

УДК 67.08:543.635:543.544

СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛЕЗНЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЗЕРНАХ КОФЕ И ОТХОДАХ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ОБЖАРКИ

© Т.И. Шишова, И.В. Бешлей*, К.Г. Уфимцев

*Институт биологии Коми научного центра УрО РАН,
ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982, Россия,
beshley@ib.komisc.ru*

Проведено сравнительное исследование химического состава образцов зеленых и обжаренных зерен кофе, а также кофейных отходов (зерна с дефектами обжарки (ЗДО) и серебристая кожица (СК)), предоставленных ООО «Кофе Плюс» (Сыктывкар). Установлено, что содержание нейтральных липидов (НЛ) в образцах в зависимости от экстрагента составляет от 1.2 до 7.2 (гексан) и от 4.4 до 8.4% сухой массы (хлороформ). Показано, что содержание высших жирных кислот (ВЖК) в НЛ зерен кофе колеблется от 14.2 до 15.5% массы НЛ. В СК их содержание значительно ниже и составляет 7.4%. Преобладающими от общего содержания ВЖК являются пальмитиновая (35.0–39.0%) и линолевая (26.2–41.7%) кислоты. Установлено, что НЛ СК отличаются от образцов кофейных зерен значительно более высоким количеством миристиновой, арахидовой, бегеновой и лигноцеридовой кислот. Показано, что выход этилацетатных экстрактов из исследуемых образцов составляет 7.7–9.0% массы сухого сырья. Во всех экстрактах хроматографическими методами обнаружен кофеин, содержание которого в зеленом, обжаренном зерне, ЗДО и СК составляет 1.10, 1.75, 1.60 и 0.48% сухого сырья соответственно. Во всех образцах обнаружены изомеры хлорогеновых кислот, следовые количества галловой, ванилиновой, *n*-кумаровой кислот, а в СК, кроме того, содержатся кофейная и феруловая кислоты.

Ключевые слова: кофейные зерна, кофейные отходы, серебристая кожица, высшие жирные кислоты, кофеин, хлорогеновые кислоты.

Для цитирования: Шишова Т.И., Бешлей И.В., Уфимцев К.Г. Содержание некоторых полезных и биологически активных веществ в зернах кофе и отходах, получаемых в процессе обжарки // Химия растительного сырья. 2024. №4. С. 170–178. DOI: 10.14258/jcprm.20240414681.

Введение

В настоящее время напиток, приготовленный из кофейных зерен, благодаря приятному вкусу, уникальному аромату и ряду полезных свойств является одним из самых широко потребляемых продуктов во всем мире. Существует более пятисот различных видов кофе, из которых коммерческое значение имеют два основных – Арабика и Робуста [1]. Согласно данным Международной организации по кофе (ICO – International Coffee Organization) за 2017 год, доля кофе вида Арабика в мировом производстве составляет 61%, доля кофе вида Робуста – 39% [2].

В Россию зеленые кофейные зерна поступают из разных стран. Из них производится обжаренный и растворимый кофе. На растворимый кофе, потребление которого во всем мире постоянно возрастает, приходится примерно 60% поступающего сырья. Производство этого продукта постоянно совершенствуется: внедряются современные технологии, разрабатываются новые рецептуры, осуществляется надлежащий контроль качества применяемого сырья и готового продукта. В связи с этим актуальным является изучение химического состава кофейных зерен, рассмотрение возможных изменений, происходящих с соединениями в процессе производства, а также методов определения компонентов, наиболее важных для оценки качества разных видов и сортов, в том числе и растворимого кофе [3, 4].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Химический состав кофе весьма разнообразен. Согласно различным исследованиям, он насчитывает порядка 2000–3000 компонентов. К нелетучим компонентам зеленых кофейных зерен относятся углеводы, протеины, липиды, свободные аминокислоты, алкалоиды – кофеин, тригонеллин, теofilлин и теобромин, дитерпены и целый ряд других органических соединений [4–6]. Одним из важных параметров, определяющих вкус кофе, является содержание в нем органических кислот, к которым относят кофейную, лимонную, яблочную, молочную, уксусную, хинную, винную, щавелевую, янтарную, а также хлорогеновые кислоты, каждая из которых вносит свой оттенок вкуса и аромата. Летучие кислоты и их производные определяют его аромат. Прежде всего это уксусная кислота, которая придает зеленому кофе кисловатые нотки. Хлорогеновые кислоты формируют вяжущие, терпкие и сладкие нотки вкуса кофе [5].

Кофейная ягода состоит из внешней оболочки (экзокарпий), мякоти (мезокарпий), пектинового слоя, пергаментной оболочки (эндокарпий) и обтянутого серебристой кожицей (семенная оболочка) зерна. После сушки внешние оболочки, которые часто называют кофейной шелухой, счищаются и остается зеленое зерно, покрытое серебристой кожицей (СК). При обжарке кофейного зерна СК отделяется в виде шелухи [7–9], которая является побочным продуктом и представляет серьезную экологическую проблему, так как из-за низкой насыпной плотности может занимать большие территории. На каждую тонну обжаренных кофейных зерен приходится около 7.5–8.3 кг СК [4]. Наряду с другими сельскохозяйственными отходами ее используют для производства тепловой энергии путем сжигания, а также в качестве сырья для получения ценных химических продуктов. Согласно литературным данным, СК, имеющая богатый набор полезных и биологически активных веществ, может служить сырьем для получения широкого набора продуктов с добавленной стоимостью, включая антимикробные препараты, антиоксиданты, нейропротекторы, биологически активные функциональные ингредиенты, биоадсорбенты кофеина, токсичных металлов, продукты, богатые глюкозой, для получения биоэтанола [8, 10–12]. Авторами [13] для повышения эффективности использования СК была разработана рецептура для влажного гранулирования биоудобрения, качество которого может быть улучшено включением в его состав эффективных биотехнологических продуктов – микро- и макроэлементов, витаминов, ферментов, белков микроводорослей *Chlorella vulgaris*, добавлением калия в составе связующего – глауконита.

Во время обжарки кофе образуется еще один вид отходов. Из-за нарушений технологического режима появляются зерна с дефектами обжарки (ЗДО), к которым относятся подгорание, запекание или расстрескивание бобов кофе [14]. В научной литературе практически отсутствуют сведения об особенностях химического состава и способах утилизации зерен с дефектами обжарки.

Для разработки рациональных методов утилизации ЗДО и СК необходимо изучение их химического состава, который изменяется в процессе обжарки.

Цель настоящей работы – сравнительная оценка содержания некоторых биологически активных соединений в зеленых, обжаренных кофейных зернах и кофейных отходах (ЗДО и СК) и изучение возможности использования отходов как источник сырья для получения продуктов с добавленной стоимостью.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись обжаренный зерновой кофе (торговая марка MakBush), зеленые кофейные зерна и отходы кофейного производства (ЗДО и СК), предоставленные ООО «Кофе Плюс» (Сыктывкар, Россия). Образцы перед анализами измельчали в кофемолке, просеивали через сито с размером ячейки 1 мм.

Нейтральные липиды (НЛ) извлекали трехкратной экстракцией гексаном при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Гексановые экстракты объединяли, фильтровали через слой безводного Na_2SO_4 и упаривали в вакууме на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °C до полного удаления растворителя. Определяли массу полученных НЛ гравиметрическим методом. По аналогичной методике проводили экстракцию НЛ хлороформом (рис. 1).

Компонентный состав НЛ устанавливали с использованием метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах «Sorbfil» (Россия) размером 10 × 10 см, DC-Fertigfolien Alugram® Xtra SIL G/UV₂₅₄ размером 20 × 20 см (Германия) в системе растворителей гексан – диэтиловый эфир – ледяная уксусная кислота 73 : 25 : 5 (v/v/v). Высушенные пластины обрабатывали 10%-ным раствором фосфорно-молибденовой кислоты в этаноле, нагревали до 100 °C до появления темно-синих пятен. В качестве стандартов для идентификации НЛ использовали Lipid Standard, Sigma (Швейцария), содержащий: холестерин, олеиновую кислоту

(C18:1, *cis*-9), метиловый эфир олеиновой кислоты, триолеин, олеат холестерина. Для компонентов НЛ рассчитывали коэффициенты подвижности R_f .

Анализ жирнокислотного состава нейтральных липидов проводили в Центре коллективного пользования «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН методом газожидкостной хроматографии метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) на газовом хроматографе «Кристалл-5000.2» (Хроматэк, Россия) с пламенно-ионизационным детектором (Trace DSQ, Thermo). Разделение компонентов анализируемых смесей проводили на кварцевой капиллярной колонке TR-FAME (Thermo, США) 60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм; газ-носитель – гелий (ос.ч.), давление на входе колонки – 90 кПа, программирование температуры колонки 125 °С – 3 °С/мин – 248 °С, скорость потока водорода – 20 см³/мин, скорость потока воздуха – 200 см³/мин, деление потока – 1 : 30. Температура детектора – 250 °С, испарителя – 300 °С.

Идентификацию кислот проводили с использованием смеси BAME Mix (Supelco, США), содержащей 26 МЭЖК. Наличие идентифицированных кислот в анализируемых образцах подтверждали методом хромато-масс-спектрометрии. Количественное определение индивидуальных кислот проводили методом внутреннего стандарта. Погрешность измерения содержания МЭЖК для достоверной вероятности $P=0.95$ составляет 10–15%.

МЭЖК получали путем метилирования НЛ в запаянных ампулах по модифицированному методу [15], для чего 10 мг образца выдерживали в запаянной ампуле в 5 мл 1.5%-ного метанольного раствора концентрированной серной кислоты в течение 1 ч при 105 °С. Содержимое вскрытых после охлаждения ампул выливали в пробирки с притертыми пробками, добавляли 3–6 мл дистиллированной воды и проводили трехкратную экстракцию тремя мл гексана. После расслоения смеси осторожно отбирали гексановую фракцию, сушили фильтрацией через слой безводного сульфата натрия, упаривали на ротационном испарителе до полного удаления растворителя и определяли выход метиловых эфиров гравиметрическим методом.

Экстрактивные вещества (ЭВ), содержащие фенольные соединения, извлекали из образцов зерен кофе и СК экстракцией этилацетатом при температуре кипения растворителя в течение 4 ч при соотношении твердого вещества и экстрагента 1 : 10. Экстракты концентрировали на ротационном испарителе ($t = 40$ °С), сушили в вакууме и определяли выход гравиметрическим методом.

Определение содержания кофеина проводили согласно ГОСТ ISO 20481-2013 [16]. Высокоэффективную жидкостную хроматографию осуществляли в изократическом режиме на хроматографе Smartline (Knauer, Германия), снабженном аналитической колонкой Kromasil 100-5 C18, 4×250 мм, петлей дозирования 20 мкл и детектором Smartline 2600 на диодной матрице. Детекцию проводили при длине волны 254 нм. В качестве подвижной фазы при анализе на содержание кофеина использовали смесь вода : ацетонитрил : ледяная уксусная кислота = 85 : 15 : 0.1 (v/v/v), при анализе фенольных соединений – смесь вода : ацетонитрил : фосфорная кислота = 85 : 15 : 0.05. Скорость элюирования – 0.7 мл/мин, температура колонки 25 °С. В качестве стандарта использовали кофеин (99%, Alfa Aesar).

Обсуждение результатов

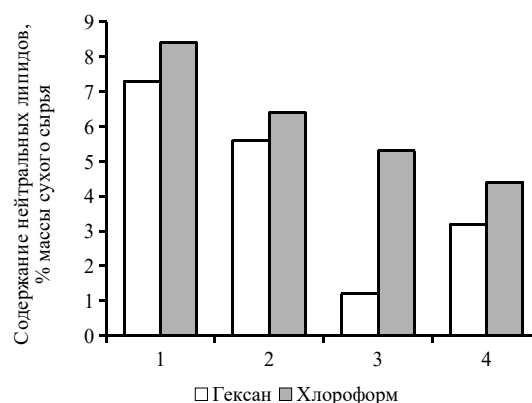
Кофе относится к группе растительного сырья, богатого липидами. В зернах вида Арабика липидов содержится 12–18%, вида Каниформа (Робуста) – 9–13.4%, вида Либерика – 11–12%. Общие свойства липидов в значительной степени определяются входящими в их состав жирными кислотами [9].

Нами из образцов зерен кофе и СК экстракцией гексаном и хлороформом были выделены нейтральные липиды. Как видно из рисунка 1, гексановые экстракты зеленых зерен кофе (обр. 1) содержат максимальное количество НЛ. При обжарке зерен происходит частичная их потеря за счет окислительных и других процессов (обр. 3). В отходах кофейных зерен и СК происходит закономерное снижение содержания НЛ.

Экстракция хлороформом позволяет получить более высокий выход НЛ, чем гексаном. Хлороформенные экстракты кофейных зерен с дефектами обжарки содержат наименьшее количество НЛ. Минимальное содержание НЛ обнаружено в гексановых экстрактах СК.

Согласно данным ТСХ-анализа, компонентный состав НЛ является характерным для семян растений. Преобладающим компонентом являются триацилглицерины ($R_f = 0.57$). В НЛ также были обнаружены стеринны ($R_f = 0.18$), свободные жирные кислоты ($R_f = 0.36$), эфиры жирных кислот ($R_f = 0.48$).

Рис. 1. Содержание нейтральных липидов в образцах кофейных зерен и серебристой кожицы.
1 – зеленые кофейные зерна, 2 – обжаренные кофейные зерна, 3 – серебристая кожица, 4 – кофейные зерна с дефектами обжарки



Содержание суммы основных высших жирных кислот в зернах кофе и отходах отличается незначительно (табл. 1). В СК их содержание в два раза меньше, чем в зернах кофе. СК отличается наибольшим по сравнению с кофейными зернами содержанием предельных миристиновой, арахиновой, гадолеиновой, бегеновой и лигноцериновой кислот, а также содержит значительно меньшие количества непредельных кислот, чем кофейные зерна и их отходы (табл. 1).

Массовая доля сухих этилацетатных экстрактов, содержащих соединения фенольной природы, различается незначительно. Наибольший их выход был получен из зеленых зерен (9.0% массы сухого сырья). В остальных образцах содержание экстрактивных веществ составило (7.7–7.9%).

С помощью метода ТСХ, результаты которого представлены в таблице 2, в этилацетатных экстрактах было обнаружено до четырех различных соединений. Во всех образцах присутствует соединение с коэффициентом подвижности $R_f = 0.26$, соответствующее кофеину, который является одним из главных биологически активных соединений кофе. Кроме того, в экстрактах кофейных зерен была обнаружена галловая кислота и два неидентифицированных соединения с $R_f = 0.84$ и 0.89 . В СК, наряду с кофеином, присутствуют кофейная и феруловая кислоты.

Исследуемые образцы анализировали методом ВЭЖХ. Как показали результаты, в экстрактах было обнаружено девять различных соединений (рис. 2). Компонентный состав кофейных зерен и ЗДО мало отличается. В СК обнаружено лишь три соединения. Во всех экстрактах, кроме зеленого кофе, самый интенсивный пик по времени удерживания $t_R = 12.05$ мин и по спектральным характеристикам полностью соответствовал стандартному образцу кофеина. По литературным данным, в зернах кофе его содержание составляет от 0.6 до 3.0% [3, 17] и зависит от видовых и сортовых особенностей зерна, их зрелости, методов обработки кофейных ягод (ферментация, промывка, сушка, хранение). Известно, что кофеин достаточно устойчив к воздействию высоких температур и практически не разрушается в процессе жарки [18]. В наших образцах зеленого кофе, обжаренного кофе и ЗДО его содержание составляет 1.1, 1.75 и 1.6% соответственно, что согласуется с литературными данными. По данным ВЭЖХ, кофеин в СК является основным компонентом, хотя его количество было в 3.7 раза ниже, чем в зернах, и составило 0.48%.

Таблица 1. Содержание основных высших жирных кислот в нейтральных липидах кофейных зерен и отходов обжарки кофе, % массы НЛ (числитель), % общей массы ВЖК (знаменатель)

Кислота	Зеленые кофейные зерна	Обжаренные кофейные зерна	Зерна с дефектами обжарки	Серебристая кожица
C14:0 миристиновая	0.02 / 0.13	0.02 / 0.10	0.02 / 0.13	0.18 / 2.44
C16:0 пальмитиновая	5.48 / 38.50	5.43 / 35.00	5.94 / 39.00	2.42 / 32.84
C18:0 стеариновая	1.06 / 7.45	1.25 / 8.00	1.01 / 6.64	0.56 / 7.60
18:1(9) cis олеиновая	1.07 / 7.54	1.34 / 8.62	1.42 / 9.34	0.49 / 6.65
18:1(11) cis	0.07 / 0.48	0.08 / 0.49	0.07 / 0.50	<0.10 / <1.36
C18:2 (9,12) cis,cis линолевая	5.67 / 39.80	6.47 / 41.68	5.98 / 39.26	1.93 / 26.19
C18:3(9,12,15) cis,cis,cis линоленовая	0.17 / 1.20	0.21 / 1.35	0.14 / 0.92	<0.10 / <1.36
C20:0 арахиновая	0.48 / 3.37	0.53 / 3.41	0.46 / 3.00	0.66 / 8.96
C20:1 гадолеиновая	0.06 / 0.43	0.06 / 0.35	0.05 / 0.35	<0.10 / <1.36
C22:0 бегеновая	0.12 / 0.81	0.11 / 0.72	0.09 / 0.59	0.7 / 9.50
C24:0 лигноцериновая	0.04 / 0.28	0.04 / 0.24	0.04 / 0.25	0.13 / 1.76
Сумма	14.24 / 99.99	15.54 / 99.96	15.22 / 99.98	7.37 / 100.02
Непредельные	7.04 / 49.45	8.16 / 52.49	7.66 / 50.37	2.72 / 32.98
Предельные	7.20 / 50.54	7.38 / 47.47	7.56 / 49.61	4.65 / 63.14

Таблица 2. Тонкослойная хроматография этилацетатных экстрактов образцов кофе

Соединение (R_f)	Исследуемые образцы, R_f			
	ЗКЗ	ОКЗ	ЗДО	СК
Кофеин (0.26)	0.26	0.26	0.26	0.26
Галловая кислота (0.60)	0.60	0.62	0.61	–
Кофейная кислота (0.64)	–	–	–	0.63
Гидрокофейная кислота (0.65)	–	–	–	–
Феруловая кислота (0.69)	–	–	–	0.69
Коричная и <i>n</i> -кумаровая кислоты (0.70)	–	–	–	–
Неидентифицированные соединения	0.84	0.84	0.84	–
	0.89	0.89	0.89	0.75

Примечание. ЗКЗ – зеленое кофейное зерно, ОКЗ – обжаренное кофейное зерно, ЗДО – зерна с дефектами обжарки, СК – серебристая кожа.

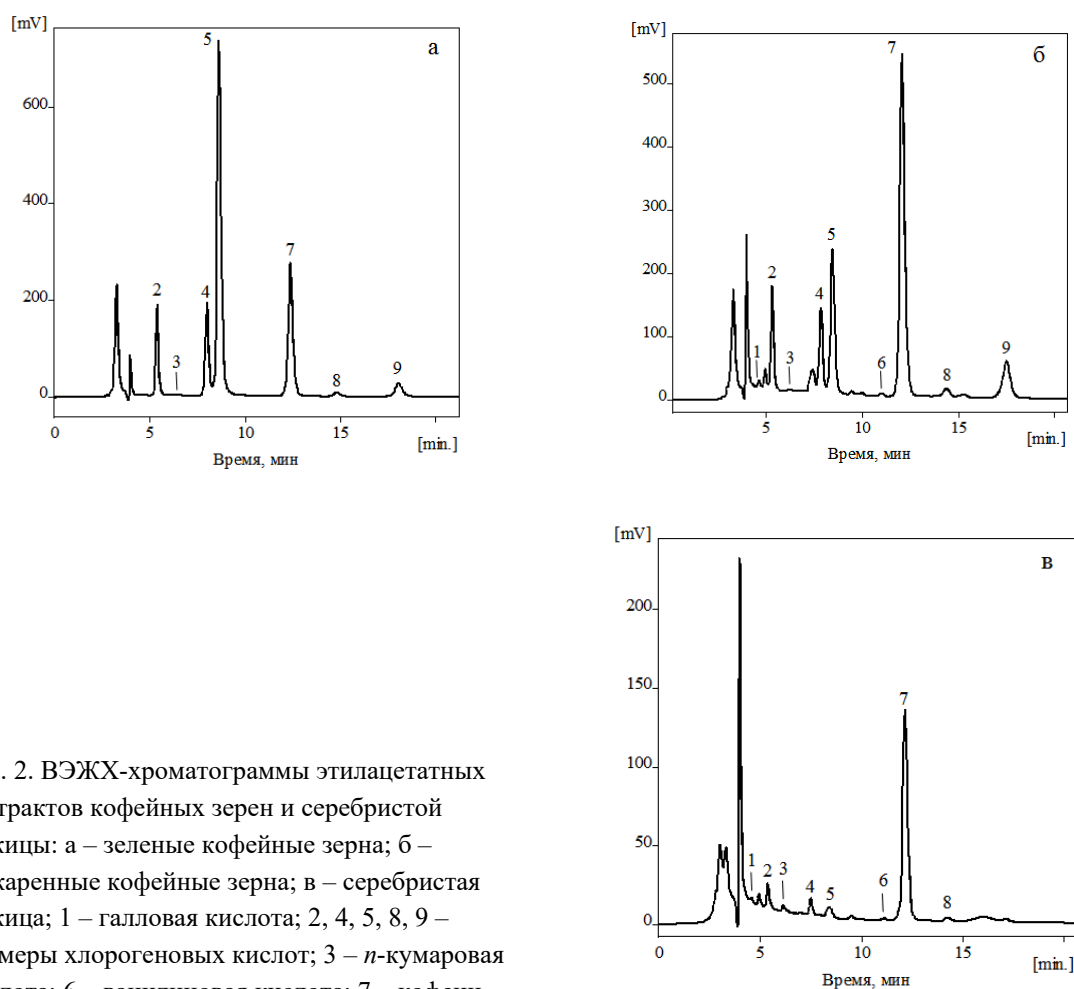


Рис. 2. ВЭЖХ-хроматограммы этилацетатных экстрактов кофейных зерен и серебристой кожицы: а – зеленые кофейные зерна; б – обжаренные кофейные зерна; в – серебристая кожа; 1 – галловая кислота; 2, 4, 5, 8, 9 – изомеры хлорогеновых кислот; 3 – *n*-кумаровая кислота; 6 – ванилиновая кислота; 7 – кофеин

У шести соединений, обнаруженных в экстрактах зерен и ЗДО, УФ-спектр соответствовал приведенным в литературе спектрам хлорогеновых кислот (ХГХ) или кофеилхиновых кислот [19, 20], семейством которых преимущественно представлены полифенольные соединения в зеленых зернах. Причем в образце зеленого зерна, в отличие от других экстрактов, изомеры ХГХ по количественному содержанию являются основным компонентом (рис 2, в). В кофе обнаружено три изомера монокофеилхиновых кислот (КХК): неохлорогеновая кислота – 3-кофеилхиновая кислота (3CQA), хлорогеновая – 5-кофеилхиновая (5CQA) и криптохлорогеновая – 4-кофеилхиновая (4CQA). Общее содержание этих кислот в зеленых зернах кофе видов Арабика и Робуста составляет 4.0–8.4 и 7.0–14.4% соответственно. Установлено, что основным изомером ХГХ в кофе является 5CQA (50–75% от содержания КХК) [3, 5]. Показано, что у хлорогеновых кислот благодаря присутствию в структуре *орто*-гидроксильных групп высокая антиоксидантная активность [21]. Кроме того, они обладают способностью снижать артериальное давление [22], участвуют в регуляции кон-

центрации глюкозы в плазме крови, имеют кардиопротекторные свойства [9]. Вероятно, в исследуемых экстрактах содержатся три изомера монокофеоилхиновых кислот, а также их лактоны. Известно, что при обжарке может теряться более 50% исходных хлорогеновых кислот, причем часть монокофеоилхиновых кислот изомеризуется, а часть (3CQA и 4CQA) – превращаются в лактоны [23, 24].

На хроматограммах всех образцов (рис. 2) присутствуют пики со временем удерживания, совпадающим с галловой, *n*-кумаровой и ванилиновой кислотами, которые обнаружены в следовых количествах.

Выводы

В результате сравнительного исследования химического состава зерен зеленого и обжаренного кофе, а также кофейных отходов (ЗДО и СК) установлено, что содержание НЛ в образцах в зависимости от экстрагента составляет от 1.2 до 7.2 (гексан) и от 4.4 до 8.4% сухой массы сырья (хлороформ).

Жирынокислотный состав липидов представлен молекулами с цепями от C₁₄ до C₂₄. Показано, что общее количество высших жирных кислот в НЛ зерен кофе колеблется от 14.2 до 15.5% массы НЛ. В СК их содержание значительно ниже и составляет 7.4%. По количественному содержанию преобладающими являются пальмитиновая (35–39) и линолевая (26.2–41.7% общего содержания ВЖК) кислоты. Установлено, что НЛ СК отличаются от образцов кофейных зерен значительно более высоким количеством миристиновой, арахидиновой, бегеновой и лигноцериновой кислот.

Показано, что выход этилацетатных экстрактов исследуемых образцов составил от 7.7 до 9.0% массы сухого вещества. Во всех экстрактах хроматографическими методами обнаружен кофеин, содержание которого составляет 1.10, 1.75, 1.60 и 0.48% сухого вещества в зеленом, обжаренном кофейном зерне, ЗДО и СК соответственно. Во всех образцах обнаружены изомеры хлорогеновых кислот, а также следовые количества галловой, ванилиновой и *n*-кумаровой кислот, в СК, кроме того, содержатся кофейная и феруловая кислоты.

Полученные результаты открывают перспективы использования отходов обжарки кофейного зерна, содержащих хлорогеновые кислоты и другие фенолокислоты, обладающие высокими антиоксидантными, гипотензивными и кардиопротекторными свойствами, для разработки препаратов медицинской направленности, а также в пищевой промышленности и сельском хозяйстве.

Финансирование

Работа выполнена в рамках темы госзадания: «Научно-обоснованные биотехнологии для улучшения экологической обстановки и здоровья человека на Севере». Регистрационный номер в системе ЕГИСУ 1021051101411-4-1.6.23.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Jeszka-Skowron M., Zgoła-Grzeskowiak A., Grzeskowiak T. Analytical methods applied for the characterization and the determination of bioactive compounds in coffee // *European Food Research and Technology*. 2015. Vol. 240, no. 1. Pp. 19–31.
2. International Coffee Organization. Annual Review 2016/17. London, 2018. 46 p.
3. Тищенко Е.А. Оценка качества растворимого кофе по суммарным показателям и содержанию индивидуальных компонентов: дис. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2018. 162 с.
4. Alves R.C., Rodrigues F., Antónia Nunes M., Vinha A.F., Oliveira M.B.P.P. Chapter 1 – State of the art in coffee processing by-products // *Handbook of coffee processing by-products: Sustainable applications*. 2017. Pp. 1–26. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811290-8.00001-3>.
5. Farah A. Coffee Constituents // *Coffee: emerging health effects and disease prevention*. 2012. Pp. 21–58. <https://doi.org/10.1002/9781119949893.ch2>.
6. Nuhu A.A. Bioactive micronutrients in coffee: recent analytical approaches for characterization and quantification // *International Scholarly Research Notices*. 2014. Vol. 2014. 384230. <https://doi.org/10.1155/2014/384230>.
7. Ogunjirin O., Ola O., Farounbi A.J., Oguni F. Development of Improved Coffee Bean Depulping Machine // *International Journal of Scientific Research in Agricultural Sciences*. 2023. Vol. 8, no. 1. Pp. 2348–3997.

8. Narita Y., Inouye K. Review on Utilization and Composition of Coffee Silverskin // Food Research International. 2014. Vol. 61. Pp. 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.01.023>.
9. Кароматов И.Д., Очилова Д.А., Комилова Б.О., Гиязова М.М. Кофе и медицина (физиология, эпидемиология и клиника). М., 2021. 114 с.
10. Quyen V., Pham T.-H., Kim J., Thanh D.M., Thang P.Q., Le Q.V., Jung S.H., Kim T.Y. Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater // Chemosphere. 2021. Vol. 284. 131312. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131312>.
11. Torres Castillo N.E., Ochoa Sierra J.S., Mariel A., Oyervides-Muñoz M.A., Sosa-Hernández J.E., Iqbal H.M.N., Parra-Saldivar R., Melchor-Martínez E.M. Exploring the potential of coffee husk as caffeine bio-adsorbent – A mini-review // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. 2020. Vol. 3. 100070. <https://doi.org/10.1016/j.csee.2020.100070>.
12. Mawaddah M., Setiawan A., Zulnazri Z., Permata Putri A., Khan N.A., Jain V. Hydrolysis of coffee pulp as raw material for bioethanol production: sulfuric acid variations // Journal of Renewable Energy, Electrical, and Computer Engineering. 2022. Vol. 2, no. 1. Pp. 1–6. <https://doi.org/10.29103/jreec.v2i1.6382>.
13. Патент №2790675 (РФ). Способ получения органоминерального удобрения пролонгированного действия на основе отхода производства обжарки кофе – кофейной шелухи / Т.Н. Щемелинина, И.В. Бушковский, Н.В. Вавилова, Е.М. Анчугова, П.В. Грибков. – 2023.
14. Cho J.-S., Bae H.-J., Cho B.-K., Moon K.-D. Qualitative Properties of Roasting Defect Beans and Development of Its Classification Methods by Hyperspectral Imaging Technology // Food Chemistry. 2017. Vol. 220. Pp. 505–509. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.189>.
15. А.с. №542932 (СССР). Способ приготовления проб липидов / К.М. Синяк, И.И. Даниленко, З.П. Васюренко, В.И. Крук. – 1977.
16. ГОСТ ISO 20481-2013. Кофе и кофейные продукты. Определение содержания кофеина с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC). М., 2014. 10 с.
17. Яшин А.Я., Левин Д.А., Левина Л.В., Веденин А.Н., Яшин Я.И. Кофе: химический состав, антиоксидантная активность и влияние на здоровье человека // Лаборатория и производство. 2020. №2. С. 88–102. <https://doi.org/10.32757/2619-0923.2020.2.12.88.102>.
18. Vignoli J.A., Viegas M.C., Bassoli D.G., Benassi M.T. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees // Food Research International. 2014. Vol. 61. Pp. 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.06.006>.
19. Дейнека В.И., Олейниц Е.Ю., Дейнека Л.А. Хроматографическое поведение монокофеоилхинных и дикофеоилхинных кислот в условиях ОФ ВЭЖХ: зависимость от строения // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21, №4. С. 458–465. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3628>.
20. Velkoska-Markovska L., Jankulovska M.S., Petanovska-Ilievska B., Hristovski K. Development and validation of RRLC–UV method for determination of chlorogenic acid in green coffee // Acta Chromatographica. 2019. Vol. 32, no. 1. Pp. 34–38. <https://doi.org/10.1556/1326.2019.00547>.
21. Bendary E., Francis R.R., Ali H.M.G., Sarwat M.I., El Hady S. Antioxidant and structure-activity relationships (SARs) of some phenolic and anilines compounds // Annals of Agricultural Sciences. 2013. Vol. 58, no. 2. Pp. 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.aos.2013.07.002>.
22. Watanabe T., Arai Y., Mitsui Y., Kusaura T., Okawa W., Kajihara Y., Saito I. The blood pressure-lowering effect and safety of chlorogenic acid from green coffee bean extract in essential hypertension // Clinical and Experimental Hypertension. 2006. Vol. 28, no. 5. Pp. 439–449. <https://doi.org/10.1080/10641960600798655>.
23. Блинова И.П., Олейниц Е.Ю., Саласина Я.Ю., Дейнека В.И., Ву Тхи Нгок Ань, Нгуен Ван Ань. Одновременное определение хлорогеновых кислот и кофеина в кофе методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2023. Т. 66, №2. С. 45–52. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236602.6711>.
24. Farah A., de Paulis T., Trugo L.C., Martin P.R. Effect of roasting on the formation of chlorogenic acid lactones in coffee // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2005. Vol. 53, no. 5. Pp. 1505–1513. <https://doi.org/10.1021/jf048701t>.

Поступила в редакцию 26 января 2024 г.

После переработки 12 февраля 2024 г.

Принята к публикации 29 апреля 2024 г.

Shirshova T.I., Beshley I.V.*, Ufimtsev K.G. THE CONTENT OF SOME USEFUL AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES IN COFFEE BEANS AND WASTE PRODUCTS OBTAINED DURING ROASTING

Institute of Biology of the Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Kommunisticheskaya st., 28, Syktyvkar, 167982, Russia, beshley@ib.komisc.ru

A comparative study of the chemical composition of samples of green and roasted coffee beans, as well as coffee waste (grains with roasting defects (GRD) and silver skin (SS)) provided by LLC "Coffee Plus" (Syktyvkar) was conducted. It was found that the content of neutral lipids (NL) in the samples, depending on the extractant, ranges from 1.2 to 7.2 (hexane) and from 4.4 to 8.4% of dry weight (chloroform). It has been shown that the content of higher fatty acids (HFA) in the NL of coffee beans ranges from 14.2 to 15.5% by weight of NL. In the SS, their content is much lower and amounts to 7.4%. Palmitic acid (35.0–39.0%) and linoleic acid (26.2–41.7%) are predominant of the total content of VFA. It was found that NLCs differ from coffee bean samples by a significantly higher amount of myristic, arachinic, begenic and lignoceric acids. It is shown that the yield of ethylacetane extracts from the studied samples is 7.7–9.0% by weight of dry raw materials. In all extracts, caffeine was detected by chromatographic methods, the content of which in green, roasted grains, GRD and SS is 1.10, 1.75, 1.60 and 0.48% of dry raw materials, respectively. Chlorogenic acid isomers, trace amounts of gallic, vanillic, and p-coumaric acids were found in all samples, and in addition, caffeic and ferulic acids are contained in the SS.

Keywords: coffee beans, coffee waste, silver skin, higher fatty acids, caffeine, chlorogenic acids.

For citing: Shirshova T.I., Beshley I.V., Ufimtsev K.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 4, pp. 170–178. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240414681.

References

1. Jeszka-Skowron M., Zgoła-Grzeskowiak A., Grzeskowiak T. *European Food Research and Technology*, 2015, vol. 240, no. 1, pp. 19–31.
2. *International Coffee Organization. Annual Review 2016/17*. London, 2018, 46 p.
3. Tishchenko Ye.A. *Otsenka kachestva rastvorimogo kofe po summarnym pokazatelyam i sodержaniyu individual'nykh komponentov: dis. ... kand. khim. nauk*. [Evaluation of the quality of instant coffee by total indicators and the content of individual components: dis. ... candidate of chemical sciences]. Krasnodar, 2018, 162 p. (in Russ.).
4. Alves R.C., Rodrigues F., Antónia Nunes M., Vinha A.F., Oliveira M.B.P.P. *Handbook of coffee processing by-products: Sustainable applications*, 2017, pp. 1–26. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811290-8.00001-3>.
5. Farah A. *Coffee: emerging health effects and disease prevention*, 2012, pp. 21–58. <https://doi.org/10.1002/9781119949893.ch2>.
6. Nuhu A.A. *International Scholarly Research Notices*, 2014, vol. 2014, 384230. <https://doi.org/10.1155/2014/384230>.
7. Ogunjirin O., Ola O., Farounbi A.J., Ogini F. *International Journal of Scientific Research in Agricultural Sciences*, 2023, vol. 8, no. 1, pp. 2348–3997.
8. Narita Y., Inouye K. *Food Research International*, 2014, vol. 61, pp. 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.01.023>.
9. Karomatov I.D., Ochilova D.A., Komilova B.O., Giyazova M.M. *Kofe i meditsina (fiziologiya, epidemiologiya i klinika)*. [Coffee and medicine (physiology, epidemiology and clinical practice)]. Moscow, 2021, 114 p. (in Russ.).
10. Quyen V., Pham T.-H., Kim J., Thanh D.M., Thang P.Q., Le Q.V., Jung S.H., Kim T.Y. *Chemosphere*, 2021, vol. 284, 131312. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131312>.
11. Torres Castillo N.E., Ochoa Sierra J.S., Mariel A., Oyervides-Muñoz M.A., Sosa-Hernández J.E., Iqbal H.M.N., Parra-Saldivar R., Melchor-Martínez E.M. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2020, vol. 3, 100070. <https://doi.org/10.1016/j.csee.2020.100070>.
12. Mawaddah M., Setiawan A., Zulnazri Z., Permata Putri A., Khan N.A., Jain V. *Journal of Renewable Energy, Electrical, and Computer Engineering*, 2022, vol. 2, no. 1, pp. 1–6. <https://doi.org/10.29103/jreece.v2i1.6382>.
13. Patent 2790675 (RU). 2023. (in Russ.).
14. Cho J.-S., Bae H.-J., Cho B.-K., Moon K.-D. *Food Chemistry*, 2017, vol. 220, pp. 505–509. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.189>.
15. Patent 542932 (USSR). 1977. (in Russ.).
16. GOST ISO 20481-2013. *Kofe i kofeynyye produkty. Opredeleniye sodержaniya kofeina s ispol'zovaniyem vy-sokoeffektivnoy zhidkostnoy khromatografii (HPLC)*. [GOST ISO 20481-2013. Coffee and coffee products. Determination of caffeine content using high-performance liquid chromatography (HPLC)]. Moscow, 2014, 10 p. (in Russ.).
17. Yashin A.Ya., Levin D.A., Levina L.V., Vedenin A.N., Yashin Ya.I. *Laboratoriya i proizvodstvo*, 2020, no. 2, pp. 88–102. <https://doi.org/10.32757/2619-0923.2020.2.12.88.102>. (in Russ.).
18. Vignoli J.A., Viegas M.C., Bassoli D.G., Benassi M.T. *Food Research International*, 2014, vol. 61, pp. 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.06.006>.
19. Deyneka V.I., Oleynits Ye.Yu., Deyneka L.A. *Sorbtionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 458–465. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3628>. (in Russ.).
20. Velkoska-Markovska L., Jankulovska M.S., Petanovska-Ilievska B., Hristovski K. *Acta Chromatographica*, 2019, vol. 32, no. 1, pp. 34–38. <https://doi.org/10.1556/1326.2019.00547>.

* Corresponding author.

21. Bendary E., Francis R.R., Ali H.M.G., Sarwat M.I., El Hady S. *Annals of Agricultural Sciences*, 2013, vol. 58, no. 2, pp. 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.aoas.2013.07.002>.
22. Watanabe T., Arai Y., Mitsui Y., Kusaura T., Okawa W., Kajihara Y., Saito I. *Clinical and Experimental Hypertension*, 2006, vol. 28, no. 5, pp. 439–449. <https://doi.org/10.1080/10641960600798655>.
23. Blinova I.P., Oleynits Ye.Yu., Salasina Ya.Yu., Deyneka V.I., Vu Tkhi Ngok An', Nguyen Van An'. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2023, vol. 66, no. 2, pp. 45–52. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236602.6711>. (in Russ.).
24. Farah A., de Paulis T., Trugo L.C., Martin P.R. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, vol. 53, no. 5, pp. 1505–1513. <https://doi.org/10.1021/jf048701t>.

Received January 26, 2024

Revised February 12, 2024

Accepted April 29, 2024

Сведения об авторах

Ширшова Татьяна Ивановна – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории биохимии и биотехнологии, shirshova@ib.komisc.ru

Бешлей Игорь Васильевич – кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории биохимии и биотехнологии, besheley@ib.komisc.ru

Уфимцев Кирилл Геннадьевич – кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории биохимии и биотехнологии, ufimtsev@ib.komisc.ru

Information about authors

Shirshova Tatyana Ivanovna – candidate of chemical sciences, associate professor, leading researcher of the laboratory of biochemistry and biotechnology, shirshova@ib.komisc.ru

Beshley Igor Vasilievich – candidate of biological sciences, researcher of the laboratory of biochemistry and biotechnology, besheley@ib.komisc.ru

Ufimtsev Kirill Gennadievich – candidate of biological sciences, researcher of the laboratory of biochemistry and biotechnology, ufimtsev@ib.komisc.ru