

## KAWOWA ŁUSKA SREBRZYSTA – NOWA, NATURALNA ALTERNATYWA POZYSKIWANIA WYBRANYCH ZWIĄZKÓW BIOAKTYWNYCH

Rita Głowacka<sup>✉</sup>, Agata Górską, Magdalena Wirkowska-Wojdyła  
SGGW w Warszawie, Wydział Nauk o Żywności

**Streszczenie.** Kawa jest jednym z najczęściej spożywanym napojów na świecie. W wyniku ciągle zwiększającej się konsumpcji kawy, przemysł kawowy wytwarza coraz większe ilości produktów odpadowych. Łuska srebrzysta stanowi jedyny produkt uboczny procesu prażenia kawy. Zarówno w Polsce, jak i w innych krajach zajmujących się prażeniem kawy, otrzymywane są znaczące ilości tego odpadu. Łuska srebrzysta oraz ziarno kawy są w bezpośrednim kontakcie ze sobą, w związku z czym mogą zawierać podobne związki bioaktywne, wykazujące zbliżone wielokierunkowe działanie biologiczne. W opracowaniu przedstawiono informacje dotyczące wybranych związków bioaktywnych występujących w ziarnach kawy i kawowej łusce srebrzystej, ich właściwości i potencjalnego wpływu na organizm ludzki oraz stosowanych na chwilę obecną metod ekstrakcji.

**Słowa kluczowe:** kawa, produkty odpadowe, kofeina, polifenole

### WSTĘP

#### Rynek kawowy na świecie i w Polsce

Kawa jest jedną z najpopularniejszych i najchętniej spożywanym używek na świecie. Naparom kawy przypisuje się stymulujące i orzeźwiające właściwości. Jednakże zdecydowana większość konsumentów pasjonuje się jej charakterystycznym bukietem smakowo-zapachowym [Mussatto i in. 2011]. Ciągły wzrost popytu na kawę zarówno w krajach eksportujących, jak i importujących powoduje, że produkcja kawy rośnie z każdym rokiem. Światowa produkcja kawy w 2010 roku wyniosła około 7 mln ton, podczas gdy w sezonie 2015/2016 osiągnięto poziom ponad 9 mln ton [International Coffee Organization 2016].

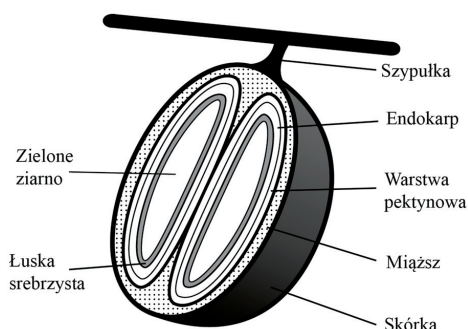
---

<sup>✉</sup>rita\_glowacka@sggw.pl

Polska jest kluczowym klientem rynku kawowego. Według statystyk Euromonitor International z 2013 roku [Euromonitor International 2014], rynek kawy w Polsce zajmował 10. miejsce na świecie pod względem łącznej wartości sprzedaży detalicznej. Na początku XXI wieku zaobserwowano stabilny poziom importu kawy do Polski na poziomie około 160 tys. ton ziaren. W 2007 roku, w konsekwencji niskich zbiorów, ceny kawy na świecie znacznie wzrosły, co doprowadziło do gwałtownego obniżenia importu (ok. 130 tys. ton). Od tego czasu jednak ilość kawy sprowadzanej do Polski systematycznie wzrasta, a w 2015 roku osiągnięto poziom 216 tys. ton. Analizując dane przedstawione przez Euromonitor International, obserwuje się rosnący trend konsumpcji kawy w Polsce. W 2012 roku Polska zajmowała 18. miejsce na świecie pod względem rocznej konsumpcji kawy per capita, a w 2016 roku była notowana na 15. miejscu (485,2 filiżanek kawy per capita) [Głowacka i Wołoskiak 2015, Euromonitor International 2017].

### Kawowa łuska srebrzysta

Owoc kawowca (tzw. wiśnia kawy) zbudowany jest z wielu struktur biologicznych ułożonych warstwowo (rys. 1). Owoc otoczony jest grubą, twardą skórką (epikarp), która wraz z dojrzewaniem owocu zmienia kolor z zielonego na ciemnoczerwony bądź czerwono-fioletowy. Epikarp otacza delikatną warstwę miąższu (mezokarp). Kolejną warstwę owocu kawowca stanowi śluz, zwany także warstwą pektynową, następnie występuje cienka warstwa endokarpu, która okrywa łuskę srebrzystą. Łuska srebrzysta przylega bezpośrednio do obydwu zielonych ziaren znajdujących się w centrum owocu [Saenger i in. 2001, Belitz, Grosch i Schieberle 2009].



Rys. 1. Schemat przekroju poprzecznego owocu kawowca (opracowanie własne na podstawie Narita i Inouye 2014)

Fig. 1. Schematic cross section of coffee fruit (own elaboration on the basis of Narita and Inouye 2014)

Owoce kawowca są zbierane, gdy wiśnie kawy stają się dojrzałe i czerwone. Po etapie zbiorów owoce kawowca przetwarzane są jednym z trzech sposobów [Rusnarczyk 2014]:

- „na sucho” – całe zebrane owoce są suszone,
- „na mokro” – owoce najpierw są miażdżone, następnie myte, a ostatecznie fermentowane,

- „metoda honey” – owoce są obierane, a ziarna pokryte łuską i śluzem są suszone.

Wstępne przetwarzanie kawy ma na celu usunięcie niepotrzebnych części owocu, czyli głównie epikarpu i mezokarpu, oraz wydobyć zielonych ziaren wraz z przylegającą do nich łuską. Każda z tych metod ma różny wpływ na profil związków obecnych w zielonych ziarnach, co wpływa na charakterystyczny bukiet smakowo-zapachowy i jakość palonego ziarna [Belitz, Grosch i Schieberle 2009, Narita i Inouye 2014].

Kolejnym istotnym etapem procesu przetwórczego ziarna kawy jest prażenie zielonych ziaren. W trakcie prażenia, pod wpływem wysokiej temperatury, w ziarnie zachodzi wiele fizykochemicznych zmian, takich jak: zmiana barwy, objętości, formy, pH czy gęstości. Podczas prażenia ziaren powstają także związki lotne, które są odpowiedzialne za niepowtarzalny aromat kawy. Na tym etapie dochodzi również do oddzielenia łuski srebrzystej od ziarna kawowego [Belitz, Grosch i Schieberle 2009].

Łuska srebrzysta jest jedynym produktem ubocznym procesu prażenia kawy i może być zbierana w znaczących ilościach w zakładach przemysłowych zajmujących się prażeniem [Borrelli i in. 2004]. Ilość powstającego odpadu zależy jest od gatunku zielonych ziaren oraz od rodzaju zastosowanej obróbki, zarówno wstępnego przetwarzania, jak i warunków prażenia ziaren. Z tego względu oraz przez brak oficjalnych danych gospodarczych nie można na chwilę obecną jednoznacznie określić ilości łuski powstającej podczas prażenia. Dostępne dane literaturowe opierają się na deklaracjach producentów i wskazują, że waga łuski srebrzystej odpowiada około 0,5% zielonych ziaren i około 0,6% ziaren palonych [Mesías i in. 2014].

Biorąc pod uwagę rosnące trendy importu i przetwarzania kawy w Polsce, rodzimy rynek kawowy stanowi bogate źródło łatwo dostępnego produktu odpadowego, który na chwilę obecną jest w niewielkim stopniu zbadany, a może stanowić naturalną alternatywę pozyskiwania związków bioaktywnych.

Wykorzystanie produktu odpadowego, jakim jest łuska srebrzysta, idealnie wpisują się w obecne trendy budowania gospodarki w obiegu zamkniętym (ang. *circular economy*). Tak zwane zamykanie pętli, czyli wykorzystywanie surowców przez możliwie jak najdłuższy czas, mogłoby drastycznie zmniejszyć emisję odpadów do środowiska. Celem takich działań jest maksymalizacja wartości produktu na każdym etapie jego „życia” [Stahel 2016].

Inicjatywy rządowe dotyczące ponownego zagospodarowania produktów odpadowych w skali przemysłowej sięgają lat 90. XX wieku. Przykładami programów promujących idee recyklingu mogą być szwedzka strategia rozszerzonej odpowiedzialności producentów (ang. *Extended Producer Responsibility*) [Lindhqvist i Lidgren 1990], niemiecka ustawa o gospodarce odpadami [Bundestag 1994] czy unijne dyrektywy w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji (ang. *End-of-Life-Vehicle Directive*) [Parlament Europejski 2000] i w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (*Waste Electrical & Electronic Equipment Directive*) [Parlament Europejski 2003, 2012]. W ostatnich latach powstaje coraz więcej rekomendacji, w których Unia Europejska nawołuje ku rozwojowi w kierunku poprawy wydajności przetwórstwa surowców [Komisja Europejska 2012, 2014, 2018].

Przejsście z tradycyjnej, liniowej gospodarki do gospodarki w obiegu zamkniętym jest procesem długotrwałym i trudnym, jednak każde badanie poświęcone surowcom odpadowym, każda innowacja, każdy patent powoli przybliżają nas do tego celu.

## ZWIĄZKI BIOAKTYWNE W ŁUSCE SREBRZYTEJ

Łuska srebrzysta stanowi zewnętrzną warstwę ziaren kawy, w związku z czym można podejrzewać, że przynajmniej część związków bioaktywnych obecnych w palonych ziarnach kawy pozostawać będzie również w łusce. Palone ziarna kawy stanowią bogate źródło związków bioaktywnych, takich jak kofeina, kwasy chlorogenowe, kwas kawowy, kwas kumarowy, kwas ferulowy, kwas protokatechowy, kwas wanilinowy, kwas galusowy czy flawonoidy [Vignoli i in. 2011, Bresciani i in. 2014].

Obecnie, w celu skutecznego opóźnienia zmian oksydacyjnych zachodzących w produktach spożywczych, stosuje się najczęściej syntetyczne związki przeciwutleniające. Związki takie jak butylowany hydroksytoluen (BHT) i butylowany hydroksyanizol (BHA) stosowane są jako dodatki do żywności oraz w celu ochrony olejów w kosmetykach i lekach przed utlenianiem. BHT i BHA odznaczają się względnie wysoką termostabilnością, dzięki czemu są wykorzystywane w żywności przetwarzanej w wysokich temperaturach. Jednak wykazują one także wiele istotnych i niepokojących właściwości farmakologicznych i toksykologicznych. Badania prowadzone na zwierzętach wykazały, że związki te wzmagają powstawanie nowotworów oraz hamują krzepnięcie krwi ze względu na antagonizm do witaminy K. Mogą wywoływać również wiele problemów zdrowotnych, w tym hepatomegalię czy zwiększoną aktywność enzymów mikrosomalnych wątroby [Rehman 2003]. Z tego względu istotne jest poszukiwanie tanich, alternatywnych surowców roślinnych w celu pozyskiwania naturalnych związków przeciwutleniających.

Związki fenolowe od lat wzbudzają szczególne zainteresowanie badaczy głównie ze względu na pozytywne oddziaływanie na zdrowie człowieka. Dodatkowo związki fenolowe poprawiają właściwości organoleptyczne wielu rodzajów żywności pochodzenia roślinnego i mogą być stosowane jako naturalne konserwanty chroniące żywność przed zepsuciem [Rodríguez-Meizoso i in. 2010]. Głównymi przedstawicielami związków fenolowych w kawowej łusce srebrzystej są kwasy fenolowe, takie jak: kwasy chlorogenowe, kwas protokatechowy i galusowy czy flawonoidy.

Zawartość związków polifenolowych w łusce srebrzystej stanowić może nawet do 1600 mg·100 g<sup>-1</sup> łuski. Porównując łuskę srebrzystą z produktami żywnościowymi uznawanymi za bogate źródło polifenoli, jest to poziom bliski gorzkiej czekoladzie (1860 mg·100 g<sup>-1</sup>), owocu orzesznika jadalnego (1816 mg·100 g<sup>-1</sup>), orzecha włoskiego (1576 mg·100 g<sup>-1</sup>), a nawet owoców, takich jak jeżyny czy maliny (1200–1500 mg·100 g<sup>-1</sup>) [Pérez-Jiménez i in. 2010]. Zawartość polifenoli w łusce może być zróżnicowana nie tylko ze względu na gatunek botaniczny kawy czy zastosowaną metodę obróbki ziaren, ale także ze względu na zastosowaną temperaturę podczas procesu prażenia kawy. Użycie zbyt drastycznych warunków prowadzenia procesu prażenia może doprowadzić do częściowej degradacji tych związków [Murthy i Naidu 2012].

Kwasy chlorogenowe powstają w procesie estryfikacji kwasów hydroksycynamonowych z kwasem chinowym. Główne grupy kwasów chlorogenowych, które występują w zielonych ziarnach kawy, to: kawoilochinowe, dikawoilochinowe, feruloilochinowe, *p*-kumaroilochinowe i kawoiloferuloilochinowe. Przeciętna zawartość kwasów chlorogenowych w zielonych ziarnach wynosi od 4 do 14%, co sprawia, że zielone nasiona kawowca stanowią jedno z najbogatszych źródeł kwasów chlorogenowych w królestwie roślin [Perrone i in. 2008].

Spożywanie produktów zawierających kwasy chlorogenowe, a w szczególności żywności bogatej w kwas kawoilochinowy (3-CQA), który jest głównym przedstawicielem kwasów chlorogenowych w łusce srebrzystej, wykazuje wiele pozytywnych efektów na zdrowie człowieka. Związkom tym przypisuje się aktywność hipoglikemiczną, hepatochronną, przeciwzapalną, przeciwbakteryjną, przeciwwirusową i antykancerogenną [Perrone i in. 2008, Martins i in. 2011].

Kwas protokatechowy i kwas galusowy, podobnie jak pozostałe związki fenolowe, wykazują liczne pozytywne właściwości, do których zaliczyć można właściwości przeciwdrobnoustrojowe, przeciwgrzybiczne, antyhepatotoksyczne, przeciwzapalne, cytotoksyczne oraz ochronne dla układu nerwowego. Kwas galusowy charakteryzuje się właściwościami neoplastycznymi, bakteriostatycznymi, przeciwutleniającymi i antykancerogennymi [Khadem i Marles 2010].

Flawonoidy stanowią obszerną grupę związków zróżnicowanych zarówno ze względu na budowę, jak i wynikającą z niej aktywność przeciwutleniającą. Spożywanie produktów zawierających flawonoidy pozytywnie wpływa na podstawowe funkcjonowanie komórek, takie jak ich wzrost czy apoptoza. Flawonoidy ograniczają również powstawanie uszkodzeń makromolekuł np. DNA, spowodowane procesami utleniania. Niektóre flawonoidy, takie jak kwercytna czy katechina, przeciwdziałają rozwojowi wybranych chorób, w tym chorób układu krążenia. Katechinom przypisuje się także działanie obniżające ryzyko chorób Alzheimera i Parkinsona. W kawowej łusce srebrzystej flawonoidy występują na poziomie około 1,7 mg ekwiwalentu kwercytny na 1 g łuski [Ballesteros, Teixeira i Mussatto 2014].

Oprócz związków polifenolowych istotnym związkiem bioaktywnym obecnym w kawie i łusce srebrzystej jest kofeina (1,3,7-trimetyloksantyna). Kofeina należy do grupy alkaloidów purynowych. Według Bresciani i innych [2014], zawartość kofeiny w kawowej łusce srebrzystej wynosi około 10 mg·g<sup>-1</sup>. Jest to wartość zbliżona do zawartości kofeiny występującej w zielonych czy palonych ziarnach kawy. Związek ten wykazuje wielokierunkowe działanie biologiczne, a przede wszystkim działanie analeptyczne. Spożywanie kofeiny w umiarkowanych ilościach powoduje poprawę koncentracji, zwiększa sprawność myślenia, zmniejsza zmęczenie psychiczne i fizyczne, przyspiesza przemianę materii, pobudza wydzielanie soku żołądkowego. Ponadto związek ten może przyczynić się do zmniejszenia ryzyka wystąpienia choroby Parkinsona i Alzheimera [Heckman, Weil i de Mejia 2010].

Na chwilę obecną kawowa łuska srebrzysta uważana jest za mało wartościowy produkt uboczny procesu prażenia kawy. Jednak biorąc pod uwagę obecne w łusce związki bioaktywne, takie jak polifenole czy kofeina, warto rozważyć ich użycie. Wyekstrahowane z łuski związki bioaktywne mogłyby znaleźć zastosowanie jako składniki różnego rodzaju dodatków do napojów, artykułów spożywczych czy suplementów diety.

## EKSTRAKCJA ZWIĄZKÓW BIOAKTYWNYCH Z ŁUSKI SREBRZYTEJ

Pierwszym krokiem niezbędnym do wyizolowania związków bioaktywnych, występujących w materiale roślinnym, jest przeprowadzenie procesu ekstrakcji. Odpowiednie dobranie warunków procesu wpływa nie tylko na zawartość związków bioaktywnych, ale

również warunkuje aktywność przeciwutleniającą uzyskanych ekstraktów, co w konsekwencji wpływa na ich biologiczną aktywność [Sasidharan i in. 2010].

Istnieje wiele różnych metod ekstrakcji związków fenolowych z naturalnych materiałów roślinnych oraz produktów odpadów. W tabeli zostały przedstawione wybrane badania dotyczące procesu ekstrakcji związków bioaktywnych z kawowej łuski srebrzystej.

Tabela. Użyte metody i warunki procesu ekstrakcji w celu otrzymania ekstraktów z kawowej łuski srebrzystej

Table. Extraction techniques and conditions used to obtain extracts from coffee silverskin

Metoda ekstrakcji Extraction method	Warunki ekstrakcji Extraction conditions	Zawartość polifenoli ogółem The total content of phenolics	Zawartość związków bioaktywnych The content of bioactive compounds
SLE <sup>1</sup>	Etanol 60%, 35 cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> , 60–65°C, 30 min	13 mg GAE·g <sup>-1</sup> SS	Flawonoidy: 1,68 mg QE·g <sup>-1</sup> SS
SLE <sup>2</sup>	Woda – Water, 50 cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> , 25°C, 60 min	6 mg GAE·g <sup>-1</sup> SS	Kofeina: 4,1 mg·g <sup>-1</sup> SS Kwas chlorogenowy: 1,0 mg·g <sup>-1</sup> SS
SLE <sup>2</sup>	Woda – Water, 50 cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> , 80°C, 60 min	7 mg GAE·g <sup>-1</sup> SS	Kofeina: 4,4 mg·g <sup>-1</sup> SS Kwas chlorogenowy: 1,7 mg·g <sup>-1</sup> SS
SWE <sup>2</sup>	Woda – Water, 50 cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> , 180°C, 10 min	22 mg GAE·g <sup>-1</sup> SS	Kofeina: 4,1 mg·g <sup>-1</sup> SS Kwas chlorogenowy: 1,5 mg·g <sup>-1</sup> SS
SWE <sup>2</sup>	Woda – Water, 50 cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> , 210°C, 10 min	36 mg GAE·g <sup>-1</sup> SS	Kofeina: 4,2 mg·g <sup>-1</sup> SS

GAE – ekwiwalent kwasu galusowego – gallic acid equivalent, QE – ekwiwalent kwercytiny – quercetin equivalent. <sup>1</sup>[Ballesteros i in. 2014], <sup>2</sup>[Narita i Inouye 2012].

Obecnie najczęściej wykorzystywana jest ekstrakcja w układzie ciało stałe – ciecz, tzw. SLE (ang. *Solid Liquid Extraction*). Rozdrobniony materiał roślinny mieszany jest z ciekłym ekstrahentem, który wnika w głąb rozdrobnionego surowca roślinnego. Powoduje to pęcznienie i uwodnienie suchych części surowca oraz rozpuszczanie i dyfuzję związków bioaktywnych. W technice SLE wykorzystywać można różne rozpuszczalniki organiczne polarne, niepolarne oraz ich wodne mieszaniny. Do ekstrakcji związków polifenolowych najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami są wodne roztwory metanolu, etanolu oraz acetonu. Technika SLE odznacza się dość wysoką wydajnością ekstrakcji związków bioaktywnych i jest łatwa do przeprowadzenia. Ekstrakcja SLE wymaga zazwyczaj stosowania dużych ilości ekstrahentów oraz długiego czasu prowadzenia procesu. Wiąże się to z dużym zużyciem energii i możliwą zmniejszoną wydajnością tego procesu, co ostatecznie może stać się czynnikiem dyskryminującym komercyjne stosowanie tej techniki. Mimo tych wad proces ekstrakcji w układzie ciało stałe – ciecz nadal znajduje zastosowanie w przemyśle [Mussatto i in. 2011].

Według Ballesteros i innych [2014], zastosowanie metanolu i etanolu jako rozpuszczalników w tradycyjnej technice SLE daje najlepsze wyniki pod względem ekstrakcji związków fenolowych o wysokiej aktywności przeciwutleniającej. Ekstrakty wodne charakteryzują się zazwyczaj kilkukrotnie niższą zawartością polifenoli w porównaniu



do ekstraktów organicznych. Zastosowanie techniki SLE przez 30 min w temperaturze 60–65°C, przy stosunku 35 : 1 (v/w) 60% etanolu do łuski srebrzystej pozwoliło wyekstrahować około 13 mg ekwiwalentu kwasu galusowego na 1 g łuski. Ekstrakty te charakteryzowały się wysoką aktywnością przeciwutleniającą (18,24  $\mu$ mol Trolox na 1 g łuski – metoda DPPH, i 0,83 mmol Fe(II) na 1 g łuski – metoda FRAP).

Alternatywnymi metodami ekstrahowania związków bioaktywnych są m.in. ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami lub mikrofalami, ekstrakcja plynem w stanie nadkrytycznym i ekstrakcja wodą w stanie podkrytycznym. Są to metody coraz częściej wdrażane w przemyśle spożywczym jako odrębne procesy lub jako jeden z etapów ekstrakcji [Sasidharan i in. 2010, Azmir i in. 2013].

Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami, tzw. UAE (ang. *Ultrasound-Assisted Extraction*) polega na zmieszaniu stałej matrycy żywnościowej z rozpuszczalnikiem i poddaniu mieszaniny działaniu fal ultradźwiękowych. W porównaniu z klasyczną metodą ekstrakcji, technika ta wydaje się być tanim i prostym sposobem umożliwiającym skrócenie czasu procesu i zwiększenie wydajności ekstrakcji związków fenolowych z materiałów roślinnych [Azmir i in. 2013].

Kolejną techniką należącą do alternatywnych metod ekstrakcji związków bioaktywnych jest ekstrakcja wspomagana mikrofalami MAE (ang. *Microwave-Assisted Extraction*). Główną zaletą tej metody jest, tak jak z użyciem ultradźwięków, możliwość skrócenia czasu prowadzenia procesu. Czynniki determinującymi efektywność tego procesu są właściwości użytego rozpuszczalnika organicznego i surowca roślinnego. Stosując technikę MAE, można również znacząco ograniczyć zużycie rozpuszczalników organicznych. Ekstrakcja wspomagana mikrofalami stanowi proste i tanie rozwiązanie ekstrakcji związków bioaktywnych i może być zastosowana do różnych surowców roślinnych z mniejszymi ograniczeniami odnośnie polarności zastosowanego rozpuszczalnika. Podczas ekstrakcji wspomaganej mikrofalami istnieje możliwość zastosowania zarówno rozpuszczalników organicznych o wysokiej, jak i niskiej stałej dielektrycznej. Ten drugi typ rozpuszczalników stosuje się do ekstrakcji związków termolabilnych, np. związków polifenolowych [Azmir i in. 2013].

Dostępne dane literaturowe sugerują, że technika MAE jest mniej wydajnym sposobem ekstrakcji polifenoli i kofeiny z łuski srebrzystej w porównaniu do technik SLE i UAE. Zastosowanie ultradźwięków umożliwia wyższą wydajność procesu w porównaniu do tradycyjnej ekstrakcji i dodatkowo znacząco skraca czas procesu. W zależności od warunków prowadzenia procesu można wyekstrahować od około 1 g do około 2,7 g polifenoli na 1 kg suchej masy łuski [Guglielmetti i in. 2017].

Ekstrakcja plynem w stanie nadkrytycznym SFE (ang. *Supercritical Fluid Extraction*) i ekstrakcja wodą w stanie podkrytycznym SWE (ang. *Subcritical Water Extraction*) to dwie alternatywne techniki ekstrakcji, które zaliczają się do nurtu zielonej chemii. Wykorzystują rozpuszczalniki, które są bezpieczne dla środowiska i pozwalają przyspieszyć proces ekstrakcji nawet dwukrotnie w porównaniu z tradycyjnymi technikami. W procesie SFE rozpuszczalnik doprowadzany jest do temperatury i ciśnienia powyżej swojego punktu krytycznego. Jako rozpuszczalnik najczęściej stosuje się tlenek węgla(IV), gdyż jest on niepalny, nietoksyczny, względnie tani i przede wszystkim łatwo usuwalny z mieszaniny ekstrakcyjnej po zakończeniu procesu. Proces ekstrakcji SFE prowadzony jest bez dostępu tlenu i światła. W przypadku ekstrakcji związków polifenolowych daje

to nieocenione korzyści ze względu na ograniczenie procesu utleniania tych związków [Azmir i in. 2013]. W przypadku techniki SWE reguluje się temperaturę i ciśnienie wody tak, aby uzyskać tzw. stan podkrytyczny. W tych warunkach wartość pojemności indukcyjnej wody jest porównywalna do wartości charakterystycznych dla rozpuszczalników organicznych. Dzięki temu zwiększa się wydajność ekstrakcji związków niepolarnych [Plaza i Turner 2015].

Zastosowanie ekstrakcji z użyciem wody w stanie podkrytycznym wydaje się na chwilę obecną najbardziej efektywnym sposobem prowadzenia ekstrakcji w celu pozyskania związków bioaktywnych z kawowej łuski srebrzystej. Według danych przedstawionych przez Narita i Inouye [2012], zastosowanie techniki SWE umożliwia otrzymanie ekstraktów o około 3-krotnie wyższej zawartości związków bioaktywnych w porównaniu do ekstraktów uzyskanych techniką SLE. Autorzy wykazali, że użycie wody w temperaturze 210°C pozwala otrzymać ekstrakty zawierające 36 mg polifenoli ogółem. Z 1 g łuski srebrzystej wyekstrahowano około 4 mg kofeiny. Ponadto badacze stwierdzili, że zawartość kofeiny nie zależała od temperatury użytej wody w zakresie od 180 do 270°C. Kwas 5-kawoilochinowy zidentyfikowano jedynie w ekstraktach otrzymanych przy wykorzystaniu wody w temperaturze poniżej 180°C. Otrzymane przez badaczy wyniki sugerują też, że zastosowanie wysokiej temperatury (powyżej 210°C) powoduje całkowitą degradację tego związku.

Nieliczne opracowania dotyczące ekstrakcji związków bioaktywnych z łuski srebrzystej wskazują, że wciąż istnieje potrzeba prowadzenia dalszych badań w tym zakresie. Pomoże to nie tylko poszerzyć stan obecnej wiedzy o składzie chemicznym i właściwościach kawowej łuski srebrzystej, ale także da możliwość poszukiwania nowych rozwiązań umożliwiających wykorzystanie tego produktu odpadowego.

## LITERATURA

- Azmir J., Zaidul I.S.M., Rahman M.M., Sharif K.M., Mohamed A., Sahena F., Jahurul M.H.A., Ghafoor K., Norulaini N.A.N., Omar A.K.M., 2013. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *J. Food Eng.* 117(4), 426–436.
- Ballesteros L.F., Teixeira J.A., Mussatto S.I., 2014. Selection of the solvent and extraction conditions for maximum recovery of antioxidant phenolic compounds from coffee silverskin. *Food Bioprocess Technol.* 7(5), 1322–1332.
- Belitz H.D., Grosch W., Schieberle P., 2009. *Coffee, Tea, Cocoa*. W: *Food Chemistry*, Springer, Berlin – Heidelberg, 938–950.
- Borrelli R.C., Esposito F., Napolitano A., Ritieni A., Fogliano V., 2004. Characterization of a new potential functional ingredient: coffee silverskin. *J. Agric. Food Chem.* 52(5), 1338–1343.
- Bresciani L., Calani L., Bruni R., Brighenti F., Del Rio D., 2014. Phenolic composition, caffeine content and antioxidant capacity of coffee silverskin. *Food Res. Int.* 61, 196–201.
- Bundestag, 1994. *Recycling Management and Waste Law, § 5 KrW-/AbfG (Kreislaufwirtschaftsgesetz)*. [https://www.bgb1.de/xaver/bgb1/start.xav?startbk=Bundesanzeiger\\_BGB1&jumpTo=bgb1194s2705.pdf#\\_bgb1\\_\\_%2F%2F\\*%5B%40attr\\_id%3D%27bgb1194s2705.pdf%27%5D\\_\\_1518565847209](https://www.bgb1.de/xaver/bgb1/start.xav?startbk=Bundesanzeiger_BGB1&jumpTo=bgb1194s2705.pdf#_bgb1__%2F%2F*%5B%40attr_id%3D%27bgb1194s2705.pdf%27%5D__1518565847209) [dostęp: 01.02.2018].



- Euromonitor International, 2014. The World's Biggest Coffee and Tea Drinkers, <http://blog.euromonitor.com/2014/02/the-worlds-biggest-coffee-and-tea-drinkers.html> [dostęp: 01.02.2018].
- Euromonitor International, 2017. Ranked: Top 25 Coffee-Drinking Countries – Fresh vs Instant, <https://blog.euromonitor.com/2017/09/ranked-top-25-coffee-drinking-countries-fresh-vs-instant.html> [dostęp: 01.02.2018].
- Głowacka R., Wołosiak R., 2015. Kawa i jej aspekty społeczno-ekonomiczne. Zesz. Nauk. Inst. Ekon. Kamieniec Wrocławski 4, 36–39.
- Guglielmetti A., D'Ignoli V., Ghirardello D., Belviso S., Zeppa G., 2017. Optimisation of ultrasound and microwave-assisted extraction of caffeoylquinic acids and caffeine from coffee silverskin using response surface methodology. *Ital. J. Food Sci.* 29(3), 409–423.
- Heckman M.A., Weil J., de Mejia E.G., 2010. Caffeine (1-, 3-, 7-trimethylxanthine) in foods: a comprehensive review on consumption, functionality, safety, and regulatory matters. *J. Food Sci.* 75(3), R77–R87.
- International Coffee Organization, 2016. Current state of the global coffee trade. [http://www.ico.org/monthly\\_coffee\\_trade\\_stats.asp](http://www.ico.org/monthly_coffee_trade_stats.asp) [dostęp: 01.01.2018].
- Khadem S., Marles R.J., 2010. Monocyclic phenolic acids; hydroxy- and polyhydroxybenzoic acids: occurrence and recent bioactivity studies. *Molecules* 15(11), 7985–8005.
- Komisja Europejska, 2012. Manifesto for a resource-efficient Europe. [http://europa.eu/rapid/press-release\\_MEMO-12-989\\_en.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-12-989_en.htm) [dostęp: 01.02.2018].
- Komisja Europejska, 2014. European resource efficiency platform (EREP): manifesto & policy recommendations. [http://ec.europa.eu/environment/resource\\_efficiency/documents/erep\\_manifesto\\_and\\_policy\\_recommendations\\_31-03-2014.pdf](http://ec.europa.eu/environment/resource_efficiency/documents/erep_manifesto_and_policy_recommendations_31-03-2014.pdf) [dostęp: 01.02.2018].
- Komisja Europejska, 2018. Circular economy strategy. [http://ec.europa.eu/environment/circular-economy/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/circular-economy/index_en.htm) [dostęp: 01.02.2018].
- Lindhqvist T., Lidgren K., 1990. Modeller för förlängt producentansvar [Model for extended producer responsibility]. *Från vaggan till graven – sex studier av varors miljöpåverkan* [From the cradle to the grave – six studies of the environmental impact of products].
- Martins S., Mussatto S.I., Martínez-Avila G., Montañez-Saenz J., Aguilar C.N., Teixeira J.A., 2011. Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. A review. *Biotechnol. Adv.* 29(3), 365–373.
- Mesías M., Navarro M., Martínez-Saenz N., Ullate M., del Castillo M.D., Morales F.J., 2014. Antigliycative and carbonyl trapping properties of the water soluble fraction of coffee silverskin. *Food Res. Int.* 62, 1120–1126.
- Murthy P.S., Naidu M.M., 2012. Recovery of Phenolic Antioxidants and Functional Compounds from Coffee Industry By-Products. *Food Bioprocess Technol.* 5(3), 897–903.
- Mussatto S.I., Ballesteros L.F., Martins S., Teixeira J.A., 2011. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. *Sep. Purif. Technol.* 83(1), 173–179.
- Narita Y., Inouye K., 2012. High antioxidant activity of coffee silverskin extracts obtained by the treatment of coffee silverskin with subcritical water. *Food Chem.* 135(3), 943–949.
- Narita Y., Inouye K., 2014. Review on utilization and composition of coffee silverskin. *Food Res. Int.* 61, 16–22.
- Parlament Europejski, 2000. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/53/WE z dnia 18 września 2000 r. w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji.
- Parlament Europejski, 2003. Dyrektywa 2002/96/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003 r. w sprawie zużytego sprzętu elektrotechnicznego i elektronicznego (WEEE).

- Parlament Europejski, 2012. Dyrektywa parlamentu europejskiego i rady 2012/19/UE z dnia 4 lipca 2012 r. w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE) (wersja przekształcona).
- Pérez-Jiménez J., Neveu V., Vos F., Scalbert A., 2010. Identification of the 100 richest dietary sources of polyphenols: an application of the Phenol-Explorer database. *Eur. J. Clin. Nutr.* 64(S3), S112–S120.
- Perrone D., Farah A., Donangelo C.M., de Paulis T., Martin P.R., 2008. Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivars. *Food Chem.* 106(2), 859–867.
- Plaza M., Turner C., 2015. Pressurized hot water extraction of bioactives. *TrAC Trends Anal. Chem.* 71, 39–54.
- Rehman Z.U., 2003. Evaluation of antioxidant activity of methanolic extract from peanut hulls in fried potato chips. *Plant Foods Hum. Nutr.* 58(1), 75–83.
- Rodríguez-Meizoso I., Jaime L., Santoyo S., Señoráns F.J., Cifuentes A., Ibáñez E., 2010. Subcritical water extraction and characterization of bioactive compounds from *Haematococcus pluvialis* microalga. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 51(2), 456–463.
- Rusnarczyk M., 2014. Sekrety kawy. Poradnik dla amatorów i profesjonalistów. Bernardinum, Pelplin.
- Saenger M., Hartge E.U., Werther J., Ogada T., Siagi Z., 2001. Combustion of coffee husks. *Renew. Energy* 23(1), 103–121.
- Sasidharan S., Chen Y., Saravanan D., Sundram K., Latha L., 2010. Extraction, isolation and characterization of bioactive compounds from plants' extracts. *African J. Tradit. Complement. Altern. Med.* 8(1), 1–10.
- Stahel W.R., 2016. The circular economy. *Nature*. <https://www.nature.com/news/the-circular-economy-1.19594> [dostęp: 01.02.2018].
- Vignoli J.A., Bassoli D.G., Benassi M.T., 2011. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. *Food Chem.* 124(3), 863–868.

## COFFEE SILVERSKIN – NEW AND NATURAL ALTERNATIVE TO GENERATING SELECTED BIOACTIVE COMPOUNDS

**Summary.** Coffee is one of the most popular and widely consumed beverages around the world, being highly appreciated for its stimulating and unique sensory properties. With the continuous growth of coffee consumption rate in either importing, or exporting countries, coffee production has increased annually. As a consequence of this, large amounts of residues are generated during coffee fruit processing. Coffee silverskin is the only by-product produced during roasting process and can be collected in large quantities from roasting factories. But this residue may be a great environmental hazard if haphazardly discharged into the environment.

Coffee silverskin is a thin tegument of the outer layer of green coffee beans. Coffee silverskin and coffee beans are in direct contact with each other and because of that, they may contain similar bioactive compounds, which can show similar multidirectional biological activity.

It is well known, that coffee is a rich source of bioactive compounds, such as caffeine, chlorogenic acids and many others. The extensive studies have been conducted on the coffee

chemical composition, as well as on its potential biological properties. In recent years, the bioactive compounds present in coffee and coffee by-products have gained considerable attention. Many studies suggest that diets rich in these compounds promote numerous benefits for human health and well-being. Antioxidants recovered from coffee silverskin may find numerous applications in food and pharmaceutical industry.

Nowadays, there is an urgent need to avoid the use of synthetic antioxidants (e.g. butylated hydroxyanisole or butylated hydroxytoluene) in food products. Reusing of coffee silverskin to obtain bioactive compounds appears to be a very promising, natural, low-cost alternative to synthetic antioxidants.

Based on aforementioned concerns, it is important to develop efficient method to extract bioactive compounds from coffee silverskin. Recovering bioactive compounds from coffee silverskin can be done by different techniques and conditions. Several factors influence the efficiency of extraction process. Presently, the most common method of antioxidants extraction is solid-liquid extraction using organic solvent.

In this sense, the aim of this paper was to compile information about chosen bioactive compounds present in coffee beans and coffee silverskin, their properties and potential effect on human health as well as commonly used extraction methods.

**Key words:** coffee, by-products, caffeine, polyphenols

