszone ciasto wyprodukowane z różnych rodzajów masy kakaowej miesza się przed zmieleniem w celu ujednoczenia koloru. Obecnie do mielenia stosowane są młyny tarczowe. Tarcze mają nacięcia, które ułatwiają mielenie. Po opuszczeniu młyna gorący proszek kakaowy należy schłodzić przed zapakowaniem, w przeciwnym razie osadzający się tłuszcz zmieni go w twarde grudki wewnątrz opakowania [237]. Otrzymany proszek kakaowy zawiera 9–36% tłuszczu i mniej niż 8% wilgoci, jego pH wynosi 5,5–6,2 (kakao naturalne) lub 7,0–8,0 (kakao alkalizowane) [216].

Kakao w proszku zawiera rozpuszczalne w wodzie polifenole, do których należą katechiny, epikatechiny, procyanidyny, antocyjany i leukoantocyjany [246]. Istnieje wiele rodzajów kakao w proszku, różniących się zawartością tłuszczu. Kakao w proszku zawierające 20% tłuszczu jest typowym produktem używanym w gospodarstwach domowych. Natomiast w przypadku zawartości poniżej 10%, jest najczęściej stosowane przez przemysł spożywczy do produkcji wyrobów niskotłuszczowych. Dodatkowo, ponieważ zostaje ono pozyskane z kakao alkalizowanego, występuje w wielu wariantach kolorystycznych. Na przestrzeni lat pojawiło się na rynku wiele rodzajów kakao w proszku, różniących się smakiem, kolorem i innymi właściwościami

fizycznymi i chemicznymi. Uzyskuje się je poprzez zróżnicowanie procesu stosowanego do ich produkcji. Szeroka gama kolorystyczna i smakowa kakao w proszku sprawia, że stosuje się je w przemyśle spożywczym nie tylko jako środek aromatyzujący, ale także jako barwnik. Używane jest do produkcji między innymi: deserów, lodów, masy do ciast, czy też nadzienia do cukierków [247]. Kakao w proszku jest także często stosowane do produkcji różnego rodzaju polew o smaku czekoladowym. Są one wytwarzane przy użyciu niskotłuszczowego kakao i tłuszczu laurynowego (oleju z ziaren palmowych lub oleju kokosowy, które zawierają duże ilości krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych, na przykład kwasu laurynowego), w celu otrzymania produktu przypominającego masę kakaową.

Osobną grupą produktów zawierających kakao w proszku są różnego rodzaju napoje mleczne. Domowe mleko czekoladowe na gorąco lub na zimno jest obecnie produkowane z aglomeratu cukru i zawierającego lecytynę kakao. Lecytyna jest dodawana do wstępnie rozdrobnionego ciasta kakaowego, co umożliwia dokładne jej związanie z tłuszczem kakaowym.

Innym specjalnym rodzajem kakao w proszku jest kakao stabilizowane, używane do przemysłowej produkcji pasteryzowanego lub sterylizowanego mleka czekoladowego. Zawiera ono około 2% karagenu, czyli polimerycznego sacharydu pochodzącego między innymi z wodorostów, który zapobiega osadzaniu się kakao na ściankach i dnach butelek lub kartonów.

2.3.4.3. ALKALIZACJA KAKAO

Proces alkalizacji stosowany jest głównie do modyfikacji właściwości kakao w proszku, a w niektórych przypadkach również masy kakaowej. Znany jest od prawie dwóch stuleci. Po raz pierwszy przeprowadzony został w 1828 roku przez holenderskiego chemika Coenraada van Houtena. Pracował on nad poprawą właściwości kakao w fabryce czekolady należącej do jego ojca. Zaobserwował, że dodanie soli alkalicznych do kakao w proszku spowodowało obniżenie jego kwasowości (niemodyfikowane kakao ma zwykle $\text{pH} = 5,0\text{--}6,0$). Zmniejszyło to gorycz i kwaśność kakao, dzięki czemu napój był smaczniejszy. Alkalizacja poprawiła również jego dyspersję w płynie [248].

Biorąc pod uwagę wartość pH zalkalizowanego kakao w proszku, można wyróżnić następujące jego rodzaje: lekko przetworzone ($\text{pH} = 6,50\text{--}7,20$), średnio przetworzone ($\text{pH} = 7,21\text{--}7,60$) oraz mocno przetworzone ($\text{pH} = 7,61$ i wyższe) [249].

Alkalizację przeprowadza się w temperaturze od 75 do 125°C przy użyciu wodorotlenku, węgla i wodorowęglanu sodu, potasu lub amonu, a także węgla i tlenku magnezu, w liczbie 1–3% w stosunku do masy kakao (tabela 9) [248]. Proces może być przeprowadzany w reaktorze zbiornikowym lub przenośniku ślimakowym. W razie potrzeby układ może być poddany działaniu ciśnienia. Mieszanina zawierająca ziarna kakao oraz wodny roztwór czynnika alkalizującego o odpowiednim

stężeniu podgrzewana jest do temperatury, w której prowadzony jest proces, a następnie jest ona utrzymywana do momentu zmiany koloru [232]. Nie dodaje się natomiast do sproszkowanego kakao czynnika alkalizującego w postaci stałej. Otrzymane kakao w proszku ma wyższe pH przed modyfikacją i tylko nieznacznie zmienia się jego kolor.

Tabela 9

Związki chemiczne używane w procesie alkalizacji kakao [248]

	potasu	sodu	amonu	magnezu
węglany	K_2CO_3	Na_2CO_3	$(NH_4)_2CO_3$	$MgCO_3$
wodorowęglany	$KHCO_3$	$NaHCO_3$	NH_4HCO_3	-
wodorotlenki	KOH	NaOH	NH_4OH	-
tlenki	-	-	-	MgO

Otrzymane odmiany kakao w proszku różnią się między sobą zarówno kolorem, jak i smakiem. Kolor zależy od rodzaju ziaren kakao poddanych modyfikacji i warunków, w których przeprowadzany jest proces alkalizacji, takich jak czas, temperatura, ciśnienie, ilość zastosowanego roztworu alkalicznego [232]. Może on zmieniać się od brązowego poprzez czerwony do nawet czarnego. Wraz ze zmianą koloru kakao zmniejsza się również jego kwasowość, cierpkość i gorycz, co poprawia walory smakowe. Odpowiadają za to głównie reakcje degradacji związków bioaktywnych, takich jak polifenole (flawan-3-ole, antocyjany i proantocyjanidyny), oraz metyloksantyn (teobrominy, kofeiny i teofiliny). Zmniejsza się również zauważalnie stężenie kwasu octowego obecnego w niealkalizowanym surowcu [249–252]. Alkalizacja tylko w nieznacznym stopniu wpływa natomiast na profil kwasów tłuszczowych zawartych w sproszkowanym kakao [253].

Z powyższych powodów proces alkalizacji wymaga dużego doświadczenia i umiejętności w celu uzyskania produktów o stałej barwie w połączeniu z dobrymi właściwościami smakowymi.

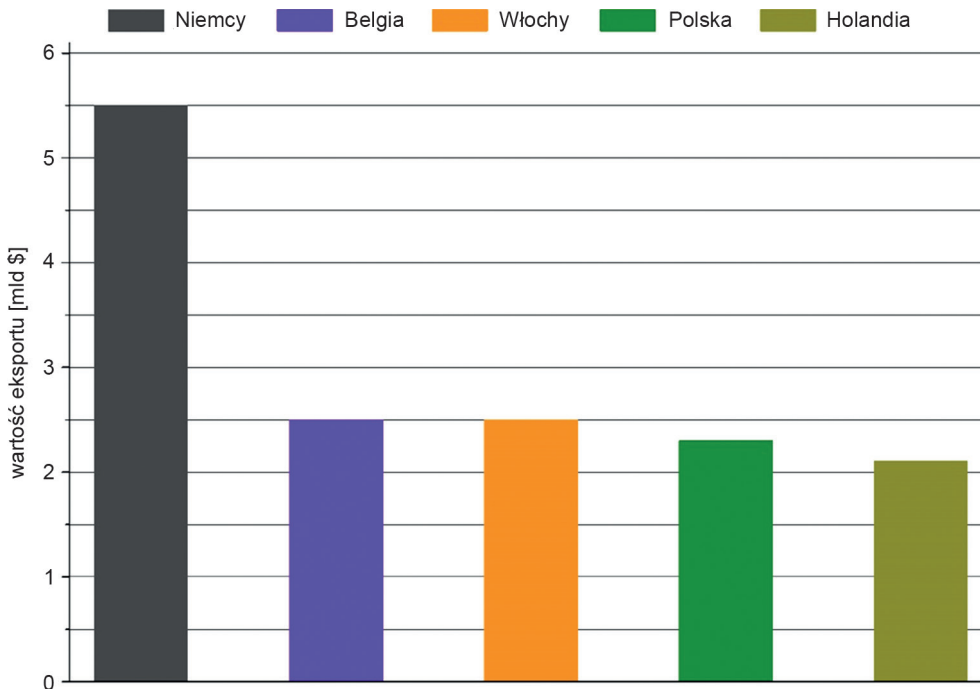
Bardzo rzadko traktowanie roztworami alkalicznymi stosowane jest w przypadku miazgi kakaowej. Może to bowiem spowodować powstanie produktu o dużej lepkości, który jest trudny w obróbce. Problem pojawia się już na etapie usuwania nadmiaru wilgoci. Konieczność dłuższego ogrzewania, które jest w tym przypadku konieczne, może przyczynić się do niekorzystnej zmiany w smaku masy kakaowej [232].

2.3.4.4. CZEKOLADA

Czekolada i wyroby czekoladowe są bardzo popularnymi produktami przemysłu spożywczego. Jak wspomniano w rozdziale 2.3.4.1, w 2021 roku wielkość produkcji tylko samej czekolady wyniosła 8 mln ton. Wartość rynku czekolady w tym roku

została określona na 131 mld dolarów. Europa zdominowała globalny rynek czekolady w 2021 roku, z udziałem wynoszącym 45%. Wzrost świadomości zdrowotnej konsumentów spowodował większe zainteresowanie produktami bez cukru i dodatkowego źródła tłuszczu (na przykład mleka). W 2021 roku największą popularnością cieszyła się czekolada ciemna, której udział w rynku wynosił 70% [254].

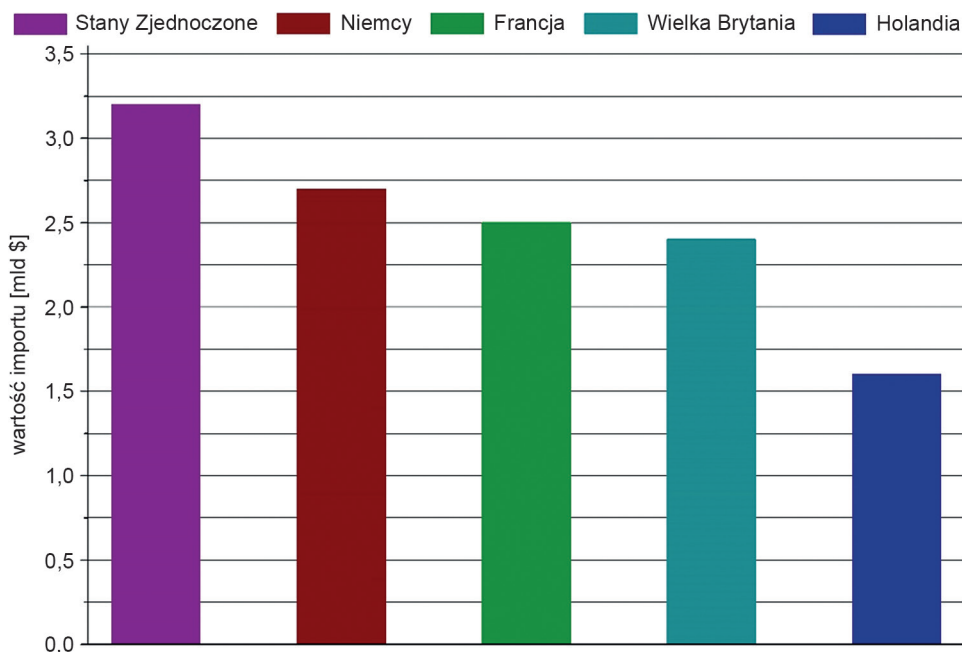
Największym eksporterem czekolady w 2021 roku byli Niemcy. Kraj ten dostarczył na rynki światowe różne rodzaje tego produktu o wartości 5,5 mld dolarów (il. 84). Głównymi odbiorcami opisywanego towaru były Francja (wartość importu 608 mln dolarów), Wielka Brytania (około 500 mln dolarów) oraz Polska i Austria. Na drugiej pozycji w rankingu znalazły się *ex aequo* Belgia oraz Włochy. Każdy z tych krajów wyeksportował czekoladę za 2,5 mld dolarów. Niewiele mniej od Belgii i Włoch sprzedały światowym odbiorcom Polska oraz Holandia. Był to eksport o wartości odpowiednio 2,3 oraz 2,1 mld dolarów.



Il. 84. Pięciu największych eksporterów czekolady w 2021 roku

Wiodącym rynkiem dla eksporterów czekolady są Stany Zjednoczone. W 2021 roku wartość importu przez ten kraj wyniosła 3,2 mld dolarów (il. 85). Głównymi dostawcami omawianego produktu na rynek amerykański były kraje Ameryki Północnej, na czele z Kanadą, która sprzedała Stanom Zjednoczonym czekoladę o wartości 1,66 mld dolarów. Jedną trzecią tej kwoty zarobił na eksporcie Meksyk. Drugim największym importerem czekolady był jej największy eksporter,

a mianowicie Niemcy. W 2021 roku wartość importu tego surowca wyniosła 2,7 mld dolarów. Niewiele mniej na importowaną czekoladę wydały Francja i Wielka Brytania. Było to odpowiednio 2,5 i 2,4 mld dolarów. Ranking pięciu największych importerów czekolady w 2021 roku zamyka Holandia z wynikiem 1,6 mld dolarów [255].



Il. 85. Pięciu największych importerów czekolady w 2021 roku

„Czekolada” jest ogólną nazwą jednorodnych produktów otrzymywanych w wyniku odpowiedniego procesu produkcyjnego z materiałów kakaowych, które mogą być łączone z przetworami mlecznymi, cukrami lub substancjami słodzącymi i innymi dodatkami.

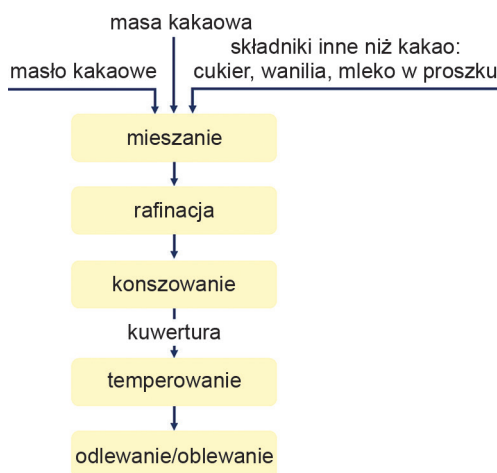
W celu stworzenia różnych produktów czekoladowych mogą być dodane jadalne środki spożywcze, z wyłączeniem mąki i skrobi oraz tłuszczów zwierzęcych innych niż tłuszcz zawarty w mleku. Łącznie zawartość tych dodatków nie może przekraczać 40% całkowitej wagi gotowego wyrobu czekoladowego. Ilość dodanych tłuszczów roślinnych innych niż masło kakaowe nie może przekraczać 5% gotowego wyrobu, po odjęciu od całkowitej masy wszelkich innych dodanych jadalnych środków spożywczych, bez zmniejszania minimalnej zawartości składników pozyskanych z ziaren kakaowych.

Jeżeli wymagają tego organy sprawujące nadzór, charakter tłuszczów roślinnych dopuszczonych do tego celu może być określony w obowiązujących przepisach [254].

Przemysł spożywczy wytwarza rozmaite odmiany czekolady. Różnią się one rodzajem zastosowanych do produkcji składników i właściwościami wyrobu koń-

cowego. Wyróżniamy czekoladę ciemną, brązową, mleczną oraz białą². Czekolada ciemna składa się z miazgi kakaowej (do 80% masy całkowitej) oraz masła kakaowego. Ma ona intensywny, trwały aromat kakao, a rozpluwając się w ustach, pozostawia gorzki posmak. Jakość tej odmiany zależy od procentowej zawartości kakao. Ciemna czekolada ma właściwości prozdrowotne, np. zapobiega chorobom serca. Z kolei gianduja, zwana również czekoladą brązową, jest jednorodnym połączeniem czekolady, pasty z orzechów laskowych (30%) oraz cukru. Została ona po raz pierwszy wyprodukowana w Turynie za czasów Napoleona. Następnie czekolada mleczna zawiera masło kakaowe, cukier, mleko w proszku, lecytynę i kakao (tego ostatniego nie mniej niż 20–25%). Ma ona jasnym kolor oraz intensywny, trwały aromat i słodki smak, z lekko gorzkim akcentem kakao. Czekolada biała natomiast powstaje z masła kakaowego, mleka oraz cukru. Nie zawiera w swoim składzie miazgi kakaowej. Odmiana ta ma słodki i przyjemny smak [256].

Niezależnie od rodzaju wytwarzanej czekolady w procesie jej produkcji można wyróżnić podobne etapy. Są to: mieszanie, rafinacja, konszowanie, temperowanie oraz formowanie (il. 86).



Il. 86. Schemat procesu otrzymywania czekolady

Mieszanie składników podczas produkcji czekolady jest niezbędne. To od niego zależy, czy otrzymany wyrób nie będzie miał ziarnistej konsystencji wyczuwanej w czasie spożywania. Do mieszalnika wprowadzana jest miazga kakaowa, cukier, masło kakaowe, tłuszcz mleczny oraz mleko w proszku. Dokładna proporcja pomiędzy stosowanymi składnikami uzależniona jest od rodzaju produkowanej czekolady.

² Celowo nie wspomniano o czekoladzie różowej. Odmiana ta, zwana też rubinową, jest wytwarzana w inny sposób niż opisywane w niniejszej monografii – do jej otrzymania używa się specjalnie przygotowanego ziarna kakaowca. Poza tym jest to stosunkowo nowy gatunek i nie znajduje się on w żadnych statystykach ze względu na niewielki udział w rynku.

Proces mieszania może być realizowany w sposób okresowy lub ciągły, aż do uzyskania jednolitej konsystencji. W pierwszym przypadku jest on zwykle prowadzony przez 12–15 minut w temperaturze 40–50°C. W drugim do osiągnięcia założonego celu stosowane są zautomatyzowane urządzenia zwane ugniatarkami [204].

W procesie rafinacji czekolada nabiera gładkiej tekstury, która jest pożądana przez konsumentów. Sporządzoną mieszanę składników kieruje się do tak zwanego rafinatora walcowego. Jest on zbudowany z układu czterech pustych cylindrów położonych pionowo i jednego poziomego, wewnątrz których przepływa ciepła woda. Cienka warstwa czekolady, przesuwając się w górę rafinatora, jest przyciągana przez coraz szybsze rolki, aż zostanie z nich usunięta przez ostrze noża. W wyniku tej obróbki wielkość cząstek w masie zmniejsza się do wartości poniżej 30 μm . Rafinacja wpływa nie tylko na wielkość cząstek, ale także na równomierne rozprowadzenie składników w mieszaninie czekoladowej [258, 259].

Konszowanie, zwane również kondycjonowaniem, jest uważane za punkt końcowy w produkcji czekolady niepakowanej. Proces ten przyczynia się do zmniejszenia lepkości, ostatecznej tekstury oraz tego, co jest najważniejsze, czyli smaku. Kondycjonowanie przeprowadza się zwykle poprzez mieszanie czekolady w temperaturze powyżej 50°C przez kilka godzin. W jego trakcie usuwana jest wilgoć oraz lotne kwasy i inne niepożądane składniki smakowo-zapachowe. Proces realizowany jest w urządzeniu zbiornikowym, wyposażonym w zestaw trzech zazębających się łopatek mieszających, które zapewniają działanie ścinające i mieszające [260, 261].

W celu otrzymania masy czekoladowej stosowanej do produkcji czekolady w tabliczkach czy też innych produktów czekoladowych należy w procesie konszowania poddać ją temperowaniu. Operacja ta jest konieczna ze względu na niekontrolowaną krystalizację masła kakaowego, w wyniku której powstają kryształki o różnej wielkości. Mogą być one widoczne gołym okiem, co wpływa na wygląd produktu końcowego. Wyrób taki również łatwo się kruszy. Proces temperowania pozwala na uzyskanie małych i jednolitych pod względem wymiaru kryształów masła kakaowego. Zawarte w nim tłuszcze mogą krystalizować w sześciu różnych formach (krystalizacja polimorficzna), mających odmienne właściwości. Temperowanie czekolady polega na podgrzewaniu i chłodzeniu jej do ściśle określonych temperatur. W wyniku takiego zabiegu masło kakaowe krystalizuje w kontrolowany sposób. Tworzą się stabilne kryształy, które zapewniają najlepszy wygląd i teksturę. Właściwości te nie ulegają pogorszeniu z czasem. Przegrzanie ochłodzonej masy czekoladowej powoduje konieczność powtórzenia operacji [257].

Proces temperowania może być prowadzony w sposób ręczny lub zautomatyzowany. W przypadku ręcznego temperowania stosowane są dwie metody. Pierwsza polega na obróbce roztopionej w 45°C czekolady na pochłaniającej ciepło powierzchni o temperaturze 27°C. Może to być na przykład kamienna płyta. Ochładzanie prowadzone jest do momentu zgęstnienia masy czekoladowej wskazującego na obecność w niej wystarczającej liczby zarodków krystalizacji. Następnie czekolada jest delikatnie

podgrzewana do temperatury około 31°C, w której następuje wytworzenie kryształów tylko jednej, właściwej odmiany. W drugim przypadku do mieszaniny roztopionej czekolady dodaje się stałej czekolady. Ma to na celu zaszczepienie w płynnej czekoladzie kryształków masła kakaowego, zawartych w stałej czekoladzie. Proces temperowania można również przeprowadzić metodą ciągłą z zastosowaniem urządzeń działających w sposób przepływowy. Roztopiona czekolada o temperaturze 40–50°C jest chłodzona w wymiennikach ciepła do temperatury krystalizacji (około 26–30°C). Następnie przechodzi przez kolumnę temperującą, składającą się z wirujących płyt, których zadaniem jest wywołanie zjawiska ścinania. W kolejnym etapie masa zostaje lekko podgrzana w celu ponownego stopienia niepożądaných form krystalicznych [262–264]. Masę powstałą w procesie temperowania stosuje się do odlewania tabliczek czekoladowych lub produkcji innych wyrobów czekoladowych.

Czekolada znana jest nie tylko ze względu na swój smak, ale także z właściwości prozdrowotnych. Chociaż nie zawsze tak było. Lekarze ostrzegali pacjentów przed jej nadmiernym spożyciem, które wiązano z wywoływaniem trądziku, powodowaniem próchnicy, otyłością, wzrostem ciśnienia krwi czy też chorobą wieńcową i cukrzycą [265]. Czekolada również zawiera w swoim składzie wiele substancji, które mają właściwości odżywcze (tabela 10).

Tabela 10

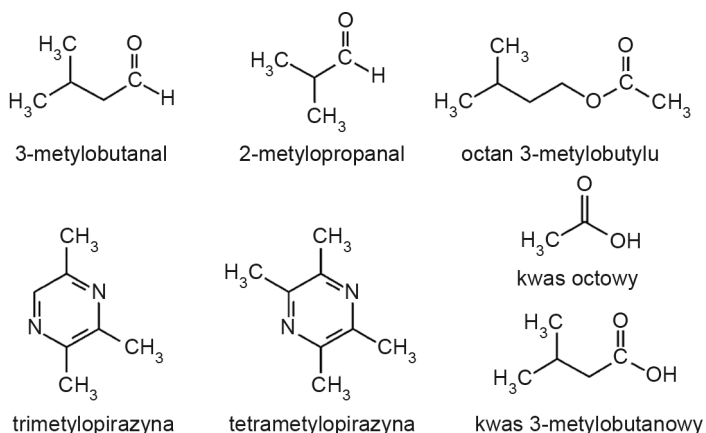
Porównanie wartości odżywczych dwóch odmian czekolady w 100 g produktu [256]

Składniki	Ciemna czekolada	Biała czekolada
woda [g]	0,5	0,8
białko [g]	6,6	7,3
tluszcz [g]	33,6	36,3
cholesterol [mg]	0	10,0
węglowodany [g]	49,7	50,5
błonnik całkowity [g]	8,0	3,2
sód [mg]	11,0	120,0
potas [mg]	300	420
żelazo [mg]	5	3
wapń [mg]	51	262
fosfor [mg]	186	207
tiamina [mg]	0,07	0,09
ryboflawina [mg]	0,07	0,39
niacyna [mg]	0,6	0,6
witamina A [μg]	9	2,5
polifenole [mg]	579	160
flawonoidy [mg]	28	13
teobromina [mg]	802	125

Wielu autorów różnych opracowań naukowych nazwało czekoladę pokarmem pełnowartościowym. Wzrost zainteresowania czekoladą wynika z jej potencjalnych efektów prozdrowotnych, takich jak regulacja ciśnienia krwi, poziomu insuliny, funkcji naczyń krwionośnych, procesów oksydacyjnych, działanie probiotyków, homeostaza glukozy czy też metabolizm lipidów. Właściwości te opisujący produkt zawdzięcza obecności dużej zawartości polifenoli [224]. Spośród wszystkich odmian czekolady najlepsze właściwości zdrowotne ma najpopularniejsza czekolada – ciemna. Związane jest to z jej gorzkim smakiem, który wynagradzają wyższe stężenie przeciwutleniaczy i niższa kaloryczność [266]. Główne związki fenolowe w ciemnych czekoladach należą do klasy flawonoidów. W największym stężeniu występują katechina i epikatechina [267].

2.3.5. ABSOLUT KAKAOWY

Absolut kakaowy otrzymywany jest w jednoetapowym procesie ekstrakcji z zastosowaniem etanolu jako rozpuszczalnika. Surowcem do ekstrakcji są prażone i rozdrobnione ziarna kakaowca. Uzyskany absolut ma ciemnobrązowy kolor i intensywny czekoladowy zapach [73]. W składzie omawianego absolutu stwierdzono obecność 3-metylobutanalu, 2-metylopropanalu, octanu 3-metylobutyłu, trimetylopirazyny, tetrametylopirazyny, kwasu octowego oraz kwasu 3-metylobutanowego (il. 87) [268–270]. Ponadto występuje w nim również teobromina. Absolut kakaowy dobrze miesza się z olejkami eterycznymi i absolutami roślinnymi. Są to między innymi olejki cytrusowe, cynamonowy, z mięty pieprzowej, różany, imbirowy wetiwerowy oraz ylang-ylang. W przypadku absolutów do najpopularniejszych należą: osmantusowy, różany, waniliowy oraz wetiwerowy i ten pozyskany z kwiatów ylang-ylang. Absolut ten jest bardzo popularnym składnikiem, stosowanym zarówno przez przemysł spożywczy, jak i kosmetyczny. Popularność omawianego absolutu w produktach



Il. 87. Wybrane substancje chemiczne zawarte w absolutie kakaowym

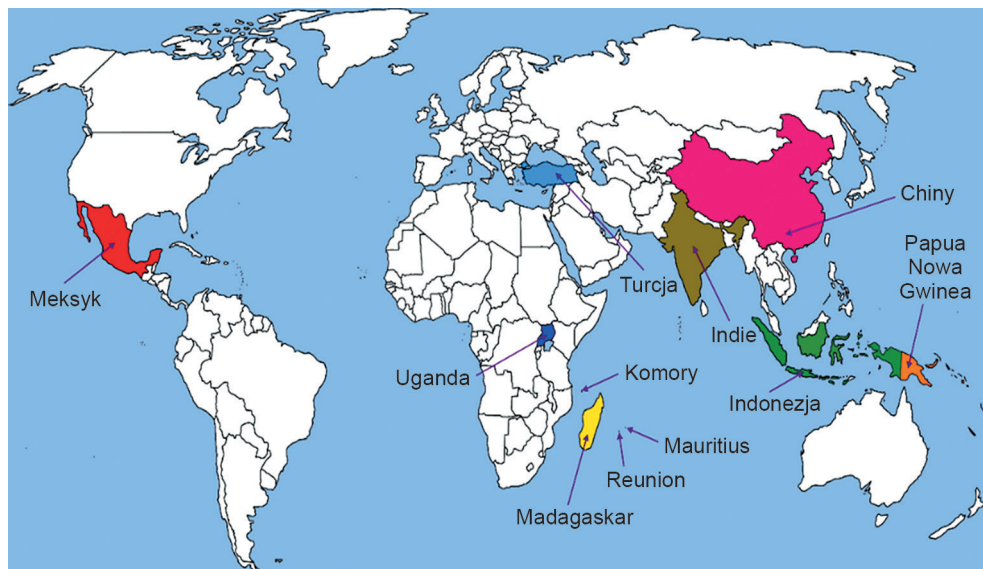
spożywczych wynika z faktu, że jest on otrzymywany w jednoetapowym procesie ekstrakcji z zastosowaniem rozpuszczalnika, który również bardzo często używany jest w tej grupie wyrobów, a mianowicie etanolu. W przypadku produktów kosmetycznych absolut kakaowy jest składnikiem wyrobów perfumeryjnych i rozmaitych wyrobów do pielęgnacji ciała.

Ponieważ absolut ten w swoim składzie zawiera składniki uznane jako potencjalne alergeny, zgodnie z zaleceniami IFRA jego stężenie w koncentracie zapachowym nie powinno przekraczać 2% [73].

2.4. WANILIA

Wanilia (*Vanilla Mill.*) jest to rodzaj rośliny jednoliściennej z rodziny storczykowatych (*Orchidaceae*). Roślina ta wywodzi się z lasów tropikalnych Ameryki Południowej i Środkowej (tereny Meksyku, Gwatemali, Salwadoru, Kostaryki, Hondurasu, Nikaragui, Belize oraz Kolumbii). Znanych jest około 110 gatunków. Wszystkie z nich rosną między 27 stopniem szerokości geograficznej północnej i 27 południowej. Spośród wszystkich znanych gatunków tylko 3 mają znaczenie komercyjne. Są to wanilie płaskolistna, wspaniała i tahitańska.

Najpopularniejszym gatunkiem jest wanilia płaskolistna (*Vanilla planifolia* Jacks, ex Andrews), zwana również wanilią wonną lub burbońską. Obecnie wanilia płaskolistna, oprócz wspomnianych powyżej lokalizacji endemicznych, rośnie również na terenie: Madagaskaru, Mauritiusa, Reunionu, Demokratycznej Republiki Konga, Ugandy, Zimbabwe, Kenii, Indonezji (wyspa Jawa), Papui Nowej Gwinei, Nowej Kaledonii, Wysp Cooka, Tonga, Malezji, Chin, Bangladeszu, Turcji, Panamy, Ekwadoru, Brazylii, Wenezueli, Paragwaju, Peru, Dominikany, Kajmanów, Seszeli, Portoryko, Jamajki, Gujany, Gujany Francuskiej, Trynidadu i Tobago oraz Surinamu (il. 88) [4]. Strąk tej wanilii jest długi oraz smukły i zawiera dużą liczbę drobnych nasion. Jak wspomniano powyżej, jest to najbardziej rozpowszechniony gatunek wanilii na świecie. Do najpopularniejszych odmian, biorąc pod uwagę pochodzenie geograficzne, należą wanilie: burbońska, meksykańska, jawańska, indyjska oraz ugandyjska. Wanilia burbońska (jest to termin używany wspólnie dla lasek wanilii z Madagaskaru, Reunionu, Komorów i Seszeli) ma delikatny, słodki, kremowy zapach, z nutami tytoniu, drzewnymi, balsamicznymi i korzennymi. W przypadku surowca pochodzącego z Meksyku zapach jest ostry, lekko słodko-pikantny, ale brak mu wyrazistości w porównaniu z wanilią burbońską. Odmiana jawańska, pochodząca z wysp indonezyjskich, jest mniej słodka i kremowa niż wanilia burbońskiej, ale ma mocny drzewny i lekko dymny charakter, z nutą lekko orzechową. Wanilia indyjska jest mniej słodka i kremowa niż odmiana burbońska. Zamiast nut balsamicznych wyróżnia się lekko pikantnymi i mocno kwaśnymi. Ostatnia odmiana, a mianowicie ugandyjska, ma zapach podobny do wanilii burbońskiej, choć mniej



Il. 88. Uprawy wanilii płaskolistnej na świecie

kremowy i słodki [271]. Wanilia płaskolistna stosowana jest w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym, szczególnie do produkcji różnego rodzaju ekstraktów.

Drugą pod względem popularności jest wanilia wspianiała (*Vanilla pompona*) znana również jako wanilia wielkokwiatowa lub zachodnioindyjska. Występuje głównie na terenie Gwadelupy, Martyniki i Meksyku. Smak tego gatunku wanilii jest łagodniejszy, a zapach słodki, anyżkowy, przypominający heliotrop. Używa się go głównie w produkcji farmaceutyków i wyrobów perfumeryjnych, ale również w przemyśle spożywczym. Ze względu na smak opisywany gatunek doskonale nadaje się do wypieków, sosów, lodów, słodkiego pieczywa, budyniu, sernika i innych rodzajów deserów.

Wanilia tahitańska (*Vanilla tahitensis*, Moore) jest rzadką odmianą, powstałą ze skrzyżowania dwóch innych rodzajów. Pochodzi ona z terenów Polinezji Francuskiej. Strąki tej wanilii są ciemniejsze i większe w porównaniu z wyżej opisywanymi. Charakteryzuje się ona również mniej intensywnym zapachem, zawierającym nutę kwiatową. Ze względu na rzadkość występowania jej cena jest wysoka. Z tego powodu często nazywana jest odmianą luksusową. Ceną ustępuje tylko wanilii burbońskiej z wyspy Reunion. Bardzo szybko uwalnia swój aromat. Znajduje ona zastosowanie w lodach, kremach i deserach na bazie owoców. W przemyśle kosmetycznym ekstrakty otrzymywane z wanilii tahitańskiej są stosowane do aromatyzowania mydeł oraz jako składniki ekskluzywnych wyrobów perfumeryjnych [272].

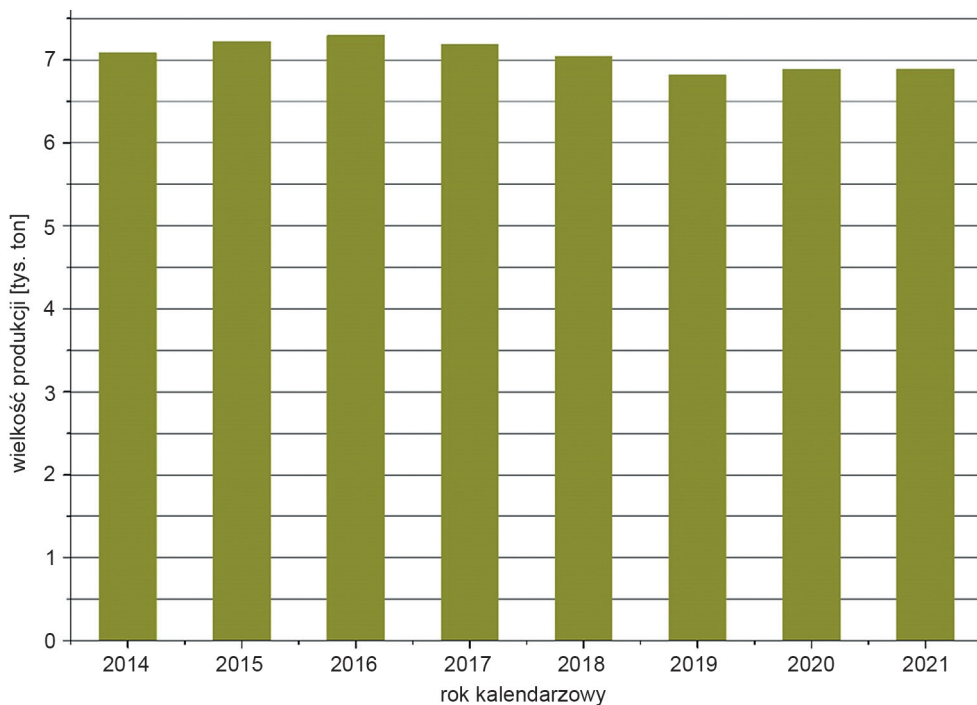
Wanilia jest właściwie pnączem, którego skręcona, mięsista łodyga z korzeniami powietrznymi owija się wokół wybranego podparcia i porusza się do światła,

podobnie jak na przykład pieprz. Raz na kilka lat na pnączu pojawiają się żółto-zielone kwiaty. Optymalna temperatura uprawy mieści się w przedziale 24–30°C.

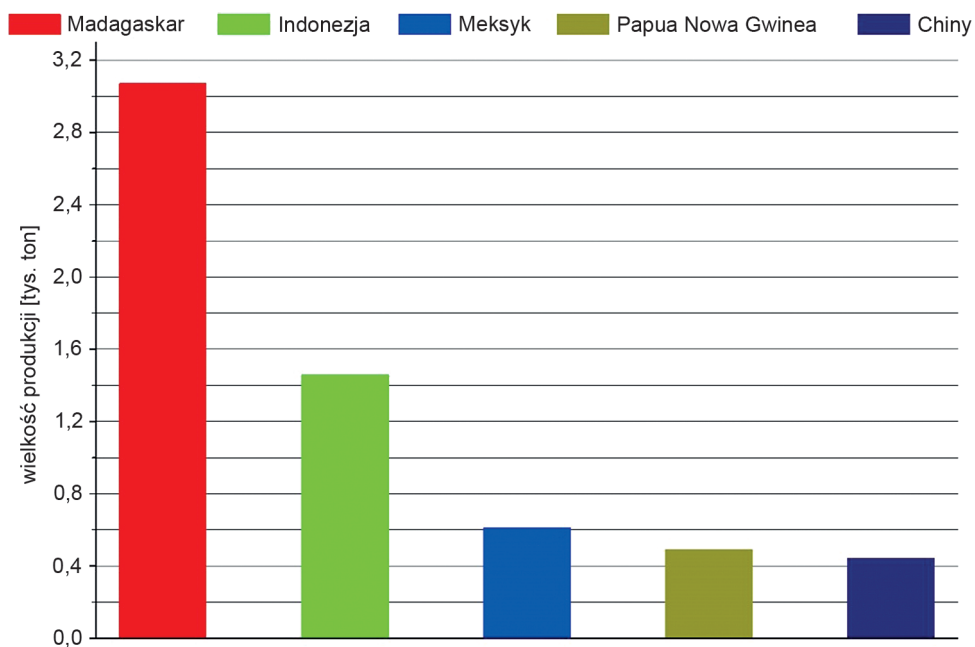
Roślina ta znana była już Aztekom, służyła między innymi do aromatyzowania królewskiego napoju *xocolatl* (mieszanki zawierającej ziarna kakao, wanilię i miód). Na początku XVI wieku została odkryta przez konkwistadorów i sprowadzona do Europy przez Hernána Cortésa około 1510 roku [273]. Zapoczątkowało to hiszpański, a po odzyskaniu niepodległości meksykański monopol na wanilię, który trwał przez następne 350 lat, ponieważ pomimo usilnych starań wszystkie próby uprawy tej rośliny poza terenami endemicznymi nie powiodły się z powodu braku owadów zdolnych zapylić kwiaty wanilii. Dopiero w 1836 roku botanik Charles Morren odkrył powód problemów z owocowaniem wanilii poza Meksykiem. Jak udowodniono, anatomia kwiatów uniemożliwia samozapylenie, a wanilia w naturalnych warunkach zapyłana jest przez odmianę pszczoły bezżądłowej (*Melipona sp.*), występującej wyłącznie w Ameryce Środkowej. Badając budowę kwiatu, Morren zauważył trudności, jakie w zapyleniu ma każdy inny owad. Proponując sztuczne zapylenie kwiatów, stał się pierwszym, który wyprodukował strąki wanilii poza Meksykiem. Złamał tym samym meksykański monopol na lukratywny handel wanilią [274]. Ostatecznie hiszpański monopol na produkcję wanilii, która opierała się tylko na naturalnym zapyleniu, skończył się w 1841 roku, kiedy Edmond Albius, 12-letni niewolnik z wyspy Reunion, odkrył i rozpowszechnił metodę sztucznego, ręcznego zapyłania za pomocą bambusowego kijka [275]. Dopiero wtedy komercyjna produkcja wanilii stała się możliwa. Korzystając z tej metody, Francuzi wkrótce rozpoczęli uprawy na wielu wyspach zlokalizowanych na Oceanie Indyjskim, w Indiach Wschodnich i Zachodnich oraz we francuskiej części Oceanii. Najważniejszym obszarem produkcji były północno-wschodnie wybrzeże Madagaskaru, wyspa Reunion (dawniej zwana bourbon) oraz pobliskie wyspy Komory. Były to trzy najważniejsze francuskie terytoria produkujące wanilię typu bourbon [276].

Światowa produkcja wanilii w 2021 roku osiągnęła wartość prawie 7 tys. ton, która w ciągu ostatnich lat ulegała tylko niewielkim wahaniami (il. 89) [198]. Największymi uprawami mogą poszczycić się Madagaskar i Indonezja [277]. Z krajów tych pochodzi ponad 70% wanilii dostępnej na rynkach światowych. Ponadto wśród innych ważnych producentów można wymienić: Meksyk, Papuę Nową Gwineę oraz Chiny (il. 90). Nadmienić należy, że w 2021 roku prawie 40% (około 3 mln ton) z dostępnej na rynku wanilii pochodziło z upraw znajdujących się na Madagaskarze [198]. Ten wiodący dostawca produkuje dwa rodzaje wanilii. Są to czerwona wanilia, powszechnie znana jako *red fox* i czarna. Czerwona wanilia jest używana głównie do ekstrakcji, natomiast czarna, w postaci lasek, przeznaczona jest dla przemysłu spożywczego [278].

Głównym eksporterem wanilii na świecie jest Madagaskar. W 2021 roku kraj ten sprzedał na rynkach światowych laski wanilii o wartości przekraczającej 600 mld dolarów (il. 91) [279]. W tym miejscu należy wspomnieć, że na Madagaskarze



Il. 89. Wielkość produkcji wanilii na świecie



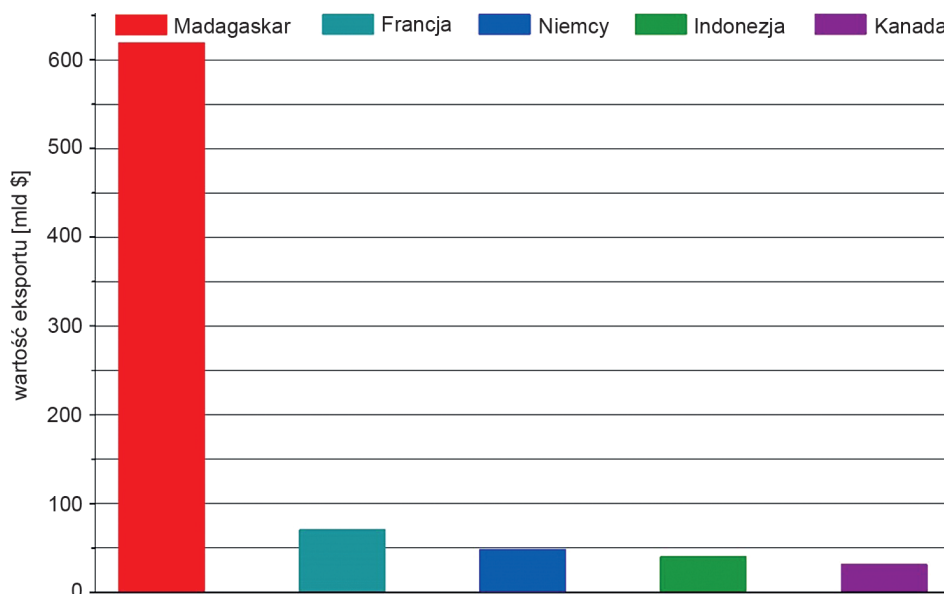
Il. 90. Główni producenci wanilii na świecie w 2021 roku

znajdują się plantacje oraz instalacje wytwarzające tak zwany ekstrakt waniliowy. Należą one do wielkich koncernów zajmujących się produkcją związków zapachowych: Symrise, Givaudan oraz Firmenich.

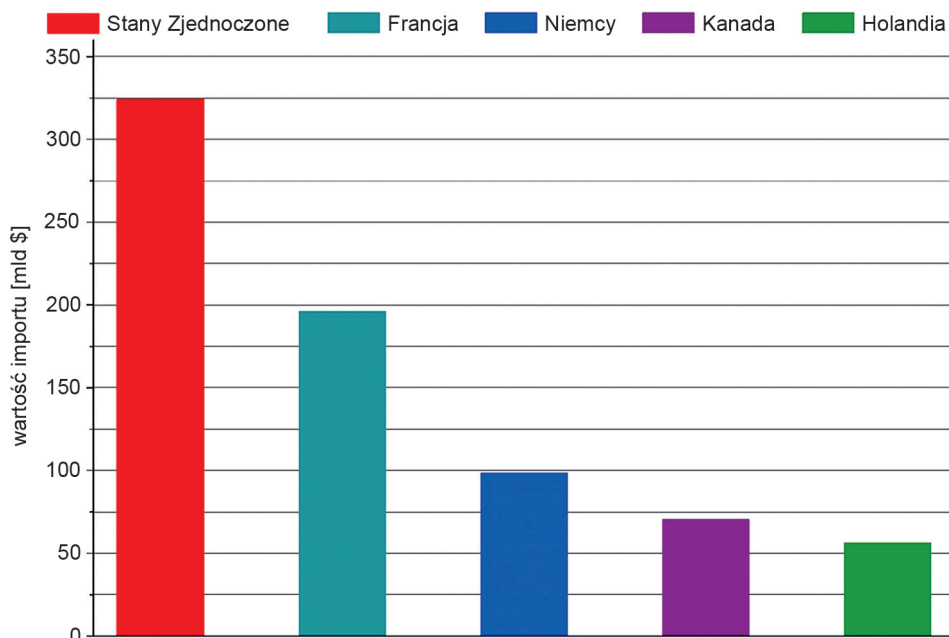
Stany Zjednoczone są głównym importerem wanilii (około 2 tys. ton rocznie), która stosowana jest głównie do produkcji ekstraktów waniliowych na eksport. W 2021 roku kraj ten zaimportował ten produkt za kwotę około 325 mld dolarów, wyprzedzając między innymi Francję oraz Niemcy (il. 92) [280].

Cena wanilii na przestrzeni lat zmieniała się zauważalnie (il. 93). W 2014 roku cena za 1 kg wynosiła poniżej 100 dolarów. Zmiany w pogodzie, częste występowanie cyklonów, spowodowały deficyt podaży, a także odbiły się na jakości wanilii. Dodatkowo amerykańscy i europejscy producenci ekstraktów waniliowych stworzyli duży rynek niskiej jakości lasek wanilii, aby obniżyć koszty produkcji. Warunki te spowodowały wzrost cen wanilii (20-krotny w ciągu 10 lat). Obecnie ceny pozostają bardzo wysokie. W 2018 roku było to prawie 400 dolarów za kilogram, a nawet ponad 600 dolarów za odmianę bourbon. Natomiast w 2021 roku cena wzrosła do ponad 500 dolarów za 1 kg.

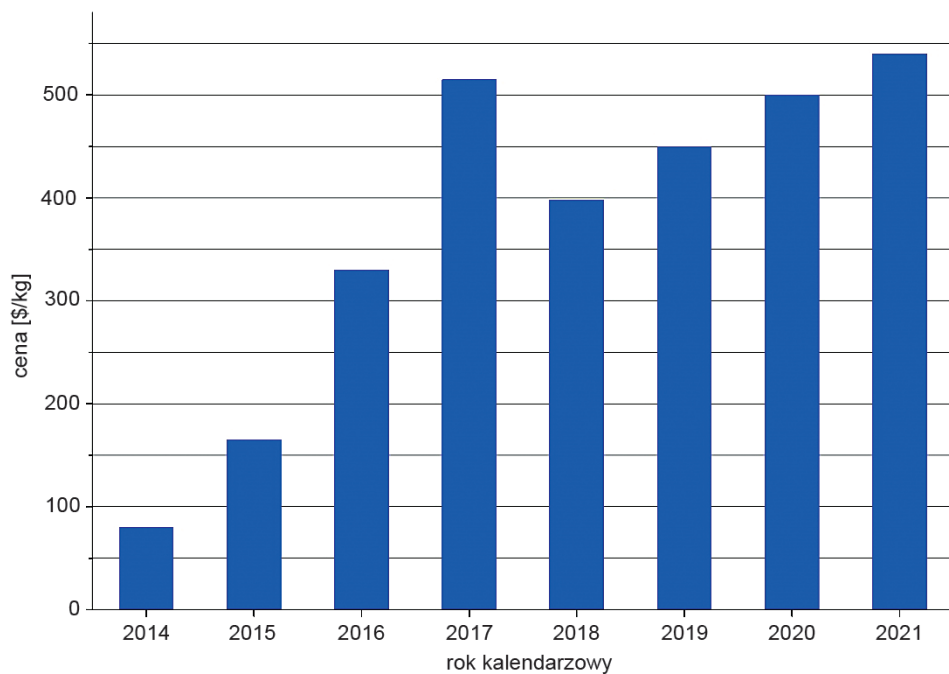
Zmiana cen ma negatywny wpływ na cały łańcuch dostaw wanilii i ostatecznie na konsumentów [281]. Wysokie ceny spowodowały masowe nasadzenia wanilii na Madagaskarze, dominującym globalnym dostawcy, a także w Ugandzie, Papui Nowej Gwinei, Indonezji i innych krajach uprawiających tę roślinę. Powinno to w przyszłości doprowadzić do znacznego spadku cen i jednocześnie może rozwiązać wiele destrukcyjnych praktyk, które nękają przemysł waniliowy [282].



Il. 91. Główni eksporterzy wanilii na świecie w 2021 roku



Il. 92. Główni importerzy wanilii na świecie w 2021 roku



Il. 93. Cena wanilii na świecie w latach 2014–2021

Od czasów Azteków wanilia była uważana za afrodyzjak oraz środek pobudzający i wiatropędny. Wenezuelczycy często używają jej strąków w leczeniu gorączki i skurczów. Wanilia jest stosowana jako środek przeciwskurczowy i afrodyzjak także w Argentynie. W Palau wanilia służy do leczenia bolesnego miesiączkowania, gorączki i hysterii. Istnieją doniesienia, zgodnie z którymi preparaty z wanilii są stosowane do ochrony skóry przed wolnymi rodnikami. Jest ona wysoko cenionym środkiem aromatyzującym, stosowanym w wyrobach tytoniowych, napojach i likierach oraz produktach cukierniczych. Wanilia pełni również rolę wzmacniacza smaku w mieszankach owocowych, czekoladzie oraz w nabiale [283, 284].

Opisywany produkt ma ogromne znaczenie jako konserwant żywności i środek do ochrony zdrowia. W przemyśle kosmetycznym i chemii gospodarczej znajduje zastosowanie w wyrobach perfumeryjnych, świecach zapachowych, odświeżaczach powietrza, kadzidełkach oraz produktach do higieny osobistej i adresowanych dla dzieci. Maskuje również nieprzyjemne zapachy, na przykład w farbach, chemikaliach przemysłowych, oponach i tworzywach sztucznych.

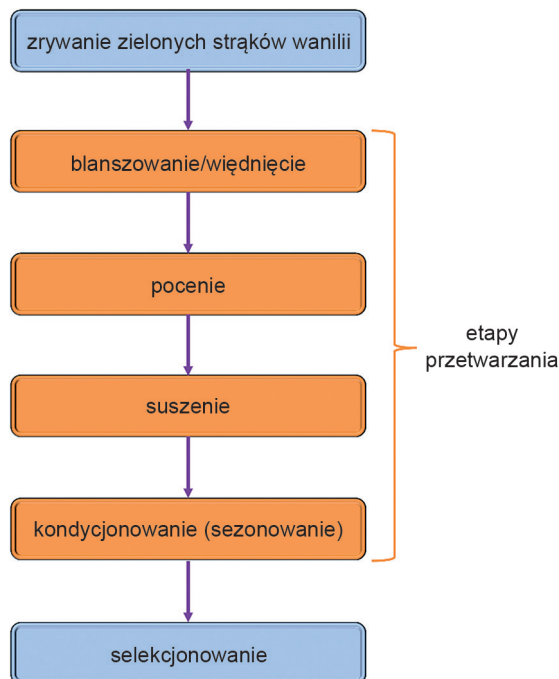
2.4.1. PRZYGOTOWANIE STRĄKÓW WANILII DO DALSZEGO PRZETWARZANIA

Aby pnącza wanilii mogły wykształcić swoje owoce, musi dojść do zapylenia kwiatów. Kwiaty wanilii posiadają organy żeńskie i męskie, odseparowane od siebie membraną, której przebicie wymaga interwencji człowieka. Ręczne zapylenie przeprowadzane jest od 6 rano do 1 po południu [285]. Czynność ta wykonywana jest przez tak zwane swatki. Osoby te dziennie mogą zapylić około 1 tys. kwiatów. Wanilia zakwita raz na 2–3 lata, a kwiat wanilii otwiera się tylko na kilka godzin w ciągu jednego dnia. Po upływie około 9 miesięcy od zapylenia powstają zielone strąki (wyglądem przypominające fasolkę szparagową). Etapy produkcji lasek wanilii przedstawiono na il. 94.

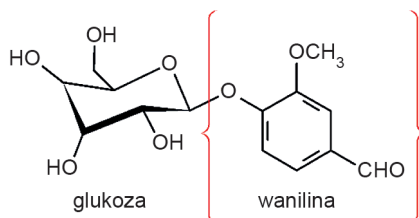
Strąki wanilii, ze względu na zawarte w nich nasiona, są źródłem naturalnego smaku i zapachu wanilii, jednakże ze względu na połączenie glikozydowe są one bezwonne. Z tego powodu muszą zostać poddane procesowi przetwarzania. W jego trakcie następuje przerwanie połączenia glikozydowego glikozydu waniliny (il. 95) pod wpływem β -glukozydazy. Strąki nabierają brązowego koloru i charakterystycznego dla wanilii aromatu [286].

Pierwszym etapem procesu przetwarzania zielonych strąków wanilii jest zahamowanie naturalnych zmian zachodzących w jej strąkach. W zależności od kraju, w którym odbywa się produkcja, jest ono realizowane różnymi metodami. W Meksyku i Indonezji najpopularniejszą metodą jest wędnięcie na słońcu. Dodatkowo w Meksyku wędnięcie odbywa się w specjalnie do tego wybudowanych piecach. Na Madagaskarze, Reunionie i Komorach strąki wanilii zanurzane są w gorącej wodzie na kilka minut. Natomiast na Gwadelupie strąki wanilii są delikatnie zarysowywane

na powierzchni przy użyciu szpilki osadzonej w korkowym pierścieniu. W Portoryko z kolei opracowano, wyłącznie do celów doświadczalnych, wędnięcie realizowane przez zamrażanie [287].



Il. 94. Etapy produkcji wanilii



Il. 95. Wzór glukozydu waniliny

Spośród wymienionych powyżej metod najpopularniejsze są dwie, a mianowicie proces meksykański i madagaskarski. Proces meksykański realizowany może być na dwa sposoby. W obu przypadkach pierwszym etapem jest wspomniane wcześniej wędnięcie strąków wanilii. Wędnięcie na słońcu jest najstarszą znaną metodą zahamowywania wzrostu wegetatywnego i zapoczątkowania rozpadu wiązania glikozydowego. Strąki wanilii po przybyciu do przetworni są sortowane, a następnie rozkłada się je na ciemnych kocach. Spoczywają one na cementowym podłożu lub na drewnianych stojakach przez około pięć godzin, wystawione na działanie pro-

mieni słonecznych. W tym czasie strąki wanilii zaczynają się kurczyć. Po południu, kiedy stają się one bardzo gorące, zawinięte zostają w koce, na których spoczywały. Zwoje są natychmiast zabierane do środka i umieszczane w wyłożonych kocem, szczelnych, mahoniowych skrzyniach, w których prowadzony jest proces zwany poceniem [288].

Specjalne piece do wędnięcia strąków zostały wprowadzone do użycia około 1850 roku. Specjalnie skonstruowane pomieszczenia/komory są wykonane z cegły lub betonu, mają one wymiary około $4 \times 4 \times 4$ m i wyposażone są w zewnętrzny piec opalany drewnem. Do środka komór prowadzą małe drzwi wejściowe. Wewnątrz, wzdłuż ścian, stoją drewniane regały. Na półkach umieszczane są strąki wanilii zawinięte w koce (około 1 tys. lasek). Następnie przykrywa się je matami, które zwilża się wodą. Dodatkowo również na podłogę wylewa się wodę, aby utrzymać w komorze wysoką wilgotność. Po zamknięciu drzwi w piecu rozpalany jest ogień. Po 12 godzinach temperatura wewnątrz osiąga 60°C . Po kolejnych 16 godzinach wzrasta do 70°C . Wartość ta utrzymywana jest przez kolejne 8 godzin. Po upływie 36 godzin zdejmuje się maty, a zawinięte w koce strąki wanilii przenosi do szczelnych drewnianych skrzyń, w których prowadzony będzie proces pocenia [289]. Dodatkowo nad skrzyniami i wokół nich umieszcza się maty. Zapobiega to utracie ciepła i gwarantuje utrzymanie stałej temperatury niezbędnej do zajścia reakcji enzymatycznych oraz zapoczątkowania procesu fermentacji. Po upływie 24 godzin wanilię wyjmuje się i poddaje kontroli. O prawidłowości przebiegu procesu świadczy nabranie przez strąki wanilii ciemnobrązowego koloru. W przypadku strąków wanilii o dużej wilgotności proces ten może być kilkukrotnie powtórzony. W następnym etapie wilgotność jest zredukowana do pożądanego poziomu poprzez częstą, kilkugodzinną ekspozycję na światło słoneczne i pocenie w zamkniętych pomieszczeniach. W praktyce wystawianie wanilii na działanie promieni słonecznych nie odbywa się codziennie. Wpływają na to warunki pogodowe. Brany jest także pod uwagę fakt, że zbyt szybkie suszenie uważa się za szkodliwe dla jakości. Po około 20–30 dniach (w niektórych przypadkach jest to nawet 8 tygodni) większość strąków wanilii staje się bardzo elastyczna i nabiera cech zbliżonych do produktu końcowego – jest gotowa do etapu bardzo powolnego suszenia w przewiewnych pomieszczeniach. Ostatni etap to kondycjonowanie, zwane również starzeniem lub sezonowaniem. Laski wanilii przed kondycjonowaniem są ponownie sortowane i prostowane poprzez przeciąganie ich między palcami. Podczas tej czynności rozprowadzany jest olej, który wydzielił się w trakcie wcześniejszej obróbki. Nadaje on laskom wanilii charakterystyczny połysk. Następnie strąki są wiązane w pęczki po około pięćdziesiąt sztuk przy użyciu sznurka. Wiązki te zawija się w woskowany papier i umieszcza w wyłożonych nim metalowych pudełkach do kondycjonowania. Proces ten trwa co najmniej 3 miesiące i w tym czasie laski wanilii są regularnie kontrolowane. Na koniec są one poddawane klasyfikacji końcowej i pakowane do wysyłki. Meksykański proces przetwarzania strąków wanilii trwa około 5–6 miesięcy.

W procesie madagaskarskim, zwanym również burbońskim, pierwszym etapem jest tak zwane blanszowanie. W tym celu strąki wanilii umieszczane są w koszach (po 25–30 kg), a następnie parzone poprzez zanurzenie w gorącej wodzie w temperaturze 70°C przez 2 minuty (nie dłużej) [290]. Podobnie jak w przypadku wędnięcia, w metodzie meksykańskiej ma to za zadanie zatrzymanie wzrostu wegetatywnego. Po osuszeniu wciąż gorące strąki umieszczane są w skrzyniach wyłożonych kocami wełnianymi i przechowywane w 45–50°C przez 2 dni. Proces ten nazywany jest poceniem lub parzeniem. W tym czasie strąki tracą część nadmiaru wilgoci. Jednocześnie zostaje zapoczątkowana reakcja enzymatyczna (β -glukozydazy), która uwalnia wanilinę.

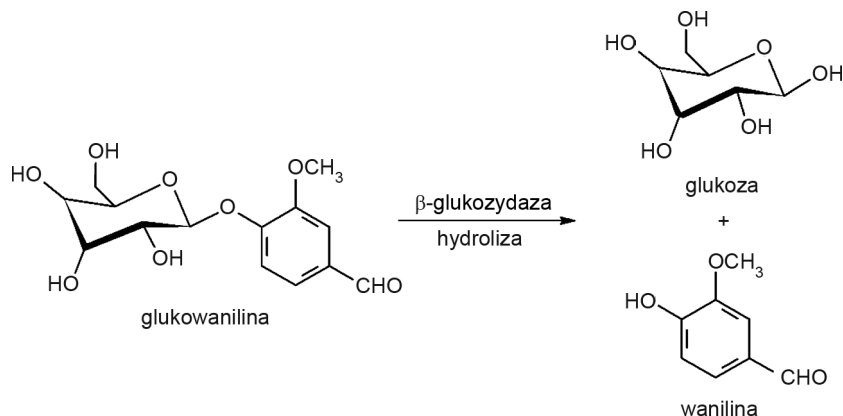
Strąki wanilii rozkładane są na kocach i wystawiane na działanie promieni słonecznych przez 1–3 godzin. Następnie zawijane są w koce i przechowywane w zamkniętych drewnianych skrzyniach przez resztę dnia. Ten cykl powtarza się 10–20 razy, w zależności od lokalnych warunków pogodowych [291, 292]. Suszenie prowadzi się stopniowo w celu zachowania elastyczności strąków i zawartej w nich waniliny. W tym czasie wilgotność zmniejsza się z ~75 do ~20%. Na tym etapie ma miejsce proces utleniania, podczas którego tworzy się aromat, a strąki zmieniają kolor na czekoladowo-brązowy. Po wyschnięciu na słońcu laski wanilii rozkładane są na tacach umieszczonych na stojakach wewnątrz budynków i suszone w zacienionym, przewiewnym miejscu. Następuje stopniowe suszenie przepływającym powietrzem. Etap ten trwa od 15 do 30 dni (czasem nawet 3 miesiące) w zależności od zawartości wody.

Wysuszone laski wanilii pakowane są w drewniane skrzynie i sezonowane w temperaturze pokojowej przez kolejne 2–3 miesiące. W tym czasie następuje zakończenie reakcji enzymatycznych i rozwija się zapach w wyniku uwolnienia waniliny.

Podczas procesu przetwarzania zielonych strąków wanilii zachodzi wiele złożonych reakcji biochemicznych i chemicznych. Na etapie pocenia i fermentacji ważną rolę odgrywają endogeniczne enzymy zawarte w strąkach wanilii. Należą do nich β -glukozydazy i oksydoreduktazy [293].

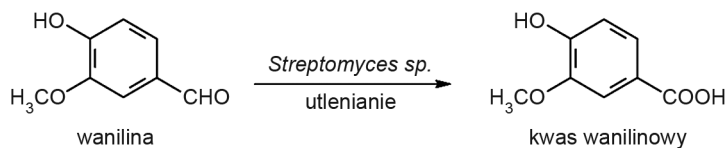
Najważniejszą reakcją zachodzącą podczas przetwarzania zielonych strąków wanilii jest wspomniana już powyżej reakcja hydrolizy glukozydu waniliny (glukowaniliny) pod wpływem β -glukozydazy (il. 96). Uwalnianie waniliny zawartej w glukozydzie inicjowane jest już na początku procesu przetwarzania, ale pełny rozwój smaku i aromatu następuje dopiero po dłuższym czasie obróbki i kondycjonowania strąków [294]. Zawartość końcowa waniliny w otrzymanych laskach wanilii zależy od wielu czynników. Są to: początkowa zawartość glukowaniliny w strąkach wanilii, wielkość uszkodzeń surowca występujących przed procesem utleniania, stopień przekształcenia glukowaniliny w wanilinę podczas oksydacji, zmiany temperatury i czas trwania procesu utleniania, a także dalsze przekształcanie waniliny po jej uwolnieniu z β -D-glukozydu podczas zarówno foksydacji, jak i w kolejnych etapach suszenia i kondycjonowania [292].

W zielonych strąkach wanilii obecne są również inne składniki odpowiedzialne za smak i zapach wanilii, takie jak kwas wanilinowy, kwas p-hydroksybenzoesowy i p-hydroksybenzaldehyd na ogół w postaci glikozydu i są uwalniane w wyniku hydrolizy enzymatycznej, mającej miejsce podczas przetwarzania [295].

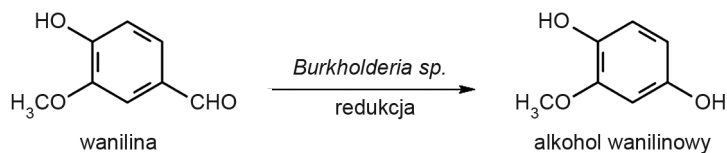


Il. 96. Reakcja hydrolizy glikozydu waniliny w obecności β -glukozydazy

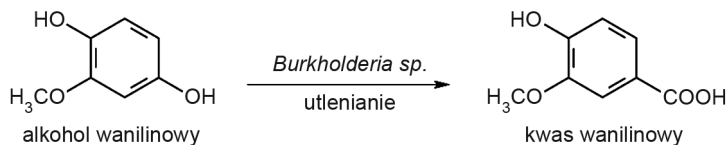
Uwolniona wanilina ulega przekształceniu do kwasu wanilinowego. Może to zachodzić w wyniku bezpośredniego utleniania w obecności na przykład bakterii z rodzaju *Streptomyces* (il. 97) lub też poprzez stadium pośrednie, jakim jest alkohol wanilinowy. W drugim przypadku w pierwszym etapie wanilina jest redukowana do alkoholu pod wpływem bakterii z rodzaju *Burkholderia* (il. 98), a następnie powstały związek utleniany jest tlenem do kwasu wanilinowego (il. 99). Powstały kwas wanilinowy przekształcany jest do gwajakolu i ditlenku węgla w wyniku nieutleniającej dekarboksylacji. Zachodzi ona w obecności kilku szczepów bakterii z rodzaju *Bacillus megaterium* i jednego szczepu *Streptomyces* (il. 100). Dekarboksylacji ulega również kwas ferulowy (101) [296].



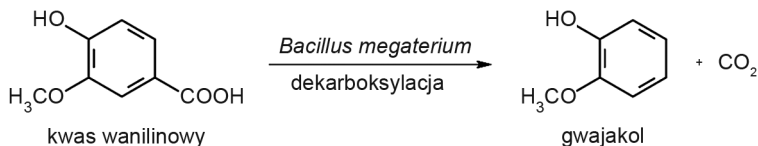
Il. 97. Reakcja przekształcenia waniliny do kwasu wanilinowego



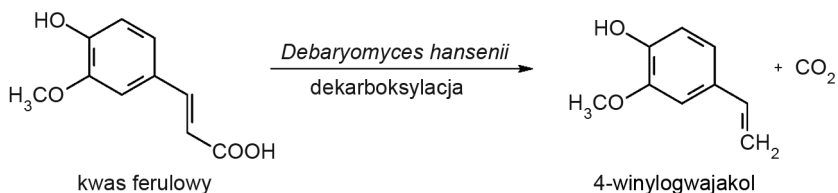
Il. 98. Reakcja przekształcenia waniliny do alkoholu wanilinowego



Il. 99. Reakcja przekształcenia alkoholu wanilinowego do kwasu wanilinowego

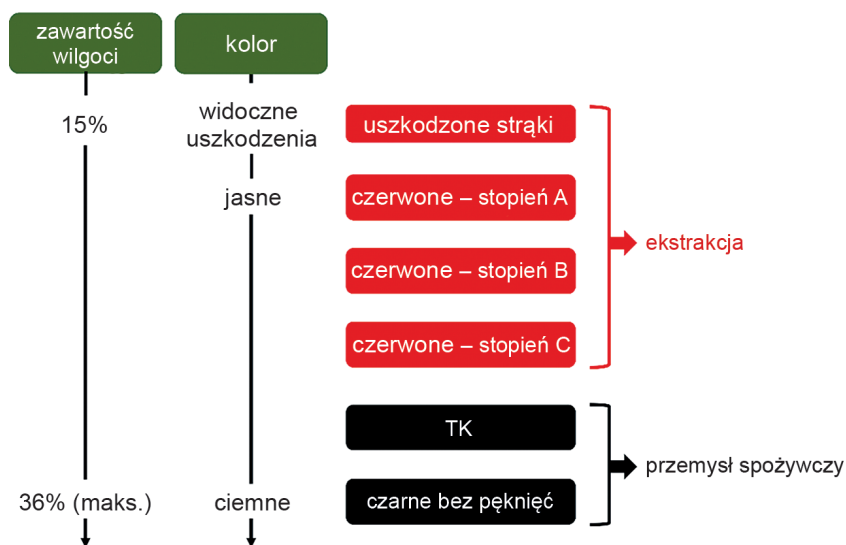


Il. 100. Dekarboksylacja kwasu wanilinowego do gwajakolu



Il. 101. Dekarboksylacja kwasu ferulowego do 4-winylogwajakolu

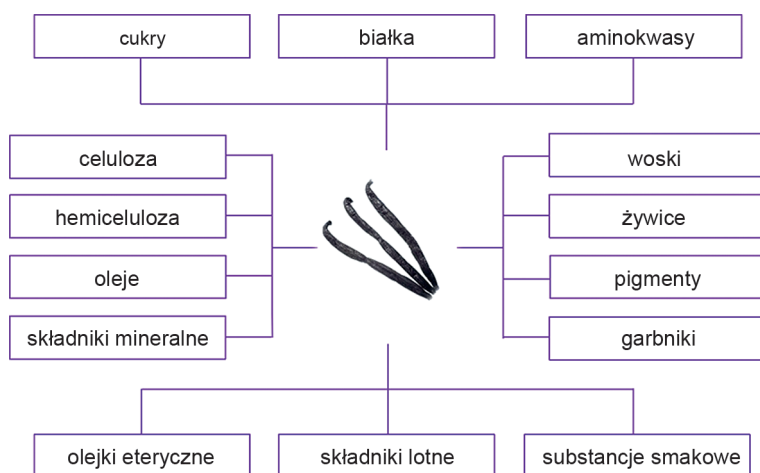
Po okresie sezonowania laski wanilii poddawane są selekcji pod kątem jakości. Jak wspomniano powyżej, czerwona wanilia przeznaczona jest do ekstrakcji, natomiast czarna w postaci lasek przeznaczona jest dla przemysłu spożywczego (il. 102).



Il. 102. Podział wanilii ze względu na ich jakość [297]

2.4.2. ZWIĄZKI CHEMICZNE ZAWARTE W UTWARDZONYCH LASKACH WANILII

Skład chemiczny utwardzonych lasek wanilii jest zmienny i zależy od wielu czynników. Należą do nich: odmiana wanilii, warunki uprawy, skład gleby, położenie geograficzne uprawy, dojrzałość zbieranych lasek wanilii oraz metody stosowane w trakcie procesu ich utwardzania. Ta różnorodność czynników utrudnia określenie ich typowego składu. Ogólny skład chemiczny utwardzonych lasek wanilii przedstawiono na il. 103. Głównymi grupami związków chemicznych są: białka, aminokwasy, cukry, hemiceluloza, celuloza, kwasy organiczne, oleje, woski, żywice, pigmenty, garbniki, składniki mineralne, olejki eteryczne, składniki lotne oraz substancje smakowe [298]. W tabeli 11 zaprezentowano jeden z przykładowych składów utwardzonych lasek wanilii [276].



Il. 103. Składniki zawarte w przetworzonych laskach wanilii

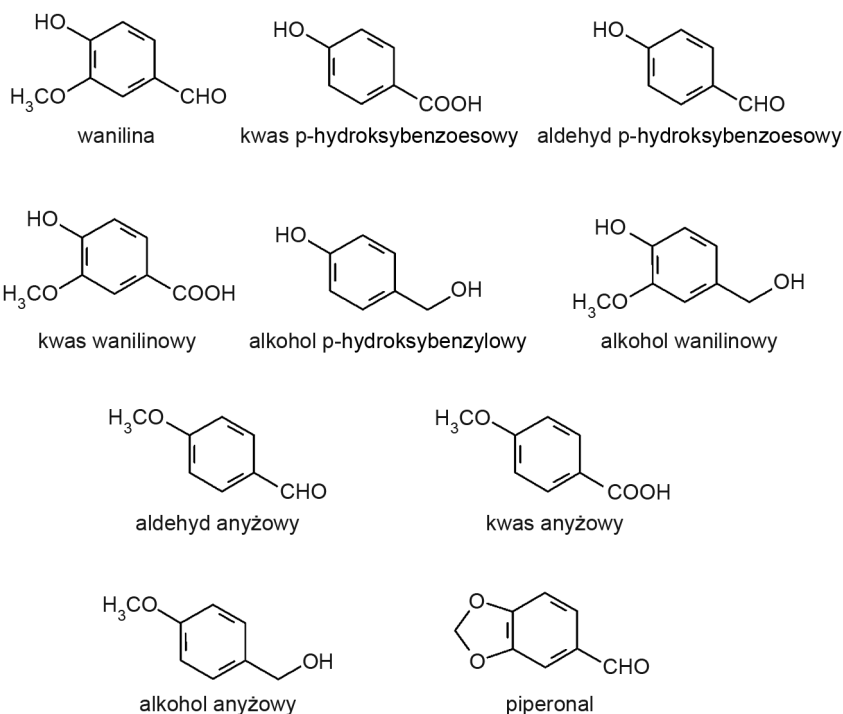
Tabela 11

Skład chemiczny przetworzonych lasek wanilii [276]

Składnik	Zawartość [%]
wanilina	2,0
kwas wanilinowy	0,1
p-hydroksybenzaldehyd	0,2
kwas p-hydroksybenzoesowy	0,02
cukry	25
białka	15
celuloza	15–30
składniki mineralne	6
woda	35

Smak i zapach, który jest powszechnie kojarzony z wanilią, jest wynikiem obecności wielu różnych związków chemicznych. Szacuje się, że mieszanina ta zawiera około 170 lotnych składników. Większość tych połączeń chemicznych występuje w stężeniu poniżej 1 ppm. Składniki wanilii odpowiedzialne za jej aromat i smak obejmują substancje lotne, takie jak: aldehydy aromatyczne, alkohole aromatyczne, kwasy aromatyczne, estry aromatyczne, fenole i etery fenolu, alkohole alifatyczne, aldehydy, kwasy alifatyczne, estry i laktony, węglowodory aromatyczne, terpenoidy, węglowodory alifatyczne i heterocykliczne. Składniki nielotne, ważne w aromacie wanilii, to taniny, polifenole, żywice i wolne aminokwasy. Wszystkie te składniki razem tworzą delikatny, bogaty i łagodny słodko-korzenny aromat, z nutami drzewnymi i balsamicznymi [298].

Rodzaj i zawartość głównych składników zapachowo-smakowych obecnych w wanilii różni się w zależności od gatunku i pochodzenia geograficznego. Najważniejszym składnikiem należącym do tej grupy jest wanilina. Występuje ona w ilości od 1,52 do 2,42% w odniesieniu do suchej masy lasek wanilii. Innymi istotnymi składnikami są: kwas p-hydroksybenzoesowy, kwas wanilinowy, aldehyd p-hydroksybenzoesowy, alkohol p-hydroksybenzylowy, alkohol wanilinowy, alkohol anyżowy, aldehyd anyżowy, kwas anyżowy oraz piperonal (il. 104).



Il. 104. Główne związki chemiczne wanilii, odpowiadające za jej zapach

Wanilia tahitańska wyróżnia się wśród różnych rodzajów odmian, ponieważ jej strąkach wykazano wyższy poziom kwasu p-hydroksybenzoesowego. Inne składniki obecne w tym gatunku, które nie są obecne w wanilii planifolia, to kwas p-anizylo-owy, aldehyd p-anizylo-owy i piperonal (heliotropina) [299]. Wanilia pompona (wanilia z Gwadelupy) zawiera wanilinę, kwas p-hydroksybenzoesowy, p-hydroksybenzaldehyd, kwas wanilinowy, kwas anyżowy, aldehyd anyżowy i alkohol p-anyżowy, natomiast nie stwierdzono w jej składzie piperonalu. W tej odmianie wanilii potwierdzono również obecność estrów. Są to połączenia cyklicznych i acyklicznych alkoholi terpenowych i kwasów aromatycznych [300].

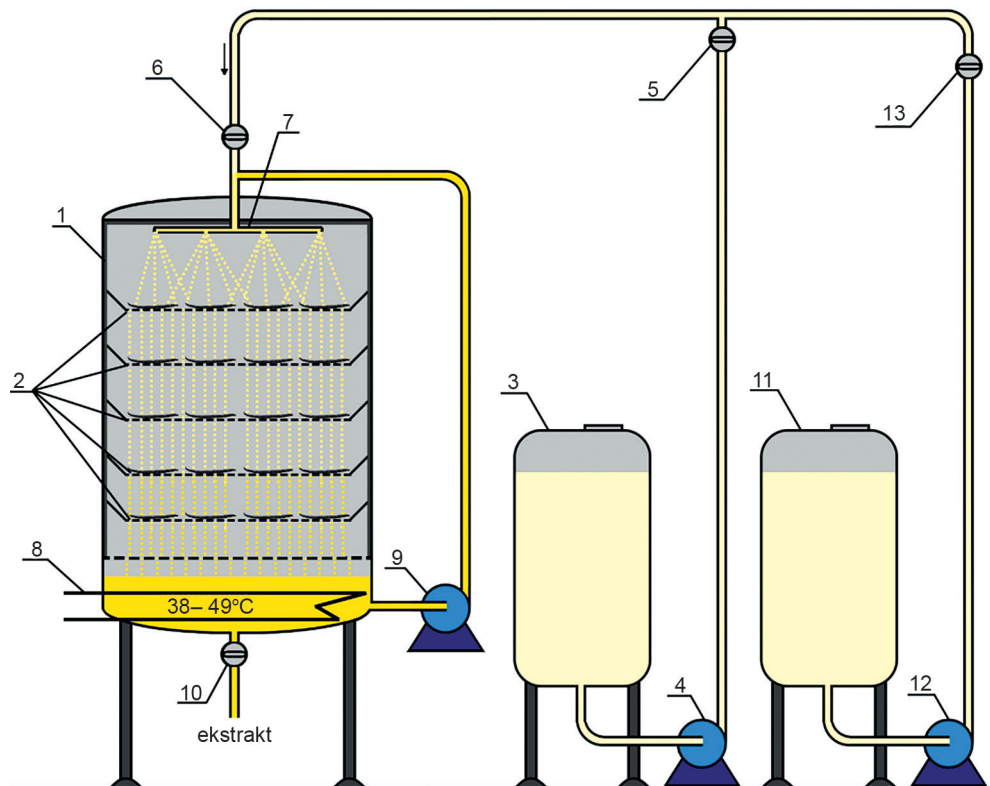
2.4.3. EKSTRAKT WANILIOWY

Ekstrakty waniliowe są jednymi z najbardziej popularnych naturalnych składników stosowanych w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym. Jednak ich cena jest bardzo wysoka. W 2021 roku wartość światowego rynku ekstraktu waniliowego wynosiła 4,84 mld dolarów. Szacuje się, że prawie 80% dostępnego na rynku ekstraktu waniliowego pochodzi z Madagaskaru. Największy udział w rynku ekstraktu waniliowego mają kraje Azji i Pacyfiku. Wynika to z obecności dużej liczby producentów wyrobów spożywczych, szczególnie w Chinach i Indiach. Kraje te przodują pod względem liczby ludności. Z tego powodu konsumpcja żywności i napojów jest w nich bardzo duża. Ponadto Indie są również centrum produkcji artykułów farmaceutycznych, których duża część eksportowana jest do innych krajów. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku produktów kosmetycznych. W krajach Azji i Pacyfiku bardzo popularne są wyroby kosmetyczne, które zawierają naturalne ekstrakty. W związku z tym popyt na ekstrakty waniliowe ze strony producentów jest wysoki. Ze względu na tak szeroki zakres zastosowań, prognozuje się, że przez najbliższe lata kraje Azji i Pacyfiku utrzymają swoją dominującą pozycję.

Europa jest drugim co do wielkości rynkiem. Wynika to głównie z obecności kilku największych na świecie koncernów spożywczych. Ten kontynent jest znany jako centrum kosmetyczne świata, gdzie wiele wiodących firm kosmetycznych ma swoje siedziby [301].

Jak wspomniano powyżej, ekstrakt waniliowy jest bardzo często stosowany w wielu produktach. W związku z tym należy do najpopularniejszej formy naturalnego aromatu wanilii. Ekstrakt wytwarzany jest przy użyciu alkoholu etylowego jako rozpuszczalnika w procesie perkolacji. Jest to proces wieloetapowy [302]. Schemat instalacji do otrzymywania ekstraktu waniliowego przedstawiono na il. 105. Posiekane strąki wanilii, zwilżone wcześniej roztworem pochodzącym z pierwszego etapu ekstrakcji, znajdują się na perforowanych tacach (2) umieszczonych wewnątrz aparatu ekstrakcyjnego (1), wykonanego ze stali nierdzewnej. Ze zbiornika (3) pobierany jest etanol i przy użyciu pompy (4) poprzez zawory odcinające (5 i 6) wprowadzony zostaje do dyszy zraszającej (7). Zawory odcinające (5 i 6) są zamykane.

Otrzymany ekstrakt zbierany jest na dnie ekstraktora i podgrzewany grzałką (8) do temperatury 38–49°C. Dwa razy dziennie ekstrakt ten tłoczony jest pompą (9) do dyszy zraszającej. Operację tę powtarza się przez 8–10 dni. Po zakończeniu pierwszego etapu ekstrakcji strąki są odsączone przez 2 dni.



Il. 105. Schemat instalacji do otrzymywania ekstraktu waniliowego: 1 – ekstraktor, 2 – perforowane tace, 3 – zbiornik etanolu, 4, 9, 12 – pompy, 5, 6, 13 – zawory odcinające, 7 – dysza zraszająca, 8 – grzałka, 10 – zawór spustowy, 11 – zbiornik gorącej wody

Otrzymany ekstrakt jest usuwany z aparatu za pomocą zaworu (10). Następnie ze zbiornika (11) przy użyciu pompy (12) poprzez zawory odcinające (13 i 6) do dyszy zraszającej (7) dostarczana jest ciepła woda (60°C). Zawory odcinające (13 i 6) są zamykane. Roztwór wodno-alkoholowy z dna ekstraktora pobierany jest przy użyciu pompy (9) i wprowadzany do dyszy dozującej (7) dwa razy dziennie przez 3 dni. Następnie surowiec jest osuszany przez 1 dzień, a otrzymany ekstrakt usuwany z urządzenia przy użyciu zaworu spustowego (10). Operację ekstrakcji gorącą wodą powtarza się z zastosowaniem tej samej ilości wody. Po osuszeniu rozdrobione strąki wanilii przemywa się jeszcze czterokrotnie kilkoma litrami wody. Wszystkie otrzymane ekstrakty są łączone, dając produkt o stężeniu alkoholu 35%

(tak zwany ekstrakt 2-krotny). Ekstrakt taki poddawany jest starzeniu od 3 do 6 miesięcy, a następnie jest odwirowywany lub filtrowany. Podczas procesu starzenia jego smak zmienia się na łagodniejszy [302].

Ekstrakty waniliowe są bardzo często fałszowane. Większość gospodyń domowych, piekarze, producenci lodów i cukiernicy prawie nie wiedzą, jak smakuje prawdziwy ekstrakt waniliowy. Problem związany z wysokimi kosztami naturalnego ekstraktu przemawia za użyciem syntetycznej waniliny.

Ekstrakty waniliowe stosowane są jako aromaty i wzmacniacze smaku w słodyczach, lodach, wypiekach, esencjach domowych (rzadko prawdziwy ekstrakt!), produktach mlecznych, czekoladzie, cukierkach twardych i miękkich, likierach (na przykład *crème de cacao a la vanille*) oraz napojach bezalkoholowych, napojach kawowych, sosach i preparatach dla niemowląt [303].

Tabela 12

Zawartość ekstraktu z wanilii w popularnych produktach spożywczych [303]

Produkt	Zawartość [%]
jogurt	0,15
ciastka	0,15–0,30
krakersy	0,15–0,50
czekolada	0,15–0,30
czekolada mleczna	0,15–0,30
cukierki ciągutki	0,5
sos pieczeniowy	0,5
sos barbecue	0,5
kawa	1,0
herbata	0,05

W przemyśle kosmetycznym z wanilii stosuje się ekstrakt w produktach takich jak: kremy i balsamy, kosmetyki do pielęgnacji skóry, odżywki, maseczki do twarzy, preparaty przeciwłupieżowe w produktach do włosów, szminki oraz wyroby perfumeryjne.

Pozostałości po produkcji ekstraktów alkoholowych są produktem ubocznym o wysokiej zawartości błonnika. W związku z tym mogą one być stosowane do wytwarzania tak zwanej żywności funkcjonalnej. Wyroby tego typu, które są bogate w błonnik, regulują pracę jelit, działają jako środki przeczyszczające, zapobiegają rakowi jelita grubego, absorbują sole żółciowe, opóźniają wchłanianie oraz obniżają poziom glukozy i cholesterolu w surowicy.

Drugie potencjalne zastosowanie wynika z obecności związków, które są prekursorami waniliny. W procesach enzymatycznych można je w ten użyteczny związek przekształcić. Biorąc pod uwagę wysoki koszt naturalnego aromatu waniliowego,

należy stwierdzić, że odzyskanie substancji aromatyzujących z produktów ubocznych procesu ekstrakcji ma duże znaczenie ekonomiczne. Przetworzenie pozostałości z przeróbki wanilii daje produkty o użytecznych właściwościach aromatycznych. Wzmacniają one smak ekstraktu waniliowego i zbliżają go do smaku świeżo wyekstrahowanego aromatu [304, 305].

2.4.4. TINKTURA WANILIOWA

Tinktura waniliowa zwana również nalewką waniliową otrzymywana jest poprzez macerację lasek wanilii alkoholem etylowym. Stosowana jest jako składnik zapachowy i smakowy. W wielu krajach spożywczy alkohol etylowy znajduje zastosowanie tylko do sporządzania klasycznych nalewek. Tinkтуры waniliowe do użytku perfumeryjnego są przygotowywane z „alkoholu perfumowanego”, to jest alkoholu etylowego skażonego. Tinkтуры te nie mogą być używane jako dodatek smakowy. W tinkturach perfumeryjnych konieczne jest utrzymanie wysokiego stężenia etanolu, ponieważ wiele składników perfumeryjnych nie rozpuszcza się w rozcieńczonym alkoholu. Natomiast składniki aromatyczne zawarte w strąkach wanilii są lepiej rozpuszczalne w rozcieńczonym niż w stężonym etanolu.

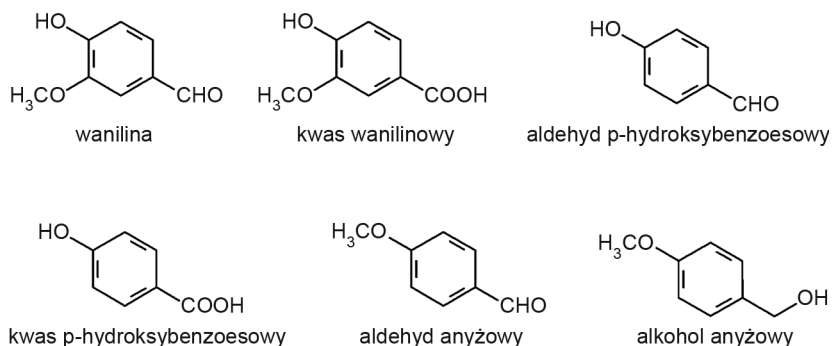
Nalewki waniliowe dla przemysłu spożywczego i perfumeryjnego są dwoma różnymi produktami (stosowane rozpuszczalniki i skład). Klasyczna tinktura waniliowa przygotowana jest ze 125 g lasek wanilii i 1000 g 95% alkoholu etylowego. Posiekaną lub grubo zmieloną wanilię maceruje się przy użyciu alkoholu przez 14 dni, a następnie ekstrakt jest odfiltrowywany. W powstałej tinkturze stężenie alkoholu jest niższe niż 95%, ponieważ ulega on rozcieńczeniu wodą zawartą w wanilii. Jeśli wanilia ma średnią zawartość wilgoci, stężenie alkoholu nie spadnie poniżej 90%. Stężenie to wystarcza do rozpuszczenia wszystkich popularnych składników perfumeryjnych.

W perfumerii tinktura stosowana jest do otrzymywania egzotycznych nut w kompozycjach kwiatowych, baz drzewnych, skórzanych, tytoniowych i bursztynowych oraz akordów smakosza [306].

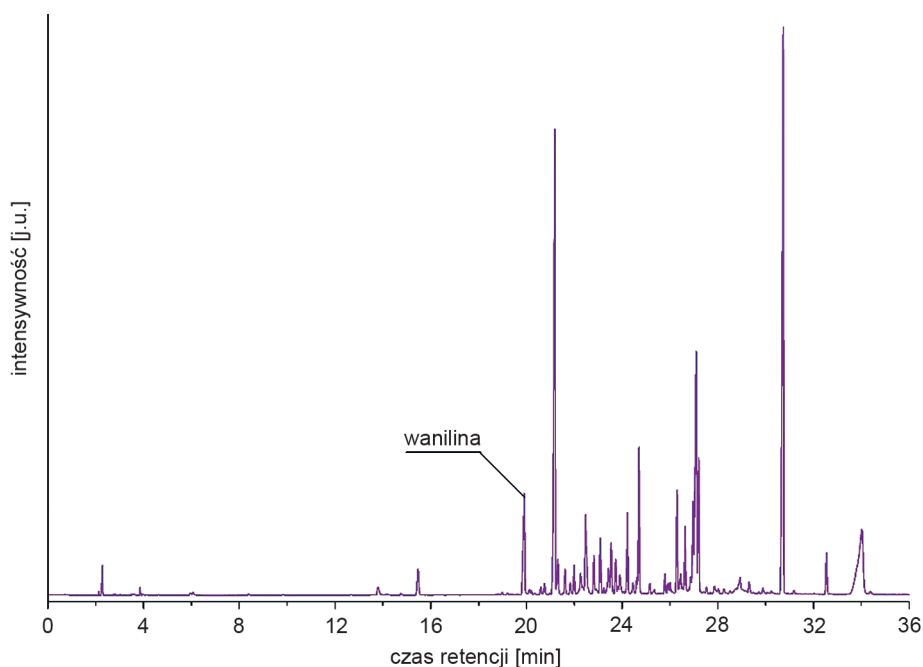
2.4.5. ABSOLUT WANILIOWY

Absolut waniliowy jest wysoce skoncentrowaną i najdroższą formą produktu waniliowego. Obecnie absoluty wanilii są otrzymywane w procesie ekstrakcji rezynoidu etanolem. W pierwszym etapie rezynoid pozyskiwany jest z wanilii albo metodą selektywnej ekstrakcji z zastosowaniem rozpuszczalnika węglowodorowego, takiego jak na przykład n-heksan, lub metodą ekstrakcji ditlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych. W drugim przypadku otrzymana oleożywica nie zawiera pozostałości rozpuszczalnika. W odróżnieniu do opisanego powyżej ekstraktu waniliowego, metoda otrzymywania oraz skład chemiczny absolutu nie są w sposób formalny uregulowane [307]. Dodatkowa ekstrakcja ditlenkiem węgla wymaga zaawansowanego

sprzętu i wysoko wykwalifikowanego personelu, tego typu proces rzadko wykonywany jest w miejscu zbiorów [278]. Omawiany absolut ma czerwonobrazowy kolor oraz słodki waniliowo-balsamiczny zapach. Zapach ten zaliczany jest do nuty dolnej (nuta bazy, podstawy). Absolut waniliowy ma lepłą konsystencję i jest trudno rozpuszczalny. W handlu najczęściej znaleźć go można w formie roztworów w alkoholu etylowym lub DPG (glikol dipropylenowy), które w razie potrzeby dodatkowo się rozcieńcza.



Il. 106. Najważniejsze związki chemiczne zawarte w absolutie waniliowym



Il. 107. Przykładowy chromatogram absolutu waniliowego

W składzie absolutu waniliowego zidentyfikowano kilkadziesiąt różnych związków chemicznych, wśród których do najważniejszych należą: wanilina, kwas wanilinowy, aldehyd p-hydroksybenzoesowy, kwas p-hydroksybenzoesowy oraz aldehyd anyżowy i alkohol anyżowy (il. 106) [73]. Przykładowy chromatogram handlowego absolutu waniliowego zaprezentowano na il. 107. Na podstawie przeprowadzonych analiz potwierdzono obecność w nim kilkudziesięciu różnych substancji chemicznych. Najważniejszą z nich jest wanilina, której zawartość w badanym absolucie wynosi około 4%

Absolut waniliowy miesza się z olejkami eterycznymi otrzymanymi między innymi z: owoców cytrusowych, rumianku, lawendy, drzewa sandałowego oraz cedrowego (typu Atlas). Otrzymywane są również kompozycje z absolutem różanym, jaśminowym, kawowym, z kwiatów pomarańczy oraz z tuberozy.

Absolut ten stosowany jest w wielu różnych rodzajach produktów kosmetycznych, wśród których można wymienić wyroby perfumeryjne, szampony, żele pod prysznic, odżywki do włosów oraz preparaty do pielęgnacji ciała. Produkty kosmetyczne, w skład których wchodzi absolut wanilii, mają właściwości zmiękczające i wygładzające skórę.

W składzie absolutu waniliowego występują związki uznane jako potencjalne alergeny. Są to: alkohol anyżowy (<7,7%) oraz aldehyd anyżowy (<0,3%). Zgodnie z zaleceniami IFRA zawartość tego absolutu w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 5% [73].

3. PODSUMOWANIE

Spośród wielu surowców naturalnych jako przykładowe wybrano: liście herbaty, kwiaty i ziarna kawy, ziarna kakao oraz laski wanilii.

Jak wykazały wyniki przeprowadzonego przeglądu literaturowego, surowce te, jak i produkty z nich otrzymane, cieszą się niesłabnącą popularnością. Znajduje to odzwierciedlenie w wartości sprzedaży samych surowców, która wynosi kilkadziesiąt miliardów dolarów rocznie. Jeśli dodamy do tego produkty przemysłu spożywczego i kosmetycznego, to jest to już kilka bilionów dolarów.

Zaprezentowano krótką charakterystykę wspomnianych surowców, która obejmowała występowanie i skład chemiczny. Przedstawione zostały również metody obróbki nadające wybranym materiałom roślinnym określone właściwości i cechy charakterystyczne. Omówiono przemysłowe metody otrzymywania różnych półproduktów i produktów końcowych, takich jak: konkrety, absoluty, hydrolaty, tinktury, produkty otrzymane w procesie ekstrakcji wodą lub ditlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych, ale także podczas fermentacji, prażenia oraz wytlaczania. Szczególną uwagę zwrócono na właściwości prozdrowotne, zarówno zastosowanych surowców naturalnych, jak i otrzymanych produktów. Jak zaprezentowano w niniejszej monografii, właściwości te zawdzięczają one występowaniu rozmaitych składników aktywnych, które obecne są w wyjściowych surowcach lub też tworzą się podczas ich przetwarzania.

Skoncentrowano się również na bezpieczeństwie stosowania otrzymanych produktów i na ograniczeniach, jakie w tym przypadku występują. Ponadto wyjaśniono, jaka jest ich geneza.

Wybrane produkty pozyskiwane z omawianych surowców naturalnych zostały scharakteryzowane z zastosowaniem chromatografii gazowej. Wyniki przeprowadzonych analiz chromatograficznych absolutów otrzymanych z liści herbaty, kwiatów kawy, ziaren kakao i lasek wanilii potwierdziły obecność związków chemicznych odpowiedzialnych za zapach otrzymanych ekstraktów.

LITERATURA

- [1] *Słownik języka polskiego PWN*, Wydawnictwo Naukowe PWN 2021.
- [2] Safety Assessment of Camellia Sinensis-Derived Ingredients as Used in Cosmetics, https://www.cir-safety.org/sites/default/files/camellia_1.pdf [dostęp: 07.05.2022].
- [3] T.R. Dias, G. Tomás, N.F. Teixeira, M.G. Alves, P.F. Oliveira, B.M. Silva, White tea (*Camellia sinensis* (L.)): antioxidant properties and beneficial health effects, *International Journal of Food Science, Nutrition and Dietetics* 2 (2013) 19–26.
- [4] Plants of the World Online, <https://powo.science.kew.org/> [dostęp: 22.07.2022].
- [5] J. Tran, Green Tea: A Potential Alternative Anti-Infectious Agent Catechins and Viral Infections, *Advances in Anthropology* 3 (2013) 198–202.
- [6] S.Y. Pan, Q. Nie, H.C. Tai, X.L. Song, Y.F. Tong, L.J.F. Zhang, X.W. Wu, Z.H. Lin, Y.Y. Zhang, D.Y. Ye, Y. Zhang, X.Y. Wang, P.L. Zhu, Z.S. Chu, Z.L. Yu, C. Liang, Tea and tea drinking: China's outstanding contributions to the mankind, *Chinese Medicine* 17 (2022) 27.
- [7] J. Pettigrew, *The Tea Companion*, Running Press 2004.
- [8] G.Y. Tang, C.N. Zhao, X.Y. Xu, R.Y. Gan, S.Y. Cao, Q. Liu, A. Shang, Q.Q. Mao, H.B. Li, Phytochemical composition and antioxidant capacity of 30 chinese teas, *Antioxidants* 8 (2019) 180–198.
- [9] Value of the global tea market from 2012 to 2025, <https://www.statista.com> [dostęp: 01.08.2022].
- [10] Tea production worldwide from 2006 to 2021, by leading country, <https://www.statista.com> [dostęp: 10.01.2023].
- [11] International Tea Committee, <https://inttea.com> [dostęp: 15.01.2023].
- [12] Leading tea exporting countries worldwide in 2021, <https://www.statista.com> [dostęp: 10.01.2023].
- [13] Leading tea importing countries worldwide in 2021, <https://www.statista.com> [dostęp: 10.01.2023].
- [14] Tea, <https://tradingeconomics.com/commodity/tea> [dostęp: 11.01.2023].
- [15] R. Wierzejska, Wpływ picia herbaty na zdrowie – aktualny stan wiedzy, *Przeгляд Epidemiologiczny* 68 (2014) 595–599.
- [16] D.A. Balentine, Tea, [w:] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley 2007.

- [17] H. Ekiert, A. Kulig, M. Klimek-Szczykutowicz, A. Szopa, Nowe surowce roślinne w Farmakopei Europejskiej. Cz. 8. *Camellia sinensis* (L.) Kuntze (Herbata chińska) – źródło surowca katechinowo-alkaloidowego, *Postępy Fitoterapii* 3 (2020) 140–153.
- [18] C.H.S. Ruxton, Black tea and health, *British Nutrition Foundation Nutrition Bulletin* 33 (2008) 91–10.
- [19] D.A. Balentine, S.A. Wiseman, L.C.M. Bouwens, The chemistry of tea flavonoids, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 37 (1997) 693–704.
- [20] M. Donejko, M. Niczyporuk, E. Galicka, A. Przyłipiak, Właściwości antynowotworowe galusanu epigallokatechiny zawartego w zielonej herbacie, *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej* 67 (2013) 26–34.
- [21] G. Sen, N. Sarkar, M. Nath, S. Maity, Bioactive components of tea, *Archive of Food Nutritional Science* 4 (2020) 001–009.
- [22] A.N. Panche¹, A.D. Diwan, S.R. Chandra, Flavonoids: an overview, *Journal of Nutritional Science* 5 (2016) 1–15.
- [23] H. Wang, G.J. Provan, K. Helliwell, Tea flavonoids: their functions, utilization and analysis, *Trends in Food Science & Technology* 11 (2000) 152–160.
- [24] H.F. He, K. Wei, J. Yin, Y. Ye, Insight into Tea Flavonoids: Composition and Chemistry, *Food Reviews International* 37 (2021) 812–823.
- [25] Z. Yan, Y. Zhong, Y. Duan, Q. Chen, F. Li, Antioxidant mechanism of tea polyphenols and its impact on health benefits, *Animal Nutrition* 6 (2020) 115–123.
- [26] P. Namita, R. Mukesh, K.J. Vijay, *Camellia sinensis* (green tea): a review, *Global Journal of Pharmacology* 7 (2012) 52–59.
- [27] M. Wong, S. Sirisena, K. Ng, Phytochemical profile of differently processed tea: A review, *Journal of Food Science* (2022) 1–13.
- [28] S. Kalidass, K.U. Vijaya, R.R. Kumar, Biochemical changes during fermentation process of black tea manufacture, *International Journal of Development Research* 9 (2019) 29610–29614.
- [29] Y. Hilal, U. Engelhardt, Characterisation of white tea – Comparison to green and black tea, *Journal of Consumer Protection and Food Safety* 2 (2007) 414–421.
- [30] R. Ravichandran, R. Parthiban, Changes in enzyme activities (polyphenol oxidase and phenylalanine ammonia lyase) with type of tea leaf and during black tea manufacture and the effect of enzymi supplementation of dhoor on black tea quality, *Food Chemistry* 62 (1998) 277–281.
- [31] L. Raj Juneja, D.C. Chu, T. Okubo, Y. Nagato, H. Yokogoshi, L-theanine-a unique amino acid of green tea and its relaxation effect in humans, *Trends in Food Science & Technology* 10 (1999) 199–204.

- [32] K.H. Ekborg-Ott, A. Taylor, D.W. Armstrong, Varietal Differences in the Total and Enantiomeric Composition of Theanine in Tea, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 45 (1997) 353–363.
- [33] T. Karak, R.M. Bhagat, Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A Review, *Food Research International* 43 (2010) 2234–2252.
- [34] P.K. Mahanta, M. Hazarika, Chlorophylls and Degradation Products in Orthodox and CTC Black Teas and Their Influence on Shade of Colour and Sensory Quality in Relation to Thearubigins, *Journal of Science and Food Agriculture* 36 (1985) 1133–1139.
- [35] J.M. Robinson, P.O. Owuor, Tea aroma, [w:] *Tea: Cultivation to consumption*, K.C. Willson, M.N. Clifford (red.), Chapman & Hall, London 1992.
- [36] X.Q. Zheng, Q.S. Li, L.P. Xiang, Y.R. Liang, Recent advances in volatiles of teas, *Molecules* 21 (2016) 338–349.
- [37] S. Heaney, T. Koidis, J.F. Morin, Tea and flavoured tea, [w:] *Food integrity handbook, A guide to food authenticity issues and analytical solutions*, J.F. Morin, M. Lees (red.), Fera Science Ltd 2015.
- [38] A. Oborska, Personal care February (2013) 33–36.
- [39] H.N. Graham, Green tea composition, consumption, and polyphenol chemistry, *Preventive medicine* 21 (1992) 334–350.
- [40] N. Srikantayya, Tea: An appraisal of processing methods and products, [w:] *Handbook of Postharvest Technology: Cereals, Fruits, Vegetables, Tea and Spices*, S. Hosahalli, G.S. Ramaswamy, R. Vijaya, C. Amalendu, S.M. Arun (red.), CRC Press 2003.
- [41] V. Kumar, J. Kaur, B. Tanwar, A. Goyal, Y. Gat, A. Kumar, P. Kaur, Tea processing, [w:] *Beverages. Processing & Technology*, D. Mudgil, S. Barak (red.), Scientific Publishers 2018.
- [42] A. Gramza, J. Korczak, R. Amarowicz, Tea polyphenols – their antioxidant properties and biological activity – a review, *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* 14 (2005) 219–235.
- [43] M. Hazarika, S.K. Chakravarty, P.K. Mahanta, Studies on Thearubigin Pigments in Black Tea Manufacturing Systems, *Journal of Science and Food Agriculture* 35 (1984) 1208–1218.
- [44] K.R. Jolvis Pou, Fermentation: The Key Step in the Processing of Black Tea, *Journal of Biosystems Engineering* 41 (2016) 85–92.
- [45] P.F. Goggi, Tea, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2021.
- [46] White tea, <https://irp-cdn.multiscreensite.com/cb6228cd/files/uploaded/White%20Tea.pdf> [dostęp: 27.07.2022].
- [47] P. Sharma, D. Joshi, A. Baldi, K. Khatri, D. Dube, White tea: Offering something new to your health, *PharmAspire* 4 Oct. (2013) 54–60.

- [48] G. Saha, S. Shyam Choudhury, B. Bera, P. Mohan Kumar, Biochemical and microbiological characterization of white tea, *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology* 11 (2017) 74–80.
- [49] L.G. Teixeira, P.C. Lages, T.L. Jасcolka, E.C. Aguilar, F.L.P. Soares, S.S. Pereira, N.R.M. Beltrão, R.D.O. Matoso, A.M.D. Nascimento, R.O.D. Castilho, J.I.A. Leite, White tea (*Camellia sinensis*) extract reduces oxidative stress and triacylglycerols in obese mice, *Food Science and Technology (Campinas)* 32 (2012) 733–741.
- [50] P. Saha, S. Ghorai, B. Tudu, R. Bandyopadhyay, N. Bhattacharyya, Feature fusion for prediction of theaflavin and thearubigin in tea using electronic tongue, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 66 (2017) 1703–1710.
- [51] H.A. Pawar, White tea a day keeps disease away: a review, *Current Trends in Biomedical Engineering & Biosciences* 15 (2018) 106–109.
- [52] Norma ISO 12591:2013. White tea – Definition.
- [53] L.S. Lee, S.H. Kim, Y.B. Kim, Y.C. Kim, Quantitative analysis of major constituents in green tea with different plucking periods and their antioxidant activity, *Molecules* 19 (2014) 9173–9186.
- [54] I.A. Turek, J. Kozińska, W. Drygas, Zielona herbata jako czynnik protekcyjny w profilaktyce i leczeniu wybranych chorób serca i naczyń, *Kardiologia Polska* 70 (2012) 848–852.
- [55] S.M. Chacko, P.T. Thambi, R. Kuttan, I. Nishigaki, Beneficial effects of green tea: a literature review, *Chinese Medicine* 5 (2010) 13–21.
- [56] C. Cabrera, R. Artacho, R. Giménez, Beneficial effects of green tea – a review, *Journal of the American College of Nutrition* 25 (2006) 79–99.
- [57] C. Schneider, T. Segre, Green tea: potential health benefits, *American family physician* 79 (2009) 591–594.
- [58] S. Jayakeerthana, Benefits of Green Tea: A Review, *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research* 8 (2016) 1184–1187.
- [59] M. Stępień, M. Szulińska, P. Bogdański, D. Pupek-Musialik, Rola ekstraktu zielonej herbaty w leczeniu otyłości, *Forum Zaburzeń Metabolicznych* 2 (2011) 256–262.
- [60] A. Gramza-Michalowska, J. Bajerska-Jarzebowska, Leaves of *Camellia sinensis*: Ordinary Brewing Plant or Super Antioxidant Source?, *Food* 1 (2007) 56–64.
- [61] V.R. Sinija, H.N. Mishra, Green tea: health benefits, *Journal of Nutritional & Environmental Medicine* 17 (2008) 232–242.
- [62] W.C. Reygaert, An update on the health benefits of green tea, *Beverages* 3 (2017) 6–19.
- [63] M.I. Prasanth, B.S. Sivamaruthi, C. Chaiyasut, T. Tencomnao, A review of the role of green tea (*Camellia sinensis*) in antiphotaging, stress resistance, neuroprotection, and autophagy, *Nutrients* 11 (2019) 474–497.

- [64] Norma ISO 11287:2011. Green tea – Definition and basic requirements.
- [65] V.S.P. Chaturvedula, I. Prakash, The aroma, taste, color and bioactive constituents of tea, *Journal of Medicinal Plants Research* 5 (2011) 2110–2124.
- [66] G. Sen, B. Bera, Black tea as a part of daily diet: A boon for healthy living, *International Journal of Tea Science* 9 (2013) 51–59.
- [67] T. Das, G. Sa, S. Chattopadhyay, B. Saha, Black tea: the future panacea for cancer, *Al Ameen Journal of Medical Sciences* 1 (2008) 70–83.
- [68] J. Bhattacharjee, A Study on the Benefits of Tea, *International Journal of Humanities & Social Science Studies II* (2015) 109–121.
- [69] Norma ISO 3720:2011. Black tea – Definition and basic requirements.
- [70] M.A. Bokuchava, N.I. Skobeleva, G.W. Sanderson, The biochemistry and technology of tea manufacture, *Critical Reviews in Food Science & Nutrition* 12 (1980) 303–370.
- [71] T. Komatsu, M. Nakamori, K. Komatsu, K. Hosoda, M. Okamura, K. Toyama, Y. Ishikura, T. Sakai, D. Kunii, S. Yamamoto, Oolong tea increases energy metabolism in Japanese females, *Journal of Medical Investigation* 50 (2003) 170–175.
- [72] M.G. Sajilata, P.R. Bajaj, R.S. Singhal, Tea Polyphenols as Nutraceuticals, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 7 (2008) 229–254.
- [73] R. Rachwalik, *Absoluty, Otrzymywanie, właściwości, zastosowanie*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej 2021.
- [74] Tea Extracts Global Market Report 2022, <https://www.researchandmarkets.com> [dostęp: 05.01.2023].
- [75] What is the Best Extraction Method for Botanical Actives in Cosmetics?, <https://sensient-beauty.com/insights/> [dostęp: 29.07.2022].
- [76] T. Konishi, K. Funada, Preparation process of green tea extract, Patent US 7910147 B2 2011.
- [77] R. Wołosiak, B. Cieślukowska, B. Drużyńska, D. Derewiaka, J. Kowalska, E. Majewska, M. Ciecierska, Zastosowanie ekstraktu herbaty do stabilizacji oksydatywnej emulsji tłuszczowej, *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 589 (2017) 123–130.
- [78] P. Ponmurugan, S. Kavitha, M. Suganya, B. Mythili Gnanamangai, Tea polyphenols chemistry for pharmaceutical applications, [w:] *Tea – Chemistry and Pharmacology*, J. Gonçalo (red.), IntechOpen 2020.
- [79] S.P.J. Namal Senanayake, Green tea extract: Chemistry, antioxidant properties and food applications – a review, *Journal of functional foods* 5 (2013) 1529–1541.
- [80] Rozporządzenie Komisji (UE) 2022/2340 z dnia 30 listopada 2022 r. zmieniające załącznik III do rozporządzenia (WE) nr 1925/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do ekstraktów zielonej herbaty zawierających 3-ga-

- lusan (-) epigallokatechiny, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022R2340> [dostęp: 30.01.2023].
- [81] EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS), M. Younes, P. Aggett, F. Aguilar, R. Crebelli, B. Dusemund, M. Filipič, M.J. Frutos, P. Galtier, D. Gott, U. Gundert-Remy, C. Lambré, J.C. Leblanc, I.T. Lillegaard, P. Moldeus, A. Mortensen, A. Oskarsson, I. Stankovic, I. Waalkens-Berendsen, R.A. Woutersen, R.J. Andrade, C. Fortes, P. Mosesso, P. Restani, D. Arcella, F. Pizzo, C. Smeraldi, M. Wright, Scientific opinion on the safety of green tea catechins, *EFSA Journal* 16 (2018) e05239.
- [82] Safety assessment on levels of (-)-Epigallocatechin-3-gallate (EGCG) in green tea extracts used in food supplements, https://www.mattilsynet.no/mat_og_vann/spesialmat_og_kosttilskudd/kosttilskudd/norwegian_institute_of_public_health_safety_assessment_on_levels_of_egcg_in_green_tea_extract_used_in_food_supplements.22068/binary/Norwegian%20Institute%20of%20Public%20Health:%20Safety%20assessment%20on%20levels%20of%20EGCG%20in%20green%20tea%20extracts%20used%20in%20food%20supplements [dostęp: 07.05.2022].
- [83] M. Cerbin-Koczorowska, M. Waszyk-Nowaczyk, P. Bakun, T. Goslinski, T. Koczorowski, Current View on Green Tea Catechins Formulations, Their Interactions with Selected Drugs, and Prospective Applications for Various Health Conditions, *Applied Science* 11 (2021) 4905.
- [84] M.D. Gianeti, D.G. Mercurio, P.M.B.G. Maia Campos, The use of green tea extract in cosmetic formulations: not only an antioxidant active ingredient, *Dermatologic Therapy* 26 (2013) 267–271.
- [85] S. Nurwaini, L. Alianti, D.A.P. Sari, W. Utami, Development of sunscreen products containing green tea leaf extract, *International Journal of Applied Pharmaceutics* 13 (2021) 30–33.
- [86] K. Jakubczyk, A. Tuchowska, K Janda-Milczarek, Plant hydrolates – Antioxidant properties, chemical composition and potential applications, *Biomedicine & Pharmacotherapy* 142 (2021) 112033.
- [87] M.G. Aćimović, V.V. Tešević, K.T. Smiljanić, M.T. Cvetković, J.M. Stanković, B.M. Kiprovski, V.S. Sikora, Hydrolates – by-products of essential oil distillation: chemical composition, biological activity and potential uses, *Advanced Technologies* 9 (2020) 54–70.
- [88] B.R. Rajeswara Rao, Hydrosols and water-soluble essential oils of aromatic plants: Future economic products, *Indian perfumer* 56 (2012) 29–33.
- [89] R. Rachwalik, G. Kurowski, E. Vogt, O. Vogt, *Technologies of essential oils*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej 2020.
- [90] J. Rose, *375 Essential Oils and Hydrosols*, Frog Ltd., Berkely, California, 1999.

- [91] R.K. Pandey, N. Manimehalai, Production of Instant Tea Powder by Spray Drying, *International Journal of Agriculture and Food Science Technology* 5 (2014) 197–202.
- [92] J.H. Ye, Y.R. Liang, J. Jin, H.L. Liang, Y.Y. Du, J.L. Lu, Q. Ye, C. Lin, Preparation of Partially Decaffeinated Instant Green Tea, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (2007) 3498–3502.
- [93] M. Saltmarsh, Instant tea, [w:] *Tea. Cultivation to consumption*, K.C. Willson, M.N. Clifford (red.), Springer Science+Business Media Dordrecht 1992.
- [94] R.L. Chang, H.Y. Hsu, C.F. Li, Studies on instant tea. I. A comparison of the composition of instant teas with their original teas, *Journal of Food Technology* 8 (1973) 217–220.
- [95] V.R. Sinija, H.N. Mishra, S. Bal, Process technology for production of soluble tea powder, *Journal of Food Engineering* 82 (2007) 276–283.
- [96] M. Gill, Speciality and herbal teas, [w:] *Tea. Cultivation to consumption*, K.C. Willson, M.N. Clifford (red.), Springer Science+Business Media Dordrecht 1992.
- [97] Q.V. Vuong, P.D. Roach, Caffeine in Green Tea: Its Removal and Isolation, *Separation & Purification Reviews*, 43 (2014) 155–174.
- [98] H. Liang, Y. Liang, J. Dong, J. Lu, H. Xu, H. Wang, Decaffeination of fresh green tea leaf (*Camellia sinensis*) by hot water treatment, *Food Chemistry* 101 (2007) 1451–1456.
- [99] Q.L. Sun, S. Hua, J.H. Ye1, J.L. Lu, X.Q. Zheng, Y.R. Liang, Decaffeination of green tea by supercritical carbon dioxide, *Journal of Medicinal Plants Research* 4 (2010) 1161–1168.
- [100] I. De Marco, S. Riemma, R. Iannone, Supercritical Carbon Dioxide Decaffeination Process: a Life Cycle Assessment Study, *Chemical Engineering Transactions* 57 (2017) 1699–1704.
- [101] G.S. Wasserman, A. Bradbury, T. Cruz, S. Penson, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* Wiley 2012.
- [102] S. Krishnan, *Sustainable Coffee Production*, Oxford Research Encyclopedia of Environmental Science 2017.
- [103] A.W. Smith, Introduction, [w:] *Coffee. Volume 1: Chemistry*, R.J. Clarke, R. Macrae (red.), Springer Dordrecht 1985.
- [104] *Production guideline. Coffee*, Department of Agriculture, Forestry and Fisheries, Republic of South Africa 2012.
- [105] Coffee production by exporting countries, International Coffee Organization, <https://www.ico.org/> [dostęp: 15.01.2023].
- [106] H.A. Jürgen Pohlan, M.J.J. Janssens, “Growth and Production of Coffee” *Soils, plant growth and crop production, Vol. III*, [w:] *Encyclopedia of Life Support Systems*, 2010.

- [107] M. Kuit, D.M. Jansen, N. Van Thiet, *Manual for Arabica cultivation*, Tan Lam Agricultural Product Joint Stock Company, 2004.
- [108] Coffee; not roasted or decaffeinated exports by country in 2021, World Integrated Trade Solution, <https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2021/tradeflow/Exports/partner/WLD/product/090111> [dostęp: 30.12.2022].
- [109] Coffee; not roasted or decaffeinated imports by country in 2021, World Integrated Trade Solution, <https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2021/tradeflow/Imports/partner/WLD/product/090111> [dostęp: 30.12.2022].
- [110] Norma ISO 4150:2011. Green coffee or raw coffee – Size analysis – Manual and machine sieving.
- [111] Norma ISO 10470:2004. Green coffee – Defect reference chart.
- [112] Average prices for Arabica and robusta coffee worldwide from 2014 to 2025, www.statista.com [dostęp: 07.01.2023].
- [113] The International Coffee Organization 1963-2013: 50 Years Serving The World Coffee Community, <http://www.ico.org/documents/cy2012-13/history-ico-50-years-e.pdf> [dostęp: 07.01.2023].
- [114] Arabica Coffee Handbook. Uganda Coffee Development Authority 2019.
- [115] G.A. Spiller, *The Coffee Plant and Its Processing*, [w:] *Caffeine*, G.A. Spiller (red.), CRC Press LLC 1998.
- [116] L.F. Campuzano-Duque, J.C. Herrera, C. Ged, M. Wohlgemuth Blair, Bases for the Establishment of Robusta Coffee (*Coffea canephora*) as a New Crop for Colombia, *Agronomy* 11 (2021) 2550.
- [117] Robusta Coffee Handbook, Uganda Coffee Development Authority 2019.
- [118] J. de Sousa e Silva, A.P. Moreli, S.M.L. Donzeles, S. Fernandes Soares, D. Gonzaga Vitor, *Harvesting, Drying and Storage of Coffee*, [w:] *Quality Determinants in Coffee Production*, Food Engineering Series, L. Louzada Pereira, T. Rizzo Moreira (red.), Springer Nature 2021.
- [119] M. Haile, W.H. Kang, The Role of Microbes in Coffee Fermentation and Their Impact on Coffee Quality, *Journal of Food Quality* (2019) 1–6.
- [120] M. Haile, W.H. Kang, The Harvest and Post-Harvest Management Practices' Impact on Coffee Quality, [w:] *Coffee – Production and Research*, D. Toledo Castanheira (red.), Intechopen 2020.
- [121] A. Bharat, *Handbook of processing of coffee powder*, Indian Institute of Food Processing Technology.
- [122] J.C. Vincent, *Green Coffee Processing*, [w:] *Coffee*, R.J. Clarke, R. Macrae (red.), Elsevier Science Publishers Ltd 1987.
- [123] M. Banti, E. Abraham, Coffee Processing Methods, Coffee Quality and Related Environmental Issues, *Journal of Food and Nutrition Sciences* 9 (2021) 144–152.

- [124] S. Schenker, C. Heinemann, M. Huber, R. Pompizzi, R. Perren, R. Escher, Impact of Roasting Conditions on the Formation of Aroma Compounds in Coffee Beans, *Journal of Food Science* 67 (2002) 60–66.
- [125] M. Czerny, F. Mayer, W. Grosch, Sensory Study on the Character Impact Odorants of Roasted Arabica Coffee, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47 (1999) 695–699.
- [126] F. M. Mehaya, A.A. Mohammad, Thermostability of bioactive compounds during roasting process of coffee beans, *Heliyon* 6 (2020) e05508.
- [127] M. Daglia, A. Papetti, C. Gregotti, F. Bertè, G. Gazzani, In vitro antioxidant and ex vivo protective activities of green and roasted coffee, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (2000) 1449–1454.
- [128] K. Kumazawa, H. Masuda, Investigation of the Change in the Flavor of a Coffee Drink during Heat Processing, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (2003) 2674–2678.
- [129] M. Czerny, W. Grosch, Potent Odorants of Raw Arabica Coffee. Their Changes during Roasting, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (2000) 868–872.
- [130] G.S. Wasserman, D.F. Hayes, E.F. Mofford, C. Dabdoub, Roasted Coffee And Coffee Roasting Method, Patent US 6 207 211 B1 (2001).
- [131] P. Pittia, M. Dalla Rosa, C.R. Lerici, Textural Changes of Coffee Beans as Affected by Roasting Conditions, *LWT – Food Science and Technology* 34 (2001) 168–175.
- [132] R. Geiger, R. Perren, R. Kuenzli, F. Escher, Carbon Dioxide Evolution and Moisture Evaporation During Roasting of Coffee Beans, *Journal of Food Science* 70 (2005) 124–130.
- [133] R. Eggers, Roasting Techniques, [w:] *Espresso Coffee. The Science of Quality*, A. Illy, R. Viani (red.), Elsevier Academic Press, Oxford 2005.
- [134] R. Eggers, A. Pietsch, A. Technology I: Roasting. Coffee, [w:] *Coffee: Recent Developments*, R.J. Clarke, O.G. Vitzthum (red.), Blackwell Science Ltd 2001.
- [135] I. Kölling-Speer, K. Speer, Raw Bean Composition, [w:] *Espresso Coffee. The Science of Quality*, A. Illy, R. Viani (red.), Elsevier Academic Press, Oxford 2005.
- [136] H.D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, Coffee, tea, cocoa, [w:] *Food Chemistry*, H.D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle (red.), Springer 2009.
- [137] N. Tajik, M. Tajik, I. Mack, P. Enck, The potential effects of chlorogenic acid, the main phenolic components in coffee, on health: a comprehensive review of the literature, *European Journal of Nutrition* 56 (2017) 2215–2244.
- [138] M. Naveed, V. Hejazi, M. Abbas, A.A. Kamboh, G.J. Khan, M. Shumzaid, M. Shumzaid, F. Ahmad, D. Babazadeh, X. FangFang, F. Modarresi-Ghazani, L. WenHua, Z. XiaoHui, Chlorogenic acid (CGA): A pharmacological review

- and call for further research. *Biomedicine & Pharmacotherapy* 97 (2018) 67–74.
- [139] S. Oestreich-Janzen, *Chemistry of Coffee*, [w:] *Comprehensive Natural Products II*, H.-W. (Ben) Liu, L. Mander (red.), Elsevier, Hamburg 2010, 1085–1117.
- [140] S. Oestreich-Janzen, *Chemistry of Coffee*, [w:] *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier 2019.
- [141] L.W. Lee, M.W. Cheong, P. Curran, B. Yu, S.Q. Liu, Coffee fermentation and flavor – An intricate and delicate relationship, *Food Chemistry* 185 (2015) 182–191.
- [142] A. Farah, C.M. Donangelo, Phenolic compounds in coffee, *Brazilian Journal of Plant Physiology* 18 (2006) 23–36.
- [143] A. Farah, T. De Paulis, L.C. Trugo, P.R. Martin, Effect of roasting on the formation of chlorogenic acid lactones in coffee, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005) 1505–1513.
- [144] M. Alton Spiller, *The Chemical Components of Coffee*, [w:] *Caffeine*, G.A. Spiller (red.), CRC Press 1998.
- [145] M. Emura, I. Nohara, T. Toyoda, T. Kanisawa, The volatile constituents of the coffee flower (*Coffea arabica* L.), *Flavour and Fragrance Journal* 12 (1997) 9–13.
- [146] Norma PN-ISO 3509:2007. Kawa i produkty kawowe – Terminologia.
- [147] K. Ramalakshmi, B. Raghavan, Caffeine in coffee: its removal. Why and how? *Critical reviews in food science and nutrition*, 39 (1999) 441–456.
- [148] W. Heilmann, *Technology II: Decaffeination of Coffee*, [w:] *Coffee: Recent Developments*, R.J. Clarke, O.G. Vitzthum (red.) Blackwell Science Ltd 2001.
- [149] A.S. Franca, *Coffee: Decaffeination*, [w:] *Encyclopedia of Food and Health*, B. Caballero, P.M. Finglas, F. Toldrá (red.), Elsevier Ltd 2016.
- [150] J.M. Patel, A.B. Wolfson, Patent US 3671263 1972.
- [151] S.N. Katz, *Decaffeination of Coffee*, [w:] *Coffee*, R.J. Clarke, R. Macrae (red.), Elsevier Science Publishers Ltd 1987.
- [152] The mechanism of the “Swiss Water Process” that removes caffeine only with the water that is also adopted in Starbuck’s Decafe, https://gigazine.net/gsc_news/en/20150804-swiss-water-process [dostęp: 01.05.2022]
- [153] O. Vitzthum, P. Hubert, Patent US 3879569 (1975).
- [154] Y.F. Chu, Y. Chen, P.H. Brown, B.J. Lyle, Patent US 2013/0261136 A1 (2013).
- [155] S. Oestreich-Janzen, *Caffeine: Characterization and Properties*, [w:] *Encyclopedia of Food and Health*, Elsevier 2016, 556–572.
- [156] A. Smith, Effects of caffeine on human behavior, *Food and Chemical Toxicology* 40 (2002) 1243–1255.
- [157] W. Sakamoto, J. Nishihira, K. Fujie, T. Iizuka, H. Handa, M. Ozaki, S. Yukawa, Effect of coffee consumption on bone metabolism, *Bone* 28 (2001) 332–336.

- [158] A. Liguori, Absorption and Subjective Effects of Caffeine from Coffee, Cola and Capsules, *Pharmacology Biochemistry and Behavior* 58 (1997) 721–726.
- [159] R. Wierzejska, Kofeina – powszechny składnik diety i jej wpływ na zdrowie, *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny* 63 (2012) 141–147.
- [160] Caffeine Market By Type (Synthesized Caffeine, Natural Caffeine), By Application (Food, Beverage, Pharmaceutical, Cosmetics and Personal Care, Nutraceutical): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2021–2031 <https://www.alliedmarketresearch.com/caffeine-market> [dostęp: 16.01.2023].
- [161] Caffeine Market – Forecast (2023–2028), <https://www.industryarc.com/Research/Caffeine-Market-Research-504527> [dostęp: 16.01.2023].
- [162] O.G. Vitzthum, P. Werkhoff, M. Gehrig, Recovery of caffeine adsorbed to activated carbon, Patent 4540784 (1985).
- [163] S.N. Katz, G.E. Proscia, Process for recovering caffeine from activated carbon, Patent EP0076620 B2 (1990).
- [164] P.J. Noomen, C. van Putten, Regeneration of caffeine laden active carbon, using organic solvents, Patent EP 0612744 B1 (1998).
- [165] J. Wilkens, Process for separating caffeine from caffeine-loaded active carbon, Patent EP 0196615A3 (1986).
- [166] J. Wilkens, Process for separating caffeine from caffeine-loaded active carbon, Patent US 4673743 (1987).
- [167] S. Sipos, G. Jones, Process for recovery of caffeine from activated carbon, Patent US 5371221 (1994).
- [168] M. Gehrig, M. Barthels, H.R. Wienges, Regeneration of caffeine-loaded activated carbon with hot water, Patent EP 0129610 B1 (1987).
- [169] L.M. Burke, Caffeine and sports performance, *Applied Physiology, Nutrition, and Metabolism* 33 (2008) 1319–1334.
- [170] V. Kumar, J. Kaur, A. Panghal, S. Kaur, V. Handa, Caffeine: a boon or bane, *Nutrition & Food Science* 48 (2018) 61–75.
- [171] Safety assessment of xanthine alkaloids as used in cosmetics, <https://www.cir-safety.org/sites/default/files/Xanthine%20Alkaloids.pdf> [dostęp: 10.07.2022].
- [172] C. Beato Soares, R.D. Ferreira Soares, G. Beato Soares, E. Batista Ferreira, J. Carvalho Ribeiro, Development study of magistral cosmetic formulations containing 5% caffeine, *International Journal of Development Research* 11 (2021) 51753–51759.
- [173] E.M. Vogel, L.L.M. Marques, A.A. Droval, A.M. Gozzo, F.A.R. Cardoso, Quality of cosmetics with active caffeine in cream and gel galenic bases prepared by compounding pharmacies, *Brazilian Journal of Biology* 82 (2022) e241043.
- [174] Instant Coffee – Worldwide, <https://www.tridge.com> [dostęp: 15.01.2023].

- [175] R. Viani, M. Petracco, Coffee, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [176] H. Guggenheim, R.M. Stinchfield, Process for manufacture of soluble coffee, Patent US 2915399 (1959).
- [177] O. Vitzthum, K.D. Koch, Process for the preparation of soluble coffee, Patent EP 0489401 B1 1990.
- [178] A. Stoltze, K. Masters, Recent developments in the manufacture of instant coffee and coffee substitutes, *Food Chemistry* 4 (1979) 31–39.
- [179] GEA Niro Process Technology for Instant Coffee, <https://www.gea.com> [dostęp: 02.07.2022].
- [180] Instant Coffee. Process technologies for the instant coffee industry, <https://www.gea.com> [dostęp: 03.07.2022].
- [181] E.L. Khatahourian, L.G.J. Lascelles, W. Rowan, Process for the recovery of volatile coffee constituents, Patent EP 0227263B1 (1991).
- [182] J. Zapata, V. Londoño, M. Naranjo, J. Osorio, C. Lopez, M. Quintero, Characterization of aroma compounds present in an industrial recovery concentrate of coffee flavour, *Journal of Food* 16 (2018) 367–372.
- [183] R.J. Clarke, Technology III: Instant Coffee, [w:] *Coffee: Recent Developments*, R.J. Clarke, O.G. Vitzthum (red.), Blackwell Science Ltd 2001.
- [184] Evaluation Of The Generally Recognized As Safe (Gras) Status Of Coffeefruit[®] Coffee Fruit Extract As A Food Ingredient, <https://www.fda.gov/media/135526/download> [dostęp: 03.12.2022].
- [185] A. Farah, M. Monteiro, C.M. Donangelo, S. Lafay, Chlorogenic Acids from Green Coffee Extract are Highly Bioavailable in Humans, *The Journal of Nutrition Biochemical, Molecular, and Genetic Mechanisms* 138 (2008) 2309–2315.
- [186] I. Onakpoya, R. Terry, E. Ernst, The Use of Green Coffee Extract as a Weight Loss Supplement: A Systematic Review and Meta-Analysis of Randomised Clinical Trials, *Gastroenterology Research and Practice* (2011) 1–6.
- [187] M. Samadi, M. Mohammadshahi, F. Haidari, Green coffee bean extract as a weight loss supplement, *Journal of Nutritional Disorders & Therapy* 5 (2015).
- [188] A. Masek, M. Latos-Brozio, J. Kałużna-Czaplińska, A. Rosiak, Ewa Chrzesci-janska, Antioxidant Properties of Green Coffee Extract, *Forests* 11 (2020) 557.
- [189] T.A.G. Eldin, Health Benefits of Green Coffee Beans, *International Journal of Biotechnology and Bioengineering*, 7 (2021) 10–29.
- [190] D. Uppal, A. Sharma, K. Tewari, Green coffee bean extract and method thereof, Patent WO 2015/189857 A1 (2015).
- [191] V.M.J. Leloup, Y. Allenbach, J.H. Schoonman, Method of producing an extract of green coffee, Patent EP 2512260 B1 (2013).
- [192] T.G. Heeb, Z.I. Mandralis, Extraction product and process, Patent EP 0916267 A2 (1999).

- [193] T.G. Heeb, Z.I. Mandralis, Extraction product and process, Patent EP 0916267 A3 (2000).
- [194] M. Santander Muñoz, J. Rodríguez Cortina, F. Eric Vaillant, S. Escobar Parra, An overview of the physical and biochemical transformation of cocoa seeds to beans and to chocolate: flavor formation, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 60 (2020) 1593–1613.
- [195] A.A. Gardea, M.L. Garcia-Banuelos, J.A. Orozco-Avitia, E. Sanchez-Chavez, B. Sastre-Flores, G. Avila-Quezada, Cacao (*Theobroma cacao* L.), [w:] *Fruit and vegetable phytochemicals: chemistry and human health*, wyd. II, E.M. Yahia (red.), John Wiley & Sons Ltd 2018.
- [196] J.G.M. Vos, B.J. Ritchie, J. Flood (red.), *Discovery Learning About Cocoa. An inspirational guide for training facilitators*, CABI Bioscience 2003.
- [197] *Theobroma cacao* – L, <https://pfaf.org/USER/Plant.aspx?LatinName=Theobroma+cacao> [dostęp: 11.01.2023].
- [198] FAOSTAT, <https://www.fao.org/faostat/en/#home> [dostęp: 01.09.2022].
- [199] Average prices for cocoa worldwide from 2014 to 2025, <https://www.statista.com> [dostęp: 01.09.2022].
- [200] Cocoa Bean, <https://www.tridge.com/intelligences/cocoa-bean> [dostęp: 15.01.2023].
- [201] International Cocoa Organization, <https://www.icco.org/> [dostęp: 15.01.2023].
- [202] What is the demand for cocoa on the European market?, <https://www.cbi.eu/market-information/cocoa/what-demand> [dostęp: 15.01.2023].
- [203] M.S. Fowler, *Cocoa Beans: from Tree to Factory*, S.T. Beckett (red.), Industrial Chocolate Manufacture and Use, Blackwell Publishing Ltd 2009.
- [204] E.O. Afoakwa, *Chocolate Science and Technology*, Second Edition, John Wiley & Sons 2016.
- [205] R.E. Schwam, G.H. Fleet, *Cocoa and Coffee Fermentations*, CRC Press 2015.
- [206] Papua New Guinea Cocoa Farmer's Handbook, https://www.cocoaboard.org.pg/wp-content/uploads/2019/09/PNG-Farmers-Handbook_draft01.pdf [dostęp: 17.07.2022].
- [207] T.S. Guehi, A.T. Dadie, K.P.B. Koffi, S. Dabonne, L. Ban-Koffi, K.D. Kedjebo, G.J. Nemlin, Performance of different fermentation methods and the effect of their duration on the quality of raw cocoa beans, *International Journal of Food Science and Technology* 45 (2010) 2508–2514.
- [208] D.S. Nielsen, M. Crafac, L. Jespersen, M. Jakobsen, The Microbiology of Cocoa Fermentation, [w:] *Chocolate in Health and Nutrition*, R. Watson, V. Preedy, S. Zibadi (red.) Humana Press 2013.
- [209] Processing of cocoa, <https://gcwgandhinagar.com/econtent/document/1587535182Unit%20III%20Processing%20of%20cocoa.pdf> [dostęp: 02.07.2022].
- [210] E. Ackah, E. Dompey, Effects of fermentation and drying durations on the quality of cocoa (*Theobroma cacao* L.) beans during the rainy season in

- the Juaboso District of the Western-North Region, Ghana. *Bulletin of the National Research Centre* 45 (2021) 175.
- [211] A.C. Aprotosoai, S.V. Luca, A. Miron, Flavor Chemistry of Cocoa and Cocoa Products – An Overview, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 15 (2016) 73–91.
- [212] T. Lefeber, W. Gobert, G. Vrancken, N. Camu, L. De Vuyst, Dynamics and species diversity of communities of lactic acid bacteria and acetic acid bacteria during spontaneous cocoa bean fermentation in vessels, *Food Microbiology*, 28 (2011) 457–464.
- [213] J. Voigt, R. Lieberei, Biochemistry of Cocoa Fermentation, [w:] *Cocoa and Coffee Fermentations*, R.F. Schwan, G.H. Fleet (red.), CRC Press 2014.
- [214] H.G. Gutiérrez-Ríos, M.L. Suárez-Quiroz, Z.J. Hernández-Estrada, O.P. Castellanos-Onorio, R. Alonso-Villegas, P. Rayas-Duarte, C. Cano-Sarmiento, C.Y. Figueroa-Hernández, O. González-Rios, Yeasts as Producers of Flavor Precursors during Cocoa Bean Fermentation and Their Relevance as Starter Cultures: A Review, *Fermentation* 8 (2022) 331.
- [215] J.A. Viesser, G.V. de Melo Pereira, D.P. de Carvalho Neto, G.R. Favero, J.C. de Carvalho, A. Goés-Neto, H. Rogez, C.R. Soccol, Global cocoa fermentation microbiome: revealing new taxa and microbial functions by next generation sequencing technologies, *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 37 (2021) 118.
- [216] T.A. Roberts, J.-L. Cordier, L. Gram, R.B. Tompkin, J.I. Pitt, L.G.M. Gorris, K.M.J. Swanson, Cocoa, chocolate, and confectionery, [w:] *Microorganisms in Foods 6. Microbial Ecology of Food Commodities*, T.A. Roberts, J.-L. Cordier, L. Gram, R.B. Tompkin, J.I. Pitt, L.G.M. Gorris, K. M.J. Swanson (red.), Springer 2005.
- [217] Norma ISO 2451:2017. Cocoa beans – Specification and quality requirements.
- [218] M. Singh, S. Agarwal, M. Agarwal, Rachana, Benefits of theobroma cacao and its phytochemicals as cosmeceuticals, Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2020.
- [219] J.G. Parsons, P.G. Keeney, S. Patton, Identification and Quantitative Analysis of Phospholipids in Cocoa Beans, *Journal of Food Science* 34 (1969) 497–499.
- [220] B.Hernandez, A.I. Castellote, J.J. Permanyer, Triglyceride analysis of cocoa beans from different geographical origins, *Food Chemistry* 41 (1991) 269–276.
- [221] B. Biehl, G. Ziegleder. Cocoa: chemistry of processing, [w:] *Encyclopedia of food sciences and nutrition*. 2nd edition, B. Caballero, L. Trugo, P.M. Finglas (ed.), Academic Press 2003.
- [222] E. Ohene Afoakwa, A. Paterson, M. Fowler, A. Ryan, Flavor formation and character in cocoa and chocolate: a critical review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 48 (2008) 840–857.

- [223] I. Andújar, M.C. Recio, R.M. Giner, J.L. Ríos, Cocoa polyphenols and their potential benefits for human health. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* 2012 (2012) 906252.
- [224] J. Wollgast, E. Anklam, Review on polyphenols in *Theobroma cacao*: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification, *Food Research International* 33 (2000) 423–447.
- [225] A. Bertazzo, S. Comai, F. Mangiarini, S. Chen, Composition of Cacao Beans, [w:] *Chocolate in Health and Nutrition*, R.R. Watson, V.R. Preedy, S. Zibadi (red.), Springer Science+Business Media, LLC 2013.
- [226] J. Voigt, B. Biehl, S. Kamaruddin, The major seed proteins of *Theobroma cacao* L., *Food Chemistry* 47 (1993) 145–151.
- [227] H.J. Smit, Theobromine and the Pharmacology of Cocoa, [w:] *Methylxanthines. Handbook of Experimental Pharmacology*, F.B. Hofmann (red.), Springer-Verlag 2011.
- [228] C.S. Holm, J.W. Aston, K. Douglas, The effects of the organic acids in cocoa on the flavour of chocolate, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 61 (1993) 65–71.
- [229] M.M. Youssef, T.M. Abo Bakr, Effect of Roasting on Physicochemical Properties of Cocoa Beans: An Overview, *Alexandria Journal of Food Science and Technology* 16 (2019) 1–7.
- [230] F. Tonfack Djikeng, W. Teyomnou Teyomnou, N. Tenyang, B. Tiencheu, A.T. Morfor, B.A. Hako Touko, S.N. Houketchang, G. Teboukeu Boungo, M. Sri Lakshmi Karuna, F. Zambou Ngoufack, H. Macaire Womeni, Effect of traditional and oven roasting on the physicochemical properties of fermented cocoa beans, *Heliyon* 4 (2018) e00533.
- [231] J. Kleinert, Cleaning, roasting and winnowing, [w:] *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, S.T. Beckett (red.), Springer Science+Business Media Dordrecht 1994.
- [232] H.J. Kamphuis, Production of cocoa mass, cocoa butter and cocoa powder, [w:] *Beckett's Industrial Chocolate Manufacture and Use, Fifth Edition*, S.T. Beckett, M.S. Fowler, G.R. Ziegler (red.), John Wiley & Sons Ltd. 2017.
- [233] Cocoa Butter Market, <https://www.futuremarketinsights.com/reports/cocoa-butter-market> [dostęp: 23.01.2023].
- [234] Cocoa butter, <https://www.tridge.com/intelligences/cocoa-butter> [dostęp: 23.01.2023].
- [235] Codex Alimentarius. The International Food Standards, <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/en/> [dostęp: 31.01.2023].
- [236] F.A. Mohos, *Confectionery and Chocolate Engineering: Principles and Applications*, 2nd Edition, Wiley 2017.

- [237] J. Kleinert-Zollinger, S.T. Beckett, Chocolate, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [238] S. Li, S. Hartland, A New Industrial Process for Extracting Cocoa Butter and Xanthines with Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73 (1996) 423–429.
- [239] E.K. Asep, S. Jinap, T.J. Tan, A.R. Russly, S. Harcharan, S.A.H. Nazimah, The effects of particle size, fermentation and roasting of cocoa nibs on supercritical fluid extraction of cocoa butter, *Journal of Food Engineering* 85 (2008) 450–458.
- [240] T.-J. Tan, S. Jinap, A.E. Kusnadi, N.S.A. Hamid, Extraction of cocoa butter by supercritical carbon dioxide: optimization of operating conditions and effect of particle size, *Journal of Food Lipids* 15 (2008) 263–276.
- [241] J. Selamat, H. Sineh, R.A. Rahman, N.S.A. Hamid, Supercritical Carbon Dioxide Extraction Of Cocoa Butter: Optimization Of Operating Conditions And Sample Matrix Effect, *UPM Research Report II (1997–2000)* 289–291.
- [242] B. Naik, V. Kumar, Cocoa Butter and Its Alternatives: A Review, *Journal of Bioresource Engineering and Technology* 1 (2014) 7–17.
- [243] U. Bracco, Effect of triglyceride structure on fat absorption, *The American Journal of Clinical Nutrition* 60 (1994) 1002–1009.
- [244] M. Roiaini, H.M. Seyed, S. Jinap, H. Norhayati, Effect of extraction methods on yield, oxidative value, phytosterols and antioxidant content of cocoa butter, *International Food Research Journal* 23 (2016) 47–54.
- [245] Cocoa powder, <https://www.tridge.com/intelligences/cocoa-powder> [dostęp: 23.01.2023].
- [246] L. Allotey-Babington, A.A. Kwapong, K.B. N'guessan Banga, S.K. Amponsah, I.J. Asiedu-Gyeky, Unsweetened Natural Cocoa Powder: A Potent Nutraceutical in Perspective, [w:] *Theobroma Cacao – Deploying Science for Sustainability of Global Cocoa Economy*, P. Aikpokpodion (red.), IntechOpen (2019).
- [247] E.H. Meursing, Cocoa mass, cocoa butter, cocoa powder, S.T. Beckett (red.), *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, Springer Science+Business Media Dordrecht 1994.
- [248] A. Moser, Alkalizing cocoa and chocolate. The manufacturing confectioner June (2015) 31–38.
- [249] K.B. Miller, W.J. Hurst, M.J. Payne, D.A. Stuart, J. Apgar, D.S. Sweigart, B. Ou, Impact of Alkalization on the Antioxidant and Flavanol Content of Commercial Cocoa Powders, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (2008) 8527–8533.
- [250] Y. Li, Y. Feng, S. Zhu, C. Luo, J. Ma, F. Zhong, The effect of alkalization on the bioactive and flavor related components in commercial cocoa powder, *Journal of Food Composition and Analysis* 25 (2012) 17–23.

- [251] T.H. Stanley, A.T. Smithson, A.P. Neilson, R.C. Anantheswaran, J.D. Lambert, Analysis of Cocoa Proanthocyanidins Using Reversed Phase High-Performance Liquid Chromatography and Electrochemical Detection: Application to Studies on the Effect of Alkaline Processing, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63 (2015) 5970–5975.
- [252] E. Sioriki, V. Lemarcq, F. Alhakim, H. Triharyogi, E. Tuenter, C.S.J. Cazin, S.P. Nolan, L. Pieters, D. Van de Walle, K. Dewettinck, Impact of alkalization conditions on the phytochemical content of cocoa powder and the aroma of cocoa drinks, *LWT – Food Science and Technology* 145 (2021) 111181.
- [253] P. Rodríguez, E. Pérez, R. Guzmán, Effect of the types and concentrations of alkali on the color of cocoa liquor, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 89 (2009) 1186–1194.
- [254] Chocolate Market: Global Industry Analysis and Forecast (2022–2029), <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-chocolate-market/13157/> [dostęp: 23.01.2023].
- [255] Chocolate, <https://www.tridge.com/intelligences/chocolate> [dostęp: 23.01.2023].
- [256] M.T. Montagna, G. Diella, F. Triggiano, G.R. Caponio, O. De Giglio, G. Caggiano, A. Di Ciaula, P. Portincasa, Chocolate, “Food of the Gods”: history, science, and human health, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 16 (2019) 4960.
- [257] F. Shafi, M. Reshi, A. Bashir, I. Bashir, Chocolate processing, *International Journal Of Advanced Biological Research* 8 (2018) 408–419.
- [258] M. Stauffer, Chocolate Processing Overview, *The Manufacturing Confectioner*, October (1996) 51–52.
- [259] W.R. Kuster, Roll refiner and method for operating same, Patent US 4746070 (1988).
- [260] K. Müntener, Conching machine, Patent US 5351609 (1994).
- [261] K. Müntener, Conching machine, Patent US 5450786 (1994).
- [262] H. Haslund, A method and an apparatus for tempering chocolate-like masses, Patent EP 0654222 B1 (1998).
- [263] B. Genesio, Machine for tempering chocolate Patent EP 2723185 B1 (2013).
- [264] E.J. Windhab, Tempering, [w:] *Industrial chocolate manufacture and use: Fourth Edition*, S.T. Beckett (red.), Blackwell Publishing Ltd 2009.
- [265] R. Latif, Chocolate/cocoa and human health: a review, *The Netherlands Journal of Medicine* 71 (2013) 63–68.
- [266] C. Zugravu, M.R. Otelea, Dark chocolate: To eat or not to eat? A review, *Journal of AOAC International* 102 (2019) 1388–1396.
- [267] C.C. Meng, A.M. Jalil, A. Ismail, Phenolic and theobromine contents of commercial dark, milk and white chocolates on the Malaysian market, *Molecules* 14 (2009) 200–209.

- [268] F. Frauendorfer, P. Schieberle, Identification of the key aroma compounds in cocoa powder based on molecular sensory correlations, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (2007) 5521–5529.
- [269] M. Liu, J. Liu, C. He, H. Song, Y. Liu, Y. Zhang, Y. Wang, J. Guo, H. Yang, X. Su, Characterization and comparison of key aroma-active compounds of cocoa liquors from five different areas, *International Journal of Food Properties* 20 (2017) 2396–2408.
- [270] F.M. Alasti, N. Asefi, R. Maleki, S.S. SeiedlouHeris, Investigating the flavor compounds in the cocoa powder production process, *Food Science & Nutrition* 7 (2019) 3892–3901.
- [271] A.S. Ranadive, Chemistry and biochemistry of vanilla flavor, *Perfumer & Flavorist* 31 (2006) 38–44.
- [272] S. Vijayalakshmi, X. Disalva, Chittaranjan Srivastava, A. Arun, Vanilla – natural vs artificial: a review, *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 12 (2019) 1–5.
- [273] Vanilla Absolute Madagascar, <https://www.albertvieille.com/en/products/175-vanilla-absolute-madagascar.pdf> [dostęp: 11.11.2019].
- [274] G. Reineccius, *Source Book of Flavours*, 2 wydanie, Chapman and Hall, New York (1994).
- [275] P. Lubinsky, M.H. Van Dam, A.R. Van Dam, Pollination of Vanilla and evolution in Orchidaceae, *Orchids* 75 (2006) 926–929.
- [276] S.R. Rao, G.A. Ravishankar, Vanilla flavour: production by conventional and biotechnological routes, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80 (2000) 289–304.
- [277] V.A. Parthasarathy, B. Chempakam, T.J. Zachariah, *Chemistry of Spices*, CAB International 2008.
- [278] Exporting vanilla extracts to Europe, <https://www.cbi.eu/node/2087/pdf> [dostęp: 11.11.2022].
- [279] Spices; vanilla exports by country in 2021, World Integrated Trade Solution, <https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2021/tradeflow/Exports/partner/WLD/product/090500> [dostęp: 30.12.2022].
- [280] Spices; vanilla imports by country in 2021, World Integrated Trade Solution, <https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2021/tradeflow/Imports/partner/WLD/product/090500> [dostęp: 30.12.2022].
- [281] F. Philippe, N. Dubrulle, N. Giraud, A major stake for the future: authenticating vanilla with DNA, *Perfumer & Flavorist* 44, 10 (2019) 52–58.
- [282] Vanilla Market Report: A Spaghetti Western September 2019, <https://www.cooksvanilla.com/vanilla-market-report-a-spaghetti-western-september-2019/> [dostęp: 05.01.2020].
- [283] A. Marks-McGee, Forward thinking: sweet on vanilla, *Perfumer & Flavorist* 37 (2012) 18–20.

- [284] A.K. Sinha, U.K. Sharma, N. Sharma, A comprehensive review on vanilla flavor: Extraction, isolation and quantification of vanillin and others constituents, *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 59 (2008) 299–326.
- [285] Y.G. Shadakshari, D. Madaiah, M. Dinesh Kumar, K.V. Shivakumar, K.H. Bhagavantha Goudra, Pollen viability and stigma receptivity in vanilla (*Vanilla planifolia* Andrews), *Journal of Spices and Aromatic Crops* 12 (2003) 194–196.
- [286] P.R. Ashurst (red.), *Food Flavourings*, Springer Science & Business Media, 1999.
- [287] J. De La Cruz Medina, G.C. Rodriguez Jiménez, H.S. García, T.L. Rosado Zarrabal, M.Á. García Alvarado, V.J. Robles Olvera, *Vanilla: Post-harvest Operations*, Food and Agriculture Organization of the United Nations 2009.
- [288] D.H. Frenkel, C. Frenkel, Postharvest handling and storage of cured vanilla beans, *Stewart Postharvest Review* 2 (2006) 1–9.
- [289] D. Havkin-Frenkel, J. French, F. Pak, C. Frenkel, Inside vanilla, *Perfumer & Flavorist* 30 (2005) 36–55.
- [290] M. Bhardwaj, S. Sharma, Vanilla as food flavoring agents its chemistry and nutraceutical properties, *International Journal of Engineering Science and Computing* 10 (2020) 26021–26031.
- [291] L. Ferrara, Medicinal and Pharmaceutical Properties of *Vanilla planifolia*, *International Journal of Medical Reviews* 7 (2020) 25–29.
- [292] P. Dunphy, Vanilla curing, *Perfumer & Flavorist* 34 (2009) 34–40.
- [293] P. Dunphy, Optimization of traditional curing of vanilla beans, *Perfumer & Flavorist* 40 (2015) 38–55.
- [294] P. Dunphy, The role of microorganisms in vanilla curing. Part 1: evidence for microbial involvement, *Perfumer & Flavorist* 37(5) (2012) 24–29.
- [295] A.S. Ranadive, Vanillin and Related Flavor Compounds in Vanilla Extracts Made from Beans of Various Global Origins, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40 (1992) 1922–1924.
- [296] P. Dunphy, The role of microorganisms in vanilla curing. Part 2: microbial transformation of phenols and other compounds, *Perfumer & Flavorist* 37(9) (2012) 22–27.
- [297] A short guide to vanilla, <https://dam.valrhona.com/m/3d9bf543179f1cb6/> [dostęp: 07.05.2022].
- [298] A. Ranadive, *Perfumer & Flavorist* 31 (2006) 38–44.
- [299] C. Brunschwig, F.X. Collard, S. Lepers-Andrzejewski, P. Raharivelomanana, Tahitian Vanilla (*Vanilla x tahitensis*): A Vanilla Species with Unique Features, [w:] *Active Ingredients from Aromatic and Medicinal Plants*, GAL H. El-Shemy (red.), IntechOpen 2017.

-
- [300] P. Werkhoff, M. Güntert, Identification of some Ester Compounds in Bourbon Vanilla Beans, *LWT – Food Science and Technology* 30 (1997) 429–431.
- [301] Vanilla Extract Market Share, Size, Trends, Industry Analysis Report, By Source; By Application (Food & Beverages, Cosmetics, Pharmaceuticals); By Region; Segment Forecast, 2022–2030, <https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/vanilla-extract-market> [dostęp: 30.01.2023].
- [302] K. Tulej de Silva (red.), *A manual on the essential oil industry*, United Nations Industrial Development Organization, Vienna 1995.
- [303] D.D. Bartnick, C.M. Mohler, T.H. Giel, Method for the production of natural botanical extracts, Patent US 2005/0074520 A1 (2005).
- [304] I. Baqueiro-Peña, J.Á. Guerrero-Beltrán, Vanilla (*Vanilla planifolia* Andr.), its residues and other industrial by-products for recovering high value flavor molecules: A review, *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants* 6 (2017) 1–9.
- [305] I. Labuda, Transformation of spent vanilla materials, Patent EP 430925 A1 (2012).
- [306] S. Arctander, *Perfume and Flavor Materials of Natural Origin*, Allured Publishing Corporation 1994.
- [307] D. Havkin-Frenkel, F.C. Belanger (red.) *Handbook of Vanilla Science and Technology*, John Wiley & Sons 2011.

STRESZCZENIE

W niniejszej monografii przedstawiono zastosowanie w przemyśle spożywczym i kosmetycznym jednych z najbardziej rozpoznawalnych surowców naturalnych, jakimi są: herbata, kawa, kakao oraz wanilia. Pokróćce omówiono ich występowanie, właściwości oraz metody obróbki, które nadają im określone cechy charakterystyczne. Zaprezentowano także szeroką gamę różnych wyrobów przemysłu kosmetycznego i spożywczego, obejmujących między innymi konkrety, absoluty, hydrolaty, tinktury, produkty otrzymane w procesie ekstrakcji wodą lub ditlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych, ale także podczas fermentacji, prażenia oraz wyłaczania. Dodatkowo zaprezentowano również przykładowe chromatogramy niektórych handlowych produktów opisanych w monografii.

SUMMARY

This monograph presents the use in the food and cosmetics industry of some of the most recognizable natural raw materials, which are: tea, coffee, cocoa, and vanilla. Their occurrence, properties and treatment methods that give them specific characteristics are briefly discussed. A wide range of products from the cosmetics and food industry was also presented, including specifics, absolutes, hydrolates, tinctures, products obtained by extraction with water or carbon dioxide under supercritical conditions, but also during fermentation, roasting and extrusion. In addition, examples of chromatograms of some commercial products described in the monograph are also presented.

eISBN 978-83-67188-73-9



Politechnika Krakowska
im. Tadeusza Kościuszki